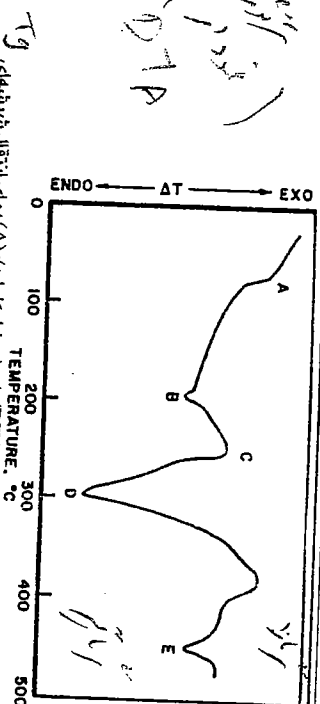
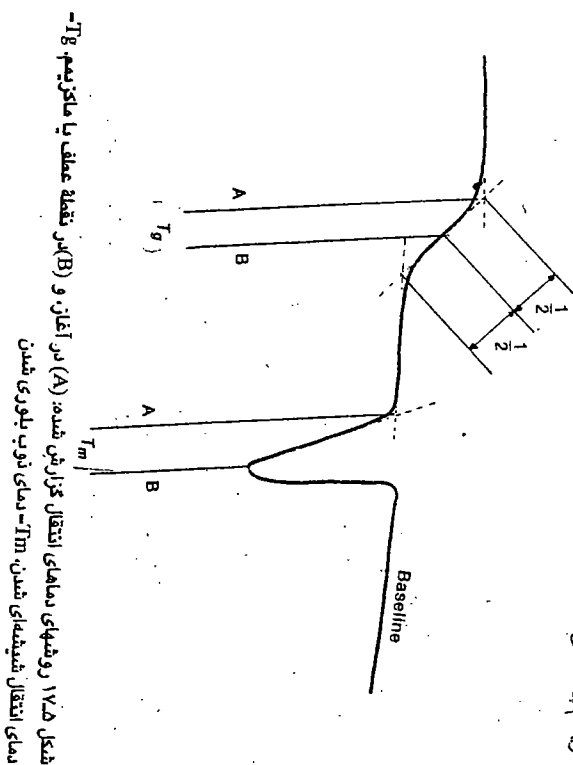


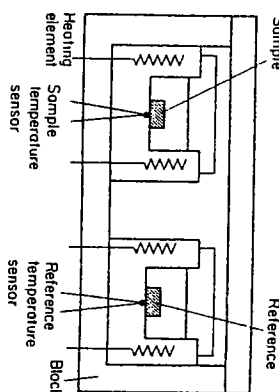
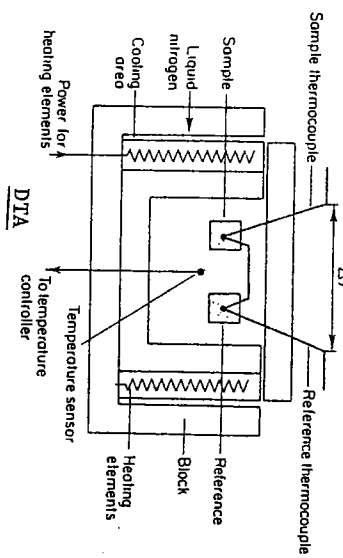


شکل ۱۵۷-۱: گرمای تغییر پدیده گرمایی (DTA) پلی (وینیل کلراید) (A) برای انتقال شیمیایی شدن؛ (B) برای ذوب؛ (C) مرحله شروع اکسید شدن؛ (D) هیدروکربن‌های پلی و (E) پلیمر شدن احتراقی. [تفسیر از: مائلاک و تیوجرو چاپ ۱۹۶۶ تجدید چاپ با اجازه جان ولس و سوتر TMC]

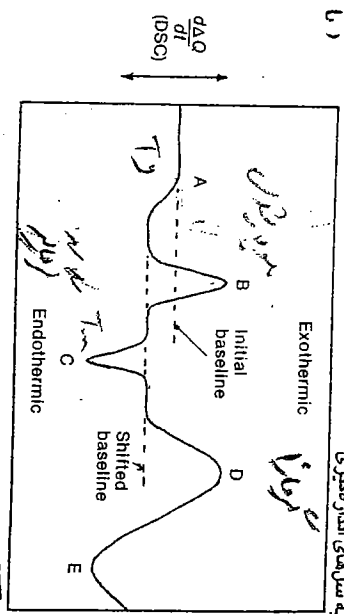
تحولات گرمایی در این ترموگرامها در زیر خط اصلی قرار می‌گیرند و تحولات گرمایی در بالای خط اصلی واقع می‌شوند، گرچه این موارد با نوع محصول تولید کننده تغییر می‌یابد. در گزارش درجات حرارت تحولات مذکور، این واقعیت دارد که مشخص شود کدامیک مربوط به بالای خط اصلی (Onset) یا نقطه بالا (Inflection point) یا ماکزیمم یک می‌باشند، همانطوریکه در شکل ۱۷-۵ نشان داده شده است.



شکل ۱۷-۵: روشهای دمایی انتقال گرایی (A) در آغاز و (B) در نقطه عطف یا ماکزیمم -T_g برای انتقال شیمیایی شدن، -T_m برای ذوب بلوری شدن

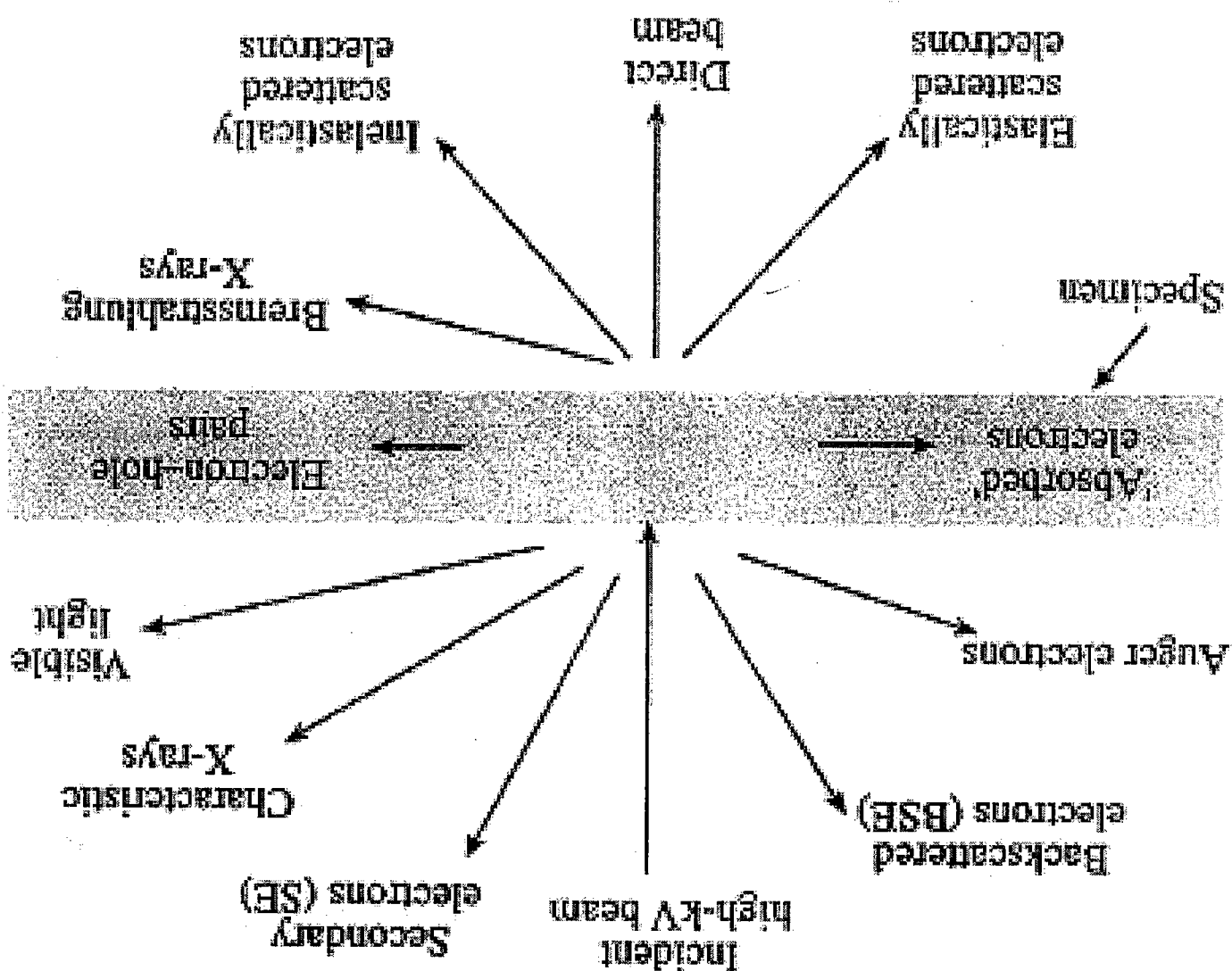


شکل ۱۷-۶: نمایش دمای ششگانه تجزیه گرمایی تفکیکی (DTA) و کالریتری جابری تفکیکی (DSC) مربوط به سلولهای اندازه‌گیری



شکل ۱۷-۷: گرمای تغییر پدیده گرمایی (DSC) با تجزیه گرمایی تفکیکی (DTA) (A)؛ (B) برای ذوب؛ (C) مرحله شروع اکسید شدن؛ (D) هیدروکربن‌های پلی و (E) پلیمر شدن احتراقی. [تفسیر از: مائلاک و تیوجرو چاپ ۱۹۶۶ تجدید چاپ با اجازه جان ولس و سوتر TMC]





در انرژی الکترونی و پراشده های نوری
 در سطح های ایجاد شده در طول برخورد الکترون با ماده ی

Scanning transmission electron microscopy (STEM) combines the principles of transmission electron microscopy and scanning electron microscopy and can be performed on either type of instrument. Like TEM, STEM requires very thin samples and looks primarily at beam electrons transmitted by the sample. One of its principal advantages over TEM is in enabling the use of other of signals that cannot be spatially correlated in TEM, including secondary electrons, scattered beam electrons, characteristic X-rays, and electron energy loss.

Like SEM, the STEM technique scans a very finely focused beam of electrons across the sample in a raster pattern. Interactions between the beam electrons and sample atoms generate a serial signal stream, which is correlated with beam position to build a virtual image in which the signal level at any location in the sample is represented by the gray level at the corresponding location in the image. Its primary advantage over conventional SEM imaging is the improvement in spatial resolution.

Scattered beam electrons. Beam electrons may be elastically scattered by the nuclei of sample atoms. In a bulk specimen in a SEM, elastically scattered beam electrons that have been directed back out of the sample constitute the backscattered electron (BSE) signal. In STEM, transmitted beam electrons that have been scattered through a relatively large angle are detected using a high angle annular dark field (HAADF) detector.

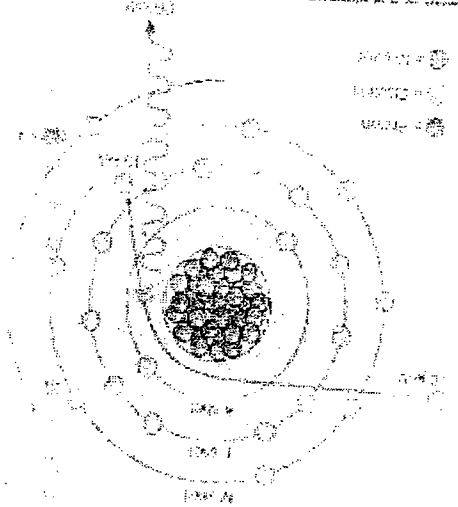
X-ray microanalysis. Electrons bombarding the specimen cause it to emit X-rays whose energy is characteristic of the elemental composition of the sample. X-ray microanalysis uses an energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer to count and sort characteristic X-rays according to their energy.

Wavelength dispersive X-ray (WDX) spectrometry measures and counts X-rays by their wavelength (a correlate of energy). A wavelength spectrometer uses a crystal or grating with known spacing to diffract characteristic X-rays.

Electron energy loss spectrometry (EELS) analyzes transmitted electrons to determine the amount of energy they have lost in interactions with the sample. It provides information about the interacting atoms, including elemental identity, chemical bonding, valence and conduction band electronic properties, surface properties, and element-specific pair distance distribution functions.

Bremsstrahlung Target Interactions

- The closer the electron gets to the nucleus, the more it brakes, resulting in a higher energy Brems photon.
- Electron can collide with nucleus losing all of its energy, pass close to the nucleus and lose most of its energy, or pass at a distance and lose little of its energy.
- Average energy of Brems is 1/3 of the maximum kV used.



Handwritten notes in Arabic script, likely explaining the concepts of Bremsstrahlung and target interactions.

cles that are free, i.e. not part of an ion, atom or molecule, both before and after the deflection (acceleration) that caused the emission.

Main article: Larmor formula

A charged particle accelerating in a vacuum radiates power, as described by the Larmor formula and its relativistic generalizations. Although the term "bremsstrahlung" is usually reserved for charged particles accelerating in matter, not vacuum, the formulas are similar. (In this respect, bremsstrahlung differs from Cherenkov radiation, another kind of braking radiation which occurs *only* in matter, and not in a vacuum.)

The most established relativistic formula for total radiated power is given by^[1]

$$P = \frac{q^2 \gamma^4}{6\pi \epsilon_0 c} \left(\beta_z^2 + \frac{1 - \beta_z^2}{(\beta_z^2 + \beta_{\perp}^2)} \right)$$

where $\beta = v/c$ (the velocity of the particle divided by the speed of light), $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ is the Lorentz factor, β

signifies a time derivative of β , and q is the charge of the particle. This is commonly written in the mathematically equivalent form:^[2]

$$P = \frac{q_2 \gamma_6}{6\pi\epsilon_0 c} \left(\dot{\beta}_2 (1 - \beta_2) - (\vec{\beta} \times \dot{\vec{\beta}})_2 \right).$$

In the case where velocity is parallel to acceleration (for example, linear motion), the formula simplifies to^[3]

$$P_{\parallel v} = \frac{q_2 a_2 \gamma_6}{6\pi \epsilon_0 c^3},$$

Brønninghaling produced by a high-energy electron deflected in the electric field of an atomic nucleus

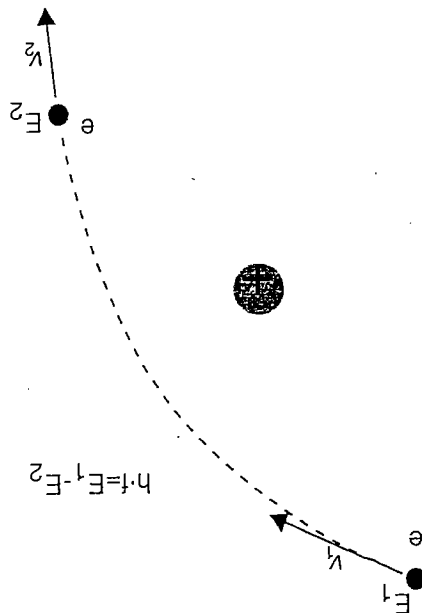
(German pronunciation:

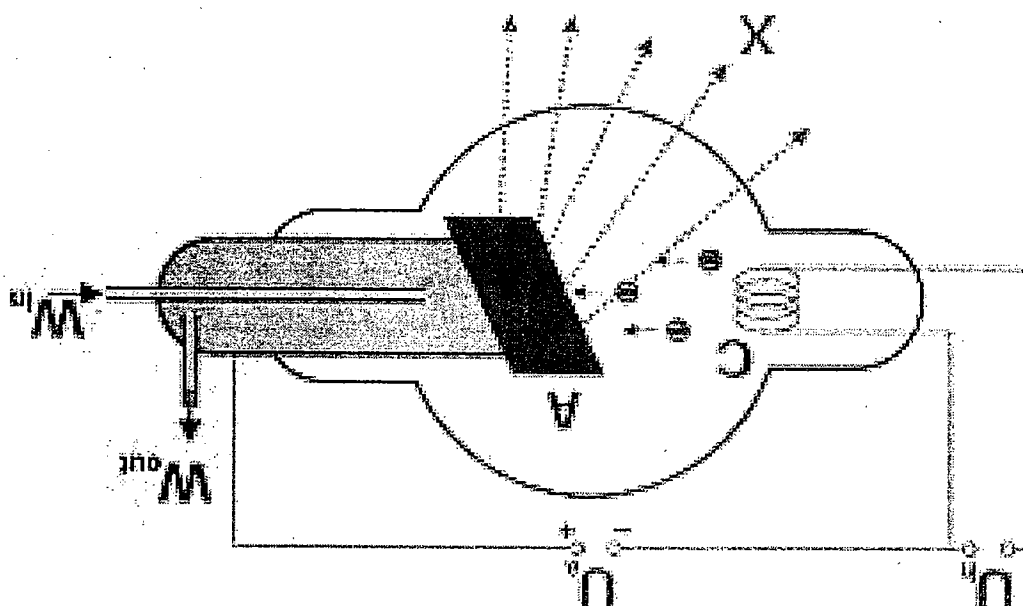
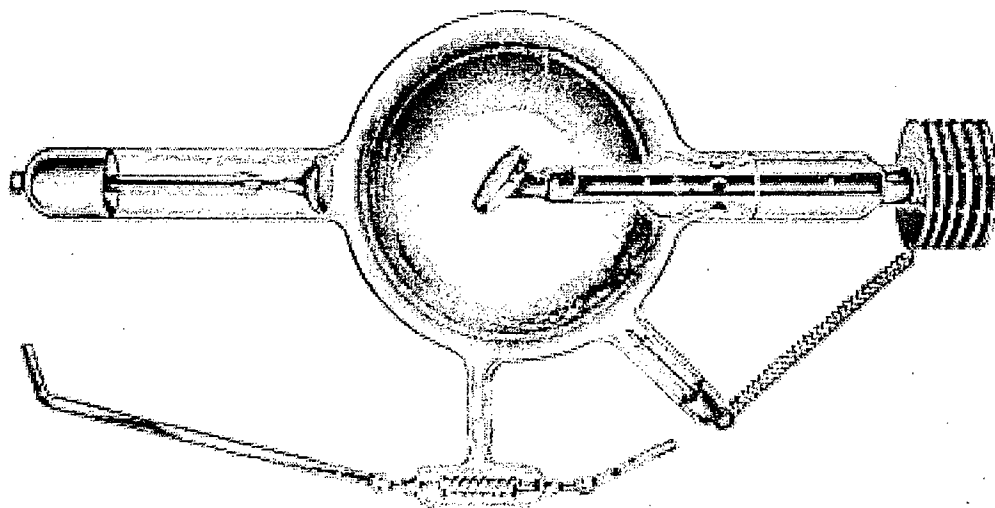
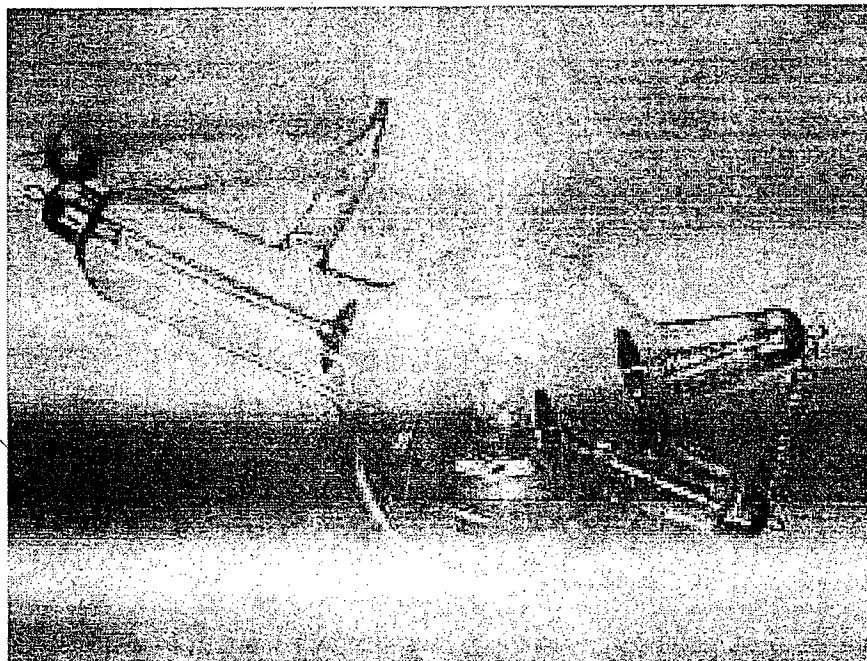
[ˈbrɛmsˌʃtrɔːŋ, ˈbrɛmsən] to brake, "bremsstrahlung", i.e. "braking radiation" or "deceleration radiation", is electromagnetic radiation produced by the deceleration of a charged particle when deflected

by another charged particle, typically an electron or an atomic nucleus. The moving particle loses kinetic energy, which is converted into a photon, thus satisfying the law of conservation of energy. The term is also used to refer to the process of producing the radiation. Bremsstrahlung has a continuous spectrum, which becomes more intense and whose peak intensity shifts toward higher frequencies as the change of the energy of the accelerated particles increases.

Strictly speaking, braking radiation is any radiation due to the 'acceleration' of a charged particle, which includes synchrotron radiation, cyclotron radiation, and the emission of electrons and positrons during beta decay. However, the term is frequently used in the more narrow sense of radiation from electrons (from whatever source) slowing in matter.

Bremsstrahlung emitted from plasma is sometimes referred to as free/free radiation. This refers to the fact that the radiation in this case is created by charged parti-

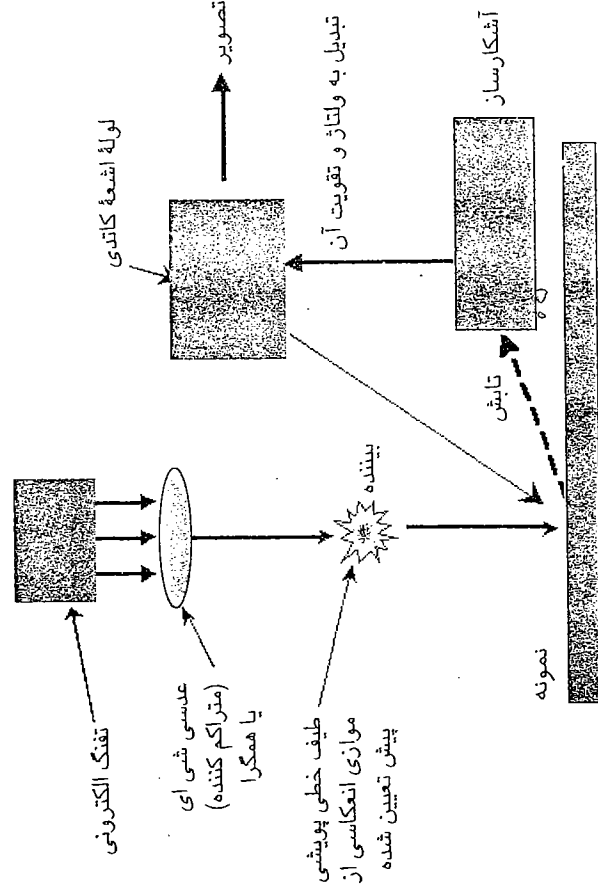




برابر اندازه معمولی شان را به دست می دهد. SEM تصویری واضح و توأم با جزئیات از نمونه را که سه بعدی هم می باشد، تولید می کند که در تحلیل شکل و ساختار نمونه بسیار سودمند است.

بسط و توسعه SEM از سال ۱۹۳۵ با کار ماکس نال^۱ در دانشگاه صنعتی برلین آغاز گشت. وی، پرتوی از الکترون را برای پیمایش سریع نمونه ها در یک لوله پرتوی کاندی اصلاح شده با عدسیهای رایج مورد استفاده قرار داد، اما دستگاه نمی توانست نمونه ها را در سرعت های بزرگنمایی بالا ببیند. مشکل عرض پرتوی الکترون بود. زوریچکین^۲، هیلر^۳ و اشنایدر^۴ عدسیهای الکتروستاتیکی را برای تولید پرتو الکترون باریکتر از 50 نانومتر مورد استفاده قرار دادند. این مسئله از طریق اوتالی^۵ و اسمیت^۶ به طور موفقیت آمیزی بهبود و توسعه یافت. آنها SEM می ساختند با پرتوی الکترونی کمتر از 20 nm که این کار با استفاده از عدسیهای الکترومغناطیسی تا با عدسیهای الکتروستاتیکی انجام شد.

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



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

- Max Knoll^۱
Zworykin^۲
Hiller^۳
Snyder^۴

لوژی دست یافته بودند. میکروسکپ الکترونی عبوری، نخستین نوع از میکروسکپ الکترونی بود که در نه به طور تجسباتوری - طرح های اولیه آن، تقلیدی از میکروسکپ عبوری نوری بودند. تمرکز یافته از الکترون ها به جای نور به کار گرفته شد تا "درون نمونه را بتوانند ببینند" و راه ساختار و ترکیب شیمیایی آن به همان طریقی که نور به کار رفته بود، به دست آورند.

با قدم به قدم در به دست آوردن یک تصویر در میکروسکپ الکترونی عبوری، عبارتند از: الکترون ها از طریق یک منبع الکترون تشکیل شده و به طرف نمونه با استفاده از پتانسیل مثبت شتاب داده می شود؛

ترونی با استفاده از روزه های فلزی^۱ و عدسیهای مغناطیسی به یک پرتو باریک، نازک، تمرکز فام^۲ تبدیل شده، محدود می شود و تمرکز می یابد؛

کن یافته با استفاده از عدسیهای مغناطیسی بروی نمونه متمرکز می شود؛

تقابل یا برهم کنش میان نمونه و پرتوی تمرکز یافته در درون نمونه تحت تابش به وقوع و پرتوی الکترونی را تحت تأثیر قرار می دهد و کنشها و تأثیرات آشکارسازی می شوند و به یک تصویر یا عکس مبدل می شوند.

نروسکپ الکترونی پیمایشی یا پوشی^۳ (SEM) [1, 2]

کروسکپ الکترونی پوشی (SEM) در سال ۱۹۴۲ میلادی بسط و توسعه داده شدند و نخستین جاری آن در حدود سال ۱۹۶۵ وارد بازار شدند. گسترش توأم با تاخیر زیاد آن در مقایسه با TEM کنترنیک دستگاه مربوط می شود که در عمل "پوش" پرتوهای الکترونی تابیده شده به نمونه و وارد رون آن نقش بسزائی دارد. امروزه، میکروسکپ الکترونی پوشی، بسیار متداول تر از TEM شده است. ن مسئله به این دلیل است که SEM می تواند تصاویری با وضوح بیشتر^۴ و کیفیت سه بعدی تولید هیئه نمونه کمتری نیاز دارد.

ت میکروسکپهای الکترونی عبوری، می توانند، تصاویری با بزرگنمایی بیشتری را تولید کنند و در این SE بویژه بسیار مفید است چرا که عمق میدان بسیار بزرگتری دارد یعنی بیشتر تصویر بزرگنمایی و شفافیت بالاتری دارد و قدرت جداسازی آن نیز بیشتر است یعنی تفکیک و تمرکز بیشتری هم ، بر آن SEM بزرگنمایی فوق العاده گسترده ای دارد که عکسها و تصاویری را در دامنه 10 تا 100000

۷- تصویر به صفحه نمایش فسفری برخورد می‌کند و نوری را پدید می‌آورد که به کاربر اجازه می‌دهد تا تصویر را ببیند. نواحی تیره‌تر تصویر، سطحی از نمونه را نشان می‌دهد که الکترونها کمی از آنجا عبور کرده‌اند (قسمتهای از نمونه که ضخیمتر یا چگالترند). نواحی روشنتر تصویر، سطوحی از نمونه را نشان می‌دهند که الکترونها بیشتری از آنجا عبور کرده‌اند (قسمتهای که نازک‌ترند یا چگالی کمتری دارند).

تصاویر به‌دست آمده از TEM، قسمتهای دودیدی از ماده تحت مطالعه می‌باشند، اما کاربردهای که به بازسازیها، رونوشتها یا عکسهای سه بعدی نیاز دارند را می‌توان باسانی از طریق این تکنیکها با شرایط جدید مطابقت داد. از آنجائی که انرژی الکترونها در TEM درجهٔ نسبی نفوذ الکترونها را در یک نمونه مشخص تعیین می‌کنند، از این موضوع می‌توان برای ایجاد تصاویر سه بعدی کمک گرفت. بایستی بروی این نکته تأکید کرد که تابش می‌تواند، به نمونه آسیب برساند. بدین صورت که الکترونها می‌توانند سبب تحریک الکترونها یا دیگر گردند و بدین ترتیب می‌توانند سبب وقوع واکنشهای شیمیایی هم بشوند.

همانند SEM، وقتی که الکترونها با نمونه برهم‌کنش می‌دهند و بروی هم تأثیر متقابل می‌گذارند، پدیدهٔ نشر پرتوهای الکترونی نیز در آنها به وقوع می‌پیوندد که مربوط است به وجود فاصلهٔ انرژی میان ترازهای معینی در اتم، که به نوبهٔ خود امکان آنالیز کیفی و کمی آنها را فراهم می‌سازد و بدین وسیله خواص آنها را می‌توان مشخص کرد و اندازه گرفت. در نتیجه ترکیب شیمیایی ماده را نیز می‌توان اندازه‌گیری کرد. این کار را می‌توان با استفاده از تکنیک فضائی^۱ نیز انجام داد، بنابراین، نه تنها می‌توان ماده را با بزرگمایی بالایی مشاهده کرد بلکه هر نوع زیرساخت‌هایی را نیز می‌توان به لحاظ شیمیایی تشخیص داد. بعضی از دستگاهها، همانند TEM، به یک طیف‌سنج پراکندگی انرژی^۲ (EDS) مجهز می‌باشند که تجزیهٔ عنصری را می‌توانند در سطحی فوق‌العاده کوچک، به قطری به کوچکی چند نانومتر انجام دهند. بدلیل سرعتهای شمارش پائین، این تجزیه‌های عنصری معمولاً خطای نسبی در حدود 5% و 10% دارند. به عبارت دیگر، تجزیه‌های شیمیایی خیلی دقیق و صحیح (با خطای نسبی 0.5%~) را می‌توان از سطوح بزرگتری از اشیای جامد که قطری در حدود 3.0 - 0.5 میکرون دارند با استفاده از میکروپروپ الکترونی با طیف‌سنجهای پراکندگی طول موج^۳ (WDS) به‌دست آورد. تجزیه‌هایی با صحت و دقت پائین‌تر (خطای نسبی 2% - 1) را می‌توان از SEMهای مجهز به EDS به‌دست آورد.

هر دو دستگاه SEM و TEM اغلب با یک EDS یا WDS مجهز شده‌اند تا بتوانند مواد بیولوژیکی یا غیربیولوژیکی را به لحاظ شیمیایی تجزیه و شناسایی نمایند. نوع دیگری از طیف‌سنج که بیشترین حساسیت را برای عناصر سبکتر دارد، می‌توان به یک TEM متصل کرد تا بتوان اطلاعات خاصی را دربارهٔ محل وجود عنصر (مکان ویژه)^۴ در نمونه به‌دست آورد. در نتیجه نوع عنصر و ماهیت پیوند آن را در یک جامد بلوری یا بی‌شکل می‌توان تعیین نمود.

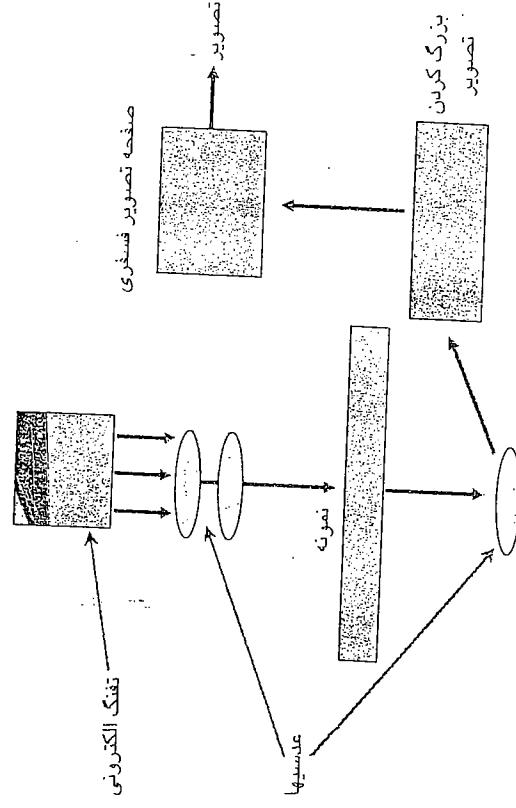
۱. Spatial Resolution
۲. Wavelength Dispersive Spectrometers (WDS)
۳. Energy Dispersive Spectrometers (EDS)
۴. Site - Specific

نانوتکنولوژی
یک دستگاه TEM در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.

تنگ الکترونی که جریانی از الکترونها را تولید می‌کند، جریان الکترونی با استفاده از عدسیهای کوچک کننده به صورت یک پرتو کوچک، باریک و هم‌دوس^۱ کمر می‌یابد. نخستین عدسی تا حد زیادی "اندازهٔ لکهٔ نورانی"^۲ را تعیین می‌کند، که عبارتست از دامنهٔ انرژی لکهٔ نوری نهایی که به نمونه می‌تابد یا برخورد می‌کند. عدسی دوم، اندازهٔ لکهٔ نورانی را روی نمونه تغییر می‌دهد که از یک لکهٔ عریض، پراکنده تا یک پرتو نقطه‌ای از نور قابل تغییر است. اندازهٔ نوری نورانی به وسیلهٔ روزنهٔ کوچک کننده محدود شده است.

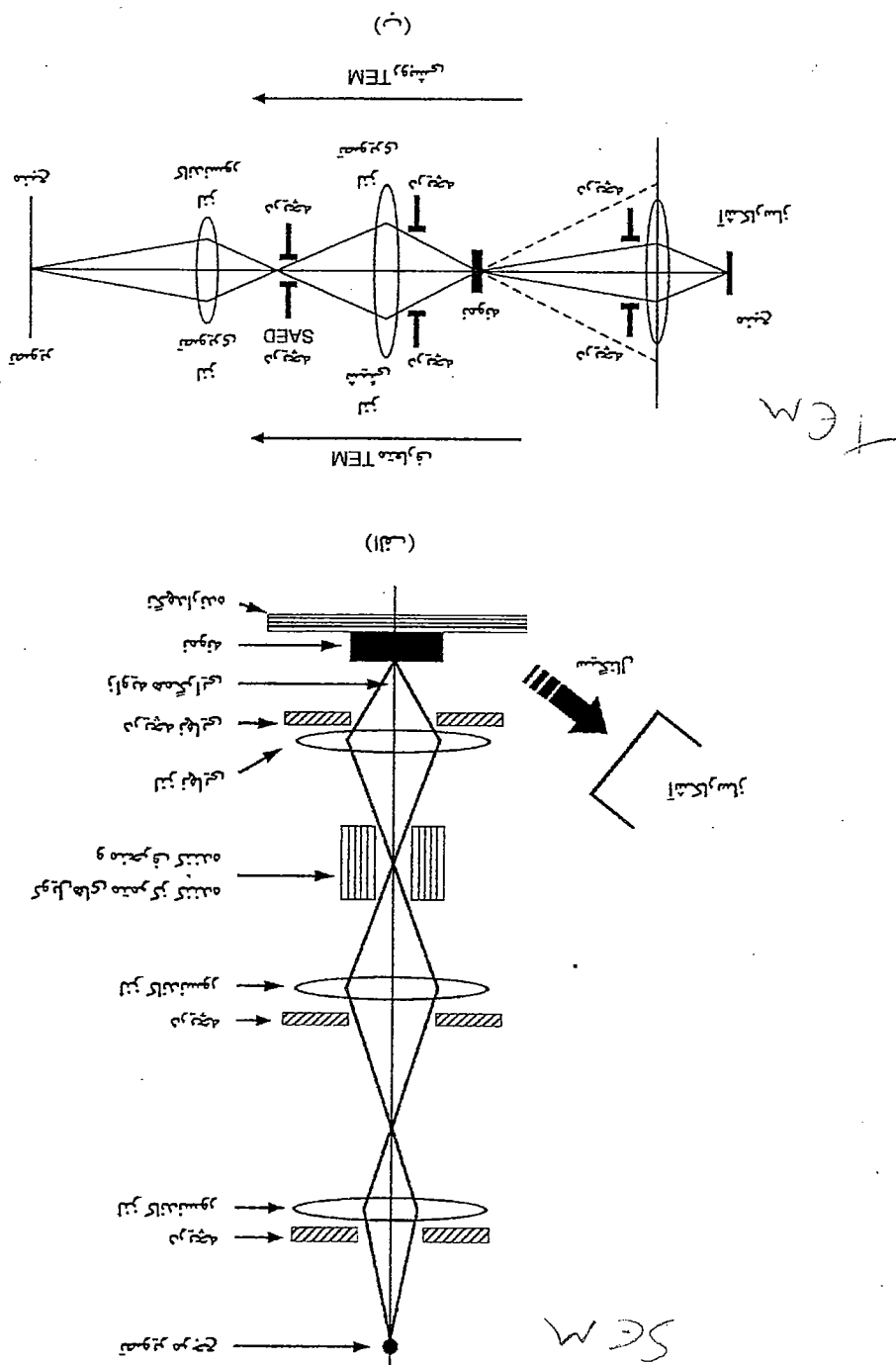
نوی نورانی به نمونه برخورد می‌کند و بخشی از آن از درون نمونه عبور می‌کند، نوی نورانی به نمونه برخورد می‌کند و بخشی از آن از درون نمونه عبور می‌کند، بخش عبور نموده از نمونه به وسیلهٔ یک عدسی ششای داخل یک تصویر متمرکز می‌شود، نقش روزنهٔ سطحی انتخاب شده، کاربر را قادر می‌سازد تا آرایش منظمی از آنها را در نمونه‌ها بیازماید. آنجائی که پرتو الکترون تمرکز یافته انرژی زیادی را در حین تجزیهٔ بروی نمونه متمرکز کرده است، مراحل خنک سازی ویژه‌ای در بسیاری از دستگاهها به‌کار رفته و در دسترس است.

صویر از میان عدسیها عبور نموده و بزرگ می‌شود و



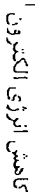
شکل ۲-۲ طرح بسیار ساده شده‌ای از ساختار میکروسکپ الکترونی عبوری

شکل ۱۳ تصویر شماتیکی از نحوه عملکرد میکروسکوپ‌های الکترونی روزنی (الف) و عبوری (ب)



١٠٠٠

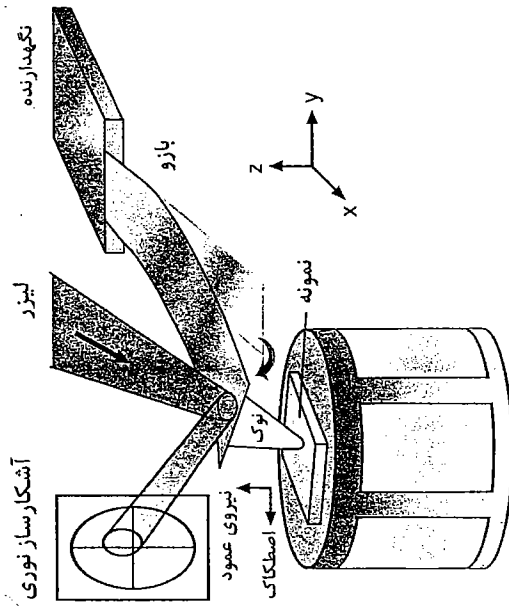
برای تهیه تصویر در میکروسکوپهای TEM می‌توان از دو حالت میدان روشن و میدان تاریک^۲ استفاده کرد. در حالت اول تنها از پرتوهای متغیق نشده الکترونی برای تهیه تصویر استفاده می‌شود که در روش دوم الکترونی‌های برگشتی یا انکسار یافته تصویر را می‌سازند. شکل ۲-۳ نحوه تصویربرداری در این دو حالت را نشان می‌دهد. شایان ذکر است که وضوح تصویر میدان تاریک به مقدار ذرات ملامحاطی به صفحه کربنالی که تفرق الکترون‌ها را موجب شده است، بستگی دارد. همان‌گونه که شکل ۲-۳ نشان می‌دهد، آشکاراهاهایی نیز در دستگاه‌های TEM وجود دارند که امکان آنالیز مواد را در اختیار پژوهشگر قرار می‌دهد. برای نمونه از پرتوی ایکس می‌توانید شده از پرتو الکترون مشابه SEM برای تعیین اجزاء تشکیل دهنده مواد استفاده کرد.



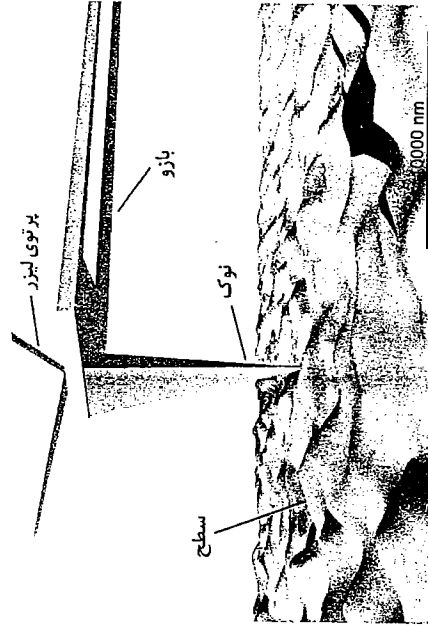
نوعی عملکرد این میکروسکوپها نشان داده شده است. در SEM معمولاً از یک فنی پرتوی تولید پرتوهای الکترونی با انرژی $1-50\text{ keV}$ استفاده می‌شود. این تکنیک با انرژی انتشار توموپوینگی رشته تنگستن یا لانتانیم هگراپوراید (LaB₆) است. شایان به قدرت تکنیک در نوع دوم بهتر از نوع اول است امروزه برای دستیابی به پیزوگسمایی و یک پیشر از تکنیکهای انتشار میانی (FEG)^۱ استفاده می‌شود. برای تحریک یک پیلادان داغ در پتانسیل منفی نگه داشته می‌شود تا الکترونهای تولیدی در اثر پیزونیک در پتانسیل بالا شتاب بگیرند و انرژی زیادی کسب کنند. در پرتو گسیل میانی^۲، پیشران بسیار بالا به نوب بسیار تیز یک فلز، الکترون‌ها تیریل می‌زنند و پیلادان بسیار زیاد می‌شود. سپس باریکه الکترون تولیدی توسط عدسی‌های مغناطیسی تا نفوذ چند $1-10\text{ mm}$ مستقر می‌شوند. پرتوزود الکترون‌های پرتو انرژی در سطح قطعه، این مانند الکترون‌های ثانویه. الکترون‌های پرتوگشتی و جریانهایی داخلی تولید می‌کند. این مختلفی را به دست می‌دهند. توجه داشته باشیم که باریکه الکترون مستوی است، طلاعات درونیتی نیز می‌بویط به منطقه برخورد می‌باشند. اگر باریکه الکترون بر سطح طلاعات درونیتی نیز می‌توان به تصویر تبدیل کرد. پیزوگسمایی تصویر شد آنگاه اطلاعات دریانی را می‌توان به تصویر تبدیل کرد. قدرت تکنیک چند چند هزار برابری باشد. در صورتی که از تکنیک FEG استفاده شود، قدرت تکنیک و پیزوگسمایی‌های بالاتر به دست می‌آید. مطالعات ساختارهای نانومتری با آسان می‌کند. دستگاه‌ها به میکروسکوپهای الکترونی روشی با قدرت تکنیک زیاد (HRSEM) هستند. علاوه بر ایجاد تصویر در میکروسکوپ‌های SEM می‌توان از اشعه ایکس و از نمونه برای آنالیز مواد استفاده کرد. این عمل می‌تواند توسط آنالیز انرژی پرتو F و پیلادان موج آن (WDX)^۳ انجام شود. توسط این تکنیک‌ها می‌توان اجزاء و عناصر مواد را مشخص کرد. در اینجا لازم است ذکر شود که در تکنیک SEM، نمونه باید الکتریسیته باشد و در غیر این صورت معمولاً از پوشش‌های هادی مانند طلا برای هادی سطح جسم استفاده می‌شود.

1. Field Emission Gun

2. WaveLength Divergence



(الف)



(ب)

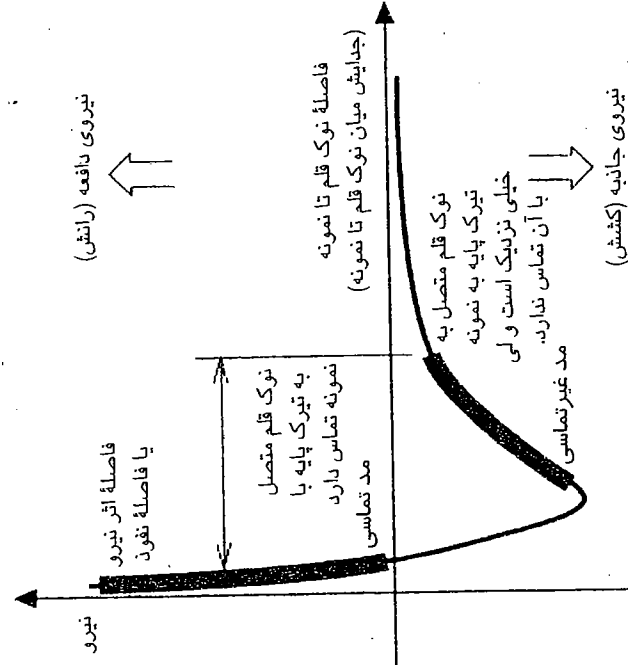
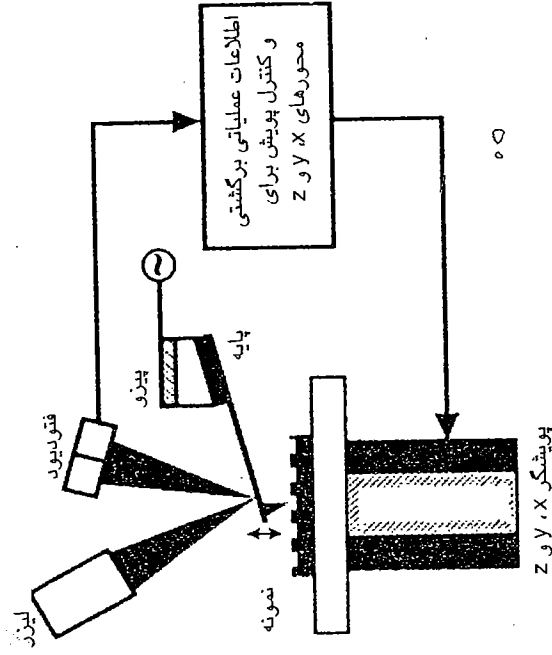
شکل ۳.۳ تصاویری از چگونگی عملکرد میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) [۳ و ۴].

AFM را می‌توان در حالت‌های مختلف برحسب نیروی بین نوک و سطح نمونه به کار گرفت. حالات مختلف کاری ΔF در سه دسته کلی تماسی (تقریباً نزدیک‌تر از $5\text{\AA}$)، شبه‌تماسی ($5-30\text{\AA}$)، و غیرتماسی ($30-150\text{\AA}$) تقسیم‌بندی می‌شود. روش تماسی معمولاً برای مطالعه سطوح سخت با دقت و قدرت تفکیک بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش شبه‌تماسی اطلاعات

۳. روش‌های شناسایی و آنالیز

سکوپ‌های نیروی اتمی (AFM)، دستگاه دیگری است که به‌طور متداول در بررسی ساختار سطح مواد در ابعاد نانومتری مورد استفاده قرار می‌گیرد. از مزایای این روش امکان عملکرد در محیط‌های خلأ، هوا و مایع، انعطاف‌پذیری فرایند، تعدد سیگنال‌ها در مدهای مختلف اشاره کرد. برخلاف اکثر تکنیک‌های بررسی خواص سطح، این با محدودیت اساسی بر روی نوع سطح و محیط ندارد و امکان بررسی سطوح رسانا یا مایع، منسجم یا پودری، بیولوژیک و آلی یا غیرآلی وجود دارد. خواص μ یا سخت، منسجم یا پودری، بیولوژیک و آلی یا غیرآلی وجود دارد. خواص ه‌گیری با این دستگاه شامل هندسه فضایی سطحی، توزیع چسبندگی، اصطکاک، جنس نقاط مختلف سطح، کشسانی، مغناطش، بزرگی پیوندهای شیمیایی، های الکتریکی سطحی و قطبش الکتریکی نقاط مختلف است. تصویر شماتیکی از عملکرد این دستگاه در شکل ۳.۳ نشان داده شده است. این میکروسکوپ براساس برآیند حاصل بین نوک و سطح کار می‌کند. یک سوزن بسیار تیز و ظریف به نوک یک شیء با نیاز به نام تیرک^۲ وصل شده و سر دیگر آن به یک بازاری پیروالکترونیک متصل شده است. ن‌لرزانک با یک لایه از فلز پوشیده است تا انعکاس باریکه لیزر تابشی به منظور آگاهی از بری تیرک در فضا به بهترین نحو صورت گیرد. با اعمال اختلاف ولتاژهای مناسب به تیرک در راستای محور عمود، محل اتصال تیرک به این کریستال را می‌توان به هر نقطه از فضای سه‌بعدی، با دقت آنکستروم منتقل کرد. از طرف دیگر، هنگامی که سطح نمونه از سوزن رویش می‌شود، نیرویی به آن وارد می‌شود که بزرگی و جهت آن به فاصله نوک از سطح و همچنین خواص سطحی جسم بستگی دارد. این نیرو موجب خم شدن تیرک و باریکه لیزر در صفحه عمود بر افق جابه‌جا می‌شود. به این ترتیب با آگاهی از میزان ΔF توسط دیودهای نوری و با معلوم بودن مکان انتهایی تیرک، موقعیت فضایی سوزن می‌شود. از آنجا که میزان خمیدگی تیرک بیانگر فاصله سوزن از سطح است، بنابراین موقعیت سطح نیز قابل تعیین می‌باشد. با تغییر پیوسته ولتاژهای اعمالی به پیروالکترونیک، سوزن تمام نمونه را جاروب می‌کند و با این مکانیزم، موقعیت تک‌تک نقاط سطح به دست می‌آید. تحت شرایط می‌توان تصویری سه‌بعدی از سطح جسم را ساخت.

میکروسکوپ‌های نیروی اتمی از سوزن‌های مختلفی بسته به نوع روش انتخابی و خاصیت اندازه‌گیری استفاده می‌شود. سوزن‌های الماسی و یا سوزن‌های پوشش داده شده با الماس، شرایطی که نیروهای زیاد وارد می‌شوند، کاربرد دارند. برای اندازه‌گیری خواص مغناطیسی، سوزن‌هایی که با مواد فرومغناطیس مانند آهن، کبالت و نیکل پوشش داده شده‌اند، از سوزن‌هایی که با مواد فرومغناطیس محشن معمولاً از روکش‌های Cu-Al و Cu-Al و TiN استفاده می‌شود.



شکل ۲-۳ (a) شکل میکروسکپ نفوذ اتمی (اثر نیروی اتمی)، (b) برهم کنشهای سطحی نوک قلم میکروسکپ نفوذ اتمی (اثر نیروی اتمی)

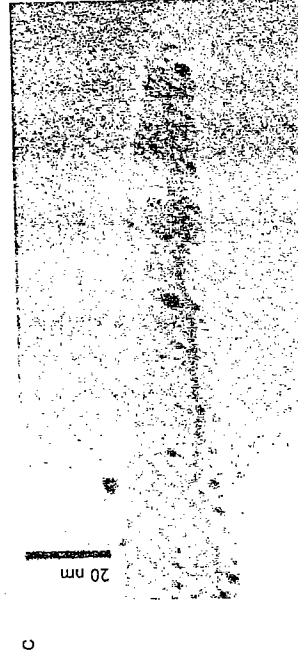
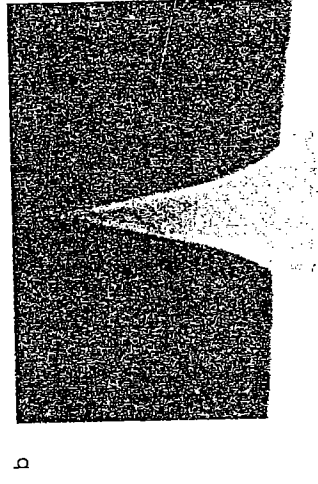
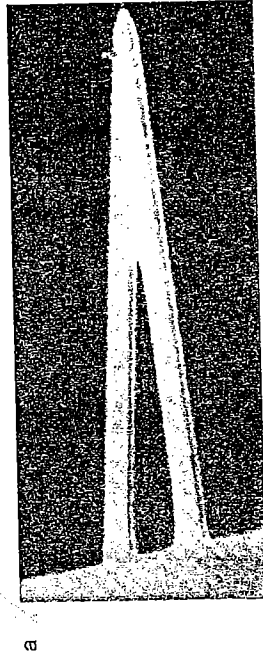
میکروسکپی پروب پوششی^۲ (SPM) - میکروسکپ نفوذ اتمی^۳ (AFM)

[۴] سکی پروب (باربینی) پوششی، اصطلاحی است جامع که دربرگیرنده تعدادی از تکنولوژیهای میکروسکپی نه بازاری بسط و گسترش داده شده‌اند که متداولترین آنها عبارتند از: میکروسکپی نفوذ یا (اثر نیروی (AFM) و میکروسکپی تونل‌زنی پوششی (STM).^۲ آنها روش به کار اندازی مشترکی دارند.

از یک میکروسکپ (تأثیر نیروی اتمی) یا نفوذ اتمی در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. میکروسکپ سیرونی اتمی (نفوذ اتمی (AFM)، تصویری توپولوژیکی را از طریق حرکت منظم قلمی نوک تیز به طول ۲ در رأس یک پایه ثابت به شکل میله یا تیرک که در عرض سطحی در درون هوا یا مایع قرار گرفته است، ش آماده‌سازی نمونه مختصری، تولید می‌کند. انبساط یک پیلور (که پیژو نامیده می‌شود در شکل ۲-۳) ل حرکت قلم تیز در عرض سطح است. همان طور که قلم روی سطح حرکت می‌کند، نیروی بین قلم طح سبب شدن تیرک پایه می‌شود. وسیله‌ای که اهرم نوری نامیده می‌شود، میزان انحنای پایه را می‌گیرد. اهرم نوری اغلب ماشینها، شامل یک پرتو لیزر منعکس شده از پشت پایه است که با طلا پوشش شده است. این پرتو بر روی یک دیود حساس مکانی باز می‌تابد. دیود حساس مکانی می‌تواند تغییر مکان ایده حتی به کوچکی 1 nm را نیز اندازه بگیرد، در نتیجه قدرت تفکیک زیر نانومتر را فراهم می‌سازد.

نلمهای نوک تیز در ابعاد نانویی را می‌توان ساخت که طول آنها 500 nm و عرض آنها 100 nm است ولی بعد ممکن است، حتی از این هم کوچکتر باشند. میکروسکپی نیروی شیمیایی^۵، روشی است که در طی سطح بالایی تیرک پایه با مواد گوناگونی پوشش داده شده است تا آن را برای مواد شیمیایی مختلف ویژه در نتیجه، وقتی تیرک پایه با بخشهای کوتاهی از نیمی از مارپیچ DNA پوشش داده شود، بقیه قسمتهای پیچ DNA از طریق پیوندهای هیدروژنی شناسایی خواهد شد. اگر ساختارهای DNA بر روی سطح باشند، با ک پایه پیوند برقرار می‌کند در نتیجه آن را منحرف می‌سازد. همان طور که در بالا بحث شد، میزان انحنای را بتوان با لیزر اندازه‌گیری نمود. بنابراین این تکنیک به طور بالقوه، استعداد اندازه‌گیری رشته‌های متوالی را DI که مدنظر است، دارد به طوری که درجه انحنای به ترتیب و توالی این رشته‌ها بستگی دارد. این روش برای تریه خیلی سریع DNA و نیز اندازه‌گیری کمی مقادیر ناچیز، بسیار مستعد بوده و اهمیت زیادی در پزشکی نی دارد. می‌توانید تصور کنید که با بهبود این تکنیک، کل ساختار ژنتیکی شما با یک تجزیه ممکن است اسایی شود، به همین دلیل این روش امکان تشخیص سریع رشته‌های مختلف را می‌تواند فراهم سازد یا اینکه Probe : a small device or tube containing the sensing element which can be brought into contact with or inserted into a system to make measurement on the system.

- Scanning Probe Microscopy (SPM)
- Atomic Force Microscopy (AFM)
- Scanning Tunneling Microscopy (STM)
- Chemical Force Microscopy (CFM)



شکل ۲-۴ یک تیرک پایه سیلیکونی

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

Close up view ۱

نانوتکنولوژی

کند چند نفر روی صندلی اتومبیل در طول عمرشان نشسته‌اند که این امر با استفاده از تجزیه موی آنها است.

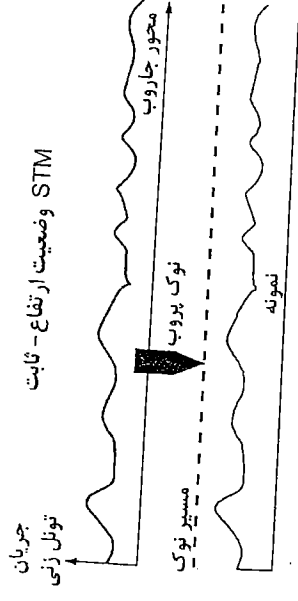
فاصله بین سطح تیرک پایه و سطح نمونه و یا به عبارتی فاصله میان نوک تیز سر قلم که به تیرک پایه ست و سطح نمونه، اهمیت زیادی دارد. هرچه تیرک پایه به سطح نمونه نزدیکتر شود و فاصله میان آنها شود، نیروهای جاذبه ضعیف واندرالسلی بین سطح و انتها تیرک پایه افزایش می‌یابد البته تا زمانی که بین فاصله به صفر نرسیده است، یعنی نوک قلم و سطح با هم تماس ندارند، ولی به محض اینکه نوک قلم به تیرک پایه به درون سطح نمونه فرو رفت و تماس بین آن دو برقرار شد، این نیروها به نیروهای دافعه می‌شوند، چرا که این فرورفتگی سبب جابه‌جایی آنها در سطح نمونه می‌شود (شکل ۳-۱۲b). هر دو نوع تیرک پایه را جابه‌جا می‌کنند و بنابراین از این تغییر مکان می‌توان برای اندازه‌گیری توپوگرافی سطح و نیز سطح استفاده کرد.

جه تکنیک میکروسکوپی اثر نیروی اتمی، در دو مد کار می‌کند: مد تماسی و مد غیرتماسی. در مد غیرتماسی، نیروهای دافعه همین‌طور که تیرک پایه نمونه به درون نمونه فرومی‌رود، اندازه‌گیری می‌شود. اینها نتیجه متقابل یا برهم کنشهای میان انتهای موجود در نوک تیز سر قلم متصل به تیرک پایه نمونه و انتهای ماده نمونه می‌باشند. در نتیجه نوک تیز سر قلم در حین آلتایز در تماس فیزیکی با سطح نمونه خواهد بود. تواند سبب آسیب فیزیکی مواد نرم گردد. این روش برای نمونه‌های نرم کارایی کافی ندارد چرا که انتهای در سطح نمونه بشدت از هم جدا می‌گردند همان‌طور که کره با یک چاقو بریده می‌شود. در هر صورت، که در آن، فاصله تماس نوک تیز سر قلم و سطح تغییر می‌کند و به عبارتی متغیری از مد تماسی وجود مد ضریب آهسته‌لامبیده می‌شود. تیرک پایه طوری به ارتعاش درمی‌آید که نوک تیز سر قلم، سطح را به‌طور متناوب^۱ لمس می‌کند. این تماس متناوب، سبب می‌شود که نیروهای جانبی وارد بر نمونه نرم نباشد و در نتیجه آسیب سطحی ممکن یا آلودگی سر نوک تیز سر قلم نیز کاهش یابد ولی قدرت تفکیک اسازی تغییری نمی‌کند و ثابت می‌ماند.

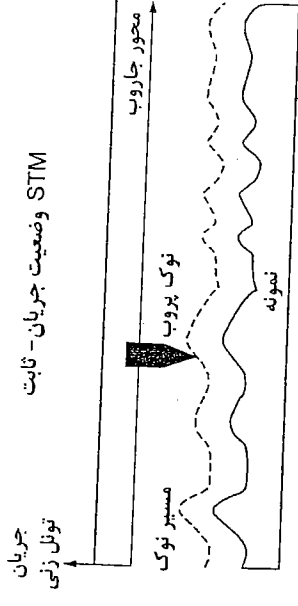
غیرتماسی، نیروهای جاذبه واندرالسلی از طریق نوسان تیرک پایه با دامنه کوچک 5 تا 10 نانومتر از سطح، اندازه‌گیری می‌شود. از آنجائی که در مغیرتماسی، نیروهای جاذبه ضعیف‌تری اندازه‌گیری می‌شود، تفکیک سی با مقایسه با آنچه که از مد تماسی به‌دست آمده است، گفته می‌شود که کمتر است. البته این صحیح است، چرا که AFM غیرتماسی بوضوح برای نشان دادن و اثبات قدرت تفکیک اتمی واقعی به کار رفته است. سی تیز سر قلمهای متصل به تیرک پایه، عموماً از جنس سیلیکون ساخته شده‌اند و مشخصات نوعی برای نوع از آنها در جدول ۱-۲، آمده است. در هر صورت نانوتیوهای کربنی (که در فصل ۴ درباره آنها صحبت شد) برای استفاده به عنوان نوک سر قلم در AFM بسیار مفید خواهند بود. یک تیرک پایه AFM نوعی «تفکیک فوق‌العاده بالا و نوک مخروطی شکل در شکل ۲-۴ نشان داده شده است.

tapping mod
intermittent

STM وضعیت ارتفاع - ثابت



STM وضعیت جریان - ثابت



شکل ۴.۳ حالت تصویرسازی در STM: ارتفاع ثابت و جریان ثابت [۲]

سطوح نرم و محیط‌های مایع به دست می‌دهد. در روش غیر تماسی کمترین نیرو به سطح شود و سوزن میکروسکوپ آسیب نمی‌بیند هرچند که قدرت تفکیک کاهش می‌یابد. میکروسکوپ STM از یک سیم با نوک بسیار ریز استفاده می‌شود. این سوزن با بارهای ارض می‌شود تا نقش یک آشکارساز را ایفا کند. این آشکارساز در فاصله ۱ nm از سطح قرار می‌گیرد. الکترون‌های اتم‌های سطحی جذب بارهای مثبت آشکارساز می‌شوند و با سمت آن‌ها یک جریان الکتریکی ضعیف را تولید می‌کنند. بنابراین با حرکت آشکارساز بر سیم در دو حالت جریان ثابت و ارتفاع ثابت (شکل ۴.۳) می‌توان نقشه‌ای از توزیع اتم‌های به دست آورد.

تکنیک‌های پرتوی الکترونی

روش‌ها، آنالیز مواد توسط تابش پرتوهای الکترونی به جسم انجام می‌شود. با برخورد یک الکترونی به نمونه، مجموعه‌ای از سیگنال‌های مختلف مانند پرتوی ایکس، نور مرئی یا بفرش و الکترون‌های اوره تولید می‌شوند که با آنالیز این سیگنال‌ها می‌توان اطلاعات مفیدی ترکیب شیمیایی و اجزاء سازنده مواد به دست آورد. در روش EDS از پرتوی ایکس تولیدی الیز کمتی و کیفی استفاده می‌شود. جمع‌آوری پرتوی ایکس آشکارسازهای حالت

جامد Si(Li) انجام و توسط سیستم‌های الکترونیکی، توزیع انرژی اشعه تعیین می‌شود. با تجزیه و تحلیل این توزیع و شدت انرژی می‌توان مقدار نسبی مواد و ترکیب شیمیایی را مشخص کرد. در صورتی که استانداردهای مربوطه نیز وجود داشته باشند، امکان تعیین درصد وزنی اجزاء تشکیل دهنده ماده وجود دارد.

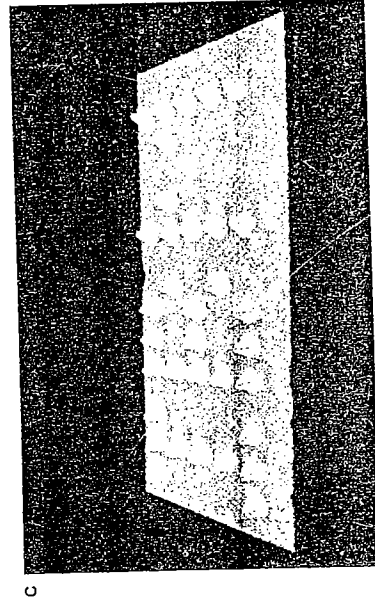
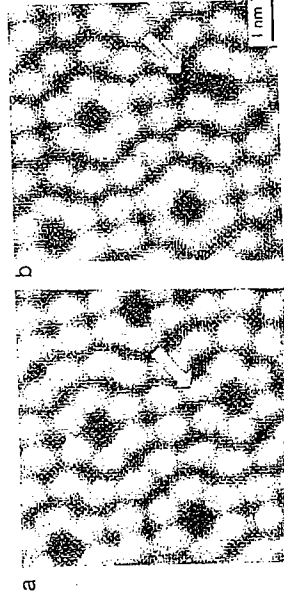
روش متداول دیگر که برای آنالیز مواد استفاده می‌شود BEELS است. در این تکنیک یک باریکه بسیار کوچک از پرتوی الکترونی به نمونه‌ای با ضخامت بسیار کم (۱۰-۲۰ nm) برخورد می‌کند. توزیع انرژی الکترون در برخوردی الکترونیک و غیرالاستیک با اتم‌های سازنده جسم تغییر می‌کند که چگونگی این تغییر به نوع اتم‌ها بستگی دارد. میزان تغییر را می‌توان توسط آشکارسازهای طیف‌سنج الکترونی مشخص کرد و از روی میزان شدت پیک‌های تولیدی درصد اجزاء تشکیل دهنده ماده، ساختار کریستالی و الکترونیکی و همچنین فاصله اتمی را تعیین نمود. نکته قابل توجه در این روش، دقت بسیار زیاد اندازه‌گیری میزان عناصر جسم است.

اگر از فوتون‌های ساطع شده از جسم در اثر برخورد الکترون‌ها برای آنالیز استفاده شود، روش به لوئیس‌سنس کاندی (CL) موسوم است. در اثر ترکیب دوباره الکترون‌ها، حفره‌های تولیدی از برخورد الکترون‌های پرانرژی به جسم، فوتون آزاد می‌کنند که طول‌موج آن می‌تواند در محدوده نور مرئی، ماوراء بنفش و یا نزدیک به ماوراء قرمز باشد. این نور را می‌توان توسط آشکارسازهای تصویری به تصویری تبدیل نمود که عیوب و جابجایی‌های ساختاری را نشان می‌دهد. همچنین استفاده از آشکارسازهای الکترونی امکان مطالعه خواص الکتریکی مواد نیمه‌هادی را در اختیار قرار می‌دهد.

گاهی آنالیز مواد توسط پرتوی الکترونی در دستگاه‌های پیشرفته‌تری انجام می‌شود که در آن‌ها برخورد الکترون‌ها به جسم در ستون‌های خاصی که برای این منظور خاص ساخته شده‌اند، صورت می‌گیرد. در این دستگاه‌ها، انواع آشکارسازها جاگذاری شده‌اند تا امکان آنالیزهای پیشرفته حاصل شود. برای نمونه می‌توان به روش STEM اشاره کرد. این دستگاه که در اصول شبیه TEM است به گونه‌ای طراحی و ساخته شده است که سیگنال‌های مختلف را به صورت درجا و با هم آنالیز می‌کند. آنالیزهای تفرق پرتوی الکترون، طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDS)، طیف‌سنجی افت انرژی الکترون (BEELS) و تصویربرداری در میدان‌های تاریک و روشن از قابلیت‌های این دستگاه است. در این روش امکان آنالیز با قدرت تفکیک موقعیتی ۱۰۰ برابر بهتر از TEM متداول وجود دارد.

روش دیگر EPMA است که در آن از پرتوی ایکس تولیدی از بیماران جسم توسط الکترون‌های پرانرژی (۵-۳۰ keV) برای آنالیز عنصری مواد استفاده می‌شود. انرژی پرتوی ایکس در محدوده ۰.۱-۱۵ keV است. طیف‌سنجی‌های EDS و WDS را می‌توان برای آنالیز توزیع انرژی (اول) و طول‌موج (دوم) استفاده کرد. البته برای آنالیز عناصر، استانداردهای خاصی نیاز

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



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

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

۹-۲ دستکاری اتمها [17-18]

دستکاری اتمی منفرد را می‌توان با استفاده از انتخاب مناسب بار الکتریکی (قطبیت)، شدت و مدت زمان اعمال ولتاژ پالسی میان نوک STM و سطح نمونه و نیز فاصله نوک تا سطح نمونه، انجام داد و به‌دست آورد. با قرار دادن یک نوک از جنس تنگستن در بالای اتمهای سیلیکونی و اعمال ولتاژهای ۵.۵- ولت به مدت 30 میلی ثانیه به سطح نمونه، اتمهای سیلیکون را می‌توان از سطح جابه‌جا نمود که در شکل ۱۲-۵ نشان داده شده است.

روش همچنین می‌تواند گزینشی باشد مثلاً اتم هیدروژن را می‌توان از پیوندهای هیدروژن - سیلیکون جدا کرد که این کار را می‌توان با حرکت دادن یا پویش نوک در بالای سطح انجام داد در حالی که اختلاف پتانسیل پیوسته‌ای در حدود چندین ولت یا پالسه‌های سریع به آن اعمال شده است. مکانیزم استخراج ظرافت زیادی دارد و مستلزم دقت بیشتری است و به این موضوع بستگی دارد که آیا نمونه با بار مثبت باردار شده است یا با بار منفی. در صورتی که نمونه با بار مثبت باردار شده باشد، الکترون‌ها در گسستن پیوند، درگیر بوده‌اند و به همین دلیل خورد الکترون‌ها در این فرآیند منتقل می‌شوند. وقتی که نمونه با بار منفی باردار شده باشد، یک میدان الکتریکی قوی بین نمونه و سطح پدید می‌آید که به اندازه کافی قوی است تا پیوند را بشکند و اتمها را از هم جدا کند.

اتمها، همچنین می‌توانند به هنگام جدا شدن از سطح، دوباره بر روی سطح دیگر بنشینند و به اصطلاح رسوب گذاری گردند. شکل ۱۵-۲، آزمایش بسیار مشهوری را نشان می‌دهد که در آن اتمها رسوب گذاری شده بودند تا کوچکترین آگهی را در دنیا برای IBM، با استفاده از اتمهای زنون به نمایش بگذارند. کوچکترین وسیله شمارش یعنی چرتکه از اتمهای زنون ساخته شده است. این اتمها را اتمهای افزوده شده^۱ نامیده‌اند اما از ملکولها نیز بدین منظور می‌توان استفاده کرد. ملکولهای کربن متوکسید، در ساخت تصویری از مجسمه انسان^۲ به کار رفته‌اند. با این وجود، هرگاه اتمها یا ملکولهای در حال حرکت را می‌توانستیم تا حد زیادی سرعت دهیم و سرعت حرکت آنها را خیلی زیاد نماییم می‌توانستیم از آن به عنوان مکانیزمی برای ذخیره اعداد استفاده کنیم. همچنین اتمها را می‌توان بر روی یک خط راست حرکت داد و جابه‌جا کرد اما احتمالاً شگفت‌آورترین تصویر، کنار هم قرار دادن اتمهای آهن بر روی یک مسبر دایره‌ای است، به‌طوری که الگوی موجی الکترون‌ها را در میان آنها می‌توان مشاهده کرد (شکل ۲-۶؛ همچنین صفحه رنگی یا عکس ۱ را ببینید). جایگاه حرکت الکترون‌ها، ماهیت موجی آنها را بر روی یک سطح فلزی نشان می‌دهد، کمی شبیه به حلقه‌های متداخل‌المرکزی که شما در سطح فینجان چای وقتی که آن را تکان می‌دهید، مشاهده می‌نمایید.

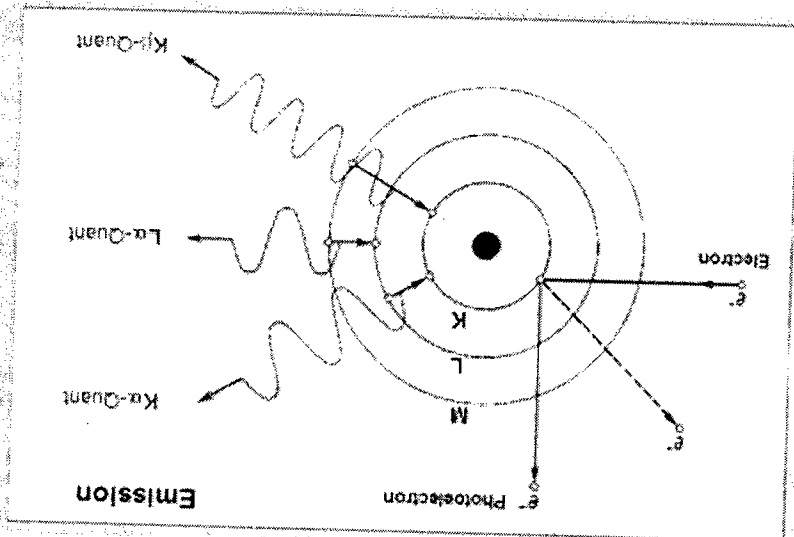
رفتار موجی الکترون‌ها را می‌توان به روشهای دیگری هم، جستجو کرد. دانشمندان قادرند تا یک سراب اتمی^۳ را

۱. adatoms

۲. a pictorial man

۳. atomic mirage

The Principle of Generation the Characteristic Radiation

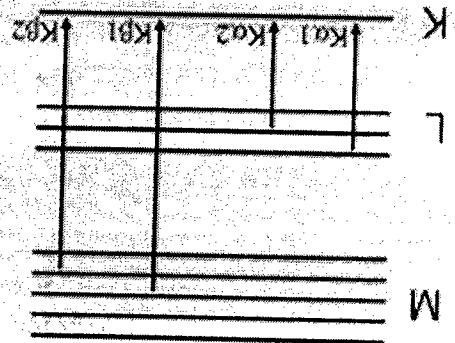


© 1995 Bruker AXS, Inc. All rights reserved.



The Generating of X-rays

energy levels (schematic) of the electrons

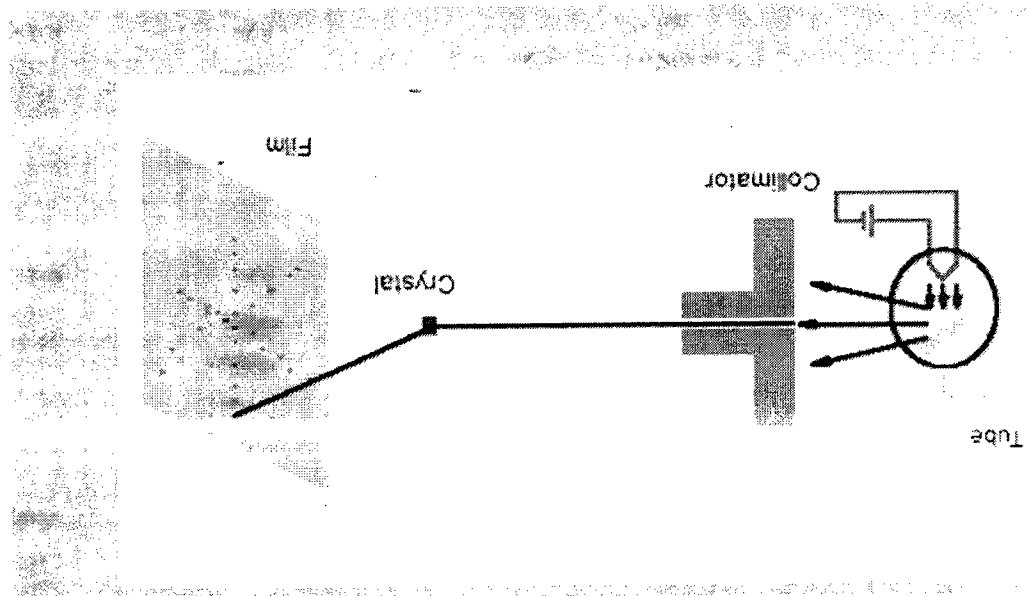


Intensity ratios
 $K\alpha_1 : K\alpha_2 : K\beta_1 = 10 : 5 : 2$

© 1995 Bruker AXS, Inc. All rights reserved.



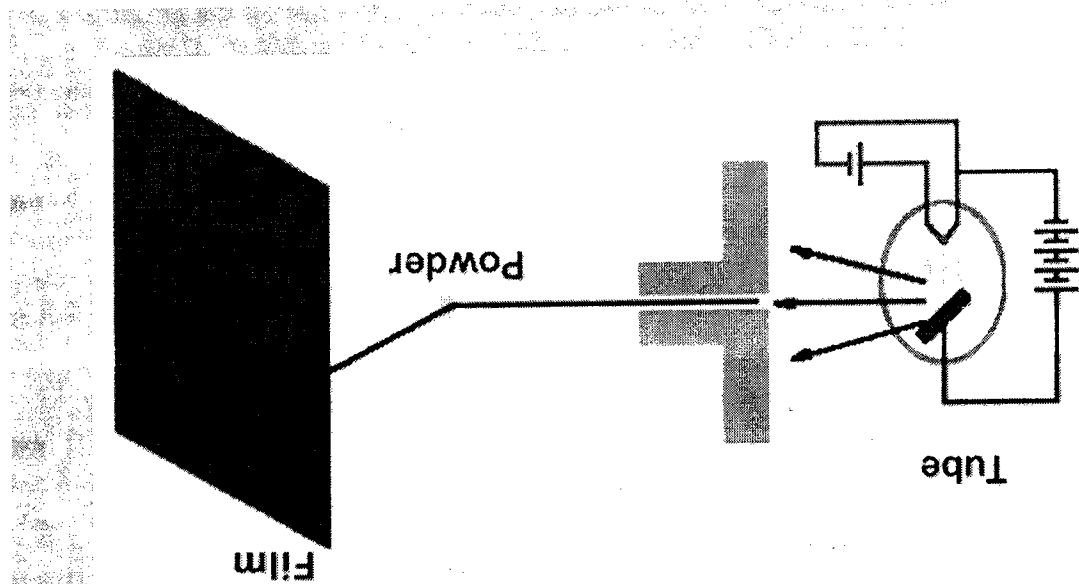
Laue's Experiment in 1912 **Single Crystal X-ray Diffraction**



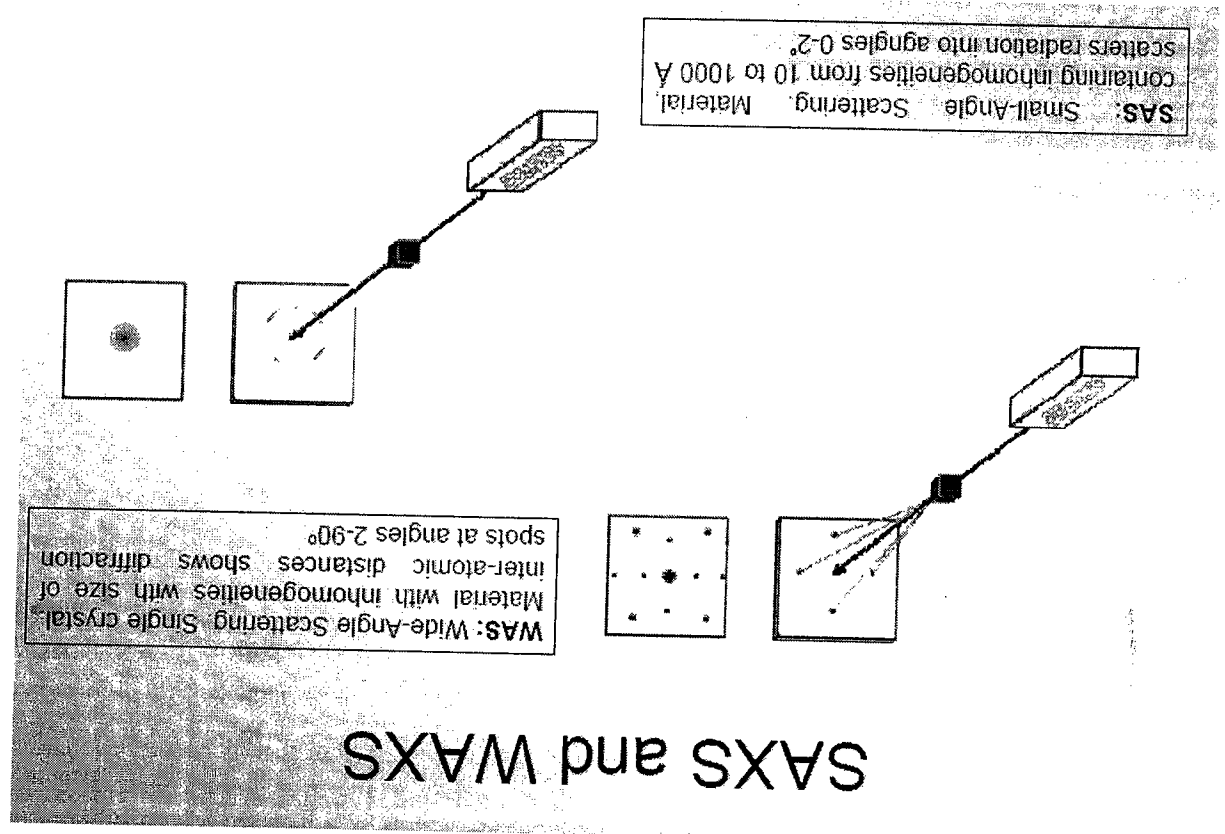
Reproduction of the original photograph of the diffraction pattern from a single crystal of sodium chloride, showing the characteristic spot pattern.



Powder X-ray Diffraction



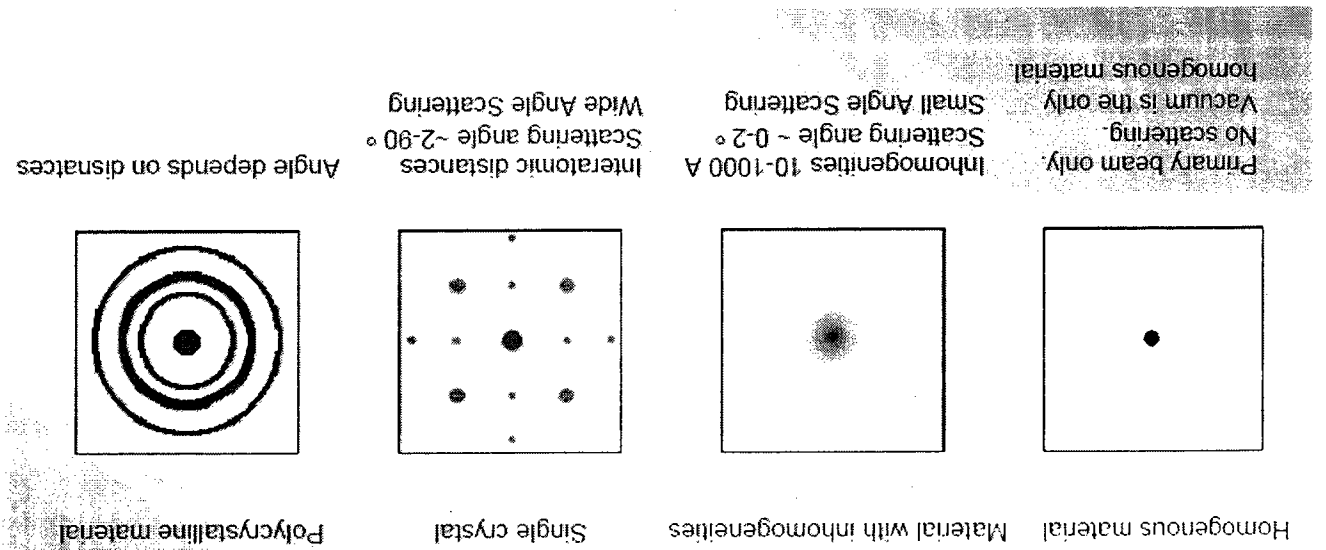
Reproduction of the original photograph of the diffraction pattern from a powder sample of sodium chloride, showing the characteristic spot pattern.



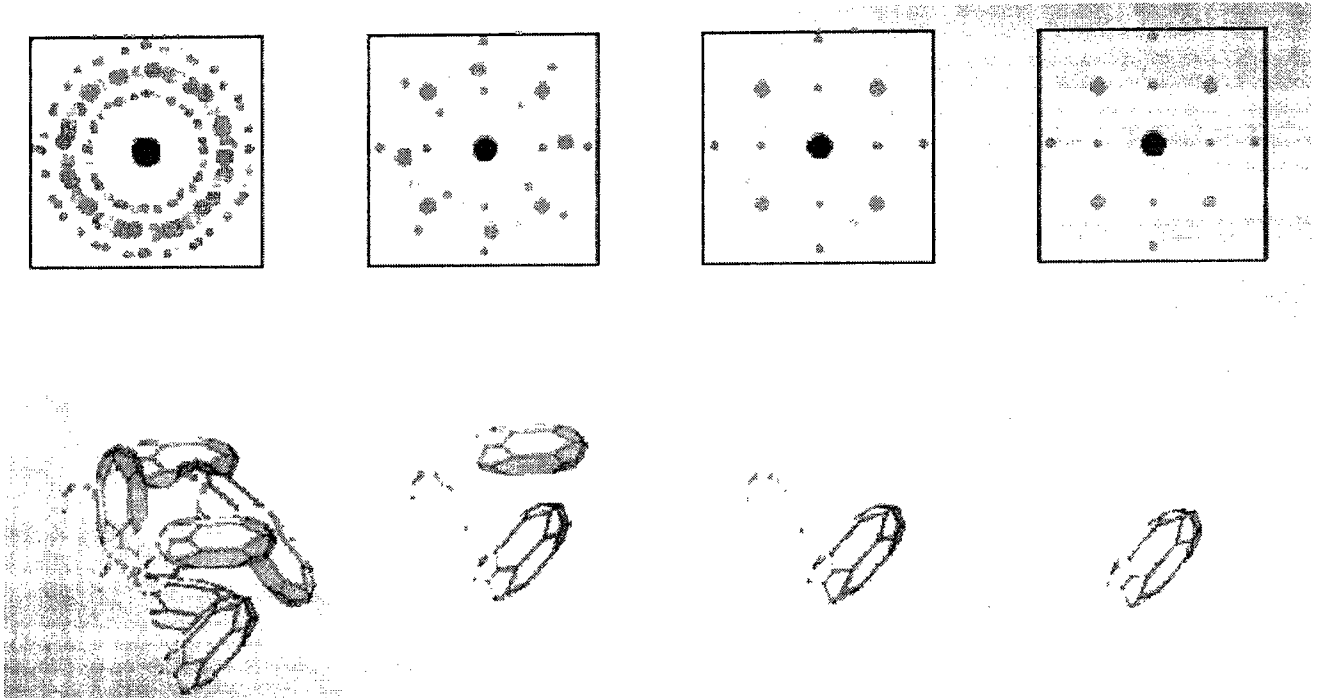
SAXS and WAXS



Scattering of materials



Polycrystalline sample

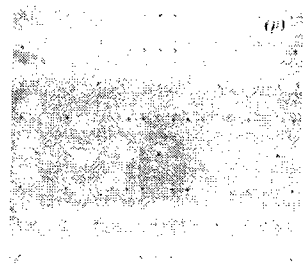


Examples of WAXS patterns

AMORPHOUS
SAMPLE



SINGLE CRYSTAL



POLYCRYSTALLINE
POWDER



efficient, but efficiency drops off as miscibility decreases. Such studies have shown that even with incompatible polymers, there is a limiting energy transfer efficiency, which suggests a gradual rather than a sharp boundary separation between the immiscible phases.

5.4 X-ray, Electron, and Neutron Scattering

Scattering methods already discussed are Raman (this chapter) and light scattering for molecular weight determinations (Chapter 2). A vast amount of information on polymer morphology and molecular dimensions can be obtained by scattering of other energy sources, particularly x-rays, electrons, and neutrons. Of the three, x-ray diffraction is most important.⁵³⁻⁵⁵ Indeed, it is possible with x-ray techniques to determine the spatial arrangements of all the atoms in such complex biopolymers as proteins.

X-rays are generated in cathode-ray tubes when high-energy electrons impinge on metal targets. When x-rays are focused on a polymer sample (in pellet or cylinder form), two types of scattering occur. If a sample is crystalline, the x-rays are scattered *coherently*; that is, there is no change in wavelength or phase between the incident and scattered rays. Coherent scattering is commonly referred to as x-ray *diffraction*. If the sample has a nonhomogeneous (semicrystalline) morphology, the scattering is *incoherent*; there is a change in both wavelength and phase. Incoherent scattering (also called *Compton scattering*) is referred to as *diffuse diffraction* or simply as scattering.

Coherent scattering is determined by *wide-angle* measurements and incoherent scattering by *small-angle* measurements, as shown in Figure 5.7. (The acronyms WAXS and SAXS are used to denote wide-angle and small-angle x-ray scattering, respectively.) The wide-angle diffraction pattern consists of a series of concentric rings on the x-ray plate superimposed on a diffuse background of incoherent scatter. A representative ring pattern is shown in Figure 5.7. As the degree of crystallinity increases, the rings become more sharply defined, and as the crystallites are oriented (as by drawing), the circles give way to a pattern of arcs and spots more nearly resembling diffraction patterns of low-molecular-weight crystalline compounds. Small-angle scatter patterns are very diffuse. For single crystal studies, the crystal is rotated at an angle perpendicular to the incident beam so that diffraction patterns at all possible angles are recorded.

Considerable insight into polymer morphology and structure may be gained from visual examination and mathematical interpretation of the pattern and intensity of scattered radiation, including degree of crystallinity, dimensions of crystalline domains, bond distances and angles, and type of conformation in the crystalline regions.

Electron diffraction is usually accomplished using a transmission electron microscope set in the diffraction rather than the imaging mode. The diffraction pattern is projected on the microscope screen. Polymer samples must be very thin—in the range of several hundred angstrom units. As with x-ray diffraction, information gathered by electron diffraction has to do with morphology—crystal dimensions, degree of crystallinity, and so on. The main advantages of electron diffraction are that (1) both diffraction and transmission measurements are possible with a given sample, (2) sample size requirements are very small, and (3) diffraction intensities and the number of reflections are much higher. A disadvantage is that electrons may cause free radical reactions (e.g., chain scission, crosslinking) in the sample.

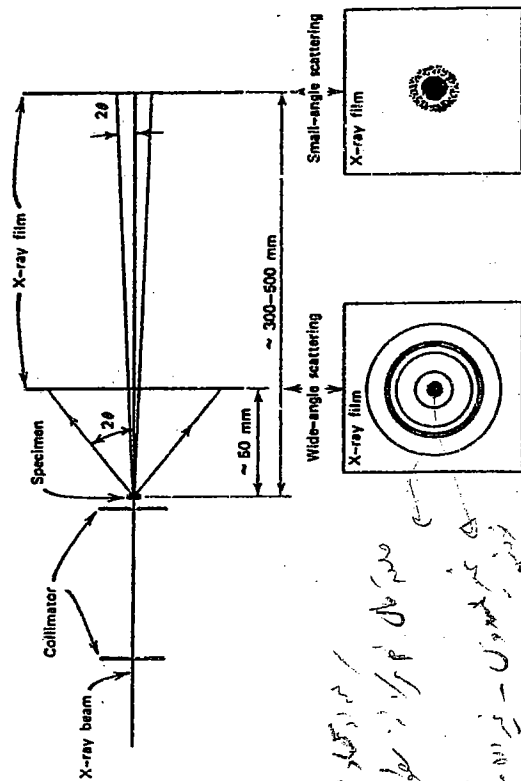


FIGURE 5.7. Wide-angle and small-angle x-ray diffraction techniques. [From E. A. Collins, J. Bares, and F. Billmeyer, *Experiments in Polymer Science*, Wiley-Interscience, copyright 1973. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.]

When the electron microscope is operated in the imaging mode (*transmission electron microscopy*), it is possible to resolve such morphological features as polymer single crystals with a resolution in the range of 2 to 5 Å at magnifications of 200,000 to 500,000.

Neutron scattering⁵⁶⁻⁵⁸ has the major disadvantages that a nuclear reactor is needed as a neutron source and sophisticated neutron counters are required. There are advantages to the method, however. It is the one scattering technique that provides much useful information from inelastic scattering, especially scattering by hydrogen atoms, where the scattering cross section is significantly higher than it is with other atoms. Thus, where elastic neutron scattering affords the same kind of information as x-ray and electron diffraction, inelastic neutron scattering may be used to study the movement of hydrogen atoms in the polymer. Neutrons are also more sensitive to observations of very-short-chain segments, for example, in studies of chain folding in crystalline lamellae (see Chapter 3, Figure 3.16). A further advantage to neutron scattering is that the sample can be in virtually any shape or form, solid or liquid (including solutions).

5.5 Characterization and Analysis of Polymer Surfaces

Surface analysis has assumed great importance in recent years, particularly in studies of catalysts, semiconductors, and other electronics devices. In the polymer field, coatings, polymer-catalyst and polymer-filler interfaces, surface oxidation, and surface morphology

52

1 - 6/15/55 AXR

COMP 60

57
H2002

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
84

01
10/1/15

proceedings

Single Crystal

24

Box 4.1 Single crystal X-ray diffraction

X-ray diffraction is the most widely used and least ambiguous method for the precise determination of the positions of atoms in molecules and solids. X-ray structure determinations play a much more prominent role in inorganic chemistry than in organic chemistry because inorganic molecules and solids are structurally more diverse. Thus structural inferences from spectroscopic data frequently suffice for organic molecules, but spectroscopy is less successful for the unambiguous characterization of new inorganic compounds. Additionally, the bonding in inorganic molecules is more varied than in organic molecules, so inorganic chemists depend on bond distance and bond angle information to infer the nature of bonds.

A typical X-ray diffractometer (Fig. 4B.1) consists of an X-ray source with a fixed wavelength, a mount for a single crystal of the compound being investigated, and an X-ray detector. The positions of the detector and the crystal, which is typically as small as 0.2 mm on a side, are controlled by a computer. For certain orientations of the crystal relative to the X-ray beam the intensity of the diffracted beam is measured when the detector is placed in the direction of this diffracted beam. Under computer control, the detector is scanned through each reflection while the intensities are recorded and stored. It is common to collect data on the intensities of over 1000 reflections, and to obtain more than 10 observed reflections for each structural parameter to be determined (positions of atoms and a range of locations associated with their thermal motion). A trial structure is chosen, either by means of a 'direct methods' program or by hints from the diffraction data together with a knowledge of physically reasonable arrangements of atoms. This structural model is refined by systematic shifts in the atom positions until satisfactory agreement between observed and calculated X-ray diffraction intensities is obtained.

The pictorial display of an X-ray structure often has the appearance of Fig. 4B.2. This type of computer-generated

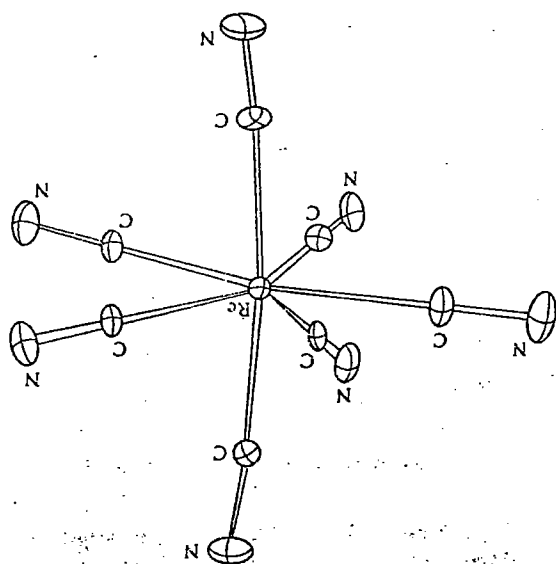


Fig. 4B.2 An ORTEP diagram of $[Re(CN)_2]^{+}$ in $K_4[Re(CN)_6] \cdot 2H_2O$.

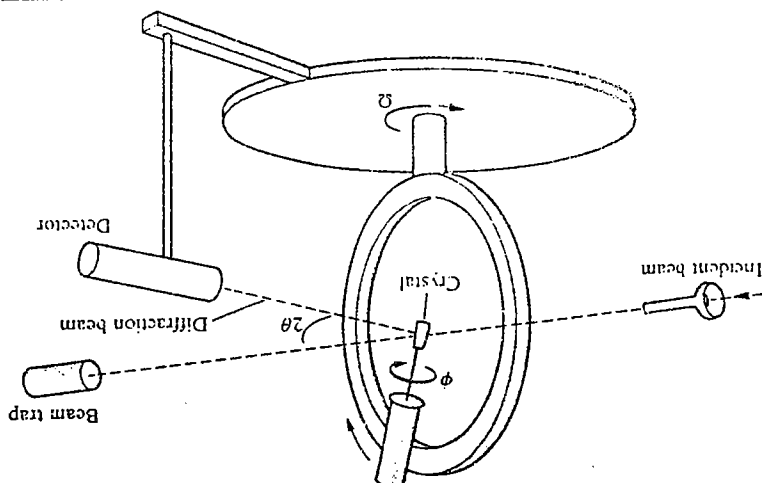


Fig. 4B.1 A schematic diagram of an X-ray diffractometer.

drawing is called an ORTEP diagram (an acronym for Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program). The ORTEP diagram depicts the bond distances and bond angles. In addition, the atoms are displayed as ellipsoids that indicate the amplitude of their thermal motion. Since the restoring force for bond angle bending is generally less than for bond stretching, the ellipsoids are generally elongated in directions perpendicular to the bonds, as clearly shown by the N atoms of the CN^- ligands in Fig. 4B.2.

[References: A. K. Cheetham, Chapter 2 in *Solid state chemistry techniques* (eds A. K. Cheetham and P. Day), Oxford University Press (1987); M. F. C. Ladd and R. A. Palmer, *Structure determination by X-ray crystallography*, Plenum, New York (1985); J. P. Glusker and K. N. Trueblood, *Crystal structure analysis: a primer*, Oxford University Press (1985).]

بر فردا سنگ کنگ

نمونه - سنگ

در سنگ : پس از خوردن دسم شکم به آمانه به در آید ، به گانه
نقشه دسم از دسم ، در دسم از دسم ، در دسم از دسم .

در سنگ : پس از خوردن دسم شکم به آمانه به در آید ، به گانه
نقشه دسم از دسم ، در دسم از دسم ، در دسم از دسم .

معروف از دسم : پس از خوردن دسم شکم به آمانه به در آید ، به گانه
نقشه دسم از دسم ، در دسم از دسم ، در دسم از دسم .

نمونه سنگ کامل : پس از خوردن دسم شکم به آمانه به در آید ، به گانه
نقشه دسم از دسم ، در دسم از دسم ، در دسم از دسم .

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

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

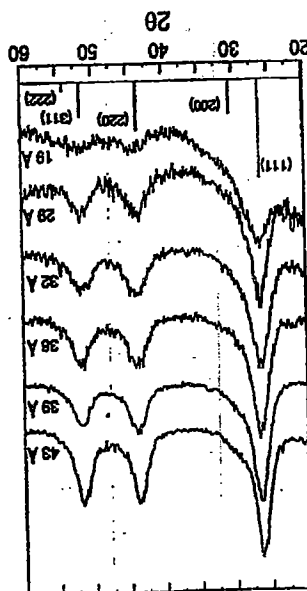
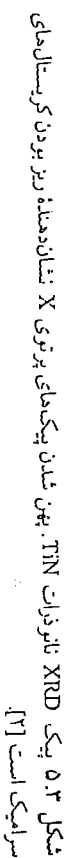


Fig. 8.1. Powder X-ray diffraction of a series of InP nanocrystal sizes. The stick spectrum gives the bulk reflections with relative intensities. [A.A. Guzelian, J.E.B. Katari, A.V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A.P. Alivisatos, R.H. Wolters, C.C. Arnold and J.R. Heath, *J. Phys. Chem.* 100,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



XPD روش دیگری است که برای آنالیز تککریستال‌ها و پلی‌کریستال‌ها با بافت ساختاری مشخص استفاده می‌شود. این روش که نیج خاصی از XPS است از پرتوی ایکس با طول‌موج و انرژی مشخص استفاده می‌کند. در اثر برخورد پرتو ایکس به جسم، الکترون‌ها از اتم‌ها جدا می‌شوند که با آنالیز انرژی سیتیکی آنها می‌توان مشخصات اتمی و شیمیایی جسم را تعیین کرد. از آنجا که فوتوالکترون تولید شده با اتم‌های اطراف خود تفرق و پراش دارد، بنابراین توزیع شدت انرژی آنها حالت دیفیسه‌ای اتمی جسم را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، اطلاعات کریستالوگرافی نمونه را می‌توان از اطلاعات XPD استخراج کرد. شایان ذکر است که عمق آنالیز در این روش در حد چند لایه اتمی است.

برای مایعیت شناسایی ساختار کریستالی سطحی مراد می‌توان از روش‌های LEED و RHEED استفاده کرد. برخلاف روش XRD که از اشعه ایکس استفاده می‌کند، در این تکنیک‌ها پرتوهای الکترونی به جسم تابیده می‌شوند. تحت این شرایط باید نمونه در خلأ باشد و عمق نفوذ نیز کم است. در روش LEED از الکترون‌های کم‌انرژی ($10-100\text{ eV}$) و در تکنیک RHEED از الکترون‌های پرتوانی ($5-50\text{ keV}$) استفاده می‌شود. در هر دو روش، تفرق در ردیف‌های انی سطحی اتفاق می‌افتد و اندازه و شکل شبکه‌های کریستالی آشکار می‌شود. البته تعیین موقعیت‌های انی در شبکه کریستالی کار ساده‌ای نیست و نیاز به تحلیل دقیق شدت پیک‌های تفرق دارد. به این

۲. روش‌های شناسایی و آنالیز

براش پیرتوهای ایکس و الکترون

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

ت زیر بیان می شود:

۱۰-۱۱-۱۲، دانه‌ها، که به‌علاوه B یعنی، نیک در نصف ارتفاع (FWHM) و K

نمونه پترو است. در شناسایی نانوذرات، اگر اندازه ذرات در محدوده دانه‌های کریستالی آنگاه روش XRD برای تخمین اندازه ذرات قابل استفاده است. برای تعیین تنش‌های ذرات نیز روش‌های مختلفی مانند آنالیز ویلیامسون^۳ و ریتفلد^۴ وجود دارند که برای محاسبه تنش‌های ذرات استفاده می‌شود. شکل ۵.۳ نمونه‌ای از پیگ‌های TiN را برای نانوذرات نیتريد تیتانيوم (TiN) تولیدی به روش رسوب‌گیری شیمیایی از فاز بخار می‌دهد. در این شکل اندیس صفحات کریستالی (hkl) بر روی هر پیک نشان داده شده است. از روی این صفات می‌توان شبکه کریستالی جسم را مشخص کرد. اگر $h + k + l = 0$

1. Sherrer
2. Full Width at Half Maximum
3. Williamson-Hall
4. Pseudo-Voigt

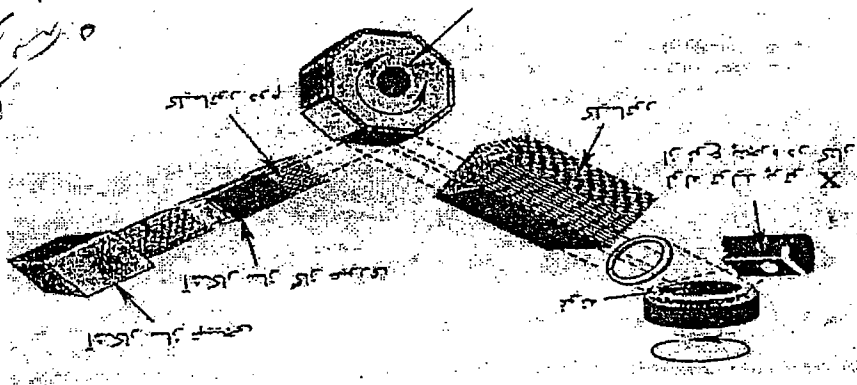
پلور فلوریت سلسلہ (NMF) پتیشیرین کا زبرد را در دستگاهی XRF دارد. این پلور می توان با صفحاتی

این (۱۱۱) صفحه‌های منظور برای چیست؟ استفاده یا کار اسقف یا قضایای قضایی سیاسی برای تیر می‌باشد؟

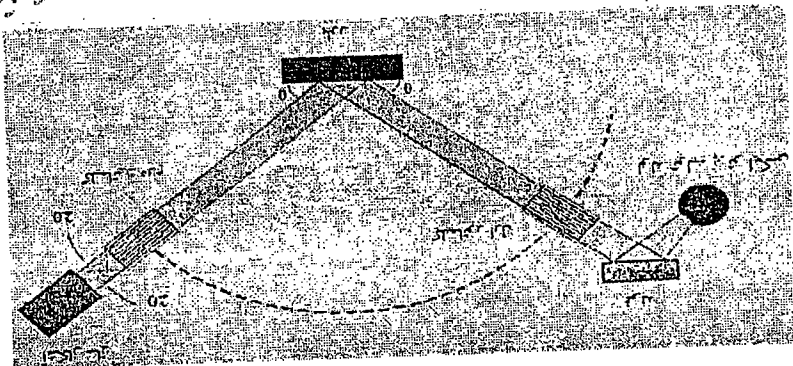
ایستگاههای در امتداد مسیر عبورهای سبزیجات است. برای خرید و فروش می‌توانید به این ایستگاه‌ها مراجعه کنید.

چهارم سوار می کنند و بدین ترتیب با چرخاندن مشهور بلور مورد نظر به راحتی در برابر کسی قرار

ۛۛۛۛۛۛۛ

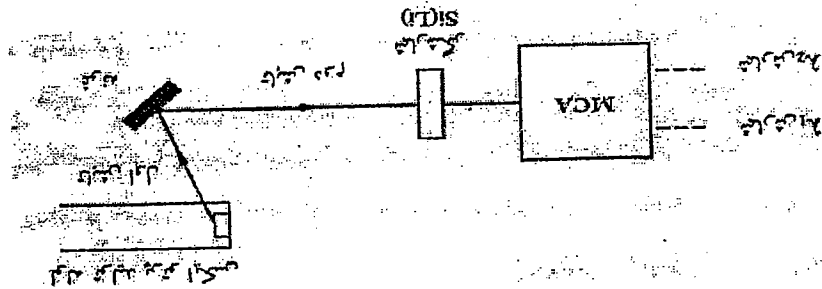


«کسب» آفریننده برای جان پیر و مجرب مبتدیان دارای XRF دستگاه دستی ۳-جانبه ای شکل



شماره ۱ - نمایش دستگاه فلورسانس پروتئین (XRF) در تصویر

شکل ۴- سنسایش دستگاه فلورسانس پرتو X (XRF) از نوع شبکه‌ای انرژی (EDS)



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

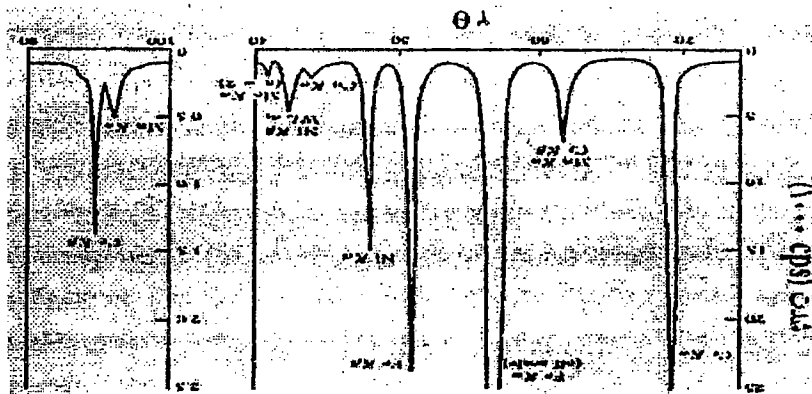
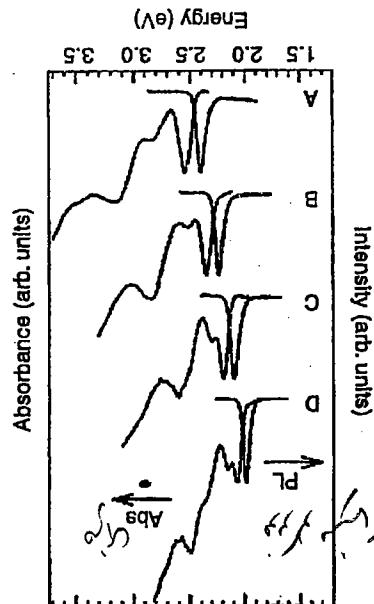


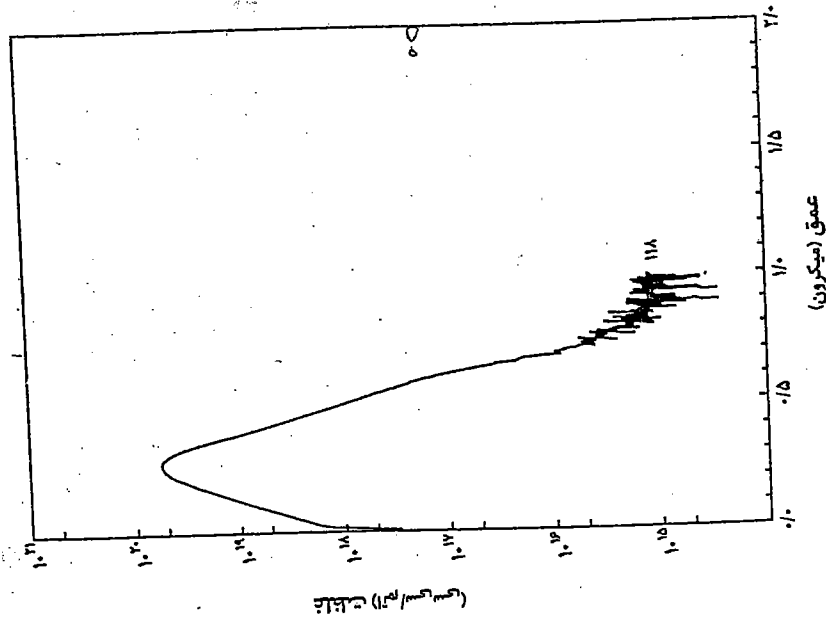
Fig. 8.11. 10-K optical absorption and photoluminescence spectra of optically thin and clear, close-packed nanocrystals of CdSe of (A) 30.3, (B) 39.4, (C) 48.0, and (D) 62.1 Å in diameter. [C.R. Kagan, C.B. Murray, and M.G. Bawendi, *Phys. Rev. B* 54, 8633 (1996).]



Handwritten notes in Persian and English:

- Handwritten Persian text: "در اندازه ۶۲.۱ نانومتر، فلورسانس پرتو ایکس مشاهده می‌شود" (In 62.1 nm size, X-ray fluorescence is observed).
- Handwritten English text: "CdSe" and "30.3 nm", "39.4 nm", "48.0 nm", "62.1 nm".
- Handwritten Persian text: "فلورسانس پرتو ایکس" (X-ray fluorescence).

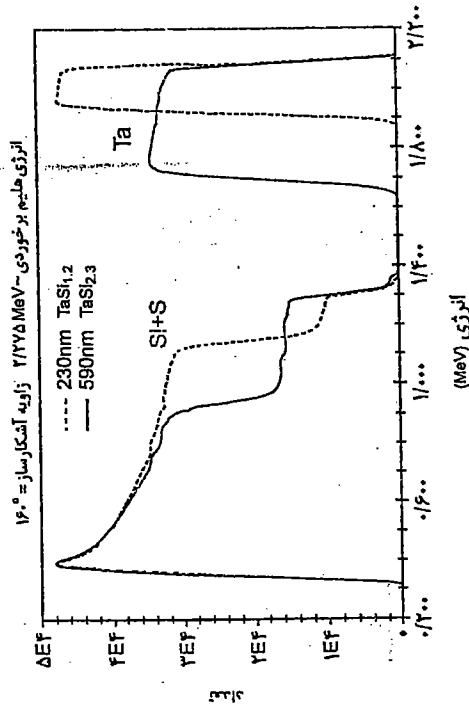
شکل ۱۱.۳ تکنیک‌های نوترونی



شکل ۹.۳ توزیع عنصر بر در سطح نمونه سیلیسی که توسط تکنیک SIMS مشخص شده است [۱]

شتاب‌دهنده‌های پرتوزی نوترونی به جدی زیاد است که امکان نفوذ تا اعماق اجسام را به دست می‌دهد. تحت این شرایط می‌توان آنالیز حجمی قطعات بسیار بزرگ را با دقت زیاد انجام داد. روش آنالیز توسط پرتوهای نوترونی مشابه تکنیک تفرق اشعه ایکس است یعنی پرتو نوترونی تابیده شده به جسم در برخورد با صفحات کریستالی پراکنده می‌شوند تا طیف تفرق حاصل شود. در اینجا باید توجه داشت که در XRD تفرق توسط برخورد پرتو با الکترون‌ها اتفاق می‌افتد در صورتی که تفرق نوترونی توسط هسته اتم‌ها ایجاد می‌شود. بنابراین دقت تشخیص برای عناصر سبک مانند اکسیژن در نیمه‌های اکسیدی یا ابرهای YB_۲Cu_۲O_{۷-x} به مراتب بهتر از XRD است. از جمله کاربردهای دیگر تکنیک تفرق نوترونی، مطالعه فیلم‌های نازک مغناطیسی است. با آنالیز نوترونی ساختار مغناطیسی‌های نادر خاکی که به صورت فیلم یا لایه‌های نازک چندتایی هستند می‌توان به نظم مغناطیسی و دلا ساختار

شکل ۱۰.۳ طیف‌سنجی جرمی



شکل ۸.۳ طیف‌های RBS فیلم‌های TaSi_x در ضخامت و نسبت‌های مختلف [۱] Si/Ta

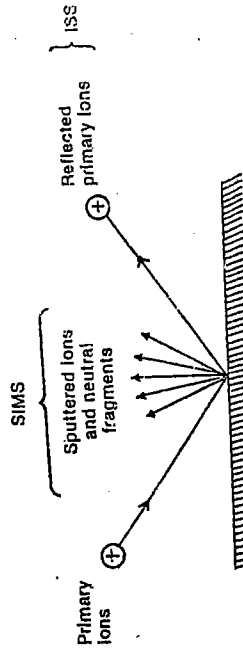
SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) is capable of detecting an extremely low concentration in a solid, far exceeding any known analytical techniques.⁵⁷ In SIMS, a source of ions bombards the surface and sputters neutral atoms, for the most part, but also positive and negative ions from the outermost surface layer. Once in the gas phase, the ions are mass-analyzed in order to identify the species present as well as determine their abundance. SIMS can be further distinct as "static" and "dynamic" SIMS. Static SIMS requires that data be collected before the surface is appreciably modified by ion bombardment, and is well suited to surface analysis. Dynamic SIMS is operated with high sputtering rates, and thus enables depth profiling.

Table 8.1 summarizes the chemical characterization methods of electron spectroscopy and ionic spectrometry discussed above, and the

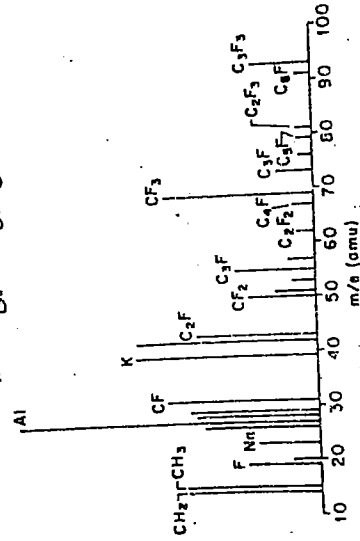
Table 8.1. Summary of some chemical characterization techniques.

Method	Element Sensitivity	Detection Limit (at %)	Lateral Resolution	Effective Probe Depth
SEM/EDS	Na-U	~0.1	~1 μm	~1 μm
AES	Li-U	~0.1 - 1	50 nm	~1.5 nm
XPS	Li-U	~0.1 - 1	~100 μm	~1.5 nm
RBS	He-U	~1	1 mm	~20 nm
SIMS	H-U	~10 ⁻⁴ %	~1 μm	1.5 nm



شکل ۱۲-۵ نمایش به ترتیب سطح بیرون کننده و پخش کننده الاستیک یون نوع اول بعنوان اساس طیفسنجی جرمی یون - نوع دوم (SIMS) و طیفسنجی پخش یون (ISS)

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



۱۳-۵ طیفسنجی جرمی یون - نوع دوم و طیف یون مثبت مربوط به آلودگی سطحی پلی تترافلورون - و اتیلان (^{20}Ne) بعنوان گاز بیرون کننده استفاده می شود.

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

پخش

طیفهای ISS و SIMS با تابش یک سطح با یونهای گازی بی اثر (به نام یونهای نوع اول) به دست می آیند. همان طوری که در شکل ۱۲-۵ نشان داده شده است، دو پدیده اتفاق می افتد. یونهای نوع اول در یک فرآیند پخش الاستیک منعکس می شوند که انرژی یونهای پخش شده با اتمهایی که باعث پخش شدن می شوند، بستگی دارد. تشخیص و شناسایی و اندازه گیری انرژی جنبشی یونهای پخش شده اساس ISS می باشد. افزون بر آن، یونهای نوع اول به داخل سطح نفوذ کرده و اجزای اتمی و مولکولی را که ممکن است مشابه باشند بیرون می اندازد. این پدیده همان اسپورترینگ سطح می باشد. تشخیص و اندازه گیری جرم یونهای اسپورتر شده، اساس SIMS است.

SPIN

اجزای اسپورتر شده در صورت خنثی هستند، ولی مولکول یونهای منفی و مثبت کافی که تشکیل شده اند با یک درجه تفکیک متوسط متمرکز و اندازه گیری می شوند.

SPIN

طیف SIMS در حجم در مقابله شده بوده بنابراین شبیه یک طیف جرمی معمولی است. چون SIMS متأثر از اثرهای مختلف است، اندازه گیریهای کمی با این روش امکان پذیر نیست.

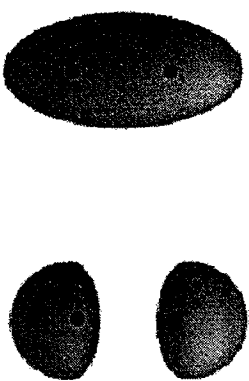
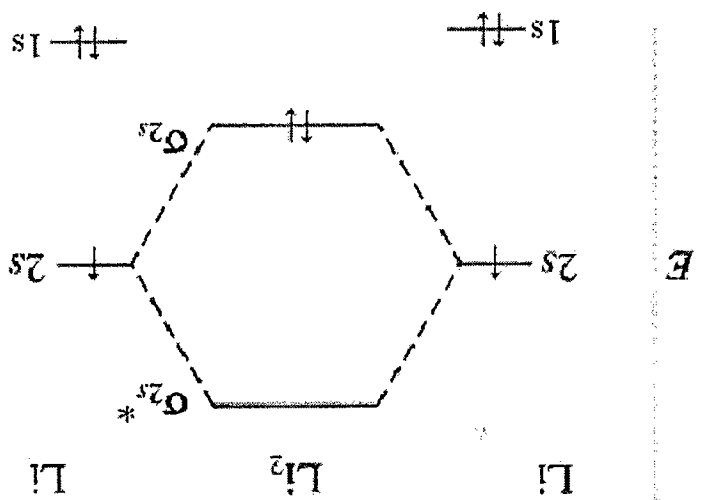
SPIN

برخلاف SIMS خیلی حساس است. برای مثال شکل ۱۳-۵ طیف یون مثبت SIMS پلی تترافلورون و اتیلان را نشان می دهد که به روشنی آلودگی با سدیم، آلومینیوم، پتاسیم و هیدروکربنهای اشباع شده را افزون بر الکتری جزیه جز شدن (شکسته شدن به اجزای کوچکتر) پلیم نشان می دهد. (اسیاس محلی)

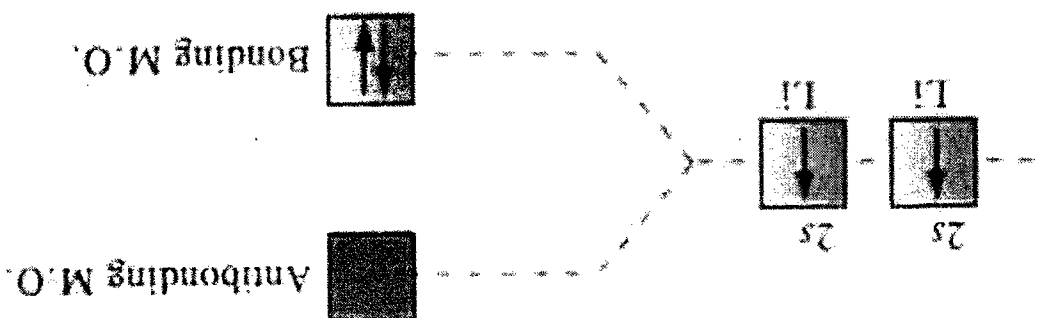
اسیاس Sandblasting / بافت زدن
بافت زدن پلیمراک کردن

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

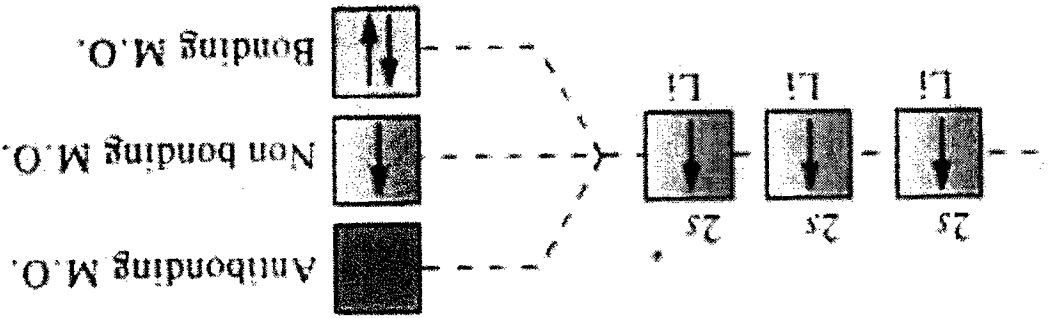
در زمینه بررسی سازه پلیمری، تکنیک مدولاسیون در ریزهنگار موی در پی بافتگر متوسط اندازه گیری می شود.



Molecular shapes

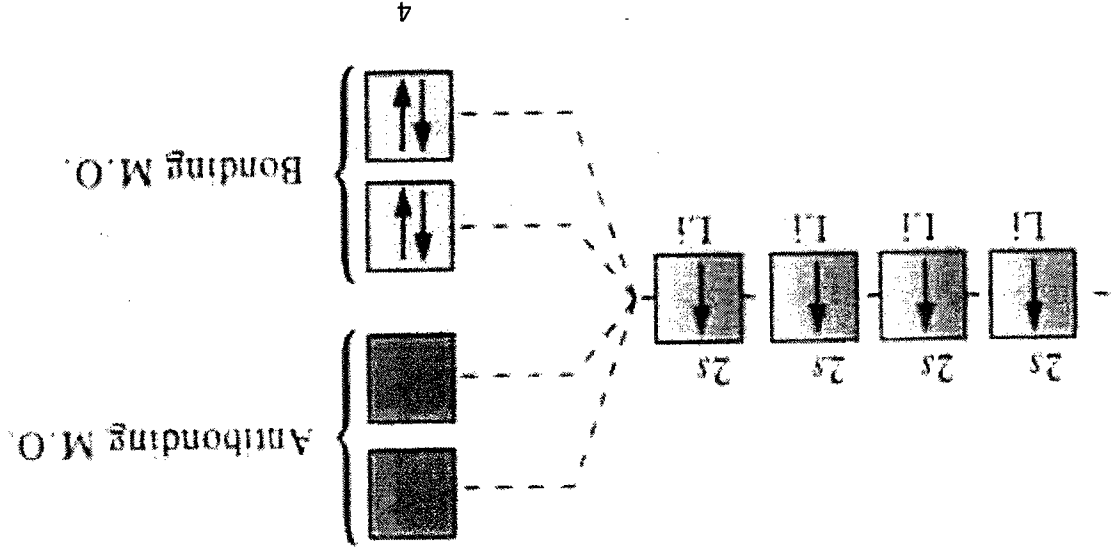


Li_2 Molecule



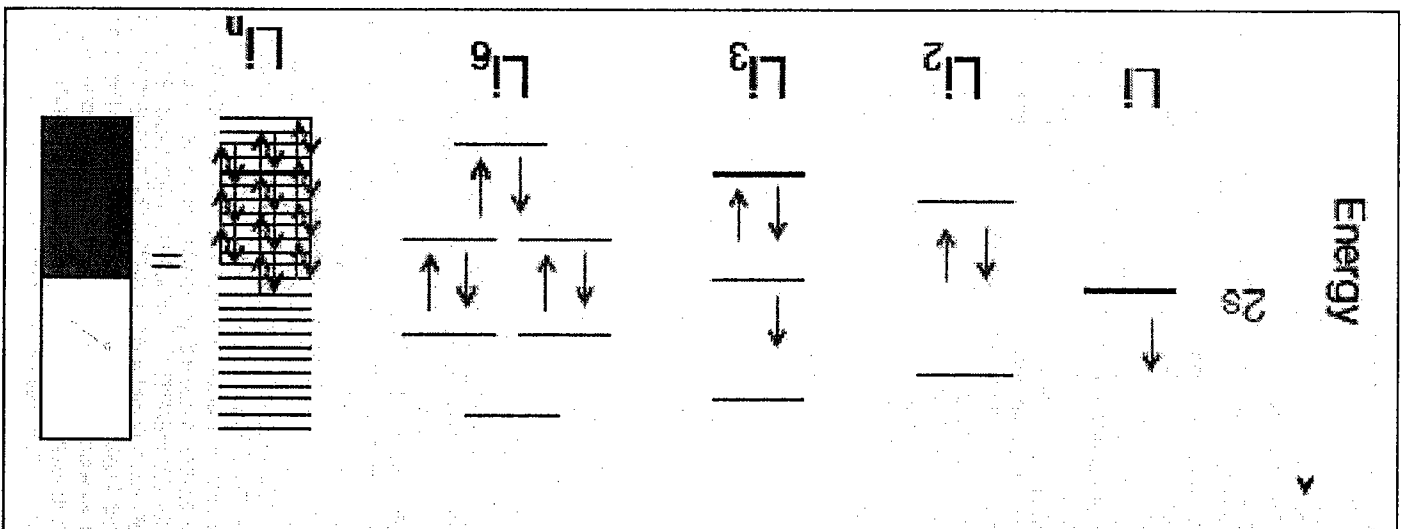
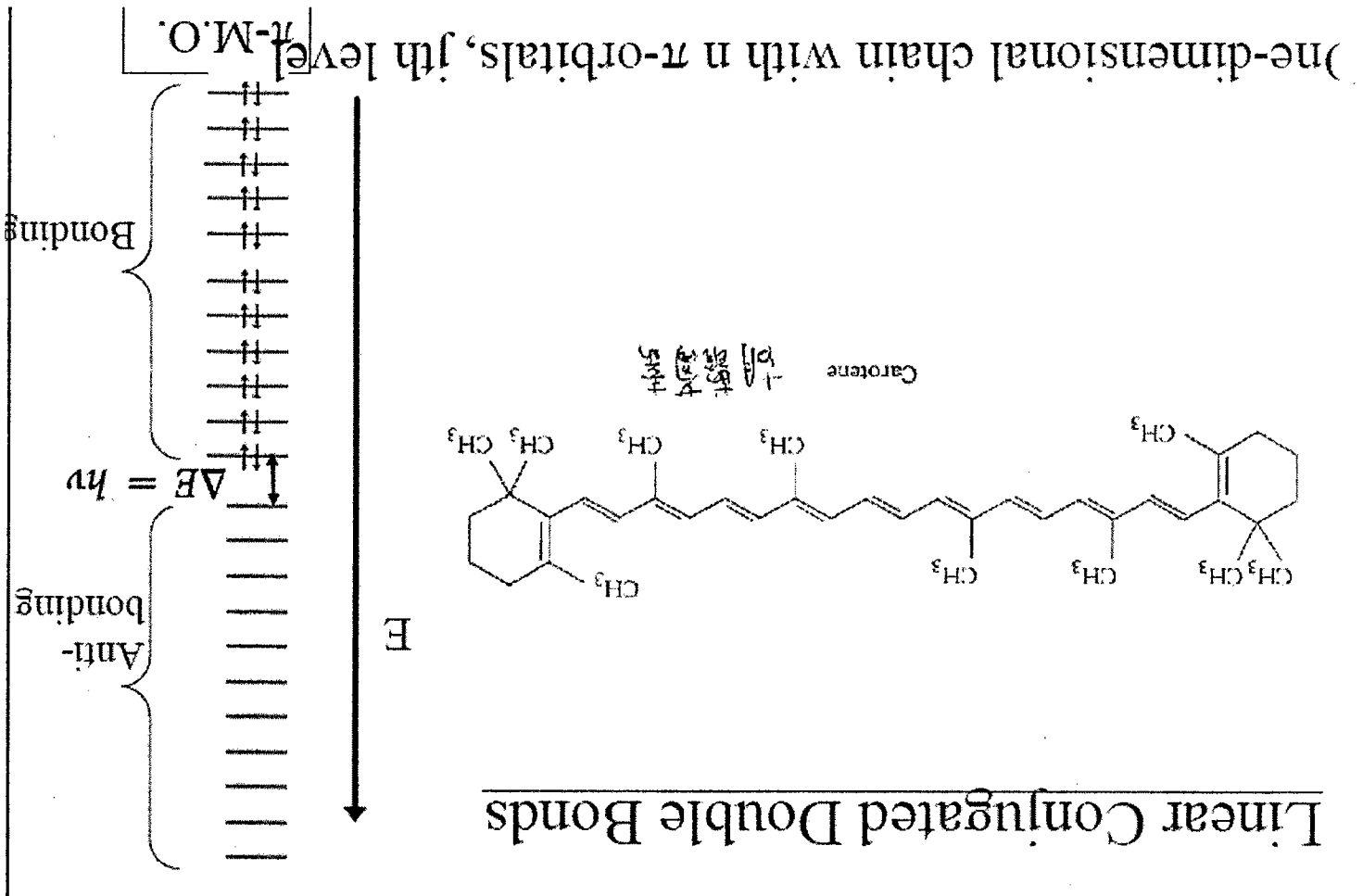
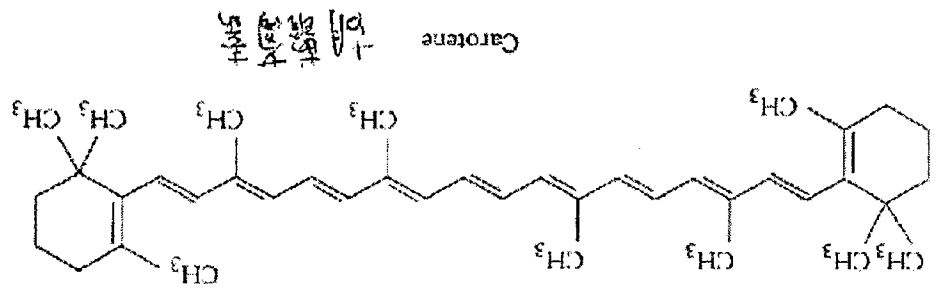
Li_2 Molecule

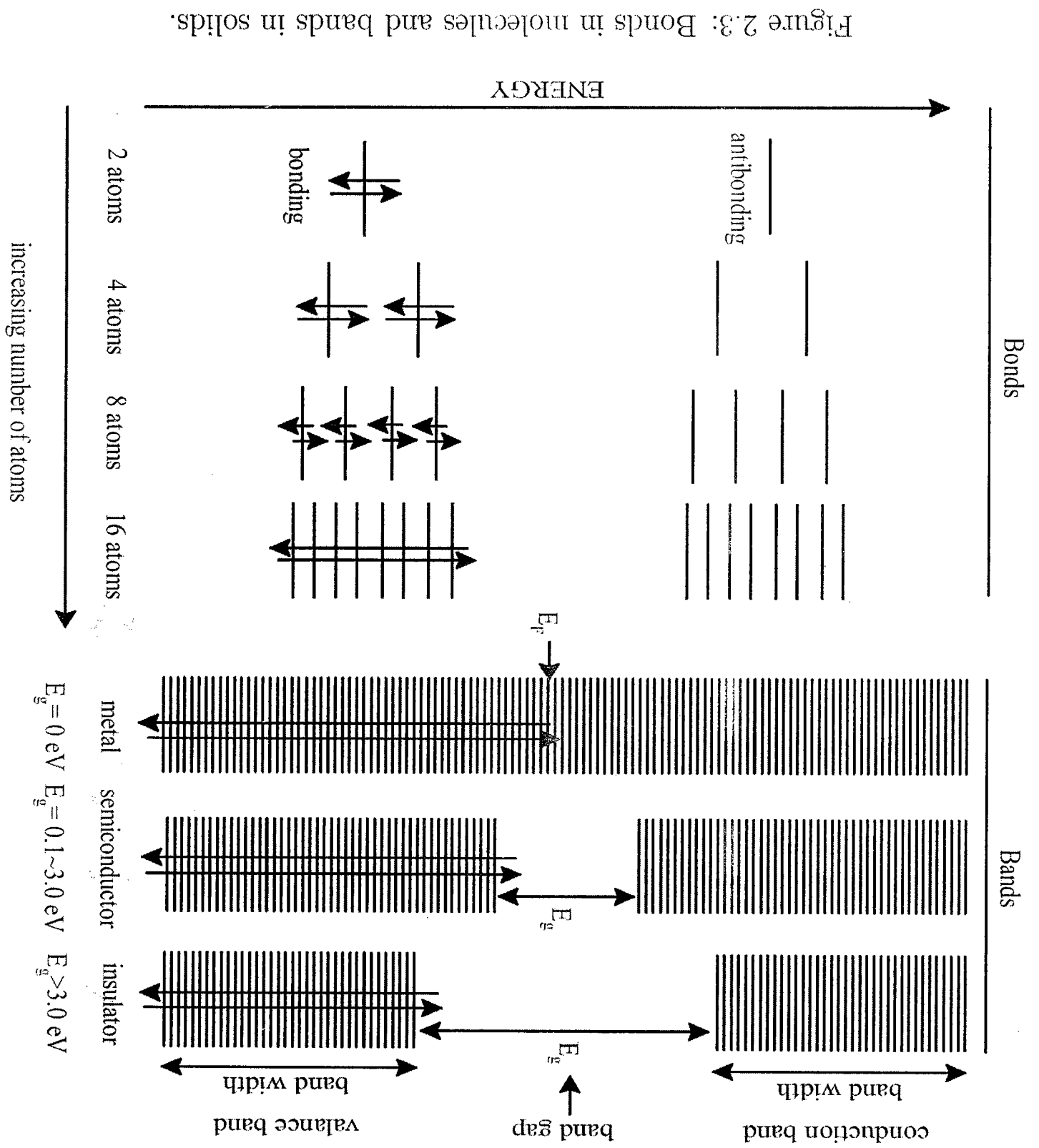
« 55 L1, 21 455



Li_2 Molecule

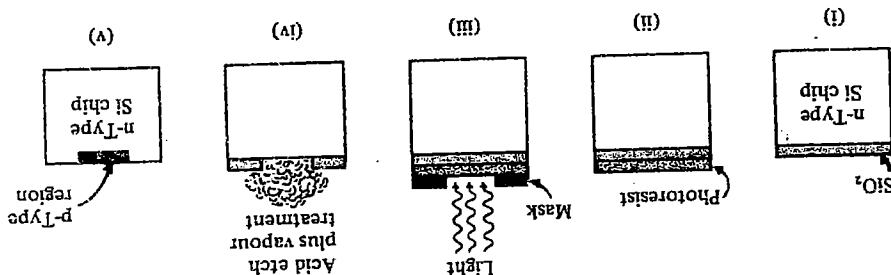
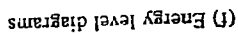
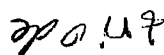
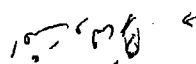
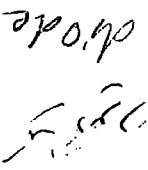
Linear Conjugated Double Bonds



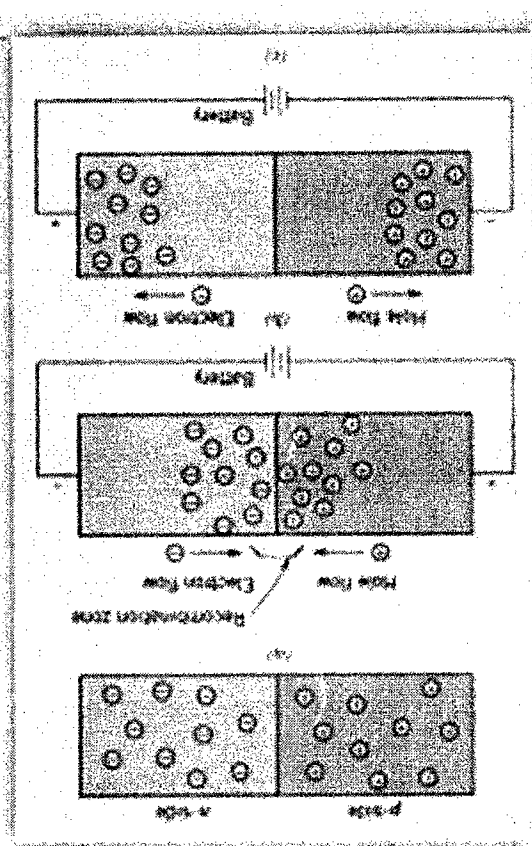


Ch. 9

၁၄. ကိုရီးယား



- در بائس معکوس از دیود فقط جریان ضعیف اشباع معکوس عبور می کند.
- این جریان در درجه حرارت معین ثابت است و بستگی به ولتاژ معکوس ندارد بلکه فقط به درجه حرارت بستگی دارد.
- جریان ضعیفی را ایجاد می نمایند که به آن جریان اشباع معکوس یا نشتی گفته می شود.
- در بائس معکوس به دلیل انرژی حرارتی تعداد کم حاملهای ایجاد شده در دو کرستال P و N از محل اتصال عبور می کنند.
- بائس کردن اتصال P-N به صورت مستقیم و معکوس انجام می گیرد.
- هر گاه به اتصال P-N ولتاژی اعمال کنیم آن را بائس نموده ایم.



بائس معکوس

بائس مستقیم

و نحوه عملکرد آن در حضور میدان الکتریکی در بائس مستقیم و معکوس P-N

اتصال P-N یستایی

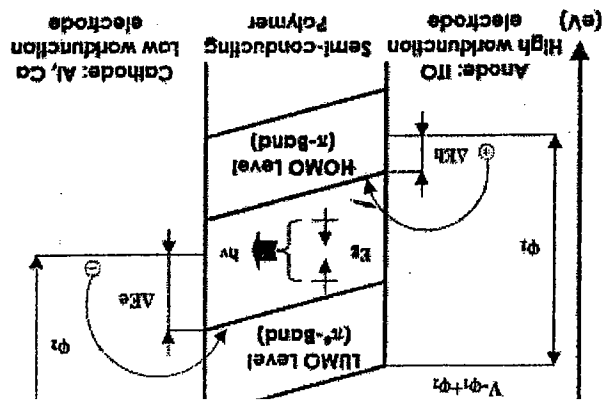


Fig. 9. Band diagram of a single-layer PLED.

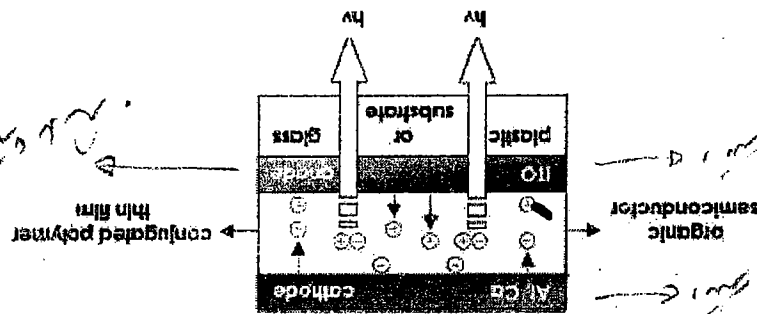


Fig. 8. Schematic structure of a single-layer polymer high-emitting diode (PLED).

In the simplest version PLED consists of a single layer of an electroluminescent polymer and two electrodes. Several excellent review papers [110-114].

electroluminescence =
is a light emission
from a polymer

Indium-tin oxide (ITO) is used

is a polymer

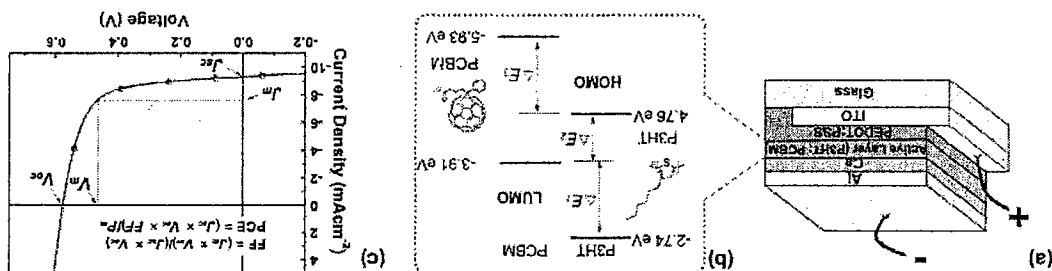


FIGURE 1. (a) Schematic diagram of PSC devices; (b) electronic energy levels of P3HT⁷ and PCBM;⁶ (c) typical J - V curve of the PSC devices indicating the meaning of J_{sc} , V_{oc} , FF, and PCE.

of the PSCs has increased quickly to over 8% recently.² But the efficiency still needs to be improved for the demand of commercialization. Therefore, present studies of the PSCs are mainly focused on increasing PCE of the devices, and the key point to increase the PCE is the design and synthesis of high-efficiency conjugated polymer donor³⁻⁵ and fullerene derivative⁶ photovoltaic materials.

PSCs are commonly composed of a blend layer (active layer) of a conjugated polymer (such as P3HT) donor and a fullerene derivative (such as PCBM) acceptor sandwiched between a PEDOT/PSS-modified ITO positive electrode and a low work function metal negative electrode, as shown in Figure 1a. Figure 1b displays electronic energy levels of the most representative donor poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and the most important acceptor [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) in the active layer. When a light irradiates the photoactive layer through the ITO electrode, the conjugated polymer will absorb photons with wavelength in its absorption band to produce excitons (bound electron-hole pairs). The excitons will diffuse toward the donor/acceptor (D/A) interface where the electrons of the excitons will transfer from the LUMO of the donor to the LUMO of the acceptor, so that the charge separation is realized. In the meantime, the acceptor PCBM can also absorb photons to produce excitons, and the holes of the excitons can transfer from the HOMO of PCBM to the HOMO of the donor at the D/A interface to realize the charge separation. The driving force for the exciton dissociation is the energy level offset of LUMO (ΔE_1 in Figure 1b) and HOMO (ΔE_2) between the donor and acceptor materials to overcome the binding energy of the excitons. The separated electrons and holes will transport along PCBM and conjugated polymer interpenetrating network toward the metal cathode and ITO anode, respectively, and be collected by the electrodes to form photocurrent and photovoltage.

Figure 1c shows a typical current density (J)-voltage (V) curve of a PSC device based on P3HT/PCBM under the

- (1) Broad and strong absorption band in visible and near-infrared region to match the solar spectrum for increasing J_{sc} , that is, we need smaller E_g .
- (2) Suitable LUMO and HOMO energy levels not only for facilitating the exciton dissociation at the donor/acceptor interface but also for getting higher V_{oc} of the PSC devices. This means that we need ΔE_1 and ΔE_2 large enough for efficient exciton dissociation and also small enough to get large ΔE_2 for high V_{oc} .
- (3) High charge carrier mobility (high hole mobility for the donors and high electron mobility for the acceptors) to enhance the charge transport efficiency (to increase J_0) and to increase FF of the devices.
- (4) High solubility for solution processing in fabrication of the bulk heterojunction PSCs.
- (5) Optimal morphology and nanoscaled phase separation of the interpenetrating network of the donor/acceptor blend active layer, which influence the J_{sc} , V_{oc} and FF of the PSCs significantly.

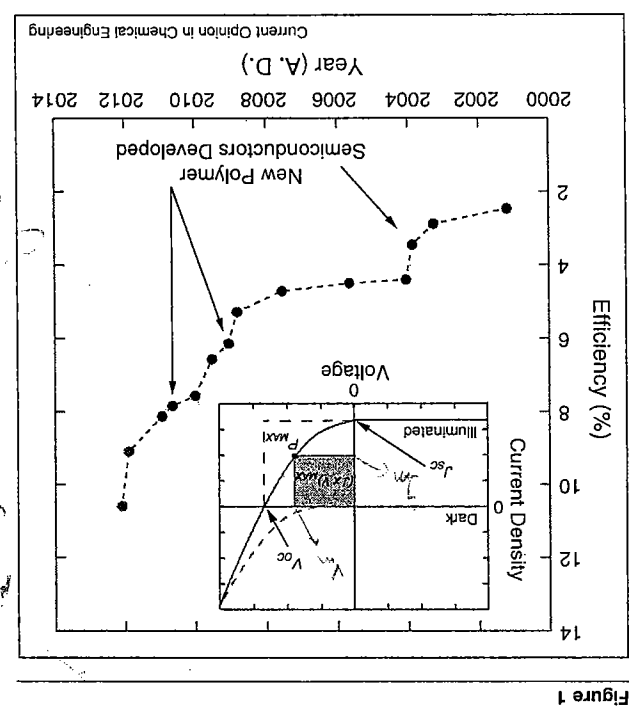


Figure 1

Record laboratory-scale device power conversion efficiencies (PCEs) for polymer-based photovoltaic devices throughout the course of time. Generally, the rapid increases in device performance occur due to the development of novel polymer semiconductors, as noted by the arrows in the figure. However, it must be stressed that improvements in device processing and device geometries also lead to more efficient devices. For instance, the red data points in the plot correspond to improved device efficiencies that occurred due to including known polymer semiconductors in tandem polymer solar cells (see Figure 2b and c). The black dots are for single junction devices only. These data are compiled from the National Renewable Energy Laboratory (NREL). The dashed line is a guide to the eye. The inset of the figure shows a representative photovoltaic device response in the dark (red, dashed line) and in the light (blue, solid line). The parameters used to calculate the solar cell PCE value, as described by Eqn (1), are marked on this plot.

energy level or bringing the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) energy level of the polymer closer to the vacuum energy level, relative to larger bandgap semiconducting polymers (e.g. P3HT) [28]. Note that the design of the bandgap also must include careful consideration as to the level of the HOMO and LUMO energy levels of the electron-donating polymer relative to the HOMO and LUMO energy levels of the electron-accepting material to be used (e.g. a fullerene derivative). Specifically, the hole-transporting macromolecule must be designed such that there is a large enough offset of the donor and acceptor LUMO energy levels so that a large driving force for electron transfer (i.e. >0.3 eV) between the polymer and electron-acceptor exists. This must be balanced against the idea that the open-circuit voltage of the polymer-based solar cell generally is thought to be controlled by the difference between the LUMO energy

Because the power conversion efficiency can be expressed as the product of three parameters (Eqn (1)), materials' design and optimization can occur in a straightforward manner [11,12].

$$PCE = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_0} \quad (1)$$

Here, the short-circuit current density (J_{sc}) is the extracted photocurrent at no applied voltage divided by the active area of the device, the open-circuit voltage (V_{oc}) is the external bias required to create an equal current opposite the photocurrent in the device, and P_0 is the specific power of the incident radiation (inset of Figure 1). The fill factor (FF) of the solar cell is the ratio of the maximum power point (P_{max}) of the device to the product of J_{sc} and V_{oc} . While many factors influence the ultimate performance of OPV devices, the PCE values for OPV devices increase rapidly upon the development of a new semiconducting material and only modest efficiency increases occur during device optimization for a unique material set (Figure 1) (National Renewable Energy Laboratory (NREL) Website. http://www.nrel.gov/npv/images/efficiency_chart.jpg). However, much solid work is required to understand fully the multitude of other parameters (e.g. polymer crystallinity [13], active layer nanostructure and device architecture [14–18], interfacial effects [19,20]) during device optimization (see red data points in Figure 1), and other excellent reviews highlight the fabrication strategies and characterization techniques outlined in these efforts [21–22]. As such, we will focus on the development of new functional macromolecules, and the design considerations that have led to the latest rapid spikes in OPV device performance.

Many of the major strides (through 2008 in Figure 1) in active layer morphological control in the commonly-used polymer-fullerene bulk heterojunction systems have revolved around the oft-used polymer, poly(3-hexylthiophene) (P3HT), the chemical structure of P3HT is inset into Figure 2 [23,24]. However, there was a clear recognition in the community that without a move away from simple polythiophenes, OPV device efficiencies will remain relatively low because the bandgaps of most polythiophenes are relatively large ($E_g \approx 1.9$ eV); therefore, a sizeable window of available solar energy is wasted, limiting the PCE values of the devices (Figure 2a) [25]. In order to absorb more of the emitted solar photons and to bring the bandgap energy closer to the theoretically optimal value of ~1.5 eV in polymer-fullerene bulk heterojunctions [26], many groups have synthesized novel hole-transporting polymers for utilization in OPV devices [27]. Because of the synthetic flexibility afforded by organic electronic molecules, this occurs either by moving the Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) energy level of the polymer farther from the vacuum

industry pays more attention to the cost rather than the durability of the solar cell device, a shelf lifetime of several years as well as a reasonably long operation lifetime are requested to compete with Si-based solar cells. The air instability of solar cell devices is mainly caused by polymer degradation in air, oxidation on low work function electrode, and the degradation of the morphology of the photoactive layer.

For a conjugated polymer to achieve such a long lasting lifetime, it should have intrinsic stability towards oxygen oxidation which requires the HOMO energy level below the air oxidation threshold (ca. -5.27 eV) (de Leeuw et al., 1997). Device engineering can also provide the extrinsic stability by sophisticated protection of the conjugated polymer from air and humidity.

2.6 Desired HOMO/LUMO energy level

The Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) of the polymer should be carefully tuned for several considerations. First of all, the HOMO energy level of a material, which describes the accessibility of the material molecule to be oxidized, reflects the air stability of the material. The oxidation threshold of air is -5.2 eV ~ -5.3 eV against vacuum level. Therefore, the HOMO level cannot be more positive than this value to provide the air stability to the polymer. Secondly, the maximum open circuit voltage (V_{oc}) is correlated to the difference between the LUMO energy level of PCBM and the polymer's HOMO energy level based on experimental evidence (Brabec et al., 2001; Scharber et al., 2006). Therefore, in order to achieve high V_{oc} in the device, HOMO level should be reasonably low.

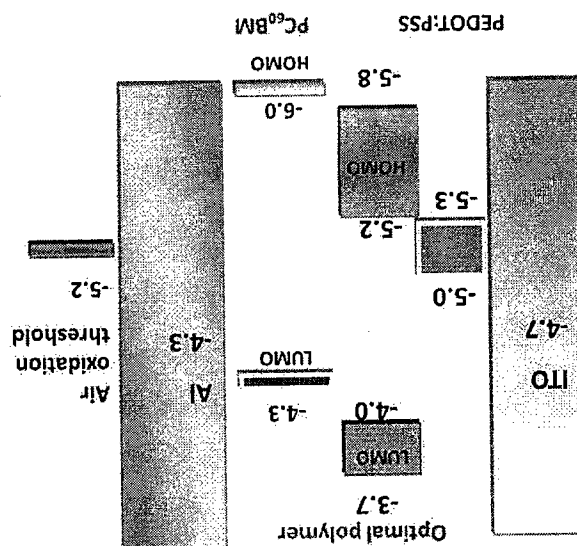


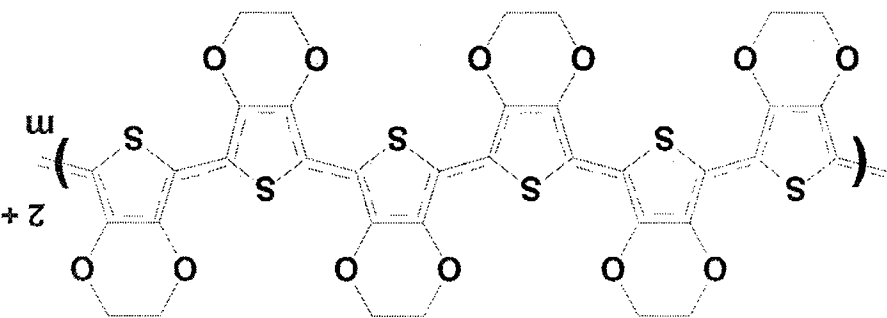
Fig. 2. Optimal HOMO/LUMO energy level of optical polymer used in BHJ solar cell with PC₆₀BM as acceptor (Blouin et al., 2008)

To ensure efficient electron transfer from the polymer donor to the PCBM acceptor in the BHJ blend, the LUMO energy level of the polymer material must be positioned above the LUMO energy level of the acceptor by at least 0.2-0.3 eV. Based on these factors, as shown in Fig. 2, the ideal polymer HOMO level should range from -5.2 eV to -5.8 eV against vacuum

$5n+2$

 $\xrightarrow[\text{Polystyrene-sulfonic acid}]{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8}$

- Dark blue dispersion
- Solids content about 1.3% [or higher]
- 5-mer to 15-mer PEDOT segments
- Hole doped, approx 1 hole per 3 monomer units



PEDOT Products:

- BAYTRON® M Monomer (EDOT, 3,4-ethylenedioxythiophene)
- BAYTRON® C "Catalyst" (Oxidant, Iron(III) toluenesulfonate in various alcohols)
- BAYTRON® P* Aqueous dispersions of PEDOT:PSS Polymer (various grades)
- ☐ No branching in 3- or 4- position possible
- ☐ Linear polymer structure
- ☐ Stabilization of the positive charge in the polymer chain by electron-donating substituents
- ☐ High transmission compared to polypyrrole and polyaniline
- ☐ High stability of conductivity
- ☐ Processable aqueous dispersions accessible
- ☐ Safe-handling

protonates and deprotonates the base (-NH-) sites in PANI causes switching of PANI between oxidation states [32].

This means that there is a pH dependence of the oxidation states of PANI. When the pH of the

polymerisation reaction is greater than four PANI becomes non-electroactive. The loss of its electroactivity is due to the failure of the formation of the ES salt [32]. PANI is a mixed oxidation state polymer, ranging from the most reduced leucoemeraldine form which is yellow in colour, to the half oxidized emeraldine which is green, and the violet fully oxidized pernigraniline[33] as illustrated in Fig. 8. The electrochemical switching of polyaniline between oxidation states can be readily monitored by cyclic voltammetry as illustrated in Fig. 8. The voltammogram shows the trend of structural switching of PANI with pH and redox potentials. Furthermore the UV-visible spectrum of polyaniline is sensitive to oxidation state and transitions between oxidation states and is accompanied by visible optical colour change [32]. Hence, absorbance parameters of the polymer can be used to calculate the electronic band gap of the various PANI structures. The absorbance characteristics are also linked to the signature transitions which take place during the switching between oxidation states of PANI. When quantifying the band gap of the different oxidation states with UV-visible data, the electronic band structures are linked to one of the oxidation states of PANI[34]. The PANI in the ES form exhibits three characteristic bands, one at 330 nm attributed to π - π^* band, and two bands at 430 and 800 nm in visible region which are due to π -polaron band and polaron- π^* band transitions[35] as illustrated in Fig. 9.

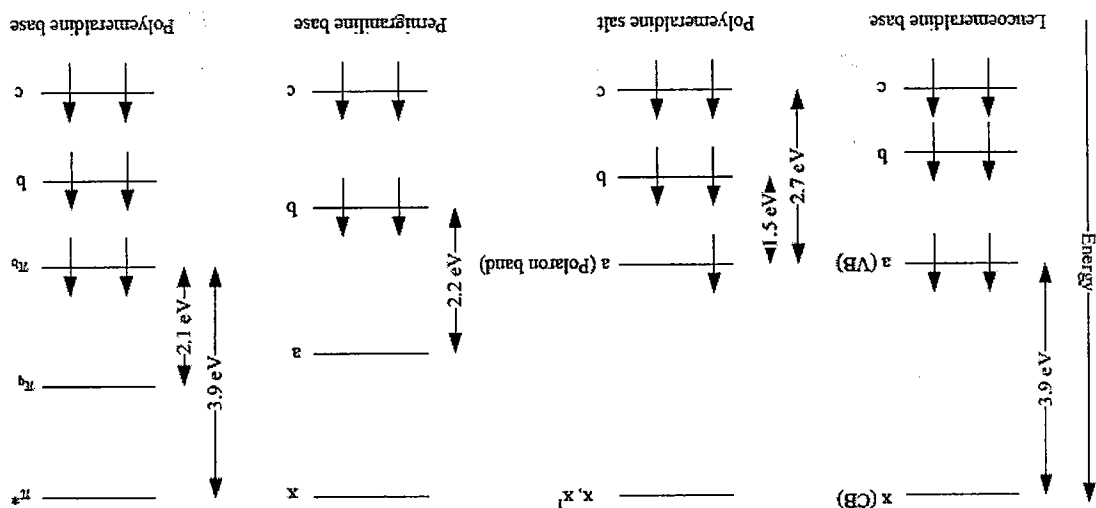
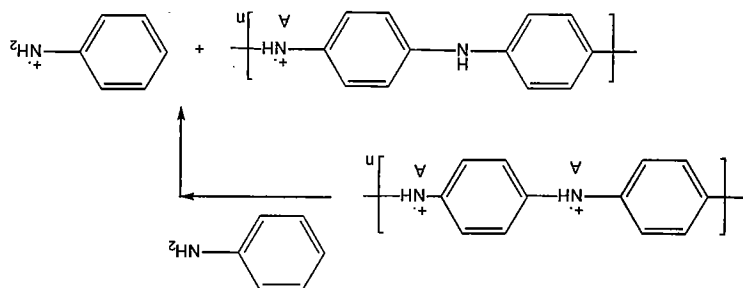


Figure 9. The different band gaps present in polyaniline redox states [34]. (Reprinted with permission)

The emeraldine base form of PANI shows a low wavelength π - π^* band and a strong absorption band at ca. 600 nm attributed to a local charge transfer between a quinoid ring and the adjacent imine-phenyl-amine units (intramolecular charge transfer exciton)[25]. The reduced leucoemeraldine base



Scheme 6. Reduction of the pernigraniline salt to emeraldine salt during chemical polymerisation of aniline[26].

2.2.6. Properties of polyaniline

It is well known that polyaniline has switching, optical, conductive and solubility properties that distinguish it from other conducting polymers (Wallace *et al.*, 2002) [22]. These properties of aniline will be discussed in this section.

2.2.6.1. Switching and Optical properties of PANI

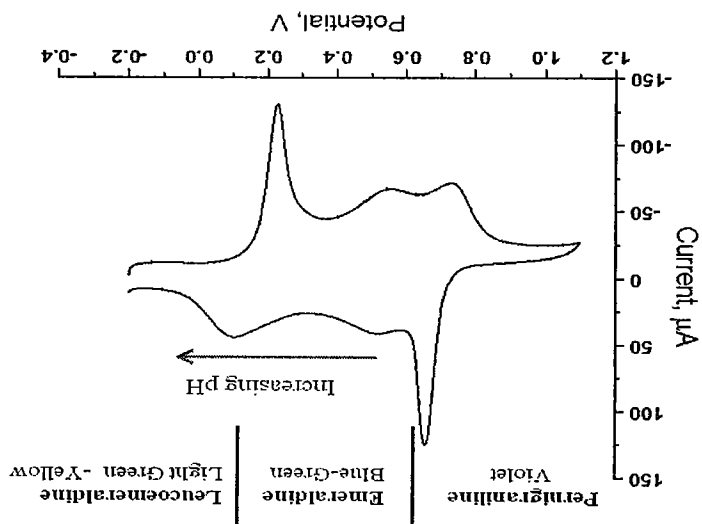
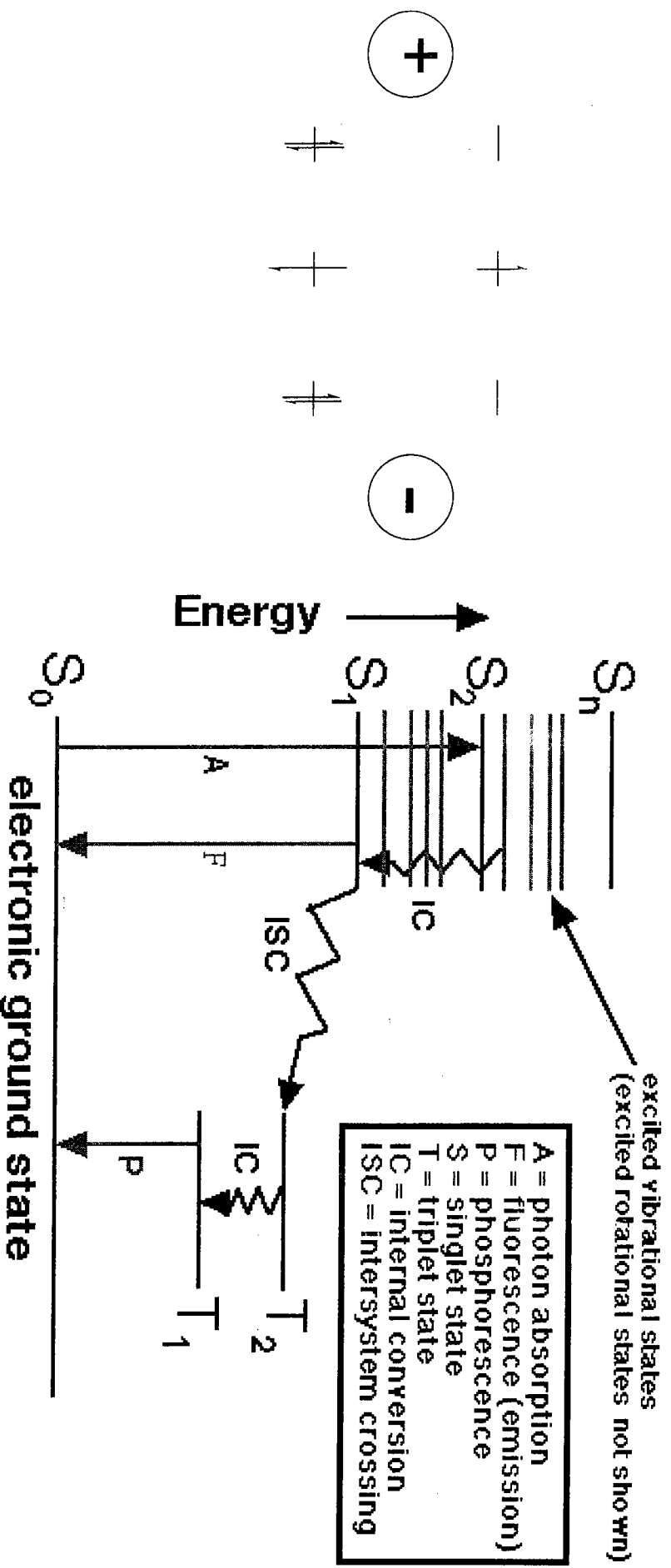


Figure 8. Cyclic voltammogram of polyaniline film on a platinum electrode in 1 M HCl at a scan rate of 0.1 V s^{-1} . (The potentials at which structure and colour changes occur and the change in the potential of the second redox reaction with pH are shown as well).

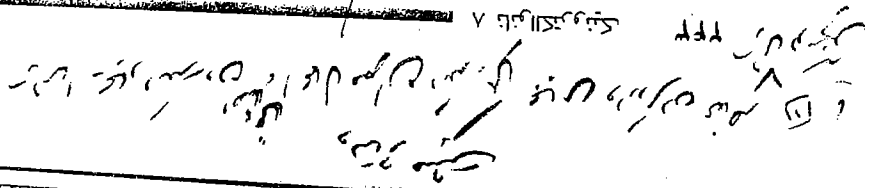
The switching and optical properties of PANI are interlinked and influence each other directly. The tendency of PANI to switch between oxidation states directly influences its UV-vis absorption characteristics[26], and as a result the two properties will be discussed concurrently. Once the conductive form of the PANI is formed, i.e. emeraldine salt, the addition of an acid or a base that

OLEDs - when electrons and holes meet



Jablonski Diagram



[illegible]

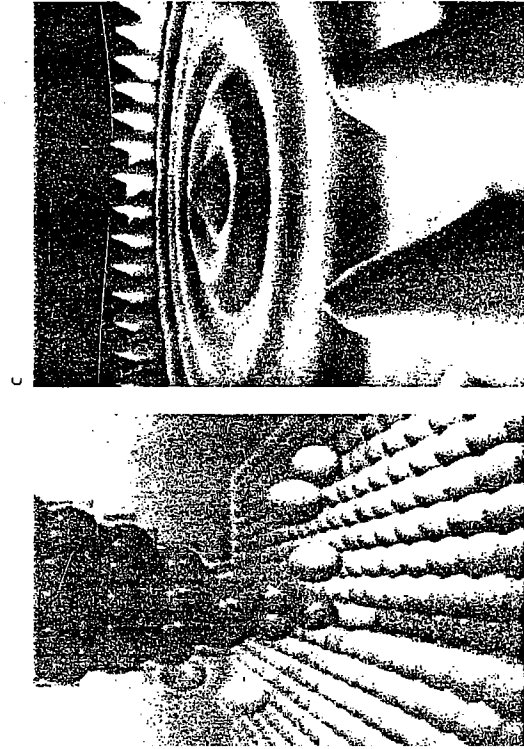
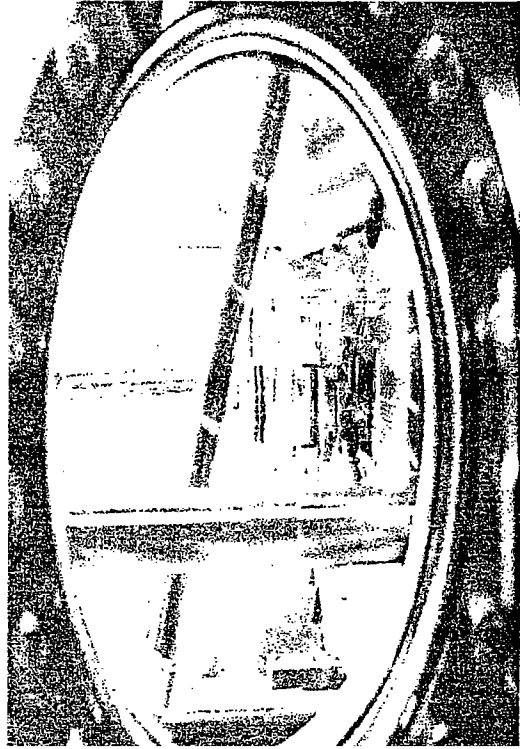
The diagram illustrates the photolithography process in five sequential steps:

- Coat:** A uniform layer of photoresist is applied to a substrate.
- Expose:** The coated substrate is exposed to light through a mask.
- Develop:** The exposed areas are removed, creating a patterned resist layer.
- Etch:** The underlying substrate is etched away in the unmasked areas.
- Strip:** The remaining photoresist is removed, leaving the final etched pattern on the substrate.

مجلس شورای اسلامی
تاسیس ۱۳۵۷

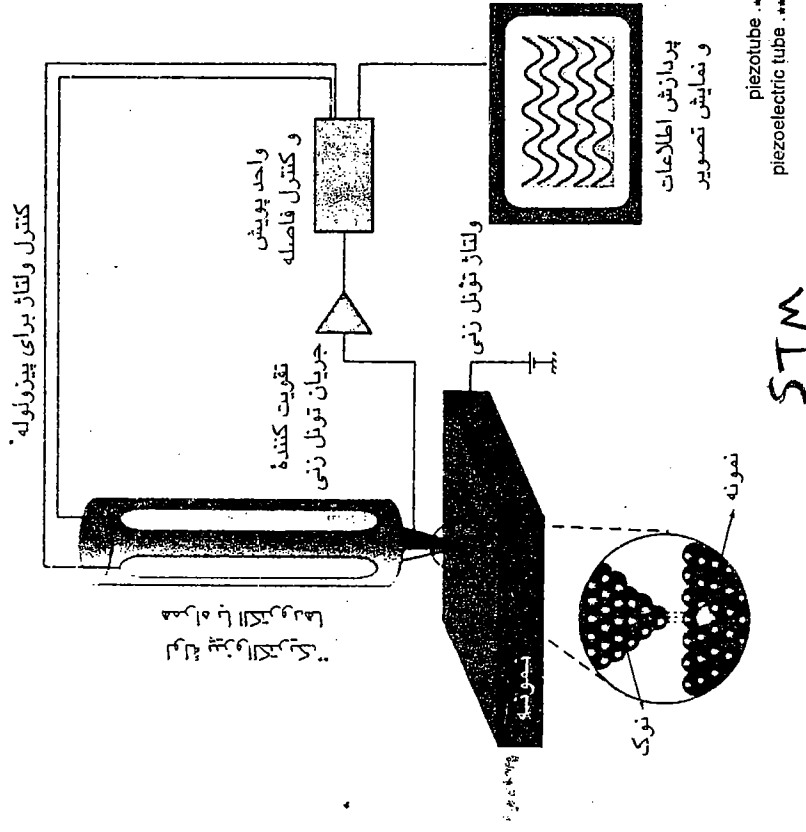
[illegible]



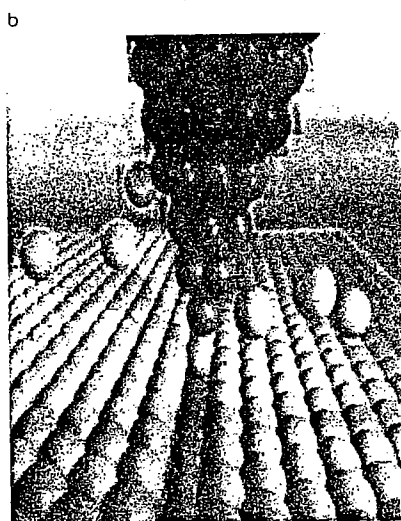
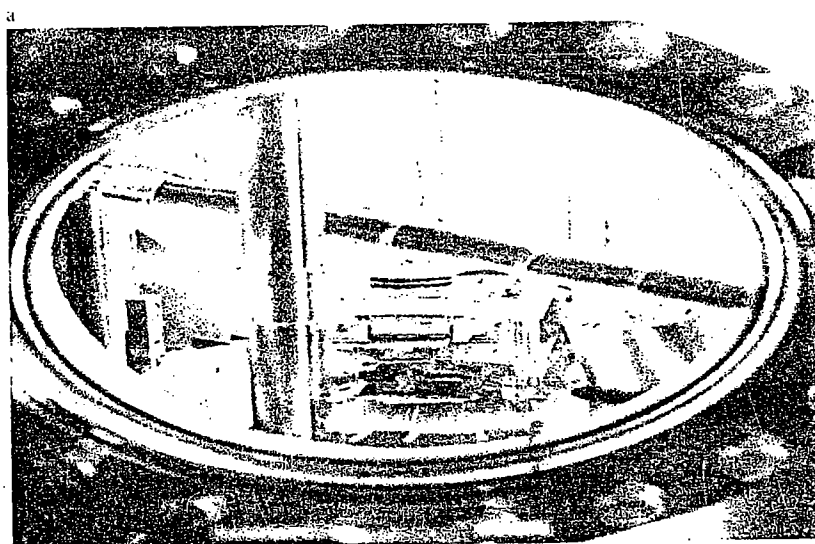


شکل ۵-۸ (a) منظره واقعی از مرحله نمونه برداری یک میکروسکوپ تونل زنی پوششی با ق
در حال نشان دادن نوک نمونه می باشد (دید از بالا). (b) استفاده از یک نوک STM برای اید
اتم منفرد از ماده مقاوم بر روی سطح یک نیمه هادی برای انجام لیتوگرافی در مقیاس اتمی
پرچین کوانتومی از اتمهای آهن بر روی یک سطح فلزی.

Close - up
Knock - off = to make or do hastily or easily
A quantum Corral



tunnelling current
Inset : نقشه کوچکی که در لبه نقشه بزرگتری جای دهند.
rasters



شکل ۸-۵ (a) منظره واقعی^۱ از مرحله نمونه برداری یک میکروسکوپ تونل زنی پویشی با قدرت تفکیک بالا که در حال نشان دادن نوک نمونه می باشد (دید از بالا)، (b) استفاده از یک نوک STM برای ایجاد سریع و آسان^۲ اتم منفرد از ماده مقاوم بر روی سطح یک نیمه هادی برای انجام لیتوگرافی در مقیاس اتمی و (c) یک حصار و پرچین کوانتومی^۳ از اتمهای آهن بر روی یک سطح فلزی.

ن نوک و نزدیک ترین اتم
ن همانطور که در فصل ۲
نوک و سطح نمونه به کار
ه اندازه فاصله کوچکی در
ند، جریان تونل زنی تغییر

جریان تونل زنی ناشی از
برای کنترل فاصله نوک-
ری شده و دوباره جریان
تصویر توپوگرافیک سه
اوت ببینید).

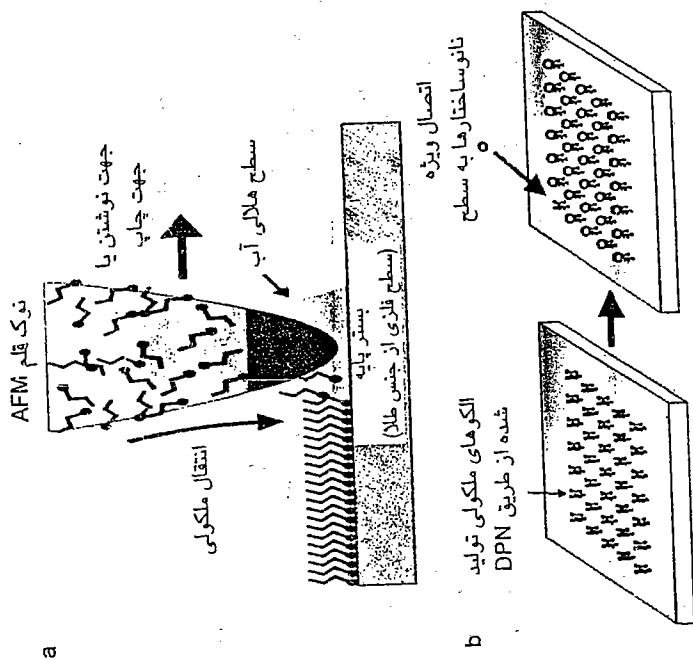
۱. Close - up.

۲. Knock-off = to make or do hastily or easily.

۳. A quantum Corral.

تیول می‌نامند). در نخستین کار تحقیقاتی، از آلکیل تیولها، به عنوان ملکولهای آزاد شده بروی یک بستر فلزی از جنس طلا استفاده شده است که سطح طلا، نقش جمع کردن ملکولها را دارد. انتخاب طلا، بدین علت است که گروههای تیول، تک لایه‌ای را تشکیل می‌دهند که در آن سرهای تیولی پیوندهای نسبتاً قوی را با سطح طلا برقرار می‌کنند و زنجیرهای آلکان در جهت عمود بر سطح بشدت کشیده می‌شوند. شبکه تیول تشکیل شده همان تک لایه‌ای است که از طریق رسوب‌گذاری محلول آلکان تیولها بروی سطح طلا به‌دست آمده است. این آزمایش اهمیت زیادی دارد چرا که امکان اتصال ساختارها را بروی سطح در هر زمان که بقیه واحدهای دیگر به سطح متصل شده باشد، فراهم می‌سازد. هرگاه ما مثلاً به‌جای مدارهای ساختمان یا نانوتورها باشیم، بایستی بتوانیم آنها را به طرز قابل پیش بینی، در کنار هم نگه داریم به‌طوری که قابل اتصال به یکدیگر باشند. تکنیک DPN می‌تواند به صورت یک قلم سریشی عمل کند و از طریق ماده چسبناک سریش، نقاطی را که می‌خواهیم به هم بچسباند، همان طور که در شکل ۱۰-۱۲ نشان داده شده است.

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



شکل ۱۰-۲

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

رسم یک طرح به‌کار می‌رود. به کمک نرم افزار، یک نانوسرنگ^۱ DPN، قادر است هر نوع طرح با الگوی پیچیده‌ای را رسم و چاپ نماید. در واقع DPN چندقلمی^۲ به منظور پاشیدن ملکولهای مختلف بروی سطح بسط و توسعه داده شده است.

تکنیک DPN برای تشکیل سطوح جامد سه بعدی که به صورت الگوهای نانوساختار می‌باشند و هیچ گونه عملیات اصلاح سطحی بروی آنها، انجام نشده است، نیز به‌کار رفته است، یعنی چیزی بروی سطح حک نشده است و سطح با هیچ نوع ماده شیمیایی تماس داده نشده^۳ و طراحی نشده است. به چنین نانوساختارهای سطحی، نانومقاومت^۴ گفته می‌شود. مقاومتهای با جزئیات بیشتری در فصل ۸ مورد بحث قرار گرفته است. دامنه گسترده‌ای از طرحها و شکلهای مختلفی از آنها قابل تهیه می‌باشند. تیولها، سطح بستر فلزی طلا را از تأثیر محلول اسیدی خاص شستشوی سطحی محافظت می‌کنند و بنابراین با انجام عملیات اصلاح و تغییر سطح در یک طرف، شکلهای سطحی از جنس طلا که محافظت نشده‌اند یعنی سطوح طلائی محافظت نشده با اشکال مختلف را می‌توان ساخت، همان طور که در شکل ۸-۱۲ نشان داده شده است. DPN، بویژه تکنیکی کامل است برای ساختن سطوح معین با ساختارهای سفارش داده شده که شامل ترتیبی از چندین هزار جزء مختلف می‌باشند که در کنار هم، آنها را می‌توان برای یک فرآیند معین، مثلاً کاتالیز، محک زد و مورد امتحان قرار داد.

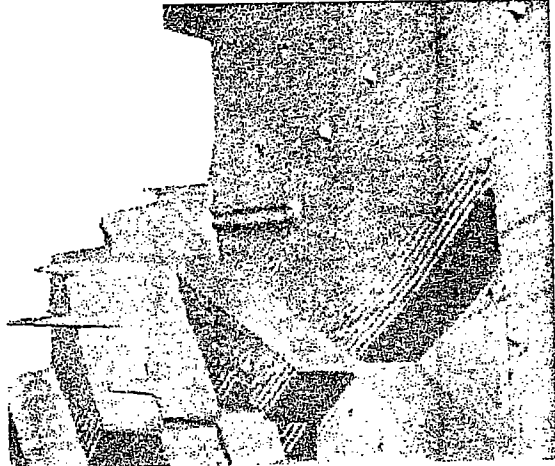
آنچه که شما در پایان این فصل باید بدانید!

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

Nanoplotter ۱

multiple pen DPN ۲

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



شکل ۹-۲: بیان تنهائی از سطح فلز مس

تصویر با موافقت شرکت بین‌المللی ماشینهای اداری تکثیر شده است و استفاده غیرمجاز آن ممنوع است.
با اقتباس از:

Crommie MF, Lutz CP, Eigler DM (1993) Imaging standing waves in a two dimensional electron gas. *Nature* 363 : 524 - 27.

۱۲-۲ نانولیتوگرافی^۱ غوطه‌ورسازی نوک قلم^۲ [DPN] [20-23]

نانوچاپ از طریق غوطه‌ورسازی نوک قلم، تکنیک نوشتاری مستقیمی است که برای ایجاد نانوساختارها بر روی یک بستر پایه موردنظر به کار می‌دهد. این کار از طریق آزاد کردن مجموعه مولکولها به وسیله لوله موئین بسیار ظریف و نازک نوک قلم AFM بر روی یک سطح انجام می‌شود. همان طور که در شکل ۱۰-۱۲ نشان داده شده است، درواقع، تاکنون نوشتن ظاهر حروف IBM، در زمان کوتاهی انجام شده است. یک مقاله علمی کامل با ملکولها نوشته شده است^۳

آلکیل تیولها^۴ که اصطلاحاً آلکان تیولها^۵ نامیده شده‌اند، ترکیباتی هستند که در یک سر آنها یک گروه هیدروکربنی به طور ۱-۴ nm و در سر دیگرشان یک گروه تیولی دارند (گروه عاملی گوگردار SH- را گروه

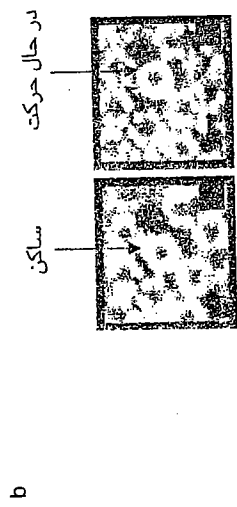
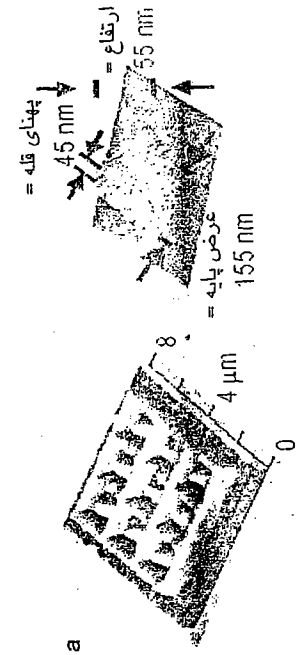
۱. Lithography : process of printing from parts of a flat stone or sheet of Zinc or aluminium that are prepared to receive a greasy ink.

۲. Dip Pen Nanolithography (DPN)

۳. Alkylthiols

۴. Alkanethiols

آمند، شکی نیست که ما قادر خواهیم بود به‌طور قابل ملاحظه‌ای فرآیندهای صنعتی کاتالیز شده فعلی خودمان را سرعت ببخشیم. هرگاه مجموعه‌ای از مکانهای کاتالیز که در مقیاس نانو طراحی شده‌اند را بتوانیم به‌طور خطی در یک ردیف پشت سر هم قرار دهیم و ملکولها را از یک ردیف به ردیف بعدی، تحت فشار در این مکانهای فعال بر روی نانوکاتالیزورها به زور جای دهیم، ما خطوط تولید انبوه به هم پیوسته‌ای را که به‌وسیله در کسلر، در ذهن وی مجسم شده بود، خواهیم داشت.



شکل ۸-۲

ساختارهای پشتیبان برای نانوبزارهای ساخته شده با استفاده از روش نانوگرافی غوطه‌ورسازی قلم.

اقتباس از: a : Hong S, Zhu J and Mirkin JCA (1999) Multiple ink nanolithography : towards a multiple - pen nanoplottter. *Science* 286 : 523 - 25. Hong S, Mirkin CA (2000) A nanoplottter for soft lithography with both parallel and serial writing capabilities. *Science* 288 : 1808 - 11. b) سمت چپ : مولکولهای جذب سطحی شده ساکن که یک شکل شش وجهی را بر روی سطح پدید آورده‌اند. سمت راست : ملکولی که شروع به چرخش نموده است.

Gimzewski JK, Joachim C, Schlittler RR, Langlais V, Tang H, Johaannsen I (1998) Rotation of a single molecule within a supramolecular bearing. *Science* 281 : 531 - 33.

Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) is a popular thin film characterization technique and relies on the use of very high-energy beams (MeV) of low mass ions.⁵⁶ Such ions can penetrate hundreds of

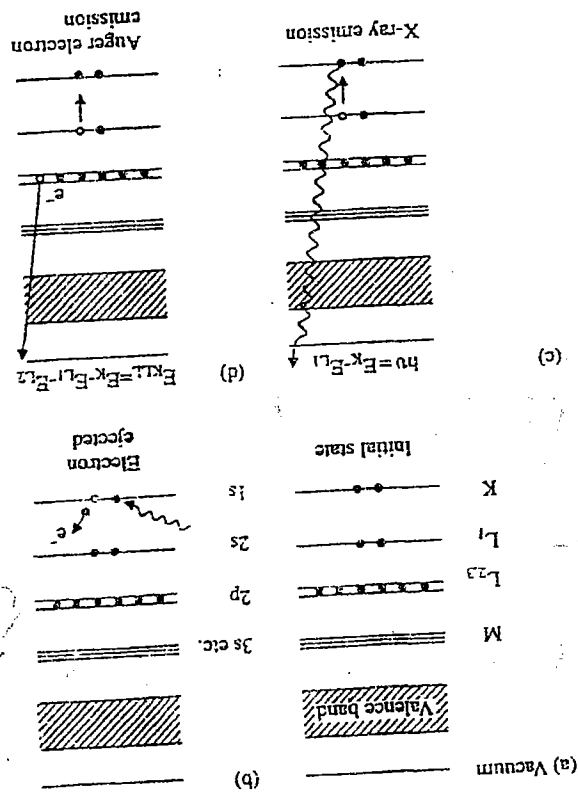
8.3.3. Ionic spectroscopy

Since values of the binding energy are element-specific, atomic identification is possible through measurement of photoelectron energies.

$$E_E = h\nu - E_B \quad (8.10)$$

The energy of the ejected electron, E_E , is determined by both the energy of the incident photon, $h\nu$ and the bound electron state, E_B :

Fig. 8.12. Schematic of electron energy transitions: (a) incident photon or electron ejects K shell electron, (c) X-ray emission when 2s electron fills electron hole, and (d) Auger electron emission with a KLL transition. [M. Orthing, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, CA, 1992.]



Handwritten notes in Persian script are present on the left side of the page, discussing the process of electron ejection and energy transitions.

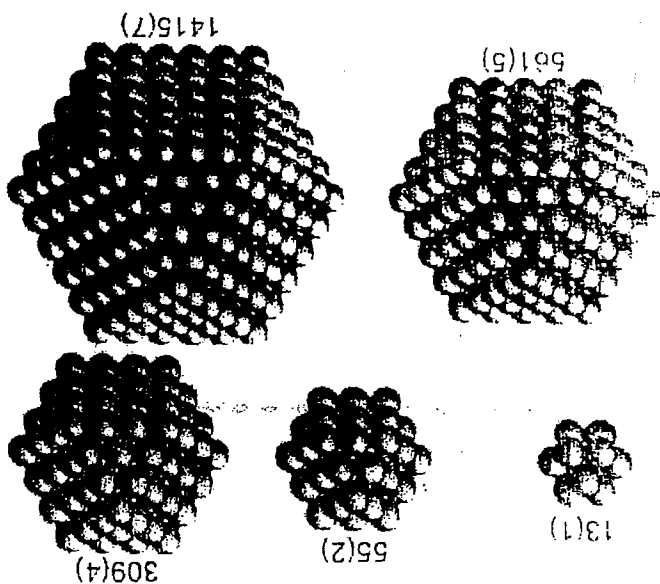


Figure 1.2. Metal nanocrystals in closed-shell configurations with a magic number of atoms. The number of shells is indicated in brackets.

2.3. Shape Control

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

2.4. Tailoring the Ligand Shell

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

Thus, Pd_{561} nanocrystals would be expected to self-aggregate into a giant cluster of the type $(\text{Pd}_{561})_{561}$ under suitable conditions. The monodisperse nature of the nanocrystals is thought to be important in assisting the self-aggregation process. Formation of such clusters was observed in the mass spectra of magic nuclear- $^{197}\text{Au}_{55}$ nanocrystals. Secondary ion mass spectrometry indicated the presence of species with large m/z values, and these were attributed to $(\text{Au}_{13})_{55}$ giant clusters [115]. However, the giant clusters so obtained have not been isolated or imaged. One such observation was made in the case of Pd_{561} nanocrystals where the PV-P-covered nanocrystals aggregated to form giant clusters [116]. The TEM image in Figure 1.17 is revealing. There are regions where the nanocrystals are densely packed in the form of giant aggregates with estimated nanocrystal nuclearities corresponding to various magic numbers. It is possible that the

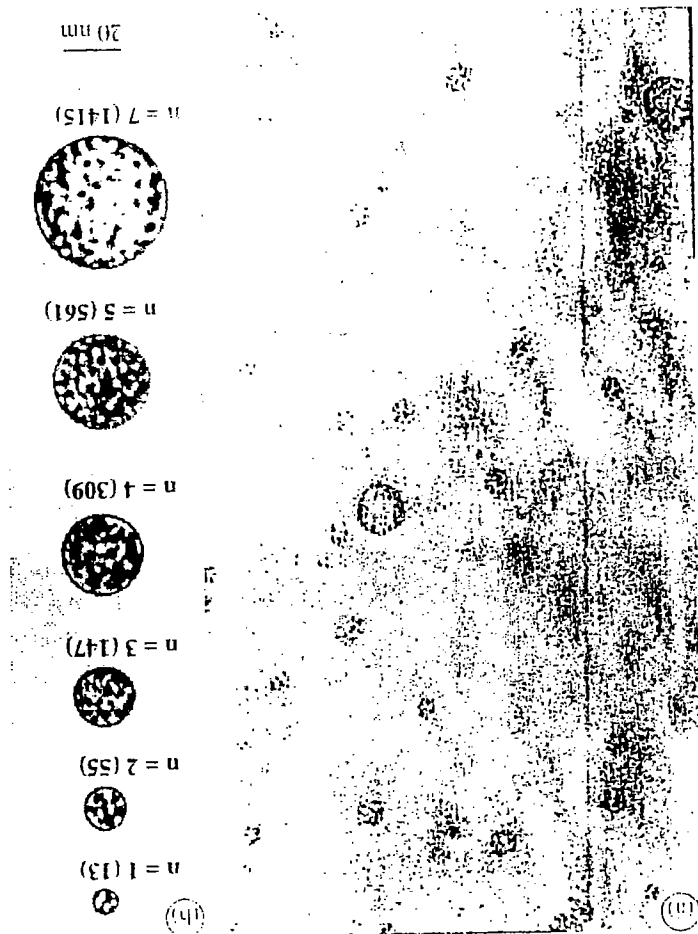


Figure 1.17. (a) TEM micrograph showing the giant clusters comprising Pd_{561} nanocrystals. Sample for TEM was prepared by the slow evaporation of a PV-P- Pd_{561} hydrosol. (b) Giant clusters enclosed in circles whose diameters correspond to magic numbers. The n and the values in the parentheses indicate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

Fig. 1.3. Surface statistical consequences of dividing a cube with $16 \times 16 \times 16$ atoms. N = total atoms, n = surface atoms.

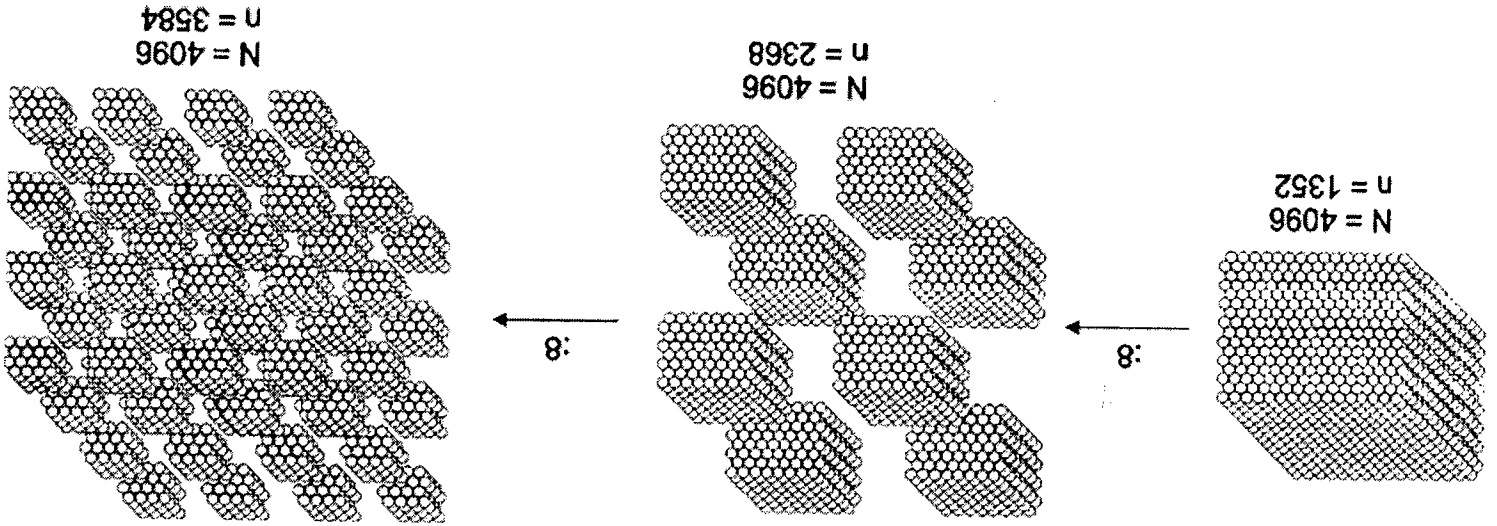
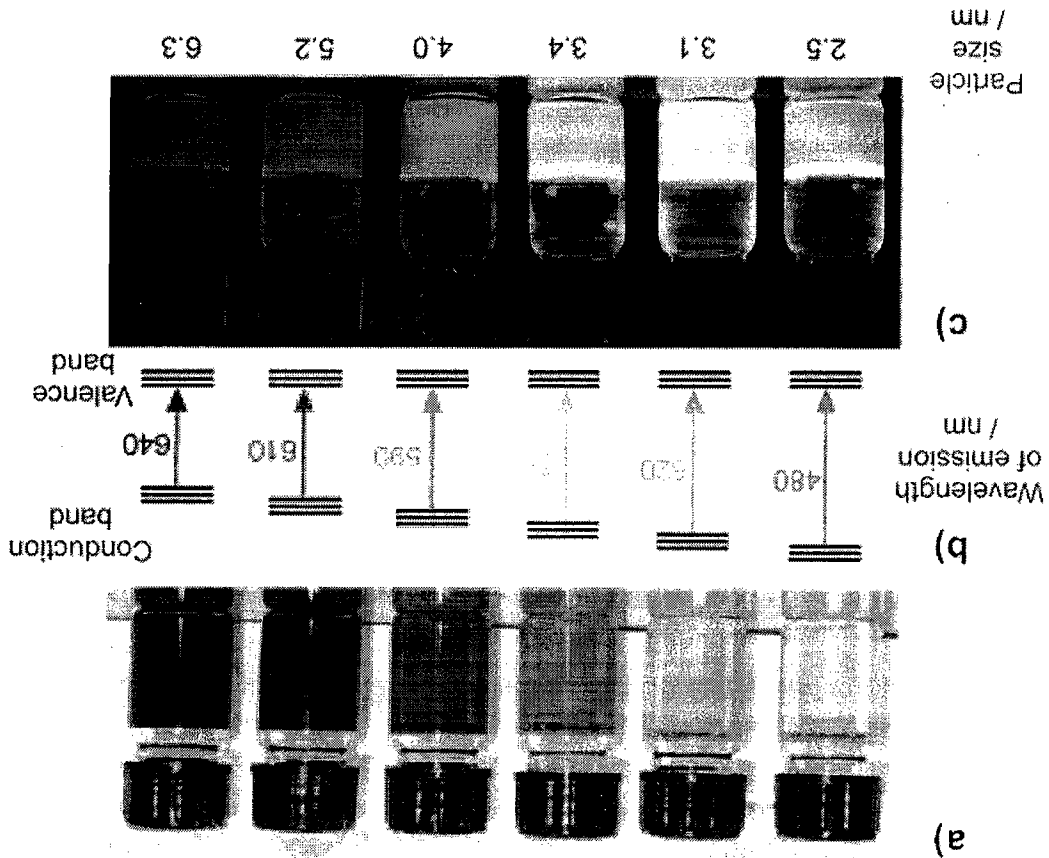
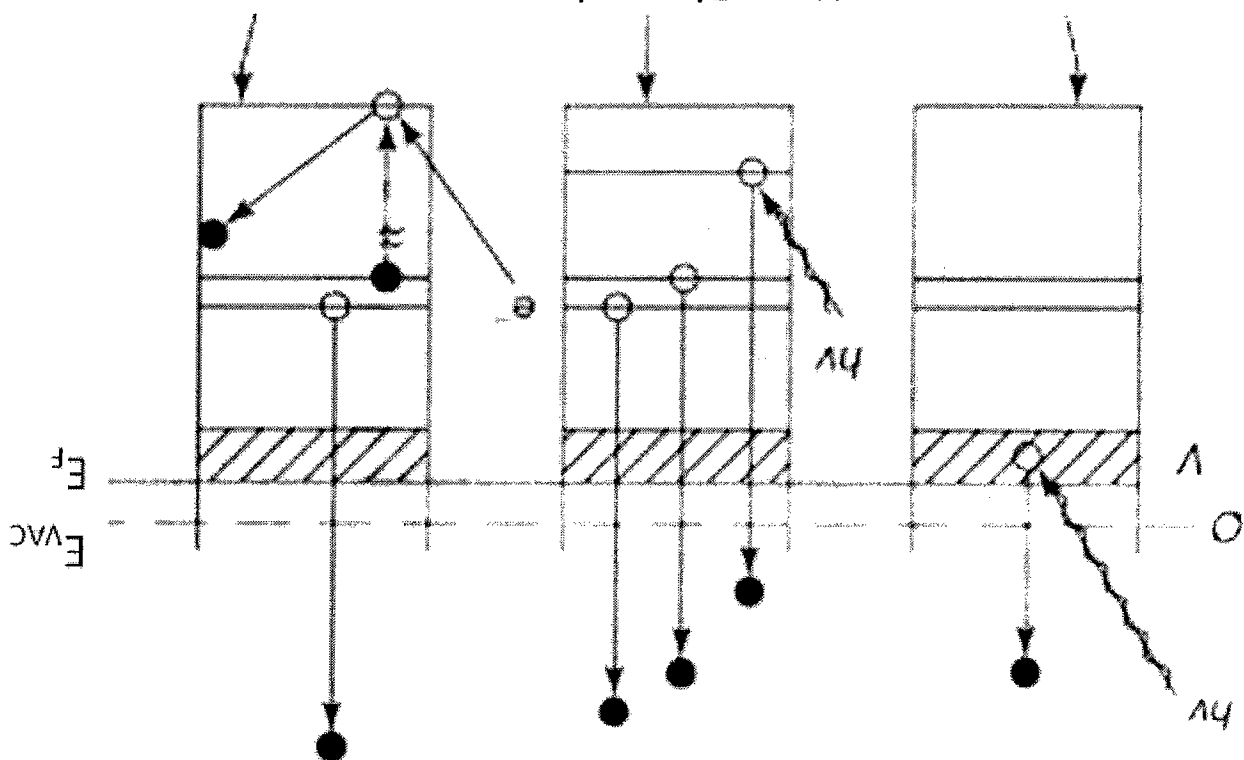


Figure 9. CdSe semiconductor quantum dots as nanoscale lumino-phors: a) Surface color of suspensions in toluene in visible light. b) Schematic diagram of band gap and emission color as a function of particle size. c) Light emission of suspensions in toluene when excited with UV light.



UV Photoelectron Spectroscopy	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Auger Electron Spectroscopy
-------------------------------	----------------------------------	-----------------------------

[illegible]

Since the first application of the surface plasmon resonance (SPR) phenomenon for sensing almost two decades ago, this method has made great strides both in terms of instrumentation development and applications. SPR sensor technology has been commercialized and SPR biosensors have become a central tool for characterizing and quantifying biomolecular interactions. This paper attempts to review the major developments in SPR technology. Main application areas are outlined and examples of applications of SPR sensor technology are presented. Future prospects of SPR sensor technology are discussed.

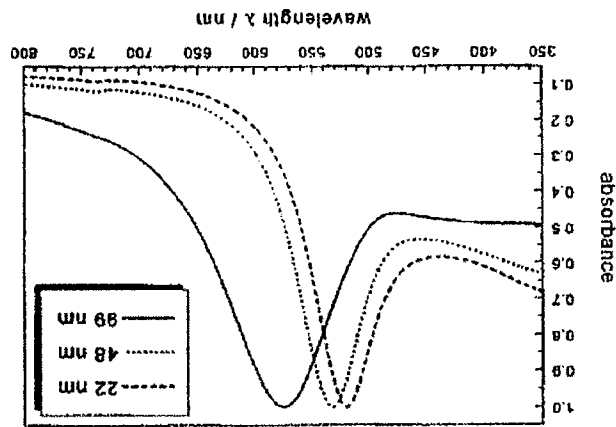
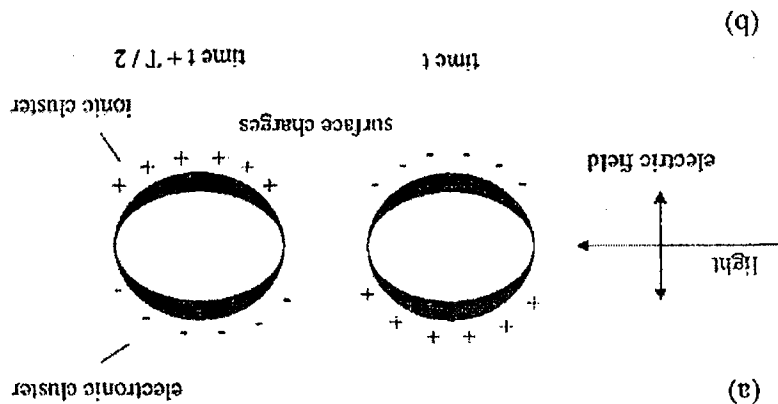
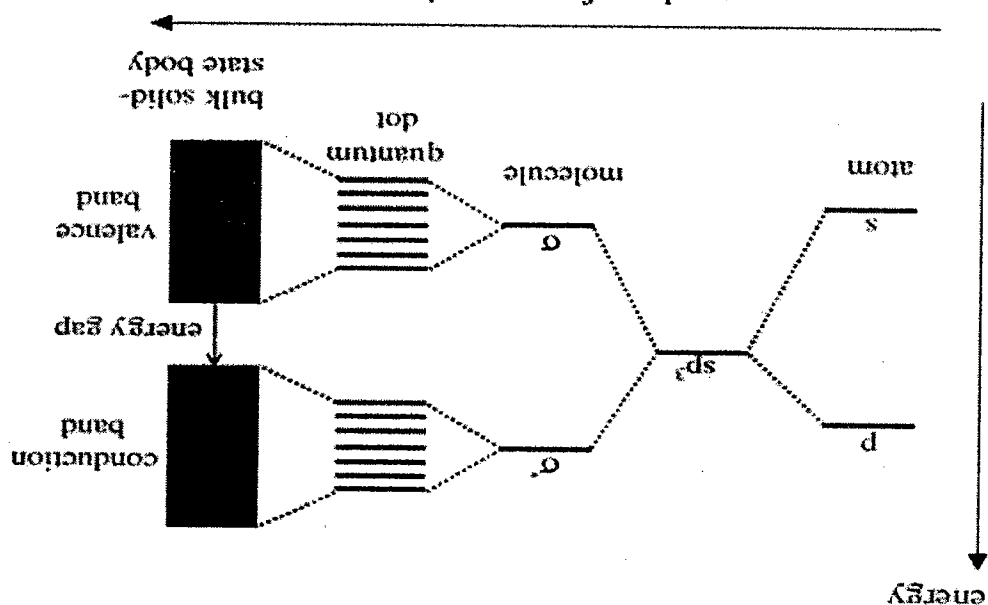


Fig. 8.20. Surface plasmon absorption of spherical nanoparticles and its size dependence. (a) A schematic illustrating the excitation of the dipole surface plasmon oscillation. The electric field of an incoming light wave induces a polarization of the (free) conduction electrons with respect to the much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

Cosmic Scale	10 ⁷ m and bigger	X	X
Macroscale	10 ² m to 10 ⁶ m	X	X
Microscale	10 ⁻³ m to 10 ⁻⁷ m	X	X
Nanoscale	10 ⁻⁸ m to 10 ⁻⁹ m	X	
Sub-Atomic Scale	10 ⁻¹⁰ m and smaller	X	X

number of connected atoms
Gravitational Force
Electromagnetic Forces
Weak Nuclear Force
Strong Nuclear Force



به تبدیل مقادیر پیوسته به تدریجی گسسته گوییم.

گسستگی انرژی و ... در واقع ایجاد تانومری است بین تانومری و فیزیکی کوانتومی.

پدیده های متعددی وجود دارد که فقط با فیزیکی کوانتومی قابل توضیح و تفسیر است مانند : رفتار موجی-ذره ای نور ، عدم قطعیت ، تونل زنی کوانتومی

شکل ۲- نانوذرات طلا و نقره با اندازه و اشکال مختلف موجب ایجاد رنگ های متفاوت می شوند [۳].

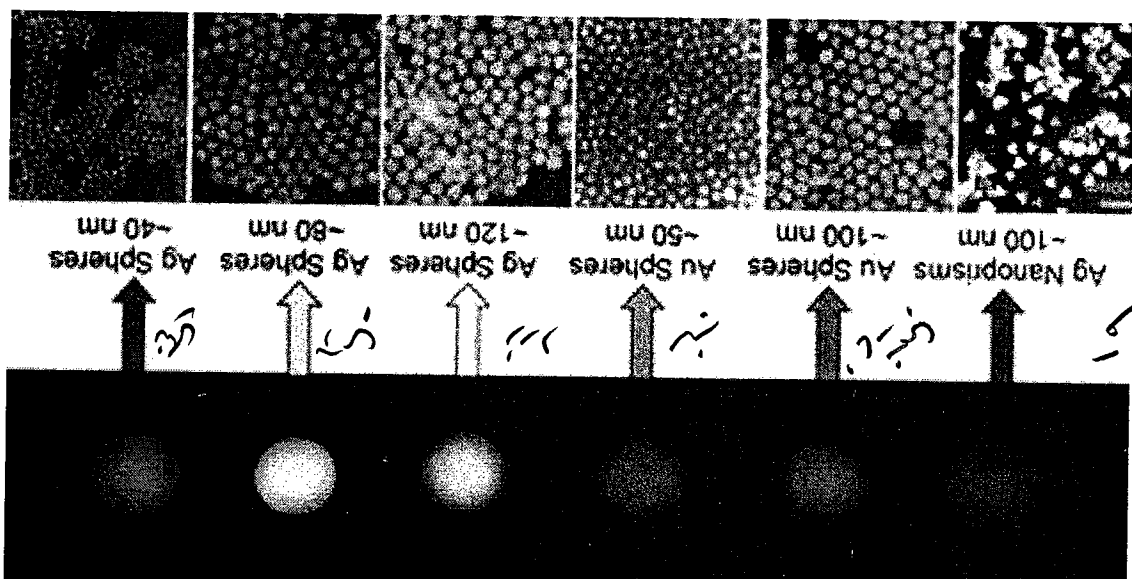


TABLE 2.1 The relation between the total number of atoms in full shell clusters and the percentage of surface atoms

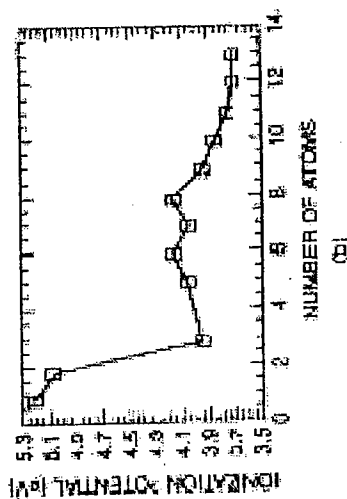
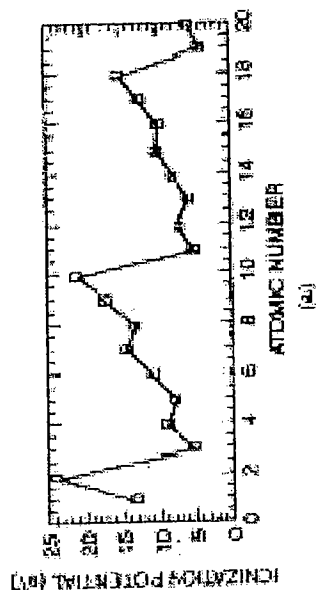
Full-shell Clusters	Total Number of Atoms	Surface Atoms %
1 Shell	13	62
2 Shells	55	76
3 Shells	147	83
4 Shells	309	88
5 Shells	561	93
7 Shells	1415	98

With FCC structure

100%
- per
✓ 100%

4.2.2 Theoretical Modeling of Nanoparticles

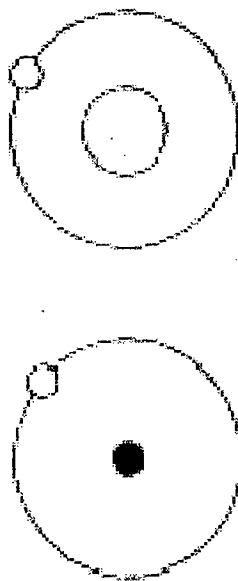
PROPERTIES OF INDIVIDUAL NANOPARTICLES



are 4.4, 4.0, 3.6 eV of the ionization energy of single atoms versus the atomic number. The ionization energy of the sodium atom at atomic number 11 is 5.14 eV. (b) plot of the ionization energy of sodium nanoparticles versus the number of atoms in the cluster. (Adapted from Kohn et al., J. Chem. Phys. 80, 1781 (1984).)

4.2. METAL NANOPARTICLE

JELLIUM MODEL OF CLUSTERS



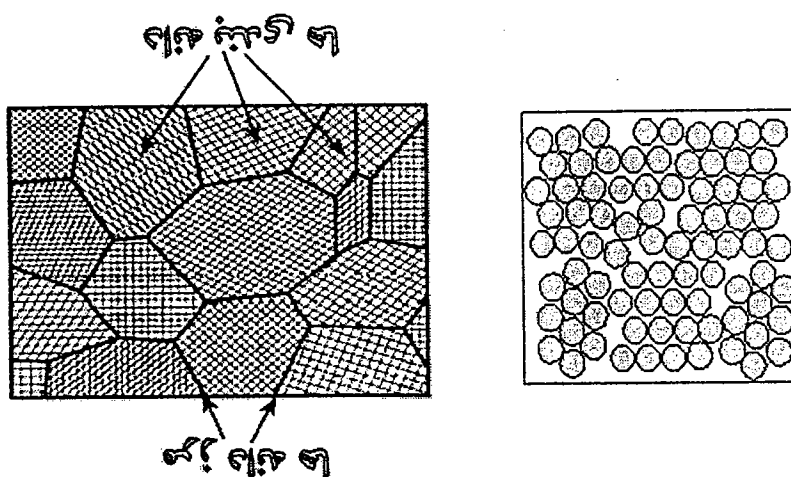
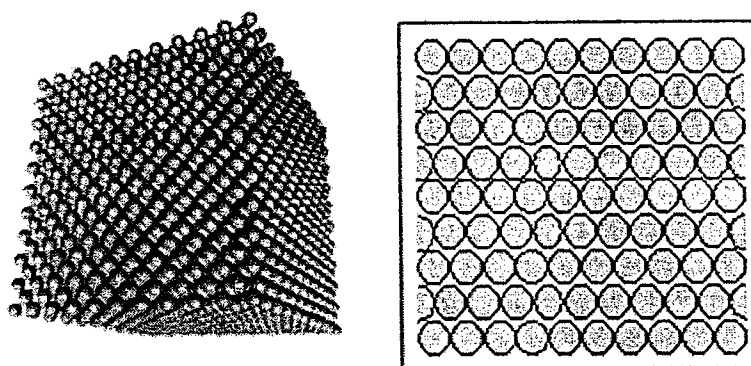
ATOMS

CLUSTERS

$2p^6$	$2p^6$
$1d^{10}$	$1d^{10}$
$2s^2$	$2s^2$
$1p^6$	$1p^6$
$1s^2$	$1s^2$
(a)	(b)

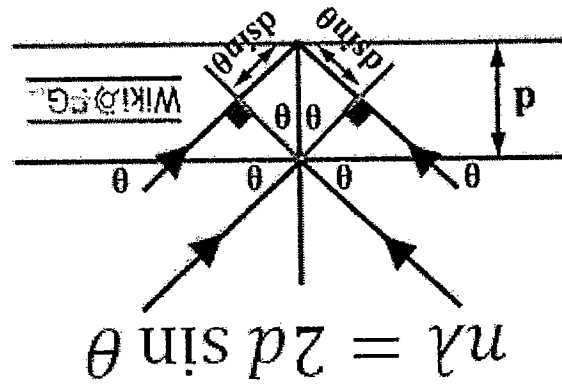
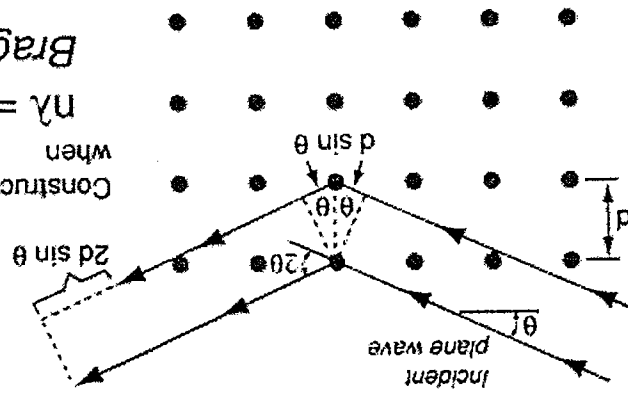
Electronic magic numbers

Structural magic number

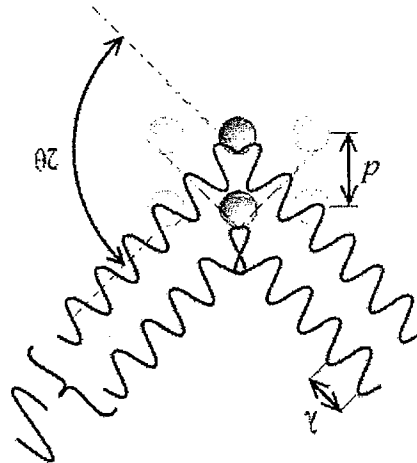
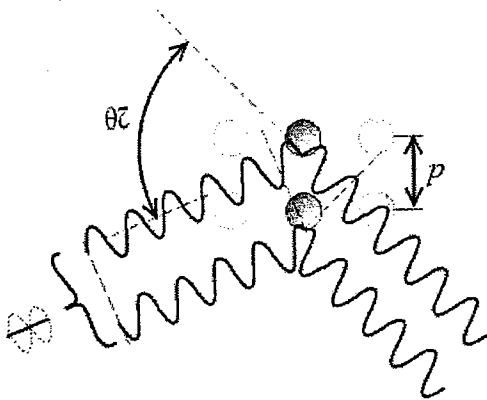
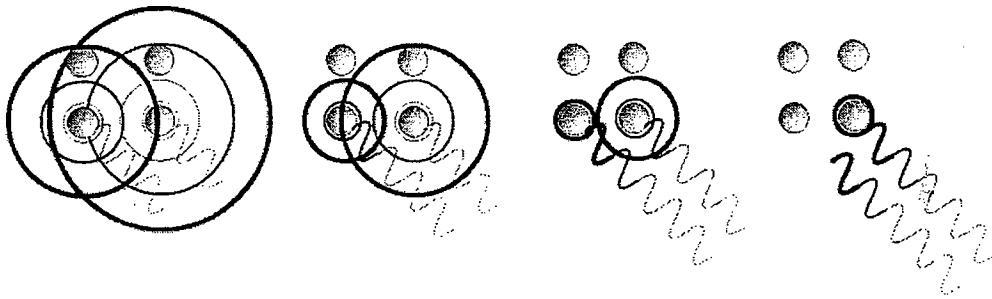
[illegible][illegible][illegible]

Bragg's Law
 $n\lambda = 2d \sin \theta$

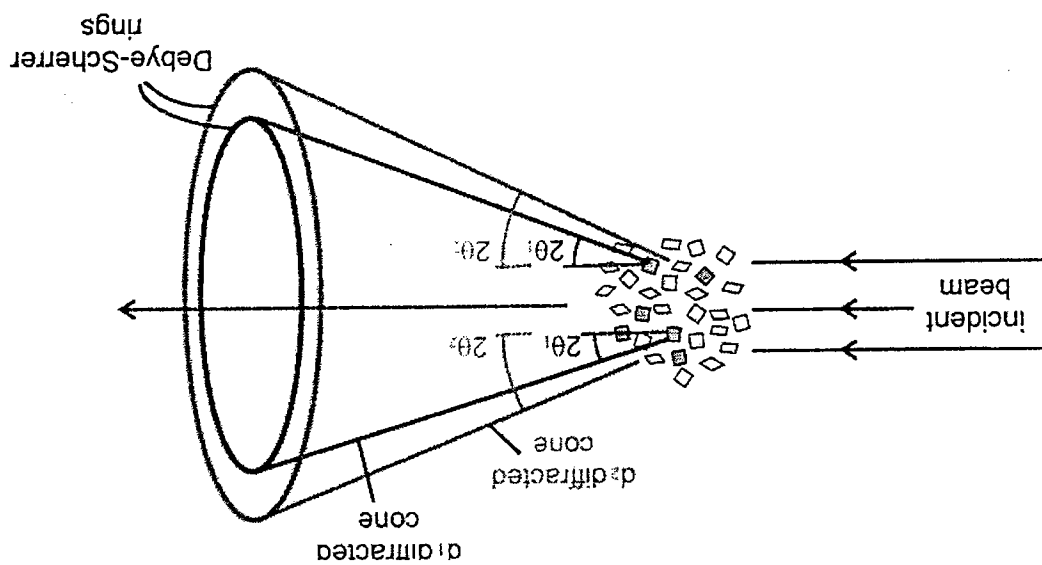
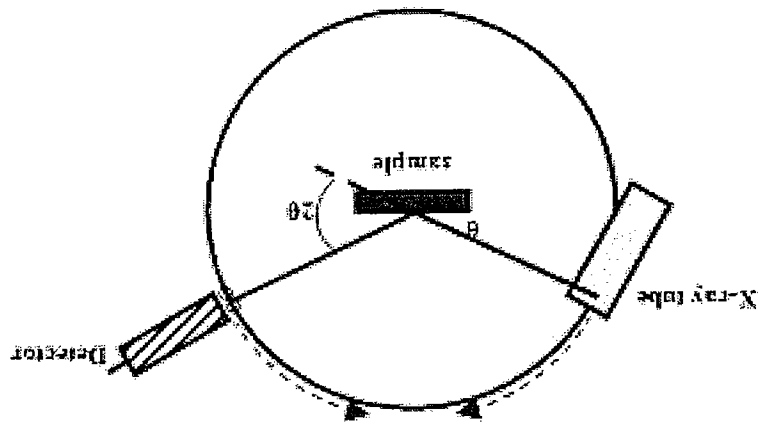
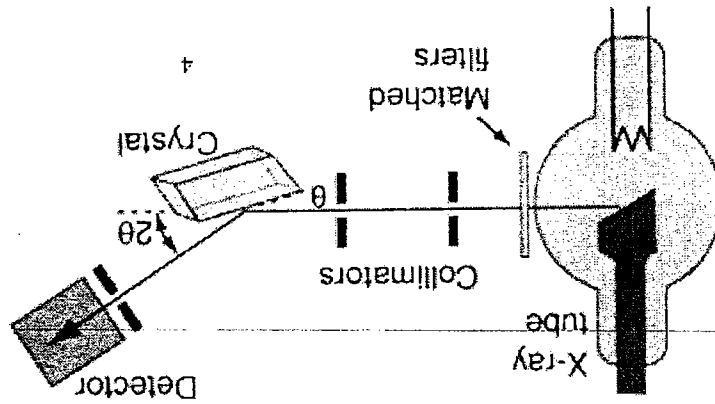
Constructive interference
 when



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

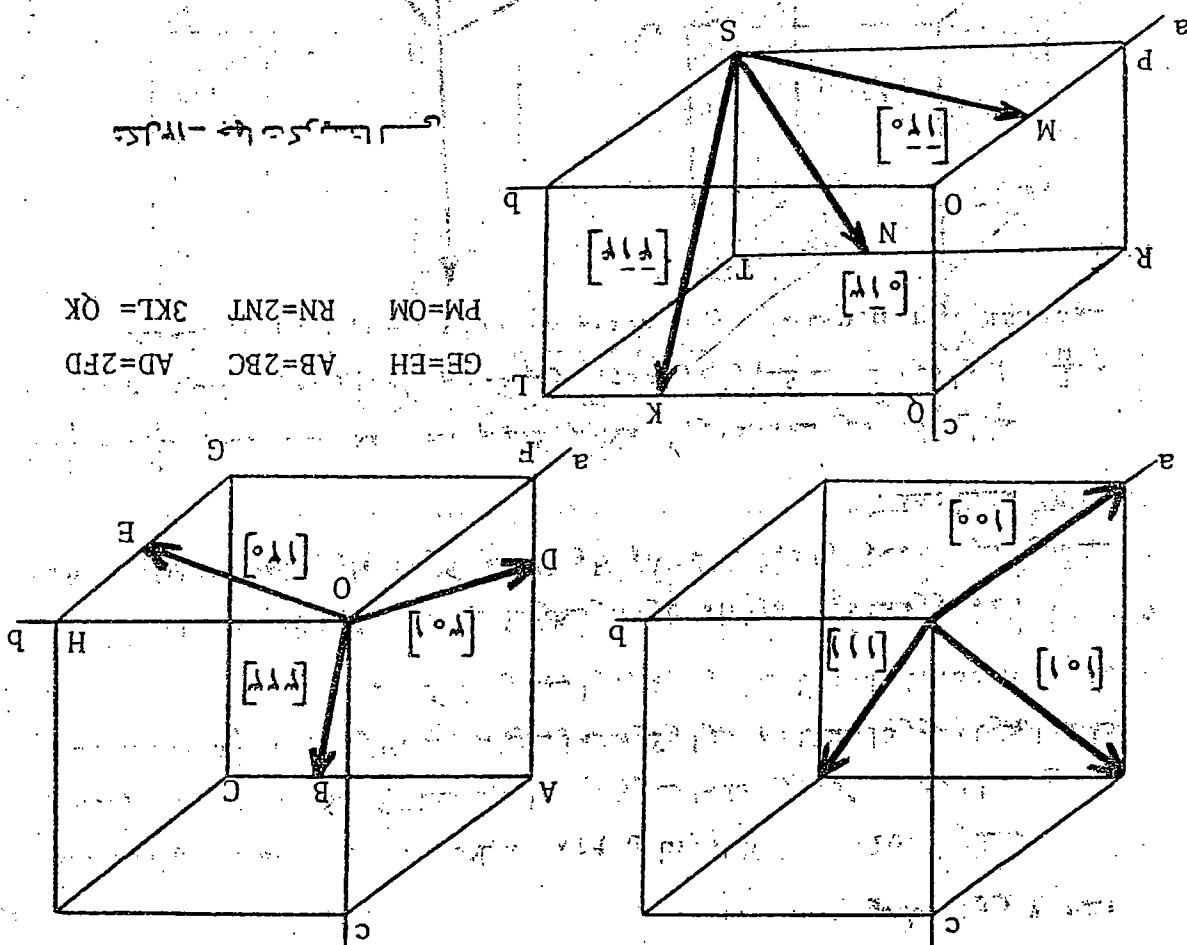


■ The schematic diagram of Bragg's X-ray spectrometer is given in above.



[illegible][illegible]

15-16-17-18-19-20-21-22-23-24-25-26-27-28-29-30-31-32-33-34-35-36-37-38-39-40-41-42-43-44-45-46-47-48-49-50-51-52-53-54-55-56-57-58-59-60-61-62-63-64-65-66-67-68-69-70-71-72-73-74-75-76-77-78-79-80-81-82-83-84-85-86-87-88-89-90-91-92-93-94-95-96-97-98-99-100-101-102-103-104-105-106-107-108-109-110-111-112-113-114-115-116-117-118-119-120-121-122-123-124-125-126-127-128-129-130-131-132-133-134-135-136-137-138-139-140-141-142-143-144-145-146-147-148-149-150-151-152-153-154-155-156-157-158-159-160-161-162-163-164-165-166-167-168-169-170-171-172-173-174-175-176-177-178-179-180-181-182-183-184-185-186-187-188-189-190-191-192-193-194-195-196-197-198-199-200-201-202-203-204-205-206-207-208-209-210-211-212-213-214-215-216-217-218-219-220-221-222-223-224-225-226-227-228-229-230-231-232-233-234-235-236-237-238-239-240-241-242-243-244-245-246-247-248-249-250-251-252-253-254-255-256-257-258-259-260-261-262-263-264-265-266-267-268-269-270-271-272-273-274-275-276-277-278-279-280-281-282-283-284-285-286-287-288-289-290-291-292-293-294-295-296-297-298-299-300-301-302-303-304-305-306-307-308-309-310-311-312-313-314-315-316-317-318-319-320-321-322-323-324-325-326-327-328-329-330-331-332-333-334-335-336-337-338-339-340-341-342-343-344-345-346-347-348-349-350-351-352-353-354-355-356-357-358-359-360-361-362-363-364-365-366-367-368-369-370-371-372-373-374-375-376-377-378-379-380-381-382-383-384-385-386-387-388-389-390-391-392-393-394-395-396-397-398-399-400-401-402-403-404-405-406-407-408-409-410-411-412-413-414-415-416-417-418-419-420-421-422-423-424-425-426-427-428-429-430-431-432-433-434-435-436-437-438-439-440-441-442-443-444-445-446-447-448-449-450-451-452-453-454-455-456-457-458-459-460-461-462-463-464-465-466-467-468-469-470-471-472-473-474-475-476-477-478-479-480-481-482-483-484-485-486-487-488-489-490-491-492-493-494-495-496-497-498-499-500-501-502-503-504-505-506-507-508-509-510-511-512-513-514-515-516-517-518-519-520-521-522-523-524-525-526-527-528-529-530-531-532-533-534-535-536-537-538-539-540-541-542-543-544-545-546-547-548-549-550-551-552-553-554-555-556-557-558-559-560-561-562-563-564-565-566-567-568-569-570-571-572-573-574-575-576-577-578-579-580-581-582-583-584-585-586-587-588-589-590-591-592-593-594-595-596-597-598-599-600-601-602-603-604-605-606-607-608-609-610-611-612-613-614-615-616-617-618-619-620-621-622-623-624-625-626-627-628-629-630-631-632-633-634-635-636-637-638-639-640-641-642-643-644-645-646-647-648-649-650-651-652-653-654-655-656-657-658-659-660-661-662-663-664-665-666-667-668-669-670-671-672-673-674-675-676-677-678-679-680-681-682-683-684-685-686-687-688-689-690-691-692-693-694-695-696-697-698-699-700-701-702-703-704-705-706-707-708-709-710-711-712-713-714-715-716-717-718-719-720-721-722-723-724-725-726-727-728-729-730-731-732-733-734-735-736-737-738-739-740-741-742-743-744-745-746-747-748-749-750-751-752-753-754-755-756-757-758-759-760-761-762-763-764-765-766-767-768-769-770-771-772-773-774-775-776-777-778-779-780-781-782-783-784-785-786-787-788-789-790-791-792-793-794-795-796-797-798-799-800-801-802-803-804-805-806-807-808-809-810-811-812-813-814-815-816-817-818-819-820-821-822-823-824-825-826-827-828-829-830-831-832-833-834-835-836-837-838-839-840-841-842-843-844-845-846-847-848-849-850-851-852-853-854-855-856-857-858-859-860-861-862-863-864-865-866-867-868-869-870-871-872-873-874-875-876-877-878-879-880-881-882-883-884-885-886-887-888-889-890-891-892-893-894-895-896-897-898-899-900-901-902-903-904-905-906-907-908-909-910-911-912-913-914-915-916-917-918-919-920-921-922-923-924-925-926-927-928-929-930-931-932-933-934-935-936-937-938-939-940-941-942-943-944-945-946-947-948-949-950-951-952-953-954-955-956-957-958-959-960-961-962-963-964-965-966-967-968-969-970-971-972-973-974-975-976-977-978-979-980-981-982-983-984-985-986-987-988-989-990-991-992-993-994-995-996-997-998-999-1000-1001-1002-1003-1004-1005-1006-1007-1008-1009-1010-1011-1012-1013-1014-1015-1016-1017-1018-1019-1020-1021-1022-1023-1024-1025-1026-1027-1028-1029-1030-1031-1032-1033-1034-1035-1036-1037-1038-1039-1040-1041-1042-1043-1044-1045-1046-1047



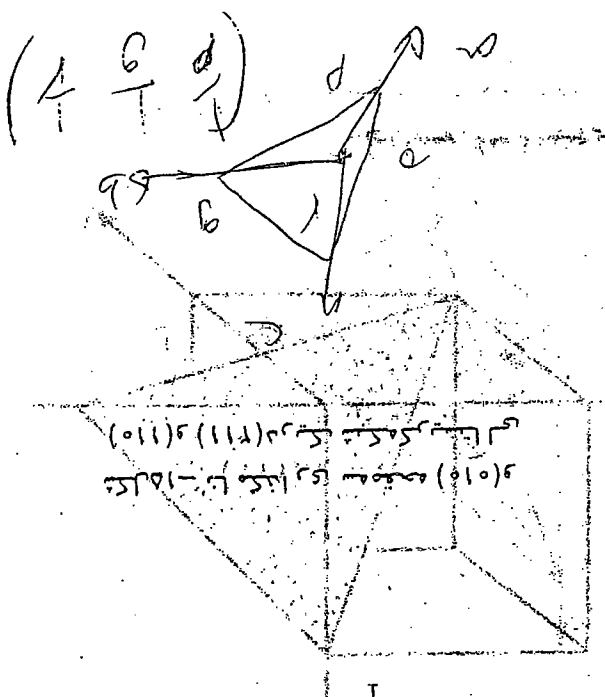
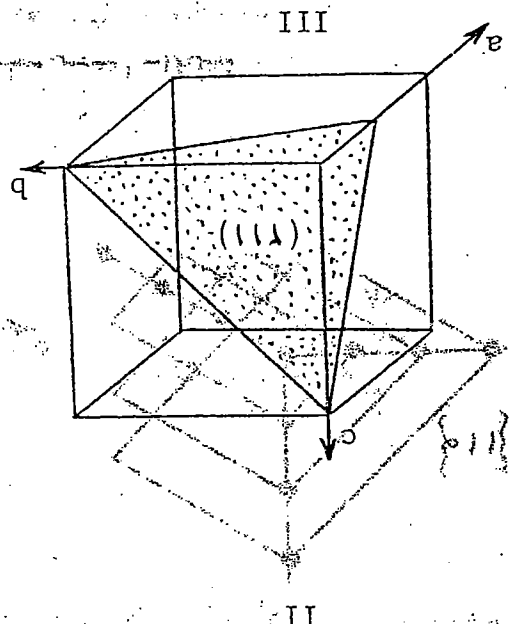
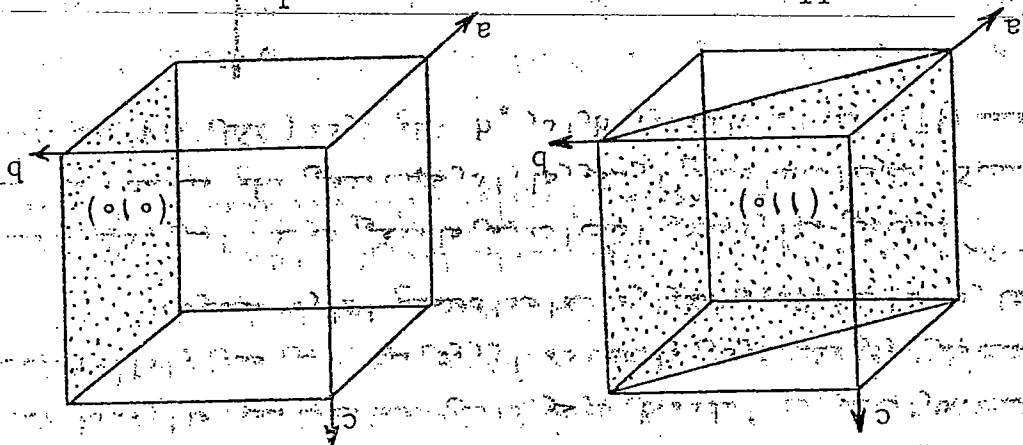
$$S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma.$$

[illegible]

181

[illegible]

١٨١١ هـ، مطبعة المطبعة، مصر
 (١) ١٨١١ هـ، مطبعة المطبعة، مصر



$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

$$\cos \phi = \frac{\sqrt{\left(\frac{a^2}{h_1^2 + k_1^2} + \frac{c^2}{l_1^2} \right) \left(\frac{a^2}{h_2^2 + k_2^2} + \frac{c^2}{l_2^2} \right)}}{\frac{a^2}{h_1 h_2 + k_1 k_2} + \frac{c^2}{l_1 l_2}}$$

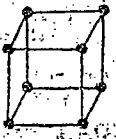
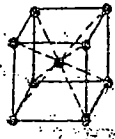
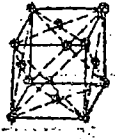
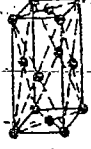
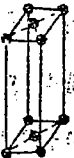
$$\cos \phi = \frac{h^2 \bar{h}^2 + k_1 k_2 + \frac{\bar{h}^2}{l_1^2} + \frac{a^2}{l_2^2}}{\sqrt{\left(h^2 + \frac{b^2}{c^2} + \frac{l_1^2}{a^2} \right) \left(\bar{h}^2 + \frac{\bar{b}^2}{\bar{c}^2} + \frac{l_2^2}{a^2} \right)}}$$

$$\cos \phi = \frac{a^2 d_1 d_2}{V^2} [\sin^2 \alpha (h_1^2 h_2^2 + k_1^2 k_2^2 + l_1^2 l_2^2) + (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)(k_1^2 l_2^2 + k_2^2 l_1^2 + l_1^2 h_2^2 + l_2^2 h_1^2 + h_1^2 k_2^2 + h_2^2 k_1^2)]$$

$$\cos \phi = \frac{h^2 h_1^2 + k^2 k_1^2 + l^2 l_1^2 + \frac{3a^2}{4c^2} (h^2 k_1^2 + h_1^2 k^2 + h^2 l_1^2 + h_1^2 l^2 + l^2 k_1^2 + l_1^2 k^2)}{h^2 h_1^2 + k^2 k_1^2 + l^2 l_1^2 + \frac{3a^2}{4c^2} (h^2 k_1^2 + h_1^2 k^2 + h^2 l_1^2 + h_1^2 l^2 + l^2 k_1^2 + l_1^2 k^2)}$$

$$\cos \phi = \frac{d_1^2 \sin^2 \theta}{h_1 h_2} \left[\frac{a^2}{h_1 h_2} + \frac{b^2}{k_1 k_2 \sin^2 \theta} + \frac{c^2}{l_1 l_2} \right] - \frac{ac}{(l_1 h_2 + l_2 h_1) \cos \theta}$$

$$\cos \phi = \frac{d_1 d_2}{\lambda} [S_{11} h_1 h_2 + S_{22} k_1 k_2 + S_{33} l_1 l_2 + S_{23} (k_1 l_2 + k_2 l_1) + S_{13} (l_1 h_2 + l_2 h_1) + S_{12} (h_1 k_2 + h_2 k_1)]$$

			Cubic کعبی
			Tetragonal تتراگونال
			Orthorhombic اورتورمبیک
			Rhombohedral (Trigonal) (رہمبدرال)
			Hexagonal (Trigonal) (کریستال)
			Monoclinic مونوکلینک
			Triclinic تریکلینک
Primitive ✓	Face Centred ✓	Body Centred ✓	Face Centred ✓

All face-centred

these assumptions. The relationship between the melting points of a bulk material, T_b , and a particle, T_m is given by^{59,60}

$$(8.12) \quad T_b - T_m = \left[\frac{2T_b}{\Delta H} \frac{p_s}{r_s} \right] \left[\gamma_s - \gamma_l \left(\frac{p_l}{p_s} \right)^{\frac{2}{3}} \right]$$

Where r_s is the radius of the particle, ΔH is the molar latent heat of fusion, and γ and p are surface energy and density, respectively. It should be noted that the above theoretical description is based on classical thermodynamic considerations, in which the system dimensions are infinite, which is obviously inconsistent with the subject of nanoparticles in the range of a few nanometers. It should also be noted that the model is developed based on the assumption that nanoparticles all have the equilibrium shape and are perfect crystals. The equilibrium shape of a perfect crystal is given by the Wulff relationship^{61,62} as discussed in detail in Chapter 2. However,

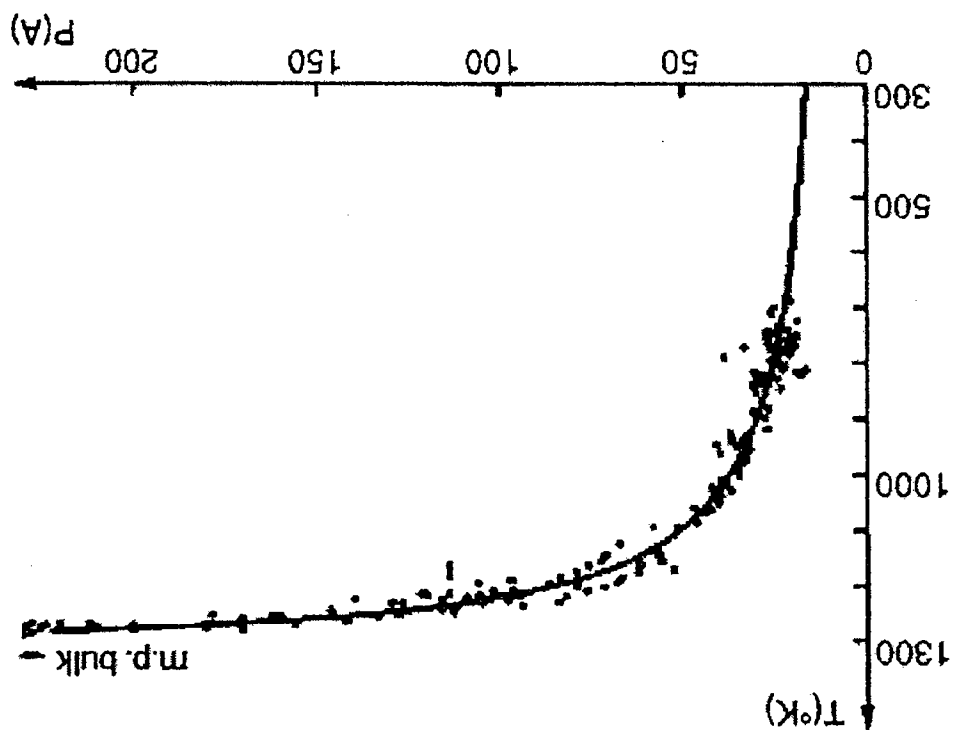


Fig. 8.13. The melting point of bulk gold is of 1337 K and decreases rapidly for nanoparticles with diameters below 5 nm. Both experimental data (the dots) and the results of a least-squares fits to Eq. (8.1) (the solid line) are included. [Ph. Buffat and J.-P. Borel, *Phys. Rev. A* 13, 2287 (1976).]

Fig. 8.15. (a) Lattice parameter of CdS nanocrystals as a function of the reciprocal particle radius, R . Δ : points from bare nanocrystals, the dashed line for bare nanocrystals yields a surface tension of 2.50 N/m., points from mercaptoacetic acid-capped nanocrystals, the solid line fit yields a surface tension of 1.74 N/m. (b) Size dependence of the melting point of CdS nanocrystals, and $+$: thiophenol or mercaptoacetic acid-capped nanocrystals determined by the disappearance of electron diffraction. ∇ : determined by observing the change in dark field of a single CdS particle. [A.N. Goldstein, C.M. Echer, and A.P. Alivisatos, *Science* 256, 1425 (1992).]

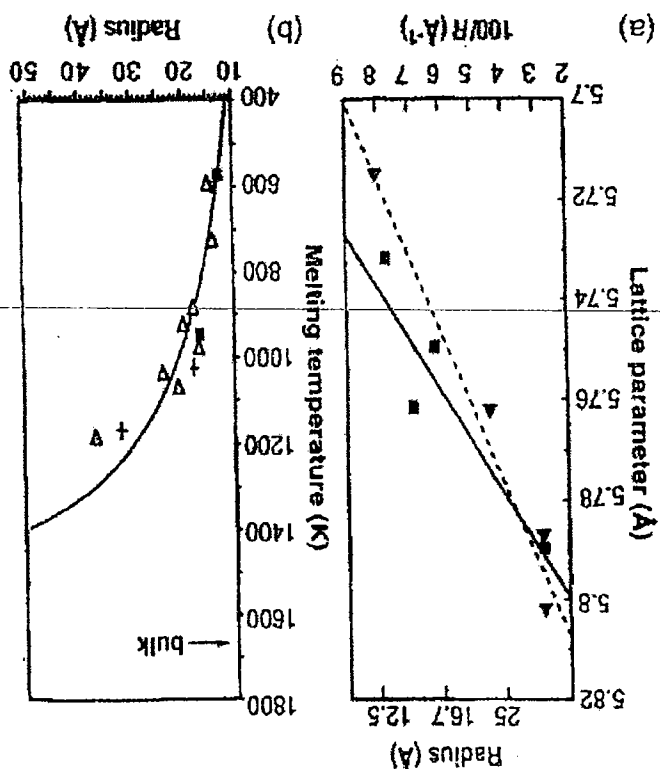


Fig. 8.14. The transition temperature as a function of lead titanate particle size. Experimental data are denoted by full circles and the solid curve is obtained by an empirical expression $T_c = 500 - 588.5/(D - 12.6)$, where D is the particle diameter in nm. [K. Ishikawa, K. Yoshikawa, and N. Okada, *Phys. Rev. B* 37, 5852 (1988).]

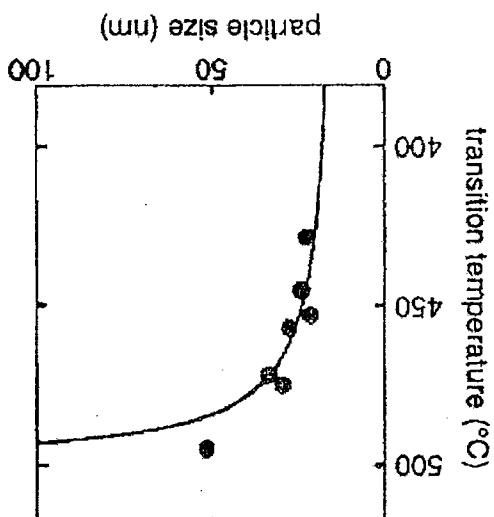


Fig. 8.17. A gradual phase transition from tetragonal structure of large sized BaTiO_3 particles of $1.7 \mu\text{m}$ in diameter to pseudocubic or orthorhombic structure of small size BaTiO_3 particles of $0.28 \mu\text{m}$ in diameter. [G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, *J. Appl. Phys.* 58, 1619 (1985).]

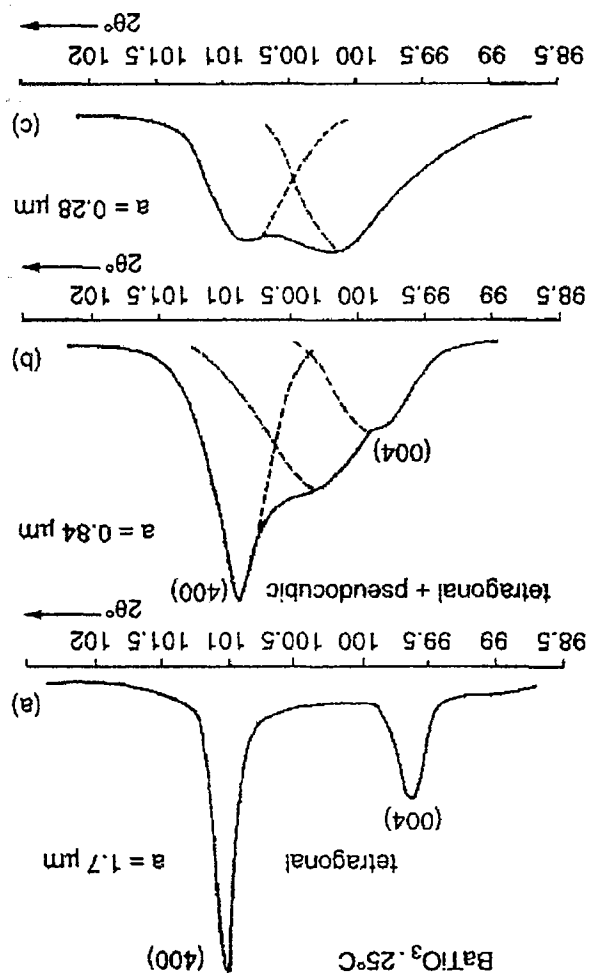
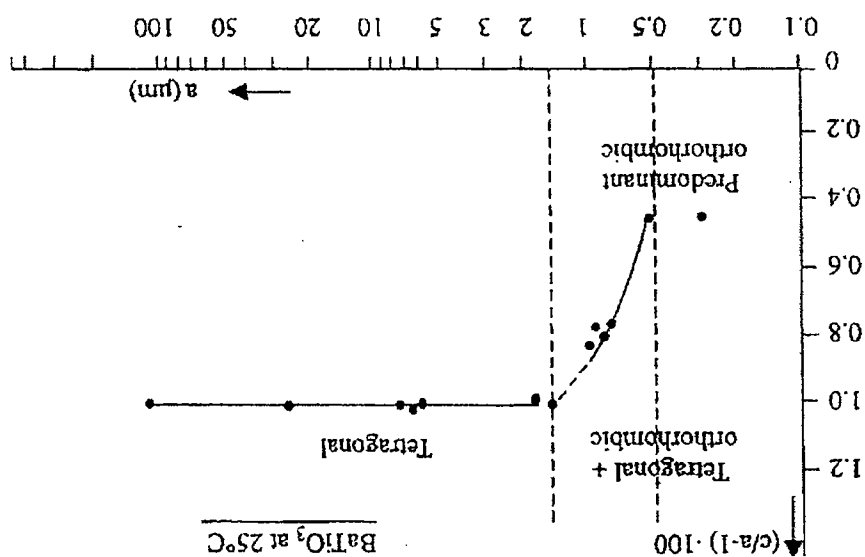


Fig. 8.16. The dependence of the lattice constant ratio of tetragonal BaTiO_3 on the average particle size. [G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, *J. Appl. Phys.* 58, 1619 (1985).]



where σ_0 and H_0 are constants related to the lattice friction stress, d the average grain size, and K_{TS} and K_H material-dependent constants.⁸⁷ The inverse square-root dependence on the average grain size follows a scaling of the length of the pile-up with the grain size.⁸⁸ The Hall-Petch model treats grain boundaries as barriers to dislocation motion, and thus dislocations pile up against the boundary. Upon reaching a critical stress, the dislocations will cross over to the next grain and induce yielding. As discussed above about the mechanical properties of fine whiskers, nanomaterials such as whiskers possess high perfection and no dislocations have been found in nanostructured materials as of 1992.⁸⁹ Therefore, the Hall-Petch model would be invalidated in the nanometer regime.⁹⁰

$$\text{or} \quad H = H_0 + \frac{K_H}{\sqrt{d}} \quad (8.14)$$

$$\sigma_{TS} = \sigma_0 + \frac{K_{TS}}{\sqrt{d}} \quad (8.13)$$

Yield strength, σ_{TS} , and hardness, H , of polycrystalline materials are known to be dependent on the grain size on the micrometer scale, following the Hall-Petch relationship^{85,86}:

Fig. 8.18. The mechanical strength of NaCl whiskers increases significantly and approaches the theoretical strength as the diameters decrease below $\sim 1 \mu\text{m}$ due to an increased bulk and surface perfections. [Z. Gyulai, *Z. Phys.* 138, 317 (1954).]

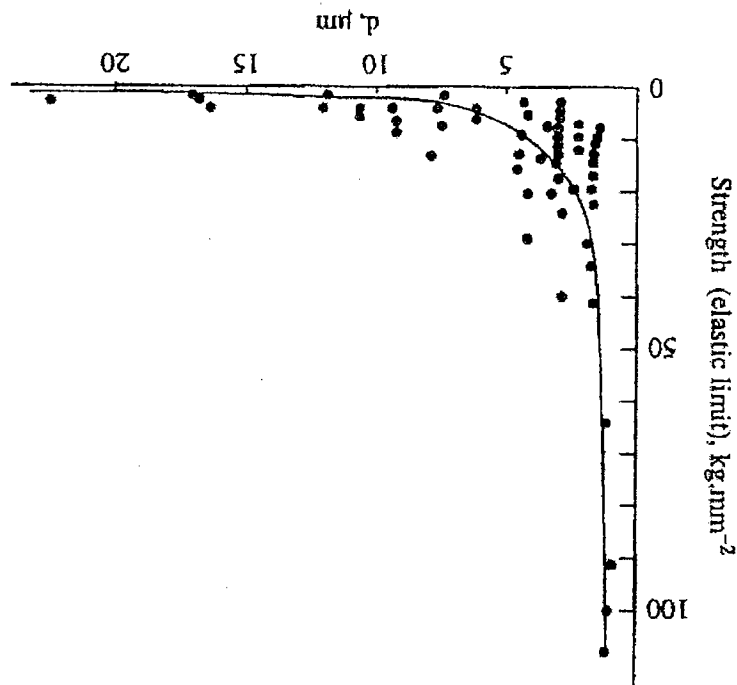
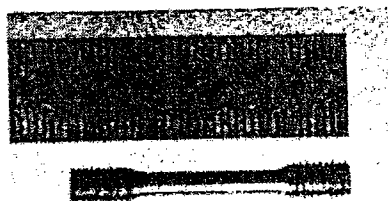
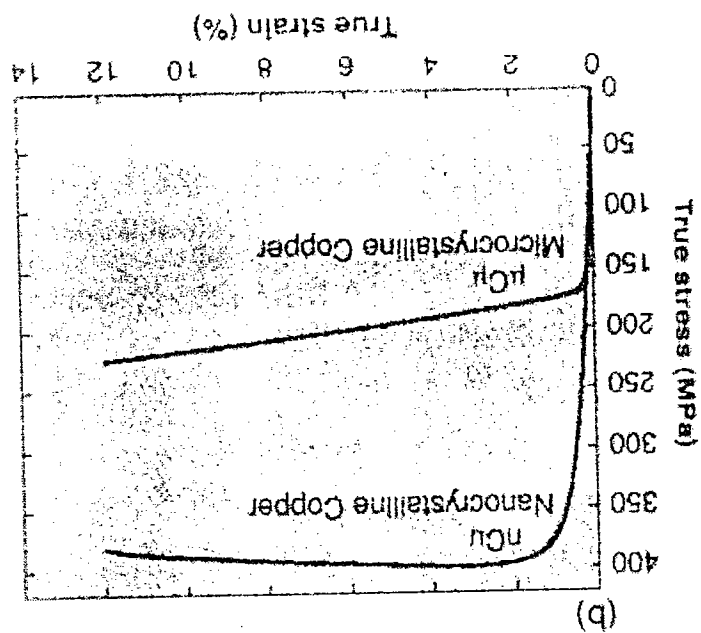


Fig. 8.19. (a) Tensile test specimens are machine cut from the nanocrystalline metal, prepared by powder metallurgy. (b) Comparison of stress and strain for nanocrystalline and microcrystalline copper. The tensile tests are carried out at room temperature and at the low strain rate of $5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. [Y. Champion, C. Langlois, S. Guérin-Mailly, P. Langlois, J. Bonmentien, and M.J. Hytch, *Science* 300, 310 (2003).]



(a)

