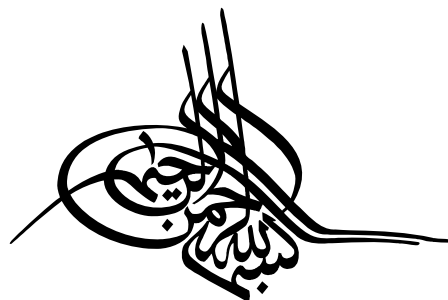




روش‌های شناسایی و آنالیز مواد

مجموعه مواد

مؤلف: مسعود موسی نتاج ملک‌شاه

آمادگی آزمون دکتری

موسی نتاج ملک‌شاه مسعود
 روش‌های شناسایی و آنالیز مواد / مسعود موسی نتاج ملک‌شاه
 مشاوران صعود ماهان: ۱۴۰۱
 ۲۳۱ ص: جدول، نمودار (آمادگی آزمون دکتری مواد)
ISBN: 978-600-458-669-6
 فهرست‌نویسی بر اساس اطلاعات فیبا.
 فارسی - چاپ اول
 روش‌های شناسایی و آنالیز مواد
 مسعود موسی نتاج ملک‌شاه
 ج - عنوان
 کتابخانه ملی ایران
 ۳۵۹۲۲۸۴

انتشارات مشاوران صعود ماهان



☐ نام کتاب: روش‌های شناسایی و آنالیز مواد
☐ مدیران مسئول: هادی و مجید سیاری
☐ مولف: مسعود موسی نتاج ملک‌شاه
☐ برنامه‌ریزی محتوا: سمیه بیگی
☐ ناشر: مشاوران صعود ماهان
☐ نوبت و تاریخ چاپ: اول / ۱۴۰۱
☐ تیراژ: ۱۰۰۰ نسخه
☐ قیمت: ۲/۳۹۰/۰۰۰ ریال
☐ شابک: ISBN ۹۷۸-۶۰۰-۴۵۸-۶۶۹-۶

انتشارات مشاوران صعود ماهان: تهران - خیابان ولیعصر، بالاتر از تقاطع ولیعصر مطهری، پلاک ۲۵۰

تلفن: ۸۸۱۰۰۱۱۳ و ۸۸۴۰۱۳۱۳

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به موسسه آموزش عالی آزاد ماهان می‌باشد. و هرگونه اقتباس و کپی‌برداری از این اثر بدون اخذ مجوز پیگرد قانونی دارد.

بنام خدا

ایمان داریم که هر تغییر و تحول بزرگی در مسیر زندگی بدون تحول معرفت و نگرش میسر نخواهد بود. پس
بیایید با اندیشه توکل، تفکر، تلاش و تحمل در توسعه دنیای فکریمان برای نیل به آرامش و آسایش توأمان اولین
گام را برداریم. چون همگی یقین داریم دانایی، توانایی می‌آورد.

شاد باشید و دلی را شاد کنید

برادران سیّاری

مقدمه مولف

کتاب پیش‌رو شامل نوزده فصل است که در نگارش آن تلاش شده تا به کمک مبانی فیزیکی و دستگاہی هر پدیده، برخی از مهم‌ترین روش‌های شناسایی و آنالیز مواد مورد بررسی قرار گیرند. هفده فصل ابتدایی کتاب به روش‌های آنالیز مواد و فصل‌های هجدهم و نوزدهم به ترتیب به سؤالات چهار گزینه ای و پاسخنامه تشریحی اختصاص یافته است. بدیهی است به دلیل گستردگی روش‌های آنالیز در علم و مهندسی مواد امکان گنجاندن تمامی روش‌های آنالیز در این کتاب میسر نبوده و لذا تلاش شده است تا مشهورترین و پرکاربردترین روش‌ها مورد بررسی قرار گیرند.

در پایان بر خود لازم می‌دانم از مدیریت محترم انتشارات ماهان تشکر و قدردانی نمایم. همچنین از تمامی اساتید و دانشجویان گرانقدری که ضمن مطالعه این کتاب، اشکالات آن را استخراج کرده و برای تصحیح در چاپ‌های بعدی به آدرس اینترنتی mmalekshah87@gmail.com یا از طریق شماره تماس ۰۹۱۲۸۹۱۶۹۴۶ به اینجانب منعکس می‌نمایند، پیشاپیش صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم. این کتاب تقدیم می‌شود به پدر و مادر گرانقدرم.

مسعود موسی نتاج ملک‌شاه

تأیستان ۹۳

فهرست مطالب

فصل اول: آشنایی با پرتو ایکس.....	۷
فصل دوم: پراش پرتو ایکس (XRD).....	۱۷
فصل سوم: شدت باریکه‌های پراشیده.....	۲۵
فصل چهارم: فلورسانس پرتو ایکس (XRF).....	۳۱
فصل پنجم: طیف‌سنجی فوتو الکترون پرتو ایکس (XPS).....	۳۹
فصل ششم: طیف‌سنجی الکترون اوژه (AES).....	۴۷
فصل هفتم: طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه (SIMS).....	۵۵
فصل هشتم: میکروسکوپ نوری (OM).....	۶۵
فصل نهم: میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....	۷۵
فصل دهم: میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM).....	۱۰۷
فصل یازدهم: میکروسکوپ روبشی تونلی (STM).....	۱۳۷
فصل دوازدهم: میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM).....	۱۴۱
فصل سیزدهم: میکروسکوپ نیروی مغناطیسی (MFM).....	۱۴۷
فصل چهاردهم: میکروسکوپ میدان یونی (FIM).....	۱۵۳
فصل پانزدهم: طیف‌سنجی برگشتی رادرفورد (RBS).....	۱۵۷
فصل شانزدهم: روش‌های طیف‌سنجی نوری.....	۱۶۳
فصل هفدهم: آنالیز حرارتی.....	۱۷۷
فصل هجدهم: سؤالات چهارگزینه ای.....	۱۹۱
فصل نوزدهم: پاسخنامه تشریحی.....	۱۲۱
منابع.....	۲۳۰

فصل اول

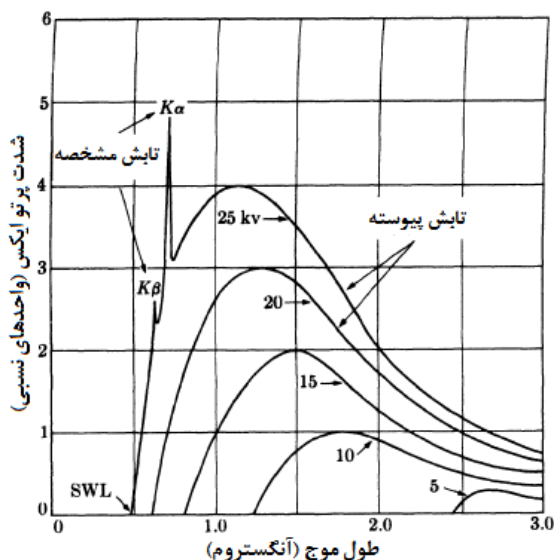
آشنایی یا پرتو ایکس

۱-۱- طیف پیوسته

اشعه ایکس هنگامی ایجاد می شود که شتاب هر ذره باردار الکتریکی با انرژی جنبشی کافی به سرعت کند شود. معمولاً برای چنین منظوری از الکترون ها استفاده می شود. اگر e بار الکترون و V ولتاژ دو سر الکترودها باشد انرژی جنبشی (برحسب ژول) الکترون ها هنگام برخورد از معادله زیر به دست می آید:

$$KE = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad 1-1$$

که در آن m جرم الکترون و v سرعت آن بر حسب (m/sec) درست پیش از ضربه می باشد. این اشعه مجموعه ای از طول موج های گوناگون می باشد و تغییرات شدت با طول موج به ولتاژ لامپ بستگی دارد. شکل ۱-۱ نوع منحنی های بدست آمده را نشان می دهد. شدت تا طول موج ویژه ای صفر است که به آن حد طول موج کوتاه (λ_{SWL}) می گویند. سپس به سرعت تا ماکزیمم افزایش می یابد و سپس بدون هیچ مرز مشخصی در ناحیه طول موج های بلند کاهش می یابد. با افزایش ولتاژ لامپ شدت تمام طول موج ها افزایش یافته و مرز طول موج کوتاه و مکان ماکزیمم به سوی طول موج های کوتاه تر تغییر مکان می دهد، چنین تابش هایی را تابش چندرنگ، پیوسته، و یا سفید گویند زیرا مانند نور سفید از پرتوهایی با طول موج های گوناگون ساخته شده است.



شکل ۱-۱- طیف پرتو ایکس مولیبدن به طور شماتیک برحسب طول موج در ولتاژهای مختلف.

طیف پیوسته از گند شدن سریع الکترون‌های برخوردکننده به هدف ناشی می‌شود، زیرا هر بار گند شونده انرژی آزاد می‌کند. برخی الکترون‌ها در یک برخورد متوقف شده و تمام انرژی خود را یکباره از دست می‌دهند در حالی که دیگر الکترون‌ها به وسیله اتم‌های هدف به این سو و آن سو منحرف شده و به دنبال آن بخش‌هایی از انرژی جنبشی خود را به تدریج از دست می‌دهند تا تمام آن مصرف شود. الکترون‌هایی که در اثر یک برخورد متوقف می‌شوند به فوتون با بیشینه انرژی یعنی به پرتوهای ایکس با کمینه طول موج تبدیل می‌شوند. این الکترون‌ها تمام انرژی $h\nu$ خود را به انرژی فوتونی تبدیل کرده و می‌توان نوشت:

$$eV = h\nu_{\max} \rightarrow \lambda_{\text{swl}} = \lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{hc}{eV} = \frac{6.62 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{1.602 \times 10^{-19} V} = \frac{12400}{V} \quad 2-1$$

این رابطه حد طول موج کوتاه (بر حسب آنگستروم) را به صورت تابعی از ولتاژ اعمال شده V نشان می‌دهد. اگر الکترونی به طور کامل در یک برخورد متوقف نشده بلکه فقط جزئی از سرعت آن بر اثر برخوردهای جنبی کاهش یابد فقط کسری از انرژی آن به صورت تابش منتشر می‌شود و انرژی فوتون ایجاد شده کمتر از $h\nu_{\max}$ است. با افزایش ولتاژ تعداد فوتون‌های تولید شده در ثانیه و انرژی هر فوتون افزایش می‌یابند. انرژی کل اشعه ایکس منتشر شده در هر ثانیه که متناسب با سطح زیر یکی از منحنی‌های شکل می‌باشد و هم چنین وابسته به عدد اتمی هدف Z و جریان لامپ i یعنی تعداد الکترون‌های برخوردکننده در هر ثانیه می‌باشد. این شدت کل اشعه ایکس از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$I = AiZV^m \quad 3-1$$

که A ثابت تناسب و m ثابتی با مقدار نزدیک ۲ می‌باشد. جنس هدف بر شدت تأثیر می‌گذارد اما توزیع طیف پیوسته را تغییر نمی‌دهد.

۲-۱- طیف مشخصه

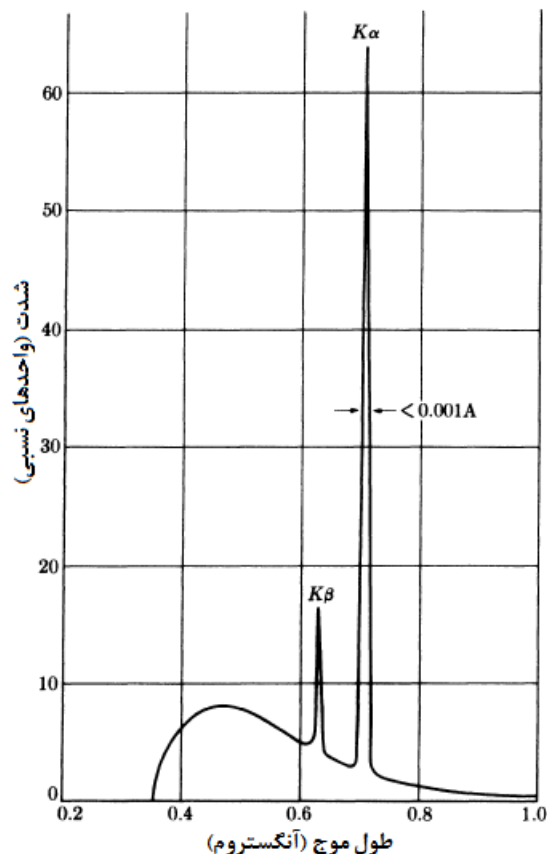
هنگامی که ولتاژ لامپ اشعه X از یک مقدار مشخص بحرانی فراتر رود بیشینه‌های باریکی که ویژگی فلز هدف است در برخی از طول موج‌ها بر روی طیف پیوسته ظاهر می‌شوند. از آنجایی که این بیشینه‌ها باریک بوده و طول موج آنها از مشخصات جنس فلز هدف به کار برده می‌باشد، به آنها خطوط مشخصه می‌گویند. این خطوط چند مجموعه به نام‌های K ، L ، M ، بر حسب افزایش طول موج رده بندی می‌شوند. تمام این خطوط طیف پیوسته فلز به کار برده شده به عنوان هدف را تشکیل می‌دهند. معمولاً در پراش اشعه X فقط خطوط K مفید هستند، زیرا خطوط با طول موج‌های بلندتر به آسانی جذب می‌شوند. در مجموعه K چندین خط وجود دارد اما در کارهای معمولی پراش فقط شدیدترین سه خط این مجموعه دیده می‌شوند. این خطوط عبارت است از $K\alpha_1$ ، $K\alpha_2$ ، $K\beta_1$. طول موج مولفه‌های $K\alpha_1$ و $K\alpha_2$ آنقدر به هم نزدیک هستند که همواره به عنوان یک خط در نظر گرفته می‌شوند. در صورت جدا شدن $K\alpha$ دوتایی، و در غیر اینصورت، فقط خط $K\alpha$ خوانده می‌شود. طول موج $K\alpha$ دوتایی نشده را معمولاً به صورت میانگین وزنی طول موج‌های مولفه‌های آن به شمار می‌آورند. $K\alpha_1$ را به دلیل آن که شدت آن دو برابر $K\alpha_2$ است به میزان دو برابر $K\alpha_2$ اندازه‌گیری می‌کنند. بدین ترتیب طول موج جدا نشده برای مثلاً خط $MoK\alpha$ برابر است با:

$$\frac{1}{3}(2K\alpha_1 + K\alpha_2)$$

این خطوط مشخصه در بالاترین منحنی شکل دیده می‌شود چون ولتاژ بحرانی برانگیختگی تابش مشخصه K برای مولیبدن 20.01 kV است. خطوط K در منحنی‌های پایین تر دیده نمی‌شود. افزایش ولتاژ طیف پیوسته را به طول موج‌های کوتاه‌تر تغییر مکان داده و نیز شدت خطوط K را نسبت به طیف پیوسته افزایش داده اما طول موج‌های آن‌ها را تغییر نمی‌دهد. شدت هر خط مشخصه که در بالای طیف پیوسته اندازه‌گیری می‌شود هم به جریان لامپ i و هم به مقدار اختلاف ولتاژ به کار برده شده V مازاد بر ولتاژ بحرانی برانگیختگی آن بستگی دارد. برای یک خط K شدت تقریباً برابر با معادله زیر می‌باشد:

$$I_{K \text{ line}} = Bi(V - V_k)^n \quad 5-1$$

که در آن B ثابت تناسب، V_k ولتاژ برانگیختگی تابش K و n ثابتی است با مقدار تقریبی $1/5$. شدت یک خط ویژه می‌تواند نسبتاً بزرگ باشد. برای مثال، در تابشی ناشی از یک هدف مسی که با 30 kV عمل می‌کند، شدت خط $K\alpha$ تقریباً 90 بار بیشتر از شدت طول موج‌های همجوار نزدیک با آن در طیف پیوسته است. افزون بر شدت، خطوط مشخصه بسیار باریک هستند و اغلب آنها مطابق شکل ۱-۲ پهنایی کمتر از $0.001 \text{ \AA}$ دارند که در نیمی از شدت ماکزیمم آنها اندازه‌گیری شده است. وجود این خط تیز و پرشدت $K\alpha$ تا اندازه زیادی پراش پرتو ایکس را فراهم می‌کند.



شکل ۱-۲- طیف مولیبدن در 35 kV .

موزلی دریافت که طول موج هر خط مشخصه هنگامی کاهش می‌یابد که عدد اتمی گسیلنده زیاد شود. وی به‌صورت خاص رابطه‌ای خطی (قانون موزلی) بین ریشه دوم بسامد خط (V) و عدد اتمی (Z) بدست آورد:

$$\sqrt{V} = C(Z - \sigma)$$

۶-۱

که در آن C و σ ثابت می‌باشند.

۳-۱- جذب

هنگامی که اشعه X وارد هر نوع ماده‌ای شود بخشی از آن عبور می‌کند و بخشی جذب می‌شود. آزمایش نشان می‌دهد که کاهش کسری در شدت I پرتو X هنگام عبور از ماده‌ای همگن با فاصله پیموده شده X متناسب است. به صورت دیفرانسیلی:

$$-\frac{dI}{I} = \mu dx$$

که در آن μ ، ثابت تناسب، ضریب جذب خطی خوانده می‌شود و به ماده مورد مطالعه، چگالی و طول موج پرتوهای ایکس بستگی دارد. با انتگرالگیری داریم:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}$$

۷-۱

که در آن I_0 شدت باریکه فرودی و I_x شدت باریکه عبوری پس از گذشتن از ضخامت x است. ضریب جذب خطی μ متناسب با ρ است و $\frac{\mu}{\rho}$ ثابت ماده بوده و مستقل از حالت فیزیکی است. این کمیت ضریب جذب جرمی نامیده می‌شود.

$$I_x = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x}$$

۸-۱

ضریب جذب جرمی مخلوط مکانیکی، محلول و غیره میانگین وزنی ضریب جذب جرمی عناصر سازنده است.

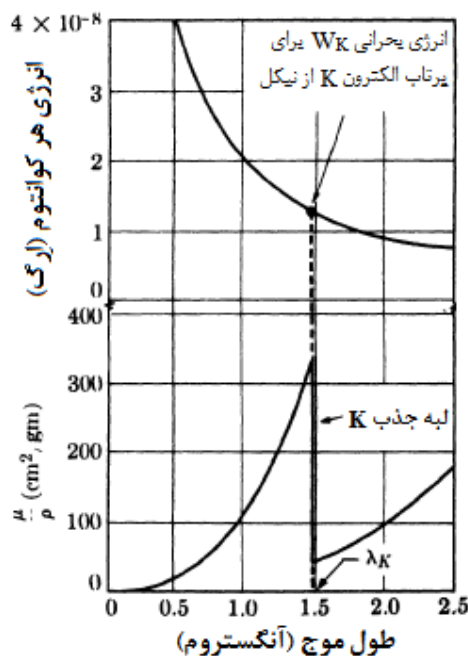
$$\frac{\mu}{\rho} = w_1 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_1 + w_2 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_2 + \dots \quad ۹-۱$$

که در آن w_1, w_2 و ... کسرهای وزنی عناصر ۱، ۲ و ... می‌باشد.

روشی را که در آن ضریب جذب با طول موج تغییر می‌کند، نشانه‌ای از برهمکنش پرتوهای ایکس با اتم‌ها است. منحنی پایین تر شکل ۳-۱ چنین تغییری را برای یک جاذب نیکلی نشان می‌دهد که این تغییرات برای تمام مواد یکسان است. این منحنی از دو شاخه همانند تشکیل یافته که با ناپیوستگی تیزی به نام لبه جذب جدا شده است. در امتداد هر شاخه ضریب جذب با طول موج بطور تقریبی بر اساس رابطه‌ای به شکل زیر تغییر می‌کند:

$$\frac{\mu}{\rho} = k \lambda^{-3} Z^3 \quad ۱۰-۱$$

که در آن k ثابت و برای هر شاخه از منحنی مقدار متفاوتی دارد. همان گونه که الکترونی با انرژی کافی می‌تواند یک الکترون K را برای مثال از یک اتم خارج کند و باعث گسیل تابش مشخصه K شود، یک کوانتوم فرودی از اشعه X نیز به شرط آن که از همان مقدار کمینه انرژی W_K برخوردار باشد توانایی چنین فرایندی را خواهد داشت. در این حالت الکترون خارج شده را فوتوالکترون و تابش مشخصه ایجاد شده را تابش فلورسنت می‌نامند.



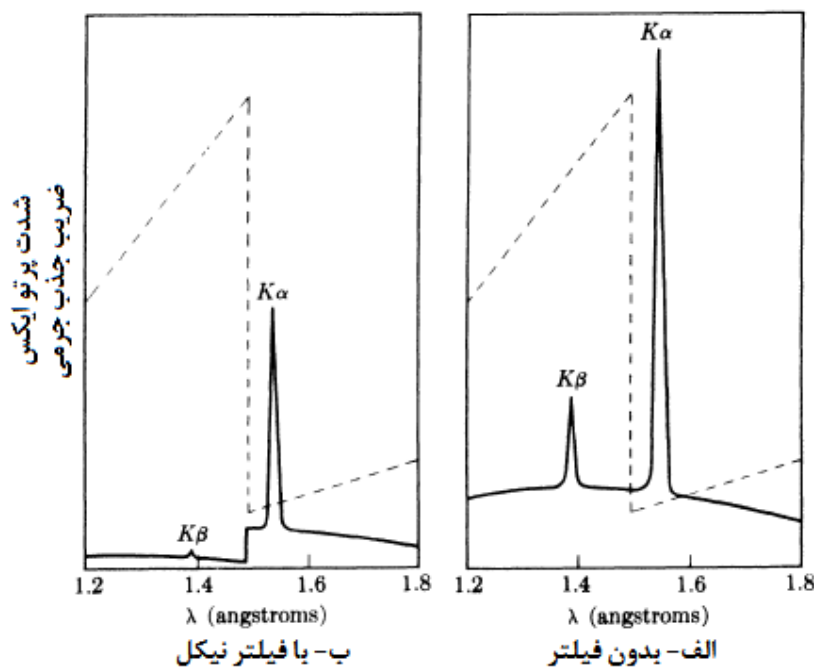
شکل ۳-۱- تغییر انرژی هر کوانتوم پرتو X و تغییر ضریب جذب جرمی نیکل با طول موج.

تصور کنید اشعه X با طول موج $2/5$ آنگستروم که این طول موج به طور مداوم کاهش می‌یابد بر روی ورق نیکلی تابیده شود. در آغاز جذب نزدیک به $180 \text{ cm}^2/\text{gr}$ است، اما هنگامی که طول موج کاهش می‌یابد بسامد و در نتیجه انرژی هر کوانتوم مطابق شکل افزایش می‌یابد. به این ترتیب موجب کاهش ضریب جذب خواهد شد زیرا هر چه انرژی یک کوانتوم بیشتر باشد

آسان‌تر از یک جاذب عبور می‌کند. هنگامی که طول موج درست تا زیر مقدار بحرانی λ_K کاهش می‌یابد (برای Ni $1/488$ آنگستروم است) مقدار ضریب جذب ناگهان تا حدود ۸ برابر افزایش می‌یابد. جذب واقعی K اکنون رخ می‌دهد و کسر بزرگی از کوانتوم فرودی به آسانی ناپدید می‌شود و انرژی آنها به تابش فلورسنت K و انرژی جنبشی فوتوالکترن‌های خارج شده تبدیل می‌شود. از آن جایی که در این فرایند انرژی باید پایستار باشد به نظر می‌رسد که انرژی کوانتوم تابش فلورسنت باید از انرژی تابشی فرودی کمتر باشد و یا طول موج λ_K مربوط به لبه جذب K باید از هر خط مشخصه K کوتاه‌تر باشد. هنگامی که طول موج پرتو فرودی تا زیر λ_K کاهش یابد ضریب جذب حتی اگر تولید تابش فلورسنت و فوتوالکترن‌ها هنوز روی دهد دوباره آغاز خواهد شد، اما هرچه انرژی کوانتاها بیشتر شوند احتمال عبور مستقیم آنها از جاذب بیشتر و در نتیجه تعداد کمتری از آنها در خارج سازی فوتوالکترن‌ها شرکت می‌کنند.

۴-۱- فیلترها

اغلب آزمایش‌های پراش پرتو X به تابشی نیاز دارند که تا حد امکان تک‌فام باشد. در هر صورت پرتو یک لامپ پرتو ایکس که در ولتاژی بالاتر از V_K کار می‌کند نه تنها دارای خط $K\alpha$ قوی بلکه همچنین دربردارنده خط $K\beta$ ضعیف‌تر و طیف پیوسته است. شدت این مولفه‌ها نسبت به شدت خط $K\alpha$ را می‌توان با عبور این پرتو از فیلتر کاهش داد. این فیلترها از ماده‌ای تهیه شده‌اند که لبه جذب K در آن میان طول موج‌های $K\alpha$ و $K\beta$ ماده هدف قرار دارد. فیلتر برای فلزاتی با عدد اتمی نزدیک به ۳۰ باید به اندازه یک واحد کمتر از عدد اتمی فلز هدف باشد. هرچه فیلتر ضخیم‌تر باشد نسبت شدت $K\beta/K\alpha$ در باریکه عبوری کمتر است. شکل ۴-۱ تأثیر فیلتر کردن را به تصویر کشیده است. همچنین این شکل بخشی از طیف باریکه‌ای فیلتر نشده و فیلتر شده از هدف مسی (با عدد اتمی ۲۹) را نشان می‌دهد که بر روی نموداری از ضریب جذب جرمی نیکل (با عدد اتمی ۲۸) قرار گرفته‌اند.



شکل ۴-۱- مقایسه طیف‌های تابش مس (الف) پیش و (ب) پس از عبور از یک فیلتر نیکلی. خط منقطع ضریب جذب جرمی نیکل است.

۵-۱- تولید پرتوهای ایکس

هنگام برخورد الکترون‌های با سرعت بالا به هدف فلزی پرتوهای X ایجاد می‌شود. بنابراین هر لامپ پرتو X باید دربردارنده (الف) منبعی از الکترون، (ب) ولتاژ شتاب دهنده بالا و (ج) یک هدف فلزی باشد. تمام لامپ‌های پرتو X دارای دو الکتروده هستند، آند (هدف فلزی) که با استثنای جزئی به پتانسیل زمین وصل است و دیگری کاتد که به یک پتانسیل منفی بالا معمولاً نزدیک به ۳۰۰۰ تا ۵۰۰۰ ولت در کارهای پر اشعه وصل است. لامپ‌های پرتو X براساس چگونگی به وجود آمدن الکترون‌ها به دو نوع تقسیم می‌شوند، لامپ‌های گازی که در آن‌ها الکترون از یونش مقدار اندکی از گاز (هوای باقی مانده در یک لامپ تقریباً تخلیه شده) ایجاد می‌شود، و لامپ‌های اشعه‌ای که در آن‌ها منبع الکترونی رشته داغ است.

۱-۵-۱- لامپ‌های گازی

این لامپ‌ها همانند لامپ پرتو ایکس اولیه‌ای است که رنگین آن را ساخته است و امروزه کاربردی ندارند.

۱-۵-۱-۱- لامپ‌های رشته‌ای

این لامپ دارای پوشش شیشه‌ای است که آند و کاتد در دو انتهای آن قرار داده شده و عایق‌بندی شده‌اند. کاتد رشته تنگستن است و در طرف دیگر آند قطعه‌ای مسی است که با آب خنک می‌شود و فلز هدف به صورت قطعه کوچکی در آن قرار داده می‌شود. پیرامون فیلامان فنجان فلزی کوچکی قرار دارد که به همان ولتاژ بالای فیلامان متصل است به این ترتیب الکترون‌ها را دفع کرده و آن‌ها را در ناحیه باریکی از هدف موسوم به نقطه کانونی متمرکز می‌سازد. پرتوهای ایکس از نقطه کانونی در تمام جهات گسیل می‌شوند و از دو یا چند دریچه موجود در لامپ خارج می‌شود.

۱-۵-۱-۲- لامپ‌های آند چرخان

از آن جایی که کارایی لامپ پرتو ایکس کمتر از ۱ درصد است و به این دلیل که کارایی پر اشعه پرتوهای ایکس به وسیله بلورها به مراتب کمتر از این مقدار است به نظر می‌رسد که شدت باریکه پرتو ایکس پر اشعه نسبتاً پایین باشد. بنابراین برای افزایش شدت منبع پرتو ایکس یک راه‌حل لامپ آند چرخان است که در آن چرخش آند بطور پیوسته فلز هدف تازه‌ای را به درون نقطه کانونی آورده و در نتیجه توان ورودی بیشتری را بدون گرم کردن اضافی آند میسر می‌کند.

۱-۵-۱-۳- لامپ‌های مینیاتوری

در این لامپ‌ها می‌توان با توانی برابر ۰/۱ و یا کمتر از لامپ معمولی به شدتی تقریباً برابر با لامپ معمولی دست یافت. در نتیجه نیازی به سرد کردن با آب نیست و سرد کردن با هوا بسنده است. این لامپ‌ها دارای طولی برابر ۱۰ تا ۲۰ سانتیمتر می‌باشند.

۱-۶-۱- آشکارسازهای پرتو ایکس

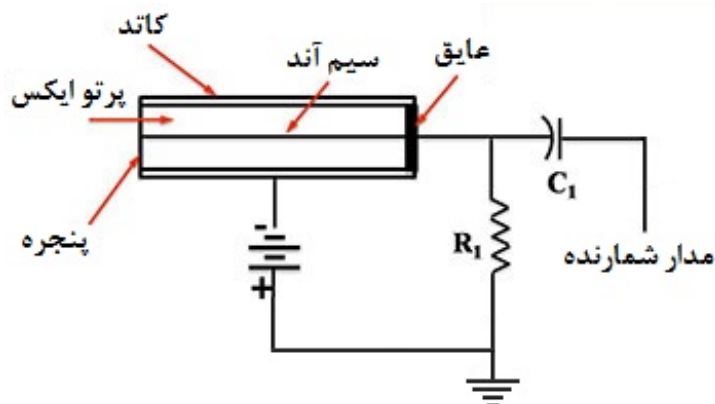
از آنجایی که پرتو ایکس نامرئی است باید برای آشکار کردن آن از آشکارسازهای ویژه‌ای استفاده کرد. از چهار روش زیر برای آشکارسازی استفاده می‌شود:

۱-۶-۱-۱- آشکارسازی با فیلم عکاسی

در این روش با برخورد پرتو ایکس، رنگ فیلم تغییر کرده و از شدت تغییر رنگ می‌توان شدت پرتو را حدس زد. بر روی این گونه فیلم‌ها لایه‌ای از برمید نقره وجود دارد که در اثر تابش پرتو ایکس، تجزیه می‌شود و رنگ فیلم از سیاه به خاکستری تغییر می‌کند. در این روش، شدت پرتو را در یک دستگاه ویژه و بر اساس شدت پرتو عبور کرده از فیلم تعیین می‌کنند. این روش دقت زیادی ندارد و بسیار زمان گیر است. بنابراین، امروزه کمتر استفاده می‌شود.

۱-۶-۲- آشکارسازهای گازی

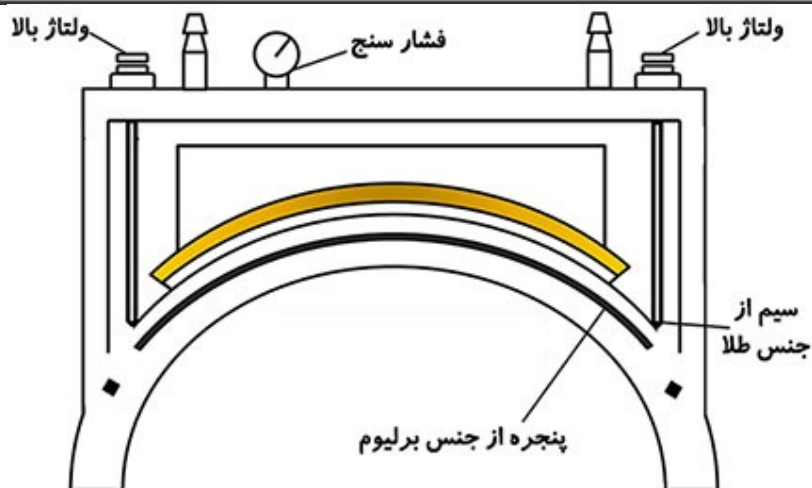
در این نوع آشکارسازها، پرتو ایکس ورودی سبب یونش یک گاز می‌شود که در اثر این پدیده، جریان الکتریکی به وجود می‌آید. با اندازه‌گیری این جریان الکتریکی می‌توان شدت پرتو ایکس را اندازه‌گیری کرد. یک نوع از آشکارسازهای گازی به آشکارساز تناسبی معروف است و در شکل ۱-۵ مشاهده می‌شود. این آشکارساز، یک لوله فلزی به طول ۱۰ سانتیمتر و قطر حدود ۲ سانتیمتر دارد که در آن گاز سبکی، مانند کریپتون در فشار مشخصی نگهداری می‌شود. پرتو ایکس از پنجره برلیومی، وارد آشکارساز شده و باعث یونش گاز درون آن می‌گردد. در وسط لوله آشکارساز، یک سیم فلزی که نسبت به بدنه لوله فلزی در ولتاژ مثبت است قرار دارد. در این حالت الکترون‌های پدید آمده از یونش گاز، به دلیل دارا بودن بار منفی، به طرف سیم وسط که در ولتاژ مثبت است شتاب گرفته و در مسیر خود در اثر برخورد، پرتو فرابنفش پدید می‌آورد. انتشار این پرتو نیز سبب یونش بیشتر مولکول‌های گاز می‌شود. بدین ترتیب، بهمنی از الکترون‌ها روی سیم می‌نشینند و به مدار بیرون منتقل می‌گردند. بدیهی است که با افزایش شدت پرتو ایکس ابتدایی، یونش گاز بیشتر خواهد شد و جریان قوی‌تری پدید می‌آید. در این نوع آشکارساز، ولتاژ اعمالی حدود ۱۰۰۰ ولت بوده و چون بدنه نسبت به سیم وسط در حالت منفی قرار دارد، یون‌های مثبت به طرف بدنه فلزی می‌روند و در آنجا با گرفتن الکترون خنثی می‌شوند و دوباره به محوطه میانی بر می‌گردند. این یون‌ها، به علت سنگینی نمی‌توانند خیلی سریع حرکت کنند و بنابراین اگر پرتو ورودی شدت بسیار بالایی داشته باشد ممکن است مقداری از آن بدون برخورد با یون‌های گازی از انتهای آشکارساز خارج شود یا به اصطلاح بخت تبدیل به جریان الکتریکی را پیدا نکند. نوع دیگری از آشکارسازهای گازی به آشکارساز گاز عبوری معروف است. در این نوع آشکارسازها، گاز مورد نیاز در داخل محفظه حبس نمی‌شود بلکه به صورت پیوسته جریان پیدا می‌کند. در این آشکارساز، ضخامت پنجره برلیومی بسیار کم است، زیرا خطر نشت گاز درون آشکارساز وجود ندارد.



شکل ۱-۵- نمایش آشکارساز گازی.

در آشکارسازهای گازی معمولی برای جلوگیری از خروج گاز حبس شد، ضخامت پنجره برلیومی زیاد است. در این حالت اگر پرتو ایکس ورودی طول زیادی داشته باشد، به شدت جذب می‌شود و بنابراین نمی‌توان از این نوع آشکارساز استفاده کرد. نوع دیگری از آشکارساز گازی به آشکارساز PSD^۱ معروف است که در شکل ۱-۶ مشاهده می‌شود. در این آشکارساز نیز مخلوطی از گاز آرگون و گاز متان تحت فشار ۵ bar قرار دارد. ورود پرتو ایکس از پنجره بزرگ برلیومی سبب یونش گاز درون لوله و پدید آمدن جریان الکتریکی متناسب با آن می‌شود.

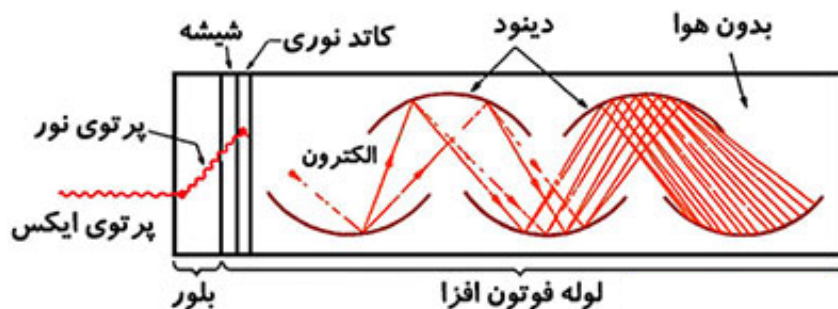
^۱ Position Sensitive Detector



شکل ۱-۶- نمایش آشکارساز PSD.

۱-۶-۳- آشکارساز تهییجی

تصویر این آشکارساز در شکل ۱-۷- دیده می‌شود. در این نوع آشکارساز، تبدیل پرتو ایکس به جریان الکتریکی در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله نخست، پرتو ایکس به پرتوی با طول موج بزرگ تر تبدیل می‌شود و در مرحله دوم پرتو جدید در یک قسمت فوتون افزا به جریان الکتریکی تبدیل خواهد شد. پرتو ایکس ورودی پس از عبور از پنجره برلیومی به بلوری از جنس یدید سدیم که با عنصر تالیم آلاینده شده است برخورد می‌کند و در اثر این برخورد پرتوی با طول موج گسترده مرئی امواج الکترومغناطیس پدید می‌آید که شدت آن با انرژی پرتو ورودی متناسب است.



شکل ۱-۷- نمایش آشکارساز تهییجی.

این پرتو به یک کاتد نوری از جنس آنتیموانات سزیم ($CsSb$) برخورد می‌کند و باعث آزاد شدن الکترون از آن می‌شود. جمعیت الکترون‌های آزاد شده متناسب با شدت پرتو برخوردی به کاتد نوری می‌باشد. سپس این الکترون‌ها توسط تعدادی داینود که نسبت به یکدیگر در پتانسیل مثبت قرار گرفته‌اند افزایش یافته و جریان قابل توجهی که می‌توان آن را در مدار بیرونی آشکارساز اندازه‌گیری کرد پدید می‌آید. داینودها نیم کره‌های فلزی هستند که در اثر برخورد یک الکترون به آنها، چند الکترون از سطح خود آزاد می‌کنند. حدود ۱۰ داینود در قسمت فوتون افزا جمعیت الکترون‌ها را بطور قابل ملاحظه ای افزایش می‌دهد. باید توجه کرد که در این نوع آشکارسازها بر خلاف آشکارساز گازی، بازده تبدیل انرژی پرتو ایکس به جریان الکتریکی حدود صد در صد است.

شکل ۱-۸- نمایش آشکار ساز نیم رسانا.

فصل دوم

پراش پرتو ایکس (XRD)

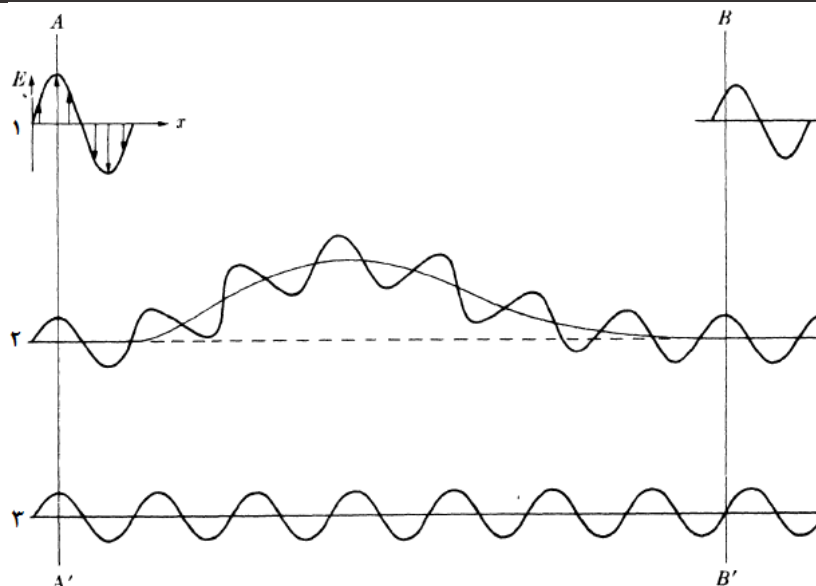
۱-۲- مقدمه

پس از بررسی مقدماتی فیزیک پرتوهای ایکس، پدیده پراش پرتو ایکس را مورد بحث قرار داد. بر اساس استدلال فن لاوله اگر بلورها از اتم‌هایی با فاصله منظم تشکیل شده باشند و این اتمها به عنوان مراکز برای پراکندگی پرتوهای ایکس باشند، و اگر پرتوهای ایکس امواجی الکترومغناطیس با طول موج تقریباً برابر با فاصله میان اتمی در بلورها باشند، بنابر این امکان پراش پرتوهای ایکس باید وجود داشته باشد. او بلور سولفات مس را در مسیر پرتوهای ایکس قرار داده و سپس فیلمی را در مقابل آن قرار داد طرخی از نقاط بر روی آن به وجود آمد. این آزمایش به صورت همزمان ماهیت موجی پرتوهای ایکس و حالت تناوبی اتمهای بلور را ثابت کرد.

آزمایش فن لاوله باعث شد براگ شرایط پراش را به صورت ریاضی بسیار ساده بیان کند و ساختار NaCl ، KCl ، KBr و KI را بدست آورد که همگی شبیه NaCl هستند، این نخستین تعیین ساختار بلوری تا آن زمان بود، ساختار مس و آهن پس از آن تعیین شدند.

۲-۲- پراش

پراش لزوماً به وجود روابط فازی در دو موج پرتو ایکس وابسته است، اگر به هر دلیل از دو پرتو ایکس یکی منحرف شده و مسیری بیشتر را طی کند هر دو ناهمفاز خواهند شد مانند شکل ۱-۲ که در جبهه موج AA' همفاز و در جبهه موج BB' ناهمفاز هستند.



شکل ۲-۱- اثر اختلاف مسیر بر روی فاز نسبی.

دو نتیجه از این شکل برداشت می‌شود:

(۱) اختلاف در طول مسیر پیموده منجر به اختلاف در فاز می‌شود.

(۲) ایجاد اختلاف‌های فازی موجب تغییر در دامنه می‌شود.

هنگامی که ما چگونگی پراش پرتوهای ایکس به وسیله یک بلور را بررسی کنیم، اختلاف در طول مسیر پرتوهای گوناگون کاملاً به طور طبیعی رخ می‌دهد. شکل ۲-۲ یک مقطع بلوری را نشان می‌دهد، اتم‌های آن در مجموعه‌ای از صفحات موازی B, A و ... عمود بر صفحه تصویر و به فاصله d' از یکدیگر قرار گرفته‌اند. فرض کنید باریکه‌ای از پرتوهای X کاملاً موازی و تکفام با طول موج λ بر روی این بلور با زاویه θ که به آن زاویه براگ می‌گویند، تابیده می‌شود.

برای شرایط ویژه‌ای که در شکل ۲-۲ توضیح داده شد، پرتوهای ۱ و $1a'$ را در باریکه فرودی در نظر بگیرید، این پرتوها به اتم‌های K و P در نخستین صفحه از اتمها برخورد کرده و در تمام جهات پراکنده می‌شوند. در هر حال، فقط در جهات $1'$ و $a'1$ این باریکه‌های پراکنده به طور کامل همفاز بوده، بنابراین توانایی تقویت یکدیگر را دارند به این دلیل که اختلاف در طول مسیر آنها میان جبهه موج XX' و YY' برابر است با:

$$K-PR=PK \cos\theta-PK \cos\theta=0$$

همچنین، پرتوهای پراکنده شده از تمامی اتم‌های موجود در صفحه اول، در جهت موازی با $1'$ همفاز هستند و در تقویت باریکه پراشیده شرکت دارند. این موضوع در مورد تمام صفحات بلور به طور جداگانه صادق است و تنها موضوعی که باقی می‌ماند، پیدا کردن شرط لازم برای تقویت پرتوهای پراکنده شده از اتم‌های موجود در صفحات متفاوت است. برای مثال پرتوهای ۱ و ۲ از اتم‌های K و L پراکنده می‌شوند و اختلاف مسیر پیموده شده برای پرتوهای $1K$ و $2L$ برابر است با:

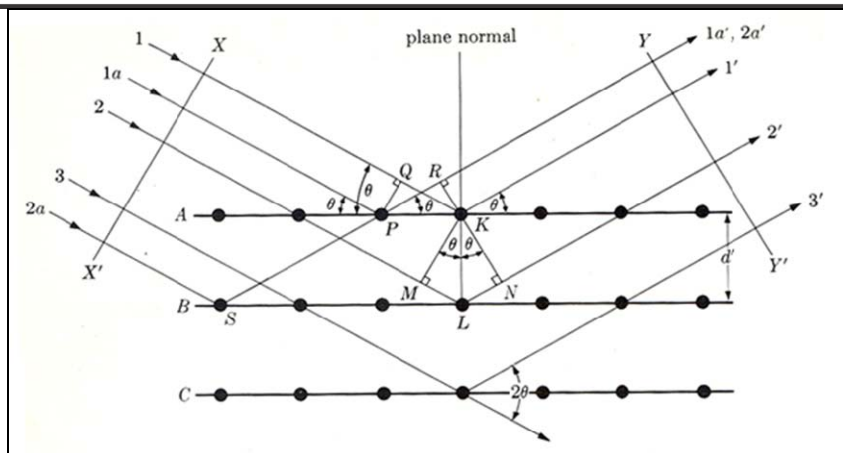
$$ML+LN=d'\sin\theta+d'\sin\theta$$

اختلاف مسیر بالا برای پرتوهای همپوشانی پراکنده شده از S و P در جهت نشان داده شده، نیز درست است، زیرا در این جهت اختلاف مسیری میان پرتوهای پراکنده شده از S و L و یا P و K وجود ندارد. پرتوهای پراکنده $1'$ و $2'$ بطور کامل همفاز خواهند بود اگر این اختلاف مسیر برابر با عدد صحیح n طول موج باشد و یا اگر:

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

۲-۱

این رابطه را براگ برای نخستین بار ارائه داد و به عنوان قانون براگ شناخته می‌شود. این قانون بیان کننده شرط اساسی ایجاد پراش است. n را مرتبه بازتاب می‌گویند و می‌تواند هر عدد صحیحی را به خود بگیرد.



شکل ۲-۲- پراش پرتوهای ایکس از یک بلور.

پرتوهای پراکنده شده از اتم‌های موجود در تمام صفحات وقتی هم‌فاز بوده همدیگر را تقویت می‌کنند (تداخل سازنده)^۲ تا باریکه پراشیده ای را در جهتی تشکیل دهند که نمایش داده می‌شود. باریکه‌های پراکنده در تمام جهات دیگر فضا ناهم‌فاز هستند و یکدیگر را از بین می‌برند (تداخل مخرب^۳). باریکه پراشیده در مقایسه با جمع تمام پرتوهای پراکنده در همان جهت، به دلیل تقویتی که انجام می‌شود، از شدت نسبتاً بیشتری برخوردار است.

در این راستا تشخیص سه نوع پراکندگی مفید خواهد بود:

۱) پراکندگی از اتم‌هایی که بطور اتفاقی در فضا قرار گرفته‌اند مانند یک گاز اتمی این پراکندگی در تمام جهات رخ می‌دهد و ضعیف است. شدت‌ها با یکدیگر جمع می‌شوند.

۲) پراکندگی از اتم‌هایی که به طور متناوب در فضا قرار گرفته‌اند، مانند یک بلور کامل:

الف- در جهت‌های معدودی، پراکندگی‌هایی که از قانون براگ پیروی می‌کنند، قوی بوده و به آنها پراش می‌گویند. در این صورت دامنه‌ها با هم جمع می‌شوند.

ب- در بیشتر جهت‌ها، پراکندگی‌ها از قانون براگ پیروی نکرده و بنابراین وجود ندارند، زیرا پرتوهای پراکنده یکدیگر را از بین می‌برند.

تفاوت‌های پراش و بازتاب را که در بدو امر بسیار شبیه به نظر می‌رسند می‌توان به صورت زیر برشمرد:

۱) باریکه پراشیده حاصل از یک بلور، از پرتوهای پراکنده از تمام بلور ایجاد می‌شود که در مسیر باریکه فرودی قرار دارند. بازتاب نور مرئی فقط در لایه نازک سطحی رخ می‌دهد.

۲) پراش پرتوهای تک‌فام ایکس فقط در زوایای فرود ویژه‌ای انجام می‌شود که قانون براگ در مورد آن صادق است. بازتاب نور مرئی در هر زاویه فرودی روی می‌دهد.

۳) بازتاب نور مرئی از آینه ای با کیفیت بالا دارای کارایی تقریباً ۱۰۰ درصد است. شدت باریکه پرتو ایکس پراشیده در مقایسه با شدت باریکه فرودی، بسیار اندک است.

۲-۳- جهت و شدت پرتو ایکس

بر اساس رابطه براگ، طول موج پرتو ایکس (λ) مقداری ثابت است و در آزمایش پراش پرتو ایکس، زوایایی که پراش در آنها صورت می‌پذیرد مشخص بوده و سپس مقدار فواصل بین صفحات (d) محاسبه می‌شود. پراش اصلی آن است که در یک ماده با ساختار بلوری ویژه در چه زوایایی پرتو ایکس پراشیده می‌شود. در یک ماده با ساختار مکعبی، رابطه زیر بین فاصله صفحات بلوری و اندیس‌های میلر آن صفحات (hkl) برقرار است:

² Constructive interference

³ Destructive interference

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad ۲-۲$$

که در این رابطه a پارامتر شبکه می‌باشد. با جایگذاری رابطه فوق در رابطه براگ داریم:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2} \quad ۳-۲$$

رابطه فوق تمامی زوایای براگ را که سیستم مکعبی با ثابت شبکه a دارند و می‌توانند طول موج λ را پراشیده کنند، پیش‌بینی می‌کند. در مورد سیستم بلوری تراگونال رابطه فوق به صورت زیر در می‌آید:

$$\sin^2 \theta = \frac{1}{4} \lambda^2 \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad ۴-۲$$

که در این رابطه a و c ثوابت شبکه می‌باشند.

بنابراین جهت‌های پراش تنها توسط اندازه ثابت شبکه بلوری تعیین می‌شود. در نتیجه با اندازه‌گیری جهت‌های پرتو پراشیده از نمونه مجهول می‌توان اندازه ثابت شبکه را مشخص کرد. شدت پرتو بازتابیده از صفحه‌های بلورین به عوامل مختلفی بستگی دارد. آرایش الکترونی یک عامل مهم است. موقعیت اتم‌ها در شبکه بلوری عامل موثر دیگری بر میزان شدت پرتو می‌باشد. همچنین موقعیت اتم‌ها از نظر اثر قطبش بر هم نیز بر پرتو پراشیده اثر دارد. علاوه بر این موارد، چگالی اتمی در صفحات پراش کننده نیز مؤثر است. در نهایت باید توجه کرد که شدت پرتو به تعداد صفحات پراش دهنده و یا غلظت ترکیب یا فاز در نمونه مجهول نیز بستگی دارد.

۴-۲- روش‌های پراش

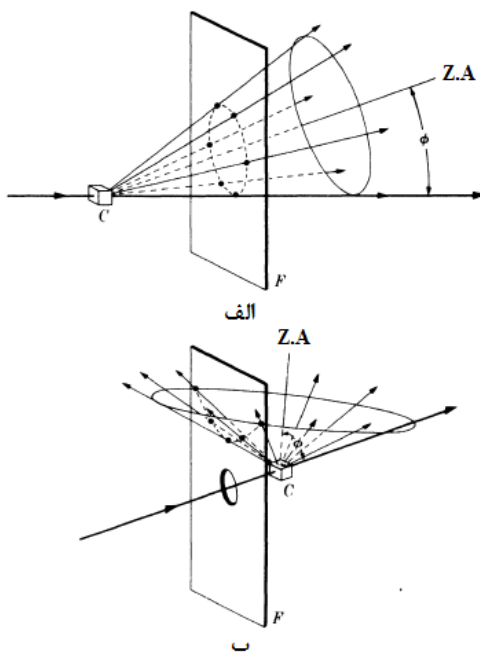
قانون براگ از نظر تجربی می‌تواند به دو روش اجرا شود. با استفاده از پرتوهای ایکس با طول موج مشخص λ و اندازه‌گیری θ ، می‌توان فاصله d صفحات گوناگون موجود در بلوری را تعیین کرد. این روش تجزیه ساختاری است. در حالت دیگر می‌توان بلوری با فاصله بین صفحه‌های d مشخصی را مورد استفاده قرار داده و با اندازه‌گیری θ طول موج λ تابش مورد استفاده را تعیین کرد. این روش طیف نمایی پرتو ایکس است. بر این اساس جدول ۱-۲ به صورت خلاصه روش‌های پراش و مطالعه مواد را نشان می‌دهد:

جدول ۱-۲- روش‌های اصلی پراش

روش	λ	θ
روش لایه	متغیر	ثابت
روش بلور- دورانی	ثابت	متغیر (تا اندازه‌ای)
روش پودری	ثابت	متغیر

۴-۲-۱- روش لایه

روش لایه، نخستین روش پراشی بود که مورد استفاده قرار گرفت. باریکه‌ای از تابش سفید، یعنی طیف پیوسته از یک لامپ پرتو ایکس، بر روی یک تک بلور تابیده می‌شود. دو روش لایه وجود دارد (شکل ۲-۳). در هر کدام از روش‌ها فیلم مسطح بوده و عمود بر باریکه فرودی قرار می‌گیرد. در روش عبوری لایه فیلم در پشت بلور قرار داده می‌شود. در روش پس‌تاب لایه فیلم میان بلور و منبع پرتو ایکس قرار داده می‌شود. با عبور باریکه فرودی از میان سوراخی در فیلم، باریکه‌هایی ثبت می‌شوند که در جهت پس رو پراشیده می‌شود.

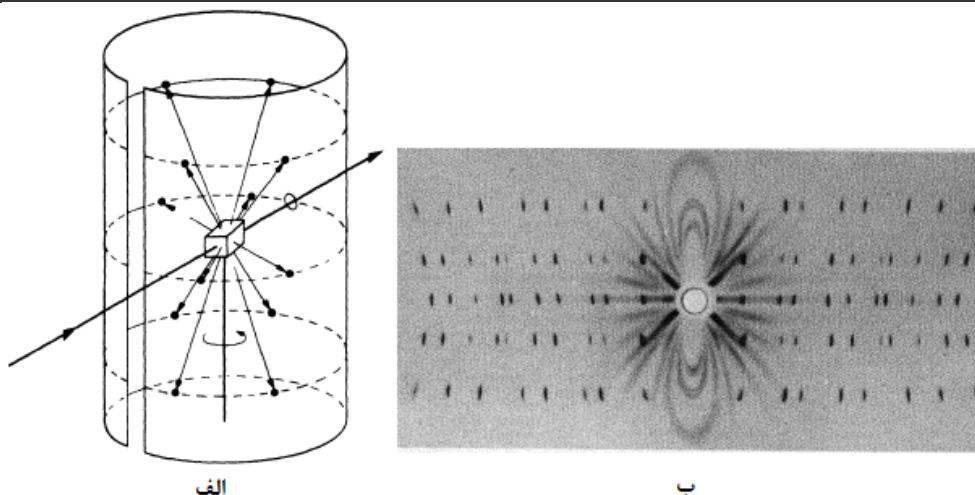


شکل ۲-۳- محل نقاط لایه که الف) بر روی بیضی‌هایی در روش عبوری و، ب) بر روی هذلولی‌هایی در روش پس‌تاب قرار می‌گیرند (C =بلور، F =فیلم، $Z.A$ =محور منطقه).

در هر دو روش، باریکه‌های پراشیده صفوفی از نقاط را بر روی فیلم تشکیل می‌دهند، همانگونه که در شکل ۲-۳ مشخص است. به این نقاط به طور معمول یک طرح می‌گویند. نقاط موجود بر روی هر منحنی، بازتاب‌هایی از صفحات متعلق به یک منطقه هستند. این امر در رابطه با این واقعیت است که بازتاب‌های لایه از صفحات متعلق به یک منطقه همگی روی سطح یک مخروط فرضی قرار می‌گیرند که محور آن همان محور منطقه است (شکل ۲-۳).

۲-۴-۲- روش بلور-دورانی

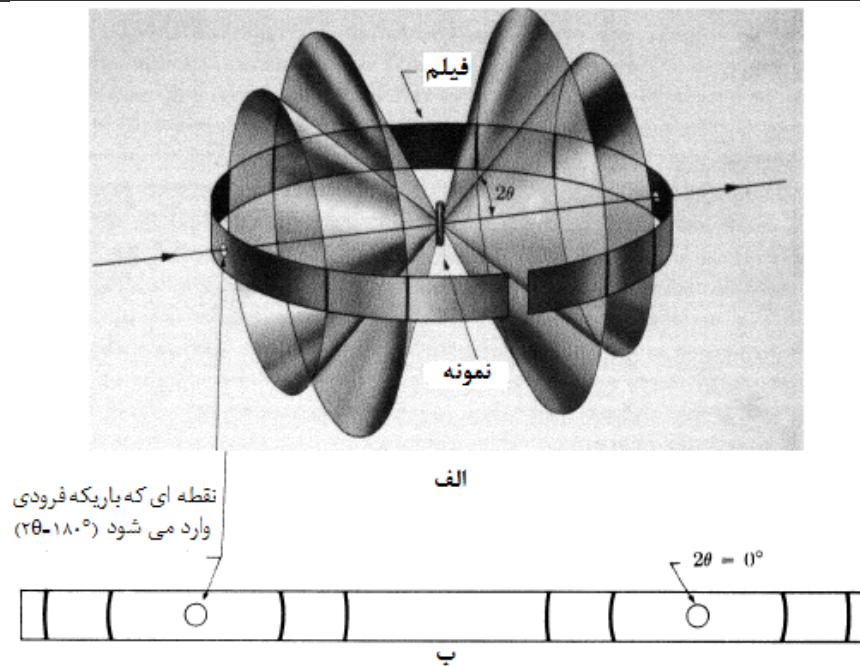
در روش بلور-دورانی تک بلوری با یکی از محورهای خود و یا برخی جهات مهم بلورشناسی آن، عمود بر باریکه تکفام پرتو ایکس تنظیم می‌شود. فیلم استوانه‌ای پیرامون آن قرار گرفته و بلور پیرامون جهت برگزیده شده چرخانیده می‌شود و محور فیلم با محور دورانی بلور منطبق است (شکل ۲-۴-الف). همانگونه که بلور می‌چرخد، مجموعه ویژه‌ای از صفحات شبکه‌ای برای یک لحظه زاویه براگ مناسبی برای بازتاب باریکه فرودی تکفام ایجاد می‌کنند، و در آن لحظه یک باریکه بازتابی ایجاد خواهد شد. باریکه‌های بازتابی دوباره بر روی مخروط‌های فرضی قرار خواهند گرفت، اما اکنون محورهای مخروط بر محور دورانی منطبق هستند. از این رو هنگامی که فیلم به صورت مسطح پهن می‌شود، نقاط روی فیلم روی خطوط افقی فرضی قرار می‌گیرند، همانگونه که در شکل ۲-۴-ب نمایش داده می‌شود.



شکل ۲-۴-الف) روش بلور دورانی، ب) طرح بلور دورانی یک بلور کوارتز که پیرامون محور C بلور دوران داده شده است.

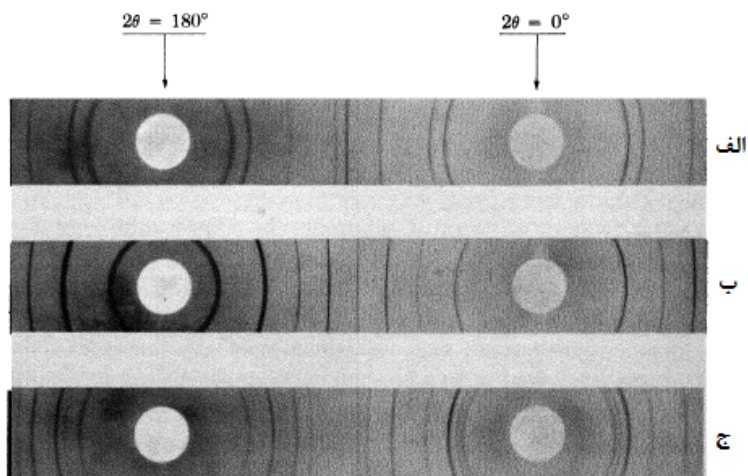
۲-۴-۳- روش پودری

در روش پودری، بلوری که مورد آزمایش قرار می‌گیرد به پودر بسیار ریزی تبدیل شده و در مسیر باریکه پرتوهای تکفام ایکس قرار داده می‌شود. هر ذره پودر یک بلور ریز، و یا مجموعه‌ای از بلورهای کوچک‌تر است که به طور اتفاقی نسبت به باریکه فرودی جهت یابی می‌شوند. برخی از بلورها تصادفاً به طور صحیحی جهت یابی می‌شوند. در نتیجه هر مجموعه‌ای از صفحات شبکه‌ای توانایی بازتاب پرتو ایکس را خواهند داشت. توده‌ای پودر در واقع برابر تک بلوری است که نه پیرامون یک محور، بلکه پیرامون تمام محورهای ممکن دوران داده می‌شود. در واقع این دوران در روش پودری رخ نمی‌دهد، اما وجود ذرات بلوری فراوانی که تمام جهت‌های ممکن را دارا هستند همانند این دوران است، زیرا با وجود بخش‌های ویژه‌ای در میان این ذرات، صفحات (hkl) آنها زاویه صحیح براگ با باریکه فرودی می‌سازند و همچنین در یک زمان در تمام موقعیت‌های دورانی ممکن پیرامون محور باریکه فرودی قرار می‌گیرند. به این ترتیب بازتاب hkl ناشی از توده‌ای ثابت پودری، حالت پوسته‌ای مخروطی شکل از تابش‌های پراشیده دارد، و برای هر مجموعه از فواصل متفاوت صفحات شبکه‌ای، مخروطی مجزا تشکیل می‌شود. سه مخروط از چنین مخروط‌هایی در شکل ۲-۵-الف نشان داده شده است. این شکل همچنین راجع ترین روش پراش پودری را نمایش می‌دهد. در این روش (روش دبای-شرر) نوار باریکی از فیلم در استوانه‌ای کوتاه دایره وار قرار می‌گیرد. نمونه بر روی استوانه واقع شده و باریکه فرودی با زاویه عمود بر این محور تابیده می‌شود. مخروط‌های باریکه‌های پراشیده، نوار استوانه‌ای فیلم را به صورت خطوطی قطع می‌کنند و هنگامی که فیلم باز شده و به صورت مسطح پهن می‌شود، طرح حاصل شبیه شکل ۲-۵-ب آن می‌باشد، که در شکل ۲-۶ نیز نمونه‌های واقعی نشان داده شده است.



شکل ۵-۲- روش پودری دبای-شرر الف) رابطه فیلم با نمونه و باریکه فروودی، ب) ظاهر فیلم در حالت مسطح.

فاصله کمان‌های دایره که اثرات مخروط‌های نشان داده شده در شکل ۵-۲ هستند، 4θ می‌باشد. با قرار دادن در رابطه براگ فاصله صفحات را می‌توان بدست آورد (شکل ۶-۲).



شکل ۶-۲- طرح‌های پودری دبای-شرر مربوط به الف) مس (FCC)، ب) تنگستن (BCC)، و ج، روی (HCP).

۵-۲- کاربردهای روش XRD

اگرچه کاربرد اصلی روش XRD شناسایی فازی و کانی مواد و تعیین ساختار بلوری مواد است اما در مهندسی و علم مواد کاربردهای دیگری نیز دارد که به برخی از مهم‌ترین‌ها اشاره می‌شود.

۲-۵-۱- تعیین اندازه ذرات

در روش پراش سنجی، پهن شدن پیک یک ماده به کاهش اندازه ذرات آن وابسته است که به رابطه شرر موسوم است. بنابراین می‌توان اندازه ذرات یک ماده را با این روش مشخص کرد. رابطه شرر به صورت زیر است:

$$d = \frac{a}{B \cos \theta} \quad ۵-۲$$

که در این رابطه، d اندازه ذره، λ طول موج پرتو ایکس، B عرض پیک در نصف شدت بیشینه^۴ و θ زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است. باید توجه کرد که در این رابطه B برحسب رادیان است. این روش برای اندازه‌گیری اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰۰ آنگستروم بکار می‌رود.

۲-۵-۲- تعیین ثابت شبکه

تعیین ثابت شبکه از آن جهت دارای اهمیت است که می‌توان با اندازه‌گیری آن درباره حلالیت یک ماده در ساختار بلورین ترکیب دیگر قضاوت کرد. همچنین با اندازه‌گیری ثابت شبکه در دماهای مختلف می‌توان ضریب انبساط حرارتی ماده را مشخص کرد. با توجه به اینکه در هر ساختار بلورین، میان فاصله بین صفحات بلوری (d) و ثابت شبکه (a) روابط مشخصی وجود دارد، با اندازه‌گیری d می‌توان مقدار a را بدست آورد.

سایر کاربردهای پراش پرتو ایکس شامل مطالعه دگرگونی فازی به هنگام گرمایش (پراش سنجی دما بالا)، اندازه‌گیری میزان تنش پسماند در نمونه و آنالیز کمی می‌باشد.

^۴ FWHM

فصل سوم

شدت باریکه‌های پراشیده

۳-۱- مقدمه

موقعیت اتم‌ها در سلول واحد جهت باریکه‌های پراشیده را تغییر نمی‌دهد اما شدت باریکه‌های پراشیده را متاثر می‌کند. هدف اصلی این فصل برقراری رابطه‌ای دقیق بین موقعیت اتم‌ها و شدت‌های پراشیده است. این امر به دلیل وجود متغیرهای گوناگون دشوار است و لذا جهت دستیابی به این هدف، ابتدا چگونگی پراکندگی پرتوهای ایکس را با یک الکترون، سپس با یک اتم و در نهایت به وسیله تمام اتم‌های موجود در سلول واحد بررسی می‌کنیم. کلیه این نتایج برای روش پودری پرتو ایکس انجام می‌شود.

۳-۲- پراکندگی به وسیله یک الکترون

باریکه پرتو ایکس موجی الکترومغناطیسی با میدانی الکتریکی است که توان آن با زمان در هر نقطه به صورت سینوسی تغییر می‌کند. از آنجا که یک میدان الکتریکی نیرویی بر ذره ای باردار مانند یک الکترون وارد می‌کند، نوسان میدان الکتریکی باریکه پرتو ایکس که به هر الکترون وارد شود آن را به حرکت نوسانی پیرامون میانگین موقعیت آن الکترون وامی‌دارد. باریکه پراکنده باریکه‌ایست که به وسیله الکترون، متاثر از باریکه فرودی ایجاد می‌شود. این باریکه پراکنده، همان طول موج و فرکانس باریکه فرودی را دارد و گفته می‌شود با باریکه فرودی هم‌دوس است. شدت باریکه پراکنده به زاویه پراکندگی بستگی دارد. تامپسون دریافت که شدت باریکه پراکنده شده از یک الکترون مجزا با بار e کولمب (c) و جرم m کیلوگرم، در فاصله r متر از یک الکترون از رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$I = I_0 \frac{e^2}{r^2 m^2 c^2} \sin^2 \alpha \quad 1-3$$

اگر این معادله را به وسیله روابط اعداد مختلط بازنویسی کنیم به رابطه زیر می‌رسیم:

$$I_p = I_0 \frac{k}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad 2-3$$

این معادلات هر دو نشان می‌دهند که شدت پراکنده شده با عکس مجذور فاصله از الکترون پراکننده پرتو ایکس، کاهش می‌یابد. همچنین باریکه پراکنده شده در جهت جلو و عقب قوی تر از جهت عمود بر باریکه است. فاکتور $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$ را فاکتور پلاریزاسیون می‌نامیم که یکی از فاکتورهای است که در محاسبه شدت کلی پرتو استفاده می‌شود.

۳-۲-۱- اثر کامپتون

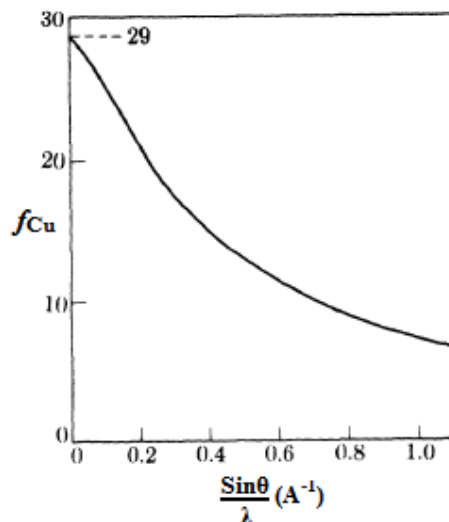
این اثر هنگامی رخ می‌دهد که پرتوهای ایکس به الکترون‌هایی با پیوند نه چندان محکم و یا الکترون‌های آزاد برخورد کنند. این اثر فقط از دیدگاه باریکه فرودی به صورت جریانی از کوانتا و یا فوتون‌های پرتو ایکس درک می‌شود و از دیدگاه فیزیک کلاسیک و به صورت حرکت موجی قابل اثبات نیست. هنگامی که چنین فوتونی به الکترون‌های پیوندی نه چندان مستحکم برخورد می‌کند، برخورد از نوع الاستیک رخ می‌دهد و تابشی پراکنده می‌شود که به آن تابش پیراسته کامپتون می‌گویند. ویژگی با اهمیت این تابش این است که فاز آن با فاز باریکه فرودی رابطه خاصی ندارد و به این دلیل به آن تابش ناهمدوس می‌گویند. از پراکندگی ناهمدوس کامپتون نمی‌توان جلوگیری کرد و اثر نامناسب تیره‌ای بر روی زمینه طرح‌های پراشی دارد.

۳-۳- پراکندگی به وسیله اتم

هنگامی که باریکه پرتو ایکس به اتم برخورد می‌کند، هر الکترون در اتم، بخشی از تابش را به صورت همدوس پراکنده می‌کند. انتظار می‌رود که هسته اتم نیز در پراکندگی همدوس شرکت داشته باشد زیرا حامل بار است و متاثر از باریکه فرودی باید توانایی نوسان داشته باشد ولی عملاً به علت جرم زیاد هسته اتم نمی‌تواند به نوسان در بیاید. پس نتیجه نهایی این است که پراکندگی همدوس از یک اتم فقط به الکترون‌های آن مربوط است. در نتیجه باید دامنه موج پراکنده شده Z برابر دامنه موج پراکنده از یک الکترون باشد، در عمل به علت اختلاف فاز امواج پراکنده شده دامنه موج کمتر از این مقدار است. برای توضیح کارایی پراکندگی از اتمی معین در یک جهت مشخص، کمیت f (فاکتور پراکندگی اتمی یا فاکتور ریخت) به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$f = \frac{\text{دامنه موج پراکنده شده از یک اتم}}{\text{دامنه موج پراکنده شده از یک الکترون}} \quad ۳-۳$$

با افزایش θ ، امواج پراکنده شده از الکترون‌های مجزا بیشتر ناهمفاز شده و f کاهش می‌یابد. فاکتور پراکندگی اتمی به طول موج باریکه فرودی نیز وابسته است و در مقدار ثابت θ ، با کوتاه‌تر شدن طول موج، فاکتور f کاهش خواهد یافت. در عمل مقدار f بیشتر در بردارنده سینوس زاویه است و با افزایش نسبت $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ کاهش می‌یابد. مقدار فاکتور ریخت را برای عناصر مختلف می‌توان بدست آورد. در شکل ۳-۱ این فاکتور برای مس رسم شده است. مطابق شکل، منحنی از عدد اتمی مس ($Z=29$) آغاز و تا مقادیر بسیار کم برای پراکندگی در جهت نزدیک به 90° درجه و یا برای طول موج‌های بسیار کوتاه، کاهش می‌یابد.



شکل ۳-۱- فاکتور ریخت بر حسب زاویه براگ.



پراکندگی که در حال حاضر مورد بحث قرار گرفت و دامنه آن برحسب فاکتور پراکندگی اتمی بیان می‌شود، پراکندگی همدوس و یا ناپیراسته^۵ نامیده می‌شود و تنها نوع پراکندگی است که می‌تواند پراش یابد. از طرف دیگر، پراکندگی ناهمدوس یا پیراسته به صورت همزمان ایجاد می‌شود. از آنجایی که پراکندگی ناهمدوس به برخوردهای کوانتا با الکترون‌های پیوندی نامستحکم مرتبط است، شدت آن نسبت به شدت تابش ناهمدوس با افزایش مقدار الکترون‌های پیوندی نامستحکم افزایش می‌یابد. بنابراین، شدت تابش همدوس کامپتون با کاهش عدد اتمی، افزایش می‌یابد. همچنین شدت تابش همدوس با افزایش مقدار $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ، افزایش می‌یابد. لذا، شدت‌های پراکندگی همدوس و ناهمدوس در جهت‌های مخالف یکدیگر با عدد اتمی و نسبت $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ تغییر می‌کنند.

به صورت خلاصه، هنگامی که باریکه تکفام پرتو ایکس به اتمی برخورد می‌کند، دو پدیده پراکندگی رخ می‌دهد. الکترون‌های پیوندی مستحکم به نوسان درآمده و پرتوهای ایکس با همان طول موج، باریکه فرودی را منتشر می‌کنند. الکترون‌های پیوندی که از استحکام کمتری برخوردار هستند، بخشی از طول باریکه فرودی را پراکنده کرده و در این فرآیند طول موج آن را به میزان اندکی افزایش می‌دهند. مقدار دقیق این افزایش به زاویه پراکندگی بستگی دارد. پراکندگی نخست را پراکندگی همدوس و پراکندگی دوم را ناهمدوس می‌نامند. هر دو نوع پراکندگی به صورت همزمان و در تمام جهت‌ها رخ می‌دهند. اگر اتم جزئی از گروه بزرگی از اتم‌هایی باشد که در فضا به گونه‌ای منظم و متناوب، همانند اتم‌های منظم تناوبی موجود در بلور، قرار گرفته باشد به این ترتیب پدیده دیگری رخ می‌دهد. تابش همدوس پراکنده شده از تمام اتم‌ها در جهت‌های معینی تقویت شده و در جهت‌های دیگر حذف می‌شوند و لذا باریکه‌های پراشیده تولید می‌شوند. پراش در اصل پراکندگی همدوس تقویت شده است.

۳-۴- پراکندگی از سلول واحد

اکنون برای یافتن رابطه‌ای برای شدت باریکه پراشیده باید به پراکندگی همدوس نه از یک اتم مجزا، بلکه از تمام اتم‌هایی که بلور را می‌سازند، توجه شود. این واقعیت که اتم‌ها در فضا به صورت متناوب قرار می‌گیرند بدین معناست که تابش پراکنده شدیداً به جهت‌های معین ویژه‌ای محدود می‌شود. جهت‌های این باریکه‌ها از قانون براگ تعیین می‌شود. اگر قانون براگ صادق نباشد، باریکه پراشیده نمی‌تواند تشکیل شود. در هر حال، قانون براگ می‌تواند برای مجموعه مشخصی از صفحات اتمی صادق باشد. ساده‌ترین راه بررسی به این موضوع تعیین اختلاف‌های فاز میان امواج پراکنده شده از اتمی در مبدا و اتم دیگری است که موقعیت آن فقط در جهت x متغیر است. برای یافتن رابطه شدت برای یک سلول واحد ابتدا فرض می‌کنیم قانون براگ برای آن صادق است و سپس با استفاده از آن و اندیس‌های میلر رابطه‌ای به صورت زیر برای اختلاف فاز میان موج پراکنده از اتم B و موج پراکنده از اتم A برای بازتاب hkl بدست می‌آید:

$$\phi = 2\pi(hu + kv + lw) \quad 4-3$$

این دو موج نه تنها در فاز می‌توانند متفاوت باشند بلکه اگر اتم‌های A و B متفاوت باشند در دامنه نیز متفاوت هستند. به وسیله توابع نمایی اعداد مختلط می‌توان هر موج را به صورت برداری نشان داد که طول موج آن با دامنه موج برابر بوده و زاویه آن نسبت به محور x ، برابر با زاویه فاز است. اگر تمام امواج پراکنده از تک تک اتم‌ها را با یکدیگر جمع کنیم، به موج بدست آمده فاکتور ساختاری F می‌گویند و رابطه آن به این صورت است:

$$F_{hkl} = \sum_n^n f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad 5-3$$

بطور کلی F عددی مختلط است و بیانگر دامنه و فاز موج حاصل است. همچنین n بیانگر تعداد اتم‌ها در هر سلول واحد و uvw مختصات اتم در شبکه کریستالی را نشان می‌دهد. قدر مطلق $|F|$ دامنه موج بدست آمده را برحسب دامنه موج

⁵ Unmodified



پراکنده شده از یک تک الکترون ارائه می‌دهد. با محاسبه فاکتور ساختاری و روابط آن با فاکتور ریخت می‌توان صفحاتی که از آنها بازتاب رخ می‌دهد را بدست آورد. همانند فاکتور پراکندگی اتمی $|F|, f$ به صورت نسبت دامنه‌های زیر تعریف می‌شود:

$$|F| = \frac{\text{دامنه موج پراکنده شده از تمام اتم‌های یک سلول واحد}}{\text{دامنه موج پراکنده شده از یک الکترون}}$$

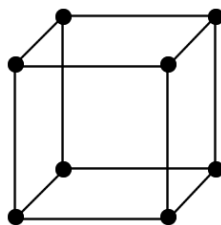
باید دقت شود که فاکتور ساختاری مستقل از شکل و اندازه سلول واحد است. فاکتور ساختاری را برای شبکه‌های مکعبی ساده (SC)، مکعبی مرکزدار (BCC)، مکعبی با قاعده مرکزدار و مکعبی با وجوه مرکزدار (FCC) می‌توان محاسبه کرد.

الف) شبکه مکعبی ساده:

مطابق شکل ۲-۳، این شبکه دارای یک اتم با موقعیت (000) است. لذا فاکتوری ساختاری آن به صورت زیر بدست می‌آید:

$$F = f e^{2\pi i(h \times 0 + k \times 0 + l \times 0)} = f e^{2\pi i \times 0} = f$$
یعنی تمام صفحات hkl شبکه مکعبی ساده در پراش شرکت می‌کنند. در واقع اندیس خطوط روی فیلم‌ها یا پیک‌ها به ترتیب از سمت چپ عبارتند از:

(۱۰۰), (۱۱۰), (۱۱۱), (۲۰۰), (۲۱۰), (۲۱۱), ...



شکل ۲-۳- شبکه مکعبی ساده (SC).

ب) شبکه مکعبی مرکزدار:

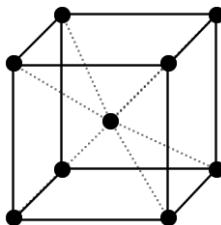
مطابق شکل ۳-۳، این شبکه دارای دو اتم با موقعیت‌های کریستالی (000) و $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ است. لذا فاکتوری ساختاری آن به صورت زیر بدست می‌آید:

$$F = f(e^{2\pi i \times 0} + e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})}) = f(1 + e^{\pi i(h+k+l)})$$

بنابراین دو حالت رخ می‌دهد:

اگر $h+k+l$ زوج باشد آنگاه $F = 2f$ و اگر $h+k+l$ فرد باشد آنگاه $F = 0$. در نتیجه صفحات پراش به ترتیب از چپ به راست عبارتند از:

(۱۱۰), (۲۰۰), (۲۱۱), (۲۲۰), (۳۱۰), (۲۲۲), (۳۲۱), (۴۰۰)



شکل ۳-۳- شبکه مکعبی مرکزدار (BCC).

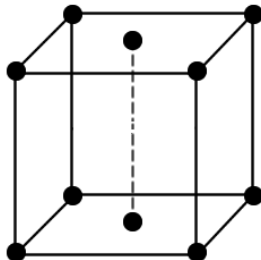
پ) شبکه مکعبی با قاعده مرکزدار:

مطابق شکل ۴-۳، این شبکه دارای دو اتم با موقعیت‌های کریستالی (000) و $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ می‌باشد. لذا فاکتوری ساختاری آن به صورت زیر بدست می‌آید:



$$F = f(e^{2\pi i \times 0} + e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2})}) = f(1 + e^{\pi i(h+k)})$$

حال اگر h و k آمیخته^۶ باشند آنگاه $F=0$ و اگر h و k ناآمیخته^۷ باشند آنگاه $F=2f$. در این شبکه مقدار l بر فاکتور ساختاری اثری ندارد. لذا، برای مثال، بازتاب‌های (111) ، (112) ، (113) ، (021) ، (022) و (023) همگی مقدار F یکسانی دارند ($F=2f$) و همچنین بازتاب‌های (011) ، (012) ، (013) ، (101) ، (102) و (103) دارای فاکتور ساختاری صفر هستند ($F=0$).



شکل ۳-۴- شبکه مکعبی با قاعده مرکزدار.

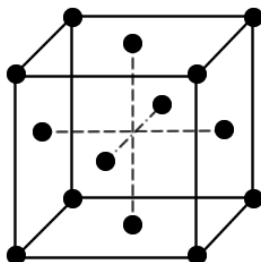
ت) شبکه مکعبی با وجوه مرکزدار:

مطابق شکل ۳-۵، این شبکه دارای ۴ اتم با موقعیت‌های (000) ، $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ و $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ می‌باشد. بنابراین داریم:

$$F = f(e^{2\pi i \times 0} + e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2})} + e^{2\pi i(\frac{k}{2} + \frac{l}{2})} + e^{2\pi i(\frac{l}{2} + \frac{h}{2})}) = f(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(l+h)})$$

حال اگر h ، k و l ناآمیخته باشند آنگاه $F=4f$ و اگر h ، k و l آمیخته باشند آنگاه $F=0$. در نتیجه صفحات پراش به ترتیب از چپ به راست عبارتند از:

(111) ، (200) ، (220) ، (311) ، (222) ، (400) ، (331) ، (420)



شکل ۳-۵- شبکه مکعبی با وجوه مرکزدار (FCC).

جدول ۳-۱ به صورت خلاصه قوانین مربوط به صفحات بازتاب را با توجه به محاسبات فاکتور ساختاری نشان می‌دهد.

جدول ۳-۱- قوانین مربوط به صفحات بازتاب با توجه به فاکتور ساختاری

شبکه برآه	بازتاب‌های ممکن	بازتاب‌هایی که حذف می‌شوند
ساده	همگی	هیچ
قاعده مرکزدار	h و k ناآمیخته	h و k آمیخته
BCC	$(h+k+l)$ زوج	$(h+k+l)$ فرد

^۶ آمیخته (mixed) یعنی h و k یکی زوج و دیگری فرد باشد.

^۷ ناآمیخته (unmixed) یعنی h و k هر دو زوج یا هر دو فرد باشند.

