

روشهای مدرن

شناخت مواد

روشهای پرتو ایکس، پرتو الکترونی، پرتو یونی

مؤلف: دکتر تورج هاشمی

مقدمه مؤلف

بطور تاریخی روشهای متعددی برای شناخت، تجزیه و خواص مواد وجود داشته که گردآوری همه آنها در یک کتاب امکان ندارد. از این رو مؤلف صرفاً روی روش هائی را که در حال حاضر برای شناخت مواد در مراکز پژوهشی، دانشگاه ها و صنایع بکار گرفته میشود، تمرکز کرده و در هر مورد با ذکر مثال های کافی، کاربرد این روش ها را تشریح مینماید.

اغلب این وسائل برای انجام آزمایش، احتیاج به خلاء، حرارت، توزین و اندازه گیری چگالی دارند. از این رو، در ابتدای کتاب، مسائل مشترک بین روش های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. طبعاً در این قسمت ما وارد جزئیات نشده چون اطلاعات کلی در باره این مسائل مشترک برای شروع کار یک محقق، کاملاً کافی خواهد بود.

در قرن گذشته، شیمی دانه‌ها و فیزیک دانان دست بدست هم داده و ابزار هائی فوق العاده تولید نموده که ارزش اعتبار آنها در عمل به ثبوت رسیده است. کشف طیف الکترو مغناطیسی از یکطرف به ارتباطات رادیویی و از سمت دیگر به استفاده گسترده از پرتو ایکس، پرتو الکترونی، پرتو یونی منجر شد و همین راه دانشمندان علوم را به حوزه موجودات زنده و مسائلی چون DNA، رادیولژی و Nuclear Magnetic Resonance (NMR) گشود. در حوزه شیمی، موادی ساخته شد که قبلاً در طبیعت وجود نداشت.

تمام این دست آوردها، به پیشرفت تکنولژی های هوائی و فضائی منجر گردید که امروزه مورد استفاده همگان قرار میگیرد. علم مواد در جلو تمام علوم بجلو میرود و مسائل و مشکلات مواد مورد استفاده بشر، روز بروز مورد بررسی علمی قرار گرفته و راه حل های مناسب، کشف میگردد. از این روست که شناخت و ارزیابی مواد طبیعی و موادی که بدست بشر ساخته شده، اهمیت فوق العاده ای در علوم و تکنولژی پیدا کرده است.

بهمین دلیل است که وقت و زحمتی که برای تدوین یک کتاب در زمینه شناخت مواد، مصرف شده، هرگز بهدر نرفته است. در اینجا است که باید به این نکته مهم اشاره کرد که چنین کتابی بایستی توسط شخص دست اندر کار نوشته شده و عرضه گردد. مانند هر سیستم پیچیده، ریزه کاری هائی در تهیه نمونه، نصب و آنالیز آن در دستگاه، انجام آزمایش و تفسیر نتایج، وجود دارد که فقط کسی که تجربه کار کردن با این دستگاه را دارد، از عهده آن بر میآید.

در طول این کتاب مثالهای متعددی در هر زمینه داده شده که اکثر قریب به اتفاق چنین مثالهایی که توسط مؤلف تولید شده، دارای زمینه سیاه رنگ میباشند. در پایان هر بخش، رفرنس مقاله چاپ شده در نشریات علمی توسط مؤلف، داده شده است.

مؤلف در تدوین این کتاب از رنگهای مختلف استفاده زیادی برده و هر زمان که مورد خاصی در شکل رنگین در مد نظر قرار گرفته و به آن اشاره میشود، نوشته ها هم بهمان رنگ، در میآیند. اشکال دیگر ترجمه کلام علمی بزبان فارسی است که گاه خیلی عجیب بچشم میرسد. چون یک منبع موثق برای چنین لغاتی موجود نیست، به کارهای فارسی زبانان دیگر مراجعه کرده و اگر خیلی نامانوس نبوده، از آن استفاده گردیده است. در هر صورت در چنین مواقعی، ترجمه انگلیسی آن در پرانتز، ارائه شده است.

نوشتن چنین کتابی یک کار پر زحمت و پر درد سری است ولی اگر بتواند مورد استفاده محققین و دانشجویان قرار بگیرد، مؤلف به هدف خود نائل شده است.

دکتر تورج هاشمی

فهرست مطالب

صفحه	تفسیر روش	سر فصل مطالب
۱	استفاده از خلاء	فصل اول : مسائل مشترک
۹	اندازه گیری جرم و دانسیته	
۱۰	اندازه گیری درجه حرارت	
۱۲	کریستالوگرافی	
۱۶	دیگرام فاز	فصل دوم : جنبه های تئوری
۱۸	پدیده سطح	
۱۹	پدیده تفرق اشعه X	
۲۱	پدیده تفرق الکترونی	
۲۲	آزمایش تنش	فصل سوم : آزمایشات مکانیکی
۲۴	مواد و ریزساختار	
۲۵	سختی	
۲۷	ترموگراویمتری	فصل چهارم : آنالیز حرارتی
۳۰	هدایت الکتریکی	فصل پنجم : خواص الکتریکی
۳۲	سیکلیک و لتامتری	فصل ششم : روش های الکتروشیمیایی
۴۱	خوردگی فلزات	
۴۵	منحنی های پلاریزاسیون	
۴۸	میکروسکوپی نوری	فصل هفتم : میکروسکوپی نوری
۵۲	اسپکتروسکوپی مادون قرمز	فصل هشتم : اسپکتر و اسکوپ مادون قرمز
۵۵	روشهای آماده سازی نمونه	
۵۶	انعکاس تضعیف شده کامل	
۶۰	مقدمه	فصل نهم : روشهای اشعه ایکس
۶۵	دیفرانسیون اشعه X	فصل دهم : پدیده تفرق در اشعه ایکس
۷۰	XRF	فصل یازدهم : طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس
۷۰	تولید اشعه ایکس	
73	XPS	فصل دوازدهم : طیف سنجی فتوالکترونی پرتو ایکس
۸۰	SEM	فصل سیزدهم : میکروسکپ الکترونی روبشی SEM
۸۲	میکرو آنالیز EPMA	
۸۹	TEM	فصل چهاردهم : میکروسکپ الکترونی عبوری
۹۰	Auger	فصل پانزدهم : طیف سنجی الکترون اوژه
۹۸	MS	فصل شانزدهم : اسپکتروسکوپی جرمی
۱۰۱	SIMS	فصل هفدهم : طیف سنجی جرمی یونهای ثانویه

فصل اول : مسائل مشترک

استفاده از خلاء

در این قسمت ما روشهای استفاده از خلاء و طرق ایجاد آنرا در محدوده 10^{-3} تا 10^{-11} تور بیان خواهیم کرد. از آنجائیکه تعداد زیادی وسائل مختلف برای ایجاد خلاء موجود است، ما قطعات مختلف هر وسیله را توضیح داده و روش استفاده صحیح از آنها را متذکر میشویم. در این مقوله فشار داخل محفظه خلاء با واحد 'تور' بیان شده که معادل 133.32 پاسکال میباشد.

مشکلترین قسمت طرح یک سیستم خلاء تعریف شرايطی است که استفاده از خلاء را ایجاب مینماید. اصول مهمی که بایستی در نظر گرفته شود، از این قرار است:

۱ - فشار مورد احتیاج و ناخالصی های گازی که بایستی از آن جلوگیری شود.

۲- تناوب قرار دادن سیستم در فشار اتمسفری.

۳- چگونگی دستیابی به محوطه خلاء برای قرار دادن نمونه مورد آزمایش.

برای سیستمهایی که در حدود 10^{-7} تور به خلاء نیاز دارند، باز کردن سیستم به اتمسفر، ساده ترین راه میباشد.

ولی اگر خلاء لازم از این حد، کمتر فشار لازم داشته باشد، یعنی 10^{-8} تور و کمتر، در اینجا ما وارد منطقه مافوق خلاء (ultrahigh vacuum) شده و زمان بوجود آوردن چنین خلاء بسیار طولانی خواهد بود. در چنین مواقعی یک محفظه دوم مورد نیاز خواهد بود که بسیار از محفظه اصلی کوچکتر بوده و در شروع کار، بدون اینکه خلاء محفظه اصلی را از بین ببریم، دریچه محفظه کوچک را به اتمسفر باز کرده، نمونه را در آن قرار داده و سپس هوای داخل آنرا تخلیه میکنیم. خلاء این محفظه لازم نیست که تا حد محفظه اصلی، پائین برود و وقتی که دریچه بین دو محفظه باز شد که نمونه به محفظه اصلی منتقل شود، گرچه فشار محفظه اصلی قدری بالا خواهد رفت، ولی قابل مقایسه با زمانی که محفظه اصلی به اتمسفر باز شود، نخواهد بود، و پُپ های خلاء خیلی زود به خلاء بسیار پائینی دست خواهند یافت.

مشکل اصلی در سر راه پُپ های خلاء، بخار آب موجود در اتمسفر میباشد. ملکول های آب خود را به سطح داخلی محفظه خلاء متصل کرده و تلاش برای رهائی از چنگ این مولکول ها، وقت گیر است. بهمین دلیل در دستگاههایی که در خلاء خیلی پائین عمل میکنند، بجای اینکه به هوای مرطوب آزمایشگاه اجازه دخول داده شود، از گاز خشک ازت یا آرگون استفاده میشود. به این ترتیب از دخول ملکول های مزاحم آب، جلوگیری خواهد شد.

فشار داخل محفظه این معادله بدست میآید:

$$P = \frac{Q}{S}$$

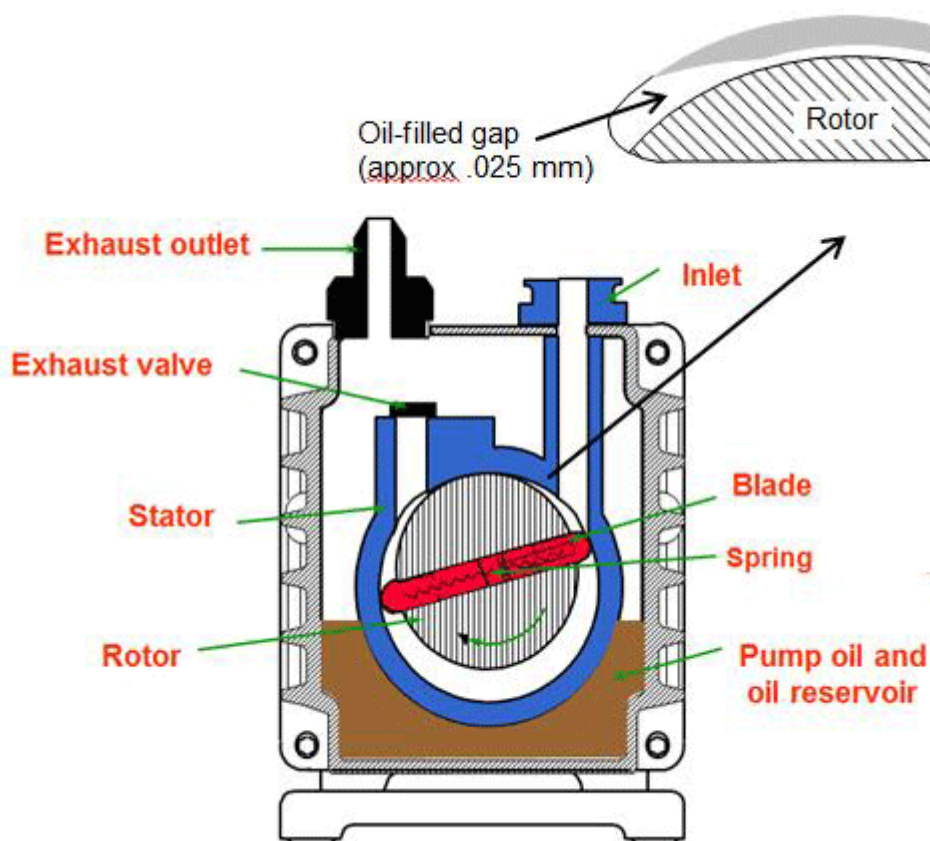
که در آن P فشار داخل محفظه به تور بوده، Q جریان گاز خارج شده به torr-L/s، و S سرعت پمپ به L/s میباشد.

مهمترین منبع داخلی گاز، خارج شدن گازها از دیواره های محفظه خلاء بوده که با پائین رفتن فشار، مخالفت میکند. اگر نشستی از یک واشر وجود داشته باشد، خیلی مشکل بتوان فشار را پائین آورد. خود پمپ های خلاء نیز با پائین رفتن فشار، شروع به نشست میکنند.

روند کاری خیلی از سیستم های خلاء میتواند به دو دسته تقسیم گردد. در دسته اول محفظه خلاء توسط یک یا دو پمپ تا سر حد امکان از هوا تخلیه شده و وقتی که دیگر از این پمپ ها برای پائین بردن فشار، کاری ساخته نباشد، پمپ های خلاء بالا، بکار خواهد افتاد. به این پمپ ها، پمپهای خشن (roughing pumps) نام نهاده اند.

وقتی فشار محفظه خلاء توسط این پمپ ها به حد قابل قبولی رسید، یک یا چند پمپ مخصوص فشارهای پائین، بکار میافتد. اغلب این پمپهای ثانوی، برای ادامه کار خود احتیاج به کمک مداوم پمپهای خشن دارند. بهمین دلیل، تا وقتی که فشار پائین در محفظه مورد نیاز میباشد، همه پمپها با هم کار خواهند کرد. این قبیل پمپهای ثانوی خلاء بالا (فشار پائین)، از نوع دیفیوژن یا توربو مولکولار میباشد. بایستی توجه داشت که عملکرد درست این نوع پمپ ها بستگی مستقیم با عملکرد پمپهای خشن دارد.

پمپ های خشن خود به دو دسته تقسیم میشوند. معمول ترین آنها پمپ های روغنی بوده، که از نظر تداوم عملکرد، وسیله مطمئنی محسوب میشود. مشکل این نوع پمپ ها، وارد شدن آلودگی روغن بداخل محفظه خلاء میباشد.

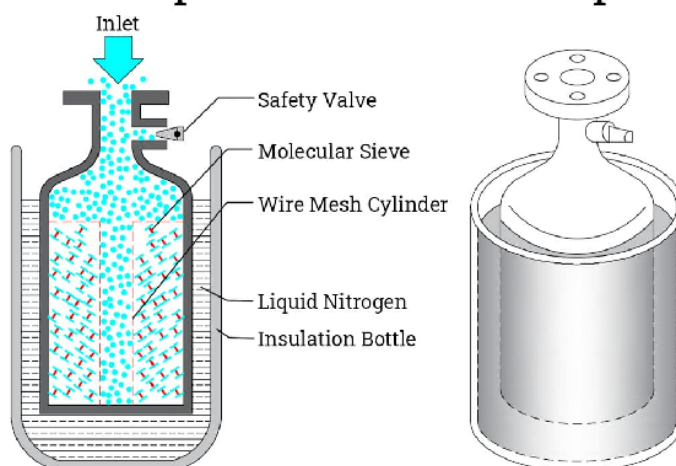


نوع دیگر پمپ خشن، پمپ خشک نامیده شده که در آن از روغن استفاده نمیشود. تعداد زیادی از انواع مختلف این نوع پمپ وجود دارد. بعنوان مثال پمپ دیافراگم بوده که مشکل آنها عموماً سرعت پائین آنها میباشد.

انواع دیگر پمپهای خشک پمپهای پیمایش (Scroll)، کمپرسور پیچی و پمپ زورپشن میباشد.

شکل زیر طرز کار پمپ زورپشن را نشان میدهد.

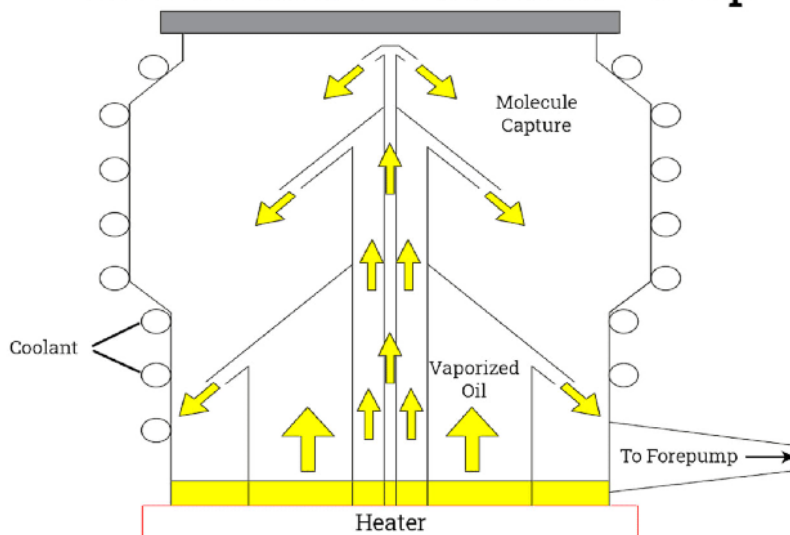
Sorption Vacuum Pump



پمپ هائی که برای خلاء بالا (فشار پائین) از آنها استفاده میشود به چهار دسته تقسیم شده و عبارتند از :
دیفیوژن ، توربومولکولار ، کرایو زورپشن و پمپ یونی اسپاتر .

پمپ دیفیوژن توسط لانگمیر در سال ۱۹۱۶ اختراع شده و در میان این دسته از پمپها ، از همه بیشتر مورد استفاده واقع گردیده است و تنها رقیب واقعی آن ، پمپ های کرایو هستند . پمپهای دیفیوژن برای عملکرد خود احتیاج به پمپهای خشن داشته و قادر است که فشار محفظه خلاء را به 10^{-10} تور برساند . قیمت کمتر این نوع پمپ در مقایسه با سایر پمپها ، مقبولیت زیادی برای آن ایجاد کرده است :

Oil Diffusion Vacuum Pump

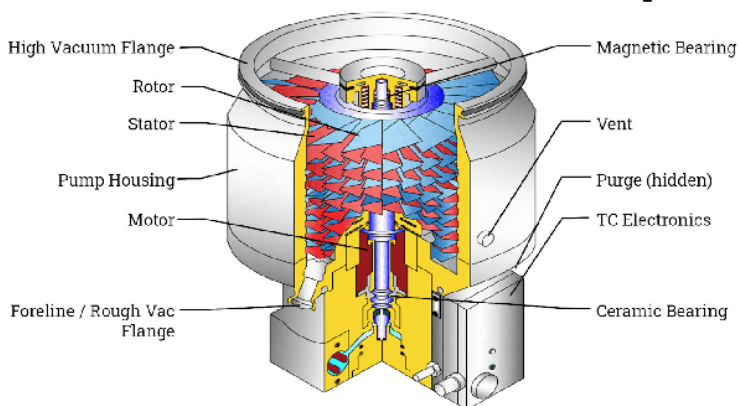


در عمل ، پمپ دیفیوژن که از سه یا بیشتر فواره روغن تشکیل شده است ، بایستی پیوسته تحت خلاء عمل کرده در غیر اینصورت از کار میافتد . روغن این پمپ ها بالطبعه رفته رفته دچار تجزیه و زوال شده که بایستی تعویض گردد هر چند که فاصله بین دو تعویض ممکن است به چند سال ، بالغ شود . روغن های سیلیکون در مقابل اکسیداسیون

بسیار مقاوم بوده و روغن های پرفلورین هم نه تنها در مقابل اکسیژن بلکه در مقابل خیلی گازهای فعال دیگر مقاوم هستند.

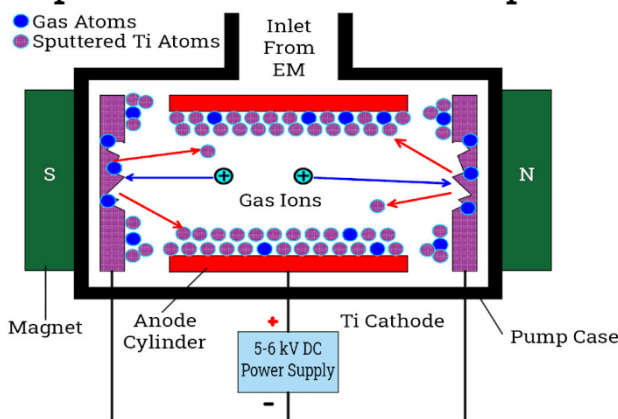
پمپ توربومولکولار در سال ۱۹۵۹ توسط بکر عرضه شده و بلافاصله توسط استفاده کنندگان از سیستم های خلاء بعنوان حد عالی پمپ های خلاء ، مورد استقبال قرار گرفت. در شرایط ایده آل این پمپ قادر است فشاری معادل 10^{-10} تور تولید نماید. کمپرسور های این پمپ ها با سرعت دورانی ۲۰۰۰۰ تا ۹۰۰۰۰ دوران در دقیقه ، کار کنند. در انتخاب چنین پمپ هائی بایستی در نظر داشت که بسته به میزان کار کرد، احتیاج به سرویس داشته که برای این کار ، پمپ بایستی به کمپانی سازنده آن برگشت داده شود. این کار البته پر خرج بوده و زمان زیادی میبرد. مانند بقیه پمپ ها ، این پمپ ها هم در عمل احتیاج به کمک پمپهای خشن داشته و بدون ایجاد خلاء نسبی توسط پمپهای خشن، این پمپها از کار میافتند.

Turbomolecular Vacuum Pump



پمپهای یونی اسپاتر در ابتدا برای خلاء بالا (فشار پائین) طراحی شده بودند. این پمپ ها وظیفه خود را بخوبی انجام داده و بسیار قابل اطمینان هستند. نمای زیر تصویر شماتیک این نوع پمپ خلاء را نشان میدهد.

Sputter Ion Vacuum Pump

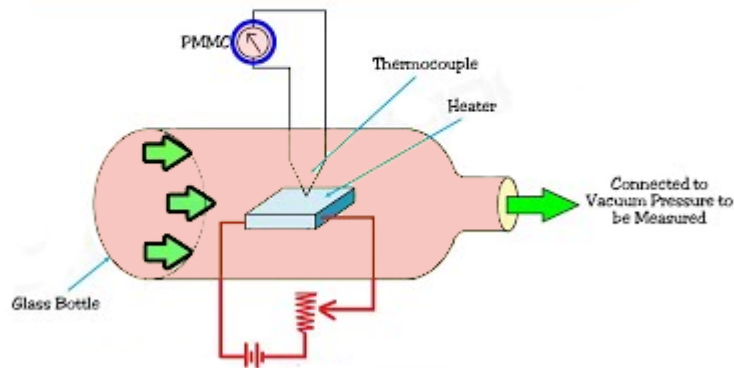


این پمپ ها برای سیستم هائی که بطور مرتب به اتمسفر باز میشوند ، مناسب نیستند. در موقع کار نیز ابری از الکترون ها ایجاد کرده که برای خلاء بالا ، مناسب نیست. این پمپ ها نیز برای عملکرد درست، احتیاج به پمپ های خشن داشته که در تمام مدت بایستی به همراه آن، کار کند.

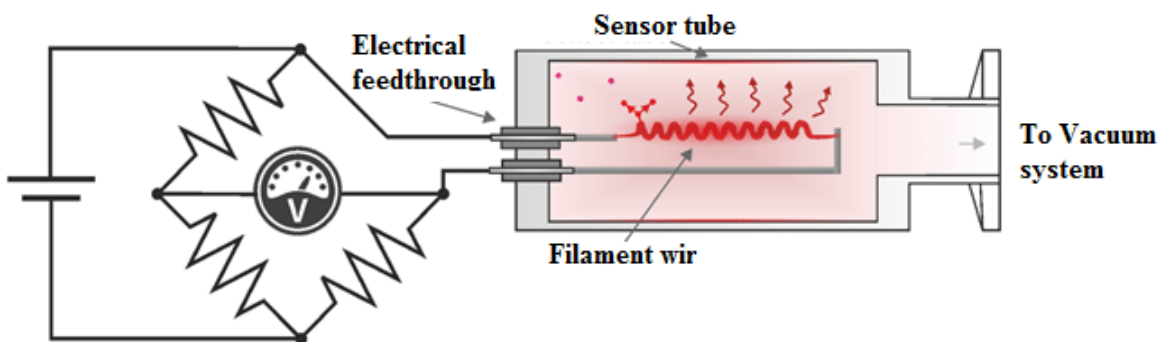
روشهای مختلفی برای اندازه گیری فشار در داخل محفظه خلاء مورد استفاده قرار میگیرد. فشار سنج هائی که با تغییرات قابلیت هدایت در اثر حرارت کار میکنند، در اغلب سیستم ها مورد استفاده قرار میگیرد. دو نوع فشار سنج از این قبیل شامل فشار سنج ترموکوپل و فشار سنج پیرانی میباشد.

در فشار سنج ترموکوپل، عنصر حرارتی با یک مقدار انرژی ثابت حرارت داده شده و تغییرات درجه حرارت آن در اثر تغییرات فشار، مستقیماً توسط یک ترموکوپل اندازه گیری میگردد. در اغلب موارد ترموکوپل به عنصر حرارتی جوش داده شده است. در یک طرح جالب توجه، خود ترموکوپل، عنصر حرارت هم هست.

Thermocouple Vacuum Gauge



در فشار سنج پیرانی که متداولترین فشار سنج سیستم های خلاء میباشد، عنصر حرارتی بوسیله الکتریسیته حرارت داده شده ولی تغییرات درجه حرارت توسط اندازه گیری مقاومت بدست میآید. عدم وجود یک ترموکوپل باعث ازدیاد سرعت جوابگویی این فشار سنج، میشود.



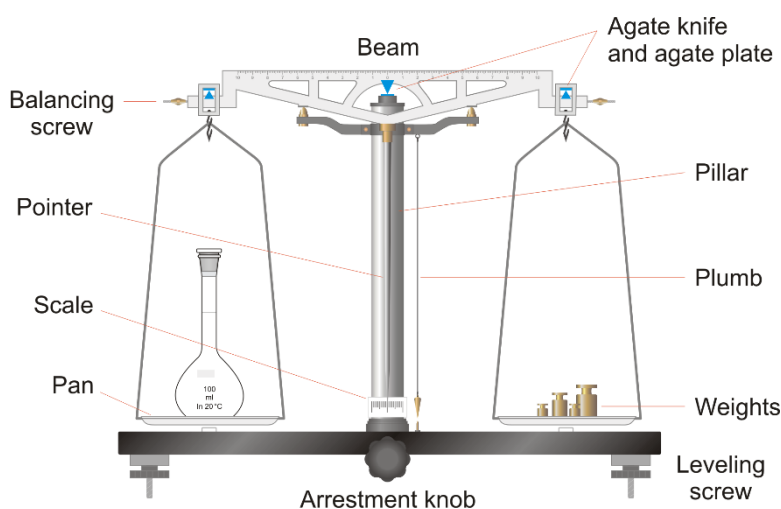
(اندازه گیری جرم و چگالی) دانسیته

اندازه گیری دقیق جرم مشکل بزرگی است که محققان علم شناخت مواد، با آن روبرو هستند. استفاده از ترازوی الکترونیکی طوری متداول شده که اندازه گیری جرم را، امری ساده و بدیهی جلوه میدهد. ولی بر عکس ظاهر قضیه و این حقیقت که اندازه گیری وزن، قرنهایست که انجام میگردد، ولی وقتی به قلمرو دقت وارد میشویم، وضعی که در این مورد در اغلب آزمایشگاه ها مشاهده میشود، انکار ناپذیر است. اگر واقعا دقت اندازه گیری جرم، مورد نظر است، هیچ راهی جز این وجود ندارد که وسائل اندازه گیری را بطور مرتب امتحان و کالیبره کنند. اندازه گیری وزن یک ماده، اولین قدم در راه 'شناخت' مواد محسوب میگردد.

وسائلی نظیر میکروبالانس کریستال کوآرتز که از خاصیت پیزوالکتریکی کوآرتز استفاده میکند، میتواند در خیلی از موارد برای اندازه گیری غیر مستقیم جرم مفید واقع شود. در زمینه الکترو شیمیائی یا آنالیز دیفرانسیل حرارتی، این وسیله میتواند برای اندازه گیری همزمان با انباشته شدن و یا از بین رفتن مواد تحت آزمایش، اطلاعات مهمی عرضه نماید.

تعریف جرم میتواند به مقدار مواد موجود اطلاق گردد. البته به این سؤال زیربنائی که پرسیده میشود 'وزن این ماده چه اندازه است؟' نمیتوان بسادگی جواب داد. جواب این سؤال بایستی همراه با استفاده از یک وسیله (نظیر ترازو) بوده که جرم ماده ایرا که مورد نظر است، با جرم چیزی که وزن آن مشخص است، مقایسه میکند. خیلی از ترازو های مدرن، به همراه حلقه های فلزی با وزن استاندارد، فروخته شده، و به این ترتیب دقت ترازو را میتوان تخمین زد.

یک نوع ترازو که عملکرد خود را به مقایسه با اوزان استاندارد، گره نمیزند، ترازوی دو کفه ای با طول اهرم متساوی میباشد. نمای شماتیک چنین ترازویی در زیر داده شده است.



این دستگاه ساده که قدمت تاریخی نیز دارد، وزن نامعلوم یک ماده را بطور مستقیم (نه مقایسه ای) از روی اوزان قرار داده شده در کفه دیگر ترازو، محاسبه مینماید.

بر حسب تعریف چگالی، وزن یک واحد حجم از ماده میباشد. به این ترتیب اندازه گیری دقیق جرم و حجم برای بدست آوردن چگالی (دانسیته) یک ماده، اهمیت زیادی دارد. در سیستم متریک واحد چگالی گرم بر سانتیمتر مکعب g/cm^3 میباشد. یک خاصیت مشابه وزن مخصوص ماده بوده که وزن یک نمونه تقسیم بر وزن آب هم حجم (در ۴ درجه سانتی گراد) میباشد. در سیستم متریک این رقم معادل رقم دانسیته بوده ولی بدون بعد است.

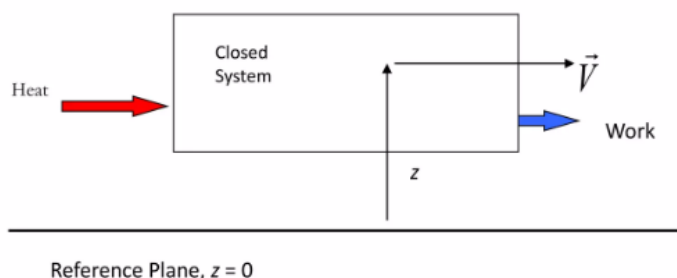
(ترمومتری) اندازه گیری درجه حرارت

ترمومتری علم اندازه گیری درجه حرارت بوده و ترمومتر وسیله انجام این کار میباشد. درجه حرارت بایستی به این صورت تلقی شود که میزان ' سردی ' یا ' گرمی ' یک ماده بوده که از طریق علمی صورت میگیرد. در این بخش ما صرفاً در علم شناخت مواد، به اندازه گیری درجه حرارت مواد در حالت جامد، مایع یا گاز اکتفا کرده و توجهی به درجه حرارت یون ها و حالت پلاسما نخواهیم داشت.

تاریخچه اندازه گیری درجه حرارت سابقه چندین صد ساله داشته اغلب گالیله را مخترع میزان الحراره میدانند. انبساط هوا در این وسیله، با درجه حرارت، مربوط میگردد. فارنهایت در پایان جیوه را جایگزین هوا کرده و حسن جیوه در اینست که انبساط آن با تغییرات درجه حرارت، نسبت مستقیم دارد. بعد از این اختراع، مقیاس هائی برای درجه حرارت عرضه شد که نقاط مشخص آن، درجه حرارت انجماد آب، نقطه جوش آب و درجه حرارت خون در انسان میباشد.

ترمودینامیک مقیاس درجه حرارت

قانون اول ترمودینامیک معمولاً بنام اصل بقای انرژی نامیده شده و این بدان معنی است که انرژی را نمیتوان خلق یا نابود کرد بلکه فقط میتوان به انواع دیگر - انرژی تبدیل نمود. برای یک سیستم بسته :



$$E_{in} - E_{out} = \Delta E_{system}$$

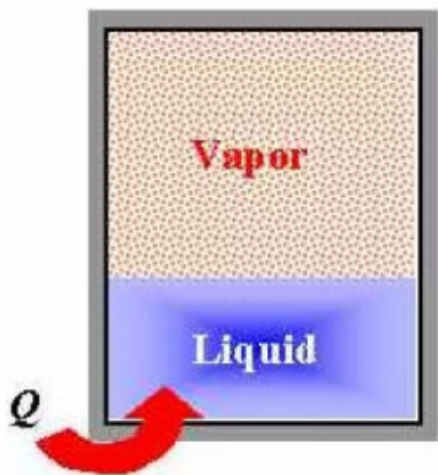
به موجب ترمودینامیک کلاسیک :

$$Q_{net} - W_{net} = \Delta E_{system}$$

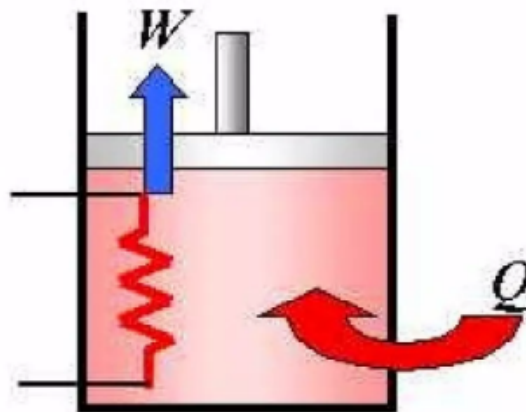
که در آن Q حرارتی است که به سیستم داده شده یا از آن گرفته شده، E انرژی داخلی سیستم و W کار انجام شده توسط سیستم میباشد. به این ترتیب قانون اول ترمودینامیک را میتوان بصورت زیر نوشت:

$$\Delta E^{tot} = \Delta E^{kin} + \Delta E^{pot} + \Delta U$$

دو مثال در شکل زیر برای سیستم بسته داده شده است



Rigid tank



Piston cylinder

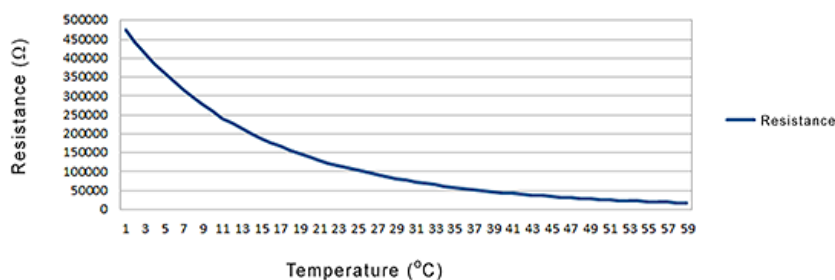
در حرارت‌های بالا از روشی به اسم اپتیکال پیرومتری استفاده میشود. روش‌های دیگر اندازه‌گیری درجه حرارت، ترمومترهای مقاومت الکتریکی، ترمومترهای ترموکوپل، و ترمیستور میباشد. ریز ساختمان (microstructure) ترمیستور اکسید نیکل - منگنز در سال ۱۹۸۷ توسط مؤلف بچاپ رسیده است.

(T. Hashemi et al, High Tech Ceramics, Elsevier, B (1978) 1893)

ترمیستور ها از اکسید فلزات تشکیل شده ، بصورت مهره، دیسک یا استوانه ، ساخته میشود. دو نوع ترمیستور وجود دارد . ترمیستورهای با ضریب درجه حرارت منفی (NTC) و با ضریب درجه حرارت مثبت (PTC).

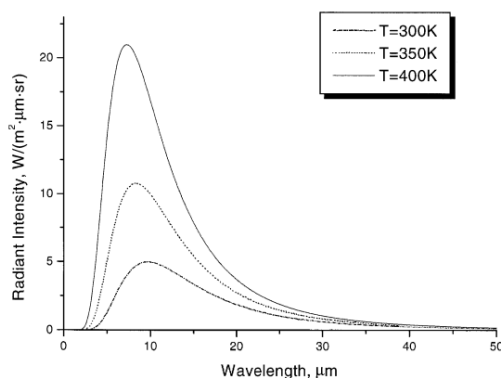
ترمیستورها بطور کلی غیر خطی بوده و این بدان معنی است که مقاومت الکتریکی آن ، با تغییرات درجه حرارت بطور خطی تغییر نمیکند. شکل زیر:

Resistance vs. Temperature Response



ترمومترهای تابشی

یک تشعشع که روی یک جسم میافتد، برای اینکه قانون اول ترمودینامیک را نقض نکند، بایستی منعکس شده، عبور کند یا جذب شود. قانون 'کرشوف' میگوید که اگر یک جسم جذب کننده کامل باشد، برای اینکه قانون بقای انرژی را رعایت کرده باشد، این جسم میبایستی یک ساطع کننده کامل هم باشد. یک چنین جسمی بنا به تعریف، یک جسم سیاه میباشد. ماکس پلانک طبیعت کوانتا (بسته انرژی) جسم سیاه رنگ را کشف کرده و رابطه آنرا با فرکانس اثبات نمود



قانون مشهور جسم سیاه پلانک شدت تشعشع را توسط این رابطه با درجه حرارت، نشان میدهد

$$I_{\nu} = \frac{2hv^3n^2}{c^2} \frac{1}{\exp(hv/kT) - 1}$$

که در آن h ثابت پلانک ν فرکانس n ضریب شکست جسمی که تابش میکند c سرعت سیر نور k ثابت بولتزمن و T درجه حرارت مطلق میباشد.

کریستالوگرافی

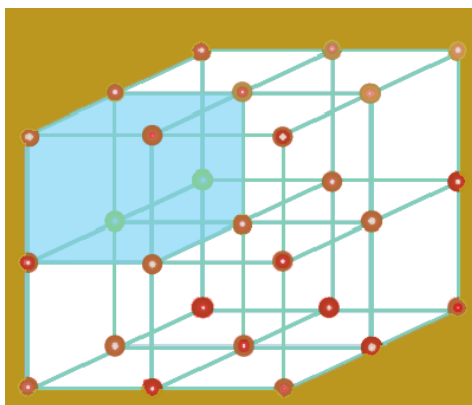
مطالعه کریستالها انسان ها را برای قرنها مجذوب خود کرده است. این تنها بخاطر کنجکاو علمی نبوده بلکه بخاطر این اعتقاد بوده که کریستال ها دارای نیروی ماوراء الطبیعه بوده و قادر هستند آلام بشری را تخفیف دهند. در ابتدا کوششی برای مرتبط ساختن ساختار اتمی با استفاده از مورفولوژی خارجی، بعمل آمده بود. این تلاشها متمر ثمر واقع شده و دسته بندی کریستالها به هفت قسمت نتیجه این کوشش ها بود. پدیده تفرق اشعه ایکس توسط رونتگن و سپس لای، انقلابی در مورد اطلاعات راجع به ساختار کریستالها ایجاد نموده و علم کریستالوگرافی را پایه گذاری نمود. این بدان معنی است که موقعیت اتمها نسبت بیکدیگر در یک کریستال حالا میتواند بدون کوچکترین شبهه ای، صورت بگیرد.

اپراتور تقارن

کریستالها دارای ردیف اتمهایی بصورت تناوبی در ابعاد سه گانه دارند. نقطه مقابل کریستالها، اجسام بی شکل یا غیر بلوری (آمورف) هستند که شیشه مثال خوبی از آن میباشد. در این گونه مواد، بر عکس بلور ها (کریستالها)، اتمها بصورت بی نظم در جسم پراکنده شده اند. واحد کریستالی (Unit Cell) یک واحد اتمهایی است که در ترتیبی منظم در فضا قرار گرفته و تکرار این واحد در ابعاد سه گانه، بلور را ایجاد میکند.

لاتیس کریستال

لاتیس کریستال یک ساختار متقارن سه بعدی از اتمها، یون ها یا ملکول ها در داخل یک جسم جامد بلورین میباشد. شکل زیر یک لاتیس بلور و یک واحد بلورین (Unit Cell) را نشان میدهد.



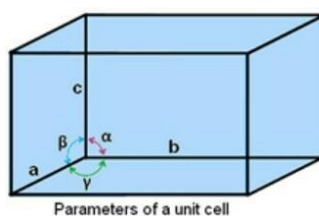
مشخصات لاتیس بلور از این قرار است:

- ۱- در یک لاتیس بلوری، هر اتم، یون یا مولکول توسط یک نقطه نشان داده شده است.
- ۲- این نقاط بنام نقطه های لاتیس نامیده میشوند.
- ۳- در یک لاتیس بلوری، این نقاط توسط یک خط مستقیم، بیکدیگر وصل شده اند.
- ۴- وقتی تمام این خطوط ترسیم شدند یک تصویر سه بعدی از ساختار بلور، بدست میآید.

واحد بلورین

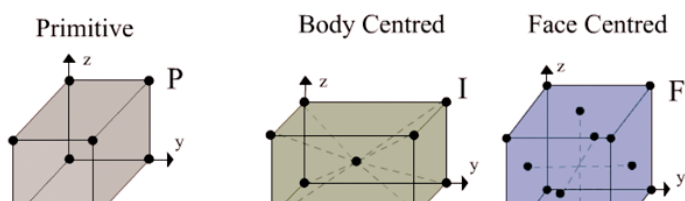
واحد بلورین کوچکترین قسمت یک لاتیس بلوری میباشد. این ساده ترین واحدی است که خود را در لاتیس، تکرار میکند. تمام لاتیس از تکرار واحد بلورین ایجاد میگردد.

پارامترهای واحد بلورین



این پارامترها عبارتند از سه ضلع که با حروف (c b a) نشان داده شده اند. زاویه های بین سه ضلع با حروف یونانی (α, β, γ) نشان داده شده است.

انواع مختلف واحد بلورین در شکل زیر نمایش داده میشود.



آماده سازی نمونه برای انجام متالوگرافی

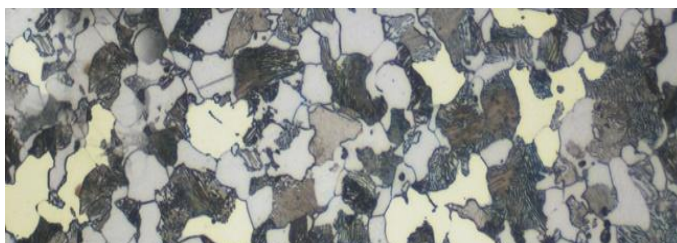
متالوگرافی ، مطالعه فلزات و آلیاژ ها بوده که یک قدمت ۱۵۰ ساله دارد. منظور اصلی از آماده سازی اینست که نمونه را تا سرحد امکان از ناخالصی هائیکه معرف ترکیب واقعی جسم مورد نظر نبوده ، پاک کرده و در صورت لزوم آنرا صیقل هم بدهیم. در این قسمت ما اصول کلی آماده سازی نمونه را توضیح خواهیم داد.

استفاده از وسائل صیقل دادن برای آنست که چیزهائی مانند خراش ، ناهمواری سطحی و آلوده کننده های سطح را بعدی تقلیل داده که کمتر و کوچکتر از ریزساختار بشوند. در این قسمت از برش قطعه، صافکاری مکانیکی و بالاخره صیقل کاری استفاده میشود. برای تشخیص فازهای مختلف نمونه، استفاده از مواد شیمیائی برای آشکار کردن فازهای موجود در نمونه ، لازم میباشد. این روش برای فلزات، آلیاژها ، نیمه هادیها و کمپوزیت ها مورد استفاده دارد. جدول زیر مواد و وسائل لازم برای انجام این مراحل خلاصه میکند.

سوار کردن نمونه	چسب اپوکسی رزین پلیمر رزین
صیقل کردن	سوهان تسمه ای ماشین صیقل اتوماتیک با کاغذ سوهان کربور سیلیکون دیسک صیقل کاری الماس
الکتروپولیشینگ	ماشین الکتروپولیشر
حکاک شیمیائی (Etching)	مواد شیمیائی ، گنجه مخصوص بخارات مضر (Fume hood)
وسائل گوناگون	تمیز کننده مافوق صوت (Ultrasonic) اجاق الکتریکی هوای فشرده تمیز ولت متر خشک کننده اسٹن الکل اتیلیک

حکاک شیمیائی

بعد از اینکه نمونه به اندازه کافی صیقلی و تمیز شد، برای بیشتر کردن تفاوت فازهای مختلف در زیر میکروسکپ، نمونه توسط عوامل شیمیائی ، الکتروشیمی و گاهی عوامل فیزیکی ، حکاک (Etching) میشود.



فصل دوم : جنبه های تئوری

دیاگرام فاز

دیاگرام فاز یک بازنمایی تصویری از حالت های مختلف فیزیکی یک ماده تحت شرایط مختلف از درجه حرارت و فشار میباشد. یک نمونه بارز از چنین دیاگرامی ، فشار در محور y و درجه حرارت در محور x میباشد. وقتی ما از خطوط مستقیم و یا منحنی عبور میکنیم، یک تغییر فاز اتفاق میافتد. بعلاوه در روی خط مستقیم و یا منحنی ، ما هر دو فاز را با هم خواهیم داشت.

این تغییر حالت فیزیکی ماده را از یک حالت به حالت دیگر، تغییر فاز مینامند. البته بطور عمومی ، ماده سه حالت مختلف مایع ، جامد و گاز میتواند داشته باشد.

حالت مایع :

در این حالت ماده از ذرات آزاد و متحرک تشکیل شده که شکل ظرفی را که در آن ریخته شده است، بخود میگیرد. این بدان دلیل است که حرکات ذرات تشکیل دهنده مایع در مقایسه با جامد ، دارای آزادی حرکت زیادی هستند. بایستی توجه داشت که این آزادی حرکت در مایعات مختلف با یکدیگر فرق داشته ، بعضی از مایعات براحتی و سرعت جریان پیدا کرده و برخی دیگر خیلی آهسته به جریان میافتند. مقاومت یک مایع برای حرکت ویسکوزیته نامیده میشود.

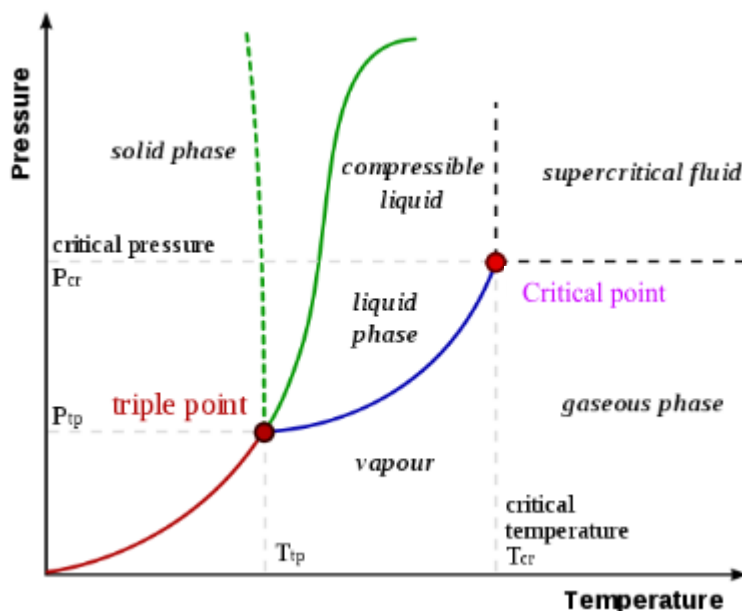
حالت جامد:

این حالتی است که ذرات تشکیل دهنده جسم جامد خیلی فشرده ، بدون حرکت و تغییر شکل ، یک جسم جامد را ایجاد کرده که بر عکس مایع ، شکل ظرفی را که در آنست بخود نمیگیرد. ولی این بدان معنی نیست که حجم این جسم دچار تغییر نمیشود. با تغییرات درجه حرارت ، حجم جسم جامد کم یا زیاد خواهد شد. بهمین دلیل است که وقتی دانسیته یک جسم را در نظر میگیریم، بدون تردید بایستی درجه حرارتی که دانسیته تحت آن اندازه گیری شده، ذکر گردد. ملکول های یک جسم جامد با نیروهای بسیار قوی بین ملکولی در نزدیکی یکدیگر نگاهداری شده و خاصیت جالب دیگر جامدات ، ساختار بلورین آنها میباشد (صفحه ۱۲). با تغییرات انرژی ، جامدات دچار تغییر فاز میشوند .

حالت گاز:

این حالتی از ماده بوده که در آن ذرات در تمام جهات پخش شده بدون اینکه شکل یا حجم مشخصی داشته باشند. اگر در یک محفظه در بسته قرار بگیرند ، ملکول های گاز تمام فضای محفظه را پر کرده و تمام حجم را اشغال میکنند. بر

عکس جامدات، بین ذرات تشکیل دهنده گازها نیروهای بین ملکولی وجود نداشته چون هر ذره ای بمیل خود در هر جهتی و با هر سرعتی که بخواهد، حرکت میکند. ملکول های گاز در فاصله نسبتاً زیادی نسبت بیکدیگر قرار دارند. دیاگرام فاز نشان دهنده تغییرات حالت ماده در ارتباط با تغییرات درجه حرارت و فشار بصورت گرافیکی میباشد. تصویر پائین یک مثال از دیاگرام فاز برای یک ماده ساده میباشد.



نقطه سه گانه - این نقطه در روی دیاگرام فاز نقطه ایست که هر سه حالت فیزیکی ماده یعنی گاز، مایع و جامد در آن واحد با هم وجود دارند (**Triple point**)

نقطه بحرانی - این نقطه جاییست که تشخیص بین حالت گاز و مایع امکان ندارد (**Critical point**)

منحنی فیوژن - این منحنی در روی دیاگرام فاز گذر از حالت جامد به مایع (و بر عکس) را نشان میدهد (نقطه ذوب و نقطه انجماد) .

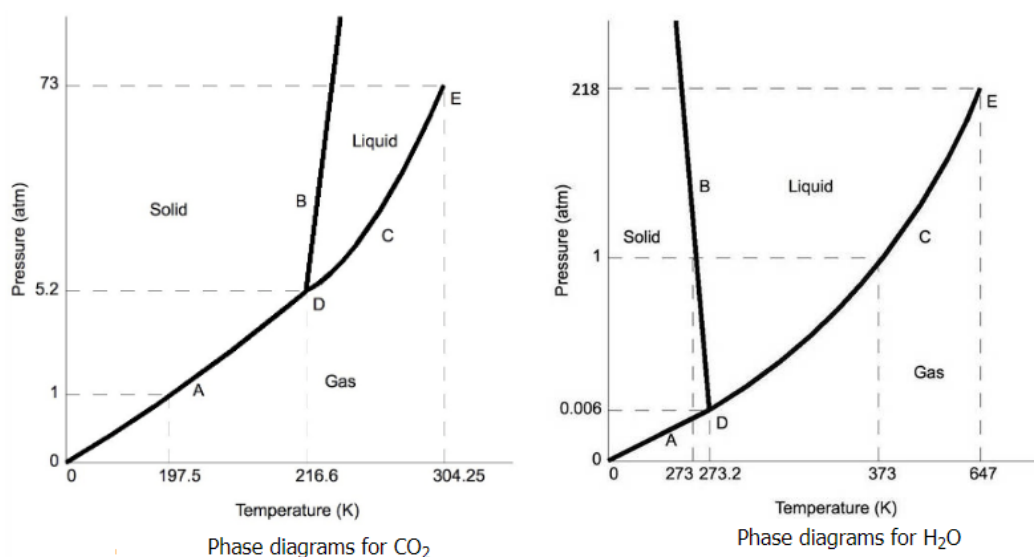
منحنی تبخیر یا میعان - این منحنی گذر از حالت مایع به گاز و برعکس را نشان میدهد.

منحنی تصعید یا رسوب گذاری (- - - - -) - این منحنی گذر از حالت جامد به گاز (و برعکس) را نشان میدهد.

در دیاگرام فاز معمولاً فشار به حسب آتمسفر و درجه حرارت بر حسب درجه کلونین میباشد. خطوط در این دیاگرام معرف ترکیب فشار و درجه حرارت بوده که در آن هر دو فاز در حال تعادل میباشدند. خط قرمز که فازهای جامد و گازی را از یکدیگر جدا میکند، معرف تصعید (جامد به گاز) ، رسوب (گاز به جامد) میباشد. خط سبز فاز جامد و مایع را از هم جدا کرده و معرف ذوب شدن (جامد به مایع) و منجمد شدن (مایع به جامد) میباشد. خط آبی رنگ، فازهای مایع و گاز را از هم جدا ساخته و معرف تبخیر (مایع به گاز) و میعان (گاز به مایع) است. دو نقطه مهم نیز در این دیاگرام وجود دارد، نقطه سه گانه و نقطه بحرانی. نقطه سه گانه معرف ترکیب فشار و درجه حرارت است که باعث میشود هر سه فاز بحال تعادل در بیایند. نقطه بحرانی خط فازی مایع / گاز پایان داده و معرف حد بالا و بحرانی فشار میباشد. در بالاتر از این فشار یک مایع فوق بحرانی تولید میشود.

استثنا : آب

معمولاً منحنی فاز جامد / مایع در دیاگرام فاز بسمت راست منحرف میشود. این همان طریقی است که دی اکسید کربن انتخاب میکند (شکل پائین دست چپ). ولی بعضی مواد دیگر نظیر آب این منحنی بسمت راست منحرف میگردد. (شکل پائین دست راست). این نشان دهنده اینست که فاز مایع در آب از فاز جامد، متراکم تر است. این پدیده در اثر ساختار بلوری فاز جامد بوجود میآید. شکل جامد آب (یخ) و برخی مواد دیگر، ملکول هائی که در فاز جامد، بلوری شده اند، در مقایسه با فاز مایع، فاصله زیادتری با یکدیگر گرفته اند. به این ترتیب حالت جامد دانسیته کمتری نسبت به حالت مایع دارد. بهمین دلیل ذوب کردن یخ توسط بالا بردن فشار امکان پذیر شده و احتیاجی به اضافه کردن حرارت نمیباشد.



پدیده سطح

سطح خارجی یک جسم در تماس با خلاء آنرا کاملاً متفاوت از توده جسم مینماید. در توده جسم ترتیب قرار گرفتن اتمها در تمام ابعاد یک استاندارد محسوب میشود ولی در سطح چنین تقارنی در بعدی که عمود بر سطح میباشد، موجود نیست. این عدم تقارن باعث بروز یک سلسله خاصیت های مخصوص شده که در توده جسم، وجود ندارد. از جمله میل ترکیبی و فعالیت شیمیائی سطح ممکن است کاملاً متفاوت باشد. از آنجائیکه تعدادی از وسائل آزمایشی جدید نظیر اسپکتروسکوپی فتوالکترون (XPS) اسپکتروسکوپی اوزه که جای مهمی در شناخت مواد اشغال کرده اند، بشدت به سطح حساس هستند، مروری در این زمینه لازم بنظر میرسد.

این خاصیت های سطحی ممکن است که در ترتیب قرار گرفتن اتمها در سطح دخالت کرده و باعث تغییر محل یون ها بشود. دو نوع از این تغییرات امکان دارد، یکی بسمت داخل و دیگری بسمت خارج. به این تغییرات در هندسه اتمها ساختار مجدد سطح (reconstruction) گفته میشود. بعضی از سطوح فلزات و نیمه هادیها خاصیت قابل توجهی در این مورد از خود نشان میدهند. در بعضی موارد یک لایه تشکیل شده در سطح از ناخالصی های خلاء ممکن است این مشکل را افزایش بدهد.

شیمی سطح مطالعه پدیده هائست که در سطح اتصال (interface) دو سطح که میتوانند بین جامد - مایع، جامد - گاز، جامد - خلاء، مایع - گاز و غیره باشد. پدیده های متعددی در سطح مواد ایجاد میشود که بعضی از آنها از این قرار هستند:

- جذب سطحی (Adsorption) ()

- کاتالیست ها

- خوردگی

- تبلور

- جذب سطحی شیمیایی (Chemisorption)

جذب سطحی (فیزیکی) یک پدیده سطحی بوده که در آن ذرات خود را به بالاترین لایه اتمی یک جسم ، متصل میکنند. این اغلب توسط اتمها ، ملکولها و حتی یونها یک گاز یا مایع صورت میگیرد. جذب سطحی نتیجه یک انرژی سطحی میباشد.

جذب سطحی یک عامل مهم در کاتالیست ها بشمار میرود. بعضی از واکنش های شیمیایی خیلی بسرعت اتفاق افتاده ولی برخی دیگر زمان زیادی طلب میکند. در اینجاست که نقش کاتالیست ظاهر میشود. در علم شیمی کاتالیست ها به موادی اطلاق میشود که قادر هستند سرعت واکنش را زیاد کنند. کاتالیست این کار را توسط عوض کردن مسیر واکنش انجام میدهند. کاتالیست برای شکستن یا پرداختن اتصالات شیمیایی بین اتمهایی که در ملکول عناصر مختلف حضور دارند ، بکار میرود. با این کار ملکول تشویق میشود که وارد واکنش شده و اینکار باعث سرعت و سهولت واکنش میشود. در زیر برخی از مشخصات مهم کاتالیست ها ذکر میشود:

- یک کاتالیست نمیتواند بتهائی یک واکنش شیمیایی را براه بیاندازد.

- کاتالیست ها در موقع واکنش ، به مصرف نمیرسند.

- کاتالیست ها با مواد اولیه واکنش انجام داده ، مواد میانی تولید کرده و در همانحال کار را برای تولید مواد نهائی تسهیل مینمایند. بعد از اتمام این کار کاتالیست بار دیگر بحال اولیه خود باقی میمانند.

کاتالیست ها میتوانند بصورت جامد ، مایع و یا گاز باشند. بعضی از کاتالیست های جامد ، فلزات یا اکسیدهای فلزی بوده ، سولفورها و کلرور های فلزی نیز در این دسته قرار میگیرند. عناصر نیمه فلزی نظیر بور ، آلومینیوم و سیلیکن هم در برخی از واکنش ها بعنوان کاتالیست مورد مصرف دارند. واکنشی که برای انجام احتیاج به کاتالیست دارد بنام واکنش کاتالیتیکی نامیده میشود. انواع کاتالیست ها از این قرار هستند:

- کاتالیست های مثبت

کاتالیست هایی که سرعت واکنش را افزایش میدهند، بنام کاتالیست مثبت خوانده شده و این کار را با پائین آوردن انرژی اکتیواسیون انجام میدهد. مثال عمده چنین کاتالیست هایی در فرآیند تولید NH_3 توسط فرآیند هابر میباشد. در این فرآیند از اکسید آهن بعنوان یک کاتالیست مثبت استفاده میشود.

کاتالیست های منفی سرعت واکنش را تخفیف داده و این کار را با بالا بردن انرژی اکتیواسیون انجام میدهد. مثال چنین واکنش هایی تجزیه آب اکسیژنه به اکسیژن و آب بوده که با استفاده از استانیلید سرعت واکنش را بسیار کم میکنند.

موادی هم وجود دارد که سم کاتالیست نامیده شده و کارش اینست که فعالیت کاتالیست را کم یا متوقف بنماید.

در زمینه الکترو شیمی بخصوص وقتی با پیل سوختی هیدروژنی (Fuel Cell) سر و کار داریم، کاتالیست هایی که عمدتاً از پلاتین درست شده، مورد استفاده قرار میگیرد. ذرات ریز پلاتین روی ذرات درشت تر کربن نشانده شده و وقتی این کاتالیست در داخل سلول هیدروژنی قرار میگیرد سرعت واکنش تبدیل اکسیژن به آب را بطرز چشمگیری افزایش میدهد.

پدیده تفرق اشعه X

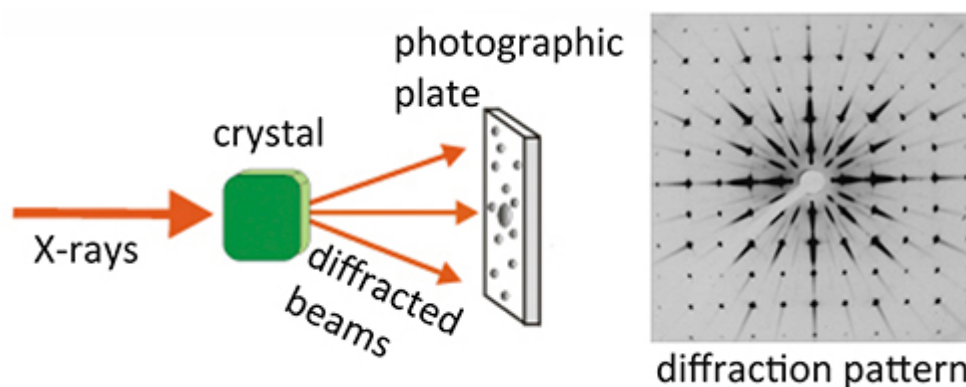
در اواخر قرن نوزدهم یک فیزیک دان آلمانی بنام رونتگن نوعی از تابش را که تا آن موقع کسی متوجه آن نشده بود، کشف کرد. این تابش قادر بود از اجسام تیره رنگ عبور کرده و تصویر سایه مانندی روی کاغذ حساس عکاسی

ایجاد نماید. علاوه بر این، در برخورد این اشعه که آنرا اشعه X نامیدند با یک صفحه مقوای سیاه‌رنگ که با سیانور پلاتین و باریوم پوشیده شده بود، در اطاق تاریک، به درخشش میافتد. این پدیده فلئورسانس تا حدود دومتری دستگاه تولید اشعه ایکس، بوجود می‌آید.

همه درباره استفاده از اشعه X در پزشکی مطلع هستند ولی بهمان اندازه و بیشتر در سایر علوم از این اشعه استفاده بعمل می‌آید. در زمینه شناخت مواد یکی از مهمترین عناصر آزمایشی بوده و دستگاه‌های پیچیده و گرانبه‌ای امروزه نظیر اسپکتروسکوپی فتوالکترون، اوزن، دیفراکتومتر اشعه X و اسپکترومتر فلئورسانس اشعه X از این قبیل دستگاهها و روش‌ها بوده که بعداً در این کتاب بطور مفصل در باره آنها بحث خواهد شد.

هر ماده بلورین یک طرح مخصوص بخود را تحت تاثیر اشعه ایکس تولید میکند. این ماده همواره همین طرح را تولید مینماید. در یک مخلوط هر ماده مستقل از مواد دیگر، طرح مربوط به خود را ایجاد خواهد کرد. به این ترتیب میتوان تصور کرد که طرح (pattern) دیفراکسیون اشعه ایکس یک ماده خالص، مانند اثر انگشت آن ماده میباشد.

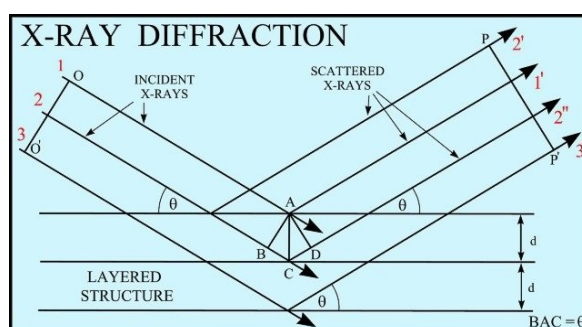
صفحات اتمی یک کریستال باعث میشود که پرتو اشعه ایکس در خروج از کریستال، با یکدیگر تداخل پیدا کرده و این پدیده را تفرق اشعه ایکس (X-ray diffraction) مینامند.



معادله براگ

سر ویلیام براگ پدیده تفرق اشعه X را چنین توجیه کرد که صفحات اتمی کریستالها که در فاصله d از یکدیگر قرار گرفته‌اند، باعث متفرق شدن اشعه X خروجی از کریستال شده و اگر این تفرق سازنده (constructive) باشد، یک نقطه اوج (peak) ظاهر میگردد. معادله براگ از این قرار است:

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

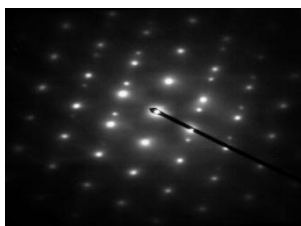


که در آن d فاصله لایه های لاتیس، θ زاویه بین سطح افقی و زاویه تابش و انعکاس پرتو اشعه ایکس میباشد.
 (n) طول موج اشعه ایکس میباشد. (n) هم عددی مانند ۱، ۲، ۳... است.
 در بخش استفاده از تفرق اشعه ایکس در این مورد مفصلاً بحث خواهد شد.

پدیده تفرق الکترونی

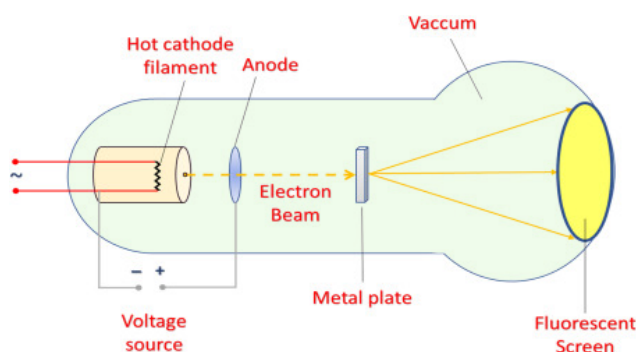
تفرق الکترونی پدیده ایست که با تغییر جهت در مسیر پرتو الکترونی در اثر فعل و انفعال انعطاف پذیر با اتم، صورت میگیرد. نزدیک اتم این تغییر به اسم دیفراکسیون فرنل و در فاصله بیشتری از اتم به آن دیفراکسیون فرانوفر گفته میشود. نقشه تغییر جهت الکترونها در فاصله دور (فرانوفر) طرح تفرق نامیده میشود. تصویر سمت چپ چنین طرحی را نشان میدهد. این تصویر کاملاً مشابه طرح های تفرق اشعه ایکس و نوترون بوده و برای مطالعه ساختار اتمی گازها، مایعات و جامدات بکار گرفته میشود.

بنام



از پدیده تفرق در الکترون ها بطور گسترده ای در بدست آوردن تصاویری با بزرگنمایی بالا در میکروسکپ الکترونی، استفاده میشود. در مورد انواع میکروسکپ های الکترونی و طرز کار آنها در فصول بعد، بطور مفصل توضیح داده خواهد شد.

چنانکه در شکل زیر نشان داده شده است، یک فیلامان (تنگستن بعنوان مثال) تولید الکترون (بار منفی) کرده که توسط یک منبع ولتاژ بالا از یکطرف (قطب منفی) به منبع الکترون و از طرف دیگر (قطب مثبت) بیک آند، الکترون ها را با شتاب زیاد بسمت خود میکشد. سوراخ ریزی در وسط آند وجود دارد که الکترون های شتابدار از آن عبور کرده و بیک نمونه فلزی خیلی نازک برخورد میکنند. تحت تاثیر پدیده تفرق، الکترونها متفرق شده، بیک صفحه فلئورسانس برخورد کرده و تصویری ایجاد مینمایند. تمام این فعل و انفعالات تحت یک خلاء نسبتاً بالا صورت میگیرد.



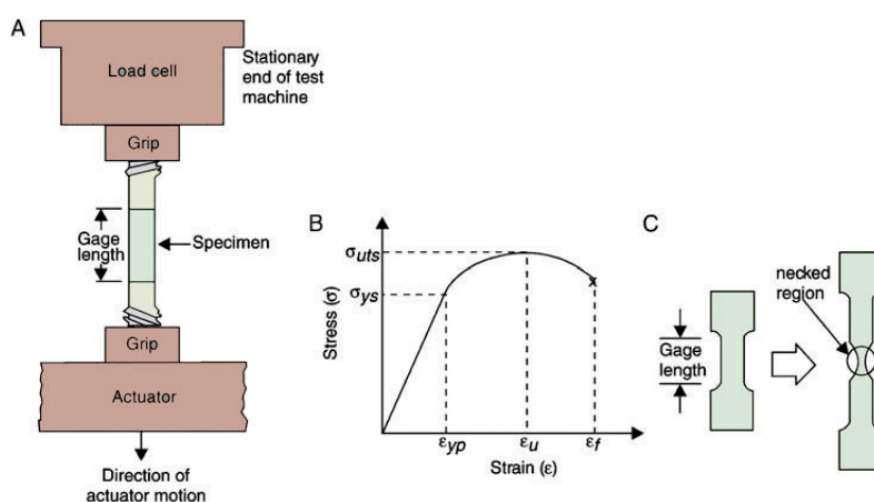
فصل سوم : آزمایشات مکانیکی

تنش

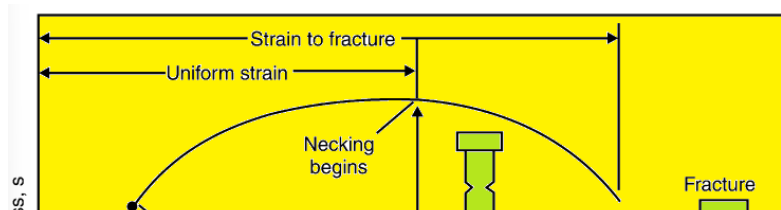
رفتار مکانیکی مواد بطور عموم در باره واکنش مواد به نیرو یا بار میباشد. این خاصیت در نهایت مفید بودن مواد را در استفاده از آنها در موارد مختلف نظیر صنایع اتومبیل، موتورهای جت، آسمانخراش ها و بالاخره وسایل خانگی تعیین میکند. مهم اینست که برای هر ماده ای حد بالای نیرو یا باری را که ماده مورد نظر میتواند بدون درهم ریختگی تحمل نماید، مشخص کرده و این صرفاً یک آزمایش تحت فشار قرار دادن یک جسم برای یکبار نبوده و بایستی واکنش مواد را تحت شرایط تناوب اعمال فشار به تعداد زیاد نیز بدست آورد.

در صنایع ساخت قطعات، تغییرات و دگرگونی های ساختمانی مواد مورد استفاده قبل و بعد از تحمل شرایط آزمایش بایستی مشخص گردد. بدیهی است که عدم قابلیت یک ماده در آزمایش، استفاده آنرا غیر ممکن میسازد.

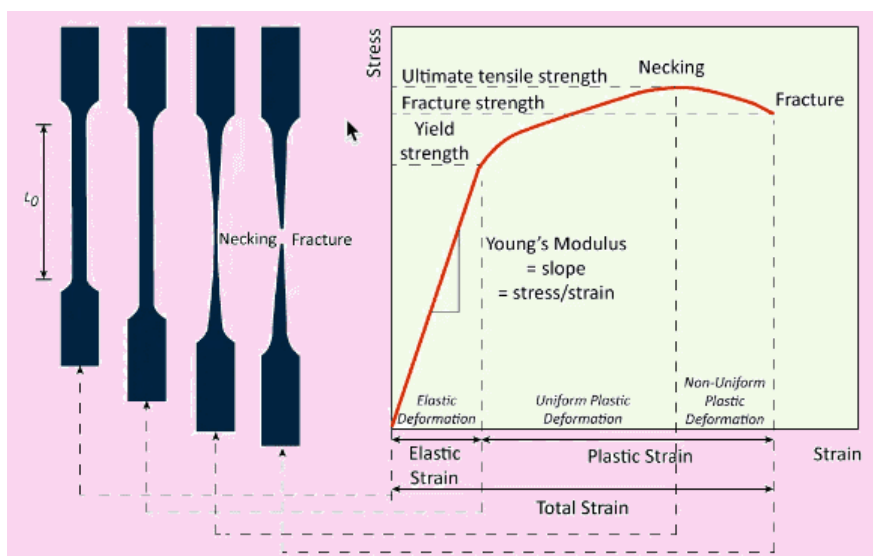
خواص مکانیکی و مقاومت مصالح توسط آزمایشات مکانیکی استاندارد شده تعیین گشته و ما در اینجا به آنها اشاره خواهیم کرد. این استاندارد ها توسط ASTM)) و برخی دیگر مؤسسات استاندارد، تعیین میشود. در میان تمام آزمایشات مکانیکی، شاید اساسی ترین آنها مربوط به این باشد که تحت فشار تنش هم محور چه اتفاقی برای ماده مورد آزمایش، پیش میآید.



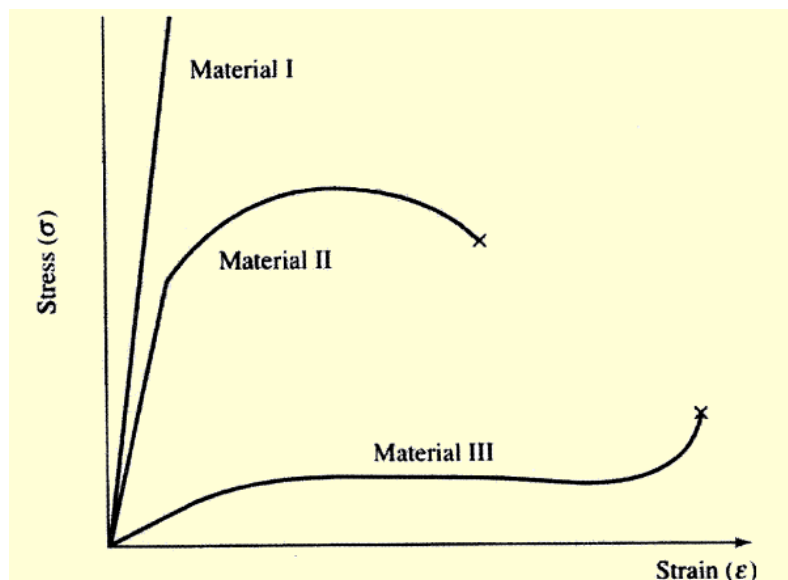
نتیجه چنین آزمایشی که بنام منحنی تنش - کرنش (Stress - Strain) نامیده میشود این نواحی مشخص را دارا میباشد.



- ۱- در شروع آزمایش (سمت چپ پائین شکل) منحنی بصورت یک خط مستقیم بسمت بالا ادامه پیدا میکند. معنای خط مستقیم اینست که دگرذیسی (deformation) نمونه یکنواخت و قابل برگشت میباشد که معرف اینست که وقتی بار از روی آن برداشته شود، بشکل قبلی خود برخواهد گشت. به این رفتار قابلیت انعطاف گفته میشود.
- ۲- ناحیه بعدی بر روی منحنی دگرذیسی یکنواخت و بر عکس حالت اول، دائمی بوده و در صورت برداشتن بار، بحال اولیه خود بر نمیگردد.
۳. سومین قسمت که قطعه مورد آزمایش به پایان عمر خود نزدیک میشود، تغییر شکل آن دائمی خواهد بود.



تفاوت بین اشکال نمونه تحت تنش های مختلف در شکل بالا (سمت چپ) نشان داده شده و از نمونه سوم به بعد، اتفاقی را که برای نمونه پیش میآید، باریک شدن (Necking) نامیده شده و مرحله بعدی شکست کامل قطعه میباشد. ماده و ریزساختار نقش عمده ای در شکل دادن منحنی تنش - کرنش (Stress - Strain) ایفا کرده و این حقیقت در شکل زیر برای سه نوع مختلف ماده به نمایش در آمده است:



منحنی شماره ۱ مربوط به ماده ای است که کاملاً شکننده بوده از قبیل سرامیک، چدن یا فولاد پر کربن مارتنزیت می باشد.

منحنی شماره ۲ مربوط به فولاد مورد استفاده در ساختمان، آلیاژهای ضعیف آلومینیوم و آلیاژهای مس می باشد.

منحنی شماره ۳ یک منحنی نمونه برای اجسامی مانند پلیمر است.

مواد و ریزساختار (microstructure)

چنانکه در قبل ذکر گردید، جنس ماده و ریزساختار آن نقش عمده ای در شکل دادن به منحنی تنش - کرنش (Stress - Strain) دارند. بعنوان مثال اگر یک نوع مشخص فلز در ریزساختار خود رسوباتی داشته باشد (که قاعدتاً این رسوبات در اطراف دانه ها و فاصله بین آنها جمع میشوند) احتمال زیادی وجود خواهد داشت که بسیار سخت تر از فلز خالص بوده و از خود قابلیت انعطاف بیشتری نشان دهد. این رسوبات معمولاً در اثر عملیات حرارتی (heat treatment) ایجاد میگردد. در عملیات حرارتی برای فولاد، بوجود آمدن یک فاز مارتنزیت معمولاً یک فاز میانه لازم می باشد. مارتنزیت از استحکام زیادی برخوردار است ولی بر حسب طبیعت خود، شکننده می باشد. این بدان معنی است که این فاز دارای قابلیت انعطاف قابل توجهی نیست. به این ترتیب این فاز از خود منحنی تنش - کرنشی شبیه ماده (I) در شکل بالا نشان میدهد. اگر فلزی را که شامل فاز مارتنزیت بوده تحت عملیات حرارتی قرار داده و تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شود، شکل کریستالهای ریز ساختار تغییر کرده و همین فاز حالا قابلیت انعطاف خوبی از خود نشان داده و منحنی تنش - کرنش آن شبیه منحنی (II) در شکل بالا خواهد شد.

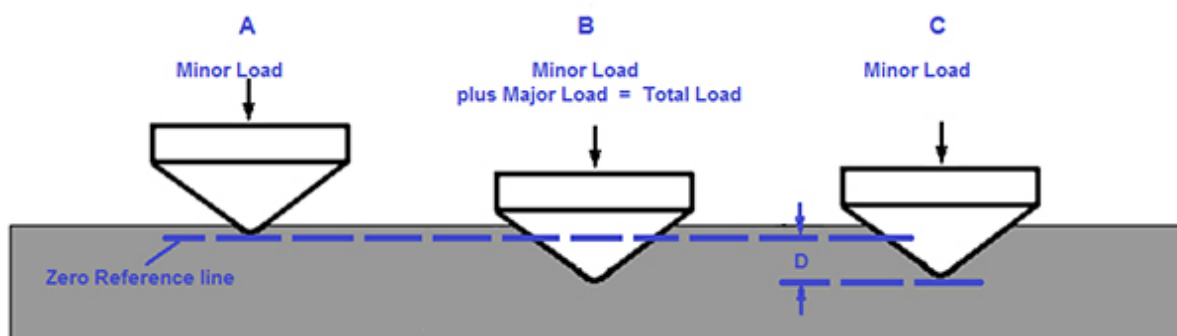
اندازه دانه ها هم نقش مؤثری در خواص مکانیکی ماده دارند. دانه هایی با همان طبیعت شیمیایی، وقتی خیلی ریز باشند، جسمی با استحکام زیاد و در همان حال با قابلیت انعطاف خوب در مقایسه با همان جسم ولی با دانه های درشت تر، تولید میکنند. عملیات مکانیکی شبیه چکش کاری نیز اجسامی با استحکام بالاتر و قابلیت انعطاف پائین تر ایجاد مینمایند. دلیل آنهم اینست دلیل آنهم اینست که این عملیات (cold working) باعث بروز نابجائی (defect) در ساختمان کریستالی شده باعث جلوگیری از مکانیسم تغییر شکل پلاستیکی (plastic deformation) میگردد.

آزمایش سختی

آزمایش سختی مواد از طریق دندانان گذاری نظیر برینل یا ویکرز از چندین دهه پیش، روش معمول اندازه گیری سختی مواد بوده است. در تمام این متدها، نیروئی مناسب به یک دندانان گذار (indenter) که روی نمونه قرار گرفته، اعمال شده و سختی جسم از اندازه فرو رفتگی دندانان گذار در جسم، محاسبه میگردد. برای اجسام سخت، دندانان ایجاد شده در نمونه، کوچک و سطحی خواهد بود. ولی در مورد اجسام نرمتر یک دندانان بزرگ و عمیق، ایجاد خواهد شد. آزمایش ماکرو به آزمایشی اشاره دارد که نیروئی بیشتر از یک کیلوگرم به دندانان گذار وارد میشود و روش آزمایش با نیروئی کمتر از یک کیلوگرم ' میکرو ' خواهد بود.

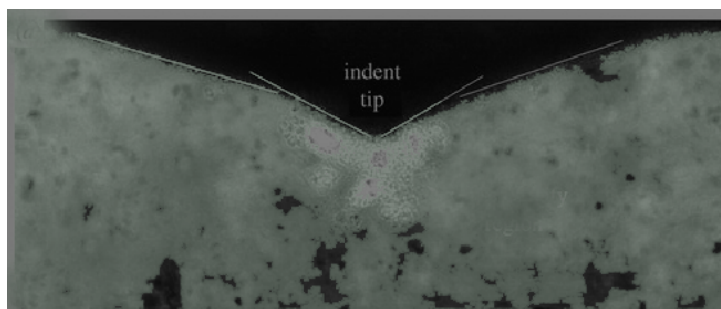
سختی یک خاصیت اساسی اجسام نیست ولی آزمایش سختی بعنوان یک وسیله ساده برای کنترل کیفیت، روش مفید و مناسبی می باشد. بعنوان مثال اگر از سیستم برینل استفاده کنیم، بطور عمومی، عددی مابین ۳۰۰ تا ۳۵۰ سختی مناسبی برای تولید فولاد های قابل ماشین شدن، در نظر گرفته میشود. رقم سختی کمتر از ۱۶۰، فولاد خیلی نرم بوده و در موقع ماشین کاری، به اشکال برخورد میکنند.

در روش راکول از یک دندان‌گذار با سختی مشخص و شکل هندسی خاص استفاده شده که نتایج آزمایش بتواند با یکدیگر مقایسه گردد. در شکل زیر در قسمت A یک بار جزئی به دندان‌گذار قبل از اعمال بار زیاد، وارد میشود.



در قسمت B در حالیکه بار جزئی هنوز به دندان‌گذار اعمال میگردد، بار بزرگ نیز اعمال شده و دندان‌گذار به اندازه قابل توجهی وارد نمونه میشود. در قسمت C در حالیکه هنوز بار جزئی به دندان‌گذار اعمال میگردد، به دندان‌گذار اجازه داده میشود که با استفاده از قابلیت ارتجاع خود، قدری دندان‌گذار را جابجا کند. در این قسمت نهائی است که فاصله بین خط رفرنس صفر و عمق دندان‌گذار (D) اندازه‌گیری شده و همین فاصله است که از روی آن، سختی راکول محاسبه میشود.

انواع و اقسام دندان‌گذار با اشکال مخروطی یا کروی، مورد استفاده قرار میگیرد. شکل زیر سطح مقطع یک دندان‌گذار را در یک نمونه متخلخل نشان میدهد.

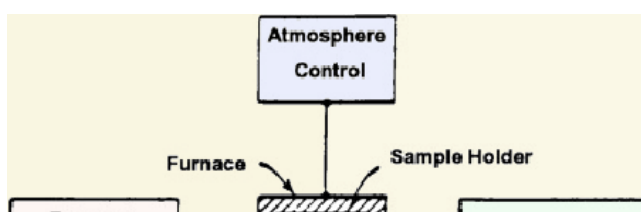


فشار ناشی از اعمال نیرو برای ایجاد دندان‌گذار باعث بروز تغییراتی در بافت نمونه شده است.

فصل چهارم : آنالیز حرارتی

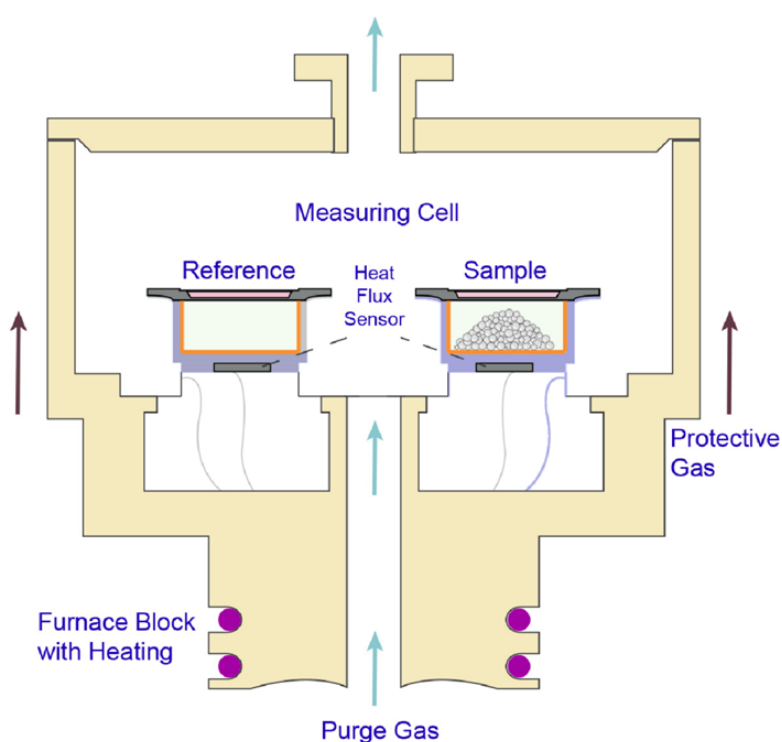
آنالیز حرارتی (Analysis Thermal) بیک سلسله از روشهائی اطلاق میشود که در آن خواص یک نمونه بطور مداوم از طریق یک تعداد درجه حرارت های از قبل تعیین شده، اندازه گیری میشود. در این میان دو تکنیک ترمال گراویمتری (TA) و اسکنینگ کالوریمتری دیفرانسیل (DSC) مقبولیت بیشتری یافته است.

در تکنیک (TA) کم شدن وزن نمونه تحت تاثیر از دیاد درجه حرارت اندازه گیری شده و نتایج در روی یک رکورد ضبط میگردد. یک وسیله توزین دقیق ، و یک کوره با قابلیت برنامه ریزی قسمت عمده این سیستم را تشکیل میدهد. (شکل زیر)



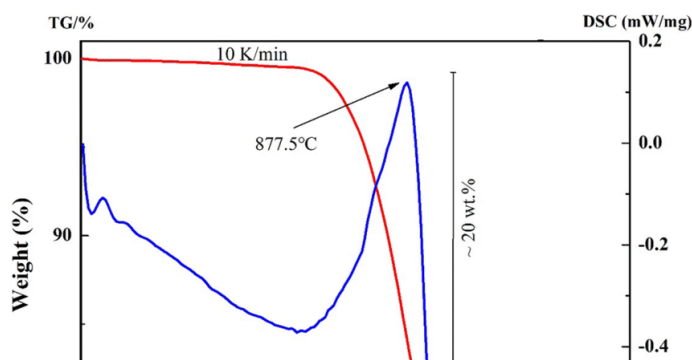
در دستگاه های جدید با استفاده از کامپیوتر ، تمام این مراحل بطور اتوماتیک انجام شده و اطلاعات حاصله در حافظه کامپیوتر ثبت میگردد. علاوه بر این ، محلی که نمونه در آن قرار گرفته، میتواند با هوا، نیتروژن یا اکسیژن پر شود.

در روش (DSC) تفاوت انرژی داده شده بیک نمونه و یک مرجع (reference) اندازه گیری شده ، درحالیکه هر دو تحت تاثیر درجه حرارت های مختلف قرار گرفته اند.



روش (DSC) چنانکه در شکل بالا نشان داده شده ، احتیاج به دو سلول (نمونه) و (مرجع) دارد که با ترموکوپل مجهز شده اند. یک کوره با قابلیت برنامه ریزی ، کامپیوتر و سیستم کنترل گاز از موارد لازم این سیستم بشمار میروند. اغلب نمونه مورد آزمایش را 'مهمان' و مرجع را 'میزبان' میخوانند.

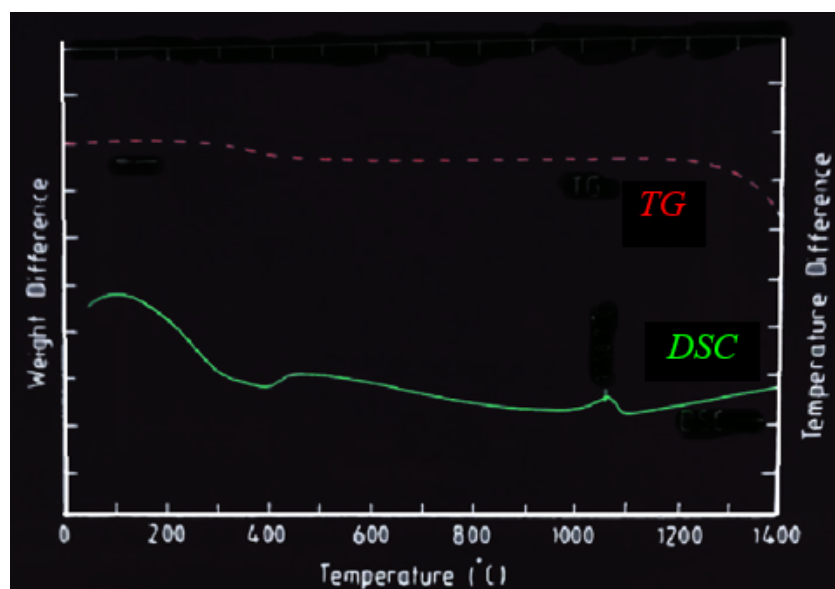
شکل زیر نتایج آزمایش برای نمونه مشابه در این دو سیستم ، نشان میدهد.



منحنی TGA (قرمز) و **منحنی DSC** (آبی‌رنگ) از ۳۰۰ تا ۱۲۷۳ درجه کلونین. حد بالای منحنی DSC همانطور که در شکل نشان داده شده، ۸۸۷.۵ درجه سانتیگراد بوده و کیفیت نمونه از شروع تا خاتمه از دست دادن حدود ۲۰ درصد وزن میباشد.

در یک پروژه تحقیقاتی، مؤلف یک سرامیک اکسیدی جدید را برای استفاده در صنایع الکترونیک و الکترونیک، بعنوان کنتاکت، مورد مطالعه قرار داد. استانات روی، Zn_2SnO_4 بهمان صورتیکه در حرارت های بالا کلوخه ای (Sintered) شده، یک ماده عایق الکتریسیته با مقاومت مخصوص 10^{-9} اهم سانتیمتر میباشد. در یک اتمسفر احیائی، قابلیت هدایت الکتریسته این ماده، بشدت زیاد شده و رنگ آن از سفیدی به خاکستری تغییر پیدا میکند. با مخلوط کردن این ماده با نقره، یک کنتاکت با کیفیت عالی حاصل میگردد.

یک مخلوط ملار از اکسید روی و اکسید قلع در یک محفظه ای که با هوا پر شده بود، منحنی های ترمو گراویمتری TG و DSC را مطابق شکل زیر تولید نمود.



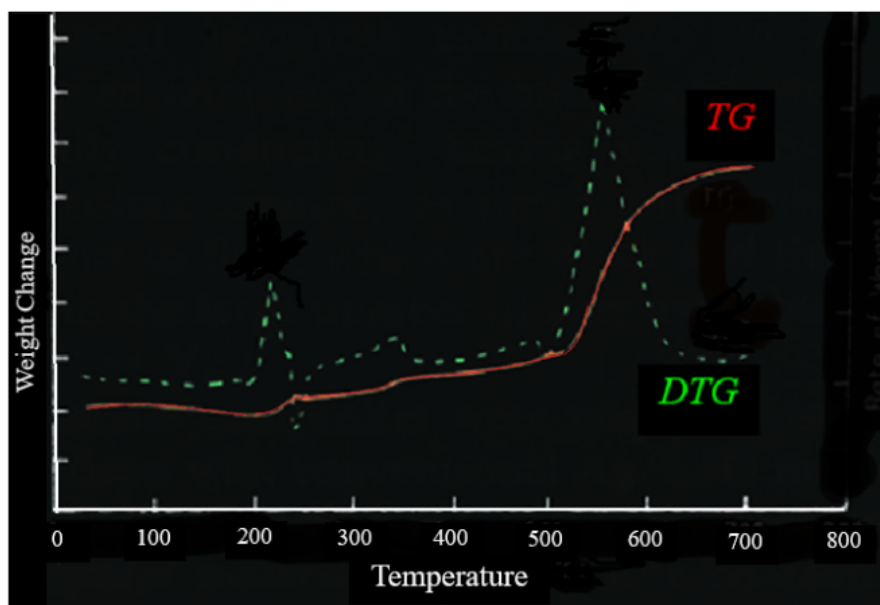
منحنی DSC در بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتیگراد یک پیک کوچک و در حدود ۱۰۵۸ درجه سانتیگراد یک پیک بزرگتر ایجاد نموده است. پیک کوچک مربوط به سوختن ناخالصی های کربن بوده و پیک بزرگتر دومی مربوط به تولید ماده استانات روی میباشد.

منحنی TG در همین حال یک افت مختصر در بالاتر از ۴۰۰ درجه و یک افت شدید وزنی در درجه حرارت ۱۰۵۸ نشان داده که اولی مربوط به سوختن کربن های ناخالصی بوده و دومی تبخیر اکسید روی میباشد.

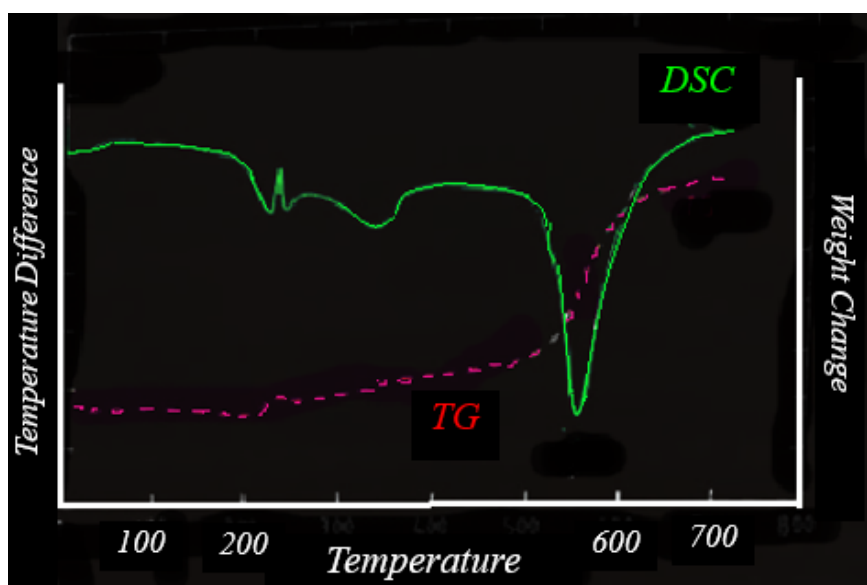
به این ترتیب مشخص میگردد که درجه حرارت لازم برای ایجاد فاز استانات روی، ۱۰۵۸ درجه سانتیگراد میباشد. البته بایستی توجه داشت که این ارقام صرفاً ارقام ترمودینامیکی بوده و اطلاعاتی در مورد سینتیک فرآیند، در اختیار ما قرار نمیدهد.

این نمونه در یک محفظه با اتمسفر احيائي قرار داده شده ، که این کار باعث ازدياد شديد هدايت الكتريكي این ماده میگردد.

اکسیداسيون مجدد این ماده در هوا ، چنانکه از منحنی **DTG** شکل زیر مشخص میگردد در حدود ۵۰۰ درجه سانتی گراد شروع میشود.



منحنی های ترموگرافی متری **TG** و کالری متری دیفرانسیل **DSC** یک نمونه مشابه برای Zn_2SnO_4 احیا شده که در اتمسفر شامل اکسیژن دوباره اکسید شده است ، بدست میدهد.



فصل پنجم : خواص الکتريکی و الکترونی

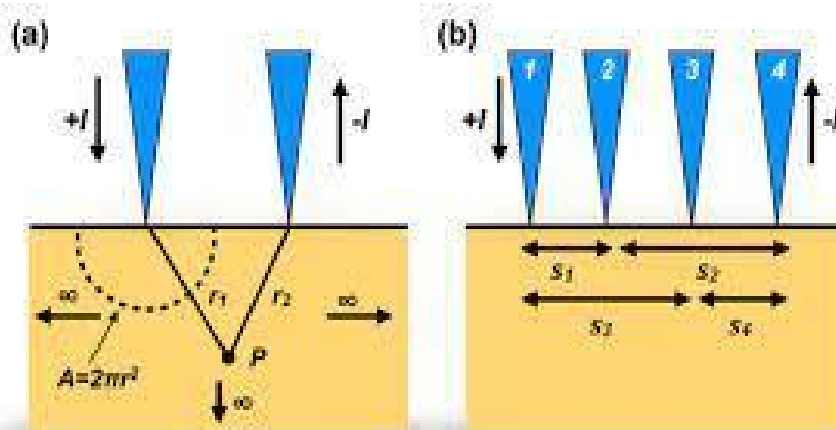
اندازه گیری الکتريکی و الکترونی از مهمترین روشهای شناخت مواد محسوب میشوند. اندازه گیری قابلیت هدایت الکتريکی اطلاعات مفیدی در باره هدایت الکتريکی (یا مقاومت) بدست میدهد. مقاومت یکی از حساس ترین اندازه گیری هدایت الکتريکی بوده و از 10^{12} اهم بر سانتیمتر برای بهترین عایق ها و 10^{-6} اهم بر سانتیمتر برای فلزات خالص معمولی تغییر مینماید. اثر هال یک تکنیک قابل انعطاف بوده و اطلاعاتی در مورد غلظت حامل های الکتريکی (carrier concentration) و قابلیت تحرک آنها ، بدست میدهد که روی قابلیت هدایت الکتريکی بر حسب درجه حرارت تأثیر میکند.

قابلیت هدایت الکتريکی یک جسم σ با مقاومت ρ چنین رابطه ای دارد

$$\rho = 1/\sigma$$

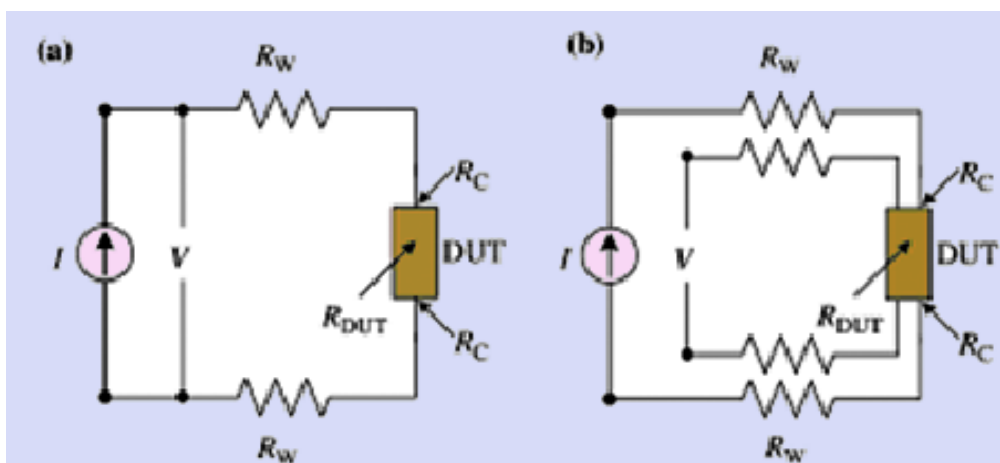
و به قابلیت آن برای هدایت الکتريسیته اشاره دارد. در فلزات هدایت الکتريسیته انحصارا توسط الکترونها صورت گرفته و میزان آن به دانسیته شارژ و تفرق الکترونها توسط لاتیس کریستال بستگی پیدا میکند. ولی در نیمه هادیها میزان هدایت الکتريسیته وابسته به تعداد حاملین شارژ (الکترون ها یا حفره ها) و قابلیت تحرک آنها میباشد. از آنجائیکه در مورد فلزات و نیمه هادیها ، قابلیت هدایت الکتريسیته مکانیسم های مختلفی دارند، وابستگی آنها به درجه حرارت نیز با هم تفاوت پیدا میکند. هدایت الکتريکی برای فلزات با ازدیاد درجه حرارت ، کاهش پیدا کرده ولی در نیمه هادیها با بالا رفتن درجه حرارت حامل های شارژ بیشتری تولید شده و در نتیجه قابلیت هدایت آن بیشتر میشود. قابلیت هدایت همچنین به ساختمان فیزیکی جسم هم بستگی دارد. در کریستالها نوع کریستال و جهت قرار گرفتن آنها در هدایت الکتريسیته موثر واقع میشوند.

واحد هدایت اغلب توسط زیمنس بر متر (S/m) بیان میشود. اندازه گیری دقیق هدایت یک جسم میتواند برای درک ترکیب شیمیائی جسم مفید واقع شود. ساده ترین روش اندازه گیری ، روش دو نقطه بوده که توسط یک اهم متر معمولی انجام میگردد. روش چهار نقطه هم تقریبا بهمین سادگی است و نتایج دقیقتری بدست میدهد.



همانطور که در شکل بالا نشان داده است در ترتیب اندازه گیری دو نقطه ای (تصویر a) رزیستانس توسط افت ولتاژ بین دو الکتروود بدست آمده و بایستی توجه داشت که رقم بدست آمده برای رزیستانس کاملاً تقریبی میباشد چون مقاومت تماس (Contact Resistance) در این ترتیب، مورد ملاحظه قرار نگرفته است. در پائین تصویر a نمای شماتیک روش اندازه گیری داده شده که در آن (R_c) مقاومت کنتاکت میباشد.

برای فائق شدن به این مشکل روش اندازه گیری چهار نقطه ای بکار گرفته میشود. از نقطه نظر تکنیکی (شکل b) در حالیکه جریان الکتریکی بین دو نقطه تماس خارجی به نمونه (DUT) اعمال گردد، اگر افت ولتاژ بین دو کنتاکت داخلی اندازه گیری شود، نسبت V/I نمودار مقاومت (R) نمونه خواهد بود.

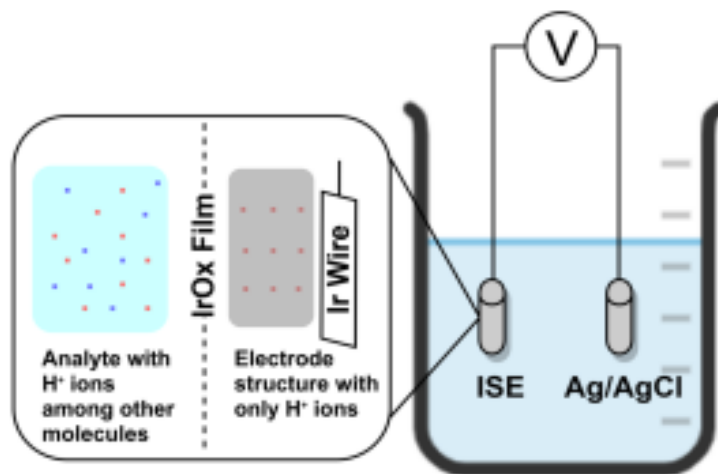


فصل ششم : روشهای الکتروشیمیایی

الکتروشیمی برعکس بیشتر روش های شناخت مواد به دو شاخه مجزا تقسیم میگردد. این دوشاخه یکی تولید مواد از طریق الکتروشیمیایی بوده و از جهت دیگر ، روش مؤثر و مهمی برای شناخت مواد میباشد. در یک شاخه ، سطوح کاربردی مختلفی توسط این روش تولید میگردد. بعنوان مثال در این مورد میتوان از آنودایزینگ آلومینیوم ، الکترو اچینگ (electro etching) نیمه هادیها و آبکاری (electroplating) لایه های نازک فلزی ، نام برد. بهمین قیاس تولید الکترو شیمیایی مواد نظیر پلیمرهای ارگانیک با خاصیت هدایت الکتروسیسته ، در سالهای اخیر اهمیت خاصی پیدا کرده است. در شاخه دیگر ، الکتروشیمی نشان داده شده است که وسیله مناسبی برای سطوح هادیها و نیمه هادیها ، میباشد. دو کاربرد دیگر این سیستم خواص الکترونیکی نیمه هادیها و خواص خوردگی سطوح فلزات میباشد. در این قسمت ما وارد تئوری الکترو شیمی نشده و تلاش خود را روی شناخت مواد و سطح تماس آنها (Interfaces) ، متمرکز میکنیم.

به یک دلیل عمده ، روش الکتروشیمیایی با بقیه روش های شناخت مواد، تفاوت پیدا میکند. برعکس بیشتر روش های ابزاری (Instrumental) ، نمونه تحت آزمایش ، خود قسمتی از ابزار اندازه گیری را تشکیل میدهد. بهمین دلیل ، آماده سازی نمونه ، از اهمیت خاصی برخوردار است. در خیلی از موارد، شخصی که از یک ابزار اندازه گیری استفاده میکند، فقط با یک اطلاعات کلی در مورد این ابزار ، از آن استفاده کرده و لزومی برای یاد گرفتن دقیق کار کرد آن ، موجود نیست. با یک سیستم الکتروشیمیایی ، با این روش نمیتوان عمل کرد چون به احتمال زیاد ، نتایج بدست آمده ، قابل اطمینان نخواهد بود.

روش های مدرن الکتروشیمیایی بخاطر قابلیت اندازه گیری هر چه دقیق تر جریان خیلی کوچک الکتروسیسته و مدل های ریاضی فرآیند انتقال بار (charge transfer) ، اهمیت زیادی پیدا کرده است. اندازه گیری های الکتروشیمیایی را میتوان به دو دسته تقسیم کرد. در اندازه گیری پتانسیومتری ، پتانسیل نمونه در مقایسه با پتانسیل یک استاندارد با پتانسیل دانسته شده ، انجام میگردد. در روش ولتامتری از یک ابزار بنام پوتانشیواستات (potentiostat) استفاده شده که یک پتانسیل با شکل موجی مشخص به نمونه اعمال کرده و جریان الکترونیکی حاصل را اندازه گیری میکنند.

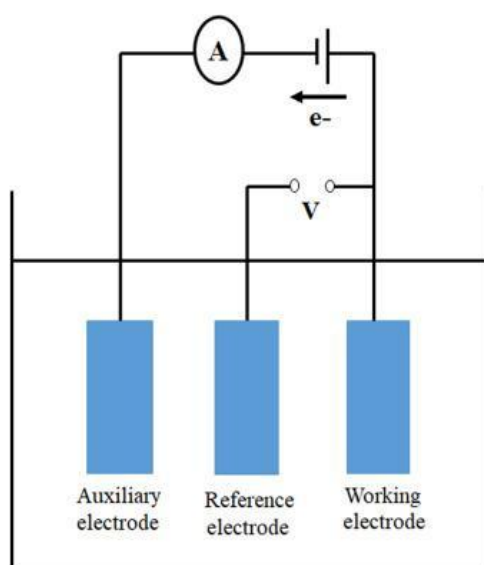


الکتروود حساس به یونها (ion sensitive electrode) چنین عمل میکند که فقط یونهای خاصی را اجازه میدهد که جذب سطح الکتروود بشوند. الکتروود رفرنس (Ag/AgCl) میباشد. پتانسیل الکتروود (ISE) با معادله نرنست مربوط میشود.

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log(A)$$

که در آن E پتانسیل کل به میلی ولت بوده ، E^0 ثابتی است که به تناسب بین زوج الکتروود حساس به یونها و رفرنس بستگی داشته ، R ثابت گازها ، T درجه حرارت مطلق ، n شارژ یونی ، F عدد فارادی و A خارج قسمت معادله (reaction quotient) میباشد.

آمپرومتریکی روش مشابه دیگری است که در آن ، پتانسیل نمونه ثابت نگاهداشته شده و جریان الکتریکی بر حسب زمان ، اندازه گیری میشود.



الکتروود سوم را گاهی الکتروود شمارنده (Counter Electrode) نیز میگویند.

تحقیقات الکتروشیمیایی با درست کردن یک الکتروود که در حقیقت نمونه مورد آزمایش میباشد ، شروع میگردد. به این ترتیب مشخص میگردد که این تکنیک صرفاً برای نمونه هایی مفید است که قابلیت هدایت بالایی داشته باشند. نمونه های فلزی و پلیمرهای هادی الکتربسته مثال خوبی برای چنین نمونه هایی میتواند باشد.

با چنین تعریفی، پیداست که اکسیدهای فلزی و سرامیک ها جزء این دسته نبوده و روشهای الکتروشیمیایی قابل تعمیم این دسته از مواد نمیباشد. با وجود این، مؤلف این کتاب، در دهه هشتاد ، با ساختن الکتروود هایی از برخی سیستم های دوگانه اکسید های فلزی (binary oxide ceramics) خواص الکتروشیمیایی آنها را برای اولین بار مورد مطالعه قرار داده و اطلاعات جالب توجهی در این مورد بدست آورده که در نشریات علمی بچاپ رسیده است. شرح مفصلتری از این پژوهش ها ، در صفحات بعدی ، به اطلاع خواهد رسید.

یکی از متداول ترین تکنیک های تحقیقات سطح که در ارتباط با سیستم های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است، اسپکتروسکوپی اشعه ایکس فتوالکترون (X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS) میباشد. مشکل اساسی در اینست که روش های الکتروشیمیایی بطور عمومی روش هایی است که با مابعد و مخصوصاً آب سر و کار دارد در حالیکه سیستم XPS با استفاده از یک سلسله پمپ های خلاء (چنانچه در فصول قبل ذکر گردید) با بالا ترین خلاء ممکن (حد اقل 10^{-10} تور) عمل میکند. با وجود این اشکال عمده، از آنجائیکه روشهای الکترو

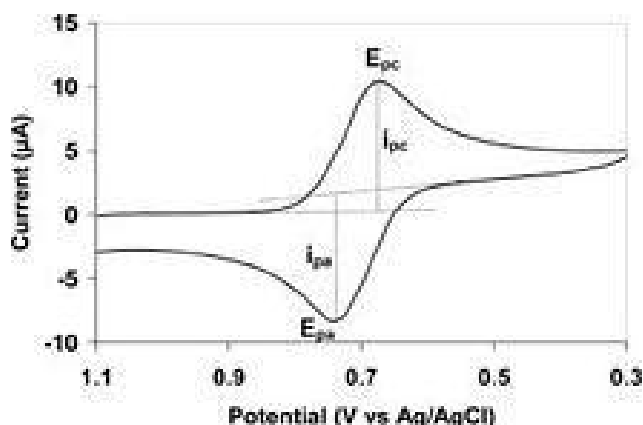
شیمیائی روش ها سطحی بوده و XPS نیز یک روش سطحی میباشد، اطلاعات مفیدی از ترکیب این دو روش حاصل میشود.

در یک مطالعه عمیق در مورد جذب شیمیائی ملکول ها در سطح فلز مس ، نگارنده با استفاده از سیستم XPS و روشهای الکتروشیمیائی ، به نتایج مهمی دست پیدا کرد. هر چند که جذب شیمیائی در حد فاصل بین سطح الکتروود فلزی با مایع (الکتروولیت) صورت گرفته در حالیکه XPS یک روش خلاء فوق العاده بالا میباشد. به این ترتیب امکان اندازه گیری ' در جا ' (in-situ.) وجود ندارد. نمونه در این حال از داخل الکتروولیت خارج شده و بلافاصله به محیط عاری از هوا که با هلیوم یا نیتروژن پر شده، حمل میگردد. نمونه در همان حال بعد از خشک شدن ، به داخل محفظه خلاء دستگاه XPS حمل شده و در آنجا مورد مطالعه قرار میگردد.

[*Corrosion Science*, vol 18 , pp 39-51, 1978]

ولت سنجی چرخه ای (Cyclic Voltammetry)

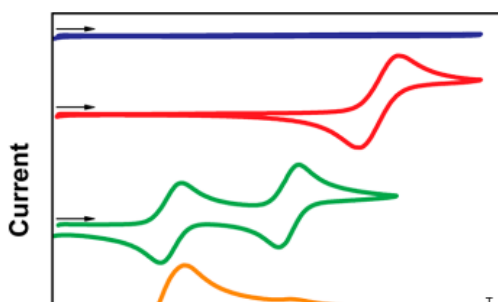
ولتامتری چرخه ای (Cyclic voltammetry) یکی از انواع روش های اندازه گیری الکتروشیمیایی پتانسیودینامیک می باشد. در این روش پتانسیل الکتروود کاری به صورت خطی با زمان تغییر پیدا می کند. بعد از حصول به یک پتانسیل مشخص، پتانسیل الکتروود کاری در جهت عکس تغییر کرده تا به پتانسیل اولیه بازگردد. این چرخه های تغییر پتانسیل می توانند به تعداد دلخواه تکرار شوند. جریان الکتریکی اندازه گیری شده در الکتروود کاری بر حسب پتانسیل الکتروود کاری ترسیم می شود تا نمودار ولت سنجی چرخه ای حاصل شود.



ولتامتری چرخه ای یک تکنیک پر قدرت بوده که معمولاً برای مطالعه فرآیند اکسیداسیون / ردوکسیون مولکولها از آن استفاده میشود. این تکنیک همچنین وسیله پرارزشی بوده برای مطالعه انتقال الکترون که باعث شروع یک فعل و انفعال شیمیائی میشود که شامل کاتالیست ها نیز میشود. اطلاعات اولیه ولت سنجی چرخه ای شامل اشکالی نظیر شکل زیر میباشد.

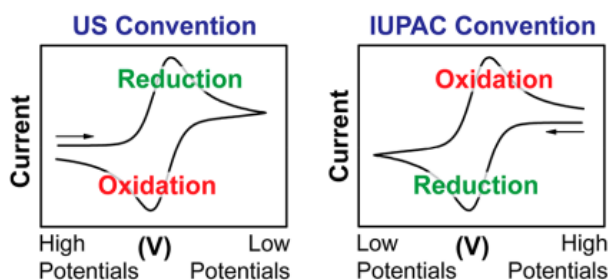
[در این قسمت از کتاب، مؤلفین از نشریه چاپ شده توسط امپریال کالج لندن بهره گرفته اند.

.Compton, R. G.; Banks, C. E. *Understanding Voltammetry*, 2nd ed.; Imperial College Press: London, U.K., 2011

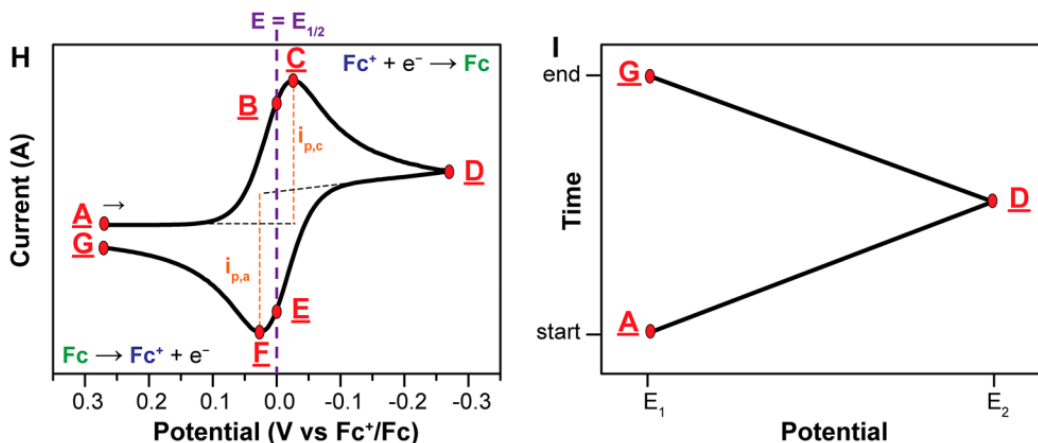


تصویر بالا ولتاموگرام الکترودهی های مختلفی را در شرایط مختلف نشان میدهد. منحنی آبی رنگ که در بالای بقیه منحنی ها قرار گرفته است، مربوط به یک الکترودهی برهنه تحت اتمسفر نیتروژن؛ یک الکترودهی برهنه در اتمسفر هوا (منحنی قرمز)؛ یک الکترودهی دیفنیل فسفینو اتان تحت اتمسفر نیتروژن (منحنی سبز) و الکترودهی مشابهی تحت اتمسفر هوا (منحنی نارنجی) میباشد. الکترولیت مورد استفاده محلول 0.25 M استونیتریل و سرعت 100 میلی ولت در ثانیه بوده است.

نظر مؤلف این بوده که وسایل مناسبی برای درک این تصویر بدست خواننده داده و سپس با ذکر مثالهای بیشتر، درک این مبحث مشکل را آسانتر کند. منحنی های شکل بالا ولتاموگراف نامیده شده و محور x معرف یک پارامتری است که بر این سیستم اعمال شده و در این مثال پتانسیل E میباشد. در اینحال محور y جریان الکتریکی بوجود آمده را نشان میدهد. بر طبق توصیه انجمن شیمی و US، این منحنی ها بایستی بصورت زیر نمایش داده شوند:



جهت هر یک از منحنی ها با یک پیکان همراه شده که نوک پیکان جهت ازدیاد جریان کاتودیک را نشان داده و پس اتمام مسیر، منحنی آنودیک شروع میشود.



در شکل بالا (سمت چپ) رابطه بین زمان و پتانسیل اعمال شده به الکترودهی را نشان میدهد. محور x نشان دهنده پتانسیل اعمال شده و محور y بر حسب زمان است. افزایش پتانسیل (کاتدی) از نقطه A شروع شده و تا نقطه D ادامه پیدا میکند (در محور پتانسیل). پتانسیل مرتبط با نقطه E2 (D) پتانسیل کلید زنی (switching potential) نامیده میشود. این قسمت معرف منحنی کاتدیک میباشد. بعد از نقطه E2 (D) جهت روبش عوض شده و با اعمال پتانسیل آنودی به الکترودهی، به نقطه G که در روی محور پتانسیل E1 میباشد، منتهی میشود.

سؤالی که در اینجا پیش میآید اینست که چرا در ولتاموگرام (تصویر سمت چپ) قله ها و دره هائی (ماکزیمم و مینیمم) مشاهده میشود؟ جواب این سؤال را باید در ترکیب الکترولیت پیدا کرد. در این مایع ferrocenium (+Fc) در حال تعادل با ferrocene (Fc) میباشد. تفاوت این دو یک الکترون میباشد. بعبارت دیگر:



بر طبق معادله نرنست :

$$E = E_R - (2.303) \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

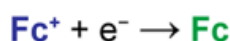
در این معادله E پتانسیل الکتروود کاری بوده ، E_R پتانسیل استاندارد ردوکسیون ، R ثابت گازها ، T درجه حرارت کلویین n تعداد الکترونها منتقل شده ، و تناسب Red/Ox نسبت غلظت مواد ردوکسیون به غلظت مواد اکسید شده و F ثابت فارادی میباشد.

با قرار دادن دانسته ها ، معادله نرنست به این صورت خلاصه میشود:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fc}^+]}{[\text{Fc}]} = E^{0'} + 2.3026 \frac{RT}{F} \log_{10} \frac{[\text{Fc}^+]}{[\text{Fc}]}$$

معادله نرنست یک وسیله پر قدرت برای پیش بینی کردن چگونگی واکنش تغییرات در غلظت مواد در الکتروولیت و یا تغییرات در پتانسیل الکتروود میباشد. وقتی پتانسیل در موقع انجام آزمایش ولت سنجی تغییر میکند ، غلظت مواد داخل الکتروولیت در مجاورت الکتروود در طول زمان، توسط معادله نرنست ، تغییر پیدا میکند.

وقتی یک محلول (Fc^+) توسط روبش پتانسیل منفی (ردوکسیون) احیا شود Fc^+ در سطح الکتروود به Fc تبدیل شده و غلظت Fc^+ در نزدیکی الکتروود ، افت پیدا میکند.



در این حال جریان الکتريکی در نقطه C شکل بالا به اوج خود رسیده و سپس افت پیدا میکند. همین مسئله باعث میشود که منحنی کاتودیک دارای یک قله (ماگزیم) شده و از آن بعد تا رسیدن به نقطه E_2 (D) پتانسیل کلید زنی (switching potential)، این افت جریان ادامه خواهد داشت.

همچنانکه روبش پتانسیل از نقطه A تا D ادامه پیدا میکند، $[\text{Fc}^+]$ بطور دائم در نزدیکی الکتروود ، کمتر و کمتر شده و در نقطه C وقتی منحنی به اوج خود میرسد، جریان الکتريکی توسط دیفوزیون Fc^+ اضافی از محلول، صورت میگیرد. حجم محلول در سطح الکتروود که شامل Fc احیا شده میباشد، بنام **لایه دیفوزیون** شهرت داشته و اندازه آن با پیشرفت روبش، افزایش پیدا میکند. این باعث میشود که انتقال Fc^+ از الکتروولیت به الکتروود مشکل و مشکلتتر شود که به معنای اینست که مقدار جریان الکتريکی بطور دائم در مسیر $D \rightarrow C$ افت پیدا کند. در نقطه E_2 (D) پتانسیل کلید زنی (switching potential)، جهت روبش عوض شده و پتانسیل اعمال شده مثبت (آنودیک) خواهد شد.

بر حسب معادله نرنست ، در همان حالیکه غلظت Fc^+ در سطح الکتروود کم میشود، بهمان نسبت غلظت Fc در سطح الکتروود افزایش پیدا خواهد کرد. Fc ایجاد شده در سطح الکتروود ، حالا در اثر اعمال پتانسیل آنودیک (مثبت) اکسید شده و بار دیگر به Fc^+ تبدیل میگردد.

در نقاط B و E چنانکه در شکل نشان داده شده غلظت Fc^+ و Fc مساوی بوده و بموجب معادله نرنست

$$E = E_{1/2} \text{ خواهد بود. این معرف پتانسیل نیمه راه بین قله و دره (C و F) خواهد بود.}$$

اگر فرآیند احیا (reduction) از نقطه نظر شیمیائی و الکتروشیمیائی بطور کامل برگشت پذیر (reversible) باشد ، تفاوت بین پتانسیل های قله و دره ، بنام جدائی از اوج تا اوج (ΔE_p) (separation peak-to-peak) 57 mV در 25 درجه سانگراد خواهد بود. عرض قله در نیمه ماگزیم (width at half max full) در روبش بسمت جلو در همین حال مقدار 59 mV را خواهد داشت.

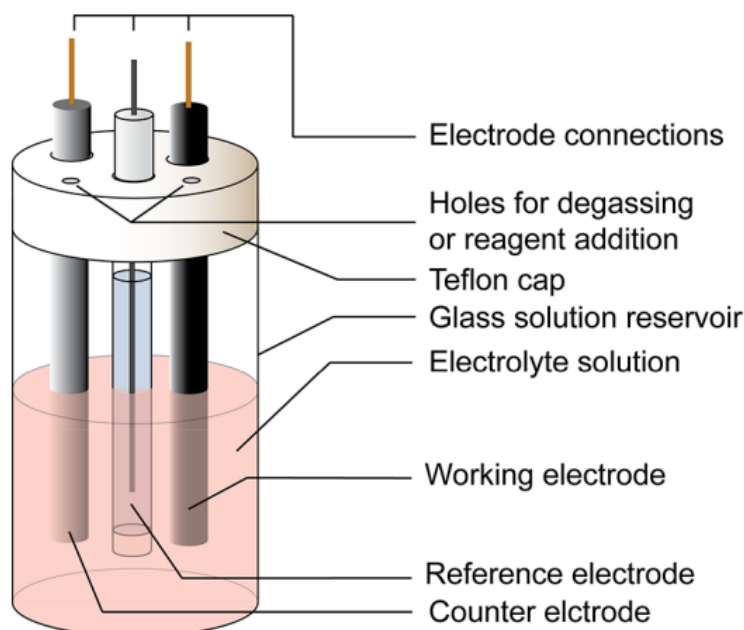
برگشت پذیری الکتروشیمیائی (electrochemical reversibility) در رابطه با کینتیک انتقال الکترونی بین الکتروود و ملکولهای موجود در الکتروولیت بوده که وقتی مانع کوچکی در جلوی این فرآیند وجود داشته باشد، معادله نرنست صادق بوده و هر تغییری در پتانسیل باعث تغییر در جریان میگردد. بر عکس اگر مانع بزرگی سر راه فرآیند

انتقال الکترون وجود داشته باشد (electrochemical irreversibility) انتقال الکترون ، بکندی صورت گرفته و پتانسیل بیشتر لازم است که فرآیند را جلو براند. این باعث زیاد شدن (ΔE_p) خواهد شد.

سرعت روبش از اهمیت خاصی برخوردار بوده هر قدر که این سرعت زیادتر شود ، لایه دیفوزیون نازک تر شده و به این دلیل جریان الکتریکی بالاتری ثبت خواهد شد. معادله راندلز - شوتیک تشریح میکند که چگونه جریان ماگزیمم i_p باریشه دوم سرعت روبش v تناسب مستقیم داشته ، در این معادله n تعداد الکترونها منتقل شده در فرآیند آنودیک اکسیداسیون ، A سطح الکتروود و D_0 ضریب دیفیوژن و C^0 غلظت آنالیت میباشد.

$$i_p = 0.446nFAC^0 \left(\frac{nFvD_0}{RT} \right)^{1/2}$$

در عمل برای اندازه گیریهای الکترو شیمیائی ، از ظرفی که به آن سلول الکتروشیمیائی میگویند ، استفاده میشود.



توضیح کامل قطعات چنین سلولی که طرح شماتیک آن در بالا داده شده است و طرز کار آنها ، در همین قسمت داده خواهد شد. برای تهیه الکترولیت مناسب ، اغلب یک نمک که بنام الکترولیت مکمل (supporting electrolyte) نامیده میشود ، در یک حلال مناسب حل شده و این باعث میشود که مقاومت الکتریکی الکترولیت، پائین بیاید. این 'مخلوط' را مایع الکترولیت (electrolyte solution) نام نهاده اند.

یک حلال خوب بایستی دارای خواص زیر باشد:

- * در درجه حرارت آزمایش بایستی مایع باشد.
 - * بایستی قادر باشد که آنالیت و مقدار زیادی از الکترولیت مکمل را در خود حل نماید.
 - * خود حلال وارد فعل و انفعالات شیمیائی با آنالیت و الکترولیت مکمل نشود.
 - * بایستی این امکان وجود داشته باشد که بتوان آنرا تخلیص نمود.
- الکترولیت مکمل نیز بایستی دارای چنین خواصی باشد:

* حلالیت زیادی در حلالی که انتخاب شده، داشته باشد.

* از نقطه نظر شیمیائی و الکتروشیمیائی، میل ترکیبی با اجزاء تشکیل دهنده آزمایش نداشته باشد.

* بایستی این امکان وجود داشته باشد که بتوان آنرا تخلیص نمود.

حرکت آنالیت ها بسمت سطح الکتروود، توسط سه شکل انتقال جرم، کنترل میشود. کنوکسیون، مهاجرت (convection) و دیفیوژن. چیزی که توسط کنوکسیون حرکت میکند، تحت تاثیر نیروی مکانیکی از قبیل بهم زدن یا لرزاندن، انجام میگردد. در مورد مهاجرت، یون های باردار تحت تاثیر یک میدان الکتریکی، بحرکت در میآیند. بعنوان مثال الکتروود منفی، یونها مثبت را بسمت خود جلب میکند. دیفیوژن وقتی صورت میگیرد که تفاوت غلظتی در دو نقطه سلول الکتروشیمیائی بوجود آمده باشد. این باعث میشود که آنالیت از منطقه غلیظ تر به منطقه با غلظت کم، حرکت کنند. برای اینکه اطمینان حاصل شود که مکانیزم انتقال جرم تا سر حد امکان، تقلیل پیدا کند، از کنوکسیون با بهم زدن یا ارتعاش استفاده نشده، و مهاجرت هم با استفاده از الکتروولیت غلیظ به حد اقل رسانده شده است. دیفیوژن همانطور که ذکر شد در اثر تفاوت غلظت در دو نقطه سلول الکتروشیمیائی بوجود میآید. غلظت بالای الکتروولیت باعث خواهد شد احتمال مهاجرت الکتروولیت به سطح الکتروود، بمراتب بیشتر از آنالیت باشد.

نمک آمونیوم الکتروولیت مناسبی برای الکتروشیمی مواد معدنی بوده چون هر سه شرط انتخاب الکتروولیت را تامین مینماید. برای مایع دیکلرو متان یا استونیتریل، نمک تترا بوتیل آمونیوم معمولاً مورد استفاده قرار میگیرد. در استفاده از سلول الکتروشیمیائی، سه الکتروود مورد احتیاج بوده که عبارتند از الکتروود کاری، الکتروود شمارنده و بالاخره الکتروود رفرنس.

الکتروود کاری آزمایش الکتروشیمیائی مورد نظر را سبب میشود. یک پتانسیوستات برای کنترل پتانسیل اعمال شده بر روی الکتروود کاری، بکار گرفته میشود. مهمترین خاصیت الکتروود کاری اینست که از ماده ای ساخته شده باشد که تحت شرایط سیستم، خود دچار فرآیند احیا (redox) قرار نگیرد.

بدلیل اینکه فعل و انفعالات الکتروشیمیائی در سطح الکتروود کاری انجام خواهد گرفت، این سطح بایستی بطور کامل تمیز و سطح آن از هر نظر، سنجیده شده باشد. روش صیقل دادن الکتروود ها بستگی به جنس الکتروود تغییر میکند. خیلی از موارد، صیقل با استفاده از وسائل مکانیکی، برای انجام آزمایش، کافی خواهد بود. در آخر برای تمیز کردن نهائی، از حمام اولتراسونیک که با آب مقطر سه بار تقطیر شده پر شده، استفاده میگردد.

گاهی لازم میشود که در وسط یک آزمایش، یک بار دیگر الکتروود کاری را صیقل و تمیز کنند.

الکتروود رفرنس یک جزء مهم آزمایشات الکتروشیمیائی بوده و میبایستی دارای یک پتانسیل تعادلی ثابت داشته باشد. پتانسیل الکتروود های دیگر، در مقایسه با این الکتروود، سنجیده میشود. الکتروود کالومل اشباع شده (saturated calomel electrode (SCE))، الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) و الکتروود $AgCl/Ag$ از جمله متداولترین الکتروود های رفرنس هستند.

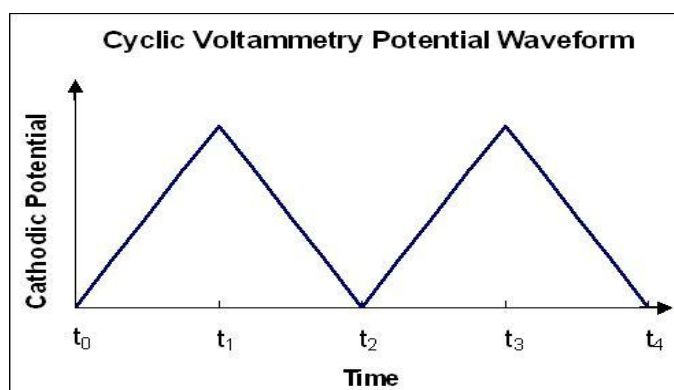
الکتروود شمارنده (counter electrode) - وقتی یک پتانسیل بر روی الکتروود کاری اعمال میشود که باعث اکسیداسیون یا احیا آنالیت میگردد، جریان الکتریکی صورت میگیرد. در حالیکه الکترون ها بین الکتروود کاری و الکتروود شمارنده حرکت میکنند، این جریان به ثبت میرسد. برای اینکه اطمینان حاصل شود که الکتروود شمارنده نقشی در کنترل تعداد الکترون ها نداشته، سطح این الکتروود را بزرگتر از سطح الکتروود کاری انتخاب میکنند. یک سیم در هم پیچیده یا یک دیسک پلاتینی بخاطر نداشتن میل ترکیبی شیمیائی، بعنوان الکتروود شمارنده انتخاب میگردد. البته بخاطر گرانی زیاد پلاتین، الکتروود های شمارنده را از کربن هم، تهیه میکنند.

وقتی یک واکنش احیا در روی الکتروود کاری انجام میگردد، در همان موقع، یک واکنش اکسیداسیون در روی الکتروود شمارنده اتفاق میافتد. بهمین دلیل الکتروود شمارنده بایستی تا سر حد امکان، در ترکیب شیمیائی و الکتروشیمیائی وارد نشود. گاهی به اجبار، بایستی این الکتروود را از بقیه سیستم جدا ساخت. برای این منظور از یک پل بین دو قسمت استفاده کرده که اجازه عبور جریان الکتریکی را میدهد.

برای ثبت تغییرات جریان در ولت سنجی چرخه ای، پتانسیل الکتروود به صورت خطی بر حسب زمان در فازهای چرخه ای بالا و پائین برده شده، سرعت تغییرات پتانسیل بر حسب زمان در طول هر یک از این فازها با عنوان سرعت روبش (scan rate (V/s)) نامیده میشود. همانطور که در قبل ذکر شد، پتانسیل بین الکتروود مرجع و الکتروود کاری اندازه گیری شده و جریان الکتریکی بین الکتروود کاری و الکتروود شمارشگر اندازه گیری میشود. این اندازه گیری های جریان الکتریکی (i) بر حسب پتانسیل اعمال شد (E) ، ترسیم می شوند.

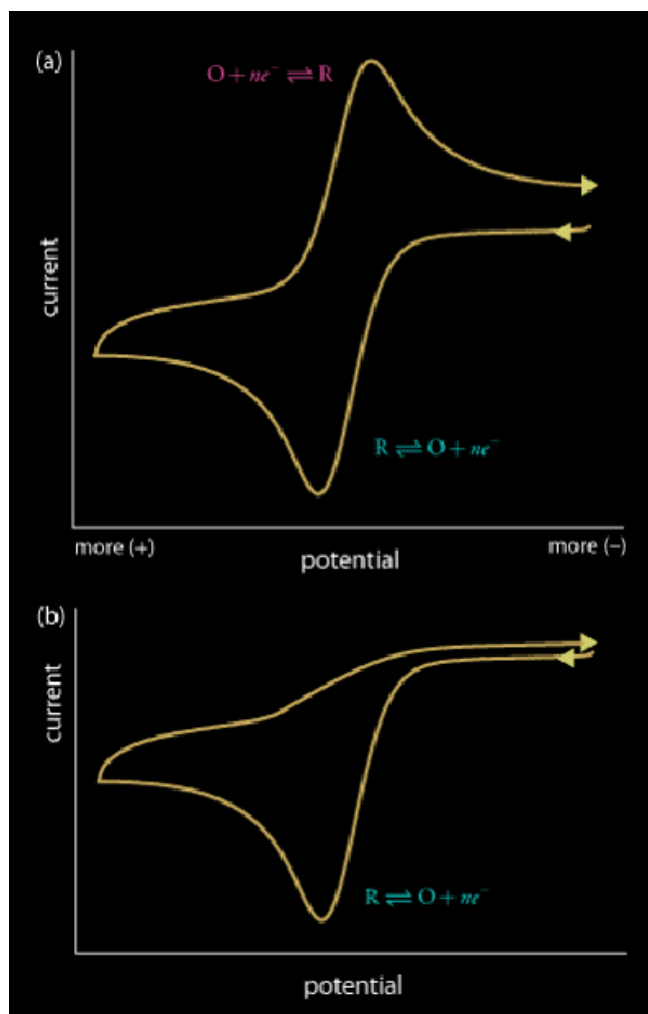
در شکل زیر در ضمن روبش (scan) (از زمان t_0 تا t_1) یک پتانسیل افزاینده ' احیا ' (reduction) اعمال شده و به این ترتیب حد اقل در شروع کار جریان کاتدی افزایش پیدا خواهد کرد. وقتی عوامل موجود در الکتروولیت

به پتانسیل احیا خود رسیدند، جریان کاتدی افت پیدا کرده چون غلظت این عوامل کمتر و کمتر میشود. اگر سیستم دو گانه اکسیداسیون / ردوکسیون یک سیستم قابل برگشت باشد، این روبش برعکس (t_1 تا t_2) عوامل کاهش یافته بار دیگر اکسیده شده و جهت جریان (جریان آنودی) عوض شده تا به نقطه قبلی برسد. هر قدر که سیستم دوگانه اکسیداسیون / ردوکسیون بیشتر قابل برگشت باشد، شکل و اندازه منحنی های اکسیداسیون و ردوکسیون بیشتر شبیه یکدیگر خواهند بود.



تأثیر سرعت روبش در منحنی های ولت سنجی چرخه ای

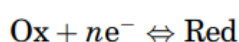
در آزمایشات ولت سنجی چرخه ای که تا این موقع مورد بحث قرار گرفت، مطلبی در باره سرعت روبش گفته نشد. واقعیت اینست که سرعت بالا و پائین بردن پتانسیل الکتروود کاری، تأثیر زیادی در اندازه و شکل منحنی ولت سنجی چرخه ای دارد. اشکال زیر نمایش یک ولتاموگرام از یک سیستم اکسیداسیون / ردوکسیون با دو سرعت مختلف میباشد.



در ولتاموگرام بالائی (a) سرعت رویش نسبت به ولتاموگرام (b) بمراتب بیشتر بوده در حالیکه تمام شرایط دیگر بطور کامل یکسان نگاهداشته شده است. در سرعتهای بالا ما دو نقطه ماگزیمم (peak) در جهات کاتودیک و آنودیک ، مشاهده میکنیم. در همین حال برای سرعت های پائین (ولتاموگرام b) یک پیک کاملاً مشخص R در رویش برعکس که در شکل بالا وجود دارد، در ولتاموگرام پائین ، موجود نیست. یک دلیل اصلی برای توجیه این اتفاق اینست که سرعتهای کم ، فرصت کافی به محصولات ردوکسیون R در واکنش به جلو داده شده که وارد فعل و انفعال شیمیائی بشوند که محصولاتش ، فعالیت الکترو شیمیائی ندارند.

واکنش برگشت پذیری کامل

ساده ترین مکانیسم انتقال شارژ توسط معادله زیر داده شده است:



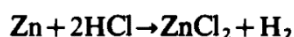
برای این فرآیند ، غلظت مواد اولیه و مواد تولید شده توسط معادله نرنست داده شده که مستقل از زمان و سرعت رویش میباشد :

$$E = E_R - (2.303) \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

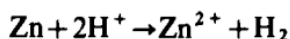
در این معادله E پتانسیل الکتروود کاری بوده ، E_R پتانسیل استاندارد ردوکسیون ، R ثابت گازها ، T درجه حرارت کلونین n تعداد الکترونهاى منتقل شده ، و تناسب Red/Ox نسبت غلظت مواد ردوکسیون به غلظت مواد اکسید شده و F ثابت فارادى میباشد.

خوردگی فلزات

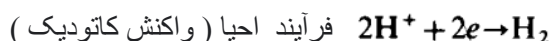
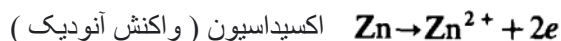
طبیعت الکتروشیمیائی خوردگی را با یک مثال ساده میتوان نشان داد. زمانی که یک قطعه فلز روی (Zinc) در محلولی از اسید کلریدریک رقیق قرار داده شود، یک واکنش شدید اتفاق افتاده و گاز هیدروژن ، متصاعد میشود. در همین حال فلز روی دچار خوردگی شده و در محلول اسید ، حل میگردد. نتیجه این فعل و انفعال تشکیل کلرور روی میباشد. این واکنش را به این صورت میتوان نشان داد:



بایستی توجه داشت که یون کلر در این واکنش نقشی ایفا نکرده و این رابطه را میتوان بصورت زیر ساده تر نمود:

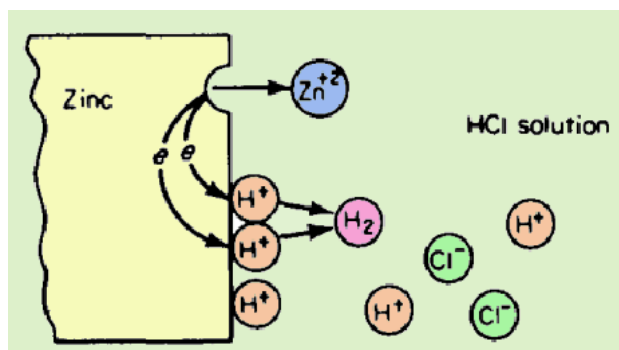


به این ترتیب مشخص میشود که فلز روی با یونهاى هیدروژن اسید ترکیب شده و یونهاى روی و گاز هیدروژن تولید میشود. این فرآیند به ما نشان میدهد که در طول واکنش ، فلز روی اکسید شده و یون روی در محلول تولید شده است. در همین موقع یون های هیدروژن داخل محلول، احیا شده و گاز هیدروژن متصاعد میشود. به این ترتیب این واکنش میتواند بسادگی به دو واکنش تقسیم گردد، اکسیداسیون فلز روی و احیاء یونهاى هیدروژن. از این قرار:



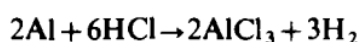
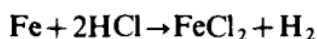
یک واکنش اکسیداسیون یا آنودیک با یک افزایش در ظرفیت (فلز روی به روی دو ظرفیتی) یا بوجود آمدن الکترون نشان داده میشود. از سوی دیگر یک کاهش ظرفیت (یون مثبت هیدروژن به گاز هیدروژن) یا مصرف الکترون ، نشان دهنده یک واکنش احیا یا کاتودیک میباشد. دو واکنشی که در بالا نشان داده شده، همزمان و با همان سرعت ، در سطح فلز صورت میگیرد. در غیر اینصورت، فلز میبایستی که دارای بار الکتریکی شده که البته غیر ممکن میباشد. از اینجا یکی از اساسی ترین اصول خوردگی ، حاصل میگردد. در موقع فرآیند خوردگی فلزات نرخ (rate) فرآیند اکسیداسیون با نرخ فرآیند احیا ، برابر است

این نظریه در شکل زیر ، نشان داده شده است:

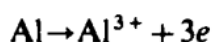
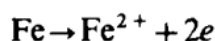
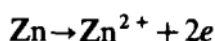


در اینجا یک اتم روی به یک یون دو ظرفیتی روی و دو الکترون تبدیل شده است. این الکترون ها که در فلز باقی میمانند، بلافاصله در موقع فرآیند احیا هیدروژن مورد مصرف قرار میگیرند.

خوردگی فلز روی در اسید کلریدریک یک فرآیند الکتروشیمیایی میباشد. در حقیقت هر واکنشی که بتواند به دو یا بیشتر واکنشهای فرعی تقسیم گردد، واکنش الکتروشیمیایی محسوب میگردد. این تقسیم باعث میشود که فرآیند خوردگی ساده تر مورد مطالعه قرار بگیرد. آهن و آلومینیوم هم مانند روی بسهولت در اسید کلریدریک خورده شده و واکنش آنها بصورت زیر میباشد:

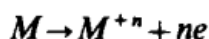


هرچند در نگاه اول این واکنش ها شبیه یکدیگر نبوده، وقتی آنها را به فرآیند اکسیداسیون و احیا تقسیم کنیم، شباهت آنها مشخص خواهد شد.



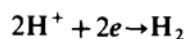
به این ترتیب مسئله خورده شدن فلزات در اسید کلریدریک بسیار ساده تر خواهد شد چون در تمام موارد واکنش کاتودیک تولید گاز هیدروژن از یونهای هیدروژن خواهد بود. همین قاعده برای سایر اسیدها از جمله سولفوریک، فسفریک، فلوریدریک، و اسیدهای آلی قابل حل در آب نظیر استیک و فرمیک، صادق است. در تمام این موارد، فقط یون هیدروژن است که فعال بوده و بقیه یونها از قبیل سولفات، فسفات، یا استات در فرآیند خوردگی شرکتی ندارند.

از نقطه نظر واکنش های فرعی اکسیداسیون و احیا، تمام خوردگی های الکتروشیمیایی میتواند در چند واکنش عمومی خلاصه گردد. واکنش آنودیک در هر فعل و انفعال خوردگی، اکسیداسیون فلز به یون بوده و در این واکنش یک یا تعدادی الکترون آزاد میگردد. این میتواند بصورت کلی زیر نوشته شود:

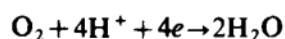


که در آن M معرف فلز قبل از خوردگی، M^{+n} یون فلز و n تعداد الکترون آزاد شده میباشد. در هر حال تعداد الکترون های ایجاد شده معادل ظرفیت یون ها میباشد.

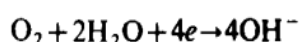
در همین حال فرآیند کاتودیک که بکار بردن این الکترون ها میباشد، قدری پیچیده تر بوده و امکانات بیشتری برای آن وجود دارد. در زیر تعدادی از این قبیل واکنش ها که بیشتر در خوردگی فلزات پیش میآید، داده میشود:



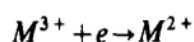
واکنش ایجاد گاز هیدروژن



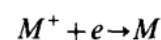
احیا اکسیژن در محلول اسیدی



احیا اکسیژن در محلول خنثی یا بازی



احیا جزئی فلز با دریافت الکترون و تغییر ظرفیت

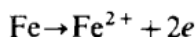


احیا کامل فلز با دریافت الکترون (آبکاری)

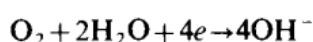
تولید گاز هیدروژن در واکنش کاتودیک در محیط های اسیدی کاملاً معمول بوده، و همچنین است احیا اکسیژن در محلول های آبی (aqueous solutions) چون چنین محلول هائی در مجاورت هوا، مقدار قابل توجهی اکسیژن در خود حل مینماید. احیاء جزئی یا کامل (آبکاری) فلزات کمتر معمول بوده و بیشتر در فرآیند های شیمیائی اتفاق

میافتند. تمام واکنش های بالا (کاتودیک) در یک نکته اشتراک دارند و آن اینست که همگی مصرف کننده الکترونها میباشند.

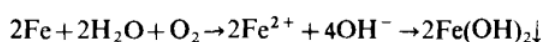
این واکنش های جزئی میتواند برای تقریبا تمام مسائل خوردگی، مورد استفاده قرار بگیرد. بعنوان مثال یک قطعه آهن را در نظر بگیرید که در آب یا آب دریا که با اکسیژن هوا در تماس بوده است، فرو شده است. واکنش آنودیک از این قرار خواهد بود:



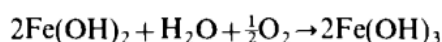
چون این محلول در مجاورت هوا بوده است، مقدار قابل توجهی اکسیژن هوا در آن حل شده است. آب و آب دریا تقریبا خنثی بوده و واکنش کاتودی بصورت زیر خواهد بود:



بایستی بخاطر داشت یونهای سدیم و کلر در واکنش شرکتی نداشته و واکنش کلی به این صورت خواهد بود:

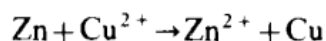


هیدروکسید فرو رسوب میکند. ولی این ماده در مجاورت اکسیژن پایدار نبوده و به نمک فریک تبدیل میشود:

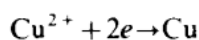
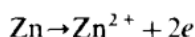


این ماده همان زنگ آهن است که همه با آن آشنا هستند.

مثال کلاسیک آبرکاری واکنش فلز روی در محلول سولفات مس بوده و نشان دهنده نشانده شدن مس در سطح روی، میباشد.

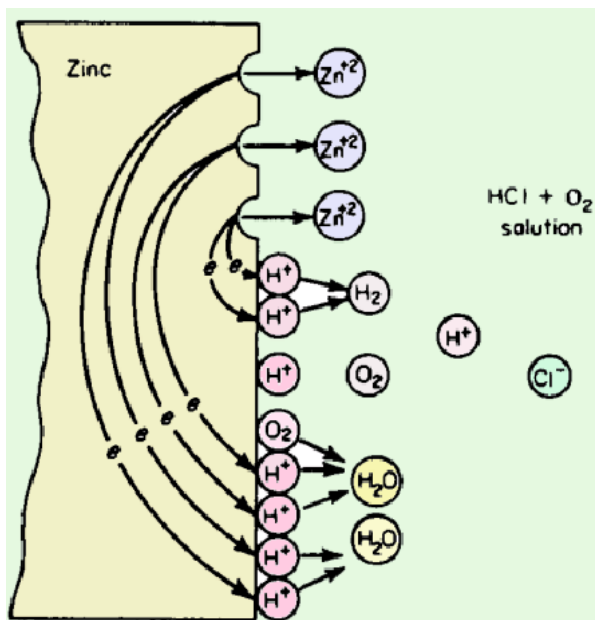


چنانکه در بالا ذکر گردید، تمام واکنش های الکتروشیمیایی را میتوان به واکنش های جزئی تقسیم کرد. از اینرو :



در اینجا روی در ابتدا توسط مس آبرکاری شده و در آخر مس بصورت اسفنج و روی بصورت سولفات در محلول، در میآیند.

در عمل، ممکن است بیشتر از یک واکنش اکسیداسیون و یا احیا صورت بگیرد. وقتی یک آلیاژ خورده میشود، فلزاتی که آلیاژ را درست کرده اند، بصورت یونی وارد فاز مایع میشوند. مهم اینست که بیشتر از یک واکنش احیا ممکن است صورت بگیرد. بعنوان مثال خورده شدن فلز روی در مایع اسید کلریدریکی که مجاور هوا بوده در نظر میگیریم.



دو واکنش کاتدی امکان پذیر است . یکی تولید هیدروژن و دیگری احیا اکسیژن . این در روی سطح فلز روی در شکل بالا نشان داده شده است. در سطح این فلز دو واکنش مصرف کننده الکترون موجود است. از آنجائیکه سرعت واکنش های کاتدی و آنودی بایستی برابر باشد، از دیاد سرعت احیا باعث از دیاد سرعت خورده شدن فلز روی میشود. این نشان میدهد که اگر مایع اسید شامل اکسیژن (از طریق مجاورت با هوا) باشد ، سرعت خوردگی نسبت به همین مایع ولی عاری از هوا ، بمراتب بیشتر خواهد بود. احیای اکسیژن الکترونهاى بیشتری برای مصرف ، تولید خواهد کرد. درست همین اتفاق پیش خواهد آمد اگر ناخالصی های اکسید کننده مانند یونهاى فریک بصورت کلرور فریک ، در اسید کلریدریک وجود داشته باشد. فلزات تحت چنین شرایطی ، با سرعت بیشتری خورده شده چون در اینحال دو واکنش کاتودیک وجود خواهد داشت.

حال اگر مانعی بر سر راه انجام واکنش کاتودیک ایجاد شود ، واکنش آنودیک بهمان نسبت کند خواهد شد و این بدان معنی است که فلز کمتر و دیرتر خورده خواهد شد. اگر سطح فلز با یک لایه رنگ پوشیده شود، چون رنگ از نظر الکتریکی هادی جریان نیست، واکنش های کاتدی و آندی متوقف و یا حد اقل کند میشوند. این باعث کند شدن خوردگی در فلزات خواهد شد.

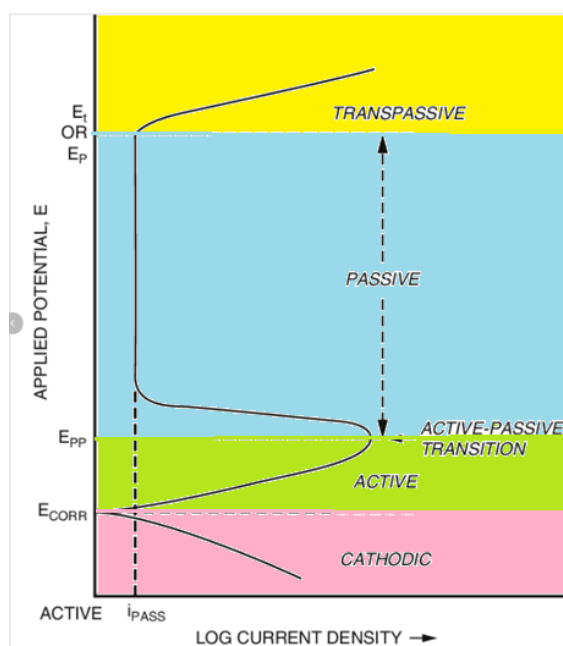
همچنانکه در صفحات بعد بطور مفصل در باره آن بحث خواهد شد، ' مهار کننده ' (inhibitor) خوردگی ماده ایست که اگر به مقدار کم به محیط خورنده اضافه گردد، تا حد زیادی از خورده شدن فلز جلوگیری میکند. این مهار کنندگان با واکنش های کاتودیک ، آنودیک یا هر دو مقابله کرده و از خورده شدن فلز جلوگیری مینماید. همچنانکه در صفحات بعد ملاحظه خواهد شد، خیلی از این مهار کننده ها مواد آلی بوده که یک لایه نازک (فیلم) در سطح فلز تشکیل میدهند.

منحنی های پلاریزاسیون

منحنی پلاریزاسیون ترسیم لگاریتم دانسیته جریان الکتریکی بر علیه پتانسیل اعمال شده بر روی الکتروود کاری در یک الکتروولیت مشخص ، میباشد. منحنی پلاریزاسیون قانون اصلی هر واکنش شیمیائی میباشد. این منحنی ها بدلیل قدرت ارزشیابی فلزات تحت شرایط مختلف ، از اهمیت خاصی برخوردار هستند. این منحنی ها برای سیستم های غیر فعال چنانکه تعریف آنها خواهد آمد، ممکن است انتقال از وضعیت فعال به غیر فعال (active/passive) و یا وضعیت غیر فعال به ماوراء غیر فعال (passive/trans-passive) را نیز مشخص نماید.

شکل زیر یک منحنی پلاریزاسیون نمونه را برای یک الکتروود فلزی نشان میدهد . الکتروود کاری بایستی بدون اینکه به سیستم متصل گردد ، بایستی مدتی در محلول باقی مانده تا پتانسیل آن بحالت تعادل برسد.

جریان کاتدی از قسمت **کاتدی** در پائین این نمودار شروع شده که بتدرج تقلیل پیدا کرده تا به نقطه صفر جریان میرسد. پتانسیل الکتروود در این نقطه E_{corr} بوده و پایان قسمت کاتدی منحنی میباشد. با بالا رفتن پتانسیل الکتروود ، به قسمت **اکتیو** این نمودار وارد شده و با ازدیاد پتانسیل ، جریان آنودی افزایش پیدا میکند.

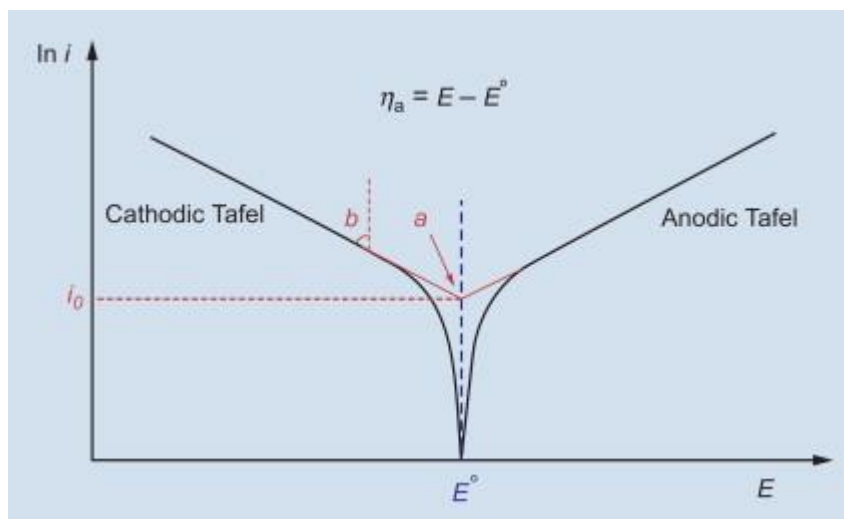


در یک مرحله افزایش پتانسیل ، منجر به افزایش جریان نشده ، برعکس ناگهان افت پیدا میکند. در این مرحله ، وارد منطقه **غیرفعال شده** و جریان تا نزدیکی صفر ، فرو میافتد. با زیاد شدن پتانسیل الکتروود، مقدار جریان تغییر نکرده و در تمام منطقه **غیر فعال** ، نزدیک صفر باقی میماند.

بالاخره در یک مرحله ، فعالیت جریان بار دیگر آغاز شده و با بالا رفتن وارد منطقه جدیدی بنام **ماوراء غیر فعال (transpassive)** شده که بالا رفتن پتانسیل باعث ازدیاد جریان میشود.

در سال ۱۹۰۵ جولیس تافل پژوهشگر سوئیسی در ضمن تحقیق در باره الکتروکاتالیتیک احیا هیدروژن ، رابطه تجربی را بین جریان I و پتانسیل اضافی η را که تفاوت بین پتانسیل الکتروود کاری و پتانسیل حالت تعادل میباشد، به این صورت تعریف نمود:

$$\eta = a + b \log I$$



وجود یک رابطه خطی بین E و $\log I$ وقتی الکتروود کاری به پتانسیل های بالائی پلاریزه میشود، نمایش داده شده است. امتداد رابطه خطی بین E و $I \log$ در منحنی های پلاریزاسیون آنودیک و کاتودیک یکدیگر را در نقطه ای قطع میکنند که در شکل با i_0 نشان داده شده است.

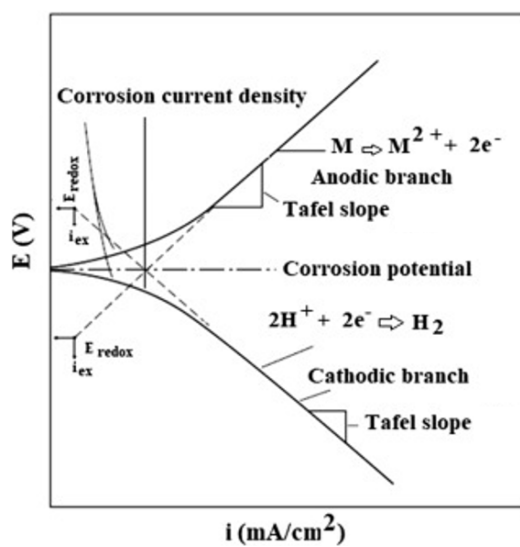
با استفاده از معادله باتلر ولمر، این رابطه بزبان ریاضی، بصورت زیر خواهد بود:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right]$$

$$= i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F (E - E_{corr})}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F (E - E_{corr})}{RT}\right) \right]$$

که در آن n تعداد الکترونهاي رد و بدل شده، E پتانسیل الکتروود کاری، T درجه حرارت مطلق، F عدد فارادی و R ثابت گازها میباشد.

مثال دیگر در این مورد یک الکتروود فلزی دو ظرفیتی بوده که واکنش آنودیک آن اکسید شدن با تولید دو الکترون، میباشد.

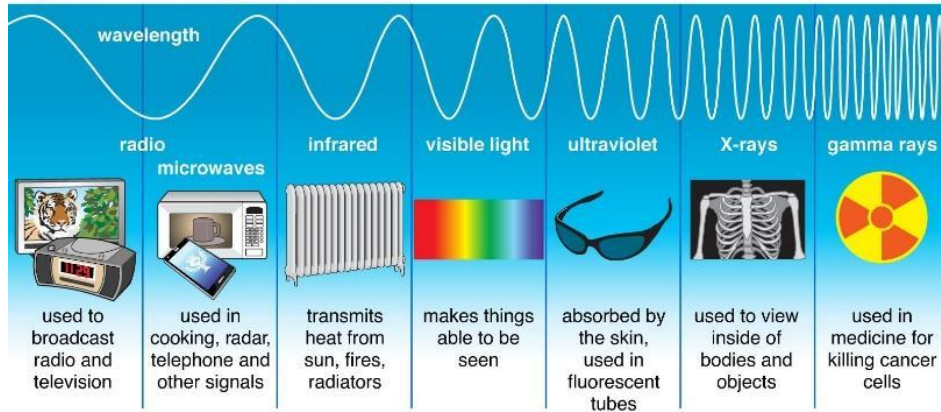


در واکنش کاتودی یونها هیدروژن احیا شده و گاز هیدروژن تولید میشود. در هردو واکنش آنودی و کاتدی چنانکه از شکل پیداست. یک قسمت خطی (تافل) وجود دارد که امتداد آنها در نقطه جریان و پتانسیل خوردگی ، یکدیگر را قطع میکنند.



کلیه مواد اشعه الکترومگنتیک را جذب و ساطع کرده و مشخصات یک ماده بطور عمومی بر حسب اینکه چگونه با پرتو الکترومگنتیک وارد فعل و انفعال شود، ظاهر میگردد. بر حسب اینکه ماده توسط چه قسمتی از طیف الکترومگنتیک مورد اصابت واقع شود، نحوه آزمایش و نتایج حاصله تغییر پیدا میکند.

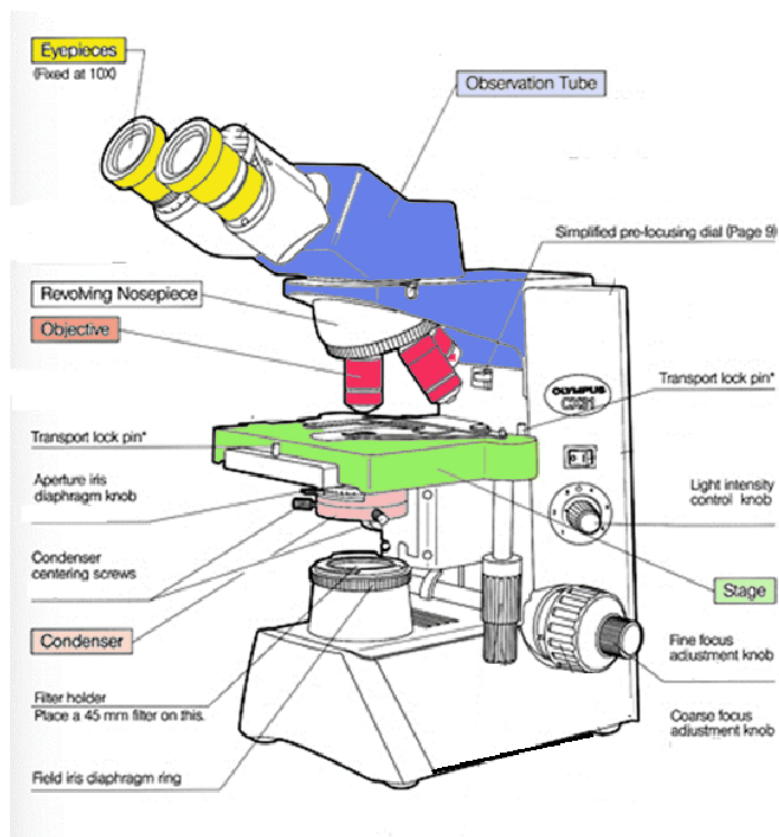
Types of Electromagnetic Radiation



© Encyclopædia Britannica, Inc.

نور مرئی و اشعه ایکس دو مورد از طیف نشان داده شده در تصویر بالا بوده که در این کتاب بطور مفصل در باره آنها بحث خواهد شد. نور مرئی که توسط منشور به رنگهای مختلف تجزیه میگردد از ناحیه قرمز با کمترین فرکانس در این محدوده شروع شده و به ناحیه بنفش با بیشترین فرکانس (در ناحیه مرئی) میرسد. در شناخت مواد، از این نور در میکروسکپ های نوری استفاده شده و با بزرگ نمائی محدود، اطلاعاتی در باره سطح، سطح شکست و نوع خوردگی بدست میدهد.

نمای شماتیک یک میکروسکپ نوری امروزی، در تصویر زیر نشان داده شده است:



میکروسکپ نوری چنانچه در شکل دیده میشود از قسمتهای زیر تشکیل شده است:

سکو (Stage)

یک سکوی ثابت با یک سوراخ مدور در وسط ، اجازه عبور نور منتشر شده از منبع نوری که در زیر میکروسکپ قرار گرفته ، داده ، نمونه در روی یک اسلاید ، در روی این سوراخ قرار میگیرد. بسیاری از میکروسکپ ها ، علاوه بر این سکوی ثابت ، یک سکوی متحرک نیز داشته که که میتواند افقی و عمودی حرکت کند. در میکروسکپ هائی که فاقد این سکوی اضافی هستند، برای حرکت دادن نمونه ، بایستی با دست اسلاید را حرکت داد.

منبع نوری

همانطور که ذکر گردید ، منبع نوری در زیر میکروسکپ قرار گرفته ولی در انواع قدیمی ، یک آینه از نور خارج از میکروسکپ ، استفاده کرده و پرتو نوری را از زیر به سکو و نمونه میرساند.

چگالنده (Condenser)

درست در زیر سکو دو سری عدسی قرار گرفته که پرتو نور را جمع آوری کرده و از میان نمونه به بالا میفرستد. چگالنده با یک دیافراگم مجهز شده که شدت نور را کنترل میکند.

لوله مشاهده (Observation Tube)

در بالای سکو و چسبیده به چهارچوب میکروسکپ ، سیستم های نوری مشاهده قرار گرفته است. در انتهای این قسمت **عدسی های چشمی** قرار دارد که شخص ناظر ، آنرا برای چشمان خود ، تنظیم میکند. **عدسی های چشمی** آخرین مرحله بزرگنمایی تشکیل میدهند.

بزرگنمایی - وظیفه اصلی میکروسکپ نوری ، بزرگنمایی بوده و این کار توسط عدسی (objective lens)

و **عدسی های چشمی** انجام میگیرد. بایستی توجه داشت که صرفا با قویتر کردن عدسی ها یا زیادتر کردن تعداد آنها ، بزرگنمایی بالاتر و بالاتر نخواهد رفت . به موجب تعریف ، قدرت تشخیص یک عدسی ، توانائی این عدسی برای نشان دادن دو جسم که در کنار یکدیگر قرار داده شده اند بعنوان دو موجودیت مشخص میباشد. قدرت تشخیص یک عدسی به طول موج نوری که از آن استفاده شده ، و قطر دهانه دیافراگم بستگی دارد و از رابطه زیر بدست میآید:

$$\frac{2n\sin\theta}{\lambda}$$

که در آن λ طول موج نور مرئی بوده ، کوچکترین زاویه بین دو نقطه refractive index n ، θ و d قطر دیافراگم مدور میباشد.

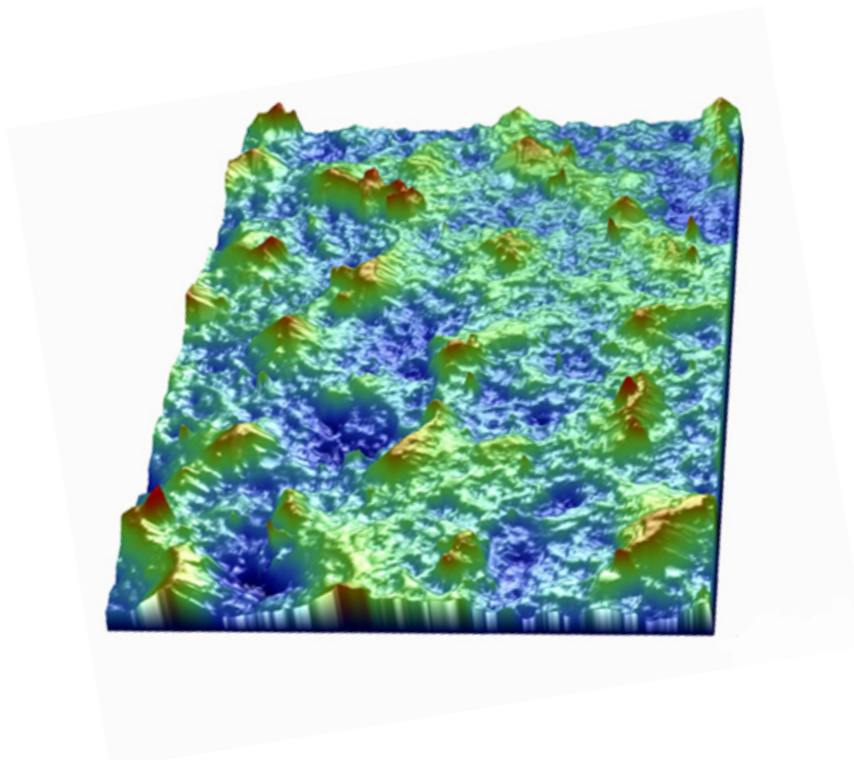
یکی دیگر از انواع میکروسکپ های نوری ، میکروسکپ نوری سه بعدی میباشد. در این روش که بر اساس اینترفرومتری (interferometry) نور سفید است ، دارای قدرت تشخیص (resolution) بالائی بوده و بدون تماس فیزیکی با نمونه ، اطلاعات مفیدی بدست میدهد.

شکل زیر تصویر شماتیک اجزاء اصلی میکروسکپ نوری سه بعدی را (ترکیب میراو (Mirau configuration) ارائه میدهد. نور لیزر که وارد میکروسکپ میشود توسط **تقسیم کننده پرتو (Beam splitter)** به دو قسمت تقسیم شده و وقتی این دو پرتو نور از سطح نمونه و سطح یک مرجع با هم تداخل پیدا میکنند، یک سری نوار های نوری تاریک و روشن ایجاد کرده که مستقیما به شکل ظاهری سطح نمونه مرتبط میباشد.



کامپیوتر این میکروسکپ در نقاط مختلف سطح تمرکز کرده و تصویر آن در دوربین ضبط می‌گردد. کامپیوتر طوری برنامه ریزی شده است که این اطلاعات را جمع آوری کرده و بصورت یک تصویر سه بعدی، ارائه می‌دهد. بیشتر از یک میلیون تصویر نقاط مختلف که در دوربین ایجاد شده، در عرض مدت چند ثانیه توسط کامپیوتر پرورده شده و یک تصویر جامع سه بعدی بدست می‌دهد.

کامپیوتر همچنین اطلاعات مهم دیگری را هم فراهم مینماید که از میان آنها، زبری سطح (roughness) را میتوان نام برد.

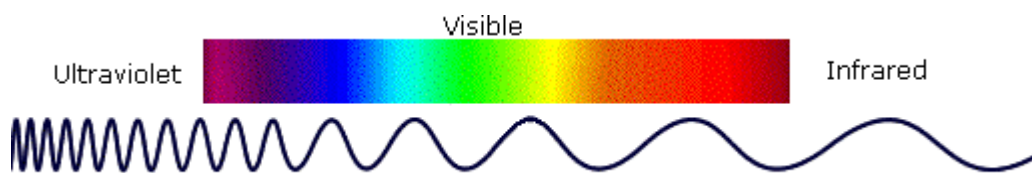


تصویر بالا توسط میکروسکپ سه بعدی بروکر ایجاد شده که شکل واقعی زبری سطح را مجسم مینماید. بایستی توجه داشت که رنگهای این تصاویر، رنگهای واقعی نمونه‌ها نبوده و کامپیوتر برای ایجاد وضوح بیشتر، از رنگها کمک گرفته است.

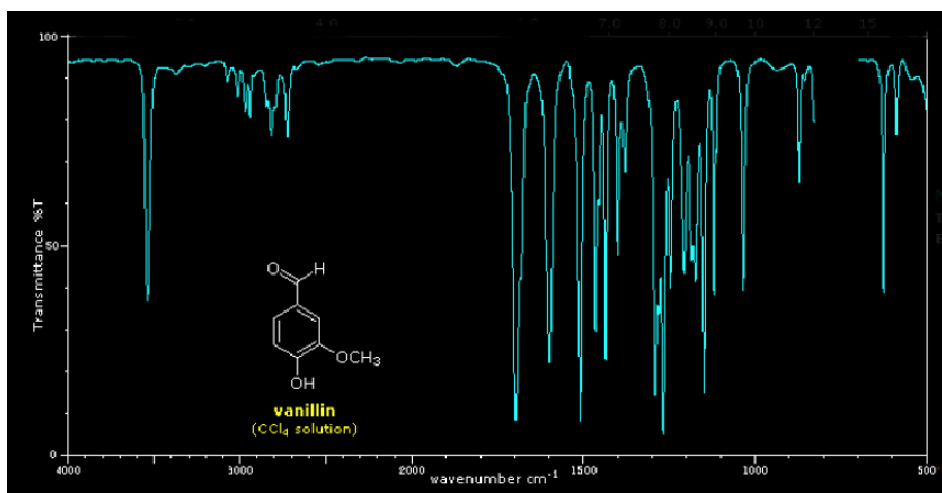
فصل هشتم : اسپکتروسکوپی مادون قرمز

چنانچه در قبل ذکر گردید نوری که چشم ما قادر است آنرا مشاهده کند، فقط قسمت کوچکی از طیف گسترده الکترومگنتیک میباشد. در این قسمت، چنانکه از شکل زیر مشهود است، با نزدیک شدن به سمت چپ طیف که معادل افزایش فرکانس و انرژی میباشد، ما وارد منطقه اشعه ماوراء بنفش شده، ادامه این مسیر، به اشعه های پر قدرت و نافذ X و بالاخره به اشعه گاما میرسیم.

در سمت دیگر طیف الکترومگنتیک، ما به منطقه مادون قرمز میرسیم که در مقایسه با اشعه ماوراء بنفش، از انرژی کمی برخوردار بوده و بخش حرارتی طیف را تشکیل میدهد. این قسمت از طیف برای شناسائی مواد آلی و برخی مواد معدنی بکار گرفته شده و محدوده مفید برای این کار، از ۲۵۰۰ تا ۱۶۰۰۰ نانومتر و یا محدوده فرکانس $10^{14} * 2/1$ تا $10^{13} * 9/1$ هرتز، میباشد.



انرژی فوتون ها در این قسمت به اندازه کافی زیاد نیست که بتواند الکترونها را آزاد کند، ولی این امکان وجود دارد که بتواند اتم ها و گروه های شیمیائی که توسط اتصال کوئو والانس بهم چسبیده اند، وادار به ارتعاش نماید. تحت تاثیر این انرژی، ملکول ها حرکات ارتعاشی مختلفی از خود نشان داده که از مشخصات اتمهای تشکیل دهنده آنها میباشد. بهمین دلیل تقریباً تمام مواد آلی، اشعه مادون قرمز را جذب کرده که در انرژی با ارتعاشات آنها مطابقت داشته باشد. اسپکترومتر مادون قرمز به شیمیست ها اجازه میدهد که طیف جذبی مواد را بدست آورده و این طیف مشخصه ساختمان ملکولی آن ماده میباشد. یک نمونه از این طیف جذبی در شکل زیر داده شده است:



پهچیدگی این طیف یک مثال معمولی از طیفهای مادون قرمز میباشد. یک بریدگی در این طیف در بین ۷۰۰ – ۸۰۰ cm^{-1} مربوط به جذب حلال تتراکلور کربن میباشد. این طیف همچنین نشان دهنده وجود یک آلدئید، یک هیدروکسیل فنولیک و یک حلقه بنزینی هم میباشد (وانیلین)

بایستی توجه داشت:

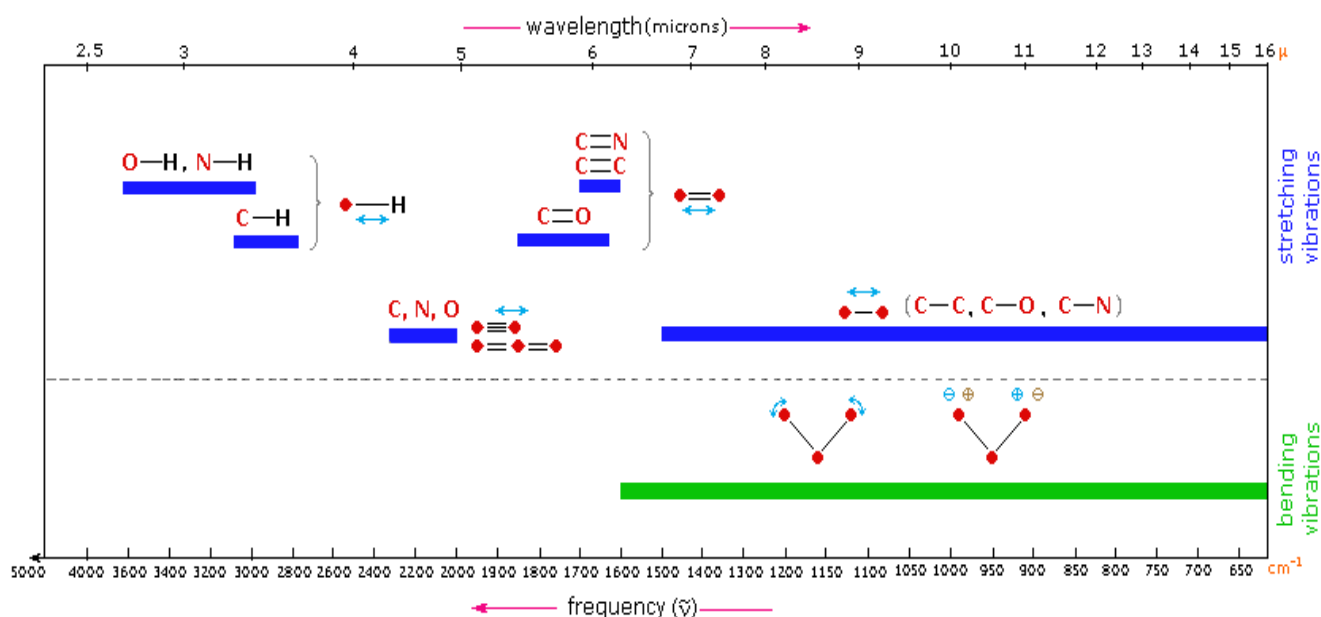
۱- فرکانس کششی (Stretching frequencies) پیوسته از فرکانس خم شدگی (bending frequencies) بیشتر است. (چون خم کردن یک زنجیره ساده تر از کشیدن یا فشردن آن میباشد.)

۲- زنجیره اتصال به به هیدروژن فرکانس کششی بیشتری نسبت به اتصال به اتمهای سنگین تر دارد.

۳- اتصال سه گانه دارای فرکانس کششی بیشتری نسبت به اتصال دو گانه، و اتصال دوگانه دارای فرکانس کششی بیشتری نسبت به اتصال منفرد دارد.

مناطق کلی طیف مادون قرمز که انواع مختلف ارتعاش در آن دیده میشود، در نگاره (chart) زیر اطلاعات مفیدی در مورد ارتعاشات مادون قرمز، جمع آوری شده است. این نگاره از سمت افقی توسط یک خط چین به دو قسمت تقسیم شده است. قسمت بالای خط چین که با خطوط آبی رنگ مشخص شده، معرف ارتعاش کششی اتصالاتی که در شکل مشخص شده میباشد. همانطور که مورد زنجیره اتصال به هیدروژن (مطلب شماره ۲ در بالا) ذکر گردید اتصال O-H و N-H فرکانس کششی بیشتری نسبت به اتصال C-H دارد. (بایستی توجه داشت که فرکانس با طول موج رابطه معکوس دارد).

در پائین خط چین که در این نگاره که با خط سبز رنگ مشخص شده، ارتعاشات خم شدگی را مشخص مینماید.



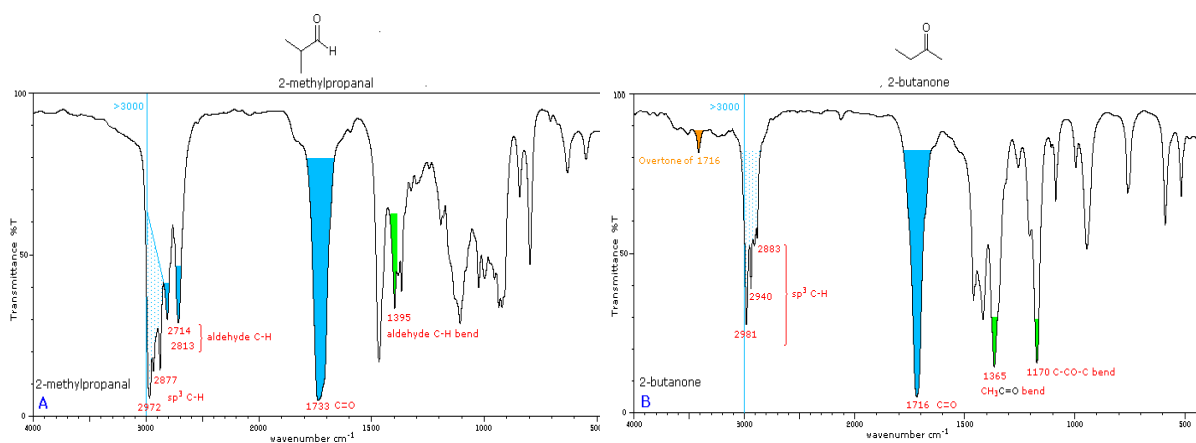
فرکانس های گروهی

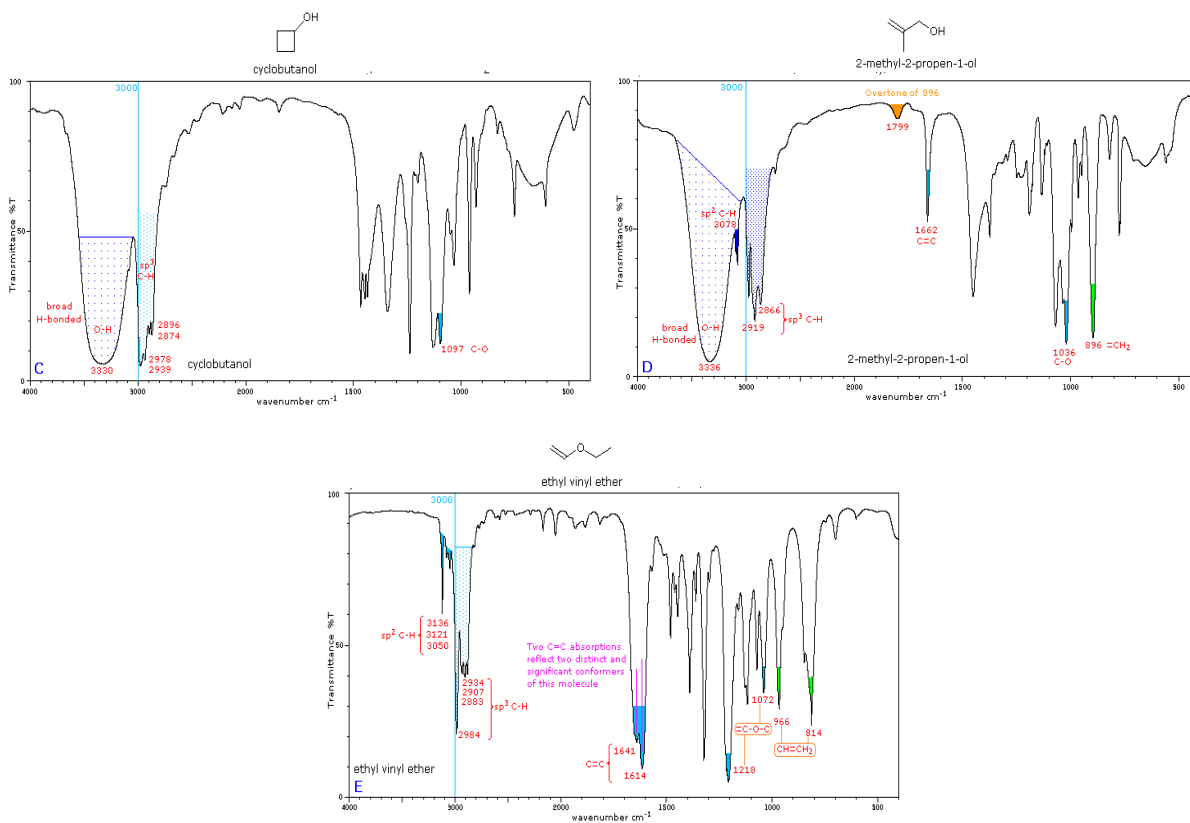
جدول زیر اطلاعات جمع آوری شده مادون قرمز برای گروه های فعال (functional groups) داده شده و همان رنگهای نگاره بالا برای ارتعاش کششی و ارتعاش خم شدگی، رعایت شده است.

از آنجائیکه بیشتر مواد آلی دارای زنجیر اتصال C-H هستند، جذب انرژی در ناحیه بین ۲۸۵۰ – ۳۰۰۰ cm^{-1} اتفاق افتاده که مربوط به ارتعاش کششی sp^3 C-H میباشد. ولی جذب انرژی در بالای ۳۰۰۰ cm^{-1} مربوط به sp^2 C-H یا sp C-H بوده که در نزدیکی ۳۳۰۰ cm^{-1} پیش میآید.

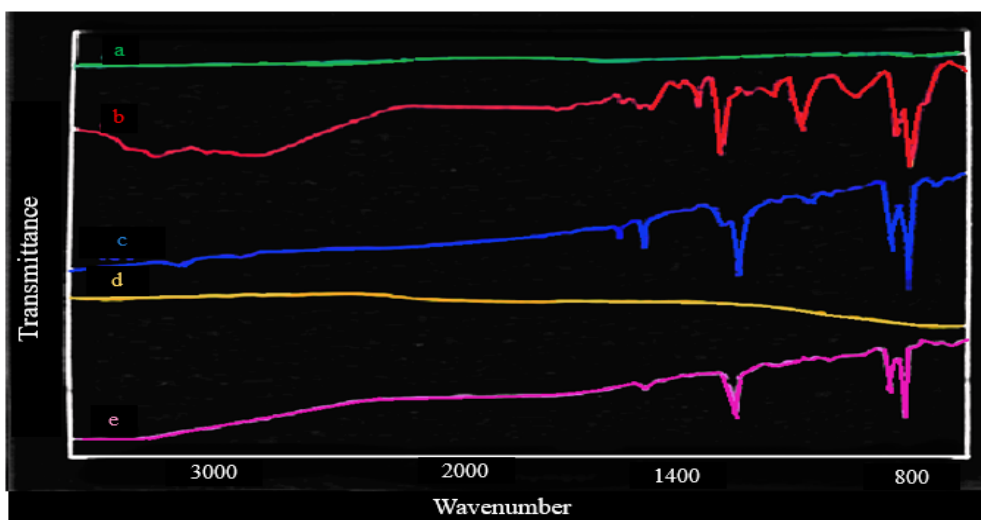
Functional Class	Range (cm ⁻¹)	Intensity	Assignment	Range (cm ⁻¹)	Intensity	Assignment
Alkanes	2850-3000	str	CH ₃ , CH ₂ & CH 2 or 3 bands	1350-1470	med	CH ₂ & CH ₃ deformation
				1370-1390	med	CH ₃ deformation
				720-725	wk	CH ₂ rocking
Alkenes	3020-3100	med	=C-H & =CH ₂ (usually sharp)	880-995	str	=C-H & =CH ₂
	1630-1680	var	C=C (symmetry reduces intensity)	780-850	med	(out-of-plane bending)
	1900-2000	str	C=C asymmetric stretch	675-730	med	cis-RCH=CHR
Alkynes	3300	str	C-H (usually sharp)	600-700	str	C-H deformation
	2100-2250	var	C≡C (symmetry reduces intensity)			
Arenes	3030	var	C-H (may be several bands)	690-900	str-med	C-H bending & ring puckering
	1600 & 1500	med-wk	C=C (in ring) (2 bands) (3 if conjugated)			
Alcohols & Phenols	3580-3650	var	O-H (free), usually sharp	1330-1430	med	O-H bending (in-plane)
	3200-3550	str	O-H (H-bonded), usually broad	650-770	var-wk	O-H bend (out-of-plane)
	970-1250	str	C-O			
Amines	3400-3500 (dil. soln.)	wk	N-H (1°-amines), 2 bands	1550-1650	med-str	NH ₂ scissoring (1°-amines)
	3300-3400 (dil. soln.)	wk	N-H (2°-amines)	660-900	var	NH ₂ & N-H wagging
	1000-1250	med	C-N			(shifts on H-bonding)
Aldehydes & Ketones	2690-2840(2 bands)	med	C-H (aldehyde C-H)	1350-1360	str	α-CH ₃ bending
	1720-1740	str	C=O (saturated aldehyde)	1400-1450	str	α-CH ₂ bending
	1710-1720	str	C=O (saturated ketone)	1100	med	C-C-C bending
	1690	str	aryl ketone			
	1675	str	α, β-unsaturation			
	1745	str	cyclopentanone			
	1780	str	cyclobutanone			
Carboxylic Acids & Derivatives	2500-3300 (acids) overlap C-H	str	O-H (very broad)	1395-1440	med	C-O-H bending
	1705-1720 (acids)	str	C=O (H-bonded)			
	1210-1320 (acids)	med-str	O-C (sometimes 2-peaks)			
	1785-1815 (acyl halides)	str	C=O			
	1750 & 1820 (anhydrides)	str	C=O (2-bands)			
	1040-1100	str	O-C			
	1735-1750 (esters)	str	C=O	1590-1650	med	N-H (1 _i -amide) II band
1000-1300	str	O-C (2-bands)	1500-1560	med	N-H (2 _i -amide) II band	
1630-1695(amides)	str	C=O (amide I band)				
Nitriles	2240-2260	med	C≡N (sharp)			
Isoocyanates, Isothiocyanates, Diimides, Azides & Ketenes	2100-2270	med	-N=C=O, -N=C=S -N=C=N-, -N ₃ , C=C=O			

پنج تصویر زیر نشان دهنده پنج ایزومر C₄H₈O میباشد.





مؤلف در یک تحقیق گسترده در زمینه مهار کنندگان خوردگی یک نمونه از فلز مس را بترتیب زیر در معرض تابش اشعه مادون قرمز قرار داده و شرح طیف های اسپکترومتر مادون قرمز در شکل زیر از این قرار میباشد:



طیف (a) مربوط بیک نمونه مسی میباشد که کاملاً تمیز و صیقل شده و در مجاورت هوا بوده است. همانطور که انتظار میرود، هیچ جذبی در طیف مادون قرمز نمونه مس بچشم نمیخورد.

طیف (b) از یک نمونه جامد بنزوتری آزول (BTA مهار کننده) که در یک قرص پدور پتاسیم پخش شده و نقاط جذب در روی این طیف نمودار ماده بنزو تری آزول میباشد.

طیف (c) یک نمونه مشابه (a) بوده که وارد محلول BTA شده و برای مدتی در این وضع باقی مانده است. این نمونه بعد خروج از محلول با آب مقطر شسته شده ولی لایه نازکی که در روی فلز مس ایجاد شده که ترکیبی از مس و BTA میباشد، کاملاً پایدار است.

طیف (d) از یک نمونه نظیر (a) بوده که از طریق الکترو شیمیائی، لایه اکسیدی که در اثر مجاورت با هوا در روی آن ایجاد شده بود، زدوده شده و فلز بدون لایه اکسیدی در محلول BTA وارد شده است. هیچ اثری از مهار کننده خوردگی در روی این نمونه دیده نشده و این ثابت میکند که برای تشکیل لایه محافظ، وجود یک لایه اکسید در روی مس کاملاً ضروری است.

همین نمونه را از محلول خارج کرده و پس از شستن، در هوا برای مدتی قرار گرفته است. بعد این نمونه برای مدتی وارد محلول مهار کننده شده و طیف (e) را ایجاد میکند. وجود یک لایه اکسیدی که در اثر مجاورت با هوا در روی این نمونه ایجاد شده بود، باعث ایجاد ترکیب لایه محافظ شده و طیف (e) این را تایید میکند.

T. Hashemi et al, Corrosion Science, 1978, 18, 39

روشهای آماده کردن نمونه برای آنالیز IR

از IR اسپکتروسکوپی در شناخت مواد بصورت جامد، مایع و گاز استفاده میشود. موادی کمکی برای انجام این کار بایستی در مقابل پرتو IR شفاف (transparent) باشد. بهمین جهت از نمک هائی نظیر NaCl و KBr برای فراهم کردن نمونه مناسب برای آنالیز، استفاده میشود.

۱. نمونه های جامد

روش های مختلف آماده کردن نمونه جامد، بشرح زیر است:

۱- تکنیک مول:

در این تکنیک یک نمونه که بخوبی نرم شده با ماده ای بنام ناجول (Nujol) در یک کاسه مرمر، مخلوط شده تا یک خمیر غلیظ و یکدست ایجاد شود. یک لایه نازک از این خمیر را روی قرص نمک مالیده و در معرض پرتو مادون قرمز قرار میدهم. طیف مادون قرمز نمونه جامد به این ترتیب بدست میاید.

ب- نمونه جامد در حلال مایع:

در این روش نمونه جامد را در یک حلال غیر آبی، حل کرده و البته توجه میکنیم که هیچ واکنش شیمیائی بین ماده جامد و حلال صورت نگیرد. خود حلال هم در محدوده طیف مادون قرمز، جذبی نداشته باشد. یک قطره از این محلول در روی قرص نمک (معمولاً KBr) قرار داده و اجازه میدهم که حلال تبخیر شود. به این ترتیب یک لایه نازک از ماده جامد در روی قرص نمک ایجاد میگردد.

ج- روش فشردن قرص:

در این روش، مقدار خیلی کمی از ماده جامد مورد آزمایش را که بخوبی نرم شده است با یکصد برابر وزن خودش با گرد برومور پتاسیم (KBr) مخلوط کرده و توسط دستگاه کوچک و ساده درست کردن قرص، زیر فشار چندین تن پرس هیدرولیک، قرار میدهیم. این دستگاه کوچک را به پمپ خلاء وصل نموده و سپس روند فشار را آغاز میکنیم. بعد از قدری تامل در فشار بالا، فشار را تقلیل داده و در انتها پمپ خلاء را از دستگاه کوچک، جدا میکنیم. این قرص ها در مقابل اشعه مادون قرمز شفاف خواهند بود.



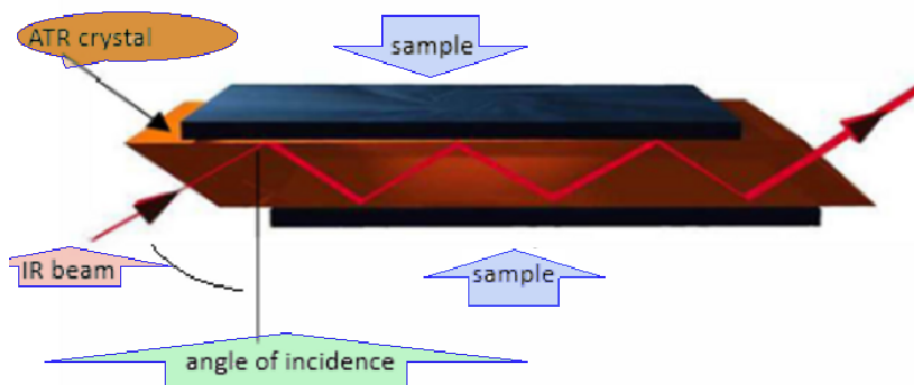
۲. نمونه های مایع

نمونه های مایع را میتوان در سلول های نمک های کلر و برم که فوق العاده خالص شده اند قرار داد. بدیهی است که نمونه های مایع نیابستی آب بهمراه داشته باشند چون سلول های نمکی در آن حل خواهند شد. حلال های آلی نظیر کلرو فرم برای اینکار مناسب خواهند بود.

۳. نمونه های گازی

سلول های گازی هم از KBr یا NaCl ساخته شده و شبیه سلول های مایع میباشد. این سلول ها بدلیل اینکه گازها خاصیت جذب زیادی از پرتو مادون قرمز ندارند، بایستی به نسبت خیلی دراز باشند. ۵ تا ۱۰ سانتیمتر طول چنین سلولهای میباشد.

انعکاس تضعیف شده کامل (Attenuated Total Reflexion ATR)



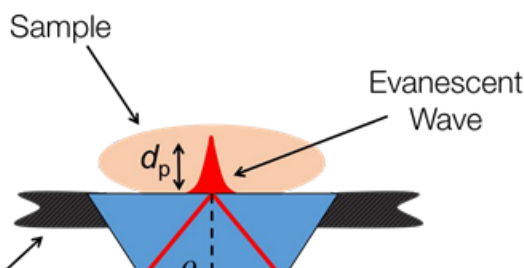
انعکاس داخلی وقتی حاصل میشود که پرتو مادون قرمز وارد کریستال (ATR) شده که از موادی ساخته شده که اشعه مادون قرمز را بخوبی از خود عبور میدهد. کریستال طوری طراحی شده که ایجاد **انعکاس داخلی** نموده که باعث بروز پدیده ای بنام موج زود گذر (evanescent wave) در سطح کریستال میشود. همین موج است وارد **نمونه** که در بالا و پائین کریستال قرار گرفته اند ، میشود. خروجی اشعه مادون قرمز که به این ترتیب بارها با سطح نمونه برخورد کرده است اطلاعاتی در خود دارد که در طیف جذبی ، نمودار میشود.

یکی از امتیازات بزرگ اسپکتروسکوپی ATR اینست که آماده کردن نمونه در این روش نسبت به بقیه روش ها بسیار ساده تر بوده و در ضمن امکان بدست آوردن اطلاعاتی در مورد سطح فراهم میکند. بعنوان مثال تشخیص مکانیسم عملکرد مواد جلوگیری کننده از خوردگی (Corrosion Inhibitors) فلزات که توسط ایجاد یک لایه مقاوم ایجاد میشود ، روشن میسازد. این روش میتواند مکمل اسپکتروسکوپی اشعه X فتوالکترون XPS که در خلاء بسیار بالائی عمل میکند، باشد.

امتیازات این تکنیک از این قرار است:

- * سهولت زیاد آماده کردن نمونه و عدم استفاده از خلاء باعث میشود که آزمایش در فضای معمولی خود نمونه انجام بگیرد.
- * امکان استفاده از نمونه های ضخیم یا بشدت جذب کننده برای آنالیز .
- * نمونه های بسیار نازک بدون اینکه صدمه ای به نمونه وارد شود.
- * حساسیت به سطح که باعث میشود این روش جزو روشهای آنالیز سطوح محسوب گردد.

عملکرد انعکاس تضعیف شده کامل (Attenuated Total Reflection ATR)



تصویر بالا اصولی را که یک انعکاس منفرد ATR از آن تبعیت میکند ، نشان داده شده است. **پرتو اشعه مادون قرمز** از سمت چپ وارد **کریستال** شده و **پرتو انعکاسی** از سمت راست خارج میشود. همانطور که قبلا هم ذکر شد، برخورد این اشعه با سطح **کریستال** باعث بروز پدیده ای به نام موج زود گذر (evanescent wave) میشود. این موج قدری از سطح خارجی کریستال تجاوز کرده (d_p) و در اینجاست که به نمونه وارد شده و اطلاعات لازم را کسب مینماید.

میزان جذب و عمق ورود (d_p) با معادله زیر بیان میشود:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{(n_1^2 \sin^2\theta - n_2^2)}}$$

که در آن

n_1 ضریب شکست کریستال

n_2 ضریب شکست نمونه

θ زاویه برخورد پرتو

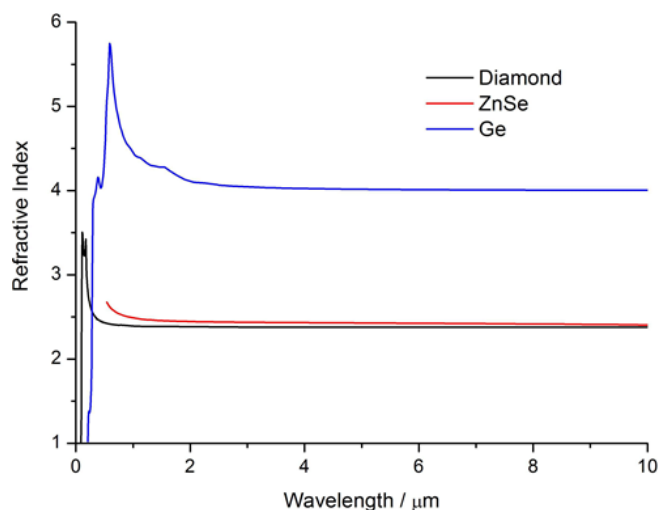
λ طول موج نور مادون قرمز میباشد.

جدول زیر مشخصات فیزیکی چندین کریستال ATR را با یکدیگر مقایسه کرده و وقتی :
 $n_2 = 1.5$ و $\lambda = 10$ باشد ، مقادیر d_p را برای کریستالهای مختلف محاسبه شده است.

Crystal	n_1	$d_p \mu m$	IR range / cm^{-1}	Uses
ZnSe	2.4	2.01	7800 – 500	General
Diamond	2.4	2.01	7800 – 400	Harder & chemically resistant
Extended Diamond	2.4	2.01	10000 – 40	Shorter freq.
Ge	4.0	0.66	5500 – 480	Highly conc. samples

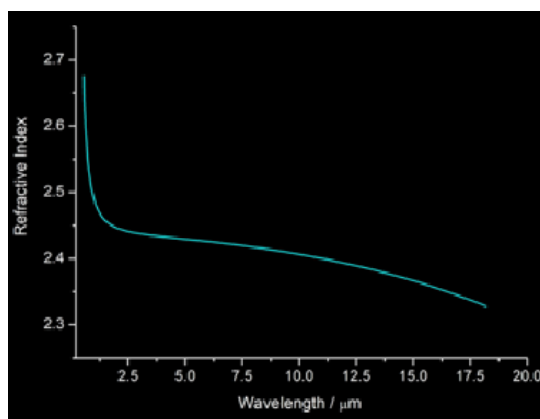
شدت جذب کریستالهای مختلف

در فرکانس های بالاتر (طول موج های پائین) جذب نسبی نمونه در این روش ATR پائین تر از روش های دیگر میباشد. دلیل آن اینست که عمق فرو رفتن اشعه مادون قرمز در نمونه در این روش وابسته به ضریب شکست کریستالی است که انتخاب کرده و خود ضریب شکست تابعی از فرکانس میباشد.



شکل بالا تغییرات ضرایب شکست کریستال های جرمانیوم، روی سلفیوم و الماس بر حسب طول موج (فرکانس) داده شده است.

بعنوان مثال ضریب شکست کریستال روی سلفیوم بصورت دقیق تر در محدوده طول موج بیشتر، مانند شکل زیر خواهد بود:



نتیجه ای که میتوان گرفت، اینست عمق فرو رفتن موج زودگذر (evanescent wave) در نمونه تحت آزمایش بستگی به جنس کریستال زاویه برخورد پرتو نور مادون قرمز به کریستال دارد. با کمتر کردن این زاویه عمق فرو رفتن نور در نمونه بیشتر خواهد شد و البته بطور کلی عمق فرو رفتن نور با ازدیاد طول موج، بیشتر خواهد شد.

یک جنبه مفید و تقریباً ناشناخته انعکاس تضعیف شده کامل زمانی است که نمونه ها فلزی و صیقل داده باشند. در چنین حالتی، مؤلف از کریستال برای ایجاد انعکاس ها متعدد نوری، استفاده نکرده، دو نمونه فلزی را در فاصله نزدیک یکدیگر قرار داده و بجای کریستال، نور در هوا حرکت کرده و از سطح نمونه منعکس میشود.

پرتو مادون قرمز ورودی

www.takbook.com



با حذف کریستال و ترتیب دادن انعکاسات داخلی در هوا ، پرتو مادون قرمز مستقیماً به سطح فلز برخورد کرده و اگر لایه ای در سطح نمونه بوجود آمده باشد، یک طیف قوی بدست خواهد آمد. مؤلف برای مطالعه یک لایه نازک (Corrosion Inhibitor) که بر روی فلز مس بطریق شیمیائی نشسته بود، از این روش استفاده کرده است.

با وجود مهیا بودن وسائل بسیار پیچیده مطالعه سطح نظیر اسپکتروسکوپی اشعه ایکس فتو الکترون و XPS اسپکتروسکوپی اوژه ، هیچکدام یک نتیجه خاصی را که این وسیله ساده بدست آورد، حاصل نکردند. این وسیله ثابت نمود که دو ملکول آلی بنزوتری آزل ، با یکدیگر ترکیب شده و در سطح فلز مس تشکیل یک دایمر داده که جلوی خوردگی بیشتر فلز را سد میکند.



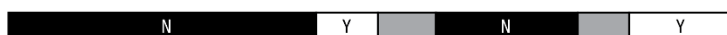
مقدمه :

اشعه ایکس (X-ray) در سال ۱۸۹۵ توسط فیزیکدان آلمانی ویلهلم رونتگن کشف گردید و بدلیل اینکه در آن موقع از طبیعت این اشعه بیخبر بودند، آنرا اشعه ایکس نامگذاری کردند. رونتگن بخاطر این کشف در سال ۱۹۰۱ موفق به دریافت جایزه نوبل شد.

اشعه ایکس نامرئی بوده و در طیف الکترومگنتیک (شکل زیر) در قسمت طول موجهای خیلی پائین (فرکانس های بالا) قرار گرفته ، قابلیت نفوذ زیادی داشته و محدوده طول موج این اشعه از 10^{-8} تا 10^{-1} متر میباشد.

THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM

Penetrate Earth's Atmosphere



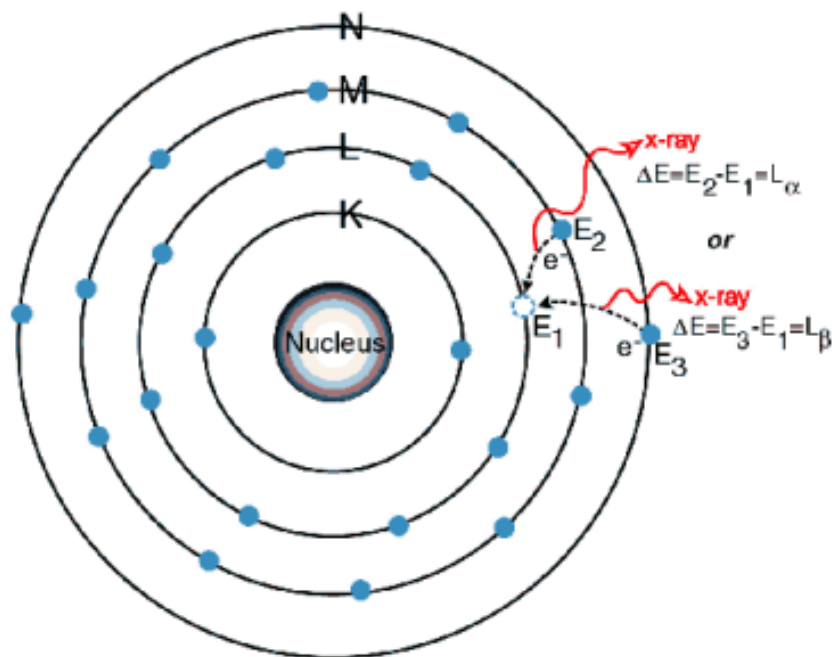
Radiation Type	Gamma Ray	X-ray	Ultraviolet	Visible	Infrared	Microwave	Radio
Wavelength (m)	10^{-12}	10^{-10}	10^{-8}	5×10^{-6}	10^{-5}	10^{-1}	10^3
About the Size of	Atomic Nuclei	Atoms	Molecules	Protozoans	Pinpoint	Honey Bee	Humans

Short wavelength
High energy
High frequency

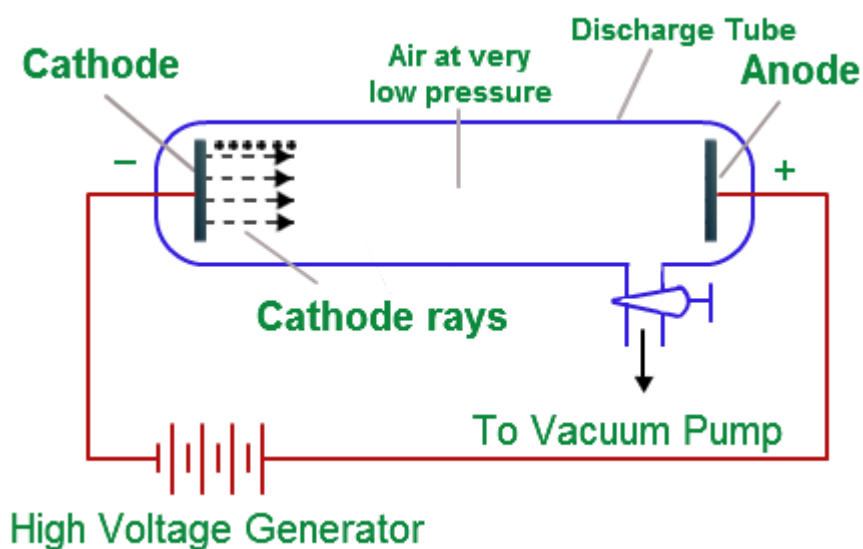


Long wavelength
Low energy
Low frequency

فوتون های نور مرئی و فوتون های اشعه ایکس هر دو توسط تحرکات الکترون ها در اتم ، ایجاد میگردند. الکترون ها در داخل اتم در سطوح مختلف انرژی قرار دارند. وقتی یک الکترون از سطح انرژی خود ، به مداری با انرژی کمتر سقوط میکند ، تفاوت این دو انرژی را بصورت یک فوتون (فوتون مرئی یا اشعه ایکس) ساطع میکند. انرژی این فوتون بستگی به این پیدا میکند که الکترون از مدار بالا ، به چه مداری در پائین ، سقوط کرده است. شکل زیر اینرا بخوبی نشان میدهد.



اشعه ایکس وقتی تولید میشود که یک ذره باردار با انرژی جنبشی کافی بسرعت متوقف گردد (شتاب منفی) . الکترونها که ذراتی با بار منفی هستند ، معمولا برای اینکار مورد استفاده قرار میگیرند. دستگاه مولد اشعه ایکس بطور معمول یک تیوب کاتدی بوده (شکل زیر) و وقتی یک ولتاژ بالا بین کاتد و آند در محیط خلاء قرار میگیرد، یک جریان الکترون ها که به آن اشعه کاتدی میگویند، تشبیت میگردد.



کاتد معمولاً از جنس مولیبدن یا هر فلز با نقطه ذوب بالا، انتخاب می‌گردد. وقتی الکترون‌های شتاب‌دار با سطح آند برخورد کرده و متوقف میشوند، اشعه ایکس تولید می‌گردد. این اشعه بر دو نوع نوع می‌باشد:

* اشعه ایکس مشخصه ویژه جنس آند که میتواند از جنس مس، کبالت، کرم یا مولیبدن باشد. در موارد خاصی، جنس آند را از فلزات نرم‌تر نظیر آلومینیوم یا منگنز انتخاب میکنند. این موارد بیشک در خلاء‌های بسیار بالا صورت گرفته و در صورت لزوم، آند با وسیله مناسبی، خنک میشود. از آند آلومینیوم یا منگنز در اسپکتروسکوپی اشعه ایکس فتو الکترون (XPS یا ESCA) استفاده میشود. در صفحات بعد در این باره مفصلاً صحبت خواهد شد.

* علاوه بر ایجاد اشعه ایکس مشخصه جنس آند، شتاب منفی و متوقف کردن الکترون‌ها، تولید اشعه ایکس سفید یا پیوسته نیز میکند.

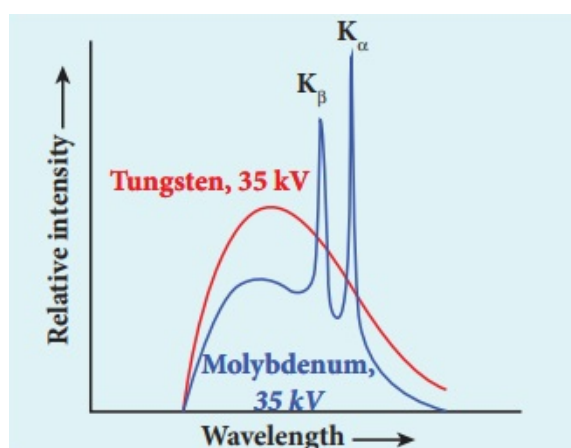
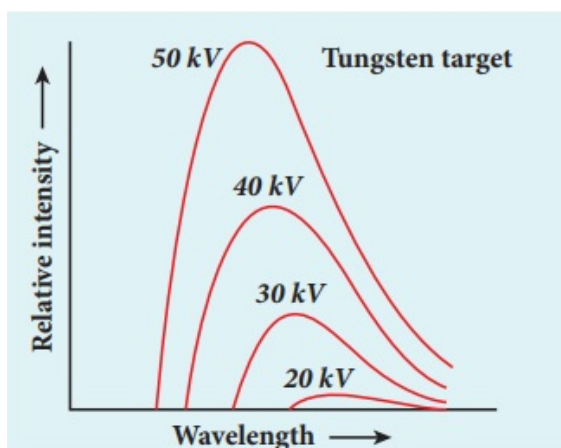
انرژی سینتیک الکترون‌ها KE در موقع برخورد با آند از رابطه زیر بدست می‌آید:

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

که در آن e بار الکتریکی الکترون (1.6×10^{-19} esu) میباشد. (esu واحد بار الکترواستاتیک است.)

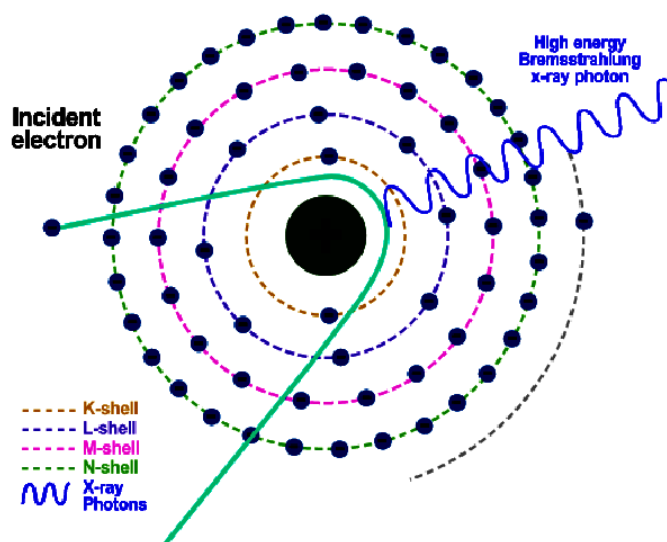
V ولتاژ اعمال شده بین کاتد و آند، m جرم الکترون به گرم و v سرعت آن در لحظه برخورد میباشد. جرم الکترون (9.11×10^{-28} گرم است).

بیشترین مقدار این انرژی تبدیل به حرارت شده و کمتر از یک درصد آن به اشعه ایکس تبدیل میشود. اشعه ایکس منتشر شده از آند دارای انواع و اقسام طول موجها با شدت‌های مختلف بوده که بستگی به ولتاژ اعمال شده، پیدا میکند.



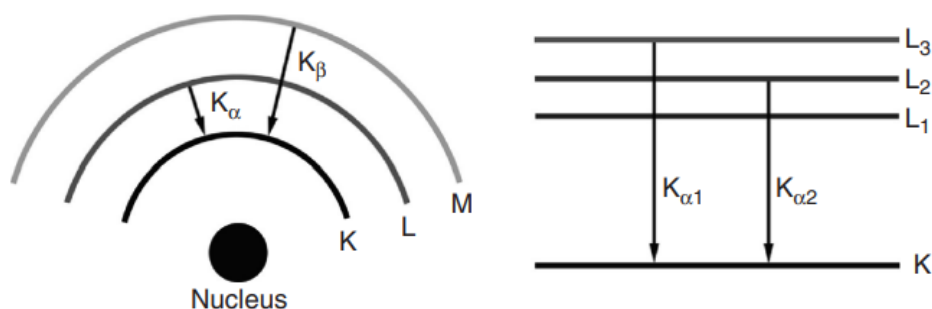
در اشکال بالا شدت نسبی اشعه ایکس بر حسب طول موج ترسیم شده و منحنی بدست آمده را طیف اشعه ایکس مینامند. طیف اشعه ایکس از دو قسمت تشکیل شده است. منحنی های قرمز رنگ در تصاویر بالا مربوط به هدف تنگستن بوده و بطوریکه معلوم میشود در این منحنی ها یک جهش ناگهانی وجود ندارد. به این قسمت از منحنی، طیف ممتد (continuous spectrum) گفته میشود. منحنی آبی رنگ در تصویر سمت راست دارای جهش های مضاعفی بوده که ارتباط با جنس آند که در این مورد مولیبدن است، پیدا میکند. همانطور که در بالا ذکر شد این جهش ها اشعه ایکس مشخصه ویژه آند میباشد (characteristic spectrum).

یک راه دیگر تولید اشعه ایکس زمانی صورت میگیرد که الکترونهاى شتابدار خود را به نزدیکی هسته اتم آند رسانده و هسته اتم یا به شتاب این الکترونها اضافه کرده و یا شتاب آنها را کم میکند که در هر دو صورت باعث تغییر مسیر الکترونها میشود.



در شکل بالا مسیر الکترون وارد شده به اتم توسط هسته عوض شده و این تغییر گشت آور باعث تغییر در انرژی الکترون میشود که بصورت انرژی نوری (اشعه ایکس) از اتم خارج میشود. این اشعه ایکس از جزو اشعه ایکس ممتد محسوب میشود بنام اشعه (Bremsstrahlung) که در زبان آلمانی به ترمز گفته میشود، نامگذاری شده است.

اصول فیزیکی تولید مشخصه ویژگی اشعه ایکس (characteristic X-ray) در شکل پائین نشان داده شده است. وقتی الکترون ورودی به اندازه کافی دارای انرژی باشد که الکترونی را از مدار داخلی یک اتم به مدارى با انرژی بیشتر منتقل نماید، جای خالی این الکترون توسط یک الکترون از مدار خارجی پر خواهد شد. در چنین حالتی تفاوت انرژی توسط ساطع شدن فوتون (اشعه ایکس) با یک انرژی خاص خواهد گردید.



بعنوان مثال یک جای خالی در مدار K میتواند توسط یک الکترون در مدار L یا M پر شود. در صورت اول اشعه ایکس با مشخصه ویژه (K_{α}) (characteristic X-ray) یا K_{β} میتواند تولید شود. بهمین ترتیب وقتی یک جای خالی در مدار L از مدار M پر شود، اشعه ایکس با مشخصه ویژه L_{α} تولید خواهد شد. احتمال اینکه یک الکترون از مدار L جای خالی را در مدار K پر کند بمراتب بیشتر از آنست که این جای خالی توسط الکترونی از مدار M پر شود. بهمین دلیل چنانچه در تصویر سمت راست صفحه ۶۲ دیده میشود، شدت اشعه K_{α} خیلی زیادتر K_{β} میباشد. در واقع خود K_{α} از دو جزء مشخصه ویژه تشکیل شده است (شکل بالا سمت راست). این دو خط عبارتند از $K_{\alpha 1}$ و $K_{\alpha 2}$ که دومی طول موج بیشتری از اولی دارد. این پدیده بخاطر اینست که خود مدار L از سه زیر مدار تشکیل شده که انرژی آنها به هم قدری تفاوت میکند. $K_{\alpha 1}$ اشعه ایست که وقتی یک الکترون از زیر مدار L_3 به مدار K سقوط میکند.

$K_{\alpha 1}$ و $K_{\alpha 2}$ و K_{β} قویترین مشخصه ویژه اشعه های ایکس بوده که برای تشعشع تفرق (diffraction radiation) از آنها استفاده میشود. تفاوت طول موج بین $K_{\alpha 1}$ و $K_{\alpha 2}$ طوری ناچیز است که آنها را بعنوان دو اشعه مجزا، در نظر نمیگیرند. اغلب این دو اشعه را با عنوان K_{α} مضاعف شناسائی کرده و طول موج آنها میانگین $K_{\alpha 1}$ و $K_{\alpha 2}$ انتخاب میکنند.

فصل دهم : پدیده تفرق در اشعه ایکس

اشعه ایکس مانند سایر اشعه های موجی طیف الکترومگنتیک در شرایط خاص دچار تفرق شده و از پدیده تفرق (diffraction) اشعه ایکس برای بدست آوردن اطلاعاتی راجع به ساختار اتمی مواد بلورین استفاده میشود. این روش برای تک کریستالها (single crystals) و نمونه های پلی کریستال (نمونه های پودری شکل) مورد استفاده قرار میگیرد. تفرق اشعه ایکس برای مواد پودری شکل در چندین طریق مختلف میتواند مفید واقع شود.

- ۱- موقعیت و شدت پیک های XRD از یک نمونه پودری شکل ، میتواند با یک پایگاه اطلاعاتی (database) XRD مواد دانسته شده ، مقایسه گردد و به این ترتیب وجود یا عدم یک فاز را در نمونه مشخص کند.
 - ۲- نمونه پودری بلورین که از دو فاز یا بیشتر تشکیل شده باشد، میتواند بسادگی و با دقت در صد مواد تشکیل دهنده آن را تعیین نمود. به این روش آنالیز فازی کمی (quantitative phase analysis) گفته شده و موقعی ارزش خود را نشان میدهد که بعضی یا همه فازها در مایع محلول بوده و امکان تجزیه آن وجود نداشته باشد.
 - ۳- ساختار کریستالی یک ماده جدید یا ناشناخته وقتی یک ماده مشابه با ساختمان دانسته شده ، وجود داشته باشد. دقت این روش بستگی به درجه شباهت دو ماده بلورین دارد.
 - ۴- حتی اگر ماده مشابهی هم موجود نباشد، هنوز امکان شناسایی ساختار کریستالی یک ماده ناشناخته ، وجود دارد. بدیهی است که در مقایسه با روشهای بالا ، این روش پیچیده تر بوده و به صرف وقت زیادتری محتاج است.
 - ۵- گذار از یک فاز به فاز دیگر برحسب درجه حرارت ، فشار و یا زمان ، میتواند توسط XRD کنترل شود. در این مورد بطور مفصل در صفحات آینده، بحث خواهد شد.
 - ۶- بقیه جزئیات ساختمانی موافق بلورین از قبیل جاهای خالی لاتیس ، ناهمبندی ها سایر نواقص کریستالی را میتوان توسط این روش ، مطالعه نمود هر چند که مانند مورد چهارم در بالا، این کار هم محتاج دقت و وقت زیادی خواهد بود.
- روش XRD یک روش قدیمی بوده که در قست اعظم قرن گذشته ، مورد استفاده بوده است. سیستم های جدید از منبع اشعه ایکس پیشرفته استفاده کرده و از وجود کامپیوتر های پر قدرت بهره میگیرند.

اصول اساسی روش XRD

وقتی یک پرتو اشعه ایکس با یک اتم برخورد میکند، بنحو ضعیفی در تمام جهات ، پخش میشود. حال اگر اتمها به تناوب قرار گرفته باشند (همچنانکه در ساختار بلورین مواد پیش میآید) ، امواجی که توسط هر اتم متفرق شده، در بعضی جهات توسط امواج اتم دیگر تقویت شده و در جهات دیگر از بین میرود.

میتوان تصور نمود که یک کریستال از یک خانواده صفحات لاتیس درست شده و اینکه تفرق اشعه توسط یک خانواده صفحات فقط وقتی به اندازه کافی قوی خواهد بود که با اشعه متفرق شده توسط بقیه صفحات تقویت شده و به آشکار

ساز (detector) همفاز وارد شوند. این باعث میشود که رابطه ای بین طول موج اشعه ایکس λ ، فاصله بین دو صفحه d و زاویه برخورد تابش θ برقرار گردد (قانون براگ).

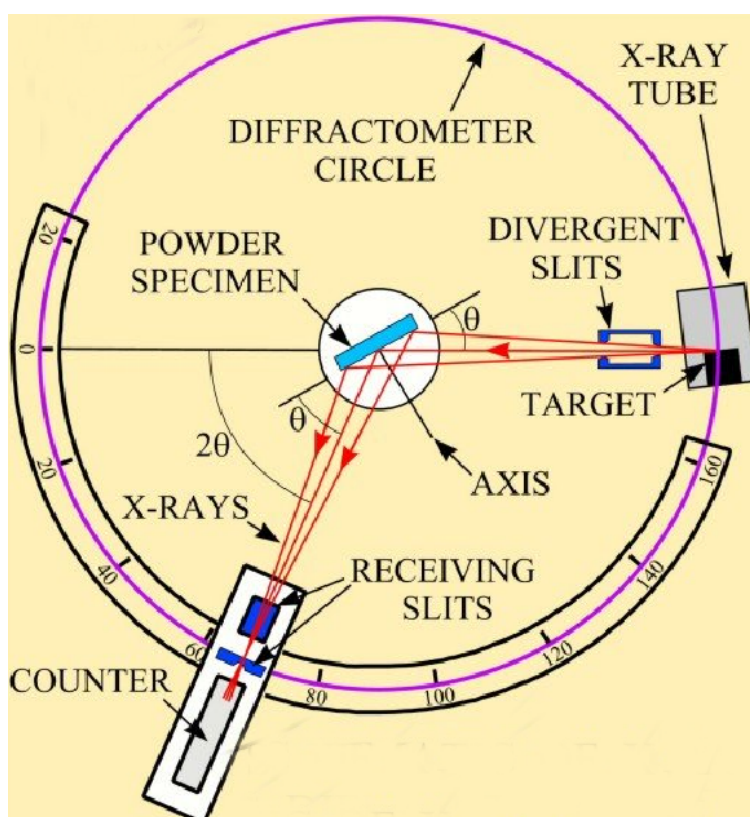
$$\lambda = 2d \sin \theta$$

بایستی توجه داشت که زاویه انحراف اشعه ایکس با اشعه ورودی 2θ خواهد بود.

یک محدودیت خاص در مورد اطلاعاتی را که میتوان از طیف دیفراکسیون اشعه ایکس نمونه پودری بدست آورد از این جهت خواهد بود که احتمال منطبق شدن منحنی های (پیک های) براگ و مشخصه ویژگی اشعه ایکس (characteristic X-ray) وجود دارد. به این ترتیب میزان شدت این پیک ها را نمیتوان اندازه گیری کرد.

در عمل یک پرتو اشعه ایکس با یک نمونه پودر شده از جسم بلورین برخورد کرده ، اشعه متفرق شده (diffracted) بر حسب زاویه ترسیم میگردد. بسیاری از دیفراکومتر ها از اشعه ایکس تولید شده توسط مس ، مولیبدن یا سایر فلزات استفاده میکنند. برای مس $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ و برای مولیبدن $\lambda = 0.70 \text{ \AA}$ میباشد.

تصویر زیر یک دیاگرام شماتیک از یک دیفراکتومتر پودری میباشد.



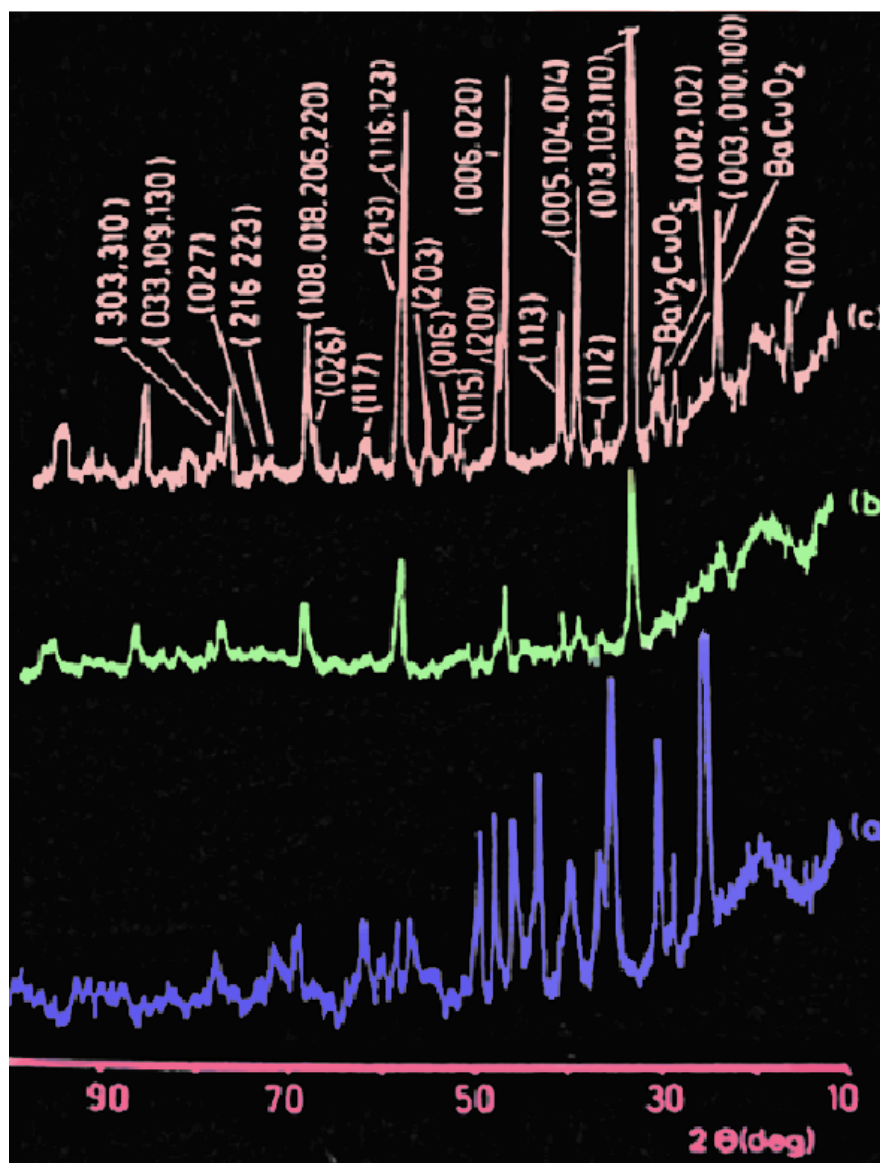
چنانچه از شکل پیداست یک دیفراکتومتر از اجزاء زیر تشکیل شده است:

- * لوله تولید اشعه ایکس (X-ray tube) .
- * یک نمونه پودری شکل .
- * یک دایره مدرج (گونیومتر) که در طول اندازه گیری ثابت باقی میماند.

* زاویه θ زاویه بین پرتو ورودی و و سطح نمونه بوده و 2θ زاویه بین پرتو ورودی و پرتو متفرق شده میباشد. آشکار سازی طوری چرخش مینماید که پیوسته ارتباط هندسی $2\theta - \theta$ را حفظ نماید.

* یک روزنه (Receiving Slit) سر راه پرتو ورود اشعه متفرق شده به آشکار ساز نیز قرار گرفته است.

یک نمونه از دیفراکتوگرام از ماده پودری شکل سوپر کندانکتور $\text{YBa}_3\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ که در شرایط مختلف تهیه شده است در شکل زیر ارائه میگردد.



نمونه پودری شکل توسط مؤلف و همکاران در یک دیفراکتومتر اشعه ایکس مارک فیلیپس ۱۷۱۰ PW تجزیه شده

(a) طیف XRD پودر اولیه

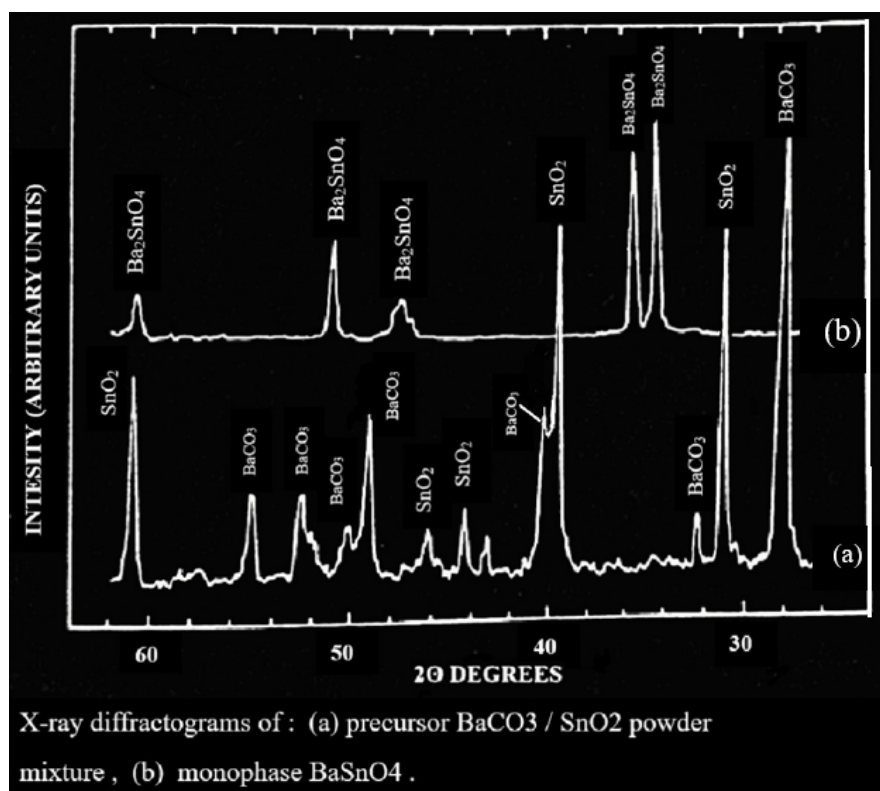
(b) طیف XRD برای پودر اولیه پس از حرارت دادن آن برای ۸ ساعت در درجه حرارت ۹۵۰ درجه سانتیگراد

(c) طیف XRD برای نمونه بالا بعد از عملیات حرارتی در ۹۸۰ درجه در فضای اکسیژن میباشد.

چنانچه مشاهده میشود، در طیفهای b و c اثری از پیک های مواد اولیه بچشم نخورده و این بمعنای آنست که مخلوط اولیه به $YBa_3Cu_3O_{7-x}$ تبدیل شده است. اهمیت روش XRD در آنست که نمونه های مختلفی در درجه حرارت های مختلف مورد تجزیه قرار گرفته و درجه حرارت، زمان و فضای مناسب برای بوجود آوردن محصول نهائی را مشخص میکند.

T. Hashmi et al, J. Mater. Sci. Lett. 23, (1988), 4513

مثال دیگر تهیه یک تک فاز استنات باریم بوده که از یک مخلوط نسبت ملار ۱:۲ پودرهای کربنات باریم و اکسید قلع در درجه حرارتهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. این مخلوط در درجه حرارت های بین ۹۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد برای ۱۲ ساعت کلسینه شده و نمونه هائی از آن توسط XRD تجزیه شده است.



گراف (a) منحنی XRD مخلوط اولیه را نشان داده و پیک های مربوط به کربنات باریم و اکسید قلع در آن مشخص گردیده اند. گراف (b) نشان دهنده محصول تک فاز استنات باریم میباشد که از حرارت دادن مخلوط اولیه در درجه حرارت ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد بمدت ۱۲ ساعت بدست آمده است. بطوریکه ملاحظه میشود، هیچ نشانه ای از باقی ماندن مواد اولیه در این محصول به چشم نمیخورد و از این رو آنرا تک فاز مینامیم.

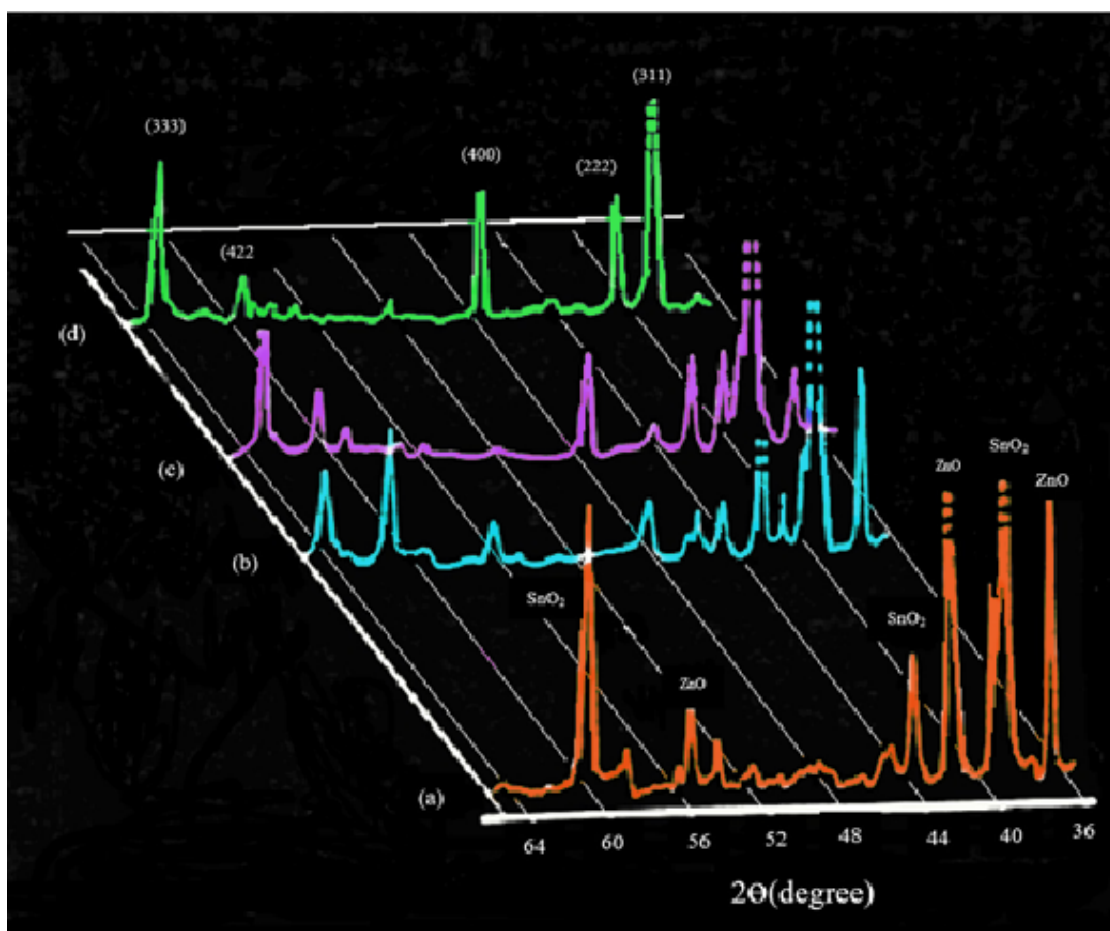
مثال بعدی از نمونه مشابه دیگری از سیستم دوگانه اکسید فلزات (binary system of metallic oxides) بوده که مورد استفاده زیادی پیدا کرده است.

در این مورد بخصوص محصول نهایی از مخلوط کردن کامل پودرهای ($2ZnO:1SnO_2$) حاصل شده که در هوا در درجه حرارت ۶۰۰ درجه سانتیگراد برای ۳ ساعت کلسینه شده است. ماده کلسینه شده، دوباره پودر شده، تحت فشار چندین تن بصورت قرص در آمده و در درجه حرارت هائی بین ۱۰۰۰ تا ۱۲۸۰ حرارت داده شده است.

شکل زیر یک سلسله از گراف های XRD از این محصول در درجه حرارت های مختلف نشان میدهد.

گراف (a) XRD مخلوطی از دو ماده SnO_2 و ZnO را نشان میدهد. حرارت دادن چنین نمونه ای در درجه حرارت نسبتاً پائین ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد گراف (b) XRD را تولید میکند که نشان دهنده هر سه فاز اکسید های اولیه و محصول نهایی میباشد. نمونه ای که در درجه حرارت ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد، گراف (c) XRD را ایجاد کرده که بوضوح کم شدن مواد اولیه و تبدیل آن به محصول نهایی نشان میدهد. ولی با وجود پیشرفت، هنوز ما به یک محصول نهایی تک فاز دستیابی پیدا نکرده ایم.

در درجه حرارت ۱۲۸۰ درجه سانتیگراد، گراف (d) حاصل میشود که تنها پیک های مربوط به استانات روی را نشان داده و ما یک محصول نهایی تک فاز بدست آورده ایم.



فصل یازدهم : طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF)

طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF)

یک طیف سنج فلورسانس پرتو ایکس (XRF) از قسمتهای زیر ساخته شده است:

۱- یک منبع تولید اشعه ایکس (X-ray Source)

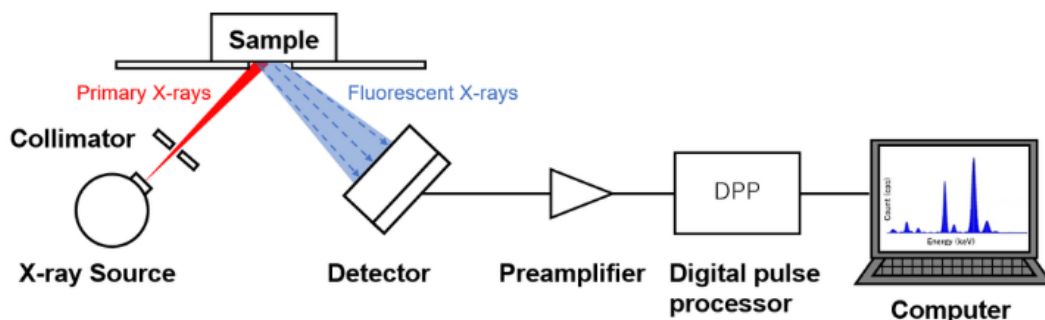
۲- یک سیستم اپتیک برای کنترل اندازه پرتو ایکس (Collimator)

۳- محل قرار دادن نمونه

۴- آشکار ساز (Detector)

۵- پری امپلیفایر و پروسسور دیجیتالی (DPP)

۶- کامپیوتر با نرم افزار مناسب

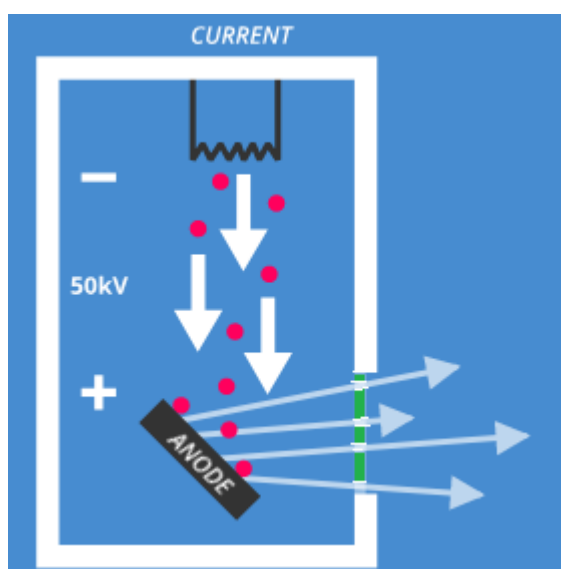


۱- تولید اشعه ایکس :

کلید اسپکترومتر های فلورسانس اشعه ایکس (XRF) احتیاج به یک منبع اشعه ایکس دارند. بسیاری از دستگاه ها خود منبع تولید اشعه را داشته و تعداد کمتری ، از مواد رادیوایزوتوپ برای بوجود آوردن اشعه ایکس استفاده میکنند.

نمونه بسیار معمول تولید اشعه ایکس توسط عبور جریان الکتریکی از یک فیلامان میباشد که باعث رها شدن الکترون ها از فیلامان میشود. با استفاده از اختلاف ولتاژ بالا در حدود ۲۰ تا ۱۰۰ کیلو ولت ، این الکترون ها شتابدار شده و بسمت آند رانده میشوند. وقتی این الکترون های پر انرژی با سطح آند برخورد میکند، بسرعت متوقف شده و این توقف (شتاب منفی) باعث تولید اشعه ایکس میگردد. طیف این اشعه بر حسب طبیعت خود ، کاملاً پهن بوده که همانطور که در قبل ذکر گردید، continuum یا به زبان آلمانی bremsstrahlung نامیده میشود (صفحه ۶۶). علاوه بر این، قسمتی از الکترون های شتابدار در فعل و انفعال با اتمهای ماده ای که آند از آن ساخته شده، مشخصه ویژگی اشعه ایکس (characteristic X-ray) جنس آند را تولید مینماید.

به این ترتیب پرتو ایکس تولید شده از دو قسمت پهن و بالنسبه ضعیف (bremsstrahlung) و یک اشعه قوی با طیفی نازک که مشخصه ویژه جنس آند است ، تشکیل میگردد.



شکل بالا نشان میدهد که یک **دریچه کوچک از برلیوم** مانند یک فیلتر عمل نموده ، قسمت پهن و ضعیف اشعه ایکس را جذب کرده و فقط اشعه مشخصه جنس آند اجازه خروج پیدا مینماید.

جنس آند ، جریان الکتریکی فیلامان و ولتاژ شتاب دهنده الکترون ها همه تاثیر زیادی در مشخصات اشعه ایکس تولید شده دارند.

جنس آند معمولاً از فلزات سنگین و دیر گدازی شبیه تنگستن ، رنیوم یا مولیبدن انتخاب میشود. ولی جنس آند در یک مولد اشعه ایکس قابل تغییر نیست. قسمت اعظم اشعه ایکس تولید شده در منبع تولید ، اشعه مشخصه جنس آند بوده و از آنجائیکه شدت اشعه با ازدیاد جرم آند زیادتر میشود، آندهای با جرم بیشتر، مورد نظر میباشند.

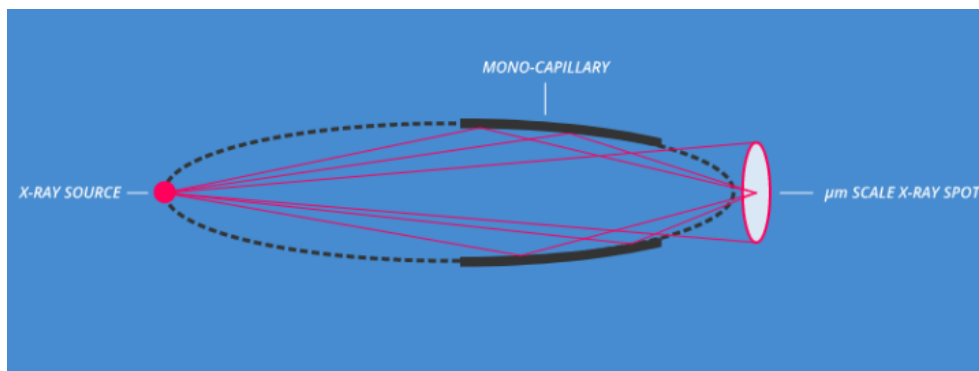
جریان الکتریکی فیلامان که باعث تهییج الکترون ها شده تاثیر مستقیم روی شدت اشعه ایکس داشته و بهمین دلیل فیلامان هایی که نقطه ذوب آنها بالا بوده و قادر به تحمل جریان الکتریکی زیادتری بوده، مشتری بیشتری دارد.

در مورد ولتاژ شتاب دهنده الکترون ها ، بایستی ذکر شود که پرتو 'برمزاشرالونگ' که از توقف ناگهانی الکترون ها حاصل میشود ، بایستی بنحوی از تشعشع اشعه ایکس نهائی حذف شده و این توسط تغییر دادن ولتاژ حاصل میگردد. در ولتاژ هایی نسبتاً پائین مثلاً ۱۵ هزار ولت و پائین تر، تابش برمزاشرالونگ در انرژی های پائین تری متمرکز شده و انرژی اشعه مشخصه منحصر به خطوط L و M میگردد. در ولتاژ های بالاتر (۴۰ هزار ولت و

بالا تر) انرژی تابش برمزاشرالونگ قویتر و در انرژی های بالاتر تمرکز پیدا میکند. در همین حال تابش اشعه مشخصه جنس آند، خط K را هم به خطوط دیگر اضافه مینماید. به این ترتیب با تغییر در ولتاژ اعمال شده، تا حدی میتوان پدیده فلورسانس دلخواه را ایجاد نمود.

ترتیبات اپتیکی اشعه ایکس نیز میتواند تاثیر عمده ای که شدت اشعه نهائی داشته باشد. یک محقق روسی بنام کوماخوف چنین دریافت که با صیقل کردن مواد جامد، میتوان اشعه ایکس را بخوبی منعکس نمود. اشعه ایکس قبل از اینکه با نمونه برخورد نماید، از یک دیافراگم باریک عبور داده شده ولی مشکلی که این کار ایجاد مینماید، کم شدن ناگهانی شدت اشعه میباشد.

امروزه با استفاده از روشی که کوماخوف پیشنهاد کرد، یک کولیماتور اپتیکی مورد استفاده قرار میگیرد

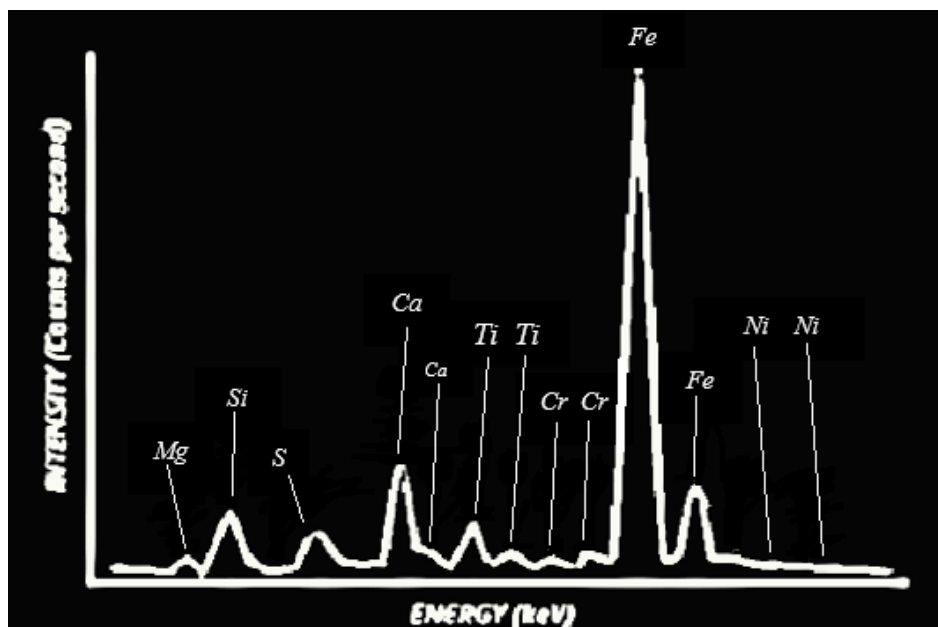


بطوریکه در شکل بالا ملاحظه میشود **اشعه ورودی X** وارد محفظه شیشه ای شده که قسمتی از آن که بخوبی صیقل و مانند آینه شده است، اشعه ایکس از دیواره ها منعکس و در یک نقطه، متمرکز میشود.

۲- آشکار ساز (detectors)

برای طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (energy dispersive X-ray spectroscopy) آشکار ساز های مختلفی موجود است که میتوان آنها را به سه دسته تقسیم نمود. نیمه هادیهای حالت جامد، آشکار ساز سیلیکون و آشکار سازهای دیودی.

سیستم (XRF) بطور کلی وسیله مطمئن و ساده ای برای آنالیز کیفی مواد بوده و این شامل تمام موارد از سدیم تا اورانیوم میباشد. از آنجائیکه در طیف (XRF) جایگاه پیک ها ثابت بوده و تغییر نمیکند، یافتن عناصر تشکیل دهنده نمونه، کار ساده ای میباشد. مشکل احتمالی در این کار وقتی پیش میآید که پیک های بدست آمده، روی هم قرار گرفته و کار شناسائی را مشکل نماید. هر چند که با استفاده از نرم افزارهای مدرن، کامپیوتر دچار چنین مشکلی نمیشود.



نمونه بخصوصی که طیف (XRF) آن در بالا داده شده است از عناصر ، Mg ، Si ، S ، Ca ، Ti ، Cr ، Fe و Ni تشکیل شده است.

فصل دوازدهم : طیف سنجی فتوالکترونی پرتو ایکس

مقدمه

طیف سنجی فتوالکترونی پرتو ایکس (XPS یا ESCA) یک روش اسپکتروسکوپی قدرتمند سطحی جهت آنالیز کمی و کیفی سطوح جامدات بوده که بر اساس پدیده فتوالکترونیک بنا شده است. در این روش، عناصر موجود در سطح یک نمونه شناسائی شده و از مزایای این روش بر سیستم XRF که در فصل قبلی مورد بررسی قرار گرفت اینست که علاوه بر قابلیت آنالیز کیفی و کمی عناصر، این سیستم اجازه میدهد که اطلاعات مهم و وسیعی از فضای شیمیائی (Chemical environment) که عنصر مورد نظر در آن قرار دارد، بدست آورده شود. به این ترتیب این روش نه فقط وجود یک عنصر را تایید نموده، بلکه چه عناصر دیگری با این عنصر ارتباط شیمیائی پیدا کرده اند. از این روش برای نشان دادن مقدار و ترکیب یک عنصر (عناصر) در سطح نمونه و یا در عمق آن میتوان استفاده نمود.

XPS به یک خانواده اسپکتروسکوپی پرتو نوری (photoemission spectroscopies) تعلق دارد که در آن سطح نمونه توسط اشعه ایکس یا اشعه ماوراء بنفش بمباران شده و این باعث آزاد شدن الکترون های سطحی میشود که انرژی سینتیک آنها توسط آنالیزورهای مناسب، تعیین میگردد.

موارد استفاده از XPS در آنالیز مواد معدنی، فلزات و آلیاژها، پلیمر، کاتالیست، شیشه، سرامیک، رنگ، کاغذ، چوب، دندان، موارد پزشکی و خیلی موارد دیگر میباشد.

در این سیستم، دو دسته از الکترون های آزاد شده توسط اشعه ایکس یا اشعه ماوراء بنفش مورد بررسی قرار میگیرد. این الکترون ها یا از مدارهای داخلی اتمها سرچشمه گرفته و یا از مدار والانس (valence) که آخرین و دورترین مدار اتمی میباشد، بدست میآیند.

از این فرمول $BE = h\nu - KE - \phi$ انرژی اتصال (binding energy) بدست میآید که ترکیب شیمیائی جسم مورد مطالعه را بدست میدهد.

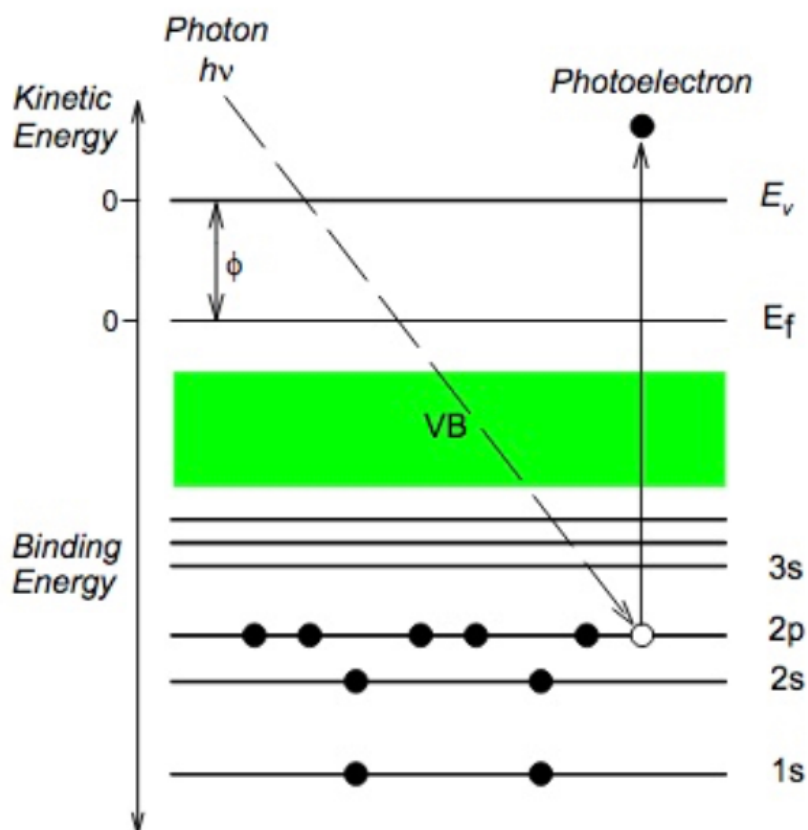
برای مطالعه انرژی اتصالات مدار والانس، اشعه ایکس با انرژی زیادی که دارا میباشد، مناسب نبوده و برای این کار از پرتو ماوراء بنفش استفاده میگردد. کای سیگیان پروفیسور سوئدی برنده جایزه نوبل در دهه ۱۹۵۰، موفق به ساختن اولین اسپکترومتر اشعه ایکس شده، در حالیکه دیوید ترنر از امپریال کالج لندن، مستقل از او، دستگاه فتوالکترون اشعه ماوراء بنفش را ساخت.

هر سطح اربیتال (مدار) عناصر، انرژی خاص خود را دارا بوده و بهمین دلیل یک انرژی اتصال بخصوصی لازم میباشد که الکترون را از اتم جدا نمود. البته اشعه ایکس با قدرت زیادی که دارد، تا چندین میکرون بدخل نمونه نفوذ

میکنند ولی فتوالکترون های تولید شده صرفاً از چند لایه اتمی خارجی نمونه ایجاد میگردند. اگر انرژی اشعه ایکس را با $h\nu$ نشان بدهیم سپس انرژی سینتیک الکترون های خارج شده KE باشد، انرژی اتصال BE عبارت خواهد بود:

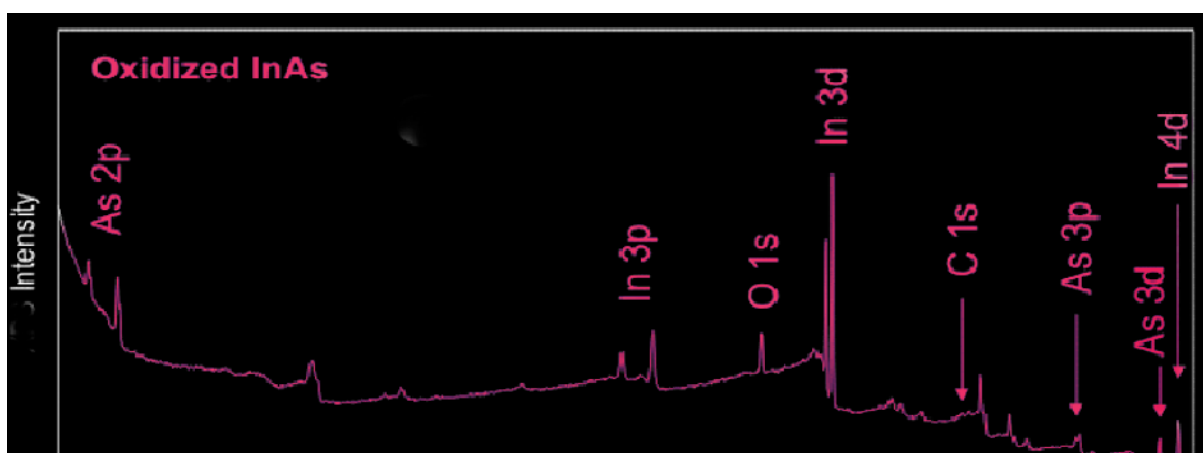
$$BE = h\nu - KE - \phi$$

که در آن ϕ تابع کاری (work function) اسپکترومتر خواهد بود.



در شکل بالا فوتون (اشعه ایکس) از سمت چپ و بالا وارد اتم شده، از مدار **والانس** رد شده با الکترونی در مدار 2p وارد فعل و انفعال شده، انرژی خود را به این الکترون منتقل نموده که باعث میشود از مدار خود کنده شده و پس از غلبه بر ϕ تابع کاری (work function) اسپکترومتر، از اتم خارج شود. با استفاده از فرمول بالا، انرژی اتصال براحتی بدست میآید. از این طریق آنالیز عنصری نمونه انجام میگیرد. چون هر عنصر چنانکه قبلاً ذکر گردید، یک انرژی اتصال مخصوص بخود را دارد.

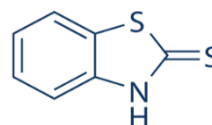
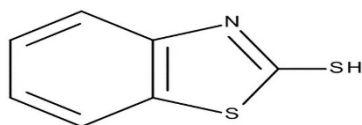
بعنوان مثال طیف XPS یک نمونه از ایندیوم آرسناید اکسید شده در شکل زیر نشان داده شده است.

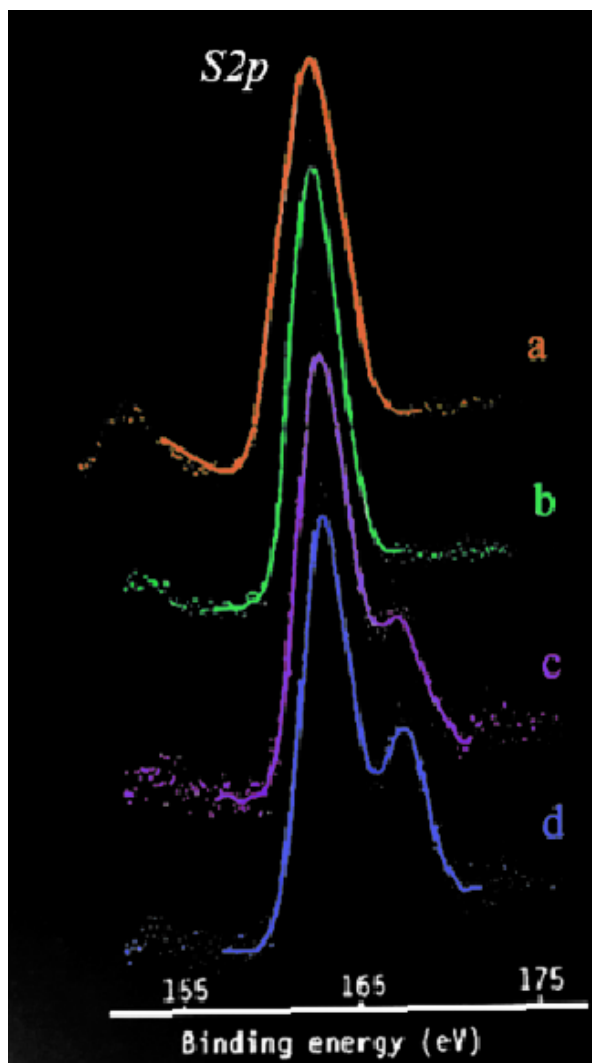


پیک های مهم علامت گذاری شده که شامل ایندیوم ، آرسنیک ، اکسیژن و کربن (بعلت تماس با هوا و آلودگی داخل اسپکترومتر) میباشد.

چنانچه در قبل ذکر گردید ، روش XPS بطور اخص یک روش سطحی بوده و از این جهت برای مطالعه پدیده های جذب سطحی ، یک وسیله ایده آل محسوب میشود. خوردگی فلزات یک پدیده سطحی است (صفحه ۴۱) و یکی از طرق جلوگیری از آن استفاده از ' مهار کننده خوردگی ' (inhibitors) بوده که البته خود این نیز یک پدیده سطحی میباشد. مهار کننده ها اغلب مواد آلی بوده که اضافه کردن آن به محیط خورنده ، باعث کاهش سرعت و یا توقف کامل فرآیند خوردگی میشود. استفاده از مهار کننده ها مسئله جدیدی نیست ولی مکانیسم عمل آنها تا اختراع XPS ناشناخته باقی مانده بود.

خوردگی فلز مس و آلیاژ های آن در آب دریا (محلول ۳ در صد نمک) و استفاده از مهار کننده ها ، بارها مورد مطالعه قرار گرفته ، ولی اطلاعات کافی حاصل نشده بود. مؤلف یک سلسله از مهار کننده هائی را که تاثیر آنها از طریق تجربی به اثبات رسیده بود، مورد تحقیق و بررسی قرار داد. یکی از این مهار کننده ها ۲ مرکاپتوبنزنوتیازول (MBT) (بوده که فرمول گسترده آن بشکل های زیر میباشد.





در یک مرحله از آزمایش، مؤلف یک نمونه تمیز شده مس را در محلولی از ۳٪ نمک و قدری (MBT) برای مدت مشخصی قرار داده و سپس این نمونه را برای مدت‌های مختلفی در معرض اتمسفر گذاشته است.

شکل بالا یک طیف فتوالکترون اشعه ایکس از این نمونه را در مقاطع مختلف این آزمایش نشان می‌دهد. این طیف‌ها در مقطع ۱۵۰ تا ۱۸۰ الکترون ولت انرژی اتصال بدست آمده است. در این مقطع تغییرات ایجاد شده در پیک مربوط به گوگرد در ناحیه (S2p) مورد مطالعه قرار گرفته است. طیف (a) از یک نمونه جامد مرکاپتوبنزنیتازول بدست آمده و با در نظر گرفتن مقدار (full width at half maximum FWHM) یک پیک واحد از اتم‌های گوگرد در 'یک' محیط مشخص ایجاد شده است.

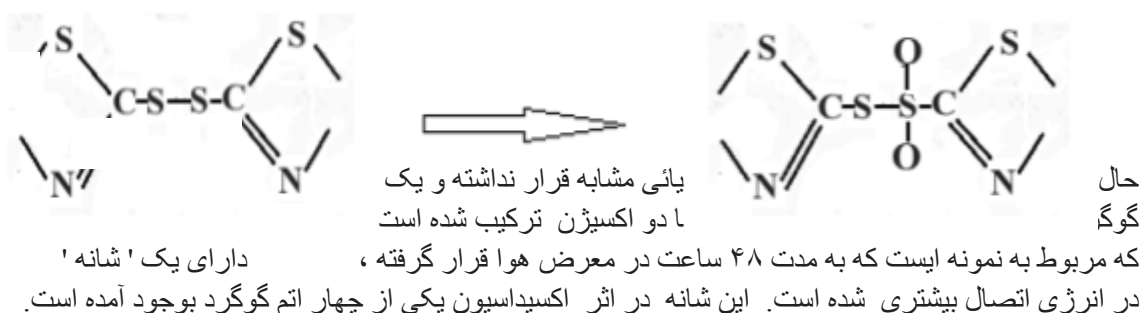
با دقت در فرمول گسترده (MBT) (که در صفحه قبل داده شد، فرمول گسترده سمت چپ دارای دو اتم گوگرد در ملکول خود بوده که این دو اتم بوضوح در دو محیط مختلف شیمیایی قرار گرفته اند. یکی از آنها از یکطرف متصل به حلقه بنزن و از طرف دیگر بیک اتم هیدروژن اتصال دارد. طیف مربوط به این نوع (MBT) نمیتواند یک پیک واحد بوده و بلافاصله میتوان چنین نتیجه گیری کرد که ما با (MBT) با فرمول سمت راست طرف هستیم.

البته بایستی توجه داشت که XPS تکنیکی است که احتیاج به خلاء بسیار بالای 10^{-10} تور داشته و هر نمونه جامدی مناسب چنین خلاء نمیباشد. در عین حال بمباران نمونه توسط اشعه ایکس قوی خود به ناپایداری نمونه، کمک میکند. بهمین دلیل نمونه های مواد آلی را با احتیاط بایستی مورد بررسی قرار داد. دستگاه های پیشرفته مجهز به محفظه های نمونه هائی هستند که توسط نیتروژن مایع سرد شده و این خود میتواند کمکی برای آنالیز نمونه های ناپایدار باشد.

طیف (b) در شکل بالا مربوط به یک نمونه از فلز مس بوده که در یک محلول MBT در $\text{PH}=3$ به مدت ۴۰ ساعت قرار داده شده است. این طیف نشان می‌دهد که MBT با سطح فلز وارد فعل و انفعال شده و فیلم نازکی در سطح فلز مس ایجاد شده که در قبال خلاء بالا و تحت تاثیر اشعه ایکس، کاملاً پایدار می‌باشد.

ولی این پایداری فقط تا وقتی ادامه پیدا میکند که نمونه در فضای اتمسفریک قرار نگیرد. طیف (c) همین نمونه را نشان داده که برای ۴۸ ساعت در هوا قرار داده شده و چنانکه مشاهده میشود در سمت راست طیف در قسمت انرژی اتصالی بالاتر، یک پیک جدید ایجاد شده شده است.

با استفاده از روش انعکاس تضعیف شده کامل (Attenuated Total Reflexion ATR) مادون قرمز (صفحه ۵۷)، مشخص گردید که فیلم ایجاد شده توسط MBT در سطح نمونه فلز مس از طریق اتصال -S-S- ایجاد یک ملکول دو گانه (دایمر) کرده که در شکل پائین در سمت چپ نشان داده شده است. این ملکول در تماس با اکسیژن هوا، اکسیده شد و یکی از اتمهای گوگرد، با هردو اتم اکسیژن اتصال ایجاد مینماید.



طیف (d) XPS مربوط به همین نمونه بوده که این بار برای مدت پنج روز در هوا باقی مانده است. با استفاده از سیستم (deconvolution) سطح زیر منحنی جدید، یک چهارم سطح زیر منحنی اولیه اندازه گیری میشود. استنتاج اینکه فقط یکی از اتمهای گوگرد با هردو اتم اکسیژن وارد فعل و انفعال میشود قدری دور از ذهن بنظر میرسد چون هر دو اتم گوگرد که در بین دو رادیکال بنزن قرار دارند، از هر نظر شبیه یکدیگر بوده و منطقاً چنین بنظر میرسد که هر دو آنها با اکسیژن ترکیب شوند. ولی تغییر محل پیک جدید (Chemical Shift)، اندازه پیک و طیف مربوط به اکسیژن (O1s) همه نمایشگر اکسیداسیون فقط یک اتم گوگرد هستند.

مطلبی که از این آزمایشات در رابطه با خوردگی فلز مس حاصل میشود اینست که تا وقتی این فلز در محیط خورنده قرار داشته باشد، مرکابتوبنزوتیازول بعنوان یک مهار کننده خوردگی کار خود را بخوبی انجام میدهد. ولی اگر فلز از محیط خورنده خارج شده و در معرض هوا قرار بگیرد، خیلی زود اکسیده شده و پوشش ضد خوردگی این ماده آلی، تضعیف میگردد.

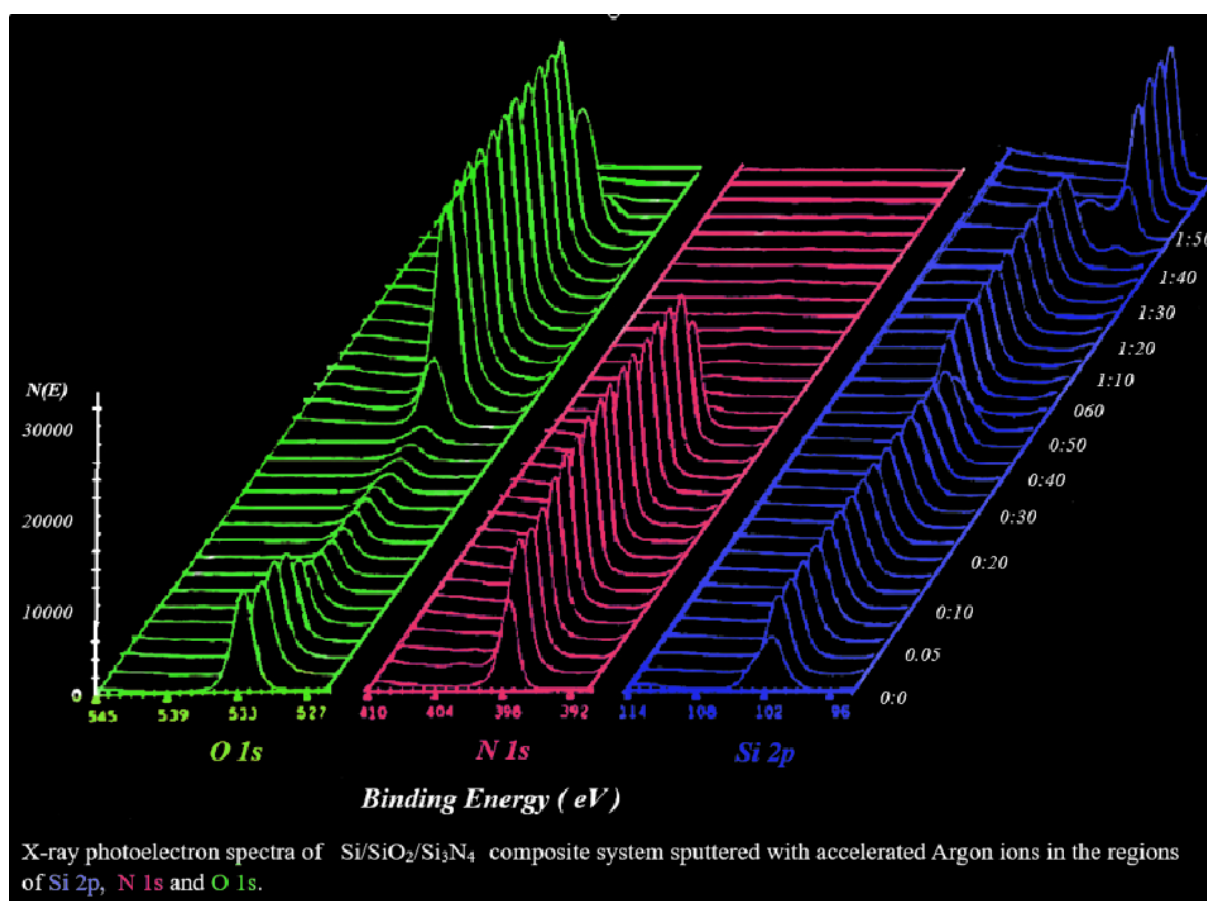
برای اولین بار، مکانیسم مهار کنندگی و تضعیف آن، توسط استفاده از سیستم اسپکتروسکوپی اشعه ایکس آشکار شده و صناعی که از این مهار کننده برای جلوگیری از خوردگی استفاده میکنند، متوجه نقطه ضعف آن خواهند بود. نتایج کامل این پژوهش در رفرنس زیر داده شده است:

T. Hashemi et al, Surface Science, 89 (1979) 649-659

یکی از امتیازات بزرگ سیستم اسپکتروسکوپی اشعه ایکس (XPS) قدرتی است که این تکنیک برای پروفیل عمقی (In-depth Profile) دارد. لایه هائی بضامت یک یا دو اتم توسط بمباران نمونه بوسیله یونهای آرگون در داخل اسپکترومتر و آنالیز سطح میتواند اطلاعات مفیدی در مورد لایه های جذب شده در سطح نمونه ها، بدست بدهد.

بعنوان مثال نیتريد سيليكن (Si_3N_4) بخاطر امتيازات فوق العاده قدرت ، استقامت، مقاومت در برابر حرارت ، مشخصات الكتريكي ، مقاوم بودن در قبال خوردگي و سايش ، مورد توجه خاص محققان قرار گرفته و بيشتر از روش نشاندن لايه هائي از اين تركيب توسط بخارات شيميائي (Chemical Vapour Deposition CVD) و اعتلاء پلاسمائي اين روش (PECVD) ، استفاده ميگردد.

در اين آزمايش يك قرص (wafer) سيليكن كه در معرض هوا بوده و طيعا توسط يك لايه اكسيد سيليكن پوشيده شده است ، توسط سيستم (PECVD) يك لايه نازك از (Si_3N_4) در سطح نمونه نشانده شده است. شكل زير يك سلسله طيف هاي XPS را از سطح اين نمونه نشان ميدهد كه در نواحي $\text{Si}2p$, $\text{N}1s$, $\text{O}1s$ گرفته شده است.



در زمان صفر (شروع آزمايش) طيف هاي XPS لايه بالائي نمونه چنانچه انتظار ميرفت نشان دهنده پيك هائي در ناحيه $\text{Si}2p$ و $\text{N}1s$ ، مشخص كننده تركيب (Si_3N_4) در بالاي سطح نمونه ميباشد.

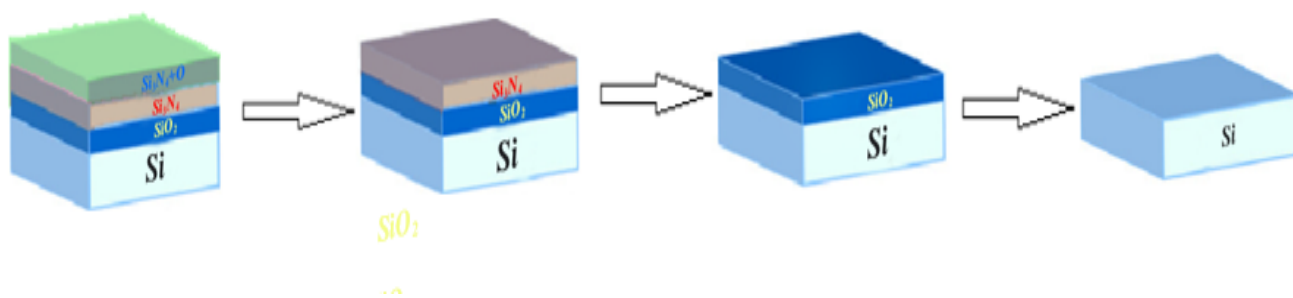
با استفاده از يونهاي آرگون شتابدار ، زدودن لايه هاي Si_3N_4 تا زمان شصت دقيقه ادامه پيدا کرده و تغييرات مختصري كه در شكل پيکهها بچشم ميخورد بعلت تماس سطح با هوا ميباشد.

در دقیقه شصت چند تغییر عمده در پیکها مشاهده میشود. پیک های مربوط به $N1s$ بناگاه از بین رفته که نمودار زدوده شدن کامل لایه Si_3N_4 میباشد. در همین حال پیکهای ناحیه $Si2p$ تغییر محل داده و بسمت چپ که مربوط به انرژی اتصالات بالاتر میباشد، منحرف میشوند. در همین موقع پیکهای ناحیه $O1s$ بشدت افزایش شدت پیدا کرده که معرف اکسیژن ملکولی SiO_2 که از زمان های قبل از آزمایش در سطح نمونه در اثر تماس با هوا ایجاد شده بود، میباشد.

در حدود پنجاه دقیقه دیگر ادامه بمباران سطح با یونها شتابدار آرگون، این بار نشانی از اکسیژن در سطح نمونه بچشم نخورده، پیکهای مربوط به $Si2p$ به انرژی اتصالات کمتر نقل مکان کرده (Chemical Shift) شدت بیشتری نشان میدهند که معرف یک سطح سیلیکن عاری از عناصر دیگر، میباشد.

بطور خلاصه این طیف های سه بعدی نمایشگر این هستند که یک نمونه سیلیکن (Si) که در معرض هوا قرار داشته و از یک لایه اکسید (SiO_2) پوشیده شده وارد سیستم (Chemical Vapour Deposition CVD) گشته و یک لایه نیتريد سیلیکون روی آن نشانده شده است. بعد از این فعل و انفعال، نمونه در فضای آزاد در مجاورت اکسیژن هوا قرار گرفته و با این اکسیژن وارد فعل و انفعال گشته که هر چند این فعل و انفعال شیمیائی نباشد.

آزمایش XPS نتیجه ای را حاصل کرد، ببشباهت به فیلمی که در جهت معکوس بحرکت در آورده شده نیست. تصویر زیر نتایج آزمایشات XPS را بصورت گرافیکی نشان میدهد. در شروع آزمایش، ما نمونه ای در دست داریم که از چهار لایه مختلف Si_3N_4 ، SiO_2 ، Si و Si_3N_4+O تشکیل شده است.



طیف XPS این نمونه که شامل پیک هائی مربوط به بالاترین لایه Si_3N_4+O میباشد در تصویر صفحه قبل داده شده که شامل طیف های $N1s$ ، $Si2p$ و $O1s$ میباشد. چنانچه مشاهده میگردد، شدت پیک های مربوط به اکسیژن رفته رفته کم شده در حالیکه در شدت بقیه پیک ها تغییری مشاهده نمیشود. این بمعنای زدوده شدن لایه بالائی Si_3N_4+O میباشد.

با استفاده از روش زدودن لایه یونهای شتابدار آرگون (Argon ions sputtering) نمونه بعدی که حالا فقط از از سه لایه اصلی تشکیل شده، مورد حمله یونهای شتابدار قرار گرفته و این زدایش تا یکساعت ادامه پیدا میکند.

در این زمان تغییر عمده ای که پیدا میشود، زائل شدن کامل لایه نیتريد سیلیکن Si_3N_4 بوده و پیکهای مربوط به $N1s$ بطور کامل حذف میگردد. نمونه حالا دیگر این لایه را هم از دست داده و مبدل به نمونه ماقبل آخر شکل بالا میشود.

با ادامه فرآیند (Argon ions sputtering)، این بار نوبت زدودن لایه SiO_2 فرا رسیده که تا یکساعت و چهل دقیقه ادامه پیدا کرده و در این مدت لایه SiO_2 که در اثر تماس نمونه اولیه با هوا بوجود آمده بود، بطور کامل زدوده شده، $O1s$ از بین رفته و فقط قرص سیلیکون تمیز باقی مانده است که در منتهی علیه سمت راست تصویر بالا قرار دارد. این همان قرص سیلیکون تمیزی است که در ابتدای آزمایش، در معرض هوا قرار گرفته بود.

J. Mat. Sci. 6. (1987) 933

SiO_2

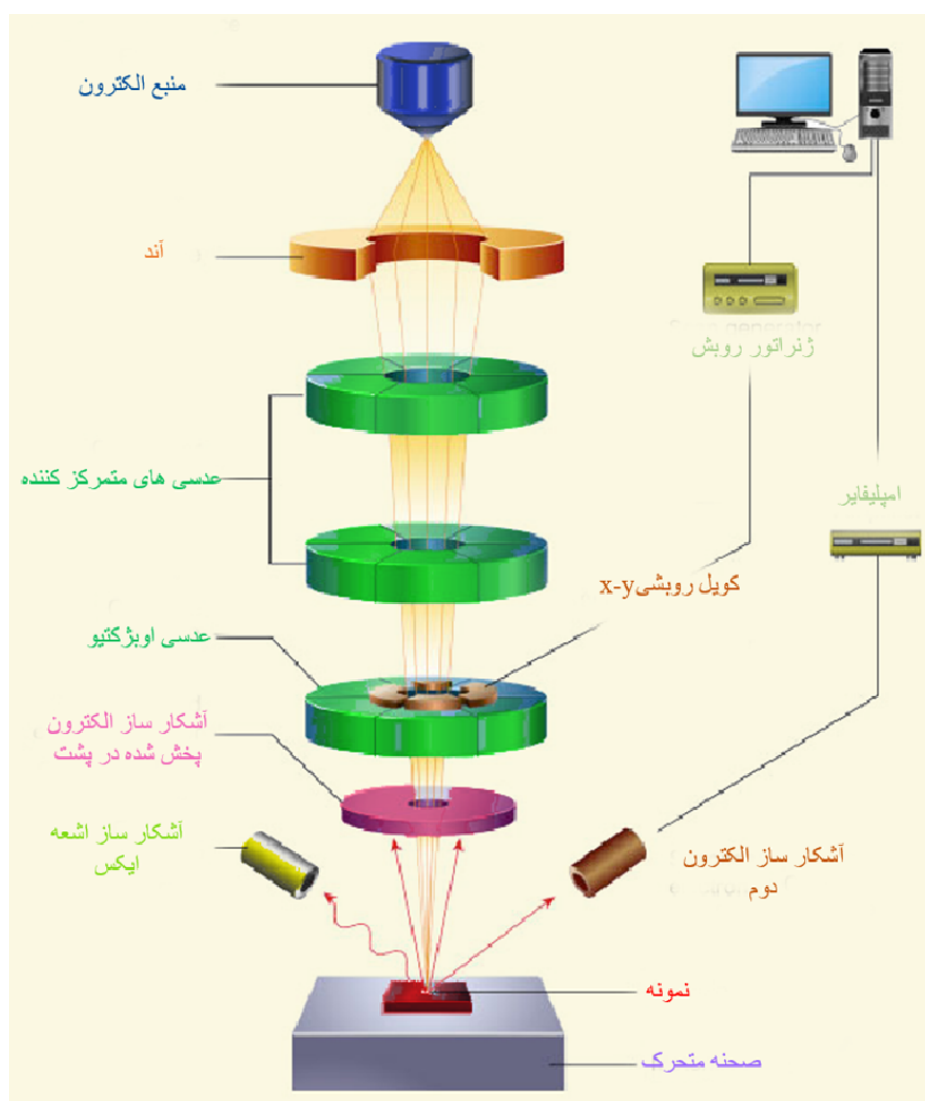
SiO_2

SiO_2

فصل سیزدهم : میکروسکپ الکترونی روبشی SEM

میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) تصاویر با بزرگنمایی زیاد از یک نمونه بدست داده و این کار را با یک پرتو متمرکز شده الکترون، انجام میدهد. اطلاعات مختلفی در باره جنس نمونه و مشخصات فیزیکی آن، با استفاده از این روش، حاصل میشود.

(SEM) با رویش کردن (Scan) سطح نمونه توسط یک پرتو الکترونی انجام داده که این الکترون ها توسط یک منبع تولید الکترون، بدست میآید. دستگاه میکروسکپ الکترونی از قطعات اصلی زیر تشکیل شده است:



منبع تولید الکترون

در بالای میکروسکپ الکترونی منبع تولید الکترون قرار گرفته که در بیشتر موارد از یک فلامان تنگستن تشکیل شده که تا نزدیک نقطه ذوب حرارت داده شده و این فلامان الکترون ها را در تمام جهات تولید مینماید. فیلامان بطور مستقیم قرار نگرفته و در قسمت وسط با انحنای زیاد تاب بر میدارد. در همین نقطه است که قسمت اعظم الکترون ها تولید میشوند.

این الکترون ها تولید شده همانطور که گفته شد، در تمام جهات پخش خواهد شد و بهمین دلیل یک صفحه که سوراخی در وسط آن قرار دارد، در زیر منبع قرار داده شده و بیک ولتاژ بالای مثبت، متصل شده که الکترونها را بطرف خود میکشد. قسمتی از این الکترونهاى پرسرعت جذب آند شده و قسمتی از آنها با گشت آور زیادی که پیدا کرده اند، از سوراخ آند عبور کرده و وارد قسمت سوم این دستگاه میشوند.

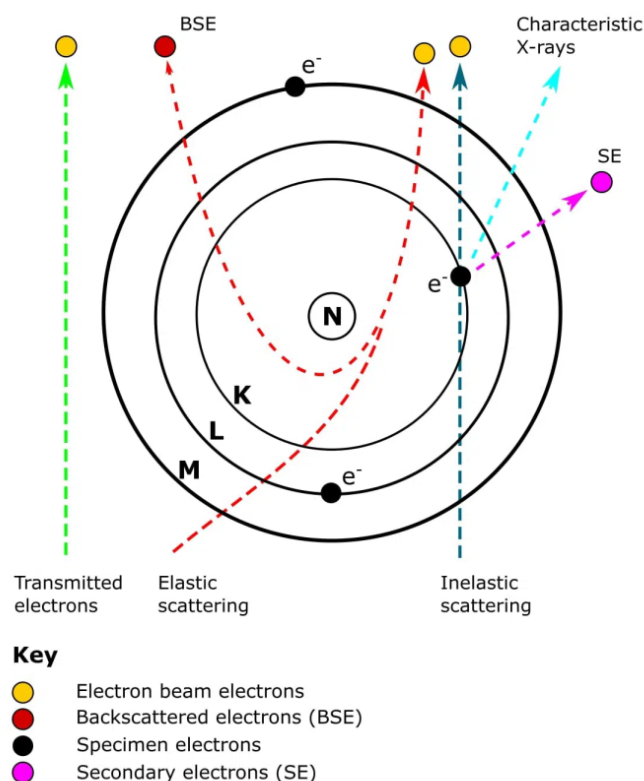
عدسی های میکروسکپ الکترونی

پرتو الکترونی بعد از عبور از آند وارد یک سلسله عدسی های مگنتیک شده که در مجموع آنها را ستون الکترون اوبتیک (Electron Optical Column) مینامند. عدسی های متمرکز کننده، وظیفه تمرکز پرتو الکترونی را بعهده داشته و هرچه این تمرکز دقیق تر انجام بگیرد، بزرگنمایی بیشتری حاصل خواهد شد.

الکترونهاى متمرکز از این عدسی ها وارد عدسی ایزکتیو میشوند که به **کویل های روبشی x-y** مجهز شده اند. وظیفه روبش (scan) سطح نمونه بعهده این کویل ها میباشد.

قسمتهای دیگر دستگاه شامل آشکار کننده های مختلف، ژنراتور روبش و امپلیفایر میباشد.

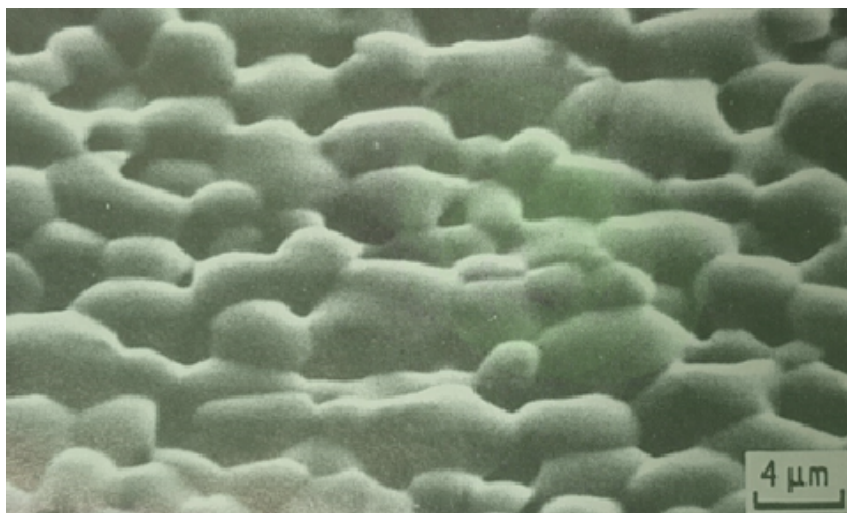
فعل و انفعال پرتو الکترونی با نمونه ایجاد چندین فرآیند مختلف نموده که در شکل زیر مهمترین آنها نمایش داده شده است. تصاویر (SEM) با استفاده از **الکترون های ثانویه (SE)** صورت گرفته که در اثر برخورد **الکترون های شتابدار** پرتو الکترونی با الکترونهاى داخل اتم نمونه صورت میگیرد.



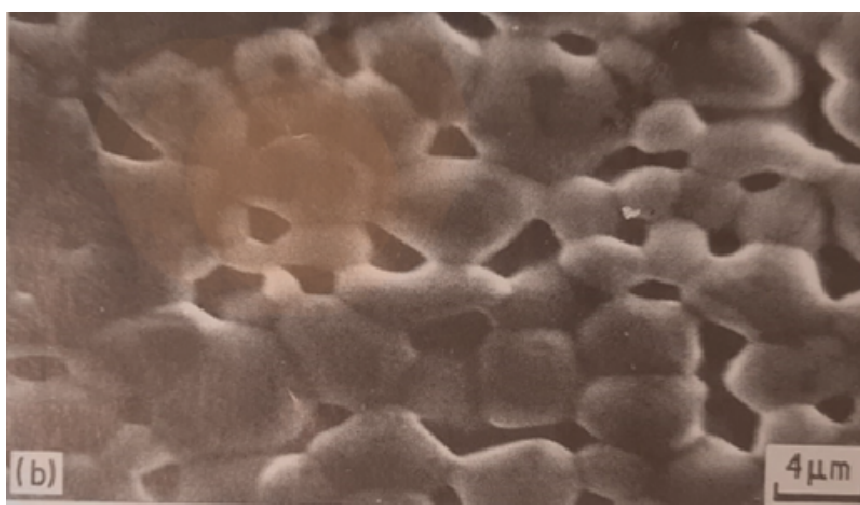
اگر یک الکترون داخل اتم در اثر برخورد با **الکترونهاى اولیه** از جای خود کنده شده و اتم را ترک نماید، جای خالی آن توسط، الکترونهاى دیگر اتم پر شده، اختلاف انرژی حاصله بصورت فوتون (اشعه ایکس) که مشخصه جنس نمونه میباشد، از نمونه ساطع میگردد. فعل و انفعال دیگری که ممکن است رخ بدهد، ساطع شدن الکترون اوژه بوده که در قسمت مخصوص اسپکتروسکوپی اوژه در باره آن مفصلاً بحث خواهد شد.

الکترونیهای ثانویه (SE) که از اتم خارج میشوند ، به آشکار ساز فرستاده شده و برای ایجاد تصاویر با بزرگنمایی بالا از آنها استفاده میشود.

تصاویر زیر روند ایجاد سرامیک اکسیدی استانات روی را از مواد اولیه $2Zn : 1SnO_2$ که با روند حرارتی مختلف حرارت داده شده اند، نشان میدهد.



نمونه بالا از مواد اولیه که در 1280 درجه سانتیگراد با سرعت 60 درجه در ساعت حرارت داده شده ، بدست آمده است.



این نمونه نیز در همان درجه حرارت بالا ولی با سرعت 600 درجه سانتیگراد در ساعت حرارت داده شده است. وجود یک فاز مایع در درجه حرارت های بالا از این تصویر مشخص میگردد.

بایستی توجه داشت که این فعل و انفعالات الکترون های باردار ، باعث تجمع بار الکتریکی در نمونه شده و اگر بطریق مناسبی از آن جلوگیری نشود، کار دستگاه را با اشکال روبرو خواهد کرد. نمونه های فلزی که قابلیت هدایت الکتریسیته خوبی دارند ، بهمان صورت واقعی خود در میکروسکپ جا گرفته و مشکلی ایجاد نمیکنند. ولی نمونه های غیر هادی از جمله نمونه های بیولوژیکی بایستی در ابتدا با یک فلز هادی اندود شوند. این فلز در اغلب موارد طلا بوده و وسیله اندود کردن نمونه ، بنام دستگاه اسپاترینگ (sputtering) نامیده میشود.

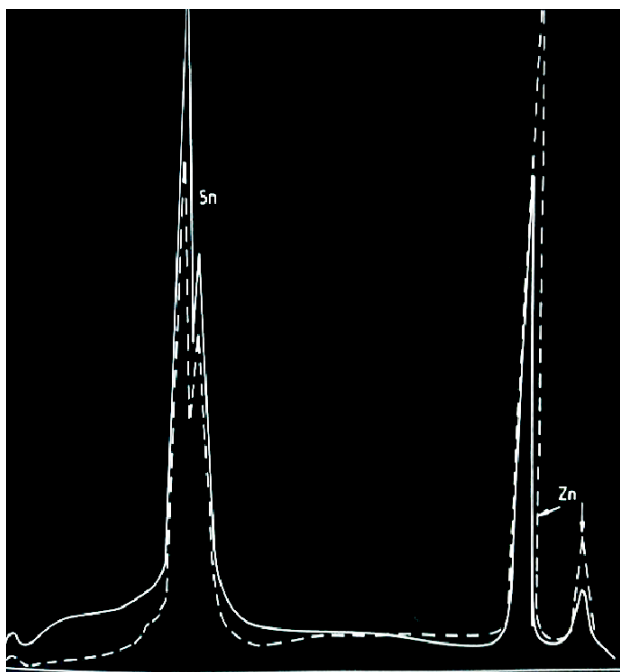
(اشعه ایکس) ساطع شده از نمونه ، مشخصه جنس نمونه بوده و با تجزیه انرژی این اشعه، میتوان به جنس ماده مورد آزمایش پی برد. این وسیله پر قدرتی برای آزمایش نمونه هائیسست که از چند عنصر تشکیل یافته اند. اسم دقیق این روش آنالیز میکرو پروب الکترونی (Electron Probe Micro Analysis EPMA) گفته میشود.

آنالیز میکرو پروب الکترونی (Electron Probe Micro Analysis EPMA)

همانطور که در بالا ذکر گردید ، وقتی یک نمونه جامد توسط الکترونهاى شتابدار و متمرکز شده بمباران میشود ، این الکترون ها انرژی کافی دارند که در فعل و انفعال بین پرتو الکترونی و سطح نمونه باعث تولید حرارت شده و در همان حال الکترون های ثانوی و اشعه ایکس مشخصه جنس نمونه نیز متصاعد میگردد. وقتی الکترونهاى مدارهای داخلی آنها تحت تاثیر قرار گرفته و از جا کنده میشوند. جای خالی این الکترون از مدارهای بالاتر پر شده و اختلاف انرژی بصورت اشعه ایکس که مشخصه جنس نمونه میباشد، ساطع میگردد. با تشخیص انرژی کوآنتائی اشعه ایکس ساطع شده، با استفاده از اطلاعات موجود ، تعیین جنس نمونه کار سختی نیست.

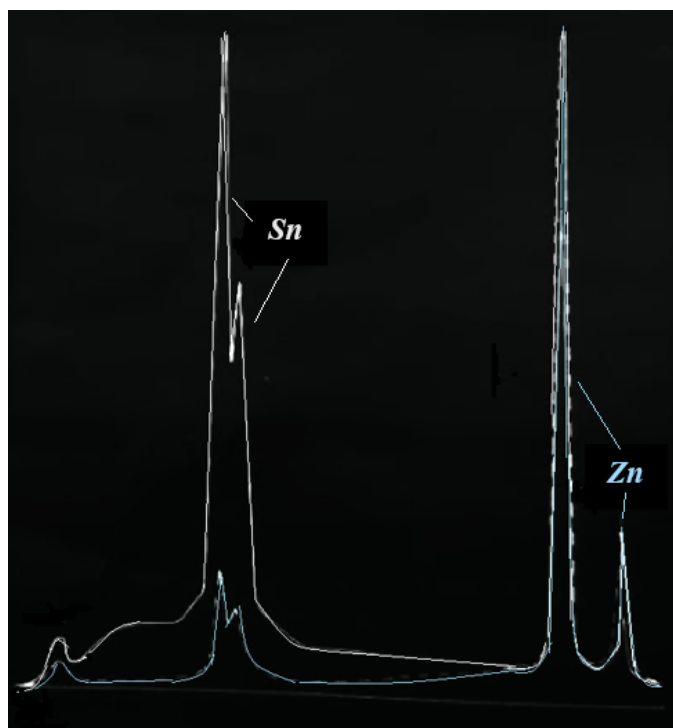
یکی از متداول ترین آنالیز میکروپروب ، تجزیه نمونه های زمین شناسی میباشد. سرامیک های اکسیدی نیز در سالهای اخیر ، بوفور با این روش ، مورد تجزیه قرار گرفته اند. روند حرارتی ایجاد چنین سرامیک ها و مکانیسم آن ، توسط این روش آشکار میشود. یکی از محاسن این روش ، استفاده از **کوئیل های روبشی x-y** برای بدست آوردن تصاویر توزیع عناصر در سطح شکست این سرامیک ها میباشد.

نمونه ای که تصاویر (SEM) آنها در صفحات ۸۲ و ۸۳ داه شده ، توسط EPMA یا EDX که از اشعه ایکس تولید شده ، آنالیز گردیده و نتیجه در زیر داده میشود:



تفاوت عمده ای در طیفهای مربوط به دانه ها (Grains) و فاصله بین آنها دیده نمیشود.

ولی در بزرگنمایی های پائین تر (ده برابر کمتر) ، در نمونه هائی که خیلی بسرعت حرارت داده شده اند، نقاطی بچشم میخورد که در تصویر زیر یک نمونه از آنها ، نشان داده شده است.

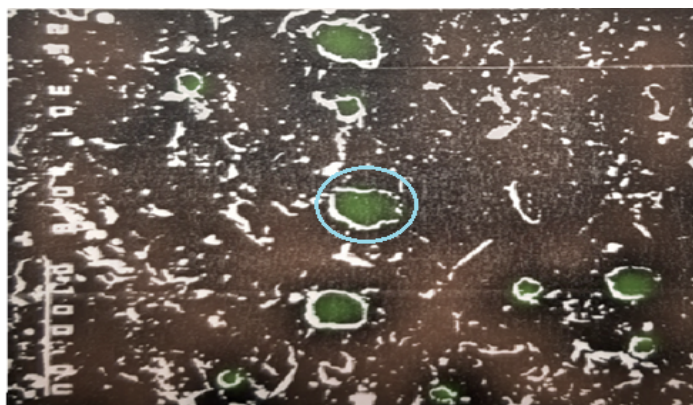


چنانکه از این طیف مشخص میشود ، چنین نفاطی از لحاظ ترکیب شیمیائی با بقیه سطح تفاوت داشته و از نظر عنصر روی بسیار غنی تر میباشد.

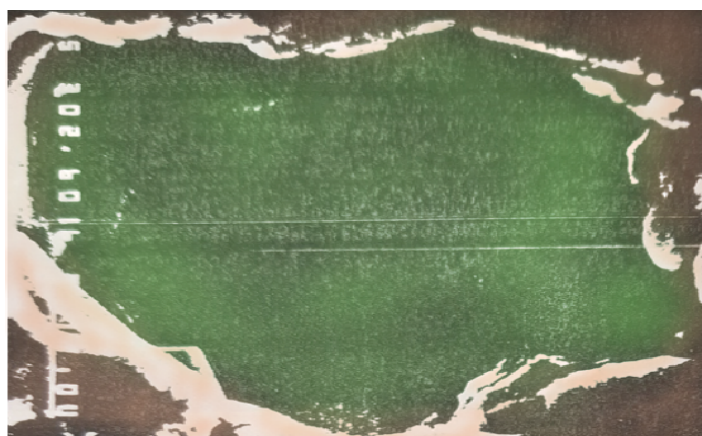
T. Hashemi et al J. Mat. Sci. Lett. 9, (1990) , 776

مؤلف در یک سلسله آزمایشات بر روی سرامیکهای اکسیدی نیکل - منگنز که برای استفاده در صنعت ترمیستور پیشنهاد شده ، به این نتیجه رسید که سطح شکست نمونه ، یکنواخت نبوده ، دارای خلل و فرج فراوان با ترکیب شیمیائی مختلف میباشد. از این جهت ، هیچ دو نمونه ای کاملاً شبیه یکدیگر نبوده و بعنوان ترمیستور کیفیت های مختلفی دارند. این یک نقطه ضعف بزرگ برای چنین سرامیکی در صنعت محسوب میشود .

شکل زیر تصویر SEM سطح شکست یک نمونه از این سرامیک را نشان میدهد.

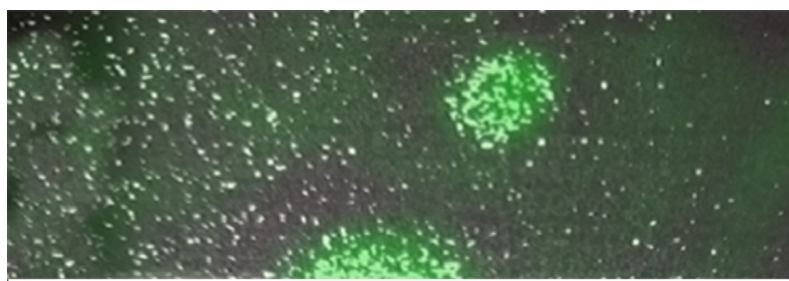


چنانکه از این تصویر سطح شکست پیداست، این سرامیک متخلخل بوده و این تخلخل‌ها بصورت غیر یکنواخت در نمونه سرامیکی پخش شده‌اند. تصویر زیر همین نمونه را در محلی که با یک دایره آبی‌رنگ مشخص شده با بزرگنمایی زیادتر، نشان میدهد.



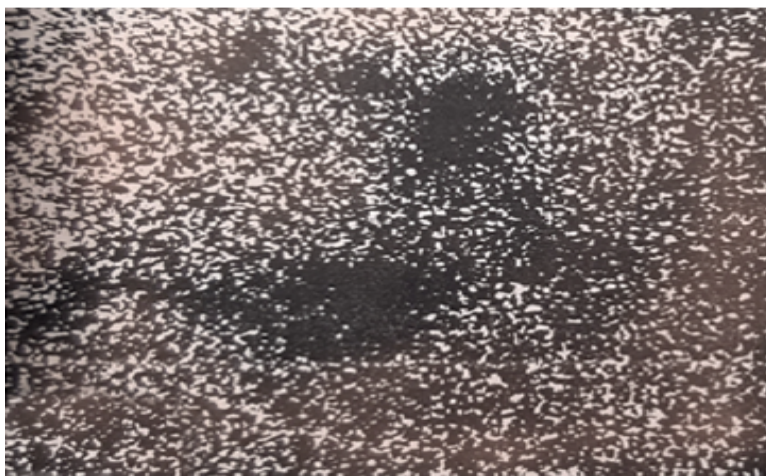
چیزی که مشخص می‌باشد اینست که سطح داخلی تخلخل با ماده‌ای پوشیده شده که طبیعت آن بر ما پوشیده است. قدرت SEM بعنوان یک میکروسکوپ با بزرگنمایی خیلی زیاد، در همین جا متوقف شده ولی خوشبختانه دستگاه‌های جدید مجهز به EPMA بوده که نه تنها امکان تجزیه عنصری نقطه‌ای را فراهم می‌کند، بلکه با استفاده از **کوئیل‌های روبشی x-y** امکان تشکیل یک تصویر معرف توزیع این عناصر را بدست میدهد.

با استفاده از آنالیز نقطه‌ای، مشخص گردید که بطور عمومی سطح شکست از دو عنصر نیکل و منگنز ساخته شده است. با دانستن این مطلب که البته انتظار آن هم میرفت، با ثابت کردن موقعیت پیک اشعه ایکس روی نیکل، با استفاده از **کوئیل‌های روبشی x-y** تصویر توزیع این عنصر را در سطح شکست بشکل زیر ایجاد میکنیم.



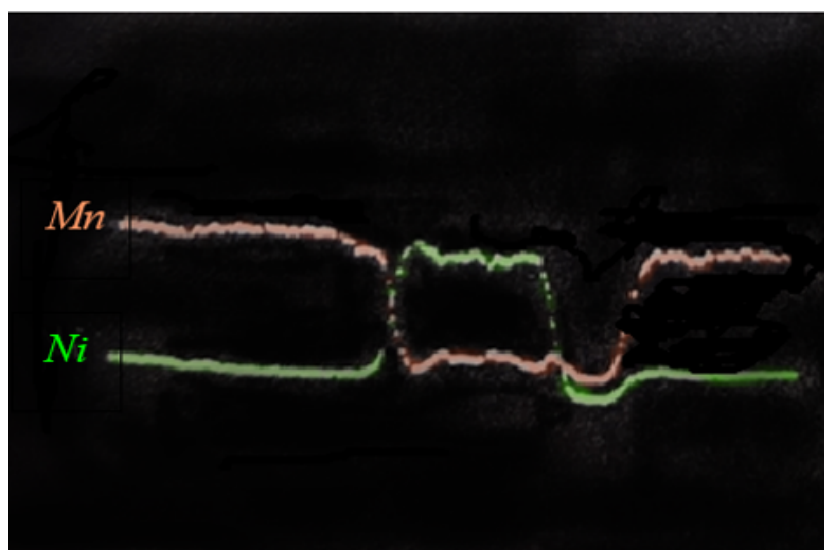
این تصویر به ما نشان می‌دهد که توزیع نیکل در سطح شکست نمونه یکنواخت نبوده و در داخل تخلخل‌ها، غلظت بیشتری دارد.

دقیقا همین آزمایش را با پیک اشعه ایکس مربوط به منگنز تکرار کرده و نتیجه زیر را بدست می‌آوریم.



این تصویر به ما نشان می‌دهد که درست در همان تخلخل‌هایی که نیکل زیادی بچشم خورد، منگنز ناچیزی وجود داشته و این یافته‌ها قبلی را تایید میکند.

با حرکت دادن نقطه برخورد اشعه الکترونی و عبور دادن آن از میان یکی از تخلخل‌ها (شکل صفحه قبل)، منحنی‌های زیر را از تغییرات شدت اشعه ایکس مربوط به هر عنصر را بدست می‌آوریم.



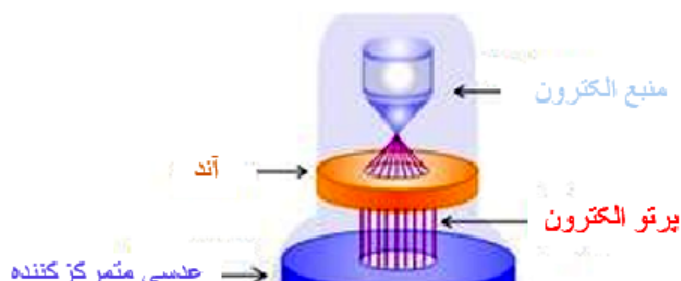
منحنی مربوط به منگنز از مقدار تقریباً ثابت و به نسبت بالایی از سمت چپ شروع شده و با رسیدن به تخلخل بناگاه افت پیدا کرده و در داخل تخلخل به حد پائین خود میرسد. پس از عبور از تخلخل بار دیگر شدت قبلی را بدست میآورد. نتیجه ای که میتوان گرفت اینست که در داخل تخلخل مقدار منگنز کمتر از اندازه متوسط آن میباشد.

تکرار این آزمایش با **نیکل** یک تصویر معکوس ایجاد مینماید. درست در همان محلی که منگنز افت پیدا کرده، نیکل یک افزایش ناگهانی نشان داده و این تا وقتی که پرتو الکترونی در داخل تخلخل حرکت میکند، به شدت خود ادامه میدهد. در خروج از تخلخل، شدت پیک نیکل افت پیدا کرده و به اندازه قبلی (شدت متوسط) خود باز میگردد.

T. Hashemi et al , Journal of Electronic Materials, Vol.16, No 2 , 1987

فصل چهاردهم : میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM)

در میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM) یک منبع تولید الکترون در بالای میکروسکپ قرار گرفته که تولید الکترون نموده که بسمت پائین حرکت کرده و در خلاء بعد از گذشتن از یک **آند** وارد یک سلسله عدسی های مختلف میگردد. از این عدسی های الکترومگنتیک برای تمرکز هر چه بیشتر این **پرتو الکترونی** استفاده شده و در انتها یک پرتو بسیار نازک با نمونه برخورد میکند

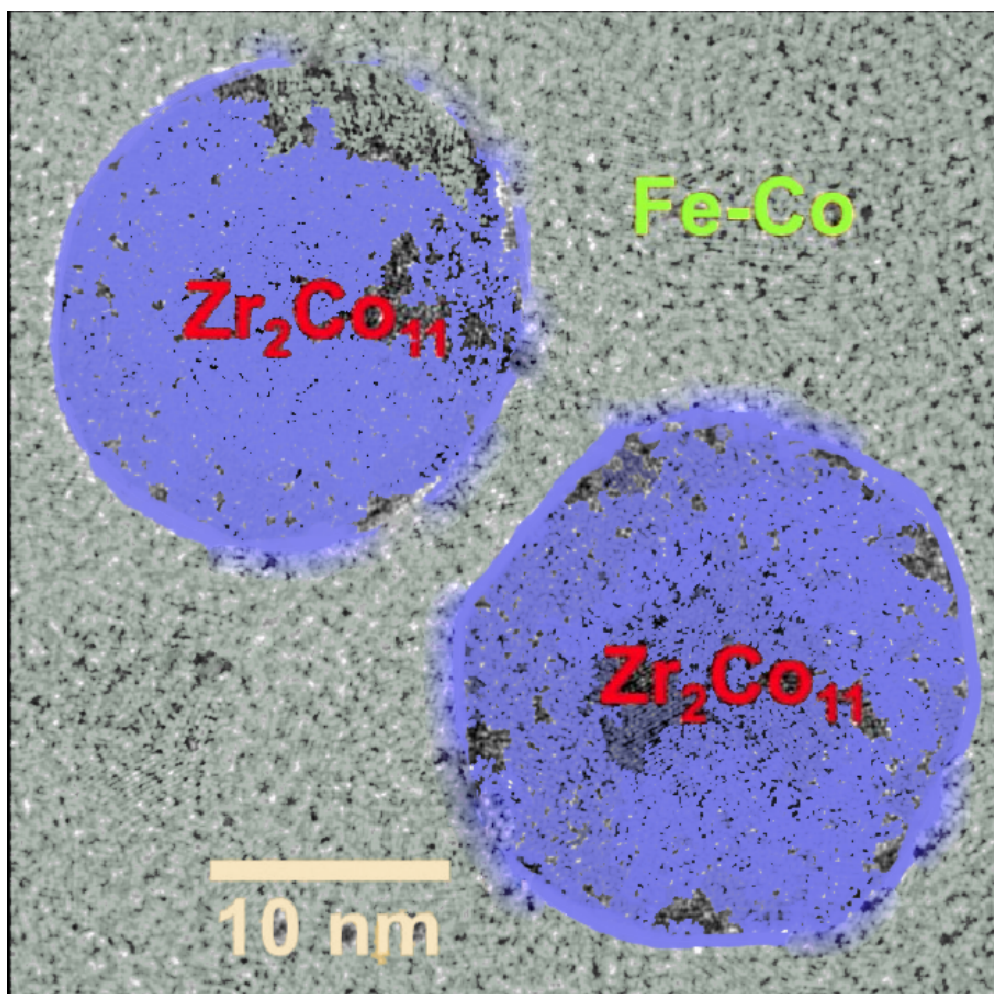


الکترون ها سپس از نمونه که بسیار نازک تهیه شده عبور کرده ، به آشکار ساز که در اینجا با صفحه فلئورسانس نشان داده شده ، میرسد. تصویر میدان روشن (bright field imaging) وابسته به پرتو الکترونی اولیه بوده که در فعل و انفعال با نمونه قسمتی از آن پخش گردیده و از بین رفته یا تضعیف میگردد. این بسته به چگالی ترکیبی نمونه و جهات تبلور آن دارد. با چرخاندن نمونه و بدست آوردن تصویر در هر چرخش، میتوان یک تصویر سه بعدی از نمونه تهیه کرد.

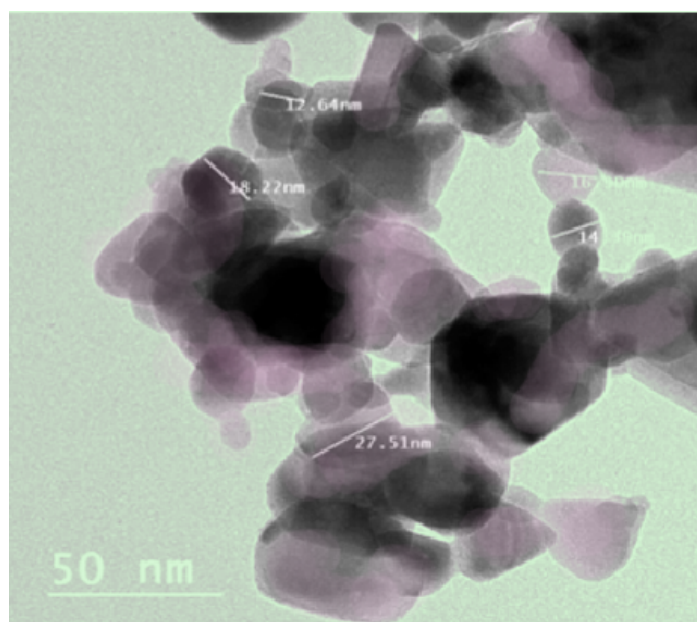
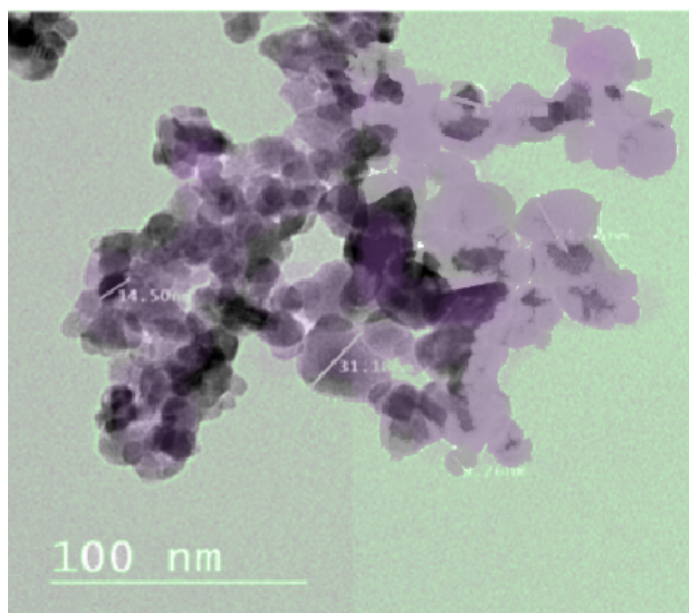
با استفاده از الکترون های متفرق شده (diffraction) ساختار بلورین نمونه های کریستالی را ایجاد نموده ، و با یکدیگر مقایسه کرد.

مشابه سیستم میکروسکپ الکترونی روبشی (TEM) ، (SEM) نیز از اشعه ایکس ایجاد شده توسط فعل و انفعال بین پرتو الکترونی و نمونه استفاده کرده و با بکار گرفتن آشکار ساز پخش کننده انرژی (energy dispersive) اشعه ایکس تولید شده ، ترکیب عنصری نمونه را مشخص نمود.

شکل زیر یک تصویر (TEM) از یک نمونه آلیاژ Zr_2Co_{11} در ماتریسی از Fe – Co با بزرگنمایی زیاد نشان داده شده که همگون نبودن نمونه را در بزرگنمایی های بسیار زیاد که از توانائی (SEM) تجاوز میکند، ثابت مینماید.



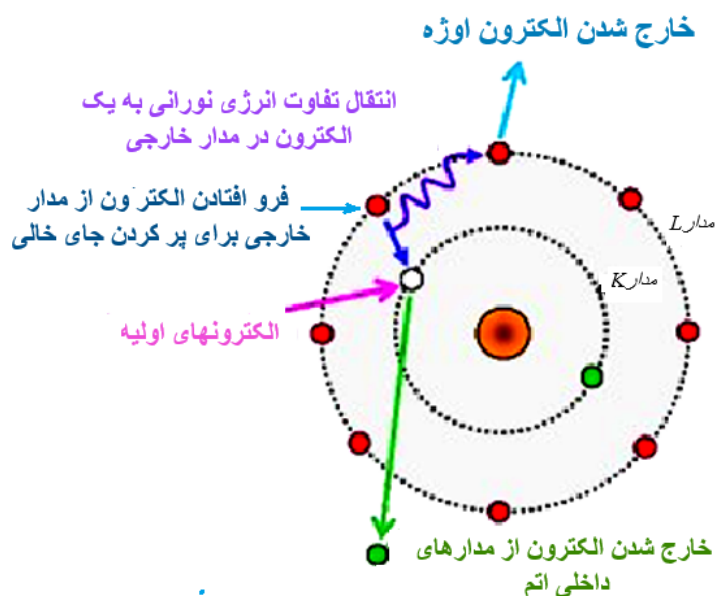
در سالهای اخیر توجه زیادی به تولید ذرات نانو فلزی از گیاهان (بخصوص گیاهی با اسم دورا) ، شده است. تصویر (TEM) ذرات نانو اکسید روی که از این طریق بدست میآید ، در اشکال زیر با بزرگنمایی های متفاوت داده شده است.



مشکل اصلی سیستم (TEM) تهیه نمونه برای استفاده در این میکروسکپ میباشد. این نمونه بایستی فوق العاده باریک بوده که اجازه عبور الکترون ها را بدهد. برخورد الکترونها با نمونه تولید حرارت میکند و نمونه در خلاء موجود در سیستم و ازدیاد درجه حرارت، بایستی مقاوم و ثابت باشد. از اینرو اغلب نمونه های بیولوژیکی را بایستی با لایه ای نازک و مقاوم اندود کرد.

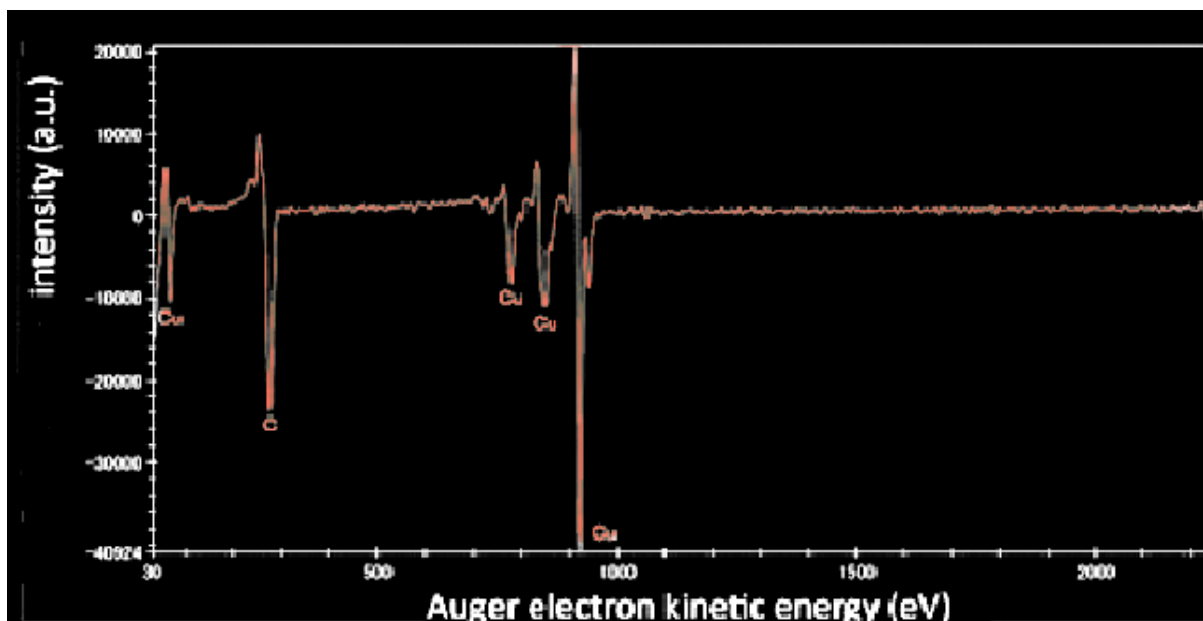
فصل پانزدهم : طیف سنجی الکترون اوژه

طیف سنجی الکترون اوژه یک روش بسیار معمول آنالیز سطوح جامدات می باشد. در این روش، نمونه توسط یک پرتو الکترونی بمباران شده چنانچه در فصول گذشته دیده شد، انواع و اقسام فعل و انفعالات صورت میگیرد. یکی از این فعل و انفعالات زمانی اتفاق میافتد که الکترونی از مدارهای داخلی نمونه، از جا کنده شده و از اتم خارج میگردد.



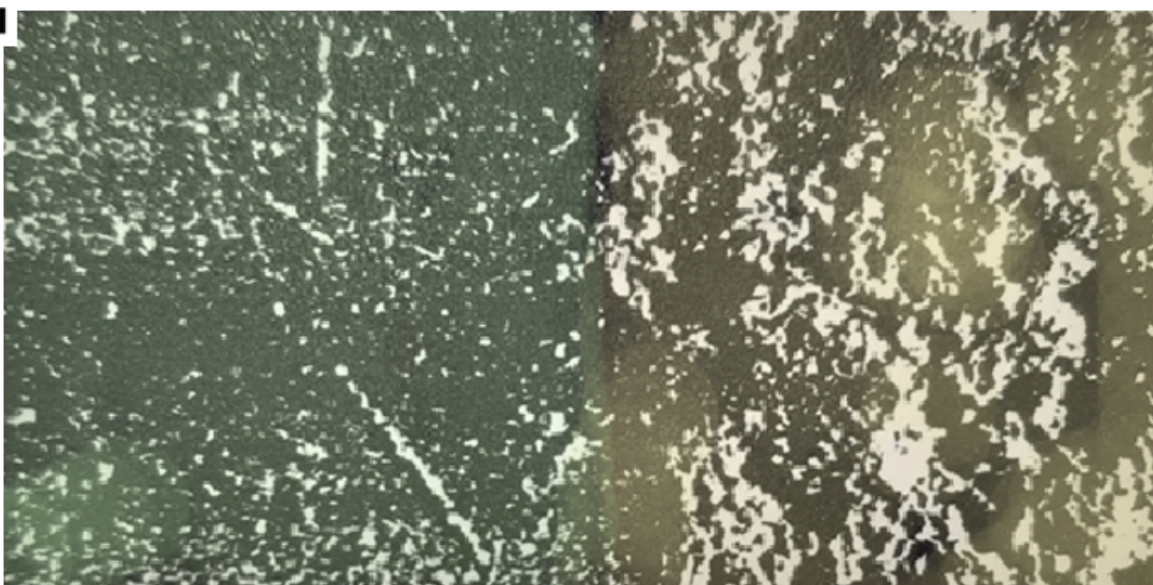
خروج الکترون از اتم باعث دگرگونی شرایط پایداری انرژی اتم شده و جای خالی این الکترون توسط فرو افتادن الکترونی از مدار خارجی میشود. تفاوت انرژی ایجاد شده، یا بصورت اشعه ایکس بوده و یا این انرژی بیک الکترون دیگر در مدار خارجی انتقال پیدا کرده، که همین خروج الکترون اوژه را در خلاء سبب میشود. اندازه گیری انرژی این الکترونها میتواند اطلاعات مفیدی در باره طبیعت عناصر موجود در سطح نمونه را بدست بدهد.

تقریباً مانند سیستم XPS انرژی اندازه گیری شده تا حدودی میتواند تحت تاثیر محیط شیمیایی که اتم در آن قرار گرفته است، بدست بدهد. بعنوان مثال انرژی لازم برای جدا کردن یک الکترون اوژه از آهن سه ظرفیتی، بیشتر از آهن فلزی میباشد. این تفاوت شیمیایی (chemical shift) کاملاً مشابه XPS نبوده و در اغلب موارد، قابل صرف نظر کردن میباشد. در این مورد در صفحات آینده، بطور مفصل بحث خواهد شد.

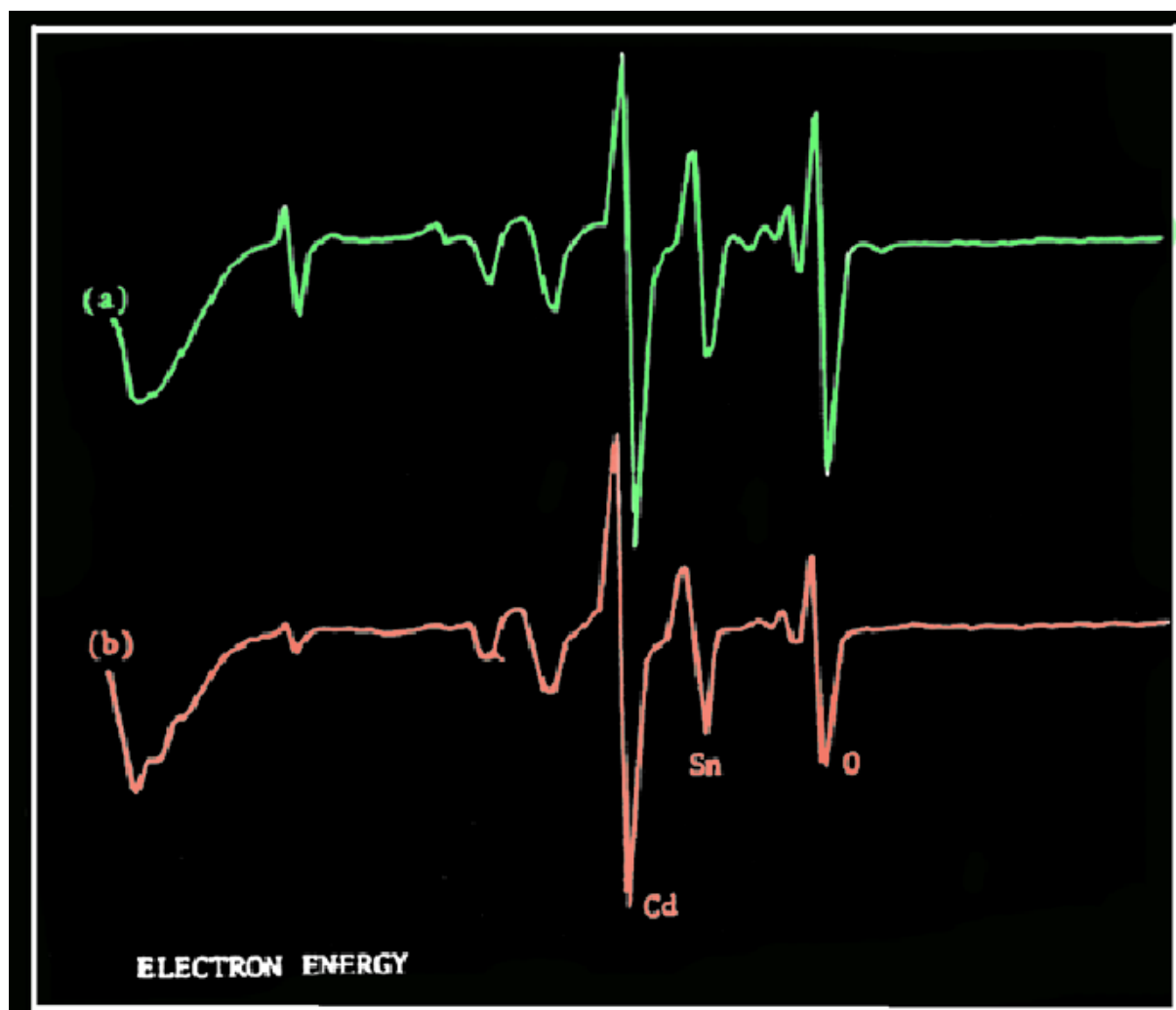


تصویر بالا یک طیف اوژه از یک نمونه مس بوده که در مجاورت هوا، کربن بخود جذب کرده است.

یکی از موارد استعمال سرامیک های اکسیدی، برای اولین بار توسط مؤلف، کاربرد آنها در روش های الکتروشیمیایی نظیر باطری های قابل شارژ، پیشنهاد شده است. شکل زیر تصویر (SEM) یک الکترودی که از سرامیک اکسیدی استانات کادمیوم (Cd_2SnO_4) تشکیل شده، نیمی از آن (سمت راست) در محلول اسیدی تحت تاثیر پتانسیل های کاتدی و آندی قرار گرفته در حالیکه نیم دیگر (در سمت چپ در همان حال با هوا در تماس بوده است).



این طیف های الکترون اوژه نشان دهنده اینست که وارد شدن به الکتروولیت تحت تاثیر پتانسیل های کاتدی و آندی تاثیر قابل ملاحظه ای روی ترکیب شیمیائی الکتروود نداشته و این ثابت میکند که سرامیک اکسیدی استانات کادمیوم ماده ای مقاوم و پایدار میباشد. این یک خاصیت مهم و استثنائی این ماده برای کاربردهای این سرامیک در باتریهای قابل شارژ میباشد.



T. Hashemi et al, High Tech Ceramics, Elsevier Science Publishers, 1987

چنانچه در قبل به آن اشاره شد، فرآیند خروج الکترون اوژه از اتم توسط پرتو قدرتمند الکترونی، از سقوط الکترونیهای مدارهای بالاتر به پائین تر و انتقال مابه التفاوت انرژی دو مدار، به الکترون اوژه میباشد. (صفحه ۹۳). به این ترتیب، اندازه گیری انرژی الکترون اوژه بیشتر برای تعیین ترکیب عنصری نمونه بکار برده شده و بر عکس سیستم XPS که موقعیت پیک ها نشان دهنده محیط شیمیائی اتم مورد مطالعه میباشد، پیک های اوژه که توسط پرتو الکترونی اولیه قوی ایجاد شده اند، از خود تغییر محل شیمیایی (Chemical Shift) نشان نمیدهند.

استثنا در این مورد وقتی پیش میآید که بعوض پرتو الکترونی قدرتمند، از پرتو ایکس که بمراتب از پرتو الکترونی ضعیفتر است، استفاده کنیم. این همان پرتوی است که در طیف سنجی XPS از آن استفاده میشود. البته سؤالی که در اینجا پیش میآید اینست که چرا از خود XPS برای آنالیز استفاده نکنیم.

Chemical Shift که بزرگترین امتیاز XPS بر طیف سنجی اوژه هست، در تمام موارد نتیجه دلخواه بدست نمیدهد. بعنوان مثال در فلزات مس و روی پیک های مربوط به فلز و اکسید آن خیلی نزدیک بیکدیگر بوده و کار تفکیک آنها مشکل میباشد.

در اینجا طیف سنجی اوژه بکمک XPS آمده و توسط Chemical Shift کاملاً مناسبی که از خود نشان میدهد، کار شناسائی این فلزات را از اکسید آنها بسهولت انجام میدهد. البته نبایستی فراموش کرد که این نوع بررسی اوژه احتیاج به بکار بردن اشعه ایکس دارد.

شکل زیر مثال خوبی از این روش برای تشخیص فلز، از اکسید و سایر ترکیبات آن میباشد.

چنانکه در فصول قبل ذکر گردید باز دارنده های خوردگی (inhibitors) وسیله کم خرج و مطمئنی برای جلوگیری از خوردگی فلزات در محیط های خورنده میباشد. بنزو تری آزول و مشتقات آن بازدارنده های خوبی محسوب شده ولی به مکانیسم جلوگیری از خوردگی توسط این بازدارنده ها، کمتر توجه شده است.

مؤلف در تحقیق گسترده این مشکل، به این نتیجه رسید که وجود یک لایه اکسید مس یک ظرفیتی در سطح فلز، برای تشکیل یک لایه مقاوم، امری حیاتی بشمار میرود. از این جهت بررسی وجود این لایه در سطح فلز اهمیت خاص داشته که متاسفانه XPS با تمام امتیازات برجسته ای که دارد، در این مورد وسیله مفیدی نیست.

در همین حال مؤلف به این نتیجه رسید که استفاده از سیستم اوژه که از اشعه ایکس استفاده میکند، این مشکل را برای فلز مس، روی و آلیاژ های آنها، حل مینماید.

تصویر زیر نمونه ای از فلز روی را نشان میدهد که تحت شرایط مختلفی قرار گرفته و طیف های اوژه که توسط اشعه ایکس ایجاد شده (X- AES X-ray Induced Auger Electron Spectroscopy) با یکدیگر مقایسه گردیده است:

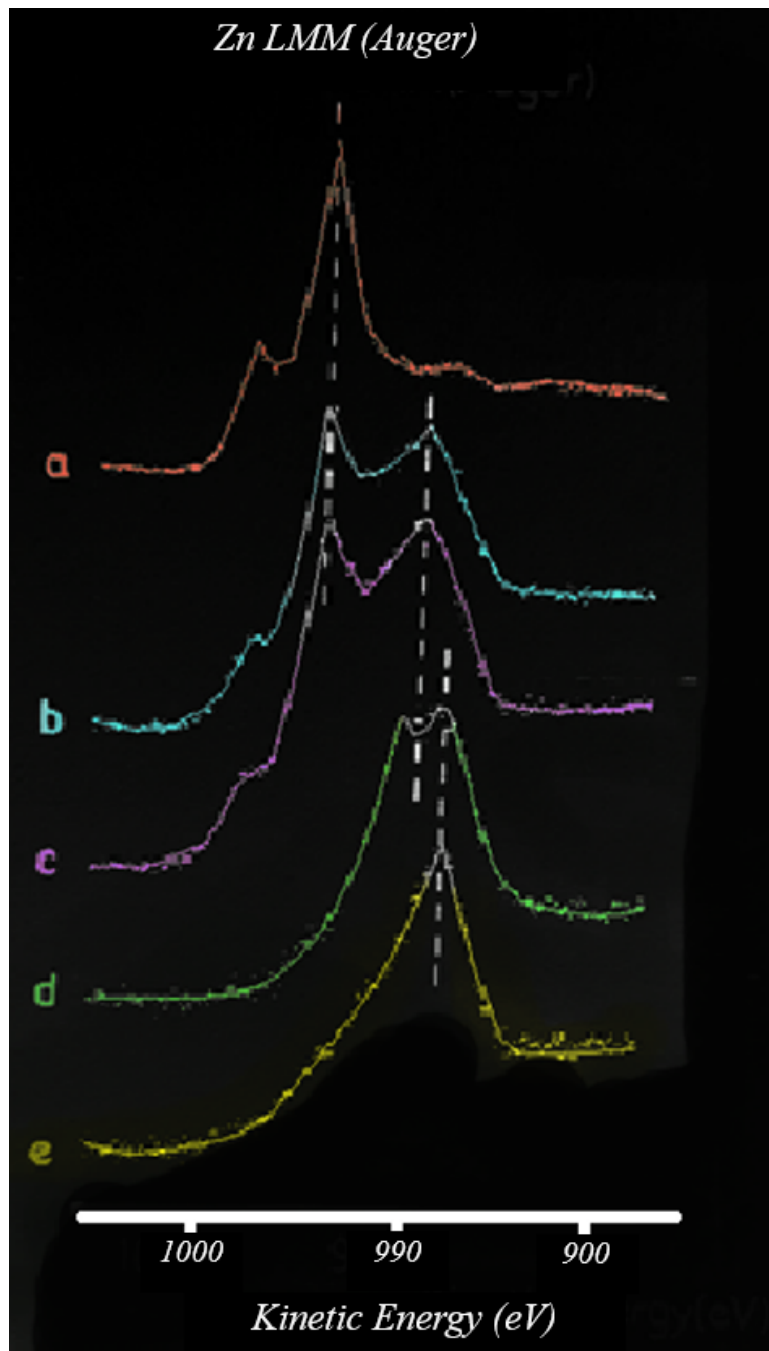
(a) یک نمونه تمیز از فلز روی بوده که صیقل شده و در داخل اسپکترومتر با یونهای شتابدار آرگون بطور کامل تمیز شده است.

(b) همین نمونه را نشان میدهد که به مدت ده دقیقه در معرض هوا قرار گرفته است.

(c) همین نمونه که برای مدت نیم ساعت در معرض هوا بوده است.

(d) این نمونه در محلول بنزو تری آزول به مدت سی ثانیه قرار گرفته است.

(e) یک نمونه مشابه به مدت پنج دقیقه در محلول بالا قرار داده شده است.

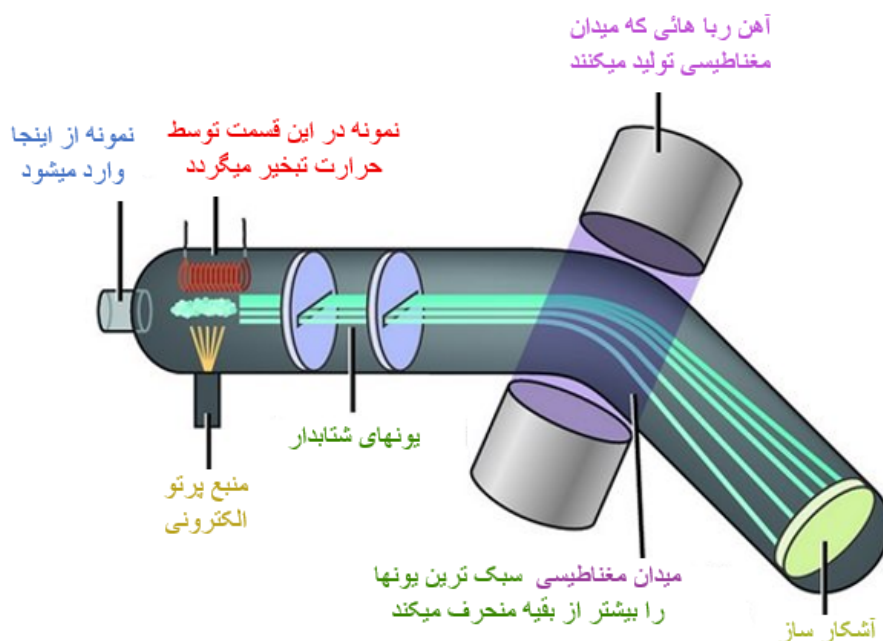


(T. Hashemi, et al, Spectrochimica Acta, 43 B No 6.7 783-787 (1988

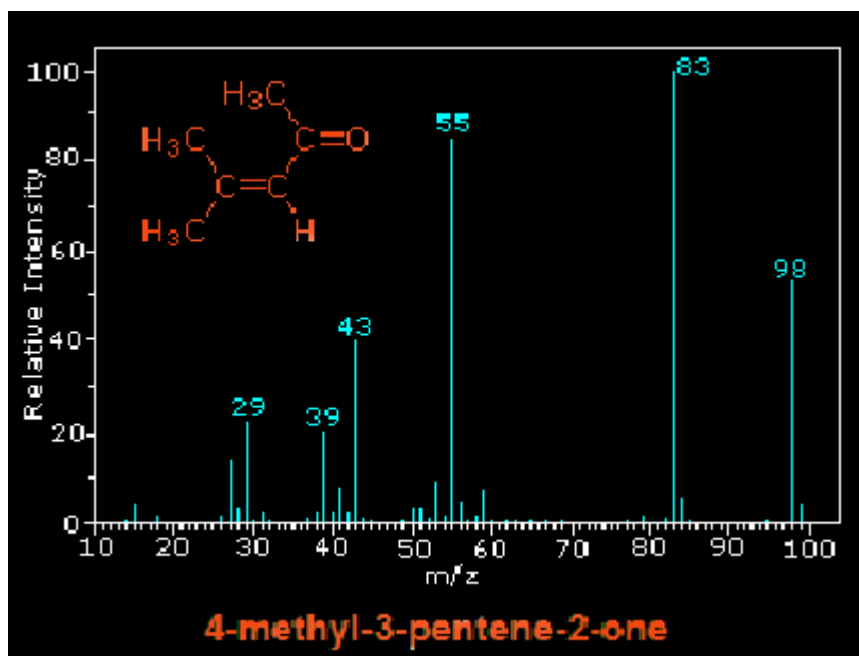
فصل شانزدهم : اسپکتروسکپی جرمی

اسپکتروسکپی جرمی یک روش آنالیز مواد شیمیائی بوده که در آن یون های گازی در یک میدان الکتریکی یا مغناطیسی بر حسب نسبت جرم به بار الکتریکی آنها، از یکدیگر جدا میشوند. یک اسپکترومتر جرمی از پنج قسمت اصلی تشکیل یافته است:

- ۱- یک سیستم خلاء نسبتاً بالا ،
- ۲- یک سیستم نگاهداری و حرکت در جهات مختلف ،
- ۳- یک منبع تولید یون هائی که برای ایجاد یونهای ثانوی که مشخصه جنس نمونه میباشد، مورد استفاده قرار میگیرد ،
- ۴- یک سیستم آنالیز کننده که در آن یک پرتو یونی میتواند به اجزاء مشکله خود تجزیه شود،
- ۵- یک آشکار کننده که یونهای جدا شده میتواند رویت شده و شمارش گردد.



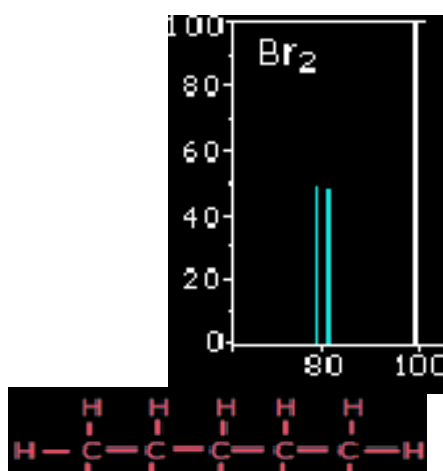
سیستم آنالیز کننده در این دستگاه ها اغلب بر اساس ' زمان - پرواز ' (TOF) (time-of-flight) بوده که در چنین سیستمی ، یونهای که در قسمت اول تولید میگردند ، بعد از شتابدار شدن، وارد سیستم آنالیز کننده که تحت خلاء قرار دارد ، وارد شده و در آنجا بخاطر وجود میدان مغناطیسی از یکدیگر بر حسب وزن و بار الکتریکی جدا شده ، و دستگاه نتیجه ای بصورت زیر ارائه میکند:

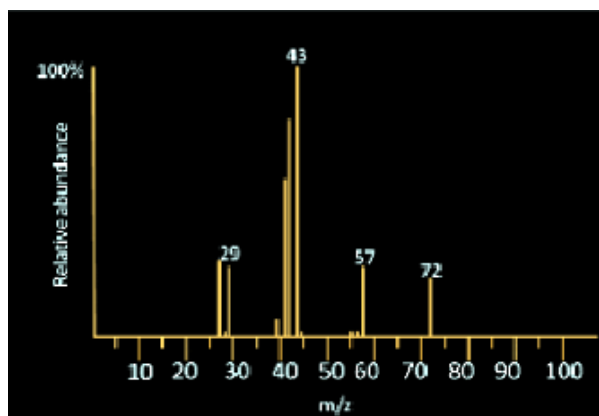


در این مثال یک ملکول بزرگ آلی تحت تاثیر پرتو یونی یا الکترونی ، به قطعات کوچکتر تقسیم شده ، وزن ملکولی این قطعات در بالای هر پیک ذکر شده که البته سنگین ترین آنها ملکول آلی تقسیم نشده میباشد. ارتفاع پیک ها نشان دهنده مقدار هر ملکول در نمونه میباشد.

از آنجائیکه اسپکترومتر جرمی یونهای با جرم نزدیک را بخوبی تشخیص میدهد ، این روش بسادگی ایزوتوپ های یک عنصر را هم تشخیص داده و نسبت کمی آنها را هم مشخص مینماید. بعنوان مثال وزن اتمی عنصر کلر ۳۵.۴۵۳ بوده که برای کسانیکه به طبیعت شیمیائی این عنصر آشنائی ندارند، تولید سردرگمی میکند. کلر در حقیقت از دو ایزوتوپ تشکیل شده که کلر با وزن ۳۵ ، ۷۵.۷۷ درصد و کلر با وزن ۳۷ ، ۲۳.۲۴ درصد این عنصر را در طبیعت نشان میدهد.

بهمین قیاس وزن اتمی عنصر برم ۷۹.۹۰۴ بوده که که ایزوتوپ برم ۷۸ ، ۵۰.۵ درصد و ایزوتوپ برم ۸۱ ، ۴۹.۵ درصد میباشد.



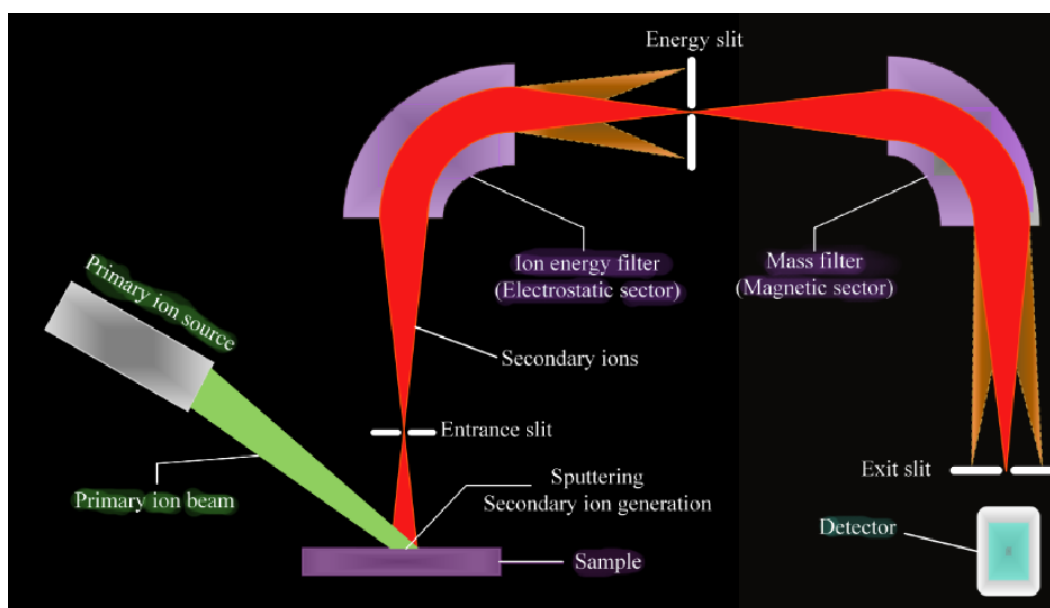


طیف جرمی یک ملکول بزرگ آلی نظیر پنتن که فرمول گسترده آن در بالا داده شده است ، طبعاً پس از شکسته شدن به قطعات کوچکتر ، میتواند کاملاً پیچیده شده و بدون استفاده از کامپیوتر ، مشکل بتوان که صرفاً از این طریق ، فرمول شیمیائی یک ملکول آلی بزرگ را پیدا کرد.

فصل هفدهم : طیف سنجی جرمی یونهای ثانویه

طیف سنجی جرمی یونهای ثانویه (Secondary ions mass spectrometry SIMS) یک روش بالنسبه جدیدتر بوده که در آن سطح نمونه جامد توسط یونهای شتابدار بمباران شده و یونهای ثانویه آزاد شده از سطح ، تجزیه و شناخته میشوند. اولین دستگاه SIMS در دهه شصت ساخته شده که با آن سنگهایی را که از کره ماه آورده شده بود، تجزیه کنند. از آن تاریخ بعد این سیستم بطور مداوم تکامل یافته تا حالا که جزو یکی از وسائل اساسی شناخت مواد محسوب میگردد.

دستگاه SIMS چنانکه از تصویر پائین بر میآید، در اولین مرحله احتیاج به ایجاد پرتوی از یونهای اولیه دارد. چندین راه برای ایجاد یونهای اولیه وجود دارد که یونهای اکسیژن منفی (O^-) ، سزیوم مثبت (^{+}Cs) و گالیوم مثبت (^{+}Ga) جزو این گروه میباشدند.

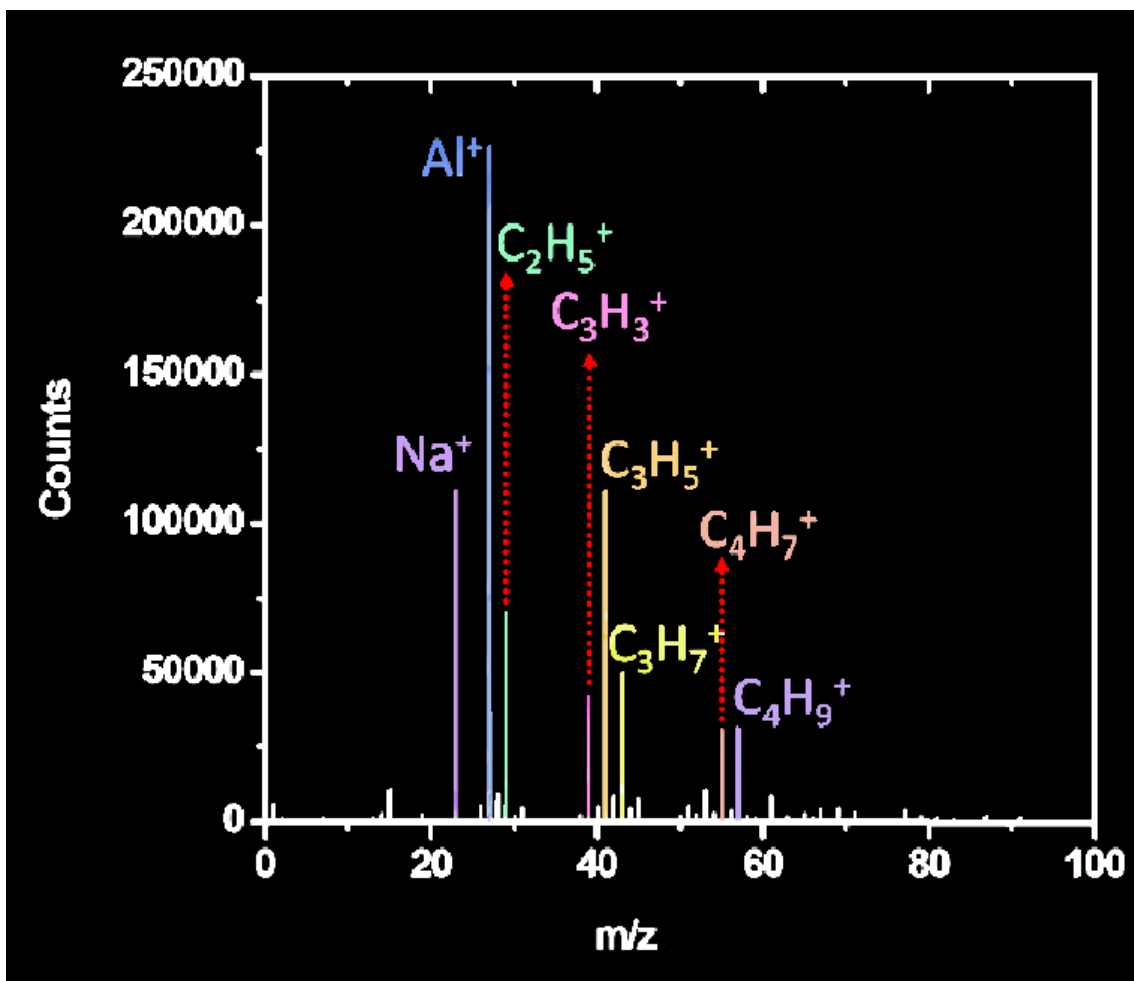


برخورد پرتو قدرتمند یونهای اولیه با سطح نمونه ، ایجاد پدیده اسپاترینگ کرده ، باعث ایجاد پرتوی از یونهای ثانویه که از سطح نمونه سرچشمه میگیرند ، میشود.

این پرتو بعد از عبور از یک دریچه (دیافراگم) وارد اولین مرحله آنالیز که فیلتر الکترواستاتیک باشد، گردیده و در آنها پرتو انتخاب شده ، از یک دریچه دیگر وارد فیلتر مغناطیسی میشود.

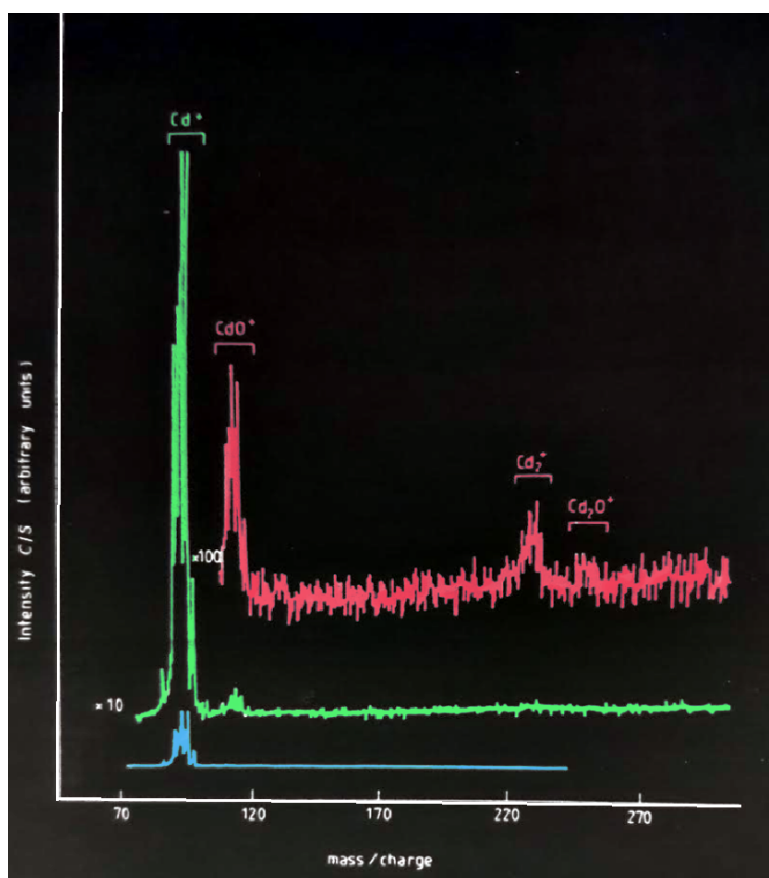
یونهای ثانویه در این مرحله نیز برحسب وزن و بار الکتریکی خود، از هم جدا شده، از آخرین دریچه عبور کرده و وارد آشکار ساز میگردند.

در اینجا بایستی متذکر شد که قطبیت (مثبت یا منفی بودن) یونهای ثانویه ارتباطی با مثبت یا منفی بودن بار الکتریکی یونهای اولیه، ندارد. یک ولتاژ بالا بین نمونه یون ها وجود دارد که به جدا کردن یونهای اولیه از ثانویه کمک میکند. در طول آزمایش این ولتاژ بایستی ثابت باقی بماند.



تصویر بالا یک طیف ساده شده SIMS را برای یک نمونه Si/SiO₂/Al₂O₃ که جهت تهیه نانوتیوب کربن که در صنایع الکترونیک کاربرد دارد، داده شده است. این یک طیف یونهای مثبت بوده و نشان میدهد که یونهای مثبت آلومینیم، قسمت اعظم یونهای ثانویه را تشکیل میدهد.

در یک سلسله آزمایشات که برای مشخص کردن روند ایجاد استانات کادمیم توسط مؤلف صورت گرفته ، مواد اولیه شامل اکسید کامیوم و اکسید قلع ، با استفاده از سیستم های XPS و SIMS مورد مطالعه قرار گرفته است. محصول تجارتي که در کمپانی های تولید کننده مواد شیمیائی برای فروش عرضه میشود، اغلب بعنوان یک ماده شیمیائی خالص بدست مصرف کننده میرسد. در مورد CdO ، ما وجود کربنات کادمیوم در نمونه تجارتي ، تایید کردیم. علاوه بر کربنات کادمیم ، وجود CdO_2 و CdO_3 نیز تایید توسط XPS تایید گردید. وجود Cd_2O هم با استفاده از SIMS مشخص گردید. تصویر زیر یک طیف SIMS را برای محصول اولیه نشان میدهد. در طیف آبرنگ چیزی از وجود یونهای بغير از Cd^+ بچشم نمیخورد. ولی اگر این طیف را از نقطه نظر شدت ، ده برابر کنیم (طیف سبز رنگ) ، آثار وجود یونهای دیگر هم ظاهر میشود. افزایش صد برابر (طیف قرمز رنگ) مشخصا وجود یونهای CdO^+ ، Cd_2^+ و Cd_2O^+ را تایید مینماید.



T, Hashemi et al , Journal of Materials Science 18 (1983) 3679