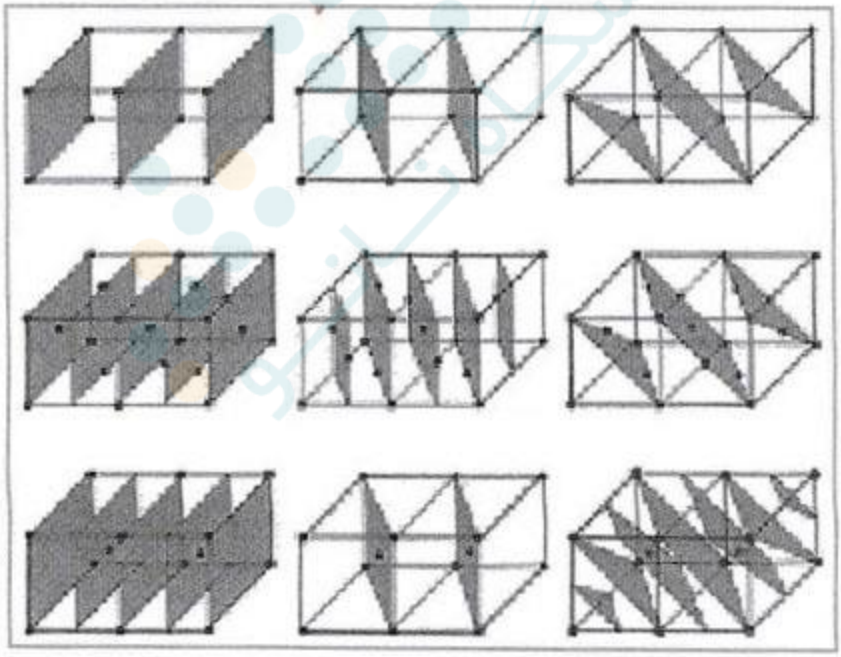
انواع ساختارهای بلوری

مقدمه:

در سال ۱۹۱۲ میلادی امکان مطالعه ساختمان داخلی بلورها در مقیاس اتمی با کاربرد پرتو ایکس فراهم شد. در بلورها، اتم‌ها (به‌طور کلی ذرات تشکیل‌دهنده) به‌صورت کاملاً منظم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. اگر یک ساختار سه بعدی را در نظر بگیرید، این اتم‌ها روی صفحاتی هستند و فاصله صفحات از یکدیگر نیز ثابت است که در شکل ۱ نشان داده شده است. پراکندگی پرتو ایکس بلورها نیز این صفحات منظم اتمی را نشان داد. امروزه با استفاده از پرتو ایکس، اندازه‌گیری فاصله‌های بین صفحه‌های بلوری با دقت کمتر از آنگستروم امکان‌پذیر است.

هنگامی که پرتو ایکس به نمونه بلوری با صفحات اتمی منظم برخورد می‌کند، بخشی از آن مانند نور در برخورد با سطح اجسام، بازتاب می‌شود. با توجه به انرژی بالا، بخشی از آن داخل نمونه نفوذ می‌کند و در داخل نمونه با صفحات اتمی برخورد می‌کند و از آن‌جا بازتاب می‌شود. بنابراین دو دسته پرتو ایکس پس از برخورد به نمونه از آن خارج می‌شوند: بخشی از روی سطح و بخشی از داخل نمونه. طبق قانون برهم‌نهی امواج، این دو موج با هم تداخل می‌کنند و این تداخل ممکن است سازنده یا مخرب باشد.



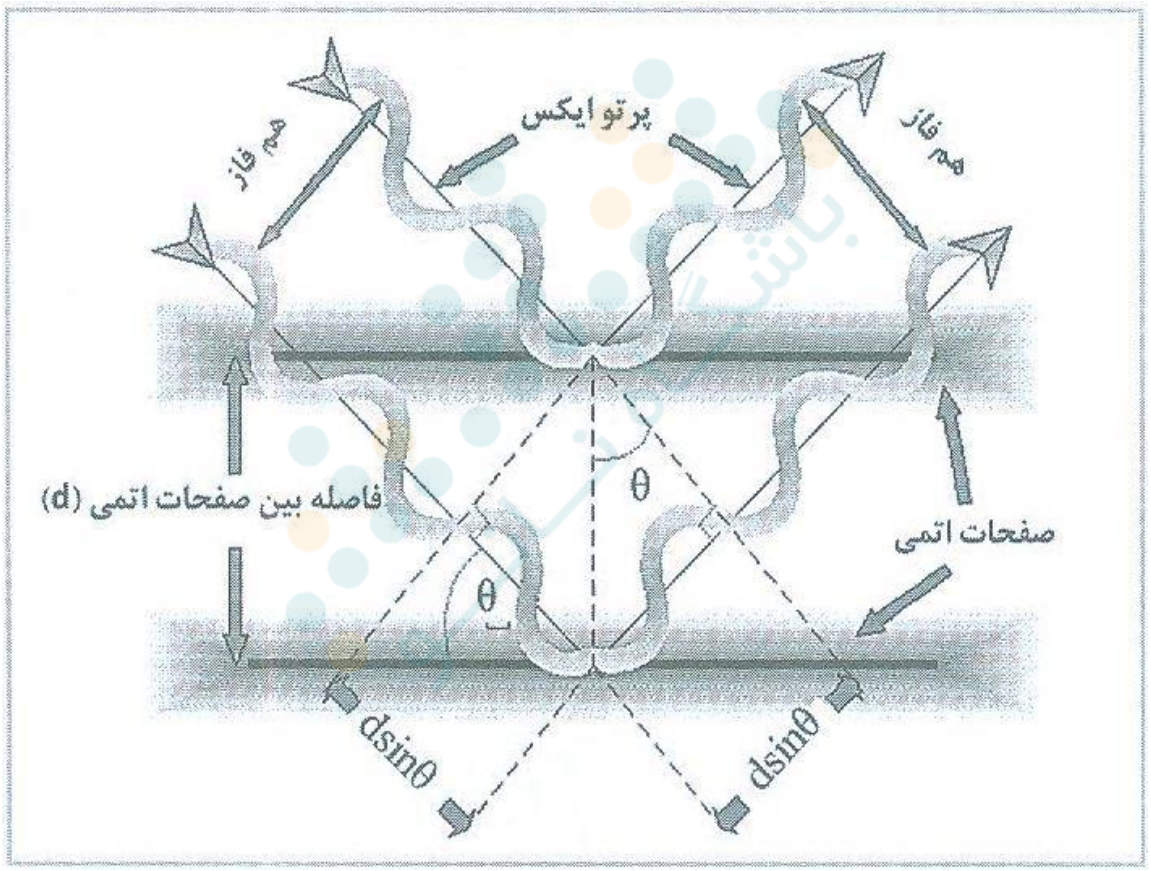
شکل ۱. صفحات اتمی در شبکه‌های بلوری

زاویه پرتو فرودی که در شکل ۲ با θ نشان داده شده است، مهم‌ترین عامل در تعیین تداخل سازنده و مخرب است. در شکل ۲ مسافتی که این دو دسته پرتو طی می‌کنند تا از نمونه خارج شوند، نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل هم مشخص است

اختلاف مسیر بین این دو دسته پرتو ۲ $d\sin\theta$است که d فاصله بین صفحات اتمی است. طبق فیزیک امواج، شرط تداخل سازنده این است که اختلاف مسیر طی شده برابر با مضرب صحیحی از طول موج، $n\lambda$باشد. به این رابطه، رابطه براگ گفته می‌شود و مبنای شناسایی مشخصات بلورها با استفاده از پرتو ایکس است.

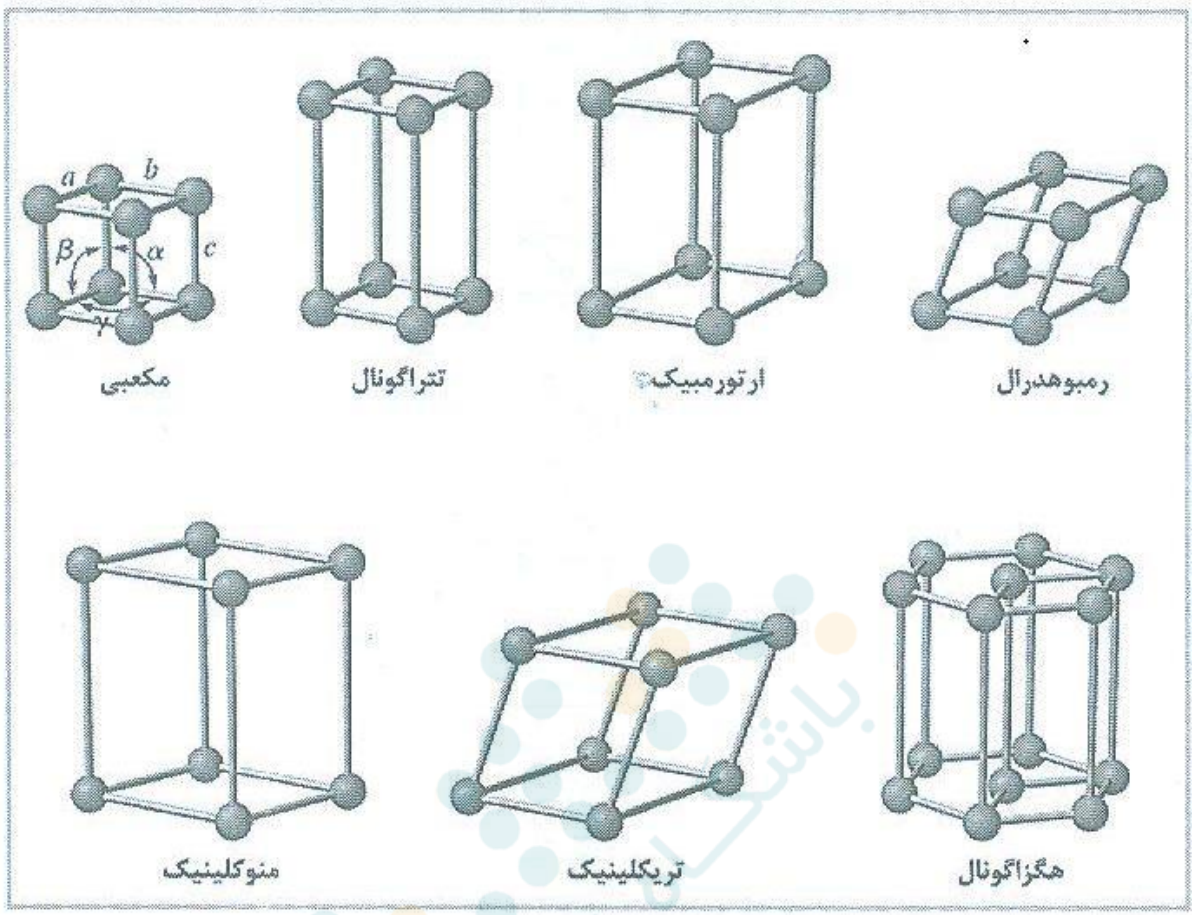
$$n\lambda=2d\sin\theta$$

nعددی صحیح و λ طول موج پرتو ایکس تابیده شده است. زاویه فرودی θ قابل تنظیم است، با توجه به مشخص بودن طول موج پرتو ایکسλ ، به‌راحتی فاصله بین صفحات اتمی به دست می‌آید.



شکل ۲. بازتاب پرتو ایکس بر اثر برخورد با صفحات موازی بلوری

این مطالعات آشکار ساخته است که همه بلورها را می‌توان فقط به هفت ساختار پایه (شکل هندسی) طبقه‌بندی کرد (شکل ۳) که با جایگذاری اتم‌ها در این هفت ساختار پایه، می‌توان به چهارده شبکه دست یافت که به شبکه‌های چهارده‌گانه براوه معروفند.



شکل ۳. هفت ساختار پایه تبلور مواد

۱-شبکه‌های چهارده‌گانه براوه

شخصی به نام براوه (Bravais) در سال ۱۸۴۸ میلادی اثبات کرد که از حرکت یا انتقال یک نقطه به‌طور پیاپی در سه بعد، در صورتی‌که دو شرط زیر برقرار باشد، فقط چهارده شکل فضایی ممکن است ساخته شود :

شکل‌های به‌وجود آمده در کنار هم که ناشی از تکرار منظم نقطه‌ها هستند، باید همه یک شکل باشند. برای مثال، مکعب در کنار مکعب مستطیل نباشد.

فضای خالی بین این شکل‌ها باقی نماند. برای مثال اگر در سطح، شکل‌های هندسی پنج ضلعی منظم را در کنار هم قرار دهیم، هیچ‌گاه سطح را به‌طور کامل نمی‌پوشاند و بین پنج‌ضلعی‌ها شکل‌های دیگر باقی خواهند ماند. بدین ترتیب در گروه‌بندی ساده بلورها، شکلی که پنج‌ضلعی منظم در آن دیده می‌شود، وجود ندارد.

این چهارده شکل فضایی که در شکل ۴ به نمایش در آمده‌اند، به شبکه‌های براوه معروفند. اختلاف این شکل‌ها با یکدیگر در زاویه‌ها (α، β، Υ) ، و طول (a،b، c) است.

شبکه براوه	مشخصات	ساده	مرکزدار	قاعده مرکزدار	سطوح مرکزدار
تریکلینیک	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq$ ۹۰°				
منوکلینیک	$a \neq b \neq c$ $\gamma \neq \alpha = \beta =$ ۹۰°				
ارتورمبیک	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma =$ ۹۰°				
تتراگونال	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma =$ ۹۰°				
رمبوهدرال	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq$ ۹۰°				
مکعبی	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma =$ ۹۰°				
هگزاگونال	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta =$ ۹۰° $\gamma =$ ۱۲۰°				

شکل ۴. چهارده ساختار شبکه براوه

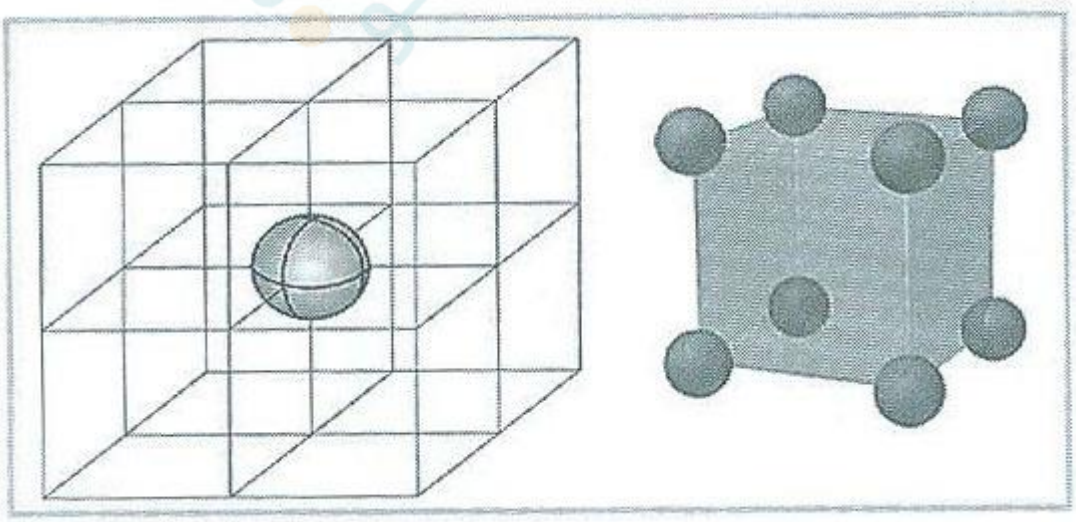
در تعدادی از این چهارده شکل، نه تنها در گوشه‌ها بلکه در مرکز و مرکز سطوح و قاعده‌ها نیز نقاطی دیده می‌شود. آن شکل‌هایی که تنها در گوشه‌ها دارای نقطه هستند به بلورهای ساده (Simple) موسومند. گروه دوم شکل‌های مرکزدار (Body centered) بوده که از قرارگرفتن یک نقطه در مرکز شکل ساده تعریف می‌شوند. گروه سوم شکل‌های با قاعده‌های مرکزدار (Base centered) هستند و گروه چهارم شکل‌های با سطوح مرکزدار (Face centered) هستند که در تمام مراکز سطوح جانبی شکل ساده، یک نقطه قرار گرفته است .

منظور از نقطه در شکل‌های بالا مکان قرار گرفتن اجزاء در بلورها، از قبیل اتم‌ها، مولکول‌ها، یون‌ها و غیره است که نظم و ترتیب بیان شده در بالا را به‌وجود می‌آورند.

سه شبکه مهم که بیشتر ساختارهای بلوری در این شبکه‌ها متبلور می‌شوند، مکعبی مرکزدار، مکعبی سطوح مرکزدار و هگزاگونال هستند. شبکه مکعبی ساده نیز برای درک بیشتر موضوع مورد بررسی قرار می‌گیرد. شبکه بلوری عناصر خالصی چون کروم، باریم، وانادیم، نیوبیم و تانتالم، مکعبی مرکزدار و شبکه بلوری عناصری مانند طلا، نقره، مس، پلاتین، آلومینیوم و سرب، مکعبی سطوح مرکزدار است. همچنین عناصری مانند تیتانیم، منیزیم، روی، زیرکونیوم، کبالت و غیره نیز به صورت هگزاگونال متبلور می‌شوند. در ادامه نحوه محاسبه پارامترهای مورد نیاز برای شناخت شبکه‌های بلوری برای این چهار شبکه مورد بررسی قرار می‌گیرند.

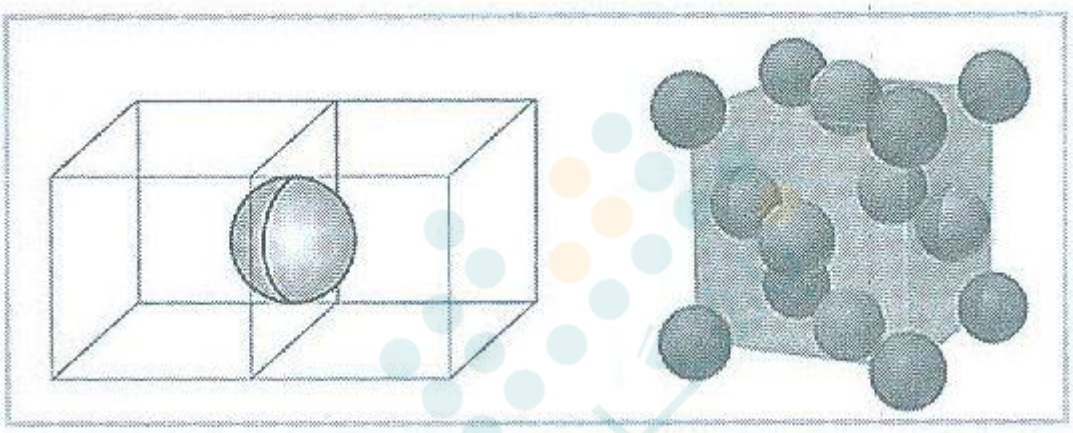
۲- تعداد اتم‌های سازنده یک واحد شبکه

سلول واحد مکعبی ساده را در نظر بگیرید. ملاحظه می‌کنید که در هر کدام از ۸ گوشه ساختار ۱ اتم وجود دارد. با توجه به امتداد این واحدها در سه جهت فضا، هیچ کدام از اتم‌ها متعلق به یک سلول واحد نیست و بین ۸ سلول واحد همسایه مشترک است. پس اگر اتم را بین ۸ سلول واحد تقسیم کنیم تنها ۸/۱ آن به یک سلول واحد تعلق دارد و بقیه در ساختن ۷ مکعب همسایه که در این نقطه مشترکند، دخالت دارند (شکل ۵). برای بهتر روشن شدن این موضوع و همان‌طور که در شکل ۵ هم نشان داده شده است، با رسم سه صفحه عمود بر هم از مبدأ یک کره، حجم آن به ۸ قسمت مساوی تقسیم می‌شود. پس برای واحد شبکه مکعبی ساده که ۸ اتم در ۸ گوشه دارد، تعداد کل اتم‌های تشکیل‌دهنده یک سلول واحد ۸×۸/۱= ۱ است. تعداد اتم‌های سازنده یک شبکه را با بیانی دیگر می‌توان چنین توضیح داد که اگر در یک شبکه ساده مراکز اتم‌ها را به هم متصل کنیم، تعداد اتم‌هایی که در داخل این شکل قرار می‌گیرند، تعداد اتم‌های سازنده آن شبکه خواهند بود.



شکل ۵. شبکه مکعبی ساده (سمت راست) و سهم یک اتم متعلق به یک سلول واحد (سمت چپ)

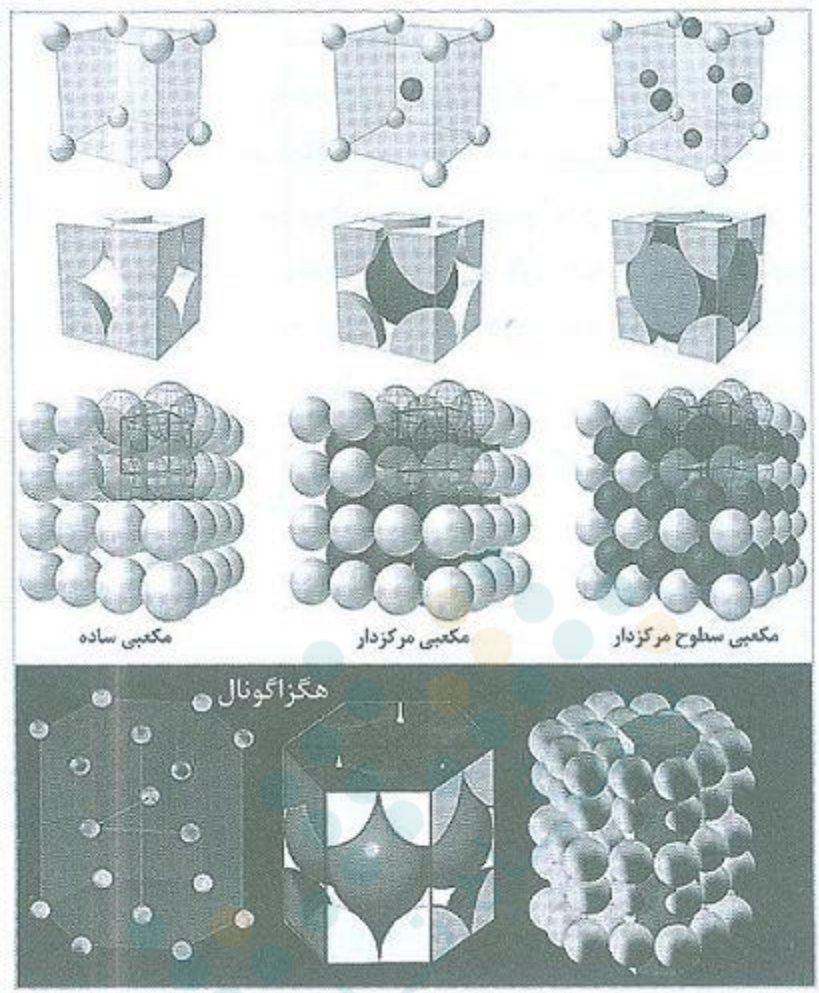
در خصوص سلول واحد مکعبی مرکزدار، به‌دلیل اینکه اتم مرکز کاملاً درون واحد شبکه قرار می‌گیرد، به‌طور کامل متعلق به یک واحد شبکه است. پس تعداد اتم‌های سازنده این شبکه که از جمع اتم‌های گوشه و اتم مرکز شکل می‌گیرد، ۲ اتم است. برای یافتن تعداد اتم‌های سازنده یک واحد مکعبی سطوح مرکزدار علاوه بر ۸ اتم گوشه، ۶ اتم در سطوح این شبکه قرار گرفته‌اند. با توجه به شکل ۶ می‌توان دریافت که ۲/۱ هر کدام از اتم‌های روی سطوح این شبکه‌ها متعلق به یک واحد شبکه است. پس می‌توان دریافت سهم یک واحد مکعبی سطوح مرکزدار از ۶ اتم، ۶× (۱/۲) = ۳ است که با در نظر گرفتن ۱ اتم از اتم‌های گوشه، در مجموع ۴ اتم در واحد مکعبی سطوح مرکزدار وجود دارد.



شکل ۶. شبکه مکعبی سطح مرکزدار (سمت راست) و سهم یک اتم متعلق به یک سلول واحد (سمت چپ)

در مورد سلول واحد هگزاگونال، ۱۲ اتمی که در گوشه سلول واحد وجود دارد با ۶ سلول در تماس هستند، پس ۱/۶ هر اتم متعلق به یک سلول است. ۲ اتم موجود در قاعده‌های سلول بین دو سلول مشترک هستند، پس ۱/۲ هر اتم متعلق به یک سلول است و ۳ اتمی که در مرکز شش وجهی قرار دارند به‌طور کامل متعلق به یک سلول هستند .

پس تعداد کل اتم‌های یک سلول واحد هگزاگونال برابر است با (۱۲×۱/۶)+(۲×۱/۲)+۳ = ۶
در شکل ۷، نمای سه‌بعدی سهم اتم‌ها در شبکه‌های واحد مکعبی نشان داده شده است. با دیدن این شکل، مفهوم محاسبات انجام شده واضح‌تر می‌شود .



شکل ۷. نمایش سه بعدی سهم اتم‌ها در شبکه‌های واحد مکعبی و هگزاگونال

۳- ضریب چیدن اتمی

ضریب چیدن اتمی (Atomic Packing Factor) حاصل تقسیم حجم اتم‌های متعلق به یک سلول واحد بر حجم کل سلول واحد است.

ضریب چیدن اتمی = (حجم اتم‌ها)/(حجم واحد شبکه) = ((حجم یک اتم×تعداد))/(طول ضلع)^3

با فرض این که اتم‌ها به شکل کره باشند، صورت کسر که به‌سادگی محاسبه می‌شود، فقط کافی است که حجم یکی از کره‌ها را داشته باشیم؛ سپس در تعداد اتم‌ها که در قسمت قبل محاسبه شد، ضرب می‌شود. در مورد یافتن حجم سلول واحد، ابتدا سلول واحد را به‌صورت اتم‌های متراکم در نظر می‌گیریم، سپس طول ضلعی که در آن اتم‌ها بر هم مماس هستند برطبق شعاع اتمی محاسبه می‌شود. در ادامه، نحوه محاسبه ضریب چیدن اتمی برای شبکه‌های مکعبی هگزاگونال بررسی می‌شود.

۳-۱- محاسبه ضریب چیدن اتمی برای شبکه مکعبی ساده

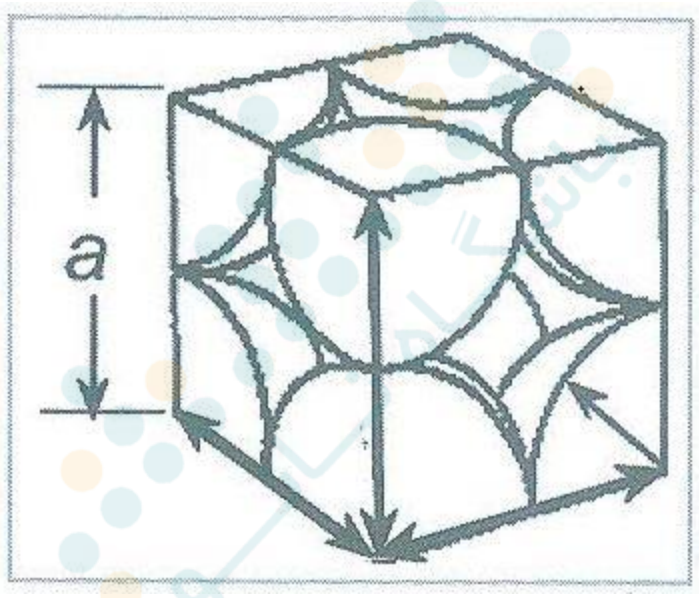
با توجه به شکل ۸ با متراکم کردن شبکه مکعبی ساده ملاحظه می‌شود که طول ضلع مکعب دو برابر شعاع اتم‌های سازنده آن است. از طرفی تعداد اتم‌های شبکه مکعبی ساده برابر ۱ است. پس ضریب چیدن اتمی برای این شبکه به صورت زیر محاسبه می‌شود.

طول ضلع مکعب = a

شعاع اتم= R

$$a = 2R$$

ضریب چیدن اتمی $= \pi * R^3 * (4/3)/(2R)^3 = 0.52$



شکل ۸. شبکه مکعبی ساده

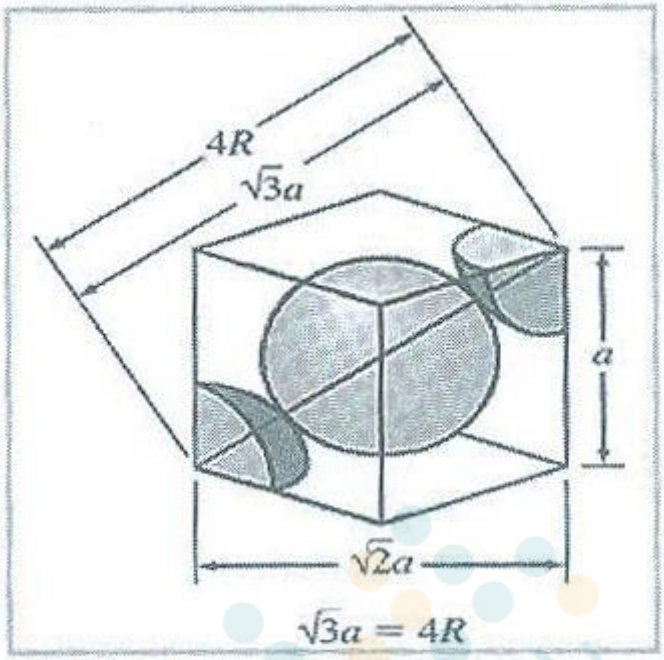
۳-۲- محاسبه ضریب چیدن اتمی برای شبکه مکعبی مرکزدار

از قبل می‌دانستیم تعداد اتم‌های شبکه مکعبی مرکزدار ۲ است. با توجه به شکل ۹ ملاحظه می‌شود که در امتداد قطر مکعب، اتم‌ها با هم مماس هستند و این تنها امتدادی است در مکعب مرکزدار که مماس بودن اتم‌ها اتفاق می‌افتد و در امتداد ضلع‌های مکعب اتم‌ها از هم فاصله دارند. بنابراین:

$$a\sqrt{3}=4R$$

با قراردادن مقدار a از رابطه بالا، مقدار ضریب چیدن اتمی به دست می‌آید.

ضریب چیدن اتمی $= (4/3\pi * R^3)/(4R/\sqrt{3})^3 = 0.68$



شکل ۹. شبکه مکعبی مرکزدار

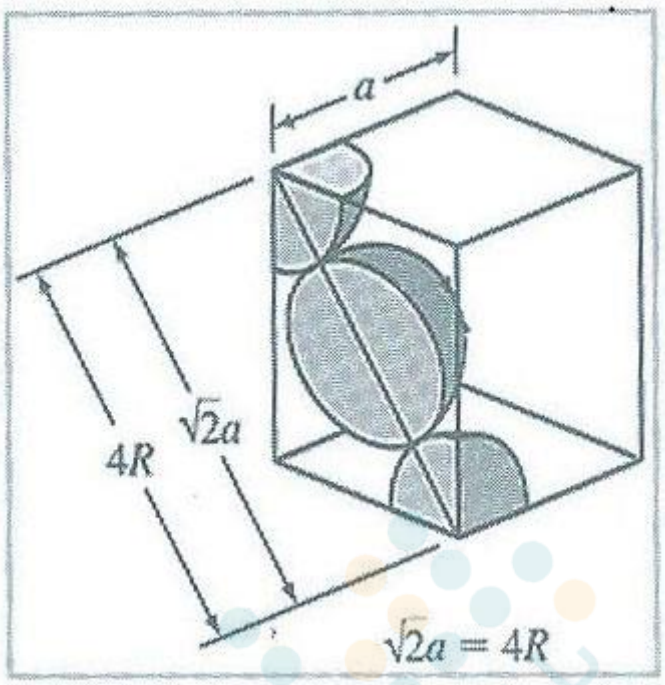
۳-۳- محاسبه ضریب چیدن اتمی برای شبکه مکعبی سطوح مرکزدار

با توجه به شکل ۱۰ ملاحظه می‌شود که در امتداد قطر وجوه مکعب، اتم‌ها کاملاً پیوسته هستند، پس می‌توان قطر یک وجه مکعب را چهار برابر شعاع اتمی دانست و از طرفی در هر واحد شبکه مکعبی سطوح مرکزدار ۴ اتم وجود دارد. بنابراین

$$a\sqrt{2}=4R$$

با قراردادن مقدار a از رابطه بالا مقدار ضریب چیدن اتمی به دست می‌آید.

ضریب چیدن اتم‌ها= $(4R/\sqrt{2})/(4*4/3*\pi*R^3)^3 = 0.74$



شکل ۱۰. شبکه مکعبی سطوح مرکزدار

۳-۴- محاسبه ضریب چیدن اتمی برای شبکه هگزاگونال

در مورد سلول‌های واحد هگزاگونال (شکل ۱۱) نسبت ارتفاع (c) به ضلع سلول واحد برابر با ۱٫۶۳ قابل محاسبه است. حجم سلول واحد هگزاگونال با محاسبه سطح سلول واحد در ارتفاع آن مطابق روابط زیر قابل محاسبه است:

$$a = 2R$$

$$\text{ارتفاع} = C/R=1.63 \rightarrow 1.63\times 2R$$

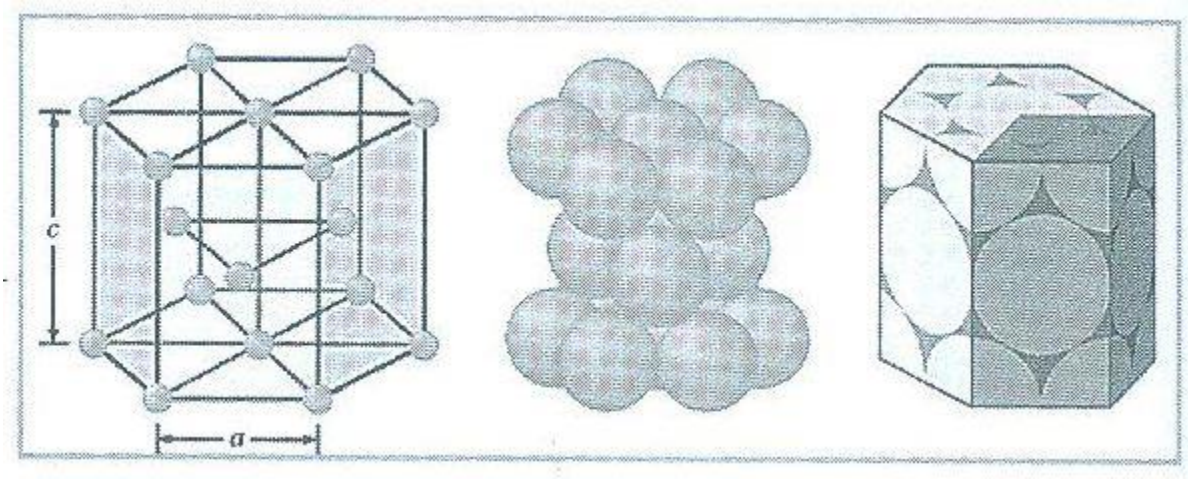
$$\text{سطح قاعده} = \text{سطح یک مثلث (نصف قاعده} \times \text{ارتفاع)} \times 6 = (r\times R\sqrt{3})\times 6$$

$$\text{حجم شش وجهی} = \text{سطح قاعده} \times \text{ارتفاع} = ((r\times R\sqrt{3})\times 6)\times(1.63\times R^2)$$

$$\text{حجم اتم‌ها} = \text{حجم یک اتم} \times \text{تعداد} = \pi r^3\times 6$$

با توجه به محاسبات بالا، ضریب چیدن اتمی به‌صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{ضریب چیدن اتمی } 0/74 = (4R/\sqrt{3})/(4*\pi*R^3)^3$$



شکل ۱۱. شبکه هگزاگونال

منابـــع و مراجـــع

کتاب آشنایی با علوم و فناوری نانو ۱