

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



پراش اشعه X

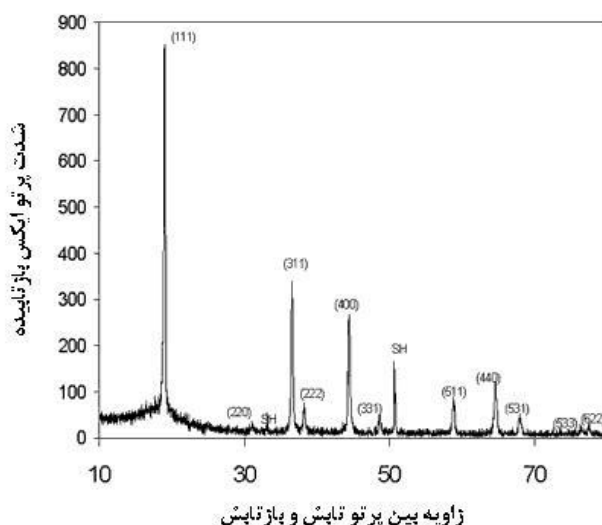
- محمدحسن حقیقی فرد - کارشناسی - فیزیک - دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
- فهیمه بهزادی - دکتری تخصصی - فیزیک - دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

اصول و اجزاء در پراش اشعه X

XRD یا همان پراش اشعه ایکس (X-Ray Diffraction) تکنیکی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات کریستال‌ها می‌باشد. در این روش از پراش اشعه ایکس توسط نمونه جهت بررسی ویژگی‌های نمونه استفاده می‌شود. XRD برای تعیین عموم کمیات ساختار کریستالی از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستال‌ها، تعیین اندازه کریستال‌ها، جهت گیری تک کریستال، استرس، تنش، عیوب شبکه و غیره، قابل استفاده می‌باشد در این مقاله ابتدا با اساس کار XRD و سپس با اجزا XRD آشنا خواهیم شد.

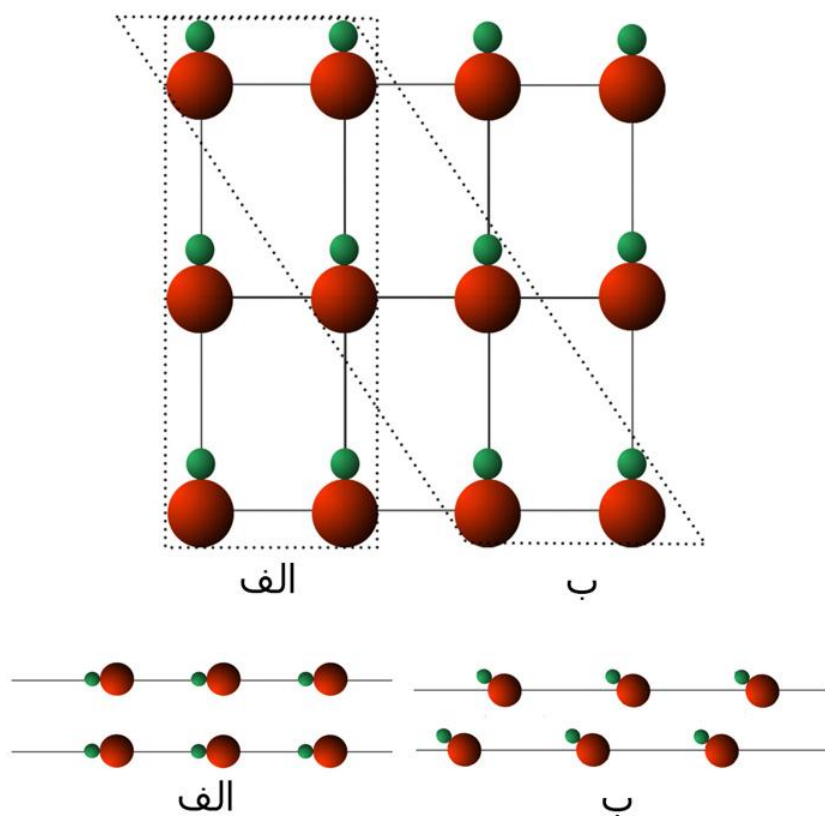
مقدمه

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



شکل ۱- نمونه اطلاعات ثبت شده از پراش یک نمونه در روش پودری

شکل ۱ نمودار شدت اشعه ایکس بازتابیده از یک نمونه را بصورت تابعی از زاویه نشان می‌دهد. توضیح این امر مربوط به خاصیت موجی اشعه ایکس و آرایش تناوبی کریستال می‌باشد. در شکل دیده می‌شود که برای یک نمونه‌ی کریستالی قله‌های متعددی در زوایای متفاوت و با شدت‌های متفاوت وجود دارد. هر کدام از این قله‌ها مربوط به صفحه‌ای خاص از نمونه می‌باشد. همانطور که در ادامه توضیح داده خواهد شد زاویه‌ی هر قله وابسته به فاصله بین صفحه و شدت قله مربوط به آرایش اتم‌ها در صفحات می‌باشد. شکل دو بعدی زیر تفاوت دو صفحه‌ی خاص از یک کریستال را در فاصله بین صفحه‌ای و آرایش اتم‌ها در هر صفحه را نشان می‌دهد. دو صفحه‌ی الف و ب از نمونه بریده شده و به صورت افقی نمایش داده شده‌اند.



شکل ۲- فاصله صفحه‌ای متفاوت و آرایش مختلف اتم‌ها در دو صفحه از یک کریستال

برهمکنش اشعه ایکس و اتم‌ها

برخورد اشعه ایکس به یک اتم یا مولکول، باعث تحریک و نوسان الکترون‌های اتم یا مولکول می‌شود. همانطور که می‌دانیم ذرات باردار شتابدار، از خود موج الکترومغناطیسی ساطع می‌کنند. بنا براین، این نوسان‌ها خود باعث تابش امواج جدیدی خواهند شد. اگر فرکانس نور بازتابیده با فرکانس نور ابتدایی یکی باشد، این پدیده را پراکندگی رایلی (Rayleigh scattering) می‌نامند.

از دیدگاه کوانتومی امواج الکترومغناطیسی از فوتون تشکیل شده‌اند. انرژی فوتون مرتبط موج الکترومغناطیسی طبق رابطه

$$E = h\nu \quad (۱)$$

به فرکانس وابسته می‌باشد. فرکانس موج و ثابت پلانک می‌باشد. با توجه به اینکه فرکانس نور در پراکندگی رایلی تغییر نمی‌کند، طبق رابطه ۱ انرژی تک فوتون‌ها نیز تغییر نمی‌کنند. اساس کار XRD، پراکندگی رایلی از صفحات کریستال می‌باشد.

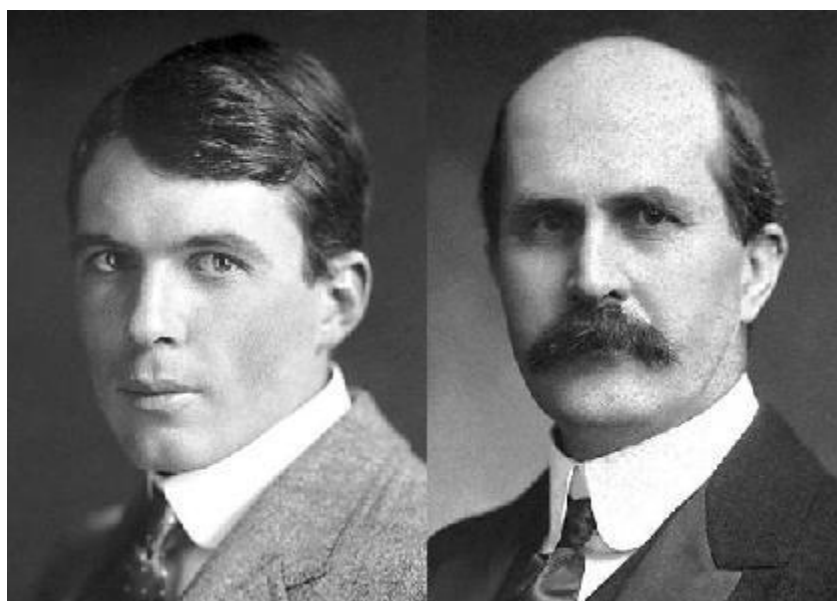
علاوه بر پراکندگی رایلی، اتم‌ها تابش فلورسانس نیز دارند. در تابش فلورسانس، اتم فوتون را جذب می‌کند و فوتونی با فرکانس پایین‌تر (طول موج بلند تر) ساطع می‌کند. گرچه در پراش اشعه ایکس تابش فلورسانس نیز وجود دارد و حاوی اطلاعاتی از نمونه می‌باشد، توسط فیلترهای اپتیکی حذف می‌شود. در واقع تابش فلورسانس اساس تکنیک XRF است.

اصول XRD

اطلاعات بدست آمده از پراش یک کریستال شامل زاویه‌ی قله‌ی ماکسیمم، شدت نسبی ماکسیمم‌ها و همچنین پهنای هر قله می‌باشد. این اطلاعات اساس XRD را تشکیل می‌دهند و با استفاده از همین اطلاعات کاربردهای زیادی برای XRD وجود دارد. در ادامه این اطلاعات را بررسی می‌کنیم.

قانون براگ

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



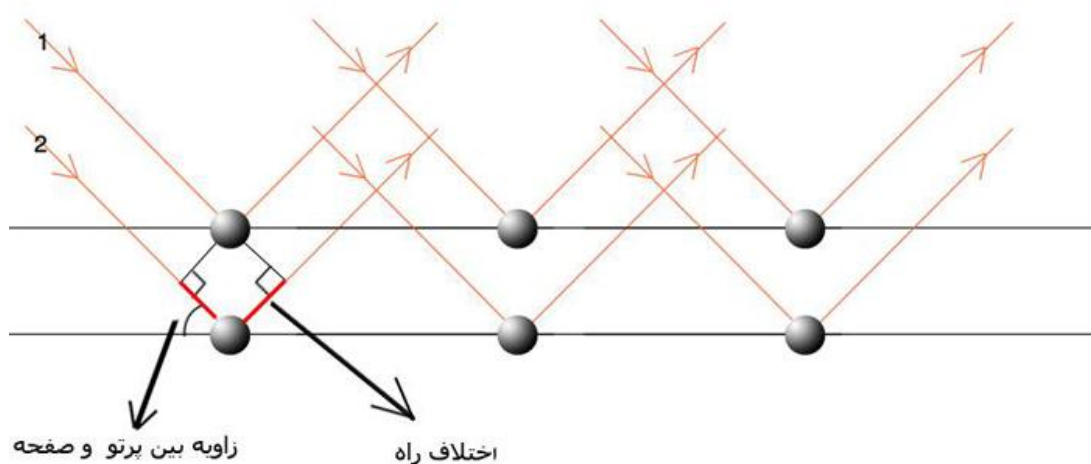
شکل ۳- ویلیام هنری براگ (راست) و لورنس هنری براگ (چپ)

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود اشعه ایکس به صفحات کریستال برخورد کرده و بازتاب می‌شود. اشعه

ی ۱ که از سطح بالایی و اشعه ۲ که از سطح زیرین منعکس می شوند، دارای اختلاف راه می باشند که این اختلاف راه به زاویه تابش و فاصله دو صفحه وابسته است و از فرمول زیر تعیین می شود:

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

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



شکل ۴- پراش اشعه ایکس توسط آرایه منظم از اتم ها. قسمت قرمز رنگ اختلاف راه دو اشعه می باشد.

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

$$\Delta \phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta x \quad (3)$$

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

حال در صورتیکه این اختلاف فاز مضرب صحیحی ۲ π باشد دو اشعه بصورت سازنده با هم جمع می شوند. در واقع هر وسیله اپتیکی اشعه های ۱ و ۲ را با وجود فاصله بینشان، بصورت مجموع یا به بیان بهتر میانگینی از آنها دریافت می کند. این جمع شدن هم فاز دقیقاً مربوط به شدت ماکسیمم اشعه ایکس بازتابیده در شکل ۱ می باشد.

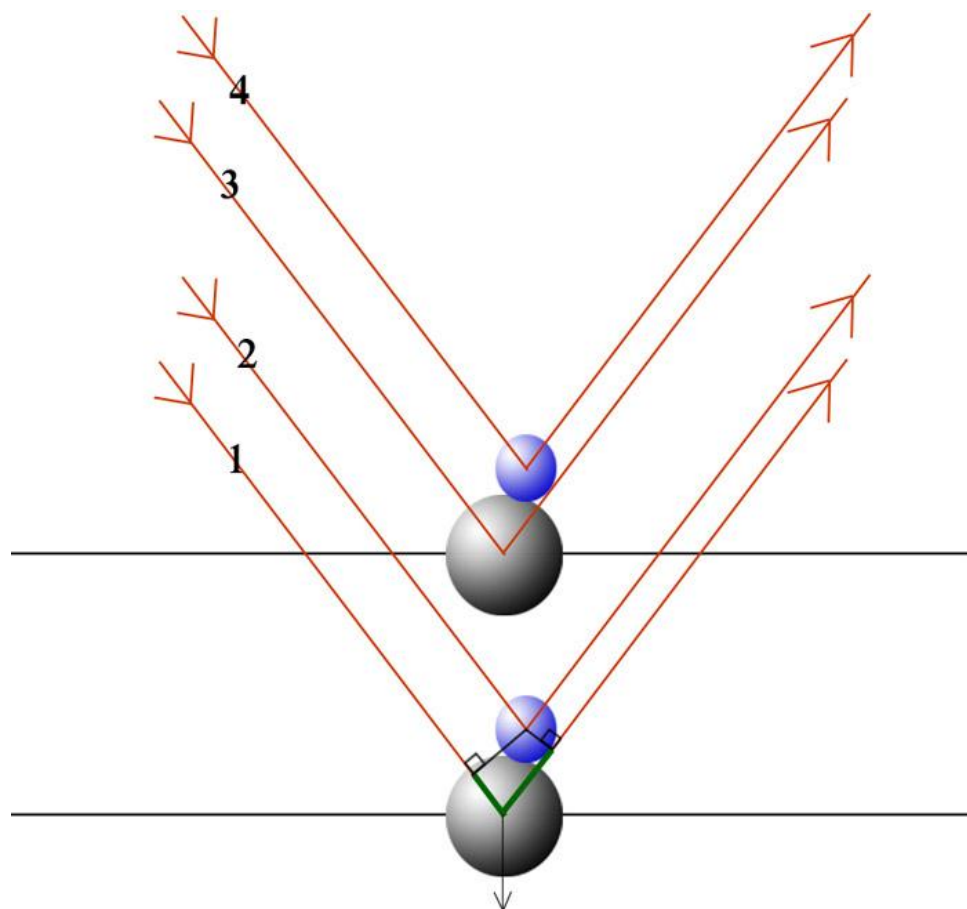
این الگوی برهم‌نهی در تمام طول دو صفحه تکرار می‌شود. همچنین این الگو بین صفحات پایین تر هم تکرار می‌شود. این شرط را می‌توان بصورت زیر خلاصه کرد:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad n \text{ عدد صحیح} \quad (4)$$

رابطه ۴ قانون براگ می‌باشد که علت ماکسیم‌های شکل ۱ را توضیح می‌دهد. برای هر کریستال می‌توان صفحات متعددی در نظر گرفت. این صفحات در فاصله بین صفحه‌ای با هم متفاوت هستند. شرایط براگ برای هر صفحه در زاویه خاصی اتفاق می‌افتد (با فرض ثابت بودن طول موج اشعه ایکس). در شکل ۱ هر ماکسیم مربوط به یک صفحه می‌باشد. در کریستالوگرافی صفحات را با اندیس‌های میلر (Miller indices) مشخص می‌کنند. در شکل ۱ اندیس‌های میلر هر ماکسیم در بالای آن نوشته شده است.

تفاوت شدت ماکسیم‌ها

همانطور که قبلاً گفته شد صفحات نه تنها در زاویه براگ (فاصله‌ی صفحه‌ای) بلکه در شدت نسبی اشعه بازتابیده نیز با هم متفاوت هستند. شدت اشعه پراشیده وابسته به جنس، تعداد و نحوه توزیع اتم‌ها در صفحات نمونه می‌باشد. برای روشن شدن نحوه تأثیر آرایش اتم‌ها در شدت اشعه بازتابیده به شکل زیر توجه کنید.



اختلاف راه دو پرتو از اتم های یک مولکول

شکل ۵- تأثیر آرایش اتم ها در شدت اشعه بازتابیده. قسمت سبز رنگ اختلاف راه دو اشعه ۱ و ۲ می باشد.

فرض کنید در شکل ۵، اشعه های ۱ و ۳ و همچنین ۲ و ۴ نسبت به هم، در شرایط براگ صدق می کنند. اختلاف راه برای آن ها مضرب صحیحی از طول موج می باشد و آن ها بطور سازنده با هم جمع می شوند. شرایط برای اشعه های ۱ و ۲ و همچنین ۳ و ۴ اینطور نیست. اشعه های ۱ و ۲ و همچنین ۳ و ۴ دارای اختلاف راه (قسمت سبز رنگ در شکل ۵) می باشند که الزاماً مضرب صحیحی از طول موج نیست و این جفت اشعه ها در حالت کلی بطور سازنده با هم جمع نمی شوند. این امر باعث کاهش شدت اشعه بازتابیده می شود. با توجه به تفاوت آرایش اتم ها در صفحه ها این تأثیر در هر صفحه متفاوت بوده و باعث تفاوت در شدت ماکسیمم صفحه ها نسبت به هم می شود. از زاویه براگ و شدت نسبی ماکسیمم ها اطلاعات ساختاری زیادی استخراج می شود

پهنای قله‌ها

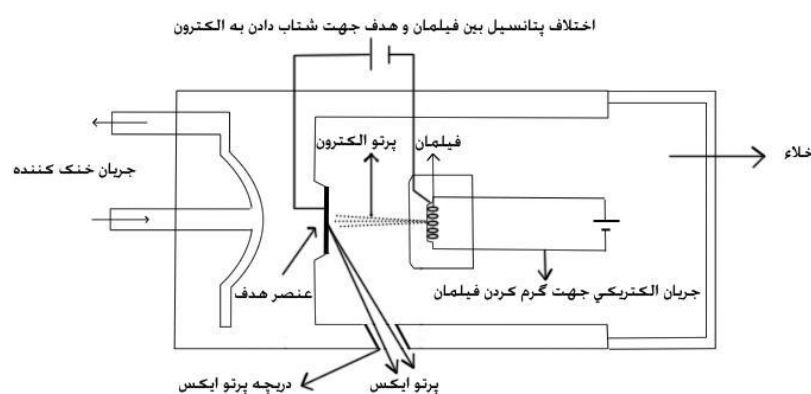
پهنای هر قله نیز حاوی اطلاعاتی از نمونه می‌باشد. موارد زیادی در پهن‌شدگی قله‌ها تأثیر دارد. مواردی مانند تأثیر تجهیزات آزمایشگاهی، میکرو کرنش^۳ها، اندازه حوزه‌های کریستالی، اثرات گرمایی و ناهمگنی محلول جامد اشاره کرد. جهت اطلاعات بیشتر پیرامون نحوه تأثیرگذاری و کاربرد این موارد به مقاله پراش اشعه ایکس، تکنیک‌ها و کاربردها مراجعه کنید.

قسمت‌های دستگاه

پیکربندی و اجزا XRD متنوع می‌باشد و بسته به کاربرد تفاوت می‌کند. در حالت کلی اجزا یک دستگاه XRD شامل منبع اشعه ایکس، نمونه، آشکارساز واپتیک اشعه ایکس (فیلترهای اشعه ایکس) می‌باشد.

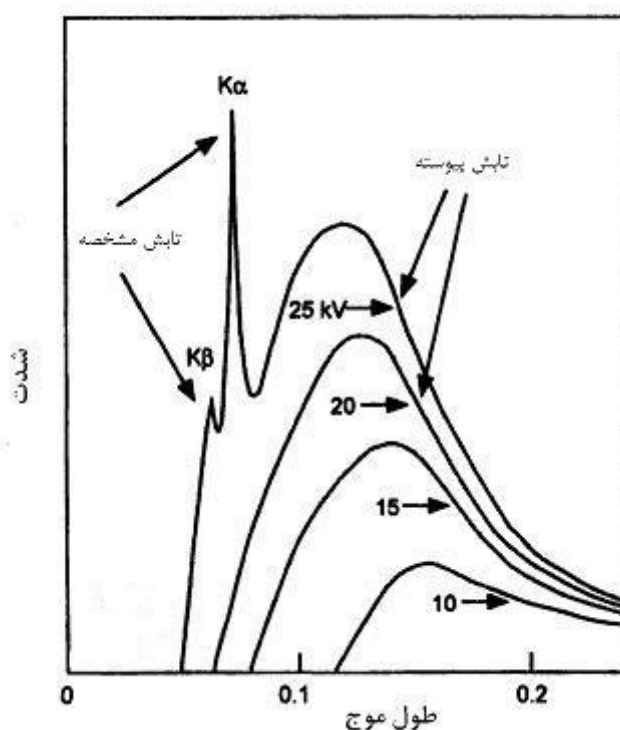
منبع اشعه ایکس

در XRD معمولاً به یک منبع اشعه ایکس تکفام نیاز است که در شیوه‌های متداول از لوله اشعه ایکس (x-ray tube) استفاده می‌شود. در شکل زیر لوله اشعه ایکس نشان داده شده است



شکل ۶- لوله اشعه ایکس

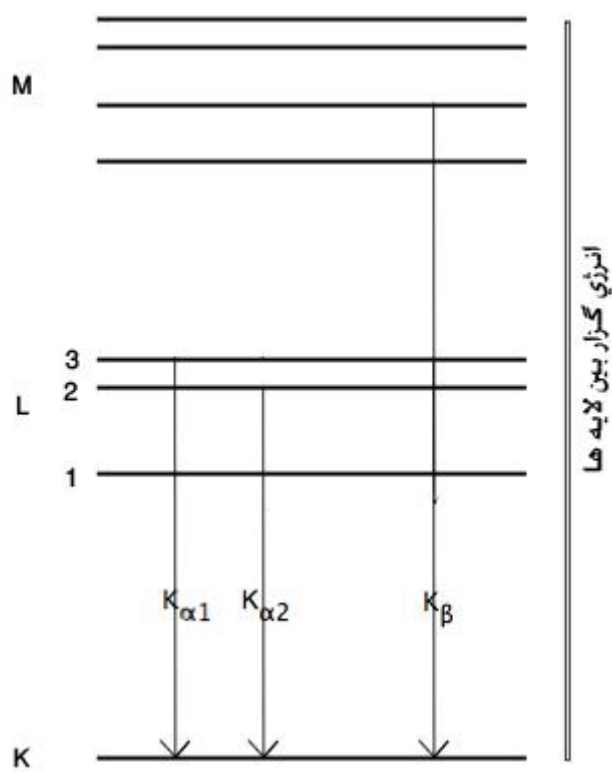
اشعه ایکس توسط برخورد الکترون‌های پر انرژی که در یک پتانسیل الکتریکی شتاب گرفته‌اند، با هدفی معین تولید می‌شود. در عمل در صورتیکه هدفی خاص، بوسیله الکترون‌های پر انرژی بمباران شود، هدف از خود یک طیف مشخص از امواج الکترومغناطیسی، همانند تصویر زیر، گسیل می‌دهد. این طیف دو قسمت اساسی دارد. منحنی هموار و قله‌ها. در بمباران بوسیله اشعه الکترونی کم انرژی این طیف پیوسته و هموار می‌باشد، همانند سه نمودار زیر که به ترتیب از پایین به بالا معرف بمباران بوسیله اشعه‌های الکترونی با انرژی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ کیلو الکترون ولت می‌باشند.



شکل ۷- نمودار شدت تابش هدف بمباران شده توسط اشعه الکترونی بر حسب طول موج

هنگامیکه انرژی اشعه الکترونی افزایش می‌یابد قله‌هایی در نمودار بوجود می‌آید. همانند بالاترین نمودار در شکل ۶ که بمباران توسط اشعه الکترونی با انرژی ۲۵ کیلو الکترون ولت می‌باشد. این قله‌ها برای هر عنصر در طول

موج معینی اتفاق می افتد و مشخصه عنصر هدف می باشد. این قله ها در اثر گذار الکترون بین لایه های داخلی اتم اتفاق می افتد. برای این گذار در ابتدا لازم است یک جای خالی در لایه داخلی ایجاد شود که این امر بوسیله برخورد الکترون های شتاب گرفته در میدان الکتریکی با اتم هدف صورت می گیرد. این جای خالی می تواند توسط گذار الکترون لایه های بالاتر که انرژی بیشتری دارند به این لایه ی خالی پر شود .



شکل ۸-ترازهای انرژی اتمی و گذارهای مرتبط

در شکل ۸ سه تابش به لایه K که خالی می باشد نشان داده شده است (حرف K بیانگر تابش به لایه K می باشد). تابش های K_{α} بر اثر گذار الکترون لایه L به K و تابش K_{β} بر اثر گذار الکترون لایه M به K می باشد. تابش K_{α} خود از دو طول موج بسیار نزدیک (در حدود چند ده هزارم آنگستروم) تشکیل شده که نتیجه گذار از زیر

لایه‌های لایه L به K می‌باشد. در XRD از تابش K_{α} که میانگینی از $K_{\alpha 1}$ و $K_{\alpha 2}$ می‌باشد استفاده می‌شود. برای دست یافتن به طیف تکفام (تک فرکانس) تابش K_{β} حاصل از هدف، بوسیله فیلترهای مخصوص از طیف حذف می‌شود. در جدول زیر طول موج‌های تابش اشعه ایکس و ولتاژ مورد نیاز عناصر مختلف آورده شده است.

جدول ۱- مشخصه اشعه ایکس

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

از آنجاییکه طول موج K_{α} برای هدفهای مختلف تفاوت دارد، ولتاژ مورد نیاز باید به گونه‌ای انتخاب شود که اشعه الکترونی انرژی لازم جهت ایجاد تابش K_{α} در عنصر هدف را داشته باشد.

باید به این نکته توجه کرد که در این روش حدوداً ۱٪ از انرژی اشعه الکترونی به تابش اشعه ایکس تبدیل می‌شود و بقیه انرژی باعث گرم شدن عنصر هدف می‌شود. از اینرو عنصر هدف باید پیوسته خنک شود.

در تکنیک پراش اشعه ایکس با قدرت تفکیک بالا (HRXRD) تابش $K_{\alpha 2}$ نیز از $K_{\alpha 1}$ حذف می‌شود. این امر موجب بالا رفتن رزولوشن می‌شود. تکنیک HRXRD برای بررسی لایه‌های نازک با رشد همبافت (Epitaxial Growth) کاربرد فراوان دارد.

روش دیگر برای تولید اشعه ایکس استفاده از تابش سینکروترون (synchrotron) می‌باشد. سینکروترون یک شتاب دهنده ذرات می‌باشد که ذرات را به سرعت بسیار بالا (نزدیک به سرعت نور) می‌رساند. سینکروترون از طریق آهنرباهای خود ذرات باردار را در مسیر دایره‌ای قرار داده و بوسیله میدان الکتریکی در این مسیر بسته، به آن‌ها شتاب می‌دهد. همانطور که می‌دانیم ذرات باردار شتابدار از خود موج الکترو مغناطیسی ساطع می‌کنند. پدیده تابش سینکروترون بعلاوه شتابدار بودن حرکت ذرات باردار در سینکروترون اتفاق می‌افتد. با استفاده از منبع اشعه ایکس سینکروترون می‌توان به اشعه ایکس با شدتی به مراتب بالاتر از شیوه لوله اشعه ایکس دست یافت. علاوه بر این در تابش سینکروترون امکان تنظیم طول موج نور براحتی وجود دارد.

نمونه

در XRD نمونه می‌تواند به صورت لایه یا ورقه نازک یا پودر نمونه باشد. بطور کل XRD نیاز به آماده سازی سخت و پیچیده ندارد. معمولاً در آزمایش XRD از پودر نمونه استفاده می‌شود. نمونه‌ی پودری، شامل صفحات نمونه می‌باشد که به صورت تصادفی در نمونه وجود دارند. این امر باعث افزایش سرعت بررسی نمونه می‌شود. ذرات این پودر باید کوچکتر از ۵۰ میکرومتر باشند. نمونه ای با ذرات کوچکتر منجر به پهن‌شدگی قله ها در نمودار پراش می‌شود. این مسئله خود منشأ تکنیک‌هایی در XRD می‌باشد. در نمونه‌ای با ذرات بزرگتر ما شاهد برجسته تر شدن جهتی خاص از صفحات هستیم که این امر نیز منشأ تکنیک‌هایی در XRD می‌باشد. باید توجه کرد که برجسته شدن جهتی خاص در نمونه باعث افزایش شدت اشعه پراشیده نسبت به حالت کاملاً تصادفی، برای برخی از صفحات می‌شود.

اپتیک

منظور از اپتیک در XRD استفاده از ادوات اپتیکی، جهت کنترل و بهبود اشعه ایکس می‌باشد. بخشی از این ادوات بین منبع اشعه ایکس و نمونه قرار می‌گیرند که هدف آن‌ها، حذف فرکانس‌های نا مطلوب از تابش اشعه ایکس جهت تشکیل اشعه تکفام (تک فرکانس)، همسو کردن اشعه و کنترل واگرایی اشعه می‌باشد. قسمت دوم ادوات بین نمونه و آشکارساز قرار می‌گیرند. هدف عمده این ادوات حذف تابش‌های زمینه در اشعه ایکس پراشیده

می‌باشد. در روش‌های جدید از کریستال گرافیت استفاده می‌شود. این کریستال، بین نمونه و آشکارساز قرار می‌گیرد که هم فرکانس‌های نا خواسته در تابش منبع و هم تابش‌های زمینه حاصل از پراش از کریستال را حذف می‌کند. از آنجاییکه این کریستال جایگزین ادوات اپتیکی بین منبع اشعه و نمونه و همچنین بین نمونه و آشکارساز است، استفاده از آن باعث کاهش هزینه‌ها می‌شود.

آشکارساز

آشکارساز تأثیر بسیاری در کیفیت اطلاعات ثبت شده دارد. متداول‌ترین آشکارساز، آشکارساز تناسبی (proportional detector) است. در این نوع آشکارساز اشعه ایکس وارد محفظه‌ای شیشه‌ای شده و اتم‌های گاز موجود در آن را یونیزه می‌کند. الکترون‌های حاصل از یونیزه شدن اتم‌ها بوسیله اشعه، درون محفظه، به سمت رسانای متصل به اختلاف پتانسیل حرکت می‌کنند و جریانی را در آن ایجاد می‌کنند. شدت این جریان نشان دهنده شدت اشعه ایکس می‌باشد.

همچنین در XRD از آشکارساز (CCD = charge-coupled device) استفاده می‌شود که بازده بالاتری دارد ولی به علت قیمت بالاتر آن نسبت به آشکارساز تناسبی، کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

مزایا و معایب XRD

XRD تکنیکی کم هزینه و پر کاربرد می‌باشد. علت این امر اصول فیزیکی ساده‌ی این شیوه می‌باشد. اطلاعات بدست آمده از پراش اشعه ایکس که شامل زاویه‌ی ماکسیمم شدت اشعه پراشیده شده، شدت اشعه پراشیده شده در هر زاویه و پهنای هر ماکسیمم می‌باشد وابسته به طیف وسیعی از خصوصیات و کمیات کریستال‌ها می‌باشد. این امر کاربرد فراوان XRD را به همراه دارد. از جمله محاسن XRD عدم نیاز به خلاء می‌باشد که باعث کاهش هزینه‌ی ساخت می‌شود و آن را در مکانی برتر نسبت به تکنیک‌های الکترونی قرار می‌دهد. همچنین XRD تکنیکی غیر تماسی و غیر مخرب می‌باشد و نیاز به آماده سازی سخت و مشکل ندارد.

از معایب XRD می‌توان به رزلوشن و تفکیک پایین و شدت کم اشعه پراشیده شده نسبت به پراش الکترونی نام برد. شدت اشعه الکترونی پراشیده شده در حدود 10^8 بار بزرگتر از اشعه XRD می‌باشد. نتیجه این امر نیاز به استفاده از نمونه بزرگتر و در نتیجه تعیین اطلاعات به صورت میانگین در XRD می‌باشد.

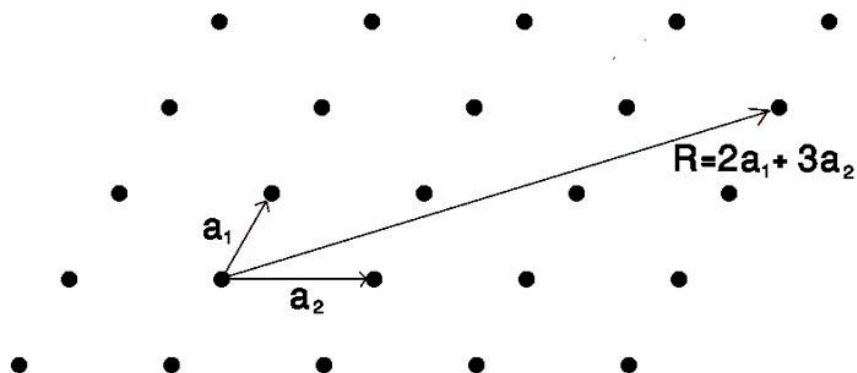
شدت اشعه پراشیده شده در XRD وابسته به عدد اتمی می‌باشد. برای عناصر سبکتر این شدت کمتر بوده و کار را برای XRD مشکل می‌کند. به عنوان مثال هنگامیکه که نمونه از یک اتم سنگین در کنار اتمی سبک تشکیل شده باشد، XRD به خوبی توان تفکیک این دو را ندارد. تکنیک پراش نوترونی راه جایگزینی برای این مشکل می‌باشد. اگر چند XRD برای عناصر سنگینتر کارایی بهتری دارد اما برای ترکیبات مواد از هر عنصری قابل استفاده است.

شبکه وارون و شرایط براگ

برای هر شبکه منظم و متناوب می‌توان سه بردار پایه تعریف کرد که معرف تناوب این شبکه باشند. این سه بردار پایه را با $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ نشان می‌دهند و آن‌ها را از آن جهت پایه می‌نامند که کوچکترین بردارهای ممکن برای بیان تناوب شبکه می‌باشند. هر بردار در شبکه بین نقاط شبکه را می‌توان به صورت زیر نشان داد:

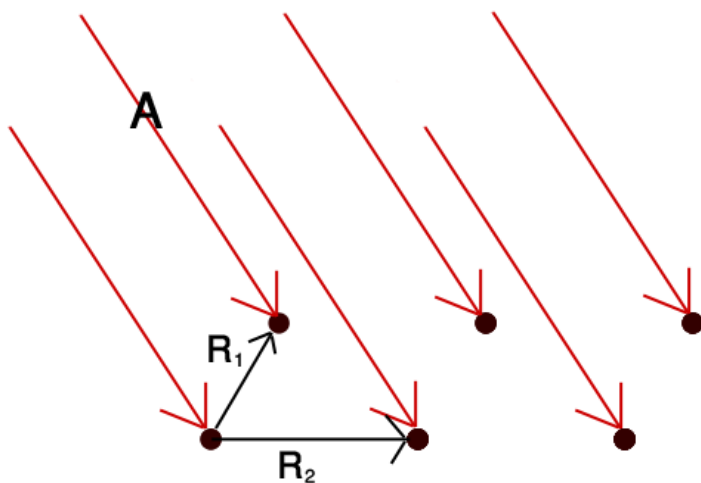
$$R = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1)$$

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



شکل ۹- بردارهای پایه در یک شبکه دو بعدی

برای هر شبکه، شبکه‌ای بنام شبکه‌ی وارون یا شبکه‌ی تکرانه (مومنتوم) یا شبکه‌ی بردار موج می‌توان تعریف کرد. این شبکه در تحلیل برهمکنش شبکه با امواج کاربرد زیادی دارد. فرض کنید اشعه بطور یکسانی با نقاط شبکه برخورد می‌کند. همانند شکل زیر در حالت دو بعدی.



شکل ۱۰ برخورد اشعه با شبکه با تناوبی همانند تاب شبکه

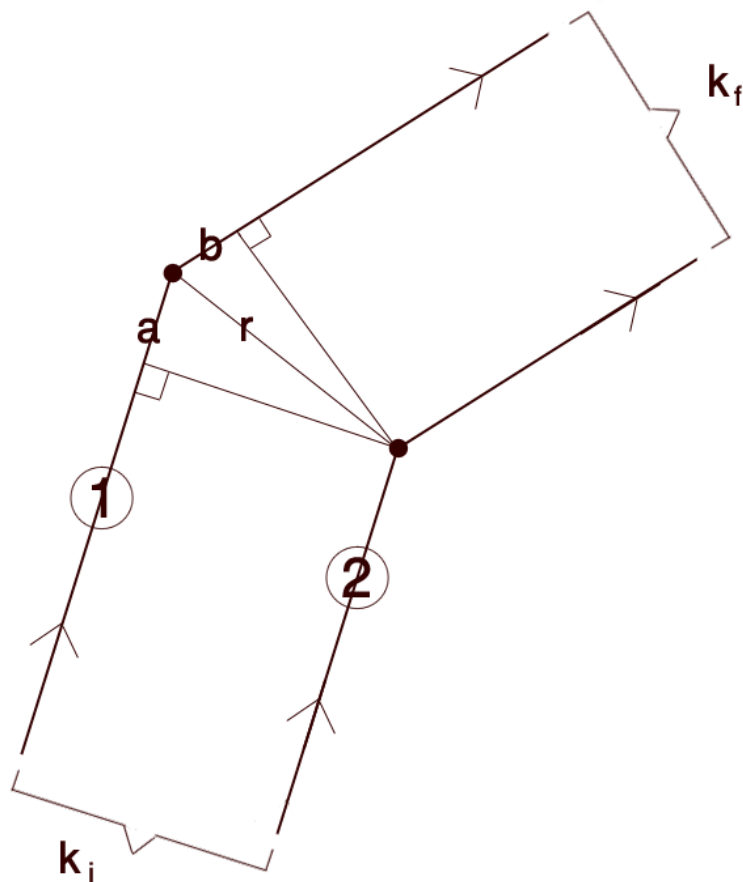
این حالت را می‌توان با متناوب بودن بردار A با تناوبی همانند بردارهای یا بیان کرد. با فرض اینکه A موج تخت باشد:

$$\begin{aligned} A &= e^{ik \cdot r} \\ e^{ik \cdot r} &= e^{ik \cdot (r+R)} \Rightarrow e^{ik \cdot R} = 1 \quad R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \dots \\ &\Rightarrow k \cdot r = 2n\pi \end{aligned} \quad (2)$$

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

$$\begin{aligned} b_1 &= 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \\ b_2 &= 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \\ b_3 &= 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \end{aligned} \quad (3)$$

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

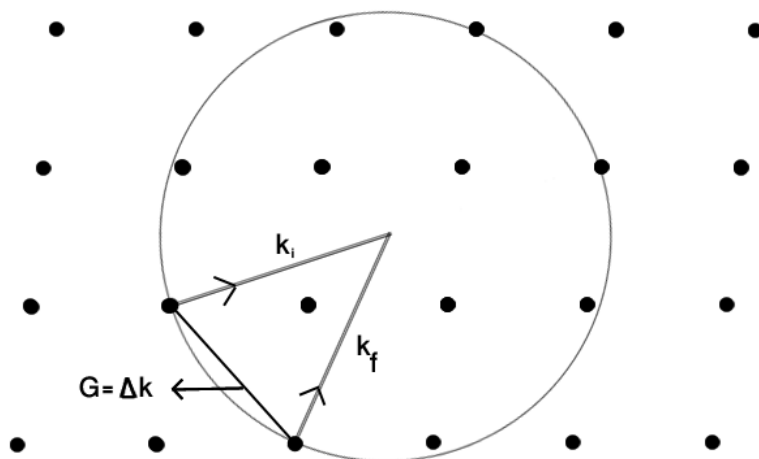


شکل ۱۱ اختلاف راه دو اشعه ۱ و ۲ در پدیده پراش

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

$$k_i \cdot r - k_f \cdot r = 2n\pi \quad \text{یا} \quad \Delta k \cdot r = 2n\pi \quad (۴)$$

با توجه به اینکه r یکی از بردارهای تناوب شبکه می‌باشد، تنها راه برقراری شرط بالا اینست که یکی از بردارهای شبکه‌ی وارون باشد. شکل زیر نحوه برقراری تساوی بالا در شبکه وارون را نشان می‌دهد.



شکل ۱۲ نمای دو بعدی از کره اولد و شرط براگ در شبکه‌ی وارون

شکل بالا بردارهای K_i و K_f را در شبکه وارون نشان می‌دهد. جهت دو بردار متفاوت اما اندازه دو بردار برابر می‌باشد که نشان دهنده‌ی طول موج برابر می‌باشد. برای بردار K_i تمام نقاط روی دایره در شرایط براگ صدق می‌کنند. این شکل راهی برای پیدا کردن بردارهای مختلف که در شرط براگ صدق می‌کنند را نشان می‌دهد. در عمل برای پیدا کردن اشعه‌های ممکن پراشیده شده‌ی حاصل از اشعه K_i ، بردار K_i را در شبکه وارون با توجه به اندازه (وابسته به طول موج) و جهت برخورد رسم می‌کنیم. کره‌ای به شعاع K_i رسم می‌کنیم (کره اولد Ewald). تمام نقاط روی کره در شرایط براگ صدق می‌کنند. در صورتی که نقطه‌ای روی کره نبود می‌توان با جابجا کردن یا چرخاندن بردار نقطه‌ای را روی کره قرار داد. این کار در عمل با تغییر زاویه و محل برخورد اشعه با کریستال یا چرخاندن کریستال اتفاق می‌افتد.

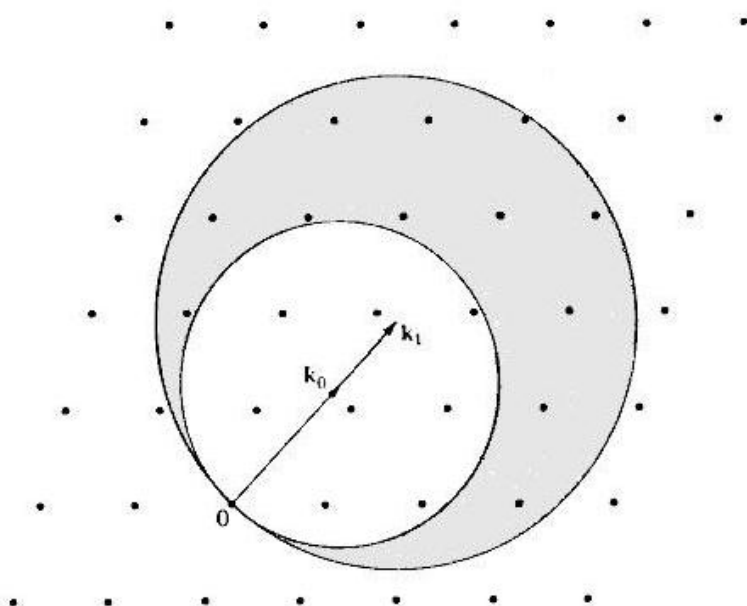
تکنیک‌های XRD

همانطور که می‌دانیم متغیرهای قابل تغییر در شرط براگ زاویه تابش و طول موج اشعه ایکس و مرتبه‌ی پراش می‌باشند. برای یک صفحه‌ی خاص شرط براگ به سختی برقرار می‌شود. از این رو تکنیک‌های متفاوت XRD

بدنبال بررسی سریع تر و دقیق تر نمونه می‌باشند. این روش‌ها اصولاً با تغییر دادن یکی از متغیرهای شرط براگ به این هدف می‌رسند.

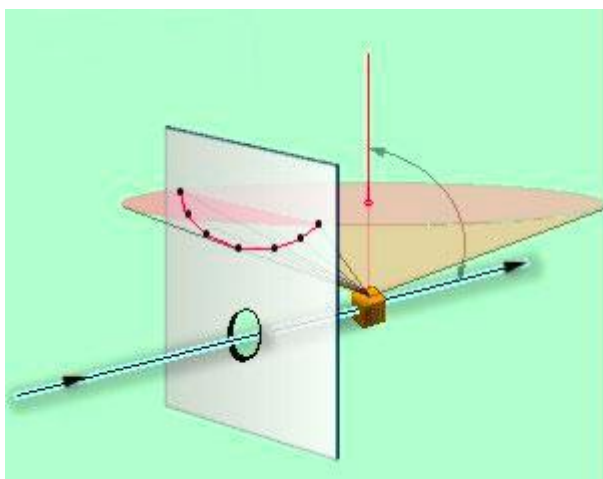
روش لاهه (Laue method)

این روش نخستین بار توسط فون لاهه و همکارانش مورد استفاده قرار گرفت و قدیمیترین تکنیک XRD برای بررسی کریستال‌ها می‌باشد. در این روش با استفاده از طول موج‌های متعدد امکان بررسی سریع تر و آسان تر نمونه فراهم می‌شود. در این روش از اشعه نور سفید (غیر تکفام) که از طول موج‌هایی بین λ_{\min} و λ_{\max} تشکیل شده استفاده می‌شود. این اشعه به کریستال ثابت برخورد کرده و هر طول موج توسط صفحات خاصی پراشیده می‌شود. برای درک بهتر این روش به تصویر زیر توجه کنید.

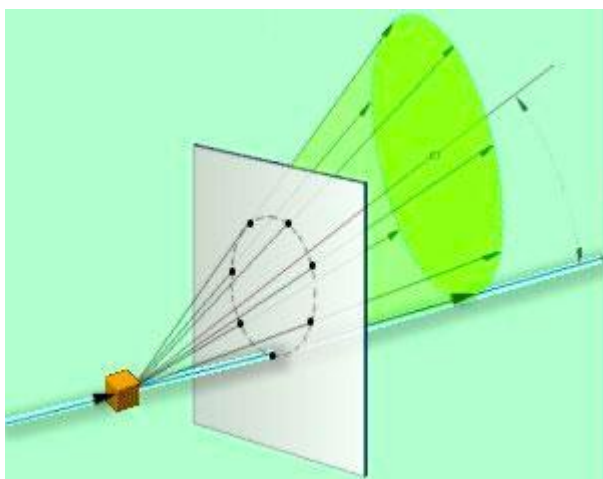


شکل ۱۴ روش لاهه در شبکه وارون. تمام نقاط در قسمت تیره رنگ توسط طول موج‌های نور سفید تابیده شده در شرط براگ قرار می‌گیرند.

در این شکل که مربوط به شبکه وارون کریستال می باشد دو بردار موج هم جهت مشخص شده است که معرف طول موج های λ_{\min} و λ_{\max} در اشعه سفید می باشند. دایره های مربوط به هر طول موج رسم شده است. هر نقطه درون ناحیه تیره توسط دایره ای با طول موج بین λ_{\min} و λ_{\max} در شرایط براگ قرار می گیرد. در عمل، اشعه های پراشیده شده معمولاً بر روی یک مخروط قرار می گیرند (شکل ۱۵) و از صفحه ای تخت عمود بر اشعه تابش جهت ثبت اشعه های پراشیده شده استفاده می شود. هر اشعه بر روی صفحه نقطه ای را مشخص می کند. از بررسی این نقاط می توان به جهت گیری کریستال و تقارن شبکه پی برد. در شکل زیر نمایی از دو حالت انعکاسی و عبوری روش لایه نشان داده شده است.



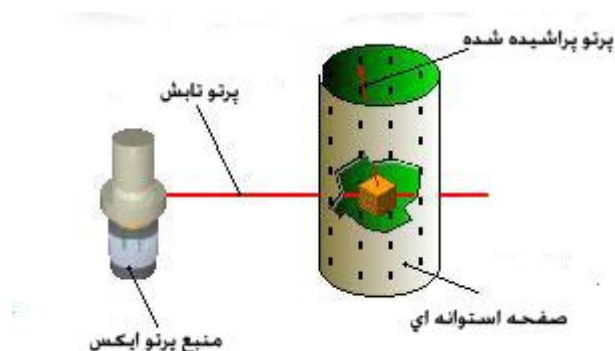
شکل ۱۵ روش لایه در حالت انعکاسی. صفحه ای بین منبع اشعه ایکس و نمونه، اشعه های انعکاسی را ثبت می کند.



شکل ۱۶ روش لایه در حالت عبوری. صفحه ای عدد از کریستال قرار می گیرد و اشعه های عبوری را ثبت می کند.

روش کریستال چرخان (Rotating crystal)

در روش کریستال چرخان، کریستال بر خلاف روش لاوله، تحت تابش اشعه تکفام قرار می‌گیرد. کریستال حول محوری عمود بر اشعه می‌چرخد و در حین چرخش صفحات متفاوتی در شرایط براگ قرار می‌گیرند. این اشعه‌ها بر روی صفحات مخروطی قرار می‌گیرند. کریستال درون استوانه قرار دارد و استوانه اشعه‌های پراشیده شده را ثبت می‌کند. هنگامیکه این صفحه استوانه‌ای باز می‌شود، نقاط مربوط به اشعه‌های هر مخروط روی یک خط قرار می‌گیرند. عمده کاربرد این روش تعیین ساختارهای کریستالی نامشخص می‌باشد. در شکل زیر نمایی از روش کریستال چرخان نشان داده شده است.



شکل ۱۷ روش کریستال چرخان

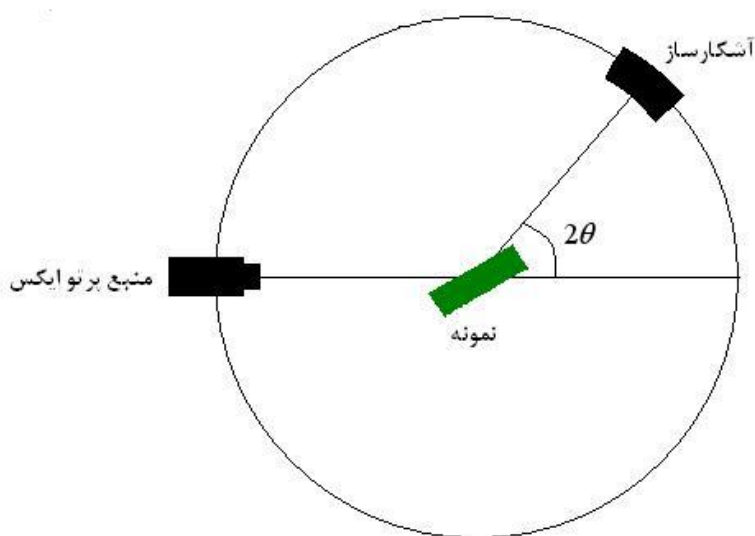
در XRD از پودر نمونه استفاده می‌شود. این امر امکان حضور صفحات مختلف با احتمال یکسان در نمونه را فراهم می‌کند. از آنجا که این صفحات مختلف مشخصه نمونه می‌باشند با بررسی آن‌ها می‌توان به بررسی نمونه پرداخت.

روش پودری

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

هندسه و نحوه کارکرد روش پودری

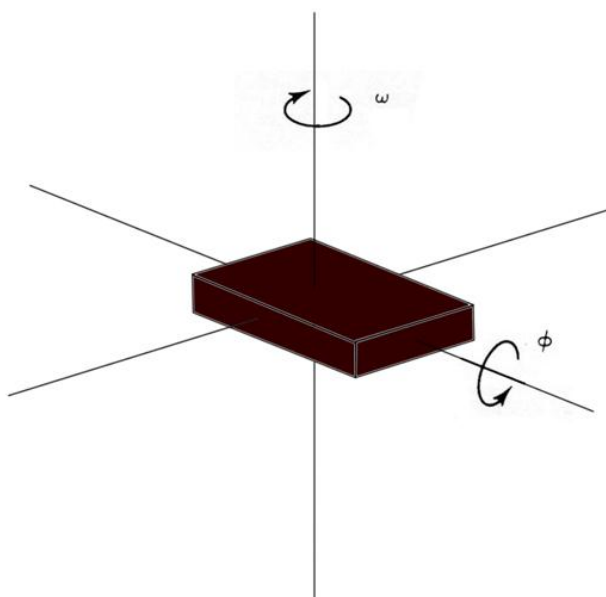
در متداول‌ترین حالت پودری، منبع و آشکار ساز بر روی محیط دایره‌ای با شعاع ثابت و نمونه در مرکز دایره قرار می‌گیرد. نمونه و منبع ثابت بوده و آشکار ساز بوسیله بازوی مکانیکی حرکت می‌کند.



شکل ۱۸- پیکربندی XRD در حالت پودری

همانطور که در شکل ۱۸ مشاهده می‌شود امتداد منبع-نمونه و امتداد نمونه آشکار ساز با هم زاویه 2θ می‌سازند که θ زاویه بین اشعه تابش و صفحه‌ی نمونه می‌باشد. از اینرو این پیکربندی XRD معروف 2θ - θ می‌باشد. بازوی

مکانیکی جهت پویش (Scan) نمونه از زاویه‌ای ۰ درجه تا ۱۷۰ درجه می‌تواند تغییر کند. انتخاب بازه‌ی پویش با توجه به خصوصیات نمونه، توسط کاربر تعیین می‌شود. در عمل بیشتر از بازه ۳۰ درجه تا ۱۴۰ درجه استفاده می‌شود. این بازه به چندین گام کوچک تقسیم شده و آشکار ساز با توقف در هر گام شدت اشعه ایکس را در طول مسیر ثبت می‌کند. اندازه گام‌ها و زمان توقف در هر گام در کیفیت نمودار حاصل تأثیر دارد و توسط کاربر قابل تنظیم می‌باشد. همچنین از هندسه θ - θ نیز در XRD استفاده می‌شود. در این حالت منبع و آشکار ساز همزمان بر روی دایره حرکت می‌کنند و نمونه ثابت می‌باشد. در حالتی دیگر نمونه حول محوری خاص (محور عمود بر یکی از صفحات) توسط پایه دوار ۳۶۰ درجه می‌چرخد. منبع و آشکار ساز نیز برای وفق دادن خود با چرخش نمونه حرکت می‌کنند. به این نوع پویش، امگا (ω) می‌گویند. این شیوه بیشتر برای بررسی تنش و کرنش مورد استفاده قرار می‌گیرد در حالتی دیگر نمونه حول محور عمود بر صفحه می‌چرخد. این نوع پویش موسوم به پویش فی- Φ (Scan) بوده و بیشتر برای بررسی لایه‌های نازک چند کریستالی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در شکل زیر زوایای ω و Φ دوران حول آن‌ها مشخص شده است.



شکل ۱۹ محورهای دوران پویش ω و Φ

کاربردهای XRD

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

تعیین فاز (phase identification)

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

بلورینگی (crystallinity)

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

اندازه گیری حوزه های کریستالی (measuring crystalline size)

پهنای قله ها خود حاوی اطلاعاتی از نمونه می باشد. اندازه حوزه کریستالی و میکرو کرنش (کرنش کوتاه برد که در اثر عیوب شبکه ایجاد می شود) عوامل مؤثر در پهنای قله ها می باشند. بدیهی است که هرچه حوزه کریستالی بزرگتر و عیوب شبکه کمتر باشد پهنای قله ها کمتر است. با استفاده از روابط موجود و تجزیه و تحلیل نمونه می

توان به اندازه حوزه کریستالی پی برد. به عنوان مثال میکرو کرنش باعث تغییر شبکه وارون می شود. با اندازه گیری و تعیین شبکه وارون توسط XRD و سپس تبدیل وارون می توان ساختار شبکه را تعیین کرد و به میکرو کرنش پی برد. از جمله کاربردهای این تکنیک می توان به بررسی کلوخ شدن (sintering) کاتالیست و تعیین اندازه ذرات اشاره کرد.

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

$$B = \frac{k\lambda}{L \cos(\theta)} \quad (5)$$

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

تانسور انبساط (expansion tensor)

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

تحلیل بافت (Texture analysis)

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

تنش پسماند (residual stress)

یکی از پر کاربرد ترین تکنیک‌ها جهت بررسی تنش پسماند، به علت غیر مخرب بودن، XRD می‌باشد. تنش پسماند باعث تغییر فاصله صفحات و در نتیجه زاویه پراش می‌شود. اثر تنش هم برروی زاویه پراش و هم پهنای قله‌ها می‌باشد. با بررسی و تحلیل نمودار می‌توان تنش پسماند را تعیین کرد .

نتیجه‌گیری

همانطور که گفته شد XRD تکنیکی سریع و پرکاربرد است. پیکر بندی و تجهیزات نه چندان پیچیده سرعت ثبت اطلاعات بالا را در XRD باعث می‌شود. همچنین روابط ساده ولی عام، امکان استفاده از XRD در موارد متفاوتی را می‌دهد. اکثر کاربردهای XRD با تعیین پارامترهای موثر در کمیت‌های اساسی مثل زاویه‌ی براگ، شدت قله‌ها و پهنای قله‌ها که توسط XRD قابل اندازه‌گیری می‌باشند تعریف شده‌اند.