

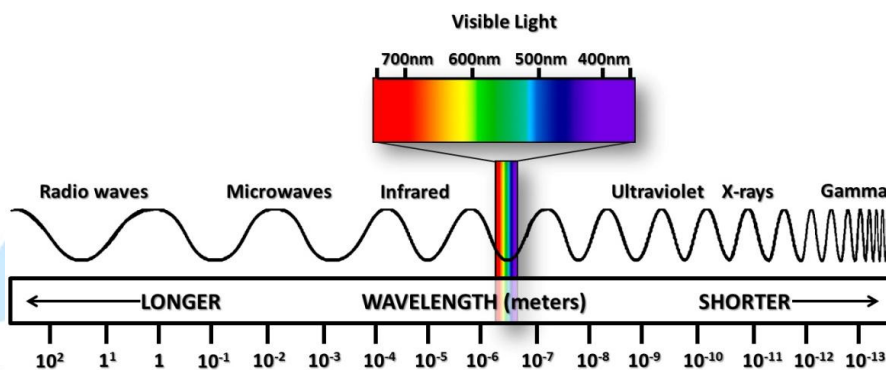
روش طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)

نویسنده: علی انصاری

۱- پرتوی ایکس، تاریخچه و ویژگی‌ها

۱-۱- پرتوی ایکس:

پرتوی ایکس (پرتوی رونتگن) بخشی از طیف امواج الکترومغناطیسی است که طول موج تقریبی آن از ۰,۰۱ تا ۱۰ آنگستروم است و بین امواج فرابنفش و گاما قرار می‌گیرد. این پرتو به دلیل انرژی بالایی که دارد در بلورشناسی، عکسبرداری از اعضای داخلی بدن (رادیوگرافی)، عکسبرداری از اجسام جامد (در مصارف صنعتی برای بررسی وجود ترک در لوله‌ها) و ... کاربرد دارد. [4]



شکل ۱: طیف امواج الکترومغناطیسی

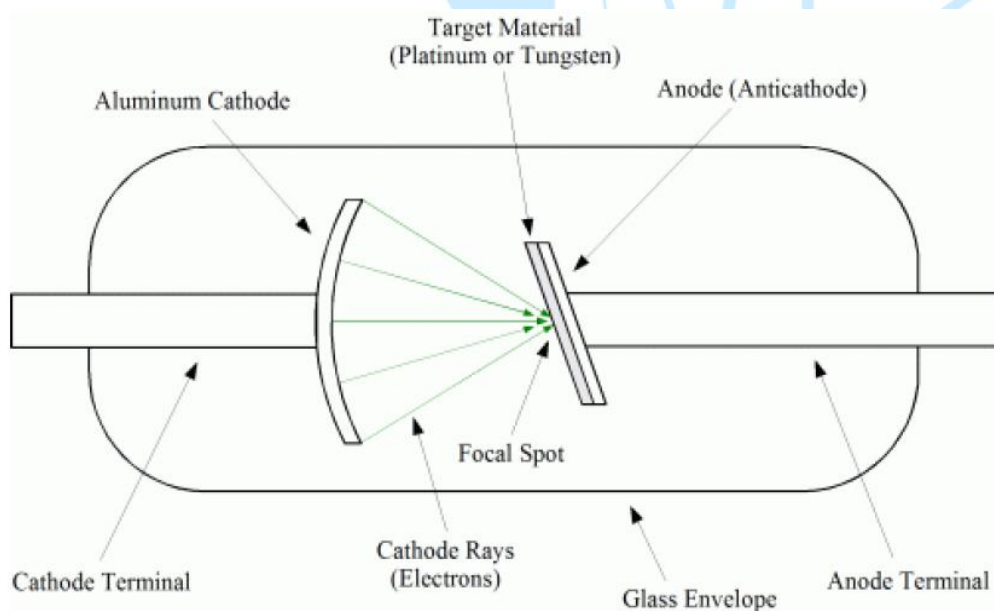
۲-۱- کشف پرتوی ایکس

پرتوی ایکس توسط فیزیکدان آلمانی به نام ویلهلم رونتگن در سال ۱۸۹۵ میلادی کشف شد. او به صورت اتفاقی متوجه شد که وقتی مواد فلئورسنت در نزدیکی یک لوله‌ی پرتوی کاتدی (CRT) قرار می‌گیرند، نوری ضعیفی از خود ساطع می‌کنند. رونتگن نخستین کسی بود که متوجه شد با یک پرتوی جدید مواجه شده است و چون این پرتو ناشناخته بود، نام آن را پرتوی X گذاشت. رونتگن بابت این کشف بزرگ خود در سال ۱۹۰۱، جایزه‌ی نوبل فیزیک را کسب کرد. در آن زمان برخی دانشمندان معتقد بودند که پرتوی X از

^۱ فلئورسانس از جمله خواص فیزیکی برخی مواد شیمیایی است. موادی که خاصیت فلئورسانس دارند نور با طول موج مشخصی را جذب می‌کنند و نوری با طول موج بلند تر از خود منتشر می‌سازند. خاصیت فلئورسانس با قطع شدن منبع نور قطع می‌شود.

جنس امواج الکترومغناطیس است اما در نهایت، فون لاهه توانست در سال ۱۹۱۲ ماهیت الکترومغناطیسی این پرتو را اثبات کند. [6,8]

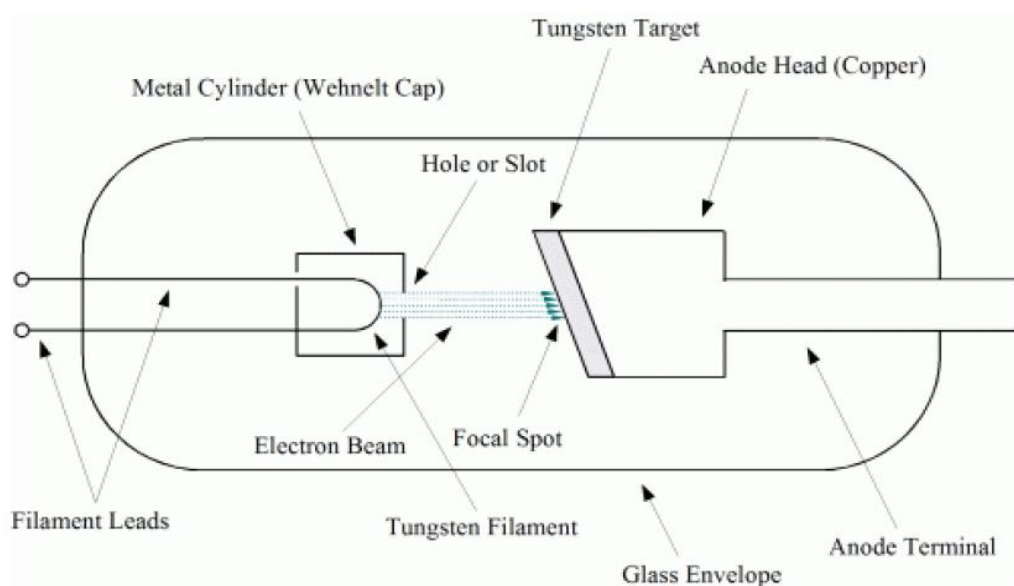
مدتی بعد از کشف رونتگن، لوله‌ی اولیه مولد پرتوی X طراحی و استفاده شد. همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، این لوله شامل یک حباب شیشه‌ای بسته است که در آن یک قطب کاتد سرد و یک قطب آند (آنتی کاتد) وجود داشت و ولتاژ بسیار زیادی بین کاتد و آند برقرار می‌شد. در نتیجه‌ی میدان الکتریکی حاصل، مولکول‌های گاز موجود در لوله یونیزه شده و برخورد آن‌ها به کاتد موجب ساطع شدن پرتوی کاتدی (الکترون) از آن می‌شد. به دلیل شکل خمیده ی کاتد، پرتوی کاتدی روی آند متمرکز شده و موجب گسیل پرتوی پرنانژی X از آند می‌شد. [4,8]



شکل ۲: لوله‌ی اولیه‌ی پرتوی ایکس

لوله‌های پرتوی ایکس که حاوی گاز هستند مشکلاتی دارند، مثلاً باعث ویژگی‌های متفاوت و ناپایداری در پرتوی ایکس تولید شده می‌شوند. بنابراین امروزه از لوله‌های با خلا بالا استفاده می‌شود که اولین بار در سال ۱۹۱۳ توسط کوللیج طراحی شد. وی فشار گاز درون محفظه را تا 10^{-6} میلی بار کاهش داد و به جای کاتد سرد از یک فیلامان تنگستنی گرم استفاده کرد. فیلامان با جریان الکتریسیته داغ شده و پرتوی کاتدی گسیل می‌کند (گسیل ترمویونی). در اطراف فیلامان تنگستنی، قطعه‌ی فلزی شکاف دار وهنلت وجود دارد که باعث تمرکز پرتوی الکترونی روی آند می‌شود. در لوله‌ی کوللیج نیز همانند لوله‌های اولیه‌ی مولد پرتوی ایکس، برخورد پرتوی الکترونی (کاتدی) به آند موجب گسیل پرتوی پرنانژی ایکس از آند می‌شود. لازم به ذکر

است در هر دو نوع لوله‌ی پرتوی ایکس، مقدار زیادی از انرژی جنبشی الکترون‌های برخوردی به آند به حرارت در آن تبدیل شده و بقیه‌ی آن موجب تولید پرتوی ایکس می‌شود. [8]



شکل ۳: لوله‌ی کولیج

۳-۱- ویژگی‌های پرتو ایکس

قدرت نفوذ پرتوهای ایکس به دلیل انرژی بالا، فوق‌العاده زیاد است و از اغلب مواد عبور می‌کنند. اگر دست خود را در مسیر پرتوهای ایکس قرار دهیم، فقط سایه‌ی استخوان‌های دست روی صفحه مشاهده می‌شود. علت این امر آن است که پرتوهای ایکس بدون جذب شدن از گوشت عبور می‌کنند ولی از استخوان عبور نمی‌کنند و جذب می‌شوند. به طور کلی عناصری که جرم اتمی زیادی دارند پرتوهای ایکس را بیش‌تر جذب می‌کنند. پرتوهای ایکس روی بافت‌های زنده اثر کرده و موجب تخریب آن‌ها می‌شوند. بنابراین لوله‌های پرتوی ایکس را در محفظه‌های سربی قرار می‌دهند، زیرا همان‌طور که گفته شد، سرب به دلیل جرم اتمی زیاد توانایی جذب پرتوی ایکس را دارد. [2,4,5]

پرتوهای ایکس در بسیاری از اجسام، فلورسانس تولید می‌کنند. مثلاً تابش پرتوی ایکس بر روی باریوم هگزا سیانوپلاتینات، نور سبز رنگ تولید می‌کند. [2]

۴-۱- فرآیند‌های تولید پرتوی ایکس

۲- پرتوتابی مشخصه^۲

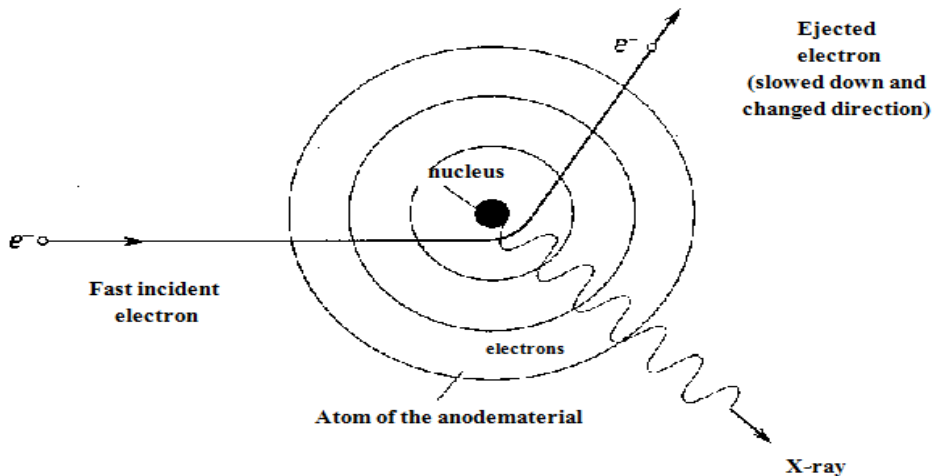
پرتوی ایکس به دو صورت تولید می‌شود: ۱- پرتوتابی ترمزی^۱

¹ Bremsstrahlung

² Characteristic Radiation

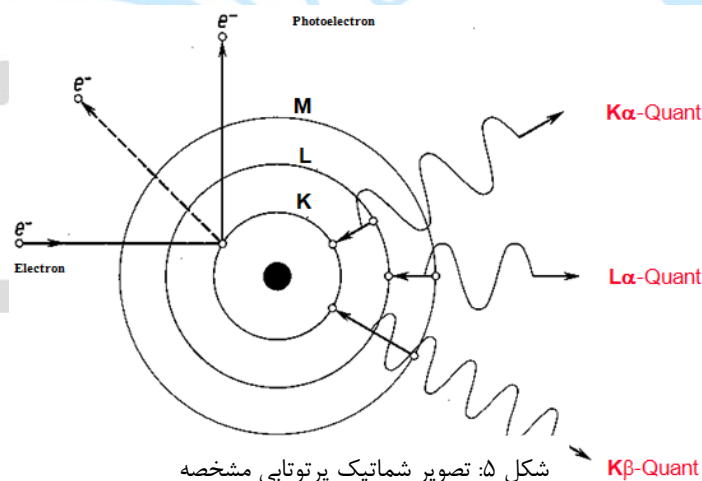
در فرآیند پرتوتابی ترمزی، الکترون های پراثرژی به هسته ی اتم های آند فلزی برخورد می کنند، اما به دلیل میدان های قوی الکتریکی، در زمان بسیار کوتاهی، سرعت و شتاب خود را از دست می دهند.

این تغییر سرعت و یا جهت الکترون ها موجب آزاد شدن انرژی جنبشی به صورت فوتون های پرتوی ایکس می شود. [8]

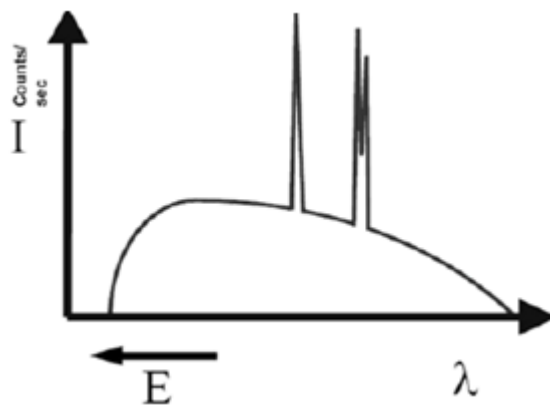


شکل ۴: تصویر شماتیک پرتوتابی لیزی

فرآیند پرتوتابی مشخصه زمانی اتفاق می افتد که الکترون های پراثرژی به اتم فلز آند برخورد کرده و موجب فرار یک الکترون از تراز انرژی پایین می شود (یونش درونی). زمانی که یک الکترون از ترازهای بالایی، جای خالی الکترون قبلی را پر می کند، اختلاف این دو تراز انرژی به صورت یک فوتون پرتوی ایکس آزاد می شود. [8]



در صورتی که نمودار شدت پرتوی ایکس تولید شده را بر حسب طول موج رسم کنیم، یک منحنی هموار با تعدادی پیک به دست می‌آید. محل هموار مربوط به پرتوتابی ترمزی و پیک ها مربوط به پرتوتابی مشخصه است.



شکل ۶: شدت پرتوی ایکس بر حسب طول موج

وقتی الکترون از لایه‌ی بالایی به لایه‌ی پایینی منتقل می‌شود، انتقال با نام لایه‌ی پایینی خوانده می‌شود. وقتی از اندیس α در کنار نام انتقال الکترونی استفاده می‌شود، یعنی الکترون یک تراز به پایین سقوط کرده و زمانی که از اندیس β استفاده شود، یعنی الکترون دو تراز به پایین سقوط کرده است. [8]

جدول ۱: نام گذاری برخی از تراز های انرژی اتمی

| | | | | |
|---|---|---|---|-----------------------|
| ۴ | ۳ | ۲ | ۱ | عدد کوانتومی اصلی (n) |
| N | M | L | K | نام |

پرتوی ایکس از بسته های انرژی به نام فوتون تشکیل می‌شود. هر فوتون با توجه به فرکانسی که دارد، مقدار انرژی مشخصی دارد که این انرژی برابر hf است. h ثابت پلانک^۱ و f برابر فرکانس موج است.

پرتوهای ایکس بر اساس انرژی فوتون‌ها به دو نوع تقسیم می‌شوند:

- تکفام (تک رنگ): پرتو فقط دارای یک طول موج خاص است و انرژی فوتون های آن یکسان است.

^۱ ثابت پلانک برابر است با $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

• پیوسته (سفید): دارای طول موج های مختلفی است و انرژی فوتون های آن متفاوت است. [4]

❖ سوال: انتقال الکترونی $L\beta$ به چه معناست؟

$L\beta$ یعنی الکترون از لایه N به لایه L سقوط کرده است.

۲- برهمکنش پرتوی ایکس و ذرات، مبنای روش پراش پرتو ایکس^۱

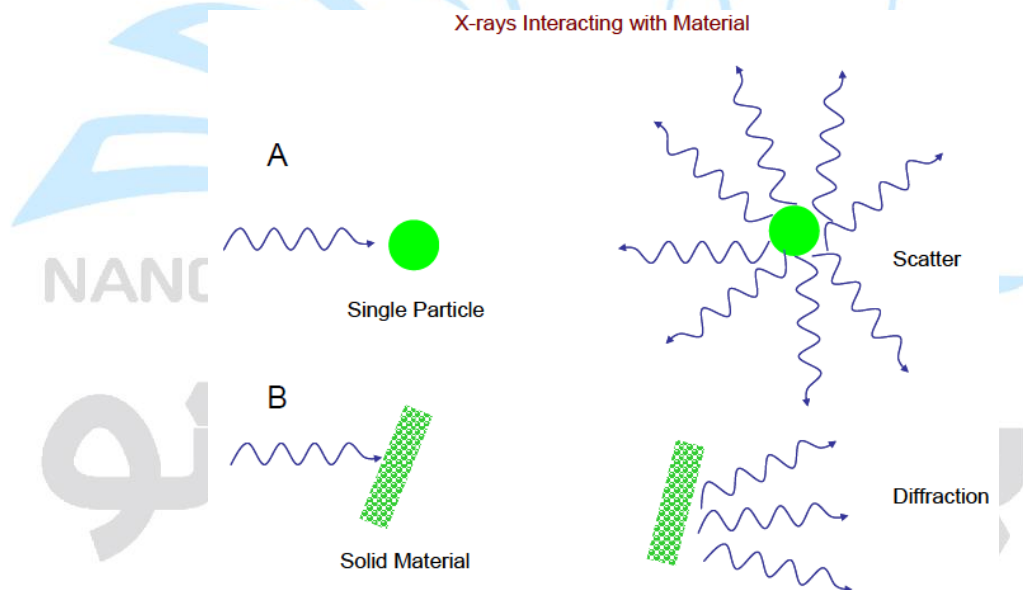
۱-۲- برهمکنش پرتوی ایکس و ذرات

زمانی که پرتوهای ایکس با یک جسم جامد برخورد می کنند، در جهات مختلفی شکسته می شوند که به

این پدیده شکست یا انکسار^۲ گویند. [5,7]

زمانی که پرتوهای ایکس با ذرات منفرد برهمکنش داشته باشند، در جهات بیش تری پراکنده می شوند

که به این پدیده پراکندگی^۳ گویند. این پدیده ها در شکل ۷ نمایش داده شده است. [5,7]



شکل ۷: تصویر شماتیک شکست (A) و پراکندگی (B)

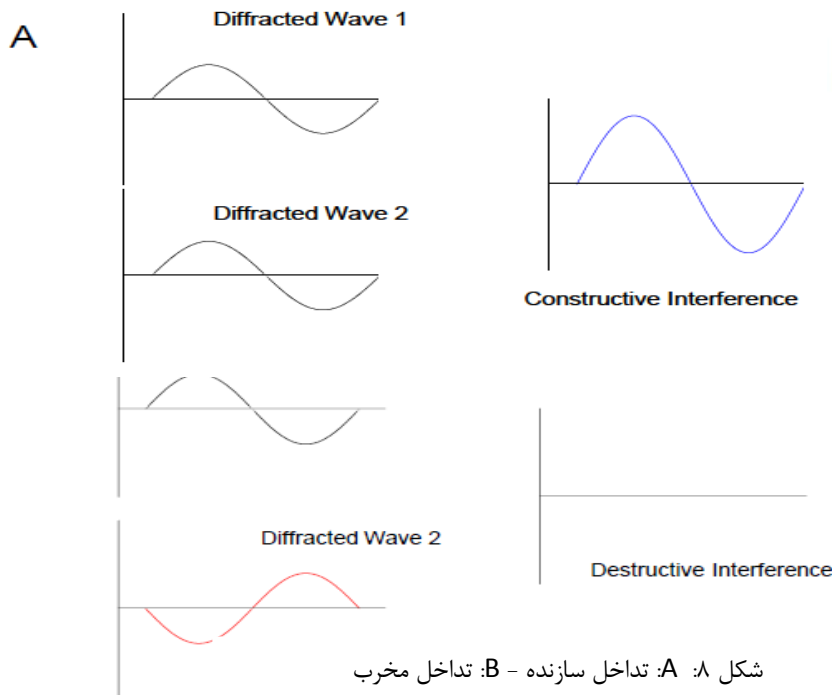
¹ X-Ray Diffraction

² diffraction

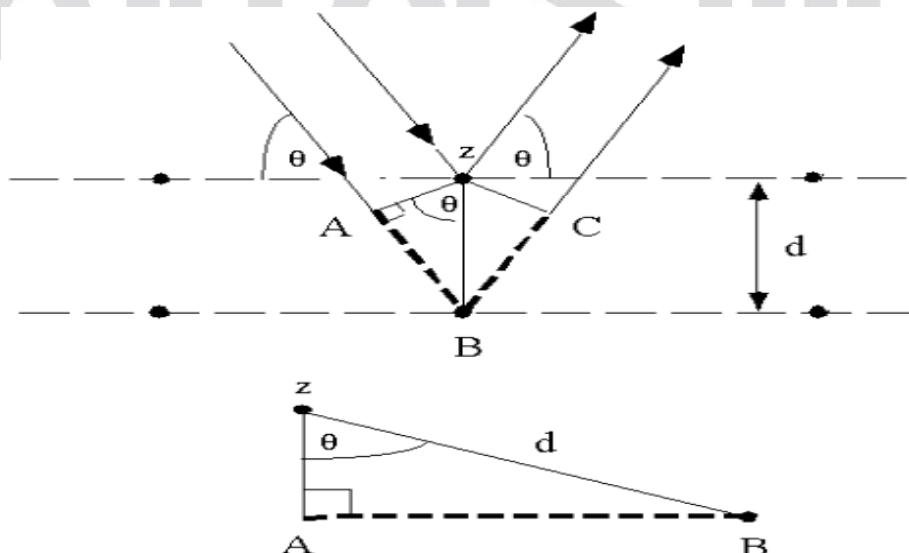
³ scatter

۲-۲- تداخل امواج

زمانی که ذرات در معرض امواج قرار می‌گیرند، پرتوهای حاصل از پراکندگی می‌توانند بر هم تاثیر بگذارند و یکدیگر را تقویت یا تضعیف کنند که به ترتیب تداخل سازنده و مخرب نامیده می‌شوند. در تصاویر زیر، انواع تداخل نشان داده شده‌اند. به شکل امواج توجه کنید. [7]



فرض کنید دو موج ایکس به سمت یک ماده حرکت می‌کنند، در این صورت برخورد آن‌ها با ماده مطابق شکل زیر، موجب پراکندگی امواج می‌شود. اما باید توجه داشت که در حین تغییر زاویه پرتوها، موج زیرین باید مسافت بیشتری ($AB+BC$) را نسبت به موج بالایی طی کند تا به صفحه کریستالی زیرین برسد و دچار پراکندگی شود. این اختلاف مسافت می‌تواند سبب تداخل سازنده یا ویرانگر امواج با یکدیگر شود.



شکل ۹: تصویر شماتیک برخورد پرتو ها با ماده

با توجه به تصاویر بالا، می توان نوشت:

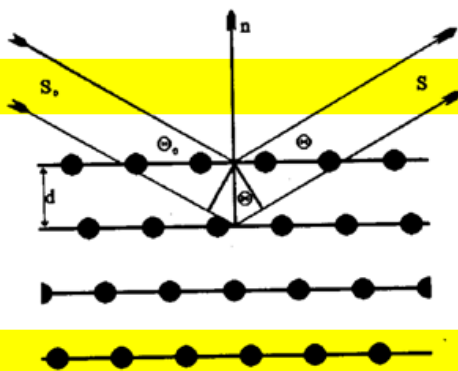
$$n\lambda = 2d \sin \theta = AB + BC$$

همان طور که اشاره شد، n در فرمول بالا یک عدد صحیح است؛ یعنی اگر اختلاف مسافت طی شده توسط دو پرتو $(AB+BC)$ برابر مضرب صحیحی از λ باشد، امواج با هم تداخل سازنده داشته و یکدیگر را تقویت می کنند.

۳-۲- قانون براگ

فردی به نام براگ، نخستین کسی بود که رابطه بین زاویه ی برخوردی پرتو و صفحات کریستالی نمونه را با شکست پرتو کشف کرد و این رابطه مطابق فرمول زیر است:

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



n = عدد صحیحی که معمولا برابر یک در نظر گرفته می شود.

λ = طول موج پرتوی ایکس

d = فاصله ی بین صفحات کریستالی (شامل اتم، مولکول یا یون)

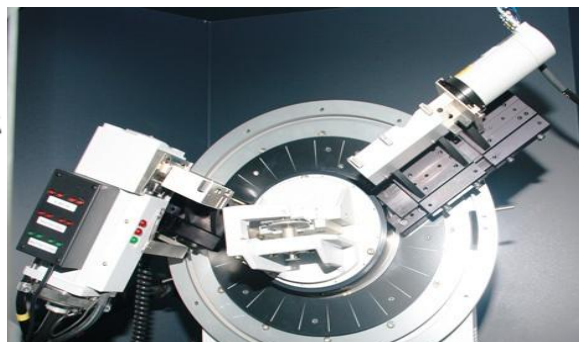
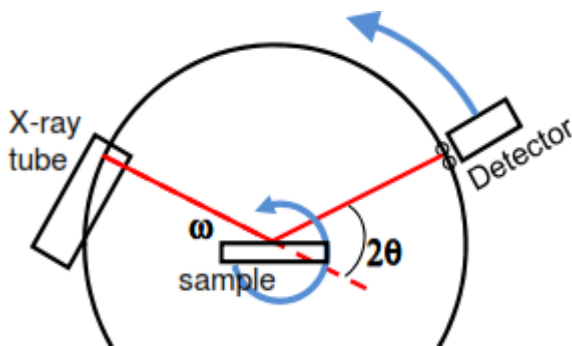
θ = زاویه ی بین محور پرتو و صفحه ی کریستالی (زاویه ی براگ)

شکل ۱۰: قانون براگ

از قانون براگ در تحلیل داده های XRD استفاده می شود.

۴-۲- پراش پرتو ایکس (XRD)

از دستگاه XRD در شناسایی انواع ویژگی های کریستالی مواد استفاده می شود. دستگاه XRD از بخش های مختلفی شامل منبع پرتوی ایکس، نمونه، آشکارساز و فیلترهای اپتیکی (نوری) پرتوی ایکس تشکیل می شود.

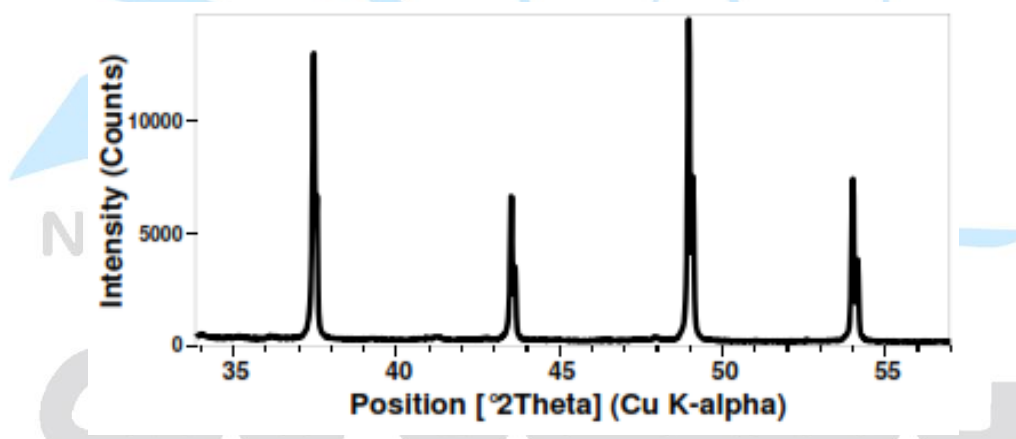


شکل ۱۱: دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)

اساس عملکرد آن مطابق قانون برagg است. پرتوی پراش در زوایای مختلف به نمونه تابیده و پس از پراکندگی، توسط آشکارساز دریافت می‌شود و شدت آن براساس زاویه‌های مختلف برخورد، به صورت نموداری نمایش داده می‌شود که اگر تداخل سازنده صورت گرفته باشد، شدت پرتوی پراشیده زیاد شده و در زاویه‌ی خاصی پیک می‌دهد و به بیشترین مقدار خود می‌رسد و اگر تداخل ویرانگر صورت گرفته باشد، شدت پرتوی پراشیده کم است.

پراش پرتو ایکس تکنیکی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات مواد بلوری می‌باشد. XRD برای تعیین عموم کمیت‌های ساختار کریستالی از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین فاز کریستال‌ها، تعیین اندازه کریستال‌ها، جهت‌گیری تک کریستال، تنش، عیوب شبکه و غیره، قابل استفاده می‌باشد که در ادامه به بررسی برخی از آن‌ها پرداخته می‌شود.

در ادامه نمونه‌هایی از طیف XRD ارائه شده و روش تحلیل آن‌ها به صورت ساده بحث می‌شود.



شکل ۱۲: نمونه‌ی طیف XRD - در این جا ۴ پیک اصلی که محل تداخل سازنده است مشاهده می‌شود.

❖ سوال: در صورتی که همه‌ی انواع پرتوهای الکترومغناطیسی در برهمکنش با مواد امکان شکست

دارند، چرا از پرتوی ایکس در بررسی ساختار بلوری مواد (کریستالوگرافی) استفاده می‌شود؟

زیرا پرتوی ایکس دارای طول موجی در محدوده‌ی آنگستروم است و این مقدار در حدود فاصله‌ی

میان اتم‌ها در مواد کریستالی است. پس همان‌گونه که در بالا اشاره شد، یکسانی محدوده‌ی فاصله‌ی

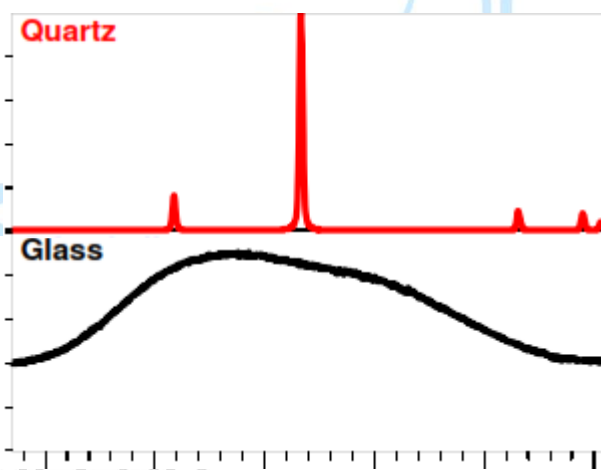
بین اتمی و طول موج پرتوی ایکس سبب شکست پرتو شده و تکنیک‌هایی بر اساس شکست پرتوی

ایکس برای بررسی ساختار بلوری مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از این تکنیک‌ها، روش XRD است که در ادامه به بررسی تحلیل داده‌های حاصل از آن می‌پردازیم. [7]

۳- تحلیل کمی و کیفی داده‌های XRD

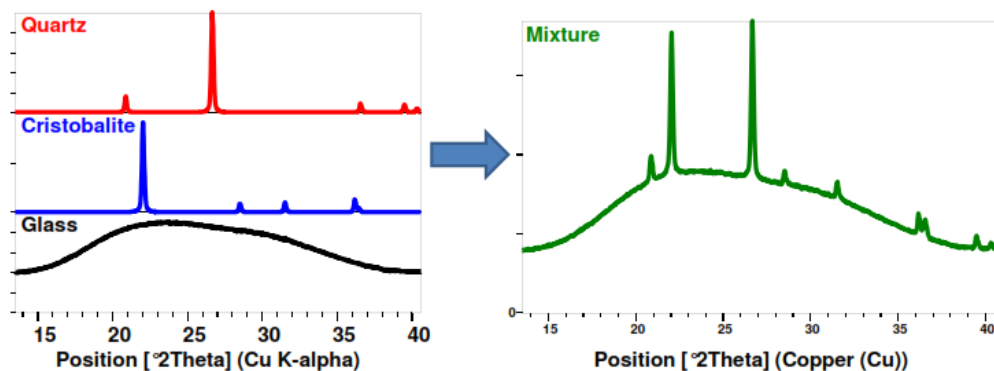
۳-۱- تحلیل کیفی داده‌ها

مواد مختلف به دلیل چیدمان و نظم‌های متفاوت اتمی دارای الگوی پراش متفاوتی هستند. در یک ماده‌ی یکسان دارای فازهای کریستالی مختلف نیز الگوهای پراش متفاوت هستند. مثلاً کوارتز و شیشه که فازهای مختلف SiO_2 هستند. بنابراین با مطالعه‌ی زاویه‌ی تشکیل پیک‌ها، می‌توان نوع مواد را به صورت کیفی شناسایی کرد. دارای الگوی پراش متفاوت اند. مواد آمورف (بی شکل) مانند شیشه، پیک‌های مشخص تشکیل نمی‌دهند. [9]



شکل ۱۳: بالا: طیف کوارتز - پایین: طیف شیشه

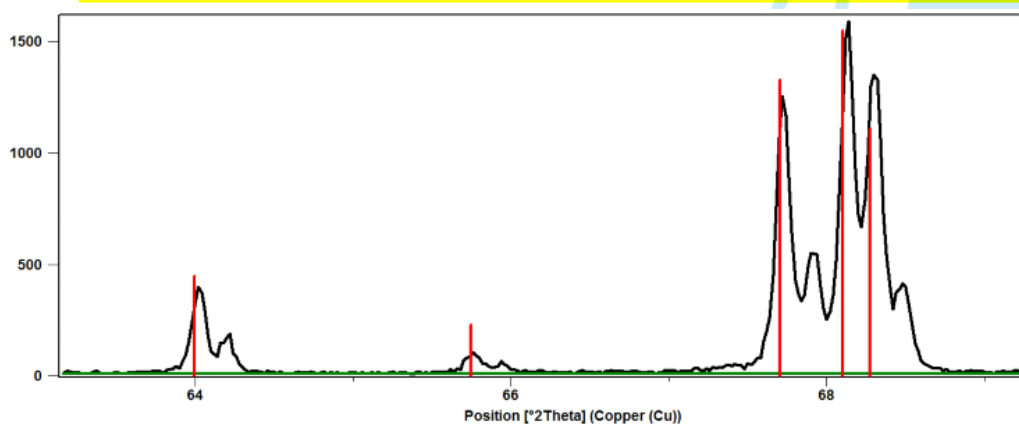
در صورتی که نمونه حاوی فازهای مختلف یک ماده باشد، الگوی پراش به صورت ترکیبی از همه طیف‌ها است. [9]



شکل ۱۴: الگوی سمت راست، ترکیبی از ۳ الگوی چپ است.

در این موارد با توجه به شدت نسبی پیک فازها، می‌توان مقدار نسبی فازها را در یک مخلوط فازی مشخص کرد.

هر ماده‌ای در زوایای خاصی پیک می‌دهد. برای آن که متوجه شویم درون نمونه یک ماده‌ی خاص وجود دارد، باید در طیف به دست آمده، همه‌ی زوایای مربوط به پیک‌های اصلی آن ماده مشاهده شود.



شکل ۱۵: تطابق پیک های طیف XRD با پیک های الگو

- گاهی تفاوت کوچکی در زوایای پیک ها در مطابقت با الگو مشاهده می‌شود که به دلیل خطای دستگاهی آزمایشگاهی است و قابل صرف نظر کردن است. [12]

- گاهی برخی پیک‌ها که شدت کمی دارند و در طیف الگو وجود دارند، در طیف XRD مشاهده نمی‌شوند و حذف شده‌اند. این موارد نیز قابل صرف نظر کردن هستند. [12]

- گاهی برخی پیک‌ها که شدت زیادی دارند و در طیف الگو وجود دارند، در طیف XRD مشاهده نمی‌شوند و حذف شده‌اند. این موارد قابل صرف نظر کردن نیستند و ممکن است آن طیف مربوط به ماده‌ی مورد نظر نباشد. [12]

۲-۳- تحلیل کمی داده ها

به منظور آنالیز کمی، روش‌های مختلفی وجود دارد که به مرور زمان گسترش پیدا کرده‌اند. ساده‌ترین و

ابتدایی‌ترین روش، روش شرراست. روش‌های پیشرفته‌تر دیگری مانند ویلیامسون-هال و وارن-آورباخ نیز

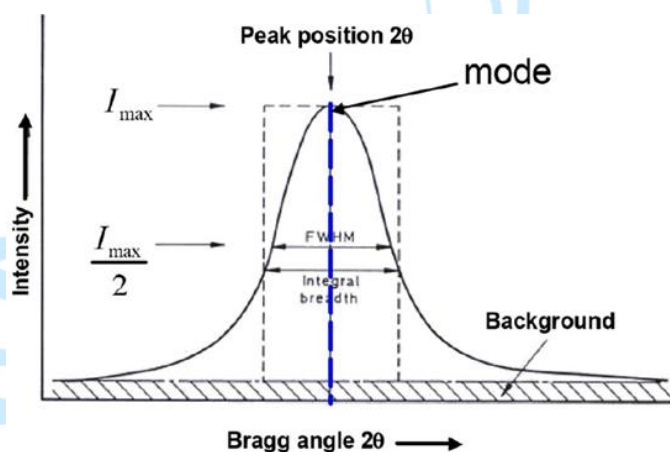
وجود دارند. در این مقاله، روش شرراست بررسی می‌شود.

در روش شرر، ابتدا پیک های ماده را مشخص کرده، شدت و زاویه ی هر پیک از طیف به دست آمده استخراج می شود. با توجه به مشخصات، اکنون می توان با استفاده از قانون براگ، فاصله ی بین صفحات کریستالی (d) را محاسبه کرد. با توجه به قانون براگ می توان دریافت که هرچه پیک در زاویه ی کم تر باشد، فاصله ی صفحات بیش تر است.

در مرحله ی بعد می توان با محاسبه ی عرض پیک در نصف شدت بیشینه، اندازه کریستالیت ها را به طور تقریبی محاسبه کرد. برای این منظور، ابتدا شدیدترین پیک را در زاویه ی θ در نظر گرفته و پهنای پیک را در نصف شدت پیک به دست می آوریم. توجه داشته باشید که این مقدار باید بر حسب رادیان باشد. اکنون با استفاده از رابطه ی شرر می توانیم اندازه ی تقریبی کریستالیت (D) را محاسبه کنیم:

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \cos \theta}$$

رابطه ی شرر:



شکل ۱۶: روش به دست آوردن FWHM

با توجه به رابطه ی شرر می توان دریافت که هرچه اندازه ی ذرات ماده کوچک تر باشد، FWHM بزرگ تر است، یعنی پیک پهن تر و شدت آن کم تر است؛ یعنی پیک نانوذرات در مقایسه با مواد معمولی شدت کم تر و پهنای بیش تری دارند.

▪ مزایا و معایب XRD: از جمله محاسن XRD عدم نیاز به خلاء می باشد که باعث کاهش هزینه ی ساخت می شود و آن را در مکانی برتر نسبت به تکنیک های الکترونی قرار می دهد. همچنین XRD تکنیکی غیرتماسی و غیرمخرب می باشد و نیاز به آماده سازی سخت و مشکل ندارد.

از معایب XRD می توان به قدرت تفکیک پایین و شدت کم پرتوی پراشیده شده نسبت به پراش

الکترونی نام برد. شدت پرتوی الکترونی پراشیده شده در حدود 10^8 بار بزرگتر از پرتوی XRD می باشد. نتیجه این امر نیاز به استفاده از نمونه بزرگتر و در نتیجه تعیین اطلاعات به صورت میانگین در XRD می باشد.

شدت پرتوی پراشیده شده در XRD وابسته به عدد اتمی می باشد. برای عناصر سبکتر این شدت کمتر بوده و کار را برای XRD مشکل می کند. 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 می باشد. اگر چه XRD برای عناصر سنگین تر کارایی بهتری دارد اما برای ترکیبات مواد از هر عنصری قابل استفاده است.



باشگاه نانو