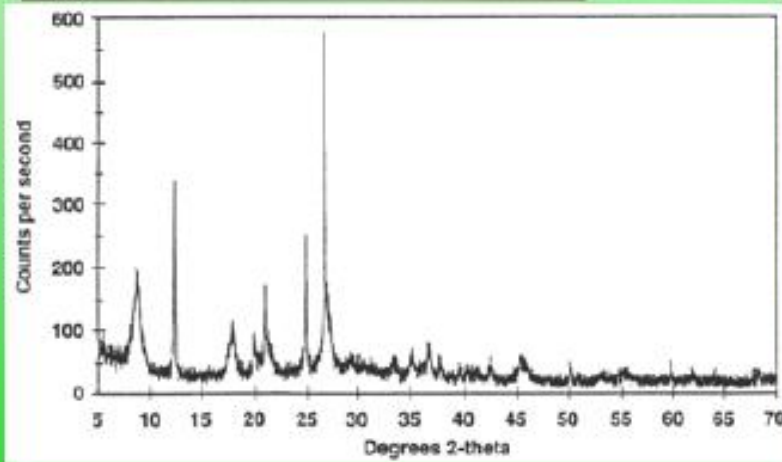


آنالیز پراش اشعه ایکس

X-Ray Diffraction Analysis

پنجمین المپیاد نانو
تابستان ۱۳۹۳

XRD اطلاعات حاصل از روش

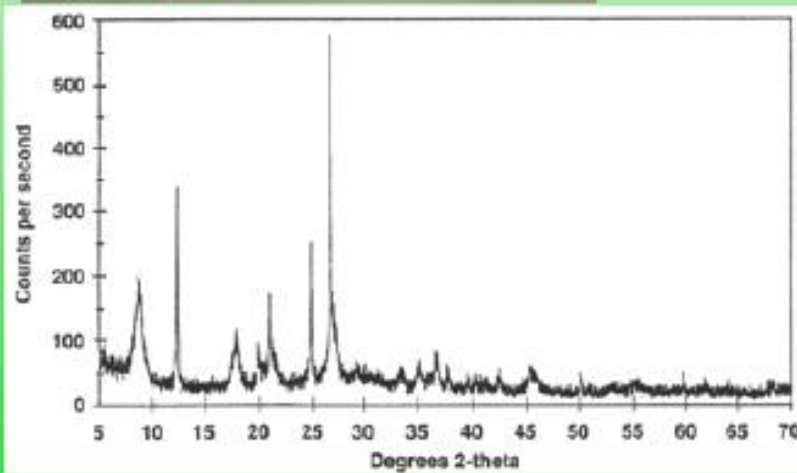


- ✓ شبکه کریستالی
- ✓ تعیین پارامتر شبکه و تقارن شبکه براوه
- ✓ با اندازه گیری تغییرات پارامتر شبکه می توان اطلاعات آلیاژسازی، دوپ کردن، محلول جامد و کرنش ها را به دست آورد.
- ✓ ترکیب شیمیایی فازي یک نمونه
(Phase composition)
- ✓ آنالیز فازي کمی: تعیین مقدار نسبی فازها در یک مخلوط فازي با توجه به شدت نسبی پیک های فازها

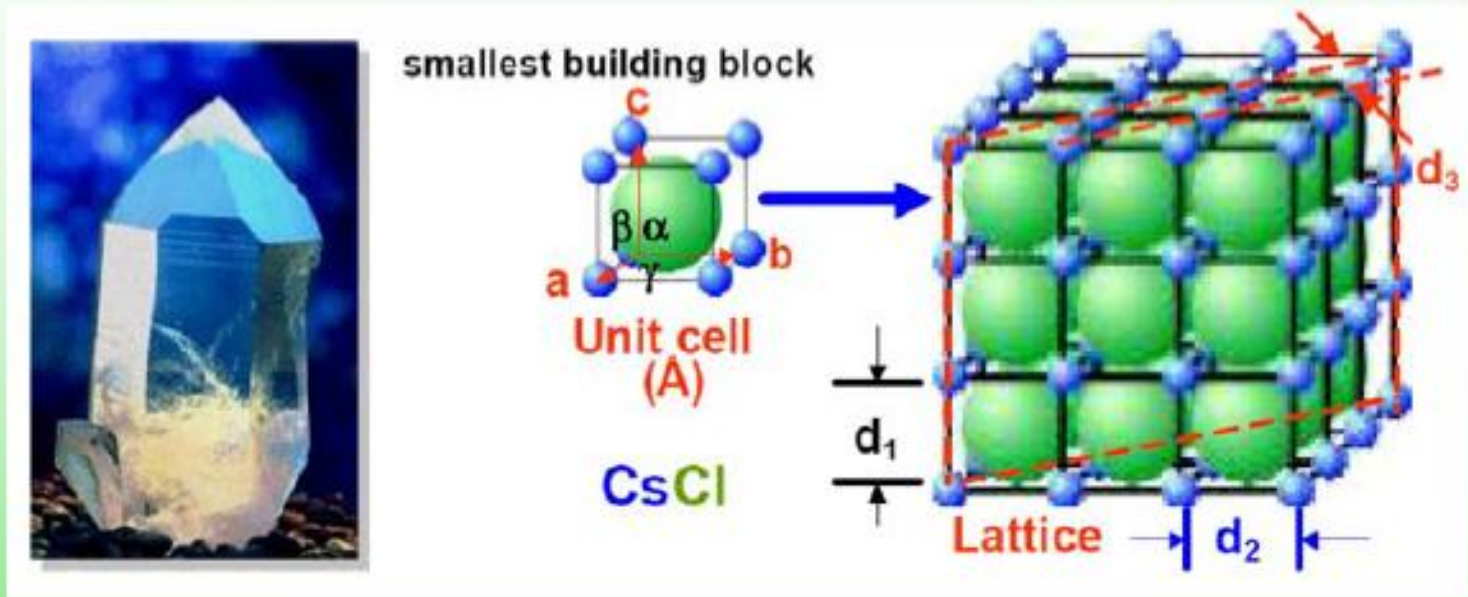
XRD اطلاعات حاصل از روش



- ✓ اپیتکسی، بافت، جهت گیری کریستالی
- ✓ کرنش باقیمانده
- ✓ اندازه کریستالیت (تعیین به وسیله عرض پیک)
- ✓ تعیین عیوب (نقص در چیده شدن) با اندازه گیری شکل و عرض پیک
- ✓ روش اندازه گیری درجا (In-situ): اندازه گیری همه خواص بالا بر حسب زمان، دما و اتمسفر محیط

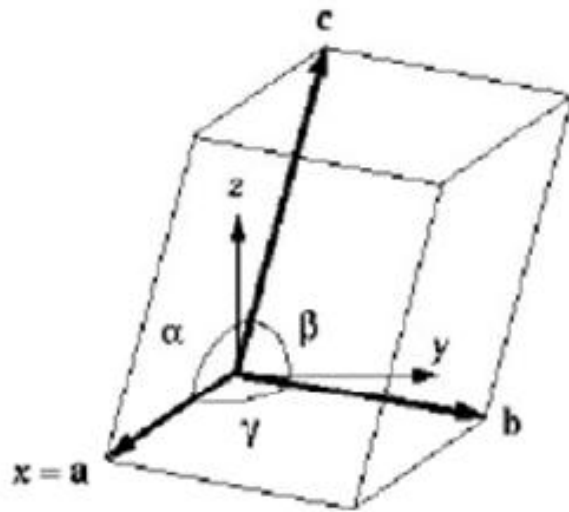


کریستال (بلور)



- ✓ یک کریستال (بلور) از نظم پریودیک شبکه های واحد (unit cell) در کار هم به وجود می آید.
- ✓ کریستال ها شامل صفحات اتمی هستند که این صفحات به فاصله d از هم در فضا قرار دارند. کریستال را می توان شامل صفحات مختلف اتمی با فاصله d مخصوص به همان صفحات در فضا تصور کرد.
- ✓ a , b و c که ابعاد کریستال هستند را پارامتر شبکه می گویند که این محورها با هم زوایای α , β و γ می سازند.

سیستم های کریستالی



Unit cell

Crystal class

Axis system

Cubic

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Tetragonal

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Hexagonal

$$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

Rhombohedral

$$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

Orthorhombic

$$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Monoclinic

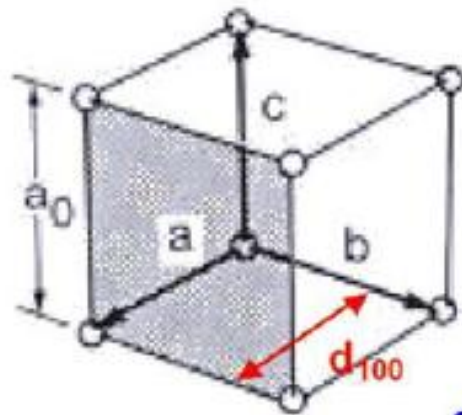
$$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$$

Triclinic

$$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

صفحات کریستالی

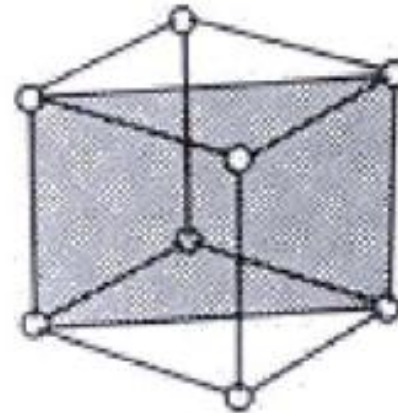
a b c
1 0 0
1 0 0



(100)

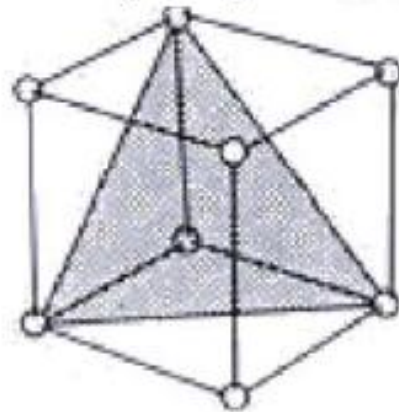
Cubic
 $a=b=c=a_0$

a b c
1 1 0
1 1 0



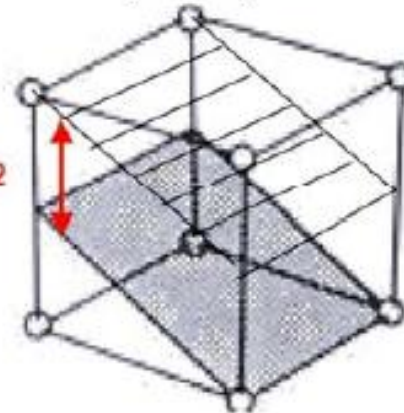
(110)

a b c
1 1 1
1 1 1



(111)

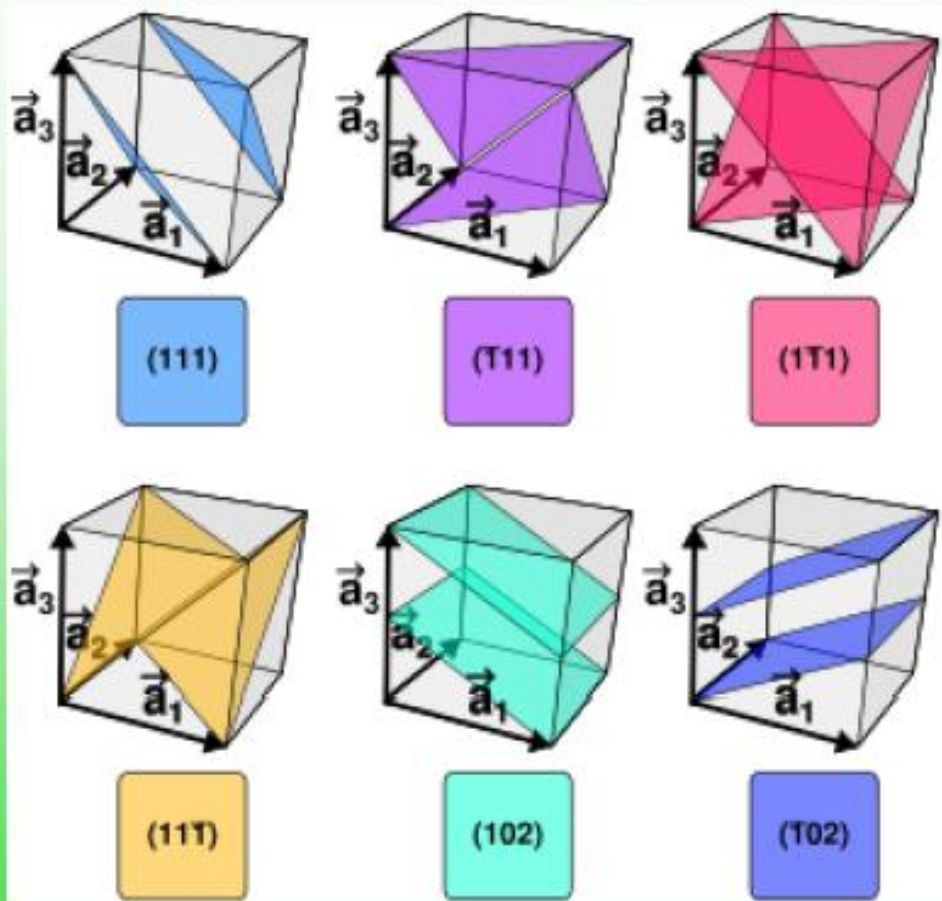
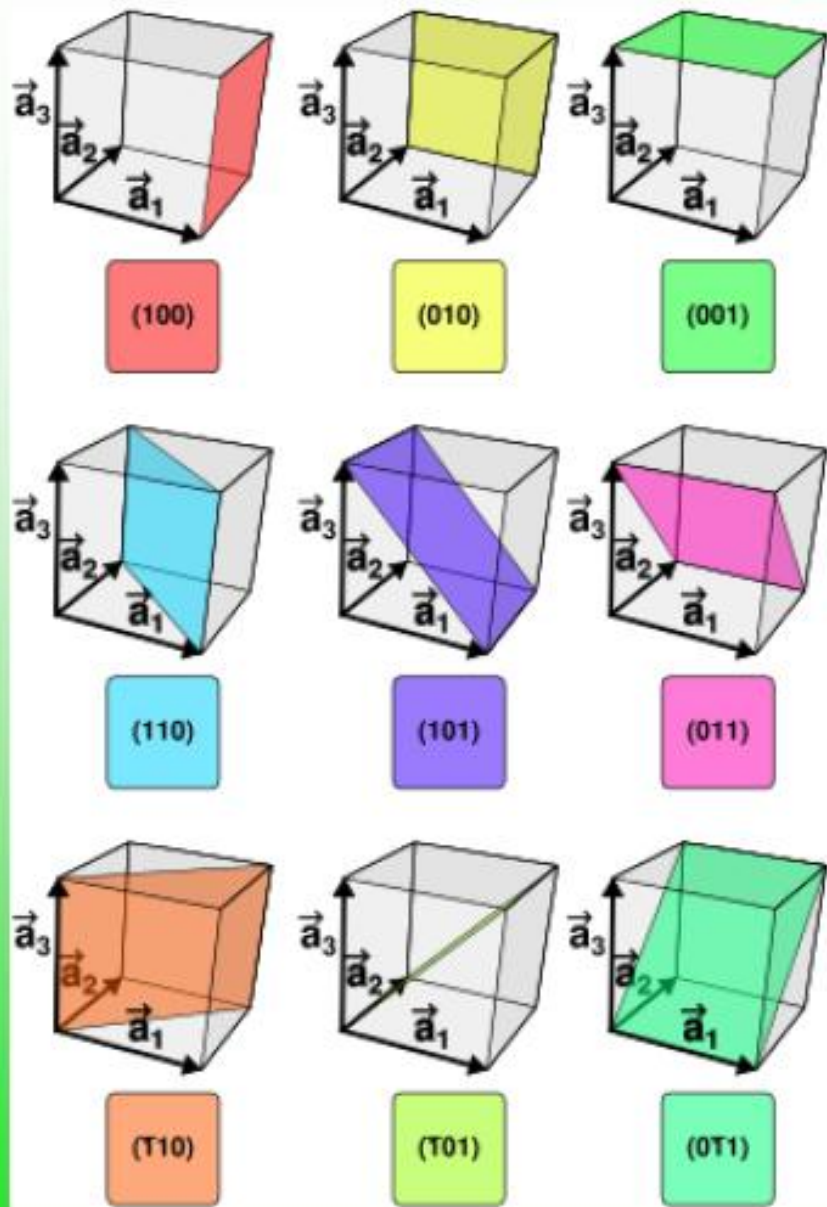
d_{012}



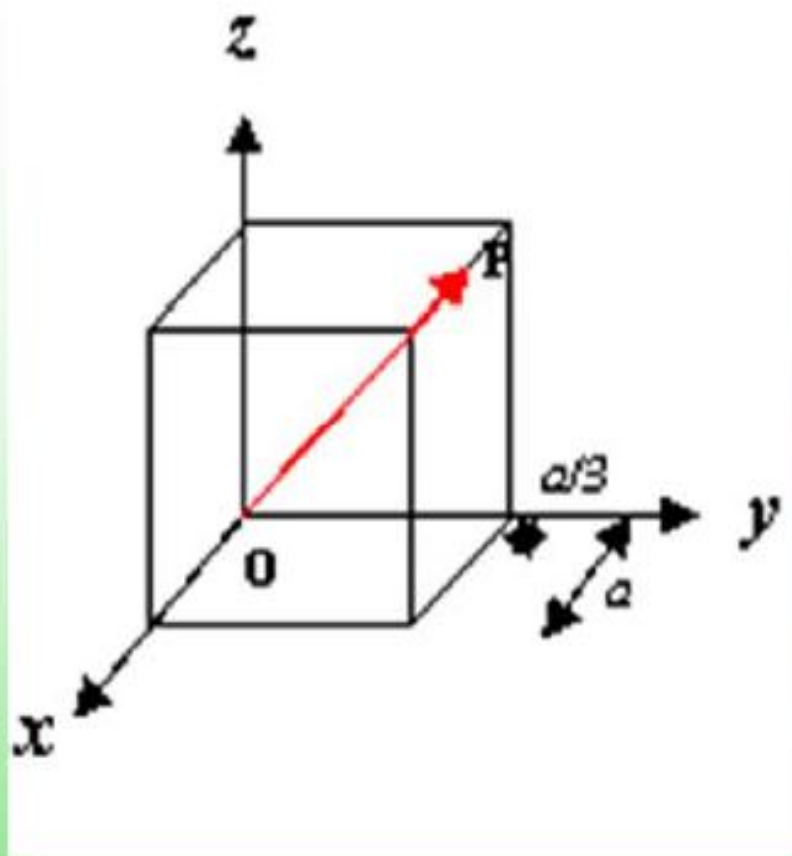
(012)

a b c
0 1 1/2
0 1 2

اعداد سیاه نقاط تقاطع کسری و اعداد آبی اندیس های میلر هستند.



جهت کریستالی



- ✓ مختصات انتهای بردار جهت را نسبت به مبدا در قالب ۳ عدد به دست می آوریم.
- ✓ همه اعداد را به نحوی تقسیم می کنیم که اعداد کسری حذف و کوچکترین دسته از آن اعداد که صحیح بوده و همان نسبت را داشته باشند به دست آیند.
- ✓ اعداد را در گروه قرار می دهیم.

x y z

1/3 1 1

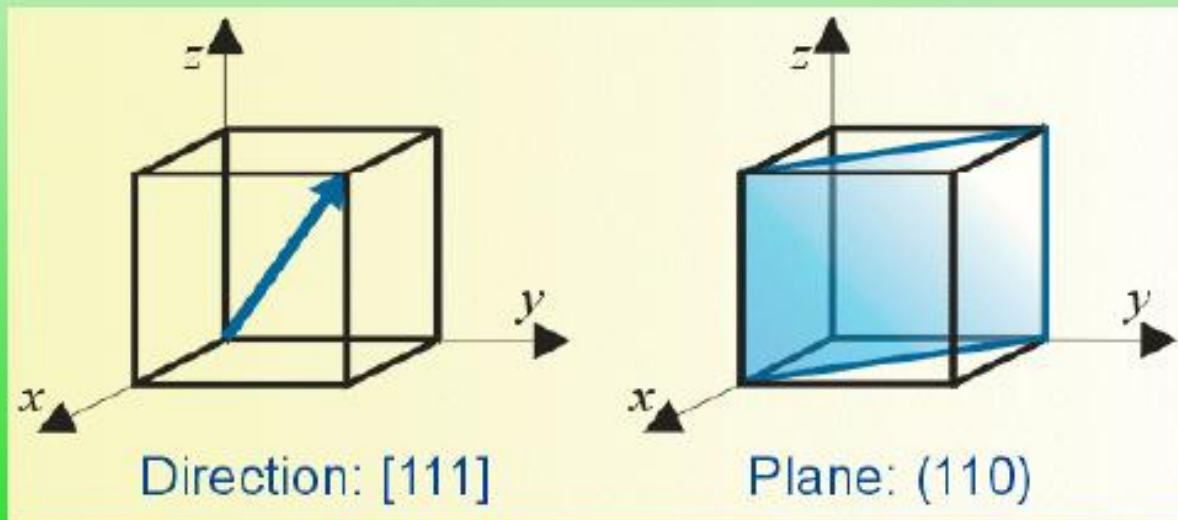
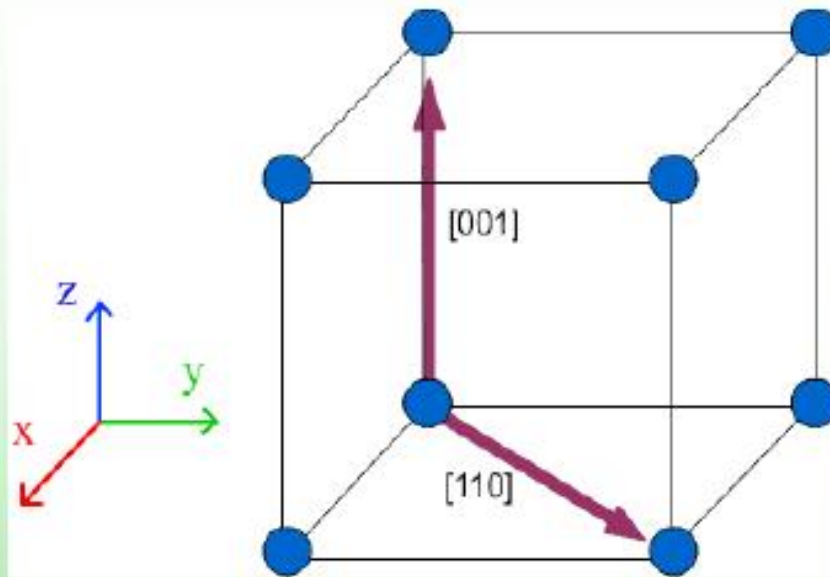
مختصات نقطه P نسبت به نقطه O

1 3 3

تبدیل به اعداد صحیح با حفظ نسبت

[133]

جهت



شبکه های
کریستالی مکعبی

Sc

Simple cubic



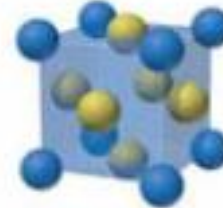
BCC

Body-centered cubic



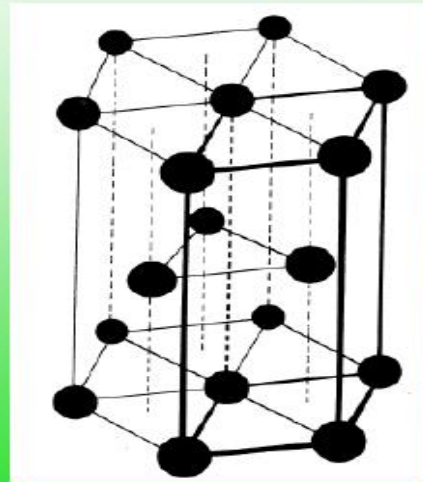
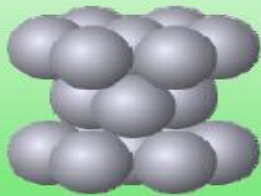
FCC

Face-centered cubic

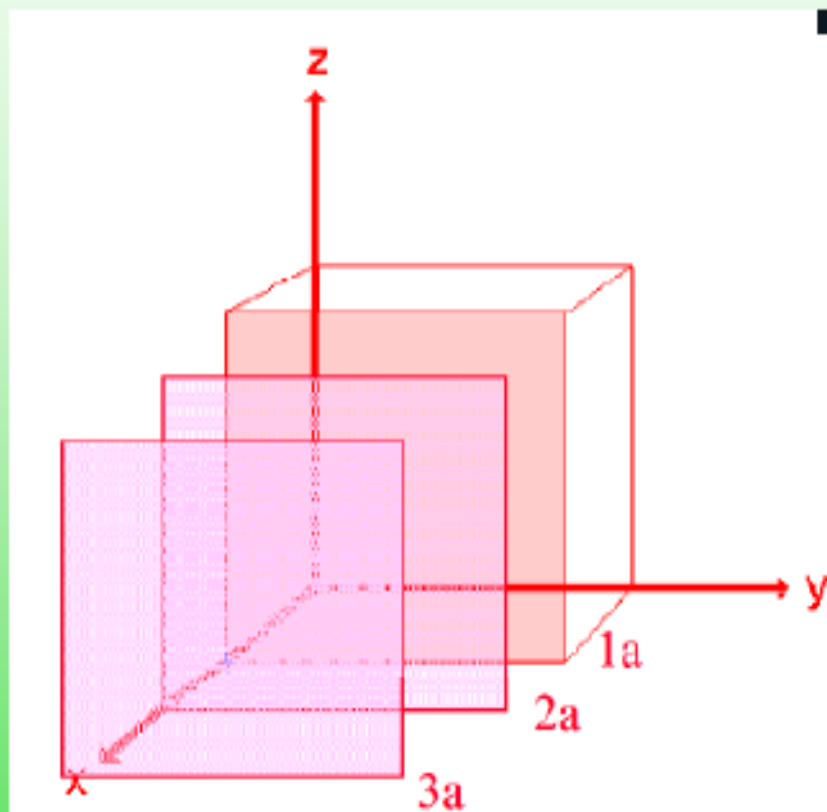


شبکه کریستالی شش وجهی فشرده

hcp (Hexagonal Closed-pack)



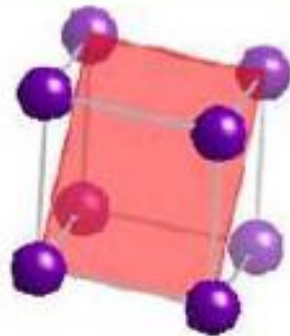
صفحات معادل در فاصله یکسان از همدیگرند.



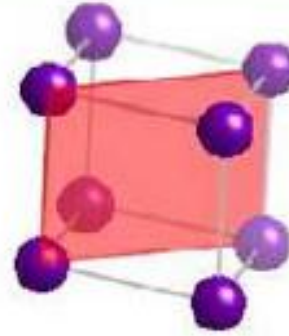
✓ در این مثال که صفحه ۱۰۰ و صفحات معادل آن که هر کدام به اندازه یک a با قبلی فاصله دارند را نشان می دهد، فاصله صفحات معادل یکسان است. این فاصله صفحات در XRD مورد بحث قرار می گیرد.

خانواده صفحات

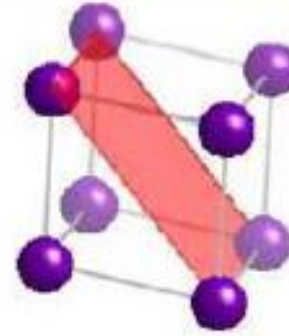
مثال: تعدادی از خانواده صفحات $\{110\}$



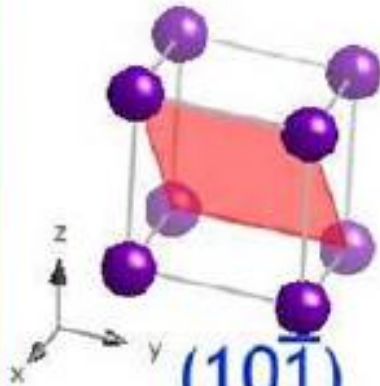
(101)



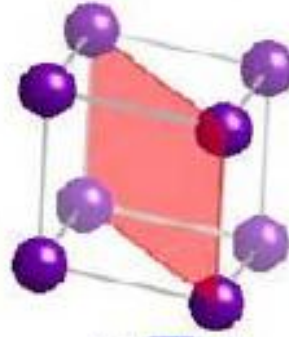
(110)



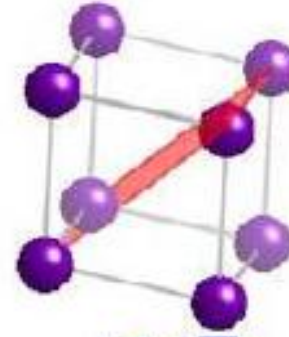
(011)



($10\bar{1}$)

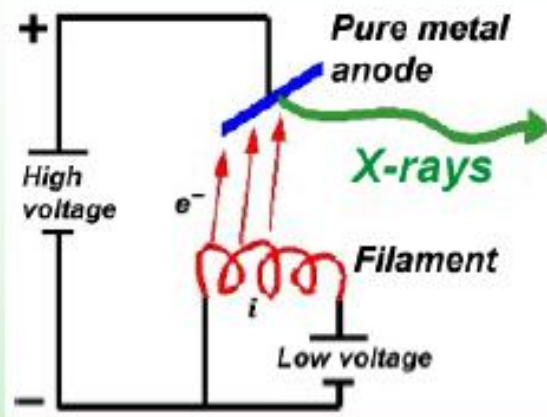


($1\bar{1}0$)



($01\bar{1}$)

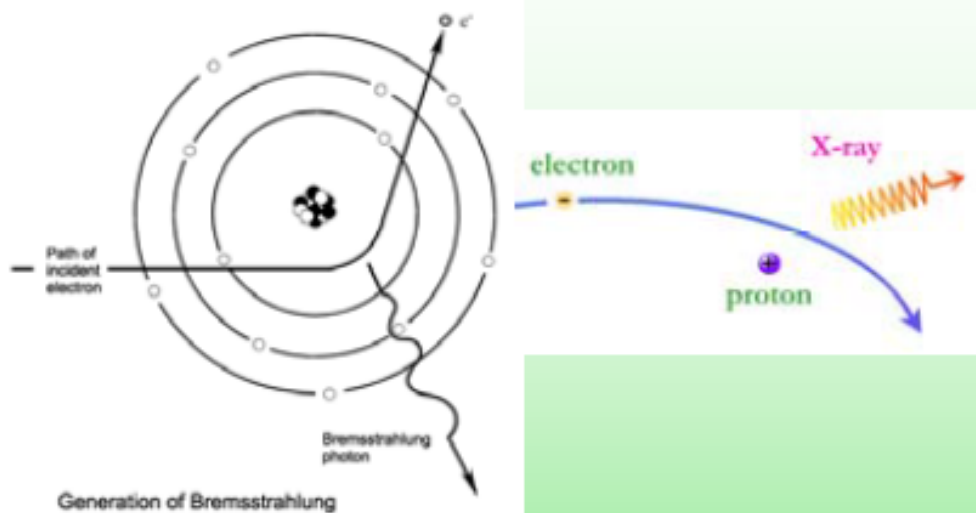
لامپ تولید اشعه ایکس



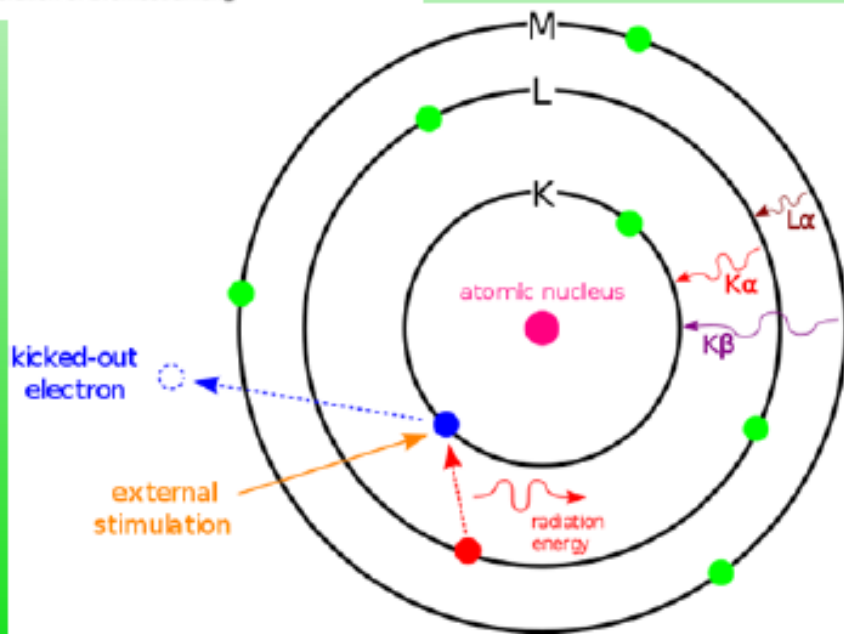
✓ الکترون ها به وسیله پتانسیل الکتریکی شتاب داده می شوند.

✓ شتاب الکترون های پر شتاب به وسیله ماده هدف کاهش داده می شود.

دو فرآیند منجر به نشر X-ray می شوند

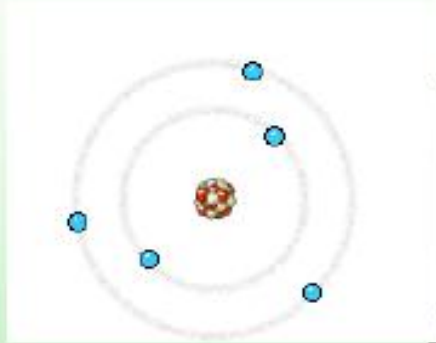


✓ الکترون هایی که به وسیله هدف متوقف شده اند؛ انرژی سینتیکی به شکل طیف پیوسته اشعه ایکس تبدیل می شود که با آن تابش سفید می گویند. طول موج آن بزرگتر از یک طول موج مشخص است. (طول موج، مشخصه عنصر هدف نیست).



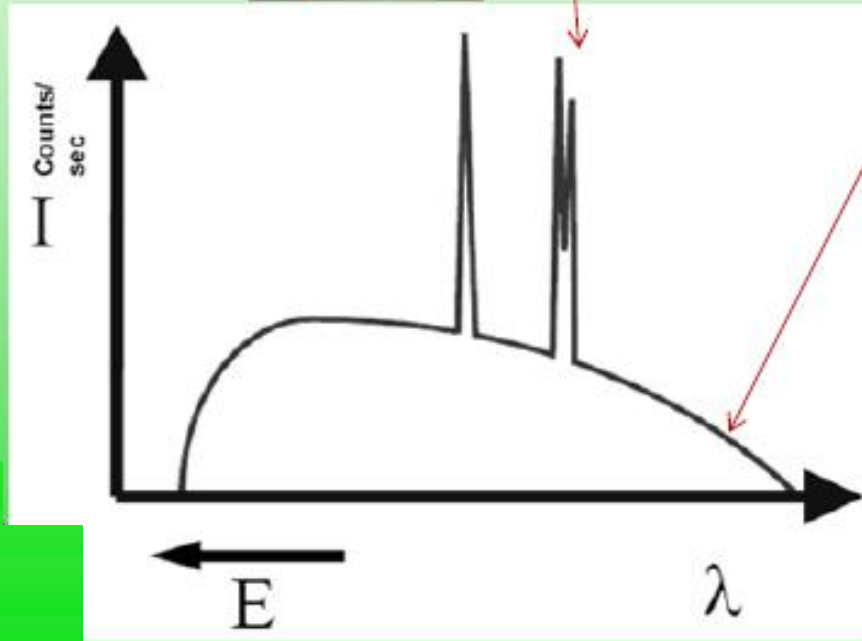
✓ اشعه ایکس ناشی از انتقال در ترازهای الکترونی؛ الکترون برخوردی یک الکترون از یک لایه خارج و یک الکترون از لایه بالاتر جای خالی الکترون لایه پایین تر را پر می کند (طول موج، مشخصه عنصر هدف است).

تابش اشعه ایکس (تابش سفید) و اشعه ایکس مشخصه



اشعه ایکس مشخصه.

تابش ترمزی یا bremsstrahlung.



طول موج مشخصه عناصر مختلف

طول موج مشخصه برای عناصر مختلف (بر حسب آنگستروم) به عنوان ماده آند (شدت نسبی در پرانتزها نشان داده شده است).

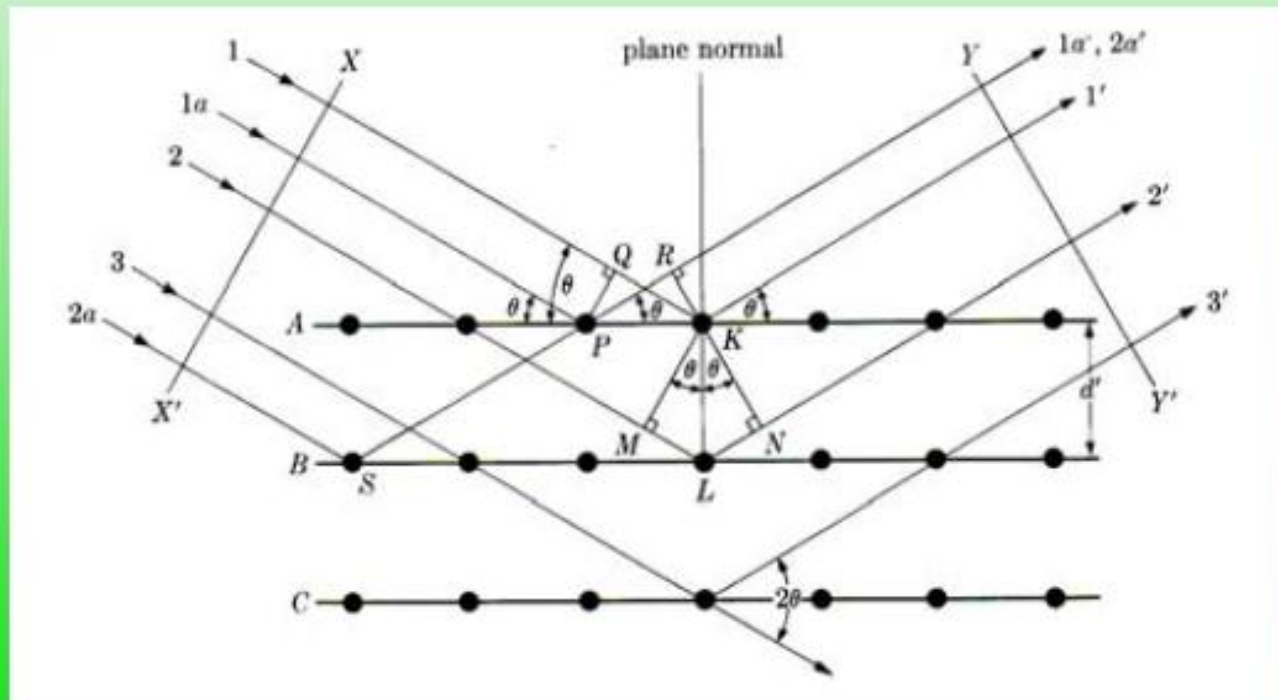
| Anode | $K\alpha_1$ (100) | $K\alpha_2$ (50) | $K\beta$ (15) |
|-------|-------------------|------------------|---------------|
| Cu | 1.54060 | 1.54439 | 1.39222 |
| Cr | 2.28970 | 2.29361 | 2.08487 |
| Fe | 1.93604 | 1.93998 | 1.75661 |
| Co | 1.78897 | 1.79285 | 1.62079 |
| Mo | 0.70930 | 0.71359 | 0.63229 |

اصول پراش اشعه ایکس

$$\text{Path difference} = ML + LN$$
$$= 2 d' \sin \theta$$

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

✓ شرط پراش: تفاوت مسیر طی شده اشعه، برای لایه های مختلف صفحات کریستالی، مضرب صحیحی از طول موج اشعه ایکس برخوردی باشد.



فرمول براگ، چهارچوب شرایط لازم برای پراش است:

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

n: عدد صحیح

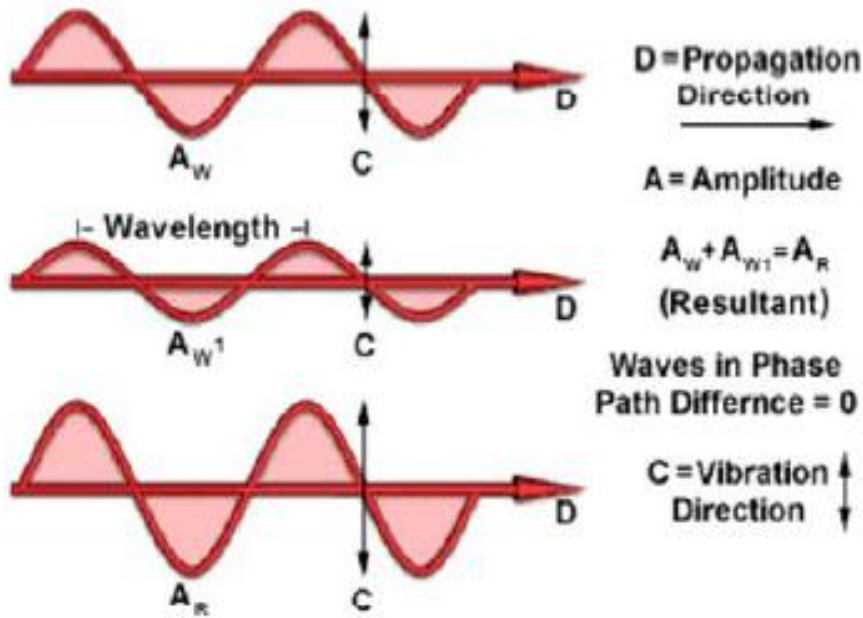
λ : طول موج اشعه ایکس

d: فاصله بین صفحات کریستال

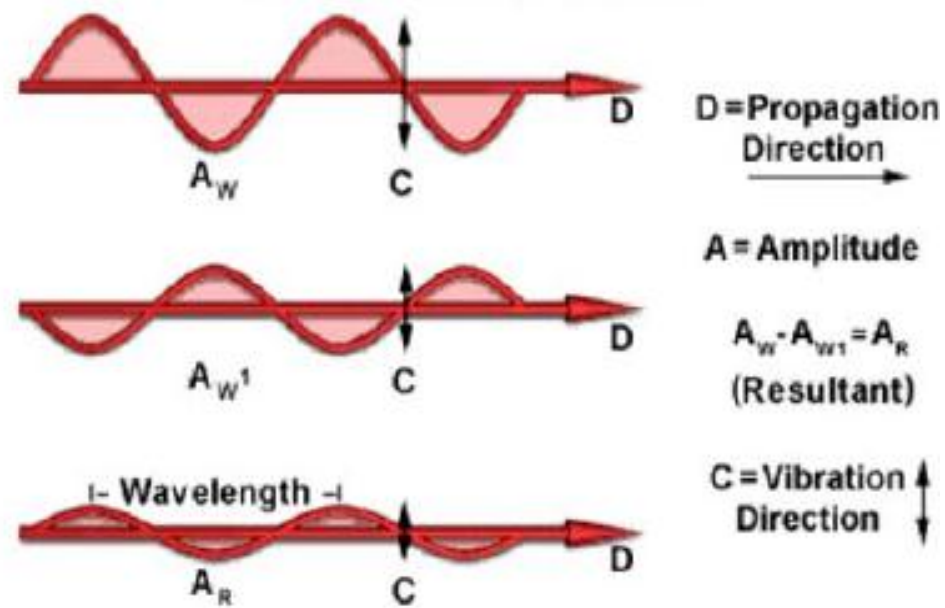
θ : زاویه پراش

تداخل امواج سازنده و تخریبی

Constructive Interference



Destructive Interference



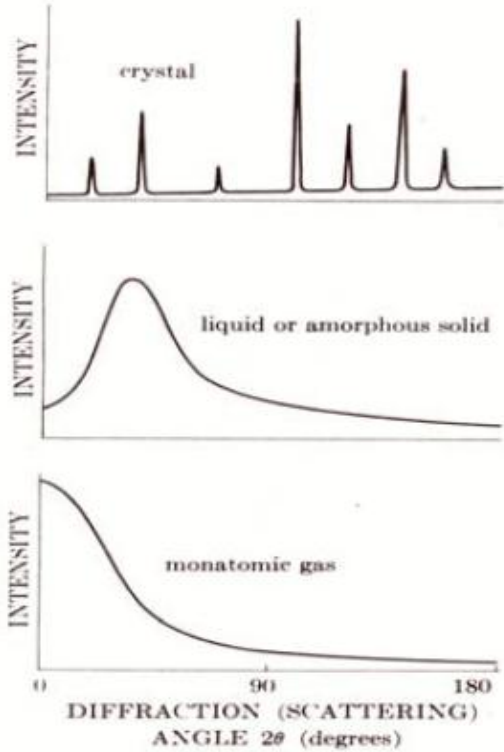
تداخل سازنده

همفاز

تداخل تخریبی

ناهمفاز

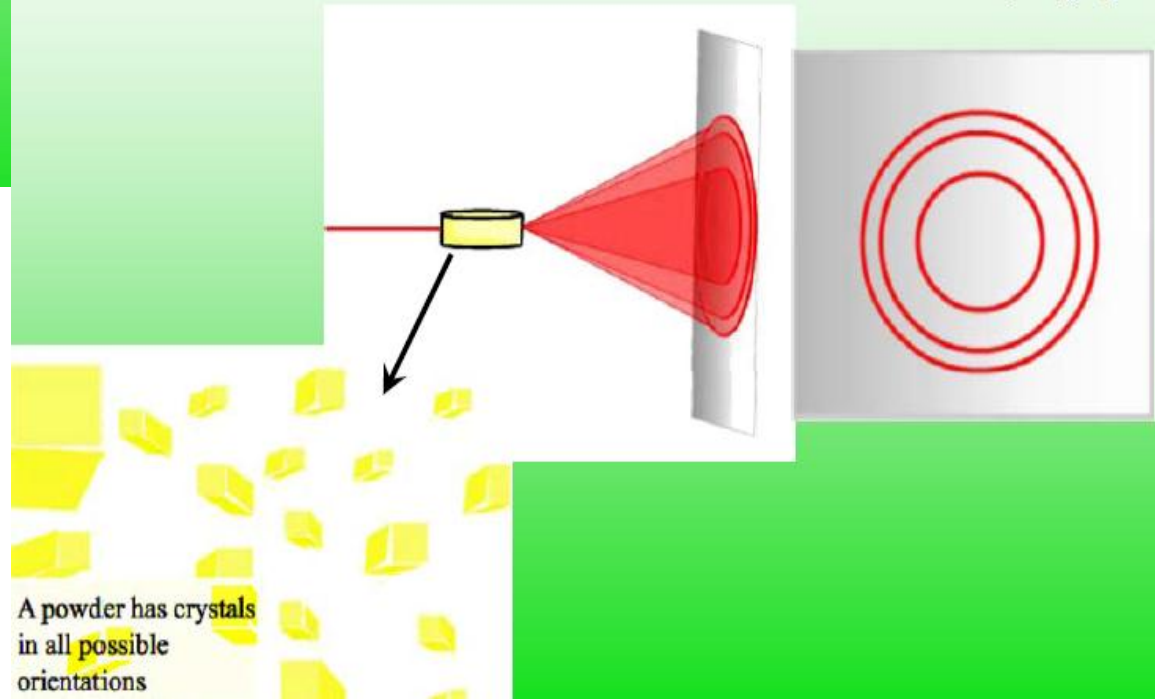
الگوی شدت های اشعه ایکس بازتابی



✓ قانون براگ در مورد وجود یا عدم وجود پراش صحبت می کند، نه شدت پیک ها.

روش پودری

چون در یک پودر تمام جهات کریستالی موجود است، حلقه هایی در 2θ های مختلف شکل می گیرد.



A powder has crystals in all possible orientations

نحوه آنالیز و تفسیر داده های XRD

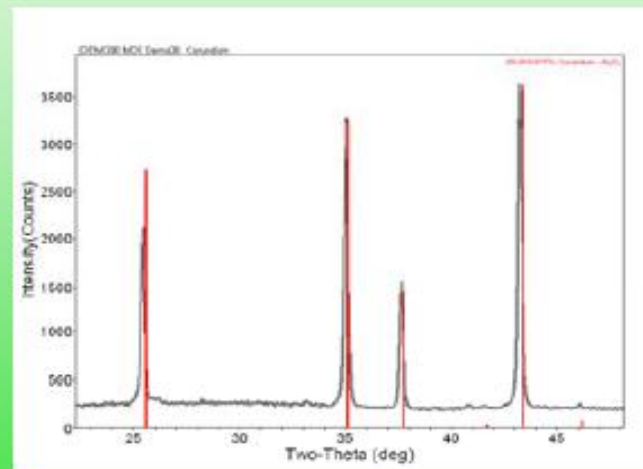
بخشی از داده های
 خام (توجه به **step**
size)

| Position [°2θ] | Intensity [cts] |
|-------------------|--------------------|
| 25.2000 | 372.0000 |
| 25.2400 | 460.0000 |
| 25.2800 | 576.0000 |
| 25.3200 | 752.0000 |
| 25.3600 | 1088.0000 |
| 25.4000 | 1488.0000 |
| 25.4400 | 1892.0000 |
| 25.4800 | 2104.0000 |
| 25.5200 | 1720.0000 |
| 25.5600 | 1216.0000 |
| 25.6000 | 732.0000 |
| 25.6400 | 456.0000 |
| 25.6800 | 380.0000 |
| 25.7200 | 328.0000 |

✓ داده های تفرق اشعه ایکس پودری شامل شدت فوتون بر حسب زاویه دکتور ، 2θ ، است.

✓ این داده ها به صورت لیستی از محل پیک ها و شدت آن ها قابل دسترسی خواهد بود.

بلندترین پیک ها



| hkl | d_{hkl} (Å) | Relative Intensity (%) |
|-------|---------------|------------------------|
| {012} | 3.4935 | 49.8 |
| {104} | 2.5583 | 85.8 |
| {110} | 2.3852 | 36.1 |
| {006} | 2.1701 | 1.9 |
| {113} | 2.0903 | 100.0 |
| {202} | 1.9680 | 1.4 |

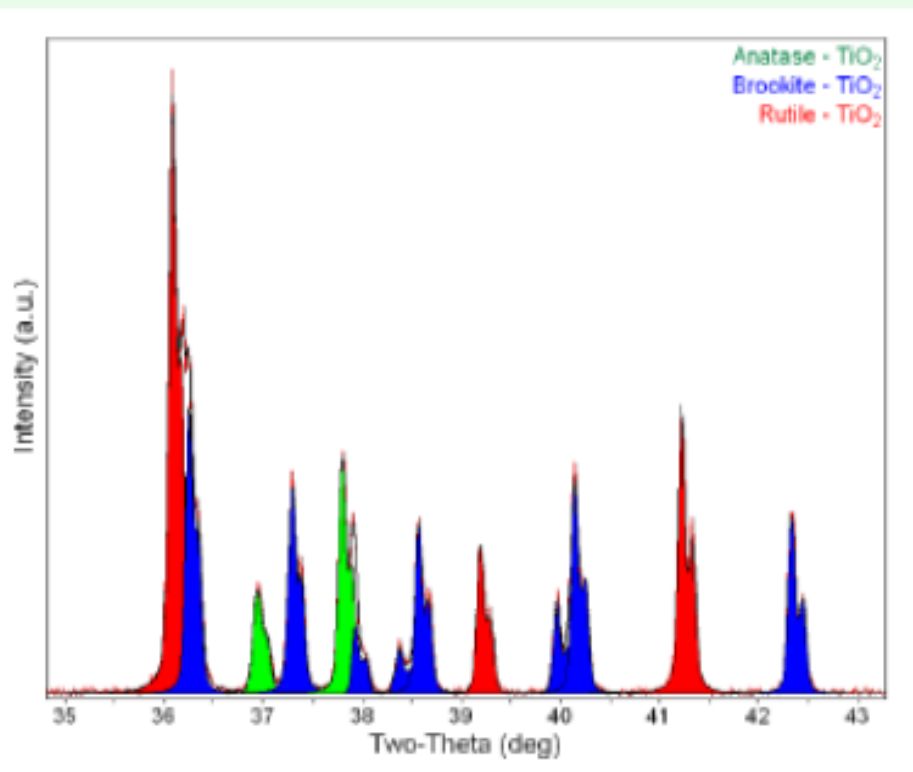
پیک ها در طرح پراش اشعه ایکس

✓ محل پیک (2θ) به مشخصه های دستگاهی (طول موج) بستگی دارد.

✓ هر d_{hkl} مربوط به خانواده صفحات $\{hkl\}$ است.

✓ صفحات مجزا را نمی توان با روش XRD تشخیص داد، که این محدودیت روش پراش پودری است و اما در پراش تک کریستال صفحات مجزا را می توان تشخیص داد.

✓ XRD ساختار کریستالی را تعیین می کند و ربطی به ترکیب شیمیایی ندارد (شکل روبرو: فازها با ترکیب شیمیایی یکسان می توانند طرح پراش کاملا متفاوت داشته باشند).



اندیس گذاری طرح پراش

برای مواد با کریستال مکعبی، فاصله بین صفحات کریستالی از رابطه زیر به دست می آید:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

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

با قرار دادن رابطه بالا در رابطه براگ (رابطه مقابل) داریم:

$$\lambda^2 = 4d^2 \sin^2 \theta \text{ OR } \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d^2}$$

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) (h^2 + k^2 + l^2)$$

λ و a ثابت هستند (طول موج و پارامتر شبکه) و بنابراین $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ ثابت است.

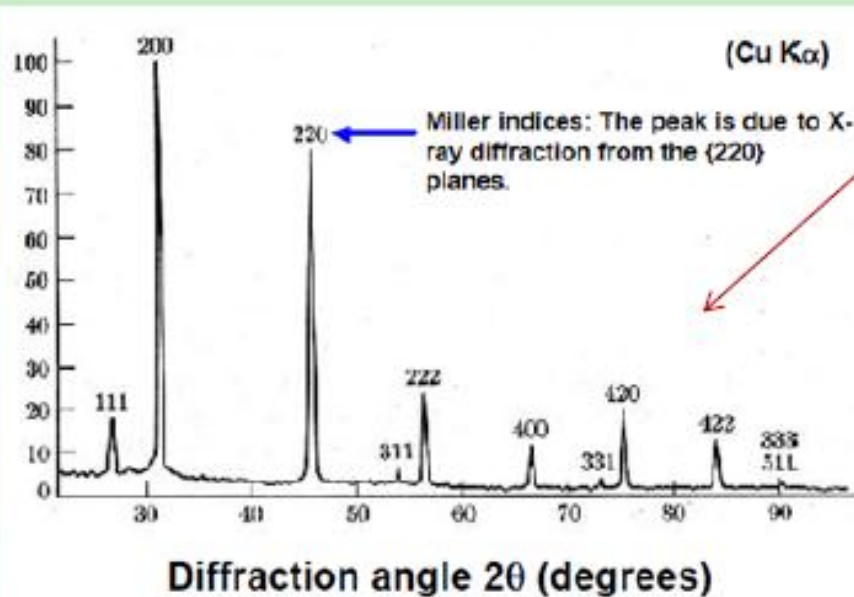
فاصله بین
صفحات
کریستالی
برای شبکه
های
کریستالی
مختلف

| System | d_{hkl} |
|--------------|--|
| Cubic | $\left[\frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \right]^{-1/2}$ |
| Tetragonal | $\left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2}$ |
| Orthorhombic | $\left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2}$ |
| Hexagonal | $\left[\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2}$ hexagonal indexing |
| | $\left[\frac{1}{a^2} \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 - 2 \cos^3 \alpha + 3 \cos^2 \alpha} \right]^{-1/2}$ |

اندیس گذاری طرح پراش

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) (h^2 + k^2 + l^2)$$

✓ $\sin^2 \theta$ متناسب با $h^2 + k^2 + l^2$ است؛
یعنی صفحات با اندیس میلر بالاتر در
زوایای بالاتر پراش می دهند.



✓ در سیستم های مکعبی، اولین پیک
XRD در طرح پراش، مربوط به
پراش از صفحاتی با کمترین اندیس ها
است.

اندیس گذاری طرح پراش

بازتاب های مجاز برای شبکه کریستالی مکعبی: شبکه های مکعبی برای صفحاتی پراش می دهند

که مجموع مربع اندیس های میلر آن ها برای هر شبکه به شرح زیر باشد:

● مکعبی ساده $h^2 + k^2 + l^2 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, \dots$

● مکعبی مرکز پر (BCC) $h^2 + k^2 + l^2 = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, \dots$

● مکعبی وجوه پر (FCC) $h^2 + k^2 + l^2 = 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24, 27, 32, \dots$

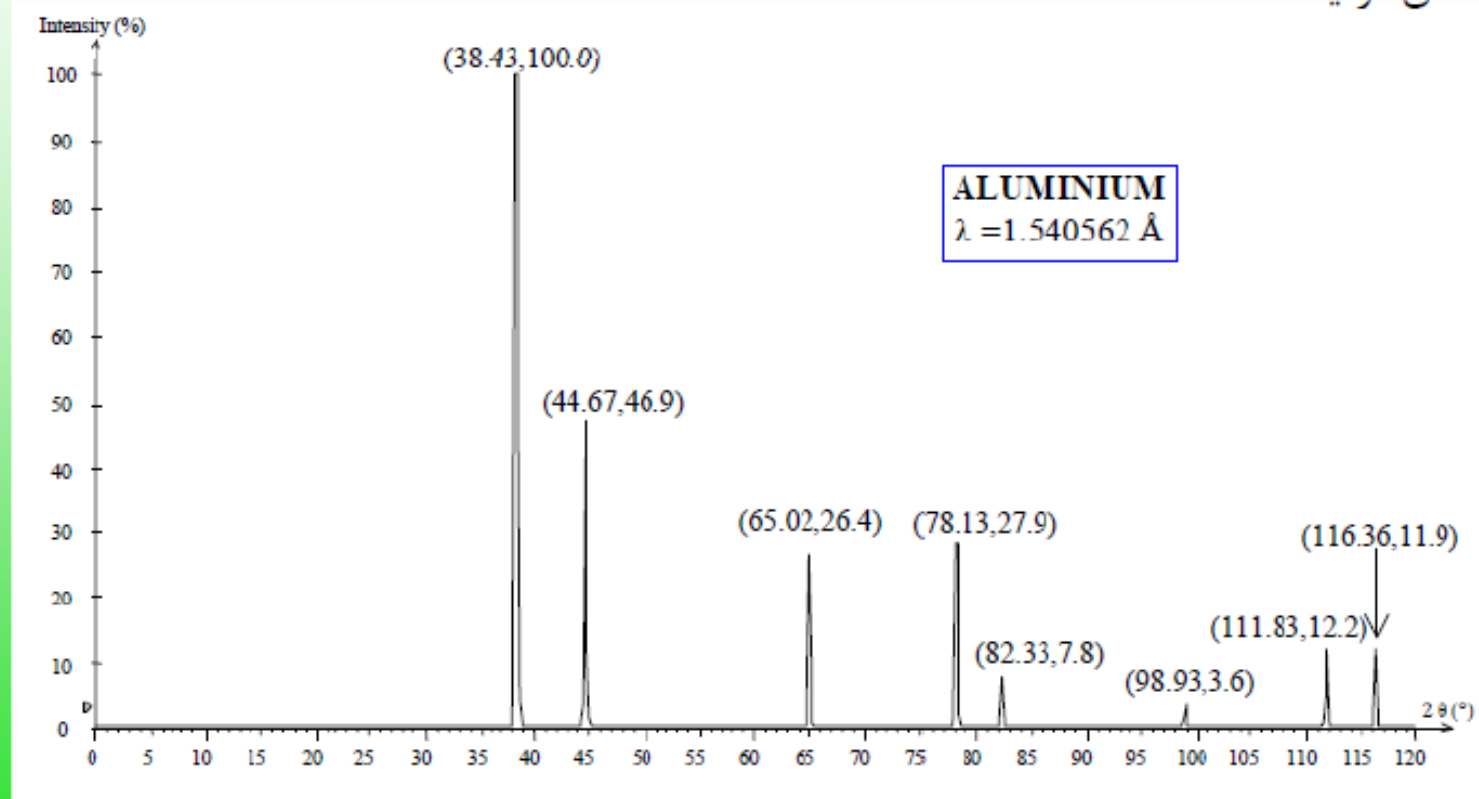
● مکعبی الماسی (DC) $h^2 + k^2 + l^2 = 3, 8, 11, 16, 19, 24, 27, 32, \dots$

اندیس گذاری طرح پراش

مراحل:

1. مشخص کردن پیک ها
2. مشخص کردن $\sin^2\theta$ برای هر پیک
3. محاسبه نسبت $\sin^2\theta / \sin^2\theta_{\min}$ و ضرب کردن حاصل آن با اعداد صحیح
4. انتخاب نتایجی از مرحله قبل که حاصل $h^2 + k^2 + l^2$ آن صحیح باشد
5. مقایسه نتایج ترتیب مقادیر $h^2 + k^2 + l^2$ با مقادیر مجاز $h^2 + k^2 + l^2$ برای شبکه های کریستالی برای مشخص کردن شبکه براوه
6. محاسبه پارامتر شبکه

طرح مسئله: اندیس گذاری طرح پراش فلز آلومینیوم که با تابش اشعه ایکس مس تولید شده است:



ابتدا زاویه پیک ها را از داده های خام در جدولی همانند جدول زیر وارد می کنیم.

اغلب طرح ها شامل α_1 و α_2 در زوایای بالاتر هستند. بهتر است که از پیک α_2 در این موارد صرف نظر کنیم.

اندیس گذاری طرح پراش

مقایسه نتایج ترتیب مقادیر $h^2 + k^2 + l^2$ با مقادیر مجاز $h^2 + k^2 + l^2$ برای شبکه های کریستالی برای مشخص کردن شبکه براوه

| Peak No. | 2θ | $\sin^2\theta$ | $1 \times \frac{\sin^2\theta}{\sin^2\theta_{\min}}$ | $2 \times \frac{\sin^2\theta}{\sin^2\theta_{\min}}$ | $3 \times \frac{\sin^2\theta}{\sin^2\theta_{\min}}$ | $h^2+k^2+l^2$ | hkl | a (Å) |
|----------|-----------|----------------|---|---|---|---------------|-------|---------|
| 1 | 38.43 | 0.1083 | 1.000 | 2.000 | 3.000 | 3 | 111 | 4.0538 |
| 2 | 44.67 | 0.1444 | 1.333 | 2.667 | 4.000 | 4 | 200 | 4.0539 |
| 3 | 65.02 | 0.2888 | 2.667 | 5.333 | 8.000 | 8 | 220 | 4.0538 |
| 4 | 78.13 | 0.3972 | 3.667 | 7.333 | 11.000 | 11 | 311 | 4.0538 |
| 5 | 82.33 | 0.4333 | 4.000 | 8.000 | 12.000 | 12 | 222 | 4.0538 |
| 6 | 98.93 | 0.5776 | 5.333 | 10.665 | 15.998 | 16 | 400 | 4.0541 |
| 7 | 111.83 | 0.6859 | 6.333 | 12.665 | 18.998 | 19 | 331 | 4.0540 |
| 8 | 116.36 | 0.7220 | 6.666 | 13.331 | 19.997 | 20 | 420 | 4.0541 |

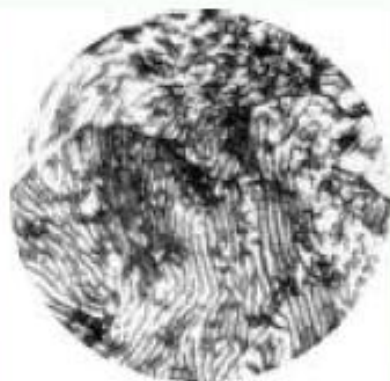
Bravais lattice is Face-Centered Cubic

محاسبه پارامتر شبکه با میانگین گیری از محاسبه پارامتر شبکه برای هر پیک

| Peak No. | 2θ | $\sin^2 \theta$ | $1 \times \frac{\sin^2 \theta}{\sin^2 \theta_{\min}}$ | $2 \times \frac{\sin^2 \theta}{\sin^2 \theta_{\min}}$ | $3 \times \frac{\sin^2 \theta}{\sin^2 \theta_{\min}}$ | $h^2+k^2+l^2$ | hkl | a (Å) |
|----------|-----------|-----------------|---|---|---|---------------|-------|---------|
| 1 | 38.43 | 0.1083 | 1.000 | 2.000 | 3.000 | 3 | 111 | 4.0538 |
| 2 | 44.67 | 0.1444 | 1.333 | 2.667 | 4.000 | 4 | 200 | 4.0539 |
| 3 | 65.02 | 0.2888 | 2.667 | 5.333 | 8.000 | 8 | 220 | 4.0538 |
| 4 | 78.13 | 0.3972 | 3.667 | 7.333 | 11.000 | 11 | 311 | 4.0538 |
| 5 | 82.33 | 0.4333 | 4.000 | 8.000 | 12.000 | 12 | 222 | 4.0538 |
| 6 | 98.93 | 0.5776 | 5.333 | 10.665 | 15.998 | 16 | 400 | 4.0541 |
| 7 | 111.83 | 0.6859 | 6.333 | 12.665 | 18.998 | 19 | 331 | 4.0540 |
| 8 | 116.36 | 0.7220 | 6.666 | 13.331 | 19.997 | 20 | 420 | 4.0541 |

Average lattice parameter is 4.0539 Å

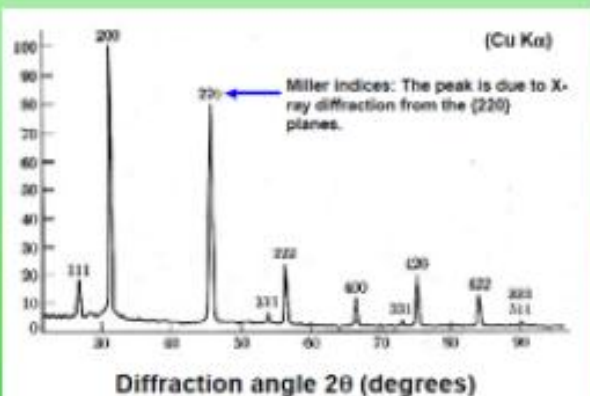
شناسایی فازی



Pearlite.
Ferrite = Light Areas
Cementite = Dark Areas

✓ فاز: منطقه ای در یک سیستم ترمودینامیکی است که در آن همه خواص فیزیکی ماده یکسان است (خواص فیزیکی شامل دانسیته، ضریب شکست، مغناطش و ترکیب شیمیایی)

✓ تعریف ساده تر: فاز منطقه ای از ماده است که از نظر شیمیایی یکسان، از نظر فیزیکی مجزا و از نظر مکانیکی (اغلب) قابل جدا شدن است. مثلا در فولاد؛ فریت (محلول جامد کربن در آهن) یک فاز و سمنتیت (Fe_3C) فاز دیگر است.



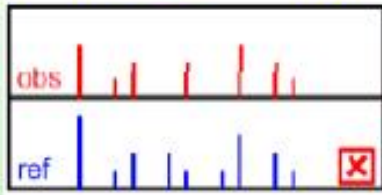
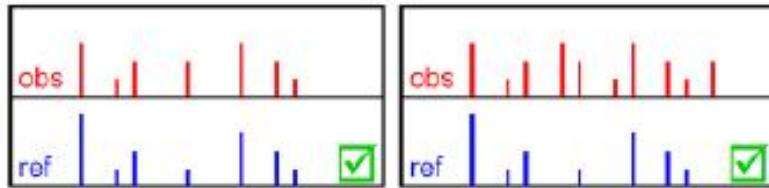
✓ با مقایسه محل و شدت پیک های پراش با پیک های یک مرجع برای مواد کریستالی، ماده تحت پراش را می توان شناسایی کرد.

✓ چندین فاز در کنار هم را در یک طرح پراش می توان شناسایی کرد. حد تشخیص ۰/۵٪

✓ برای شناسایی یک فاز، هم محل پیک و هم شدت های نسبی پیک ها باید با نمونه مرجع همخوانی داشته باشد.

✓ این شرایط را حداقل باید برای ۳ پیک (معمولا پیک ها با شدت بالاتر) بررسی کرد.

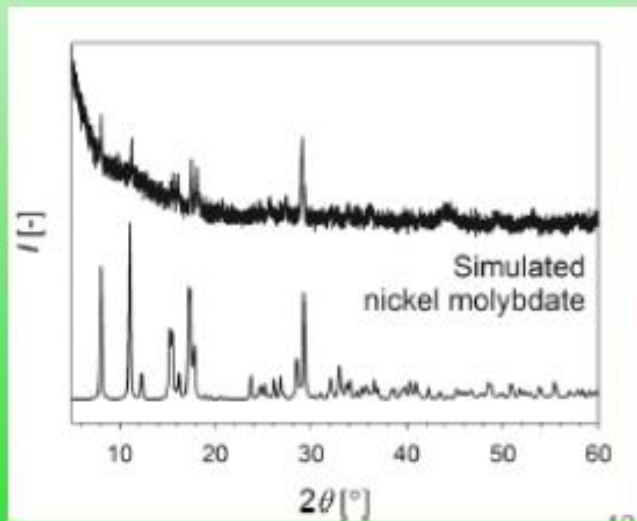
شناسایی فاز



چه تعداد پیک بین یک مرجع PDF و یک طرح پراش اشعه ایکس باید همخوانی داشته باشند؟
✓ به طور کلی تمام انعکاس ها باید در طرح پراش اشعه ایکس موجود باشد، در غیر اینصورت، تشخیص معتبر نیست؛ اما...

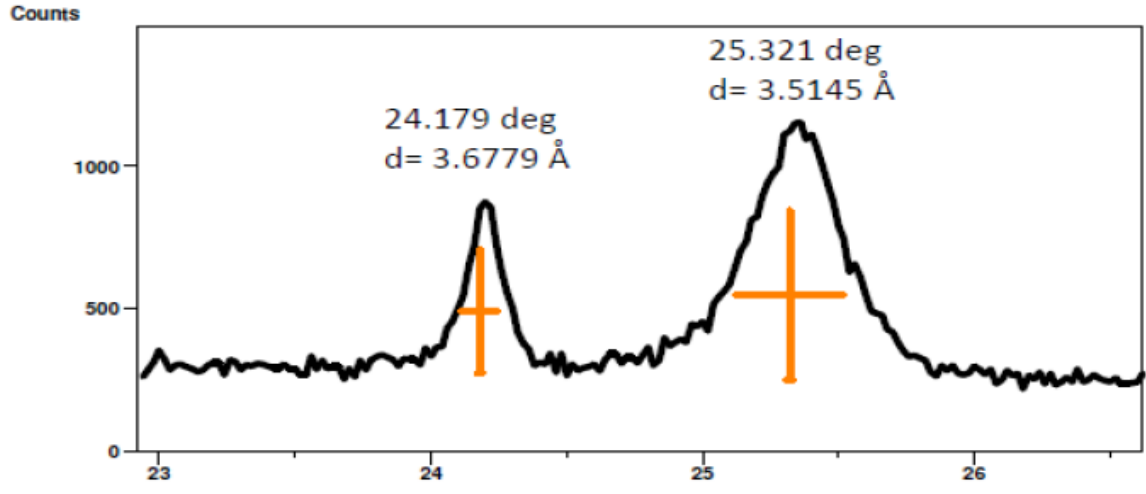
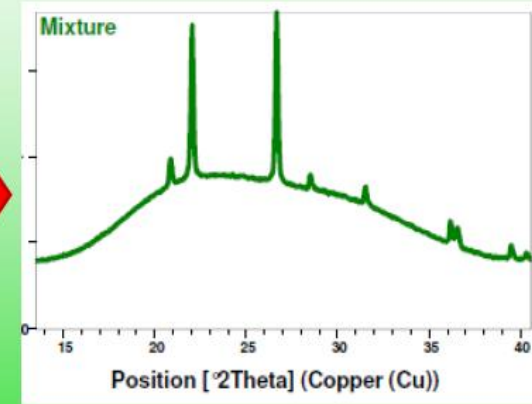
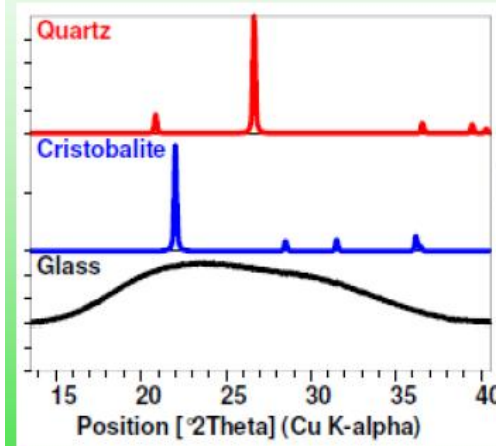
استثنائات:

- ✓ نسبت سیگنال به نویز پایین ← پیک های ضعیف دیده نمی شوند.
- ✓ اثر جهت گیری ترجیحی قوی ← شدت های نسبی مختلف با وابستگی سیستماتیک به hkl
- ✓ بی نظمی آنیزوتروپیک ← FWHM پیک ها یک بستگی سیستماتیک به hkl خواهند داشت.

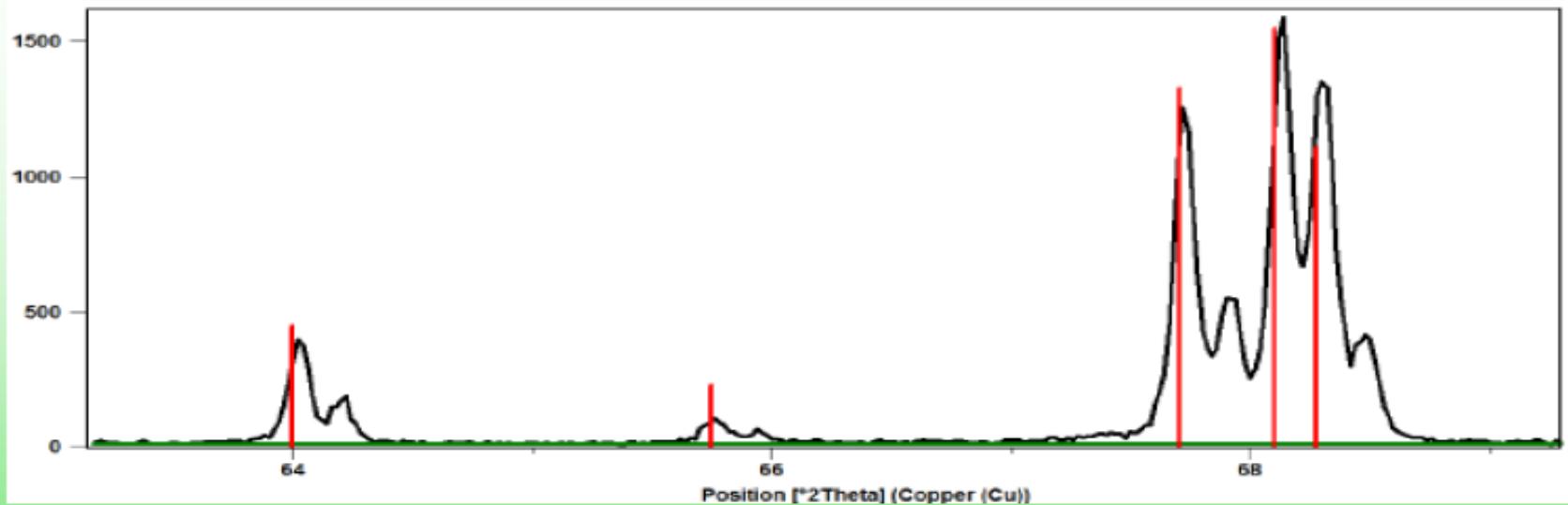




وقتی مخلوطی از چند فاز را در نمونه داریم، طرح پراش حاصل از آزمایش XRD، ترکیبی از طرح پراش هر فاز به صورت مجزا است (هر فاز به صورت مجزا پیک می دهد).



اندازه سلول واحد به فاصله بین اتمی مرتبط است و هر چیزی که فاصله بین اتمی را دستخوش تغییر کند، باعث تغییر محل پیک می شود.
دما (در Hot stage XRD به صورت درجا امکان بررسی آن وجود دارد)، دوپ کردن جانمایی، تنش و ... فاصله بین اتمی را تغییر می دهند.



✓ محل و شدت پیک ها باید با رفرنس مطابقت داشته باشد.
 ✓ اندکی عدم تطابق با رفرنس (هم محل پیک و هم شدت نسبی) به دلیل خطاهای آزمایشگاهی قابل اغماض است.

✓ شدت پیک بستگی به تعداد فوتون X-ray مشاهده شده توسط دکتور در یک زاویه خاص دارد که با نوع دستگاه و خطاهای آزمایشگاهی تغییر می کند.

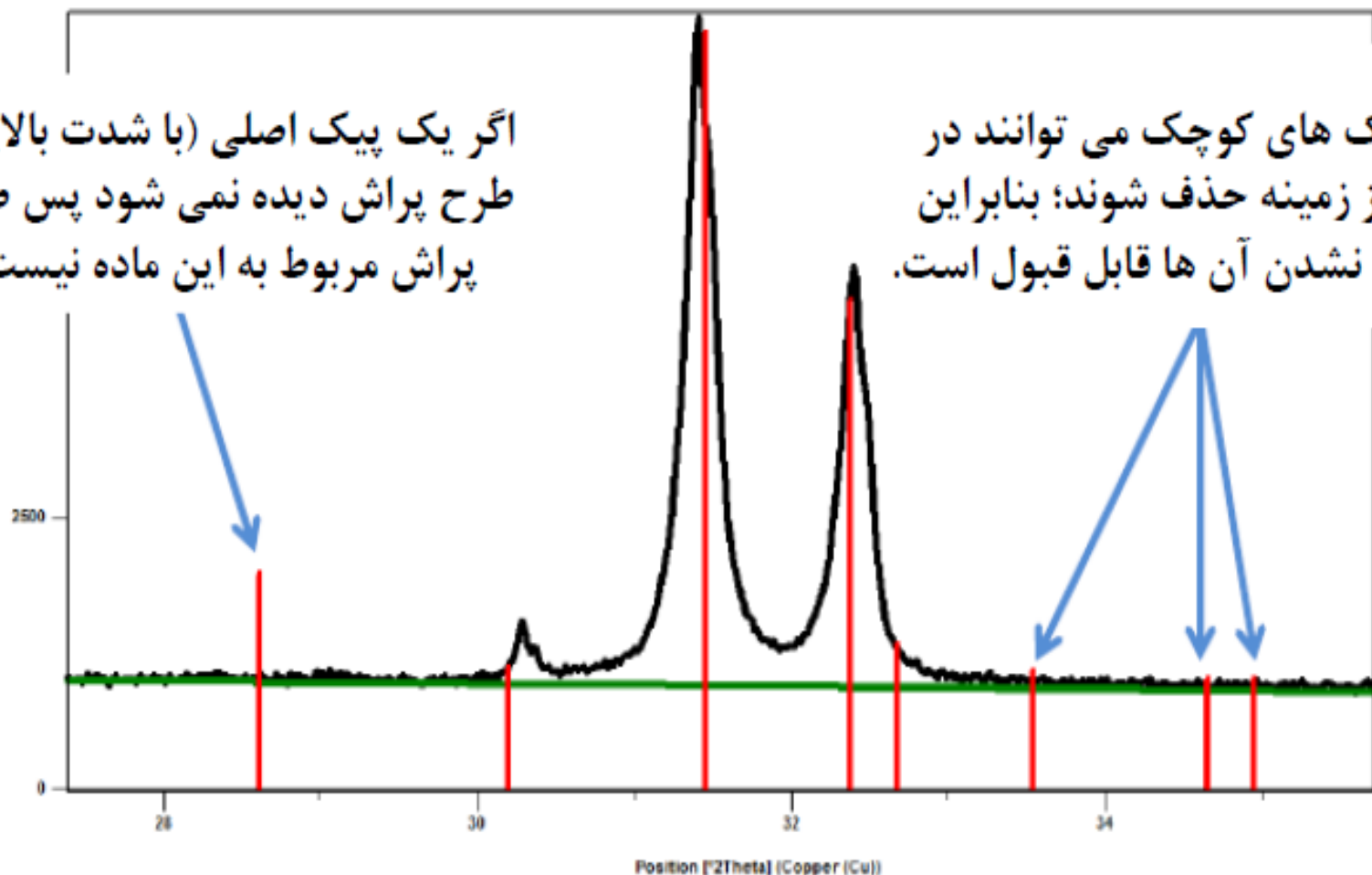
✓ آنچه مهم و مستقل از دستگاه است، شدت نسبی پیک هاست.

✓ برای شدت نسبی پیک ها، شدت مطلق هر پیک را به شدت مطلق پیک با بیشترین ارتفاع تقسیم و به درصد تبدیل کنید. شدیدترین پیک را پیک ۱۰۰% می گویند.

Counts

اگر یک پیک اصلی (با شدت بالا) در طرح پراش دیده نمی شود پس طرح پراش مربوط به این ماده نیست.

پیک های کوچک می توانند در نویز زمینه حذف شوند؛ بنابراین دیده نشدن آن ها قابل قبول است.



آنالیز کمی در XRD

○ آنالیز کمی با پارامتر شبکه (تک فاز):

✓ پارامتر شبکه یک محلول جامد دوتایی B در A در صورتی محلول اشباع نباشد بستگی به درصد B در آلیاژ دارد.

✓ احتیاج به یک نمودار مرجع پارامتر-ترکیب از آلیاژهایی با آنالیز معلوم دارد.

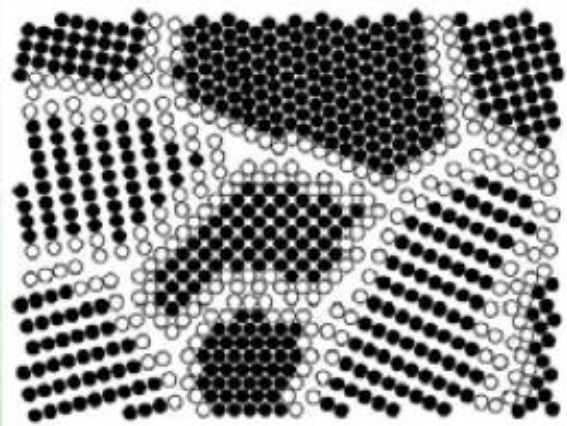
✓ کاربرد برای مطالعات دیفوزیون (نفوذ): تغییرات ترکیب محلول جامد از فصل مشترک اولیه

○ آنالیز کمی (چند فازی)

✓ آنالیز کمی بر اساس پراش بر این اصل است که شدت طرح پراش یک فاز در مخلوط فازها بستگی به غلظت فاز در مخلوط دارد.

✓ رابطه شدت پراش و غلظت به طور کلی خطی نیست (شدت پراش بستگی به ضریب جذب مخلوط دارد که با ترکیب تغییر می کند).

عریض شدن پیک در XRD



کریستال واقعی معمولا شامل مرز دانه ها است.

قانون براگ شرایط ایده آل برای آزمایش پراش در نظر می گیرد:

✓ کریستال کامل است (بدون عیب)

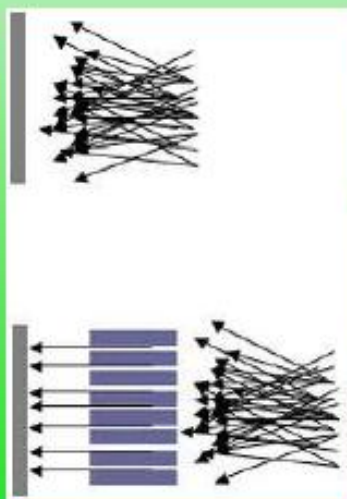
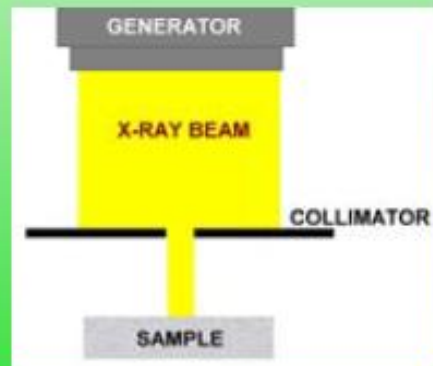
✓ کریستال نامحدود است.

✓ کریستال آنیل شده است (تابکاری).

✓ اندازه ذره ایده آل است (۵۰ تا ۱۰ میکرومتر)

✓ اشعه ایکس تابشی تکفام و موازی است.

✓ و



اما این شرایط تقریبا هیچ گاه عملی نیست.

منابع عریض شدن پیک

○ عریض شدن دستگاهی (instrumental)

✓ عدم وجود اپتیک ایده آل

✓ پخش بودن طول موج (یک عدد مطلق نیست)

✓ واگرایی محوری

✓ قدرت تفکیک دتکتور

✓ و غیره

○ اندازه محدود کریستال

✓ عیوب دامنه دار

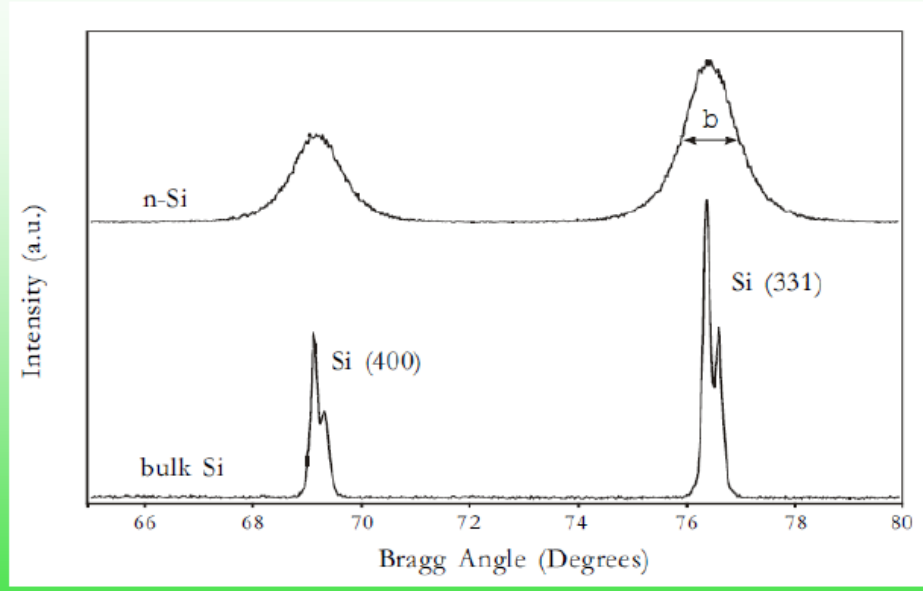
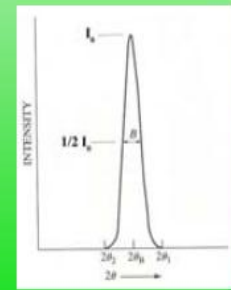
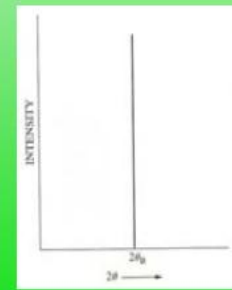
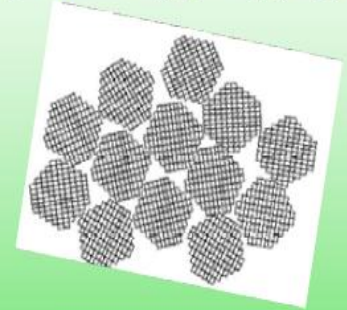
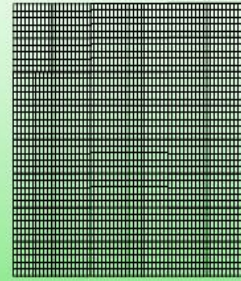
✓ عیب نقص در چیده شدن: Stacking Faults

(ABCABCBCBACBACBA)

✓ مرزدانه های ضدفازی که در مواد با نظم نسبی به وجود می آید (Cu_3Au , $\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6$)

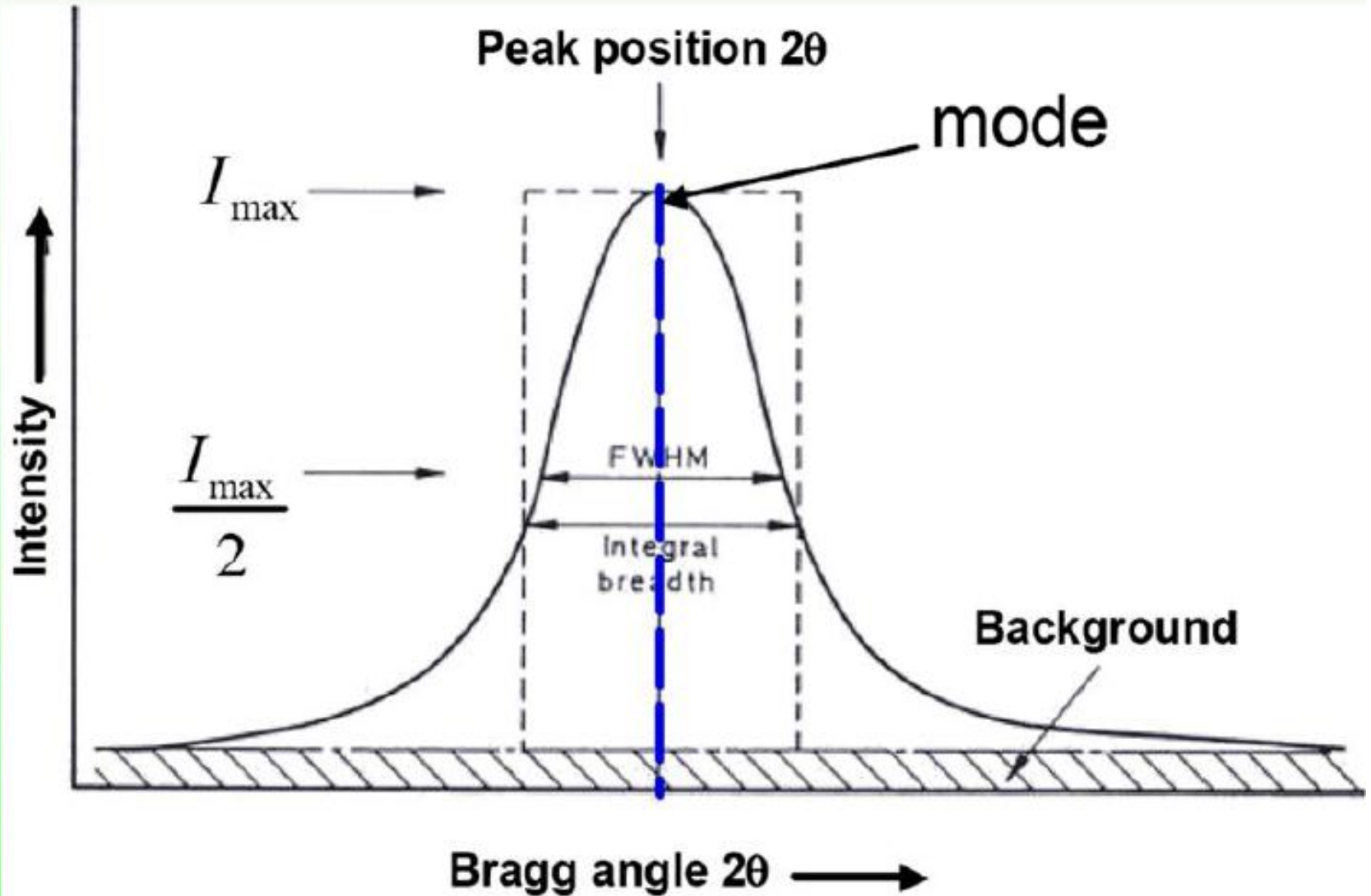
○ کرنش های شبکه ای (microstrains)

✓ انحراف از شرایط کریستال ایده آل، مثل کریستال با ابعاد محدود و نیز کرنش ها (در مقیاس اتمی) منجر به پهن شدگی پیک XRD می شوند.



طرح های پراش سیلیکون نانوکریستالی که عریض شدن پیک به واسطه اندازه کریستالیت ها را نشان می دهد.

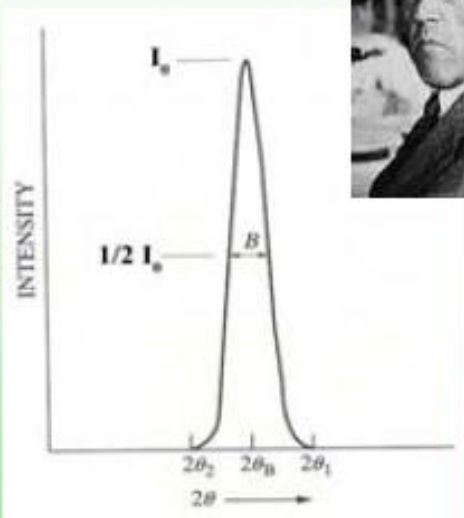
Full Width at Half Maximum



فرمول شرر، محاسبه متوسط اندازه کریستالیت ها (مفید در کارهای نانو)



$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$



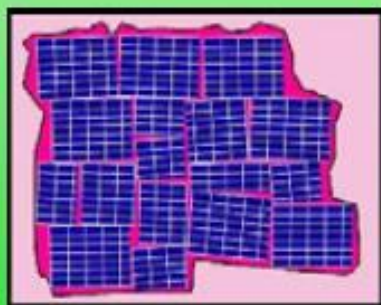
d : متوسط اندازه مناطق منظم (کریستالی) که می توانند کوچکتر از دانه ها، یا همان دانه ها باشند (متوسط اندازه کریستالیت ها)

β : عرض پیک بر حسب رادیان در FWHM بعد از تصحیح برای پهن شدگی پیک ناشی از خطای دستگاهی؛ بر حسب رادیان

λ : طول موج اشعه ایکس

K : فاکتور شکل، مقدار ثابت نزدیک به ۱ دارد، به صورت شاخص آن را ۰/۹ در نظر می گیرند (در اصل با تغییر شکل کریستالیت ها تغییر می کند).

θ : زاویه براگ

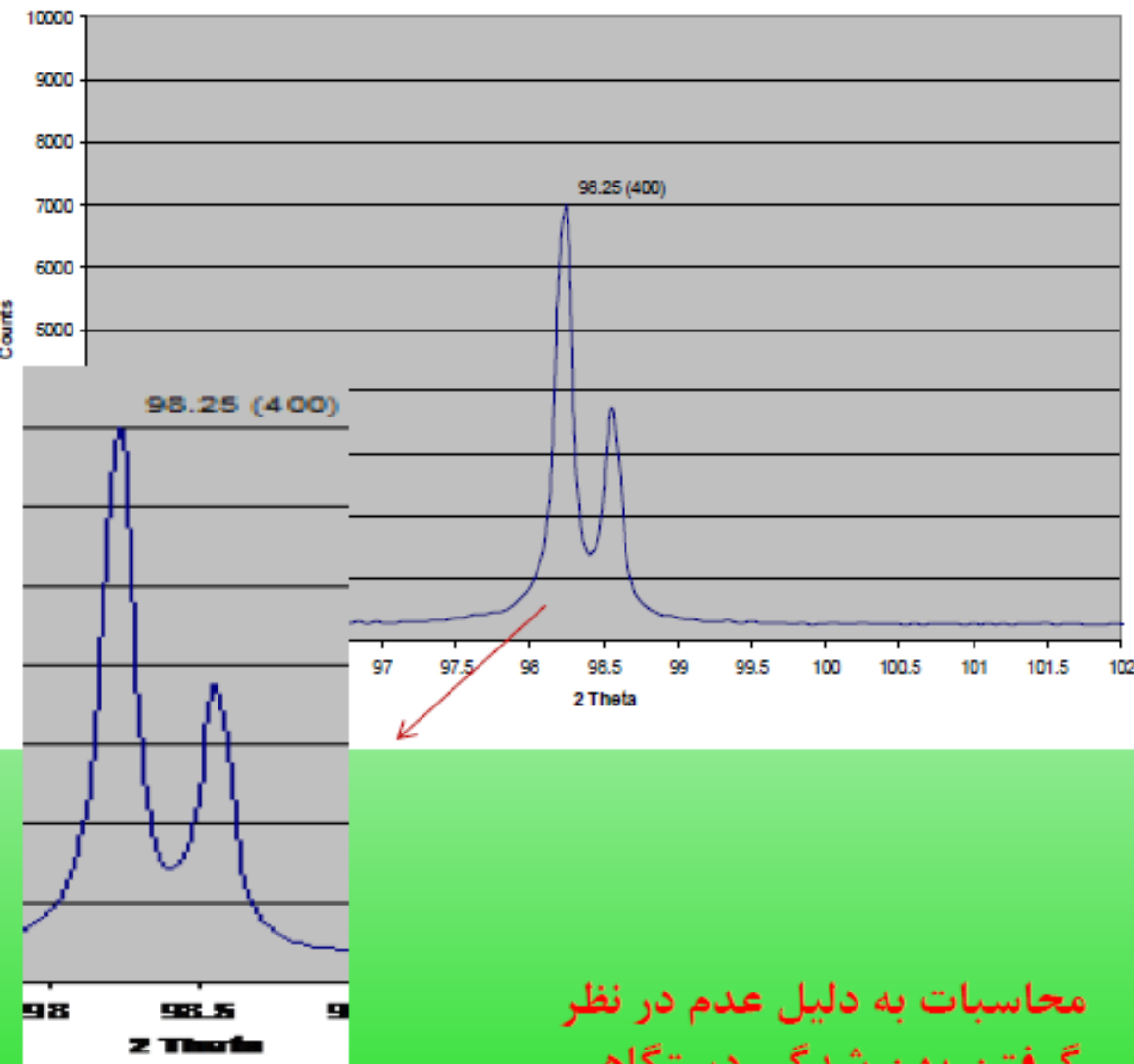


شماتیک کریستالیت ها.

✓ فرمول برای اندازه کریستالیت ها (یا دانه ها) در محدوده نانومتری معتبر است، بهترین دقت را برای اندازه ۲ تا ۳۰۰ nm دارد (فرمول شرر برای دانه های معمول در کارهای متالورژیکی (در حد μm) مناسب نیست). در بعضی موارد کریستالیت ها باید کمتر از ۱۲۰ nm باشند که بتوان از این فرمول استفاده کرد.

✓ در کل چون اثر کرنش در آن لحاظ نشده است برای نمونه های دارای کرنش دقیق نیست.

Au Foil



فرمول شرر، مثال

$$k=۸۹/۰$$

مقدار مفروض، می توان ۹/۰ یا حتی برای سادگی ۱۰ در نظر گرفت

طول موج را بر اساس لامپ اشعه $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ایکس مورد استفاده از منابع (یا داده های خام) استخراج می کنیم

$$\beta = (98.3 - 98.2) * 2\pi / 360 = 0.00174$$

تبدیل به رادیان؛ میزان پهن شدگی پیک

$$d = 0.89 * 1.54 \text{ \AA} / (0.00174 * \text{Cos}(98.25 / 2)) = 1200 \text{ \AA}$$

محاسبات به دلیل عدم در نظر گرفتن پهن شدگی دستگاهی چندان دقیق نیست.

روش ویلیامسون هال (Williamson-Hall) برای تعیین اندازه متوسط کریستالیت و کرنش

پهن شدگی ناشی از اندازه کریستالیت، β_L ، و ناشی از کرنش، β_ϵ ، نسبت به زاویه براگ، θ ، به نحو متفاوتی تغییر می کنند.

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{L \cos\theta}$$

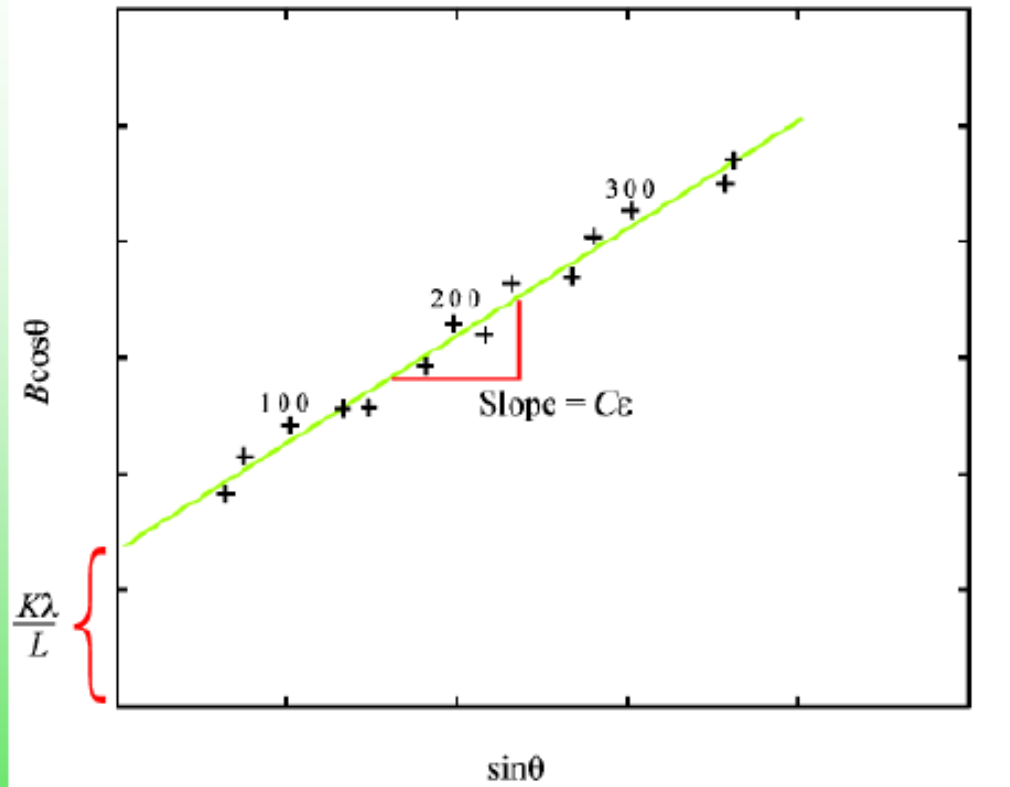
$$\beta_\epsilon = C\epsilon \tan\theta$$

$$\beta_{\text{tot}} \cos\theta = C\epsilon \sin\theta + \frac{K\lambda}{L}$$

$$y = mx + c$$

یک رابطه با $1/\cos\theta$ و رابطه دیگر با $\tan\theta$ تغییر می کند.

مثال: نمودار رسم شده برای روش ویلیامسون هال از داده های چندین پیک مختلف



✓ برای این روش باید از حداقل سه پیک استفاده کرد.

✓ نسبت به روش شرر دقیق تر است.

✓ تفکیک پهن شدگی ناشی از اندازه کریستالیت و پهن شدگی ناشی از کرنش

آماده سازی نمونه

✓ نمونه ایده آل برای XRD تعداد زیادی از ذرات پودر با جهت گیری اتفاقی با اندازه کریستال هایی کوچکتر از $10\ \mu\text{m}$ (ایده آل $5-1\ \mu\text{m}$) است که به نحوی آماده شده باشند که جهت گیری کریستالی مرجحی در آن وجود نداشته باشد.

✓ اگر نمونه مثل آگلومره یا ذرات سنگ، قرص و ... است باید ابتدا به صورت پودر ریز در آید. برای مواد معدنی و ... نمونه با مش 325 ($45\ \mu\text{m}$) غربال می شود.

✓ مدت زمان آسیا: چند ثانیه تا چند دقیقه (ساییده شدن طولانی پودر باعث کم شدن میزان کریستالی بودن ذرات و یا حتی واکنش های شیمیایی می شود= مضر در تشخیص درست).

✓ نمونه های بالک با سطح نسبتاً صاف بدون آماده سازی قابل انجام آزمایش XRD هستند.

✓ نمونه های بالک با سطح خشن باید قبل از آزمایش پولیش زده شوند.

✓ برای پودرهای با ذرات بسیار ریز می توان ابتدا دوغاب تهیه و پس از خشک شدن آنالیز کرد.

✓ پوشش های ضخیم می توانند با XRD مورد آزمایش قرار گیرند.

✓ پر کردن بیش از حد یا کم پر کردن محفظه دستگاه با پودر باعث جابجایی پیک ها می شود.