

فصل ۵: روش‌های مشخصه‌یابی مواد

بخش ۵-۲: روش‌های طیف‌سنجی

زیر بخش ۵-۲-۷: طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)

نویسنده: مینا شریفی (خلاصه شده)

مقدمه

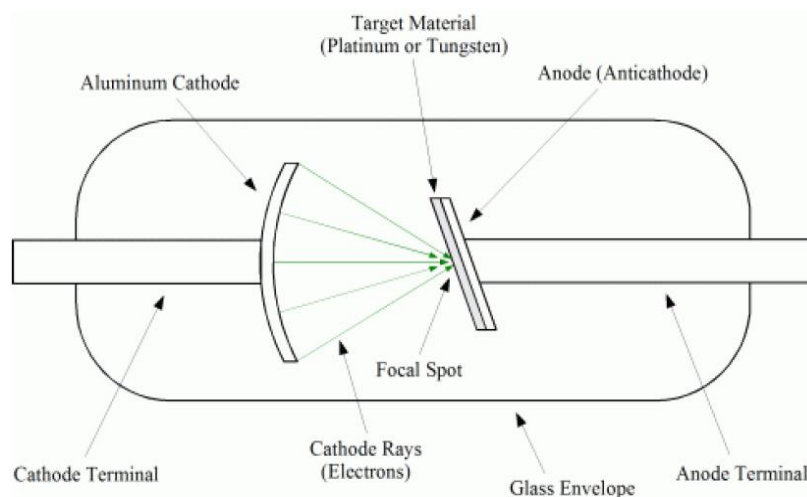
پراش اشعه ایکس روشی قدیمی و پرکاربرد برای شناخت ویژگی‌های ساختمان بلوری مواد به شمار می‌رود. در این روش از طریق تابش پرتو ایکس به نمونه و بررسی پرتوهای پراش یافته، بسیاری از کمیات ساختار کریستالی مواد مانند ثابت شبکه، هندسه شبکه، فاز کریستال‌ها، اندازه کریستال‌ها، جهت‌گیری تک کریستال‌ها، تنش، عیوب شبکه و غیره محاسبه می‌شود.

۱. معرفی پرتو 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. قدرت نفوذ پرتوهای ایکس به دلیل انرژی بالا، فوق العاده زیاد است و از اغلب مواد عبور می‌کنند و در بلورشناسی، عکسبرداری از اعضای داخلی بدن (رادیوگرافی)، عکسبرداری از اجسام جامد (در مصارف صنعتی برای بررسی وجود ترک در لوله‌ها) و ... از اشعه ایکس استفاده می‌شود.

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.

مدتی بعد از کشف رونتگن، لوله‌ی اولیه مولد پرتوی X طراحی و استفاده شد. همان طور که در شکل ۱ 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 خمیده‌ی کاتد، پرتوی کاتدی روی آند متمرکز شده و موجب گسیل پرتوی پرنرژی X از آند می‌شد.



شکل ۱: لوله‌ی اولیه‌ی پرتوی ایکس

۲. فرآیند‌های تولید پرتوی ایکس

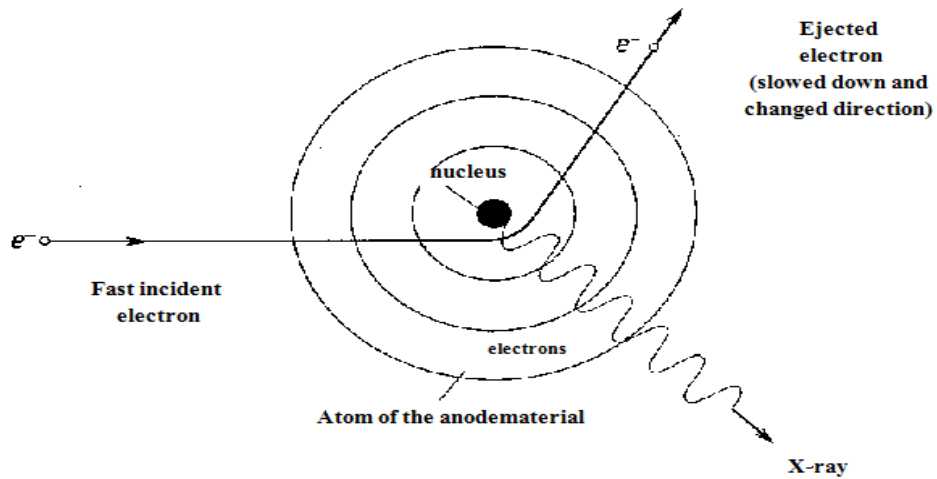
پرتوی ایکس به دو صورت تولید می‌شود: ۱- پرتوتابی ترمزی^۲ ۲- پرتوتابی مشخصه^۳

^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.

^۲ Bremsstrahlung

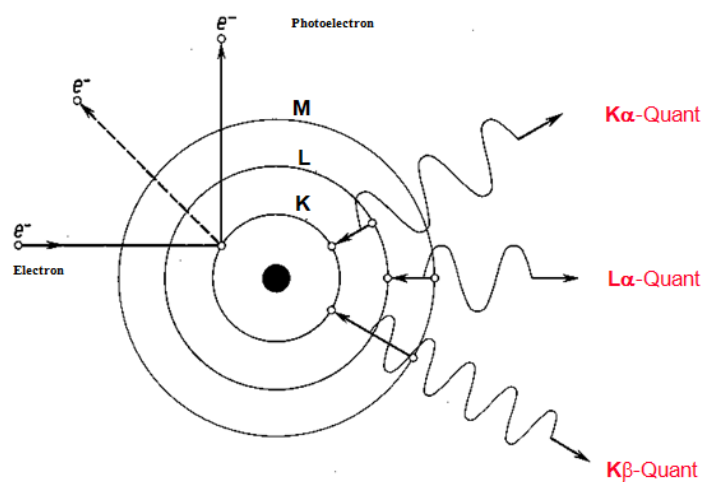
^۳ Characteristic Radiation

در فرآیند پرتوتابی ترمزی، الکترون های پراثری 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.



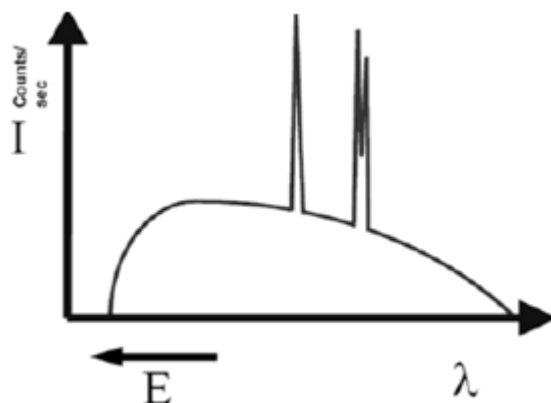
شکل ۲: تصویر شماتیک پرتوتابی لیزری

فرآیند پرتوتابی مشخصه زمانی اتفاق می افتد که الکترون های پراثری 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.



شکل ۳: تصویر شماتیک پرتوتابی مشخصه

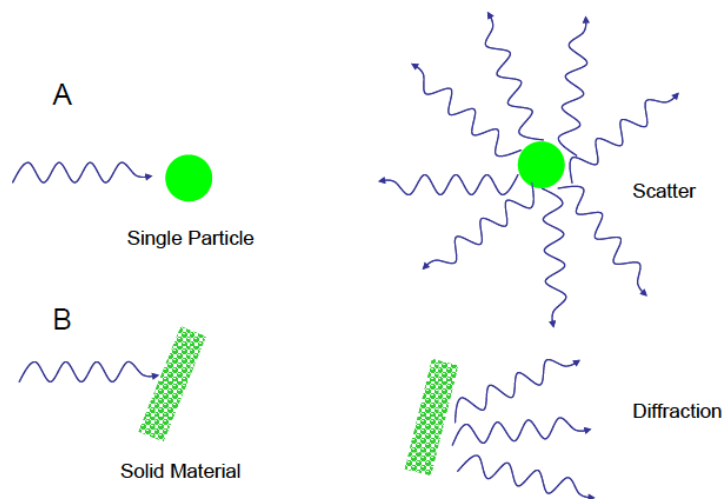
در صورتی که نمودار شدت پرتوی ایکس تولید شده را بر حسب طول موج رسم کنیم، یک منحنی هموار با تعدادی پیک به دست می‌آید. محل هموار مربوط به پرتوتابی ترمزی و پیک ها مربوط به پرتوتابی مشخصه است.



شکل ۴: منحنی شدت پرتوی ایکس بر حسب طول موج

۳. مبانی روش پراش پرتو ایکس

زمانی که پرتوهای ایکس با ذرات منفرد برهمکنش داشته باشند، شکست^۴ یا پراکندگی^۵ رخ می‌دهد. شکل زیر شکست و پراش پرتو ایکس در هنگام برخورد به ذره‌ای جامد را نشان می‌دهد.

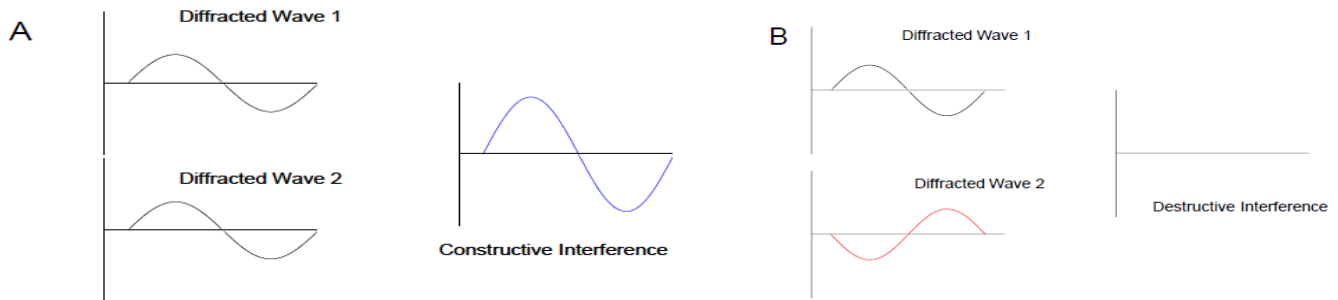


شکل ۵: تصویر شماتیک شکست (A) و پراکندگی (B)

⁴ diffraction

⁵ scatter

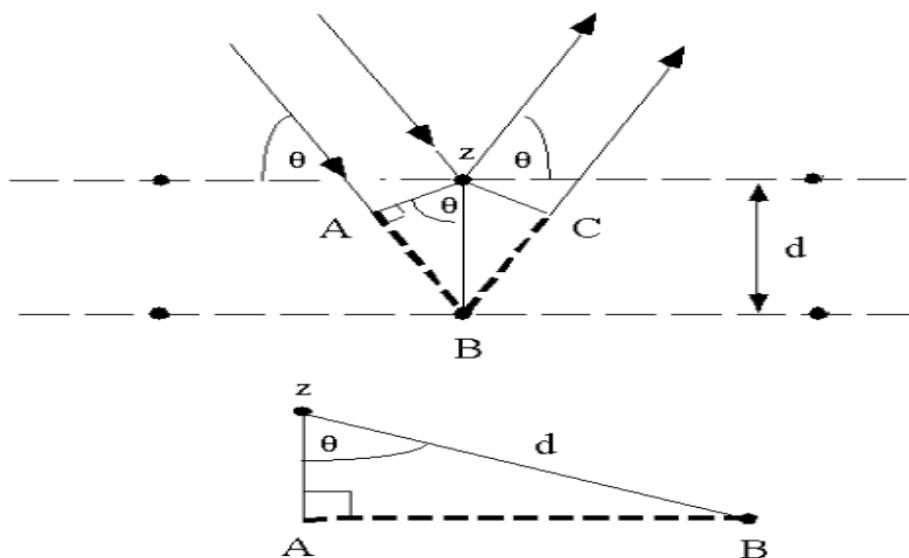
زمانی که ذرات در معرض امواج قرار می‌گیرند، پرتوهای حاصل از پراکندگی می‌توانند بر هم تاثیر بگذارند و یکدیگر را تقویت یا تضعیف کنند که به ترتیب تداخل سازنده و مخرب نامیده می‌شوند. در تصاویر زیر، انواع تداخل سازنده و مخرب نشان داده شده‌اند.



شکل ۶: A- تداخل سازنده و B- تداخل مخرب

۱-۳- قانون براگ

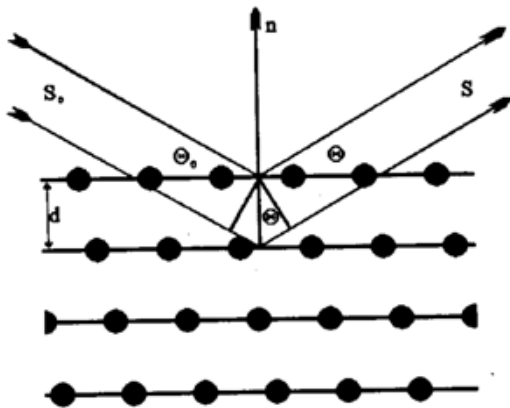
فرض کنید دو موج یکس به سمت یک ماده حرکت می‌کنند، در این صورت برخورد آن‌ها با ماده مطابق شکل زیر، موجب پراکندگی امواج می‌شود. اما باید توجه داشت که در حین تغییر زاویه‌ی پرتوها، موج زیرین باید مسافت بیشتری ($AB+BC$) را نسبت به موج بالایی طی کند تا به صفحه‌ی کریستالی زیرین برسد و دچار پراکندگی شود. این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



شکل ۷: تصویر شماتیک برخورد پرتو ها با ماده

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

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



شکل ۳: قانون براگ

n = عدد صحیحی که معمولاً برابر یک در نظر گرفته می‌شود.

λ = طول موج پرتوی ایکس

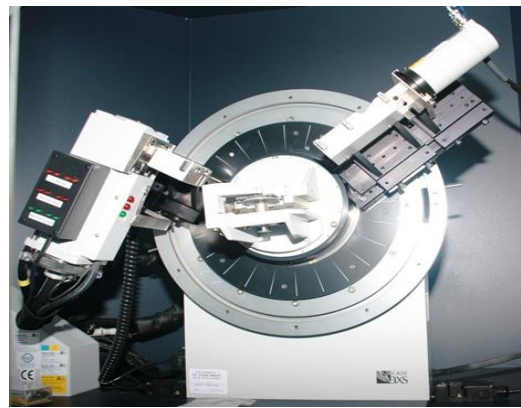
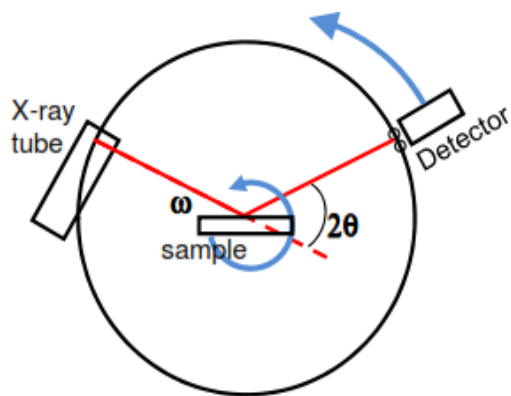
d = فاصله ی بین صفحات کریستالی (شامل اتم، مولکول یا یون)

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

از قانون براگ در تحلیل داده های XRD استفاده می‌شود.

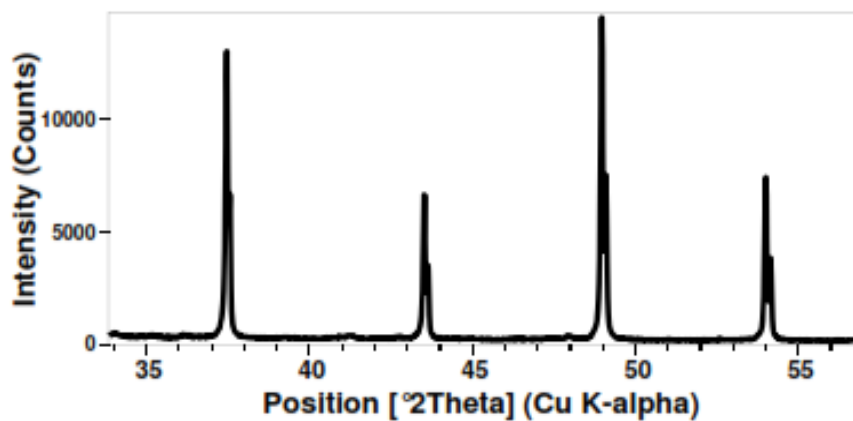
۴. دستگاه پراش اشعه ایکس

از دستگاه XRD در شناسایی انواع ویژگی‌های کریستالی مواد استفاده می‌شود. دستگاه XRD از بخش‌های مختلفی شامل منبع پرتوی ایکس، نمونه، آشکارساز و فیلترهای اپتیکی (نوری) پرتوی ایکس تشکیل می‌شود. اساس عملکرد آن مطابق قانون براگ، به این صورت است که پرتوی ایکس 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.



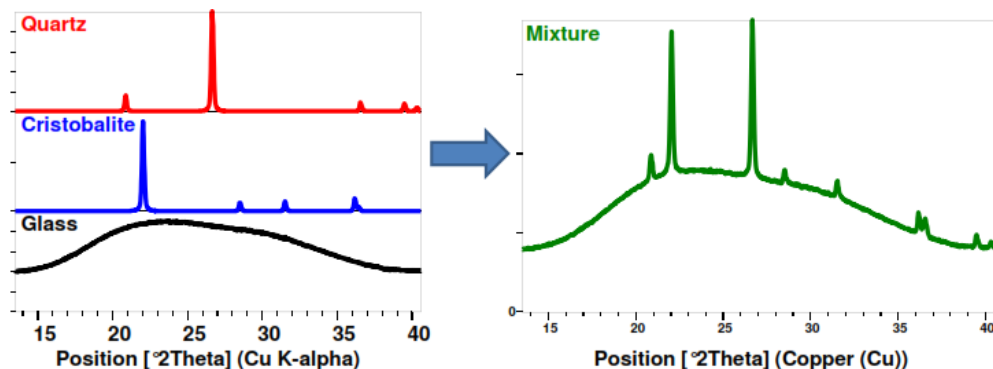
شکل ۵: دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)

۵. طیف پراش پرتو ایکس



شکل ۶: نمونه طیف پراش اشعه ایکس

مواد مختلف به دلیل چیدمان و نظم‌های متفاوت اتمی دارای الگوی پراش متفاوتی هستند. شکل ۶ نمونه طیف پراش اشعه ایکس را نشان می‌دهد. نمودار بالا، شدت پرتو بر حسب 2θ رسم شده‌است که در برخی زوایای خاص پیک مشاهده می‌شود. مواد آمورف هیچ گونه پیکی ایجاد نمی‌کنند. مواد با ترکیب شیمیایی یکسان می‌توانند فازهای کریستالی متفاوتی داشته باشند که با طیف پراش اشعه ایکس شناخته خواهند شد. به طور مثال کوارتز و شیشه که فازهای مختلف SiO_2 هستند پیک‌های متفاوتی دارند.



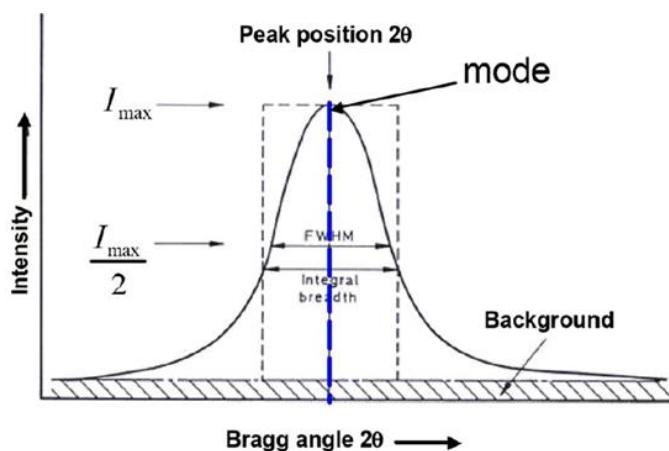
شکل ۷: الگوی سمت راست، ترکیبی از ۳ الگوی چپ است

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. گاهی تفاوت کوچکی در زوایای پیک‌ها در مطابقت با الگو مشاهده می‌شود که به دلیل خطای دستگاهی آزمایشگاهی است و قابل صرف نظر کردن است. همچنین برخی پیک‌ها که شدت کمی دارند و در طیف الگو وجود دارند، در طیف XRD مشاهده نمی‌شوند و حذف شده‌اند نیز قابل صرف نظر کردن هستند.

به منظور آنالیز کمی، روش‌های مختلفی وجود دارد که ساده‌ترین و ابتدایی‌ترین روش، روش شرر است. در روش شرر، ابتدا پیک‌های ماده را مشخص کرده، شدت و زاویه‌ی هر پیک از طیف به دست آمده استخراج می‌شود و با استفاده از قانون براگ، فاصله‌ی بین صفحات کریستالی (d) را محاسبه کرد. با توجه به قانون براگ می‌توان دریافت که هرچه پیک در زاویه‌ی کم‌تر باشد، فاصله‌ی صفحات بیش‌تر است.

در مرحله‌ی بعد می‌توان با محاسبه‌ی عرض پیک در نصف شدت بیشینه، اندازه کریستالیت‌ها را به طور تقریبی محاسبه کرد. برای این منظور، ابتدا شدیدترین پیک را در زاویه‌ی θ در نظر گرفته و پهنای پیک را در نصف شدت پیک به دست می‌آوریم. توجه داشته باشید که این مقدار باید بر حسب رادیان باشد. اکنون با استفاده از رابطه‌ی شرر می‌توانیم اندازه‌ی تقریبی کریستالیت (D) را محاسبه کنیم:

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



شکل ۸: 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.

۶. 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 غیر تماسی و غیر مخرب 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 هنگامی که 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 چه XRD برای عناصر سنگین تر کارایی بهتری دارد اما برای ترکیبات مواد از هر عنصری قابل استفاده است.

۷. منابع

1. Carl A Carlsson and Gudrun Alm Carlsson, Basic physics of X-ray imaging, Department of Medicine and Care Radio Physics Faculty of Health Sciences, LIU-RAD-R-008(1996)

2. B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, 56-10137 (1956)

۳. محمد صدیقی و رضا ناظم نژاد، "تحلیل اثر روش تعیین موقعیت قله منحنی پراش در اندازه‌گیری تنش پسماند به روش استاندارد پراش اشعه ایکس"، مجله مکانیک هوافضا (ساخت و تولید)، جلد ۷، شماره ۲، ۱۳۹۰