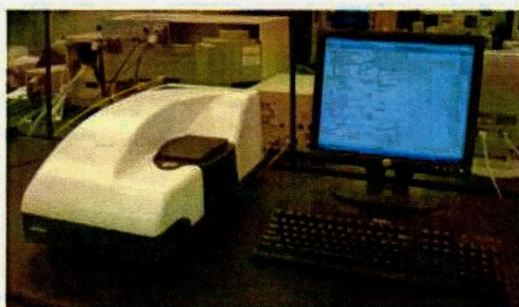


فصل چهارم

مشخصه‌یابی نانو مواد

۴-۱- پراکندگی دینامیکی نور (DLS)

پراکندگی دینامیکی نور روشی فیزیکی است که برای تعیین توزیع ذرات موجود در محلول‌ها و سوسپانسیون (مخلوط جامد در مایع) استفاده می‌شود. این روش غیرمخرب و سریع برای تعیین اندازه ذرات در محدوده چند نانومتر تا میکرون به کار می‌رود. در فناوری‌های اخیر، ذراتی با قطر کمتر از نانومتر نیز با این روش قابل اندازه‌گیری هستند. این روش به برهمکنش نور با ذره بستگی دارد. نور پراکنده شده بوسیله نانوذرات موجود در سوسپانسیون با زمان تغییر می‌کند که می‌تواند به قطر ذره ارتباط داده شود. این دستگاه، آنالیز پودرها را به صورت پخش شده در یک سوسپانسیون انجام می‌دهد. نکته حائز اهمیت این است که بدانیم دستگاه‌های متفاوت، بر مبنای مدل‌های فیزیکی متفاوتی پایه‌گذاری شده‌اند و بنابراین تفاوت‌هایی در ساختار اندازه‌گیری ابزار مختلف وجود دارد. روش تفرق دینامیک نور (Dynamic light scattering) که طیف‌سنجی ارتباط فوتونی نیز نامیده می‌شود، برای اندازه‌گیری اندازه ذرات در محیط مایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. نمونه‌ای از دستگاه تفرق دینامیکی نور در شکل ۴-۱ آمده است.



شکل ۴-۱- دستگاه تفرق دینامیکی نور

در یک محلول، برخورد ذرات و مولکول‌های کوچک با مولکول‌های حلال، منجر به حرکت تصادفی مولکول‌ها می‌شود. حرکت ذرات کوچک در یک سیال، حرکت براونی نامیده می‌شود. هر ذره در سوسپانسیون، دائماً در حال حرکت است و حرکتش به ذرات دیگر مرتبط نیست. مشاهده ذرات بزرگ‌تر در مقایسه با ذرات کوچک‌تر نشان می‌دهد که در دمای ثابت، ذرات بزرگ‌تر بسیار آهسته‌تر حرکت می‌کنند.

اگر به یک ذره کوچک، یعنی ذراتی که اندازه آن‌ها در مقایسه با طول موج نور کوچک باشد (کوچک‌تر از ۲۵۰ نانومتر) نور لیزر تابیده شود، ذره، نور را در تمام جهات پراکنده می‌سازد.

هنگامی که پرتو لیزر با فرکانس معین به ذرات متحرک برخورد کند، نور با فرکانس متفاوت پخش شده و در فاز نور پخش شده نوسان ایجاد می‌شود. میزان تغییر در فرکانس نور پخش شده با اندازه ذرات ارتباط دارد و برای تعیین اندازه ذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد. در سرعت متوسط بیشتر، ذرات کوچک‌تر تغییر بیشتری را در فرکانس نور ایجاد می‌کنند.

شدت نوسان نور پخش شده با استفاده از یک آشکارساز مناسب قابل اندازه‌گیری است. شدت نوسان نور پخش شده مستقیماً به سرعت نفوذ مولکول در حلال بستگی دارد و با دانستن ویسکوزیته محیط، شدت این نوسانات برای تعیین قطر نمونه مورد استفاده قرار می‌گیرد. قطری که در این روش اندازه‌گیری می‌شود، قطر هیدرودینامیکی نمونه نامیده شده و نشان دهنده چگونگی نفوذ ذرات در سیال است.

قطر بدست آمده با این روش، مربوط به کره‌ای با ضریب انتقالی معادل ذره مورد اندازه‌گیری است. ضریب نفوذ انتقالی به اندازه ذره، ساختار سطحی، غلظت و نوع یون‌های موجود در محیط بستگی دارد، این بدین معناست که اندازه بدست آمده با این روش می‌تواند بزرگ‌تر از مقدار حاصل از روش میکروسکوپ الکترونی باشد.

در عمل ذرات در مایع هیچ‌گاه ساکن نیستند و بوسیله حرکات براونی دائماً در حرکت هستند. یکی از ویژگی‌های حرکت براونی آن است که ذرات کوچک، سریع و ذرات بزرگ، آهسته حرکت می‌کنند. زمانی که ذرات به طور ثابت در حرکت باشند، به نظر می‌رسد که الگوی ایجاد شده بوسیله آن‌ها نیز حرکت می‌کند، در این حالت مناطق تاریک و روشن تقویت شده و با استفاده از شدت نوسان اندازه ذرات محاسبه می‌شود.

ارتباط بین اندازه ذرات و سرعت حرکت براونی آن‌ها بوسیله معادله استوک-انیشترین تعریف می‌شود. این معادله به صورت زیر است:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

d_H قطر هیدرودینامیکی ذره، K ثابت بولتزمن، η ویسکوزیته حلال است که به دما وابسته بوده و به چگالی و فشار سیستم مرتبط نیست، T دمای مطلق و D ضریب نفوذ است.

ما به ندرت نور را به صورت مستقیم مشاهده می‌کنیم؛ معمولاً نوری که مشاهده می‌شود و یا توسط دستگاه-های آشکارساز نور، شناسایی می‌شود، به صورت غیر مستقیم از منبع خارج می‌شود و با عواملی در مسیر حرکت، بر هم کنش داشته است. نور در برخورد با ذرات، چهار نوع برهمکنش از خود نشان می‌دهد:

تفرق یا Diffraction، انعکاس یا Reflection، جذب یا Absorption، شکست یا Refraction

تفرق، عبارتست از انتشار نور دورتر از لبه‌های هندسی یک ذره، به طوری که نور کمی از مسیر مستقیم اصلی خود دچار انحراف شده است. بنابراین تفرق پدیده‌ای است که در لبه‌های ذره اتفاق می‌افتد.

انعکاس، بازگشت نور توسط سطح است بدون اینکه تغییری در فرکانس یا طول موج نور بوجود آید. بنابراین می‌تواند در داخل و یا خارج ذره اتفاق بیافتد.

جذب، کاهش شدت باریکه نور با عبور از یک محیط، بواسطه تبادل انرژی در آن محیط می‌باشد و در نتیجه پدیده‌ای است که در داخل ذره اتفاق می‌افتد.

شکست، تغییر در جهت نور همراه با تغییر در سرعت انتشار آن می‌باشد هنگامی که از یک محیط وارد محیط دیگر می‌شود. در این زمینه بر طبق قانون اسنل داریم:

$$n_m \cdot \sin\theta_m = n_p \cdot \sin\theta_p$$

که در این رابطه n_p و n_m ضرایب شکست دو محیط یا به عبارتی دیگر، ضریب شکست ذره و محیطی است که در آن پخش شده، و زوایای θ_m و θ_p زوایای انحراف نور از مسیر اصلی‌اش با ورود به این دو محیط می‌باشند. بنابراین شکست، پدیده‌ای است که در فصل مشترک ذره و محیط رخ می‌دهد.

در اینجا نیاز به تعریف چند مدل ضریب شکست می‌باشد:

ضریب شکست مختلط: ضریب شکست مختلط، ضریب شکست ذره است که شامل یک قسمت حقیقی و یک قسمت موهومی است:

$$N_p = n_p - k_p \cdot i$$

قسمت حقیقی ضریب شکست یا همان n ، نسبت سرعت نور در خلأ به سرعت نور در محیط مورد استفاده است. در حالی که قسمت موهومی ضریب شکست، k ، قسمت جذب آن را نشان می‌دهد.

نوع دیگری از ضریب شکست، ضریب شکست نسبی است، که نسبت ضریب شکست مختلط ذره به ضریب شکست محیطی است که ذره در آن پخش شده است.

$$m = N_p / n_m$$

از این ضریب شکست در تئوری Mie استفاده می‌شود.

ذرات، نور را پراکنده می‌کنند و این در حالی است که پراکندگی مجموعه‌ای از هر سه پدیده بازتابش، شکست و تفرق می‌باشد و جذب از اجزای پراکندگی محسوب نمی‌شود.

دانشمندان در حدود یک قرن پیش کشف کردند که ذرات با اندازه‌های مختلف، نور را به صورت‌های مختلفی پراکنده می‌کنند. آنها دریافتند که ذرات بزرگ‌تر، نور را در زوایای کوچک‌تری پراکنده می‌کنند، در حالی که ذرات کوچک‌تر، در محدوده زوایای وسیع‌تری نور را پراکنده می‌سازند. بنابراین روش‌های پراکندگی نور تبدیل به یکی از روش‌های تعیین اندازه و توزیع اندازه ذرات در سیستم‌های کلوئیدی گردید.

در سال ۱۹۰۶، Gustav Mie معادلات امواج الکترومغناطیس ماکسول را توسعه داد و به یکسری روابط ریاضی - فیزیکی برای پراکندگی امواج الکترومغناطیس از ذرات کروی رسید. این تئوری حساسیت بیشتری نسبت به ذرات کوچک‌تر دارد و شدت پراکندگی را به عنوان تابعی از زوایای پراکندگی مختلف، پیش بینی می‌کند. همینطور این تئوری برای ذرات مات نیز قابل استفاده است. به عبارت دیگر، تئوری Mie وقتی اتفاق می‌افتد که ذرات هم اندازه یا کمی بزرگ‌تر از طول موج نوری هستند که با آنها برخورد می‌کند.

برای استفاده از این تئوری، کاربر نیاز به دانستن ضریب شکست ذره و محیط یا همان ضریب شکست نسبی دارد. از این رو این تئوری برخلاف تقریب Fraunhofer برای ذرات شفاف در محدوده اندازه یک تا پنجاه میکرومتر نیز قابل استفاده است. می‌توان گفت که Fraunhofer نتایج خوبی برای ذرات بزرگ‌تر از ۵۰ میکرومتر می‌دهد، ولی تئوری Mie، بهترین راه حل عمومی برای ذرات کوچک‌تر از ۵۰ میکرومتر می‌باشد.

شدت نور پراکنده شده از ذرات، تابعی از طول موج نور λ ، زاویه پراکندگی θ ، اندازه ذره d و ضریب شکست نسبی ذره و محیط n است. به عبارت دیگر در الگوی پراکندگی، شدت نورهای پراکنده شده در زوایای مختلف تابع اندازه، شکل و خصوصیات نوری ذره است.

برای استفاده از تئوری Mie، شرایطی وجود دارد، که این شرایط بدین شرح است:

- نور برخوردی به ذرات برای تعیین اندازه آنها، باید تکفام باشد. به عبارتی، تمام اشعه‌های نور برخوردی باید یک طول موج و یک فرکانس داشته باشند.
- ذره باید کروی باشد، چون شکل ذره بر الگوی پراکندگی اثرگذار است.
- ذرات باید ایزوتروپ و همسان باشند، اگر ذره انیزوتروپ یا غیر همسان باشد، خصوصیات نوری آن در جهات مختلف متفاوت خواهد بود.
- نور برخوردی باید به صورت امواج صفحه‌ای باشد (توزیع سه بعدی نداشته باشد).
- هم پراکندگی و هم جذب باید در نظر گرفته شوند.
- ضریب شکست محیط و ذره باید شناخته شده باشد.
- و بالاخره مجموعه باید همگن باشد، زیرا ناهمگنی روی الگوی پراکندگی اثر دارد.

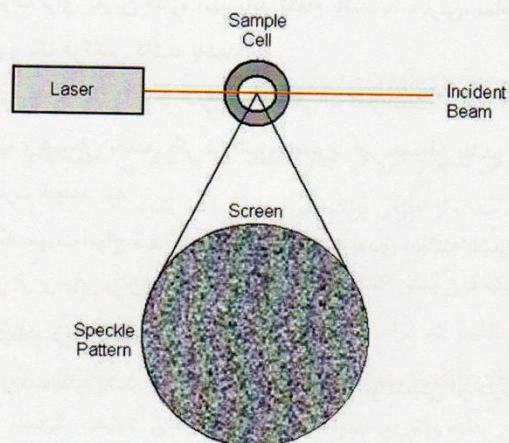
برخی از این شرایط، جزء شرایط اصلی تئوری Mie هستند، ولی برخی دیگر برای ساده‌سازی مسئله و تعیین اندازه به کار گرفته می‌شوند.

باید اشاره کنیم که منظور از الگوی پراکندگی، همان تغییرات شدت نور پراکنده شده بر حسب زاویه پراکندگی، پس از برهم‌کنش نور با ذره است؛ و زاویه پراکندگی، زاویه‌ای است که پرتو نور پراکنده شده با امتداد پرتو نور برخوردی می‌سازد. بنابراین، مجموعه‌ای از ذرات، یک الگوی نور پراکنده شده را تولید می‌کنند که توسط شدت و زاویه تعریف می‌شود و می‌تواند تبدیل به توزیع اندازه ذرات شود.

دامنه نور پراکنده شده در زوایای مختلف (الگوی پراکندگی)، نه تنها به غلظت و اندازه ذرات وابسته است، بلکه به نسبت ضرایب شکست ذرات، به محیطی که ذرات در آن قرار دارند نیز بستگی دارد و نسبت به تغییرات کوچک در اندازه یا مقادیر ضریب شکست، بسیار حساس است.

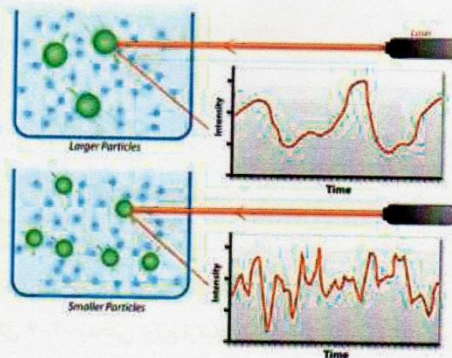
۴-۱-۱- DLS چگونه کار می‌کند؟

اگر تصور شود که نمونه در محفظه‌ای قرار گرفته و ذرات موجود در نمونه ثابت باشند و همچنین از لیزر و غربالی شیشه‌ای برای دیدن ذرات استفاده می‌شود. در شکل ۴-۲ الگوی نقطه‌ای برای ذرات ثابت نشان داده شده است. نقاط تیره مشخص کننده نورهای پراکنده شده به صورت غیرهم فاز است که یکدیگر را دفع می‌کنند. نقاط روشن حاصل تداخل سازنده نور پراکنده شده از ذرات است که با یکدیگر هم فاز هستند.



شکل ۴-۲ الگوی نقطه‌ای برای ذرات ثابت

در سیستمی که ذرات حرکت براونی دارند، الگوی نقطه‌ای مشاهده می‌شود که موقعیت هر نقطه دیده شده در حرکتی ثابت است. این بدان معناست که افزایش فاز از ذرات متحرک الگوهای جدیدی را ایجاد می‌کند. سرعت این نوسانات شدتی به اندازه ذرات بستگی دارد.

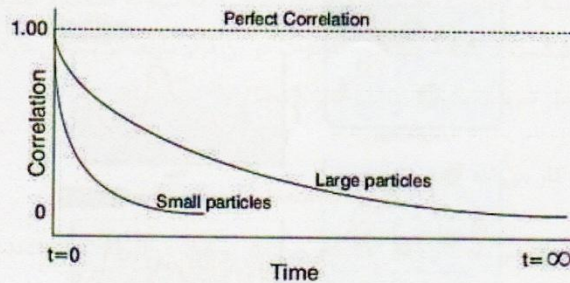


شکل ۴-۳- شماتیکی از شدت نوسانات برای ذرات بزرگ و کوچک

در دستگاه تفرق دینامیک نور، قسمتی به نام ارتباط دهنده وجود دارد. این جزء درجه تشابه دو سیگنال را در محدوده زمانی خاصی اندازه‌گیری می‌کند. اگر شدت سیگنال بدست آمده در یک لحظه زمانی t ، با شدت سیگنال حاصله در زمان کوتاه بعدی $(t+\delta t)$ مقایسه شود، تشابه و ارتباط نزدیک دو سیگنال به یکدیگر مشخص می‌شود. ادامه مقایسه سیگنال اولیه در زمان‌های بعدی $(t+2\delta t)$ ، نشان دهنده کاهش تابع ارتباط است. اگر اندازه‌گیری‌های تابع ارتباط در زمان‌های $t+3\delta t$ ، $t+4\delta t$ و $t+5\delta t$ و $t+6\delta t$ ادامه یابد، نهایتاً میزان ارتباط به صفر می‌رسد.

۴-۱-۲- تعیین اندازه ذرات با استفاده از تابع ارتباط

سرعت حرکت ذرات، نقش مهمی در رابطه بین تابع ارتباط و اندازه ذرات دارد. اگر ذرات بزرگ اندازه‌گیری شوند، آن‌ها به آهستگی حرکت کرده و شدت نور پخش شده به آهستگی نوسان کند. حال اگر به همان ذرات صورت ذرات کوچک اندازه‌گیری شوند، آنها سریع‌تر حرکت می‌کنند و شدت نور پخش شده به سرعت نوسان می‌کند. شکل ۴-۴ ارتباط بین توابع ارتباط برای ذرات بزرگ و کوچک را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۴- منحنی توابع ارتباط برای ذرات بزرگ و کوچک

همانطور که مشاهده می‌شود، سرعت افت تابع ارتباط، به اندازه ذرات بستگی دارد. سرعت افت تابع، در مورد ذرات کوچک‌تر سریع‌تر از ذرات بزرگ است. از اطلاعات به دست آمده از اندازه‌گیری تابع ارتباط، برای اندازه‌گیری ذرات در حالت پراکنده که به صورت ثابت و یا تصادفی هستند سبب می‌شوند که نور پراکنده شده به صورت تابعی از زمان نوسان کنند. ارتباط دهنده، تابع ارتباط $G(\tau)$ را از شدت نور پراکنده شده ایجاد می‌کند. که τ اختلاف زمان ارتباط دهنده است.

$$g_1(t) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \exp(-t\Gamma)$$

برای ذرات بزرگ که حرکت براونی دارند تابع ارتباط با زمان ارتباط دهنده به صورت اکسپانسیلی کاهش می‌یابد. Γ پهنای خط طیف است که با ضریب نفوذ رابطه دارد.

$$\Gamma = Dq^2 \quad q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

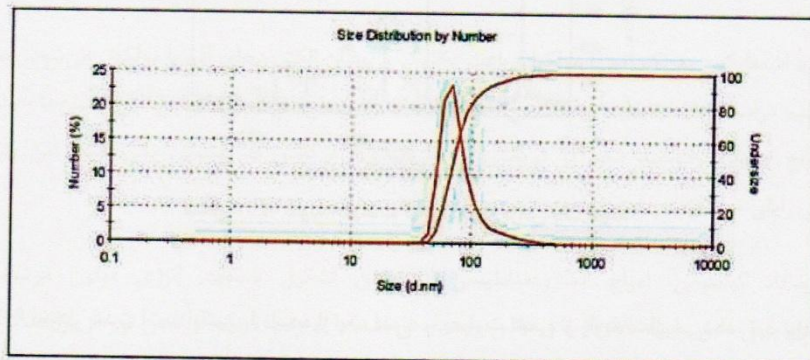
q بردار پراکندگی، n ضریب شکست محیط مایع، θ زاویه پراکندگی و λ_0 طول موج لیزر است. بردار پراکندگی، به صورت اختلاف بردار موج پراکنده شده و برخوردی تعریف می‌شود.

با ترکیب معادله اول با پهنای خط می‌توان معادله‌ای برای شعاع ذرات پراکنده کننده نور بدست آورد.

$$r = \frac{k_B T q^2}{6\pi\eta\Gamma}$$

طیف‌سنجی ارتباط فوتونی به صورت دیجیتالی نوسانات شدتی سیگنال را در فوتون اندازه‌گیری می‌کند. برای هر زمانی تابع خود همبستگی بوسیله ارتباط دهنده اتوماتیک محاسبه می‌شود. زمانی که لگاریتم تابع خودهمبستگی با زمان رسم شود، شیب خط نهایی پهنای خط است، که با استفاده از معادله بالا اندازه ذرات پراکنده کننده تعیین می‌شود.

شکل ۴-۵ توزیع اندازه ذرات بدست آمده برای آلومینا با استفاده از طیف‌سنجی ارتباط فوتونی یا پراکندگی نور دینامیکی را نشان می‌دهد. میانگین و میانه اندازه ذرات به ترتیب ۹۶ نانومتر و ۸۵ نانومتر است.



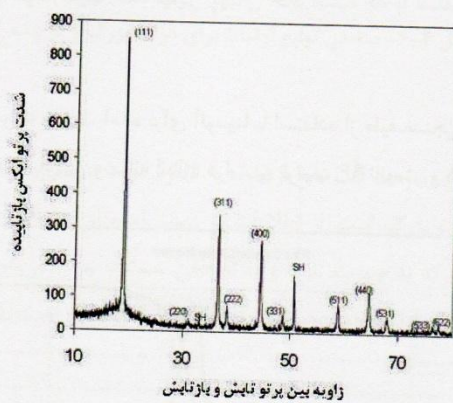
شکل ۴-۵- توزیع اندازه نانوذرات آلومینا با استفاده از PCS

۴-۲- پراش اشعه ایکس (XRD)

پراش اشعه ایکس 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

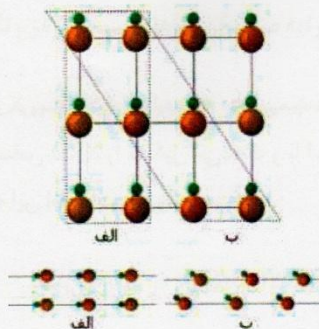
ساختار کریستالی از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد ناشناس، تعیین فاز کریستال‌ها، تعیین اندازه کریستال‌ها، جهت‌گیری تک کریستال، استرس، تنش، عیوب شبکه و غیره، قابل استفاده می‌باشد.

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 ۴-۶- نمونه اطلاعات ثبت شده از پراش یک نمونه

شکل ۴-۶ 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 نمونه 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 زاویه هر قله وابسته به فاصله بین صفحه و شدت قله مربوط به آرایش اتم‌ها در صفحات می‌باشد. شکل دو بعدی ۴-۷ تفاوت دو صفحه خاص از یک کریستال را در فاصله بین صفحه‌ای و آرایش اتم‌ها در هر صفحه را نشان می‌دهد. دو صفحه الف و ب از نمونه بریده شده و به صورت افقی نمایش داده شده‌اند.



شکل ۴-۷- فاصله صفحه‌های متفاوت و آرایش مختلف اتم‌ها در دو صفحه از یک کریستال

۴-۲-۱- 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. بنابراین، این نوسان‌ها خود باعث تابش امواج جدیدی خواهند شد. اگر فرکانس نور بازتابیده با فرکانس نور ابتدایی یکی باشد، این پدیده را پراکندگی رایلی می‌نامند.

از دیدگاه کوانتومی، امواج الکترومغناطیسی از فوتون تشکیل شده‌اند. انرژی فوتون مرتبط موج الکترومغناطیسی طبق رابطه $E=h\nu$ به فرکانس وابسته می‌باشد. با توجه به اینکه فرکانس نور در پراکندگی رایلی تغییر نمی‌کند، طبق رابطه بالا 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 بلندتر) 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.

۴-۲-۲- اصول XRD

اطلاعات بدست آمده از پراش یک کریستال شامل زاویه قله ماکسیمم، شدت نسبی ماکسیممها و همچنین پهنای هر قله می باشد. این اطلاعات اساس XRD را تشکیل می دهند و با استفاده از همین اطلاعات کاربردهای زیادی برای XRD وجود دارد. در ادامه این اطلاعات را بررسی می کنیم.

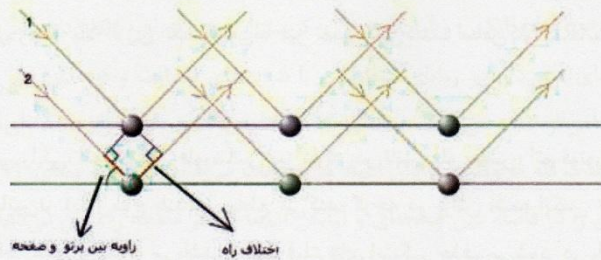
۴-۲-۲-۱- قانون براگ

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.

همانطور که در شکل ۴-۸ مشاهده می شود، اشعه ایکس به صفحات کریستال برخورد کرده و بازتاب می شود. اشعه 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:

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

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



۹-۴- پراش اشعه ایکس توسط آرایه منظم از اتم‌ها. قسمت قرمز رنگ اختلاف راه دو اشعه می‌باشد

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

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta x$$

$\Delta\phi$ اختلاف فاز، λ طول موج اشعه و Δx اختلاف راه دو اشعه می‌باشد.

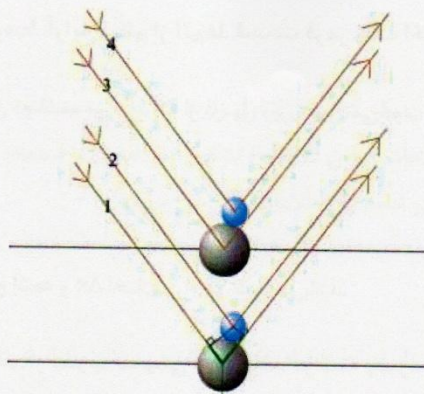
حال در صورتیکه این اختلاف فاز مضرب صحیحی از 2π باشد دو اشعه بصورت سازنده با هم جمع می‌شوند. در واقع هر وسیله اپتیکی اشعه‌های ۱ و ۲ را با وجود فاصله بینشان، بصورت مجموع یا به بیان بهتر میانگینی از آنها دریافت می‌کند. این جمع شدن همفاز دقیقاً مربوط به شدت ماکسیمم اشعه ایکس بازتابیده در شکل ۴-۶ می‌باشد. این الگوی برهم‌نهی در تمام طول دو صفحه تکرار می‌شود. همچنین این الگو بین صفحات پایین‌تر هم تکرار می‌شود. این شرط را می‌توان بصورت زیر خلاصه کرد:

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

رابطه بالا قانون براگ می‌باشد که علت ماکسیمم‌های شکل ۴-۶ 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 ۴-۶ هر ماکسیمم مربوط به یک صفحه می‌باشد. در کریستالوگرافی صفحات را با اندیس‌های میلر مشخص می‌کنند. در شکل ۴-۶ اندیس‌های میلر هر ماکسیمم در بالای آن نوشته شده است.

۴-۲-۲- تفاوت شدت ماکسیمم‌ها

همانطور که قبلاً گفته شد صفحات نه تنها در زاویه براگ (فاصله 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 ۴-۱۰ توجه کنید.



اختلاف راه دو پرتو از اثر های یک مولکول

شکل ۴-۱۰- تأثیر آرایش اتمها در شدت اشعه بازتابیده. قسمت سبز رنگ اختلاف راه دو اشعه ۱ و ۲ می باشد

فرض کنید در شکل ۴-۱۰، 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 ۴-۱۰) 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 اتمها 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 ماکسیممها اطلاعات ساختاری زیادی استخراج می شود.

۴-۲-۳- پهنای قله ها

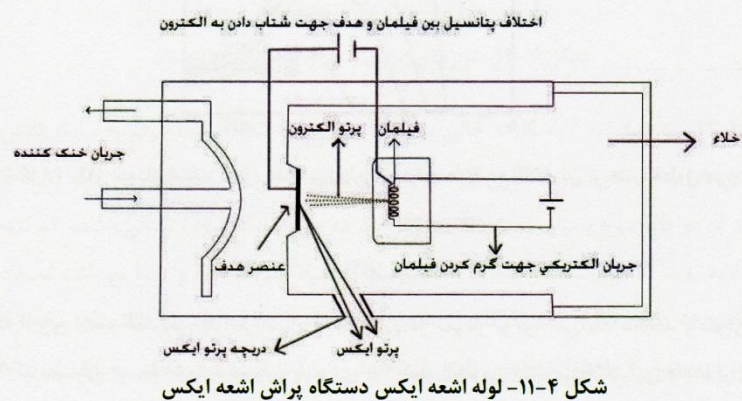
پهنای هر قله نیز حاوی اطلاعاتی از نمونه می باشد. موارد زیادی در پهن شدگی قله ها تأثیر دارد. مواردی مانند تأثیر تجهیزات آزمایشگاهی، میکرو کرنش ها، اندازه حوزه های کریستالی، اثرات گرمایی و ناهمگنی محلول جامد اشاره کرد.

۴-۲-۳- 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 و اپتیک اشعه ایکس (فیلترهای اشعه ایکس) می‌باشد.

۴-۲-۳-۱- منبع اشعه ایکس

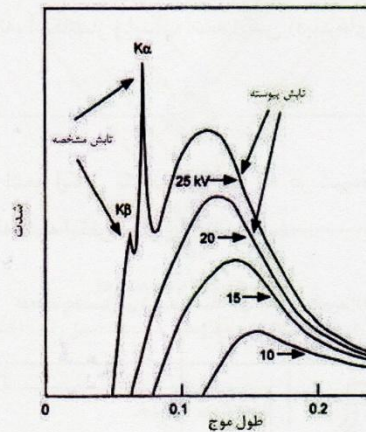
در XRD معمولاً به یک منبع اشعه ایکس تکفام نیاز است که در شیوه‌های متداول از لوله اشعه ایکس استفاده می‌شود. در شکل ۴-۱۱ لوله اشعه ایکس نشان داده شده است.



۴-۲-۳-۲- لوله اشعه ایکس

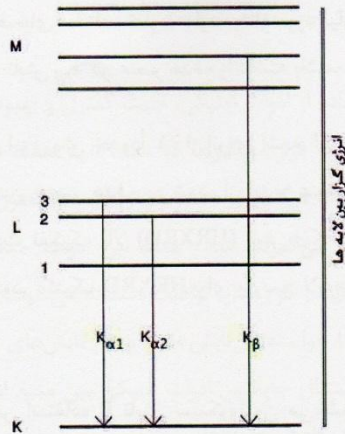
اشعه ایکس توسط برخورد الکترون‌های پراثری که در یک پتانسیل الکتریکی شتاب گرفته‌اند، با هدفی معین تولید می‌شود. در عمل در صورتیکه هدفی خاص، بوسیله الکترون‌های پراثری بمباران شود، هدف از خود یک طیف مشخص از امواج الکترومغناطیسی، همانند تصویر زیر، گسیل می‌دهد. این طیف دو قسمت اساسی دارد. منحنی هموار و قله‌ها. 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 ۴-۱۲- 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 ۴-۱۲ که بمباران توسط اشعه الکترونی با انرژی ۲۵ کیلو الکترون ولت می‌باشد. این قله‌ها برای هر عنصر در طول موج معینی اتفاق می‌افتد و مشخصه عنصر هدف می‌باشد. این قله‌ها در اثر گذار الکترون بین لایه‌های داخلی اتم اتفاق می‌افتد. برای این گذار در ابتدا لازم است یک جای خالی در لایه داخلی ایجاد شود که این امر بوسیله برخورد الکترون‌های شتاب گرفته در میدان الکتریکی با اتم هدف صورت می‌گیرد. این جای خالی می‌تواند توسط گذار الکترون لایه‌های بالاتر که انرژی بیشتری دارند به این لایه خالی پر شود.



شکل ۴-۱۳- ترازهای انرژی اتمی و گذارهای مرتبط

در شکل ۴-۱۳ سه تابش به لایه K که خالی می‌باشد نشان داده شده است (حرف K بیانگر تابش به لایه K می‌باشد). تابش‌های K_{α} بر اثر گذار الکترون لایه L به K و تابش K_{β} بر اثر گذار الکترون لایه M به K می‌باشد. 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 ۴-۱ طول موج‌های تابش اشعه ایکس و ولتاژ مورد نیاز عناصر مختلف آورده شده است.

جدول ۴-۱- مشخصه اشعه ایکس

عناصر	ولتاژ مورد نیاز (کیلوولت)	طول موج الکترونی			
		$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}	K_{γ}
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
مولیبدوم	50-55	0.70926	0.713543	0.632253	0.71069