



بسمه تعالی

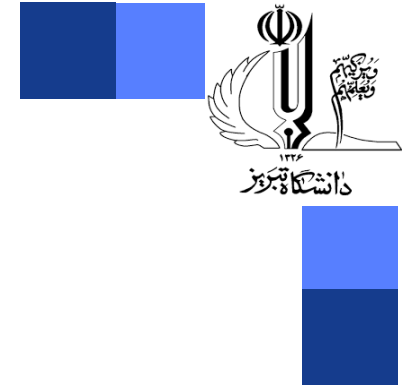
تعیین مشخصات

**Presented by:
Dr. Omid Rafeie**

University of Tabriz

2025

Structural and phase analysis(XRD)

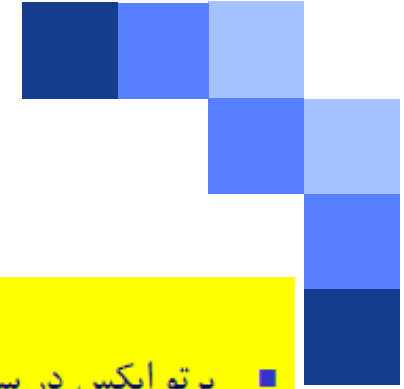


Part 1: X-ray

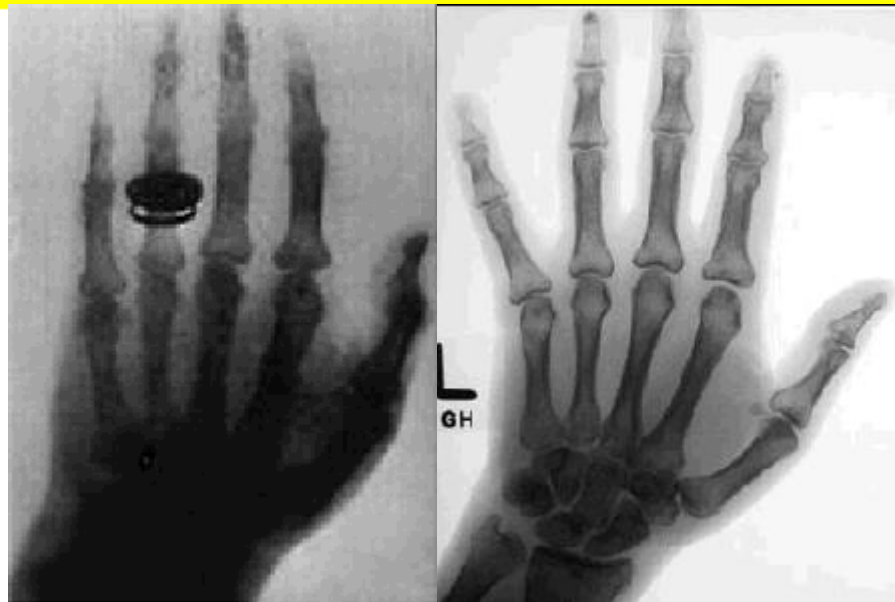
فهرست مطالب

- مقدمه بر اشعه ایکس
- مکانیزم تولید اشعه ایکس
- مقدمه ای بر شبکه های کریستالی
- پدیده پخش و تفرق اشعه
- تفرق اشعه ایکس (XRD)
- قانون براگ
- استفاده از پراش اشعه ایکس برای شناختن ساختار کریستالی
- استفاده از پراش اشعه ایکس برای شناختن جهات کریستالی
- استفاده از پراش اشعه ایکس برای پی بردن به فازها
- استفاده از پراش اشعه ایکس برای اندازه گیری اندازه دانه، تنشهای پسماند

تاریخچه XRD



- پرتو ایکس در سال ۱۸۹۵ توسط ویلهلم رونتگن، فیزیکدان آلمانی کشف شد و به دلیل ناشناخته بودن ماهیت آن، پرتو ایکس نامیده شد. یعنی با قرار دادن آن در میدان‌های مغناطیس و الکتریکی به هیچ وجه منحرف نمی‌شود.
- پراش (تفرق) اشعه ایکس روشی برای مطالعه ساختار مواد بلوری است که در سال ۱۹۱۲ میلادی توسط فون لاهه کشف شد و توسط ویلیام هنری براگ و ویلیام لورنس براگ برای بررسی بلورها بکار گرفته شد. پراش پرتو X یا XRD به منظور آنالیز فازی و بررسی اندازه دانه‌ها و ذرات نانو مواد استفاده می‌شود.

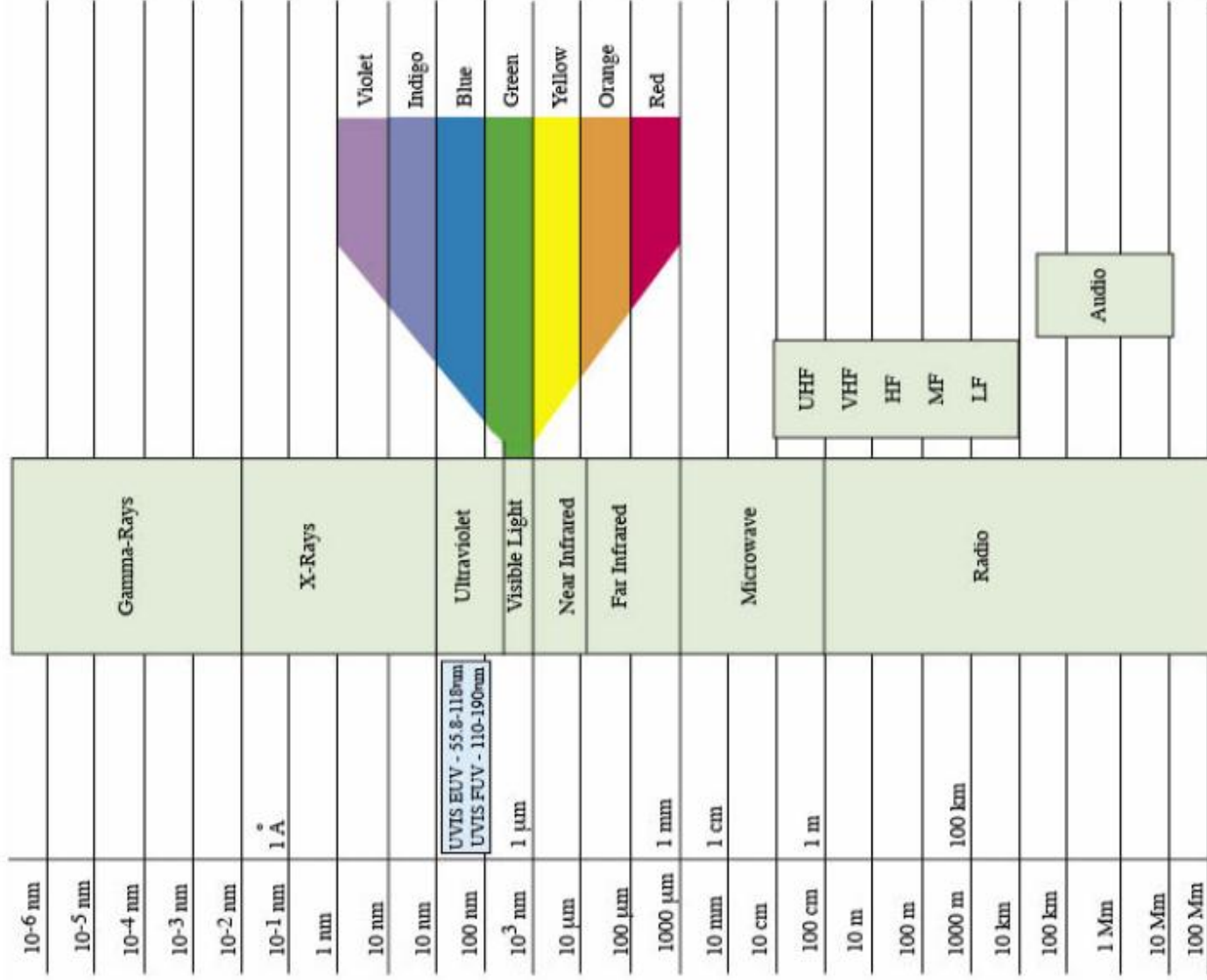


Bertha Röntgen's Hand 8 Nov, 1895

A modern radiograph of a hand

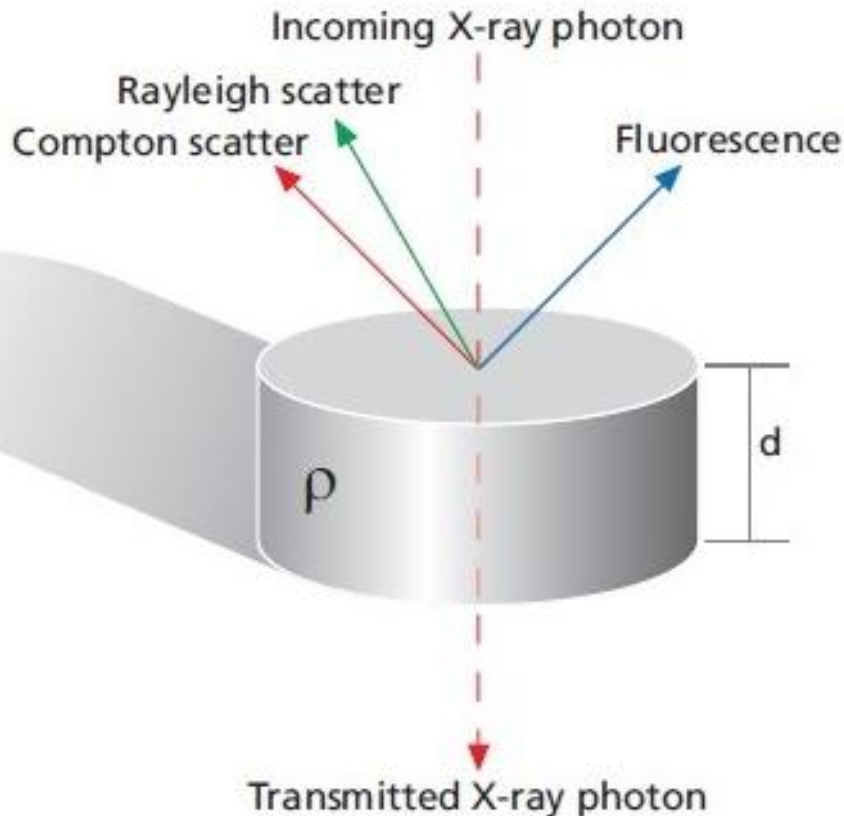
Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923)

طیف اشعه ها



nm=nanometer, Å=angstrom, μm=micrometer, mm=millimeter,
cm=centimeter, m=meter, km=kilometer, Mm=Megameter

برهمکنش‌های مختلف پرتوی X با ماده

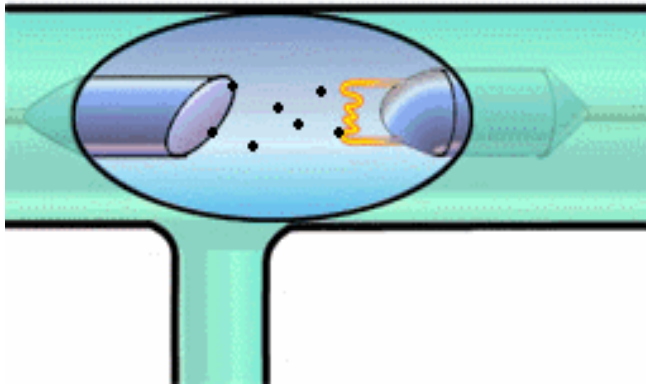


- وقتی پرتو ایکس به نمونه برخورد می کند بخشی از آن عبور کرده، بخشی تفرق می یابد و بخشی نیز جذب شده و تابش فلوروسانس تولید می کند
- تفرق می تواند با از دست دادن انرژی باشد (تفرق کامپتون) و یا بدون آن باشد (تفرق رایلی)
- فلوروسانس و تفرق به ضخامت، چگالی، ترکیب ماده و انرژی پرتو ایکس فرودی بستگی دارد.

ریسک های اشعه ایکس

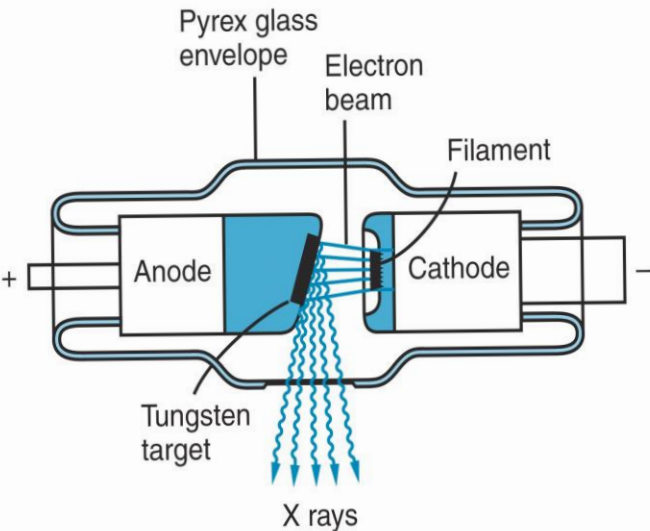
- اشعه ایکس در ماده نفوذ می کند اما همه آنها خارج نمی شوند. اشعه ایکس با انرژی بسیار بالا در بدن جذب می شود و انرژی اشعه ایکس آزاد می شود. این انرژی به یک الکترون منتقل می شود که در یک ناحیه کوچک آسیب زیادی وارد می کند.
- اشعه ایکس بر روی DNA سلول ها تأثیر می گذارد.
- برای سطوح تشعشعی که در دندانپزشک و پزشک دریافت می شود، بدن قادر است بیشتر آسیب های وارده را ترمیم کند.

تولید اشعه ایکس



X-rays

- یک لوله خلاء از یک کاتد، یک آند، یک رشته حرارتی تشکیل شده است.
- کاتد گرم شده الکترون (e-) ساطع می کند.
- یک میدان ۵۰~ کیلوولت الکترون ها را به آند شتاب می دهد.
- الکترون ها به اتم ها برخورد می کنند و سرعتشان را کاهش می دهند و تابش **یک توزیع پیوسته از طول موج ها «تشنشع ترمز»** ساطع می کنند.
- برخی از الکترون ها باعث انتقال شدید اتمی می شوند که در نتیجه اشعه ایکس با طول موج های مشخص ۱/۰ تا ۵۰ آنگستروم ایجاد می شود.
- از آنجایی که عمده انرژی جنبشی الکترون ها هنگام برخورد به هدف به حرارت تبدیل می شود، معمولاً فلز هدف را با آب خنک می کنند تا ذوب نشود



What are the atomic processes that can produce X-rays?

(1) White radiation

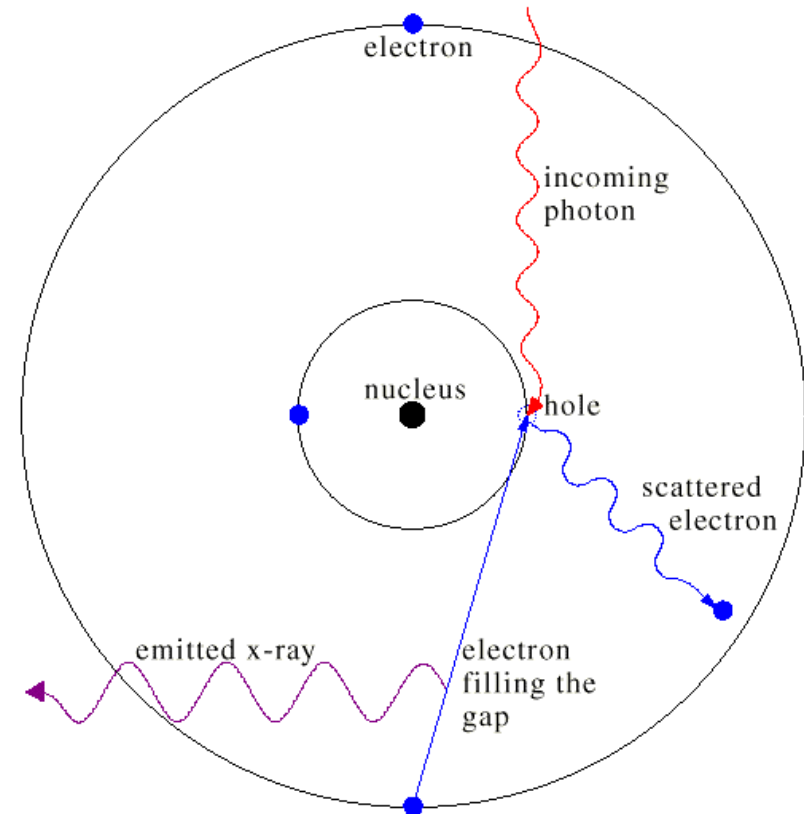


• electrons from an external source are deflected around the nucleus of a target atom and X-rays of multiple wavelengths are emitted, depending on the kinetic energy lost by the electron on deflection

What are the atomic processes that can produce X-rays?

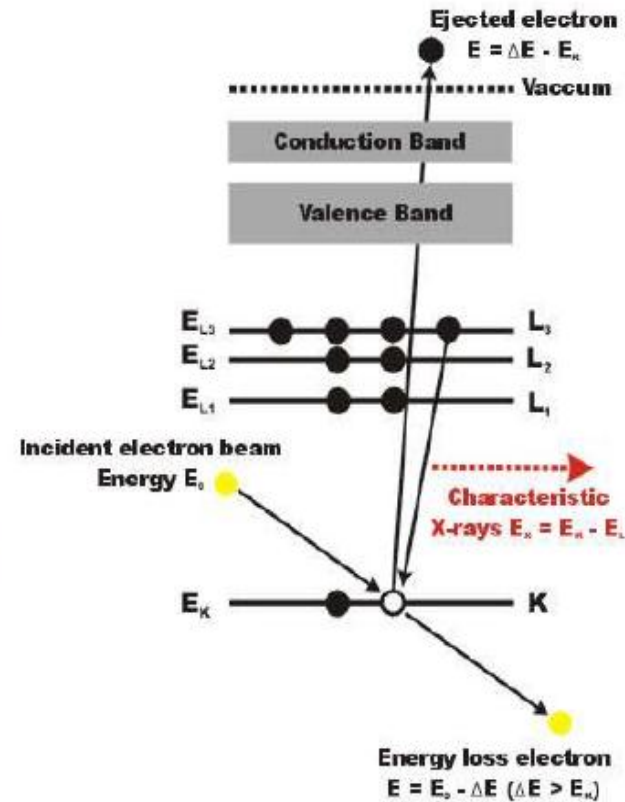
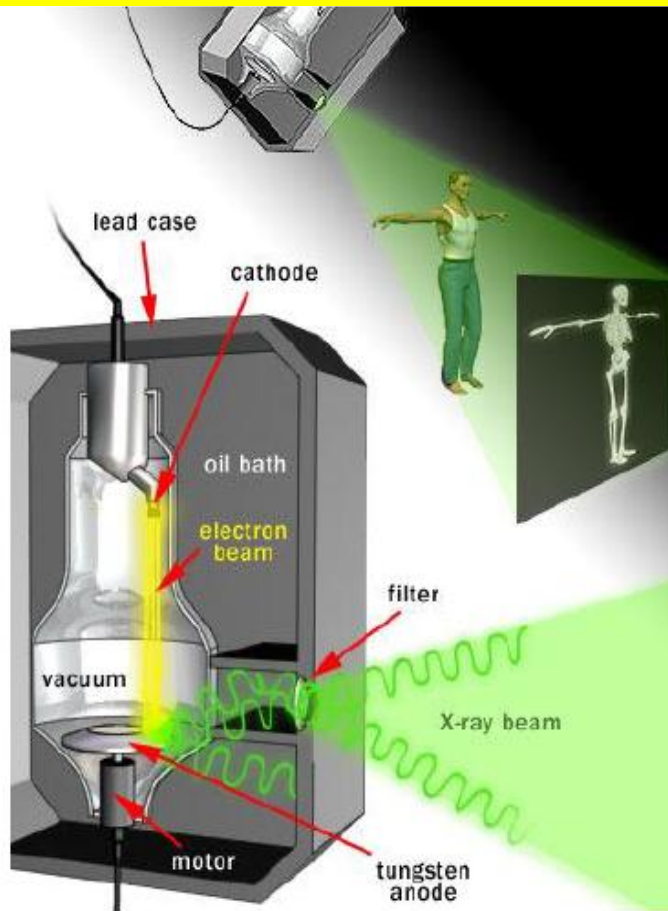
(2) Characteristic emission

An incident e^- bumps onto an inner level e^- . Both electrons fly out and energy is emitted as an electromagnetic wave (white). The “hole” is filled with a higher level electron and this is accompanied by X-ray emission (characteristic). These peaks are labeled $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, etc, depending on the specific energy levels involved.



تولید اشعه ایکس

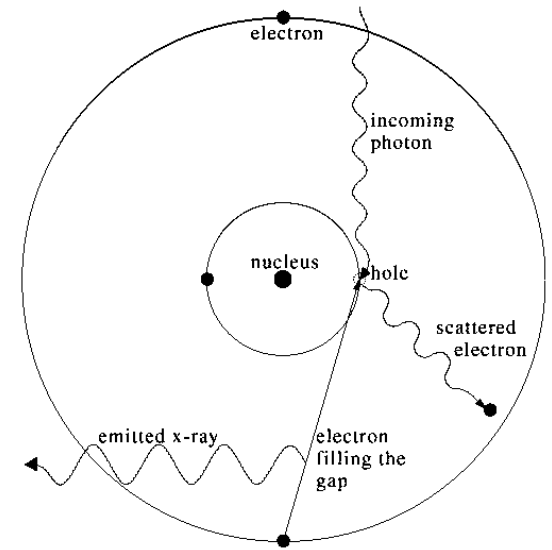
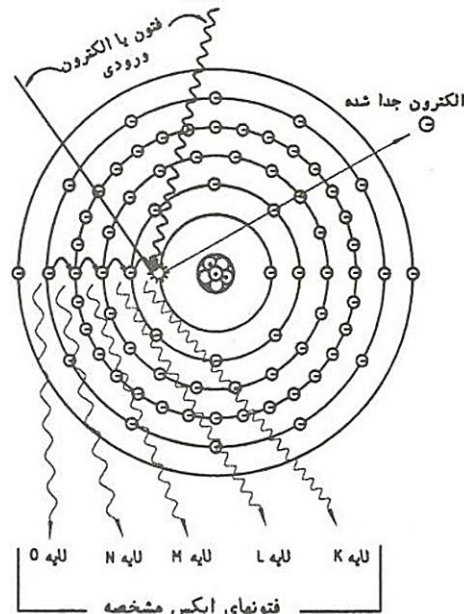
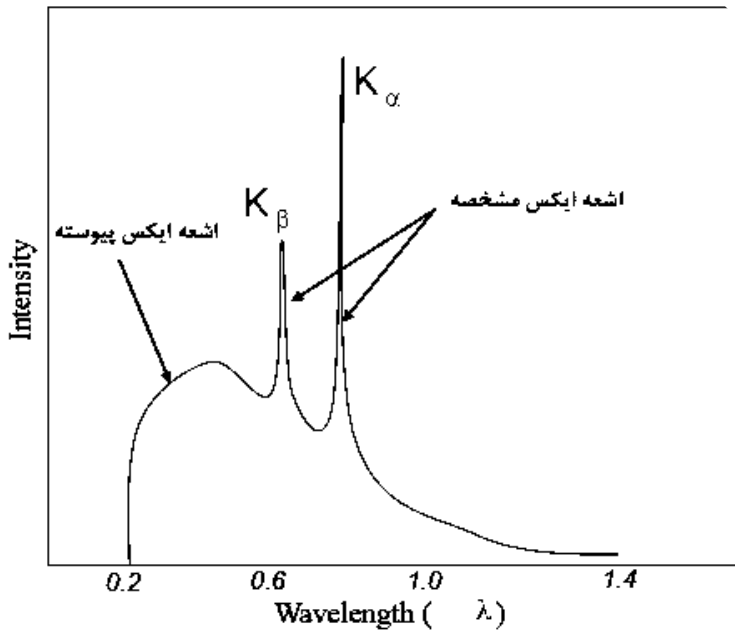
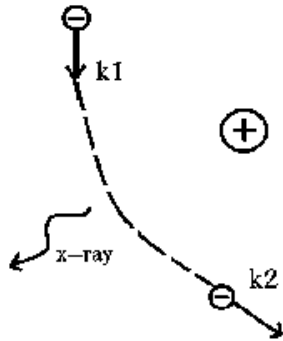
- در هنگام برخورد الکترون های با سرعت بالا به فلزات الکترون های لایه های پایین تر به لایه های بالاتر منتقل شده و اتم برانگیخته می شود در هنگام برگشت الکترونها به حالت پایه انرژی مازاد را به صورت پرتو ایکس گسیل می کنند



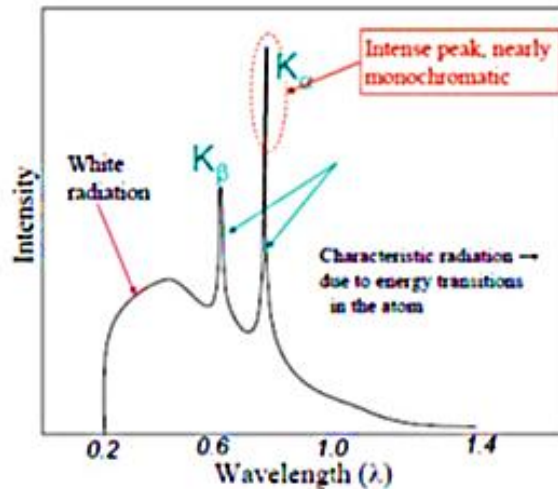
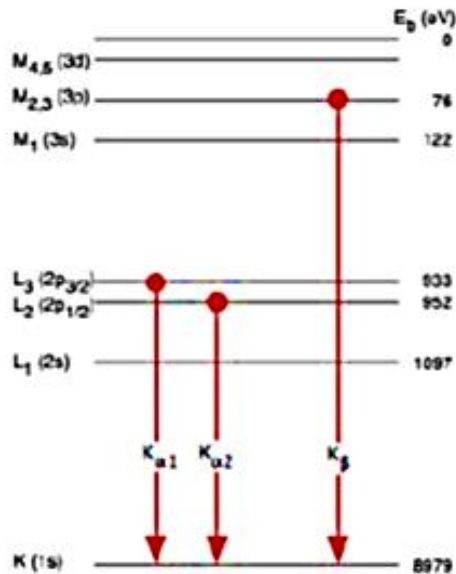
قسمت های مختلف طیف اشعه ایکس

• در اثر برخورد پرتو الکترونی بسیار پر قدرت به یک هدف فلزی پرتو اشعه ایکس مشخصه و همچنین پرتو ایکس پیوسته یا ترمزی (Bremsstrahlung Radiation) تولید می شود.

• ترمز شدن و کاهش تدریجی الکترون ها در برهمکنش با ابر الکترونی اتمهای ماده که همراه با تابش پرتو از ماده با طول موجی گوناگون است اشعه ایکس پیوسته یا ترمزی را تولید می کند



چنانچه الکترون از تراز L به تراز K برگردد به آن K_{α} و چنانچه از تراز M به تراز K برگردد، به آن K_{β} می گویند. معمولا از اشعه K_{α} با وجود انرژی کمتر نسبت به K_{β} (به دلیل طول موج بزرگتر) به سبب شدت بیشتر آن استفاده می شود.



Target Metal	λ Of K_{α} radiation (Å)
Mo	0.71
Cu	1.54
Co	1.79
Fe	1.94
Cr	2.29

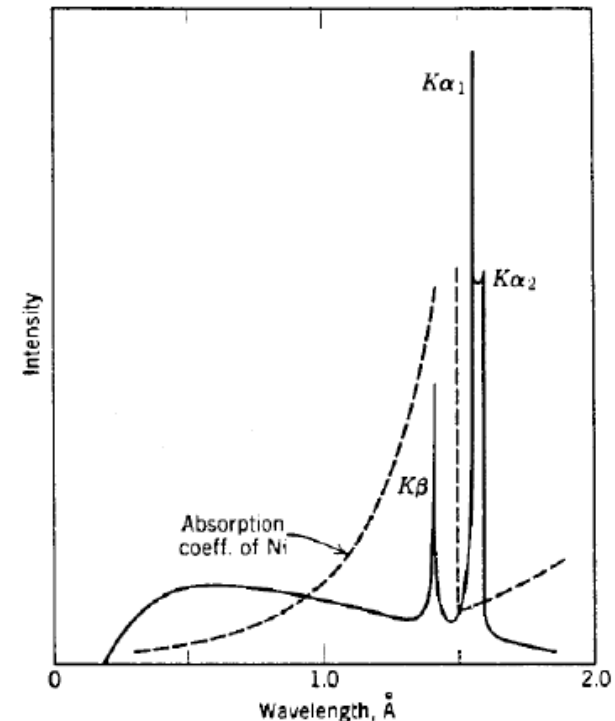
➤ Short Wavelength Limit $\lambda_{SWL} \text{ (nm)} = \frac{12400}{V}$

چرا اشعه ایکس از طول موج صفر شروع نمی شود؟

استفاده از فیلتر

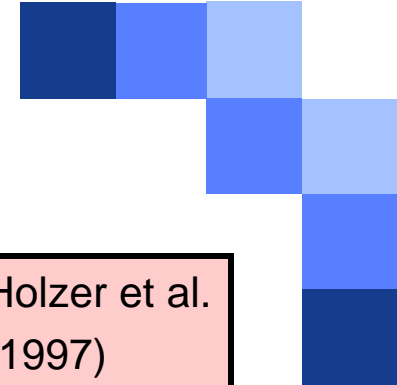
برای آنالیز اشعه ایکس از اشعه K_{α} استفاده می شود برای جداسازی این اشعه از **فیلتر** استفاده می شود این فیلتر سایر اشعه ها را **حذف** می کند جدول زیر فیلترهای متداول برای عناصر مختلف را نشان می دهد به عنوان مثال برای جداسازی اشعه K_{α} در طیف اشعه ایکس مربوط به عنصر مس، از نیکل استفاده می شود.

Elements	(KV)	λ Of $K_{\alpha 1}$ radiation (\AA)	λ Of $K_{\alpha 2}$ radiation (\AA)	λ Of K_{β} radiation (\AA)	K_{β} -Filter (mm)
Ag	25.52	0.55941	0.5638	0.49707	Pd 0.0461
Mo	20	0.7093	0.71359	0.63229	Zr 0.0678
Cu	8.98	1.540598	1.54439	1.39222	Ni 0.017
Ni	8.33	1.65791	1.66175	1.50014	Co 0.0158
Co	7.71	1.78897	1.79285	1.62079	Fe 0.0166
Fe	7.11	1.93604	1.93998	1.75661	Mn 0.0168
Cr	5.99	2.2897	2.29361	2.08487	V 0.169



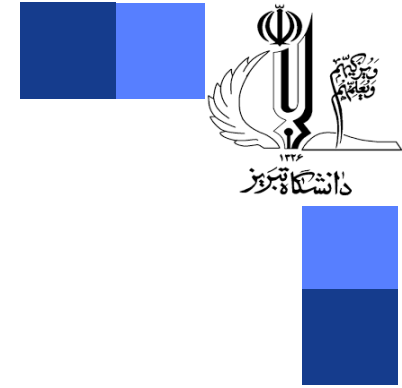


Wavelengths for X-Radiation are Sometimes Updated



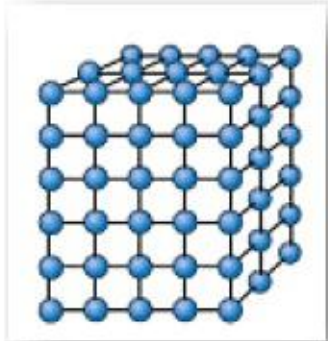
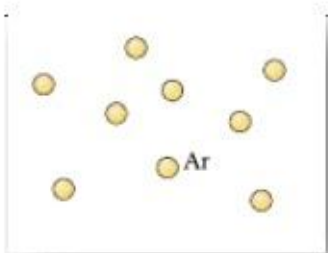
Copper Anodes	Bearden (1967)	Holzer et al. (1997)		Cobalt Anodes	Bearden (1967)	Holzer et al. (1997)
Cu K α 1	1.54056Å	1.540598 Å		Co K α 1	1.788965Å	1.789010 Å
Cu K α 2	1.54439Å	1.544426 Å		Co K α 2	1.792850Å	1.792900 Å
Cu K β	1.39220Å	1.392250 Å		Co K β	1.62079Å	1.620830 Å
Molybdenum Anodes				Chromium Anodes		
Mo K α 1	0.709300Å	0.709319 Å		Cr K α 1	2.28970Å	2.289760 Å
Mo K α 2	0.713590Å	0.713609 Å		Cr K α 2	2.293606Å	2.293663 Å
Mo K β	0.632288Å	0.632305 Å		Cr K β	2.08487Å	2.084920 Å

- Often quoted values from Cullity (1956) and Bearden, *Rev. Mod. Phys.* **39** (1967) are incorrect.
 - Values from Bearden (1967) are reprinted in *international Tables for X-Ray Crystallography* and most XRD textbooks.
- Most recent values are from Hölzer et al. *Phys. Rev. A* **56** (1997)
- Has your XRD analysis software been updated?



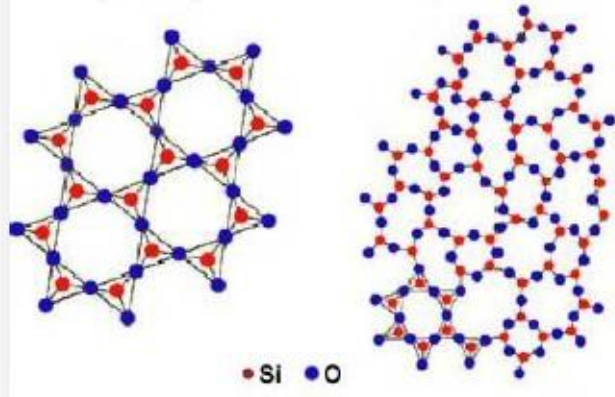
Part 2: The crystal structure of the material

شبکه های کریستالی



Crystalline SiO_2
(Quartz)

Amorphous SiO_2
(Glass)



مواد را از نظر نظم اتمی می توان به سه دسته تقسیم کرد:

۱- مواد بی نظم: مثل گازها

۲- مواد با نظم بلند دامنه (کریستال): در این مواد (کریستال ها)، اتم ها در طی فاصله های طولانی اتمی دارای نظم تکرار شونده یا آرایش پریودی هستند. در واقع طی انجماد، اتم ها خود را در یک الگوی سه بعدی تکرار شونده آرایش می دهند به صورتی که هر اتم با نزدیک ترین اتم همسایه پیوند دارد. در این مواد، عدد همسایگی برای اتم های بالک در سرتاسر کریستال حفظ می شود.

۳- مواد با نظم کم دامنه (آمورف): در این مواد نظم اتمی تا چند فاصله ی اتمی حفظ می شود و عدد همسایگی متغیر است.

شبکه های کریستالی

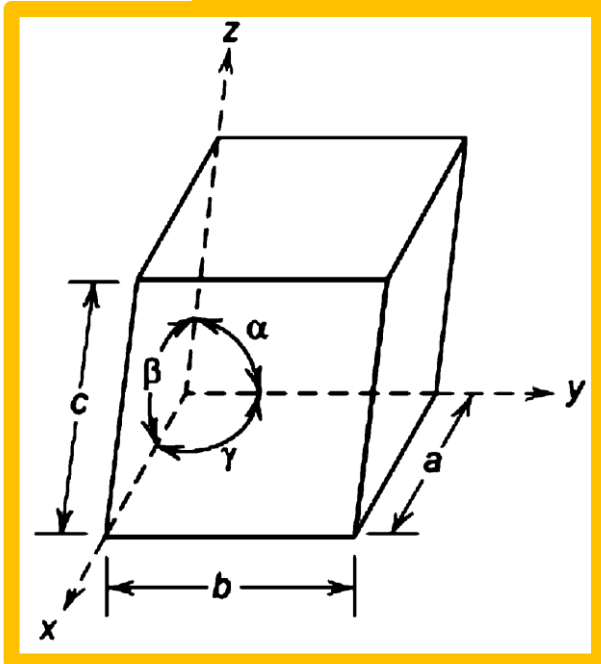
- ساختار بلوری، خواص مواد بلوری را تعیین می کند.
- اتم (یون): به صورت کره های جامد (مدل اتمی کروی سخت)
- شبکه (Lattice): ردیف سه بعدی نقاط منطبق بر موقعیت های اتمی (یا مراکز کره)



شبکه های کریستالی



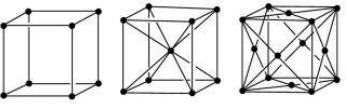

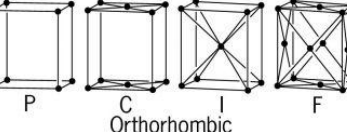
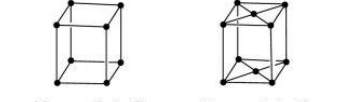


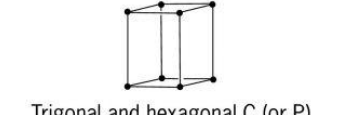
از آنجا که ساختارهای بلوری مختلفی وجود دارند گاهی راحت تر است که آنها را بر مبنای شکل سلول واحد و یا آرایش اتمی گروه بندی کنیم. این روش فقط بر پایه ی هندسی سلول واحد یعنی شکل سلول واحد متوازی السطوح و بدون توجه به موقعیت اتم ها در سلول واحد است. در این روش یک سیستم مختصاتی X, Y, Z بر قرار می شود. بگونه ای که مبدا در یکی از گوشه های سلول واحد و هر یک از محورهای مختصات X, Y, Z بر روی یکی از سه لبه ی متوازی السطوح مجاور مبدا منطبق می گردد. شکل هندسی سلول واحد به طور کامل توسط ۶ پارامتر تعیین می شود:



- ❖ ۱- طول بردار در امتداد محور X (a)
- ❖ ۲- طول بردار در امتداد محور y (b)
- ❖ ۳- طول بردار در امتداد محور Z (c)
- ❖ ۴- زاویه ی بین بردار b و c (α)
- ❖ ۵- زاویه ی بین بردار c و a (β)
- ❖ ۶- زاویه ی بین بردار a و b (γ)

سلول واحد (Unit Cell): گروه های کوچک از اتم تشکیل دهنده کوچکترین حجم از الگوی تکراری بلور (متوازی السطوح)

Bravais Lattices

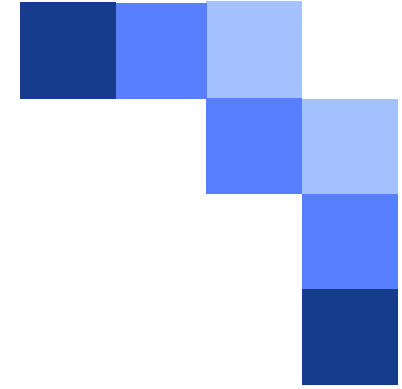
Bravais lattice cells	Axes and interaxial angles	Examples
 <p>Cubic P Cubic I Cubic F</p>	<p>Three axes at right angles; all equal: $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>Copper (Cu), silver (Ag), sodium chloride (NaCl)</p>
 <p>Tetragonal P Tetragonal I</p>	<p>Three axes at right angles; two equal: $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>White tin (Sn), rutile (TiO₂), β-spodumene (LiAlSi₂O₆)</p>
 <p>Orthorhombic</p>	<p>Three axes at right angles; all unequal: $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>Gallium (Ga), perovskite (CaTiO₃)</p>
 <p>Monoclonic P Monoclonic C</p>	<p>Three axes, one pair not at right angles, of any lengths: $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$</p>	<p>Gypsum (CaSO₄ • 2H₂O)</p>
 <p>Triclinic P</p>	<p>Three axes not at right angles, of any lengths: $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$</p>	<p>Potassium chromate (K₂CrO₇)</p>
 <p>Trigonal R (rhombohedral)</p>	<p>Rhombohedral: three axes equally inclined, not at right angles; all equal: $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$</p>	<p>Calcite (CaCO₃), arsenic (As), bismuth (Bi)</p>
 <p>Trigonal and hexagonal C (or P)</p>	<p>Hexagonal: three equal axes coplanar at 120°, fourth axis at right angles to these: $a_1 = a_2 = a_3 \neq c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$</p>	<p>Zinc (Zn), cadmium (Cd), quartz (SiO₂) [P]</p>

❖ در حالت سه بعدی سلول‌های واحد هفت نوع شبکه کریستالی شامل شبکه‌های مکعبی، شش‌گوشه، مکعب مستطیلی، رومبوهدرال، ارترومبیک، مونوکلینیک و تریکلینیک را نشان می‌دهد. برخی از این شبکه‌ها نیز خود به چند دسته تقسیم می‌شوند و در مجموع ۱۴ شبکه براوه سه بعدی در این هفت سیستم کریستالی وجود دارد.

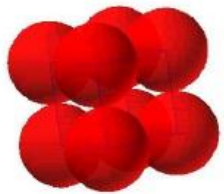
4 Types of Unit Cell
P = Primitive
I = Body-Centred
F = Face-Centred
C = Side-Centred
 +
7 Crystal Classes
→ 14 Bravais Lattices



Bravais Lattices

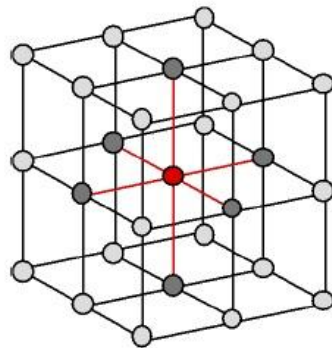
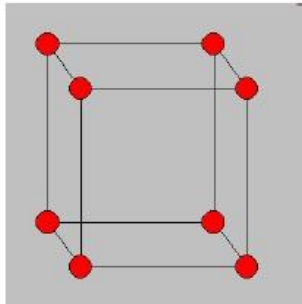


- این نوع از سیستم ساختاری خود به ۳ دسته تقسیم می شود:
 - ۱- مکعبی ساده (Simple Cubic (SC)
 - ۲- مکعبی با اتم در مرکز (Body Centered Cubic (BCC)
 - ۳- مکعب با اتم در وجوه مکعب (Face centered Cubic (FCC)



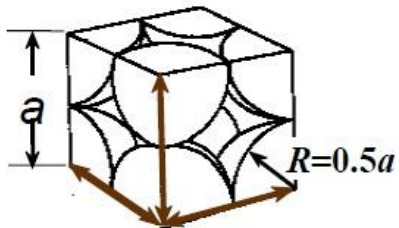
۱- مکعبی ساده (SC) Simple Cubic

در این ساختار اتم‌ها تنها در گوشه‌ها قرار دارند، بنابراین عدد همسایگی این ساختار شش است. به دلیل اینکه که هر اتم در گوشه متعلق به هشت واحد شبکه است، یک اتم در ساختار مکعبی در هر واحد شبکه قرار می‌گیرد



عدد همسایگی: ۶

• عدد همسایگی (Coordination # یا CN)
یا # نزدیکترین اتم‌های همسایه



۱ اتم در هر Unit cell

$$8 * 1/8 = 1$$

$$APF = \frac{\text{atoms unit cell} \cdot \frac{\text{volume atom}}{4}{3} \pi (0.5a)^3}{\text{volume unit cell} \cdot a^3}$$

$$(APF)_{SC} = 0.52$$

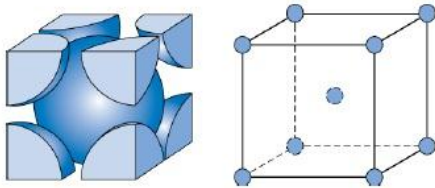
$$APF = \frac{\text{حجم اتم‌های داخل یک سلول واحد} * \text{فاکتور تراکم اتمی}}{\text{حجم سلول واحد}}$$

* به شکل کره‌های صلب



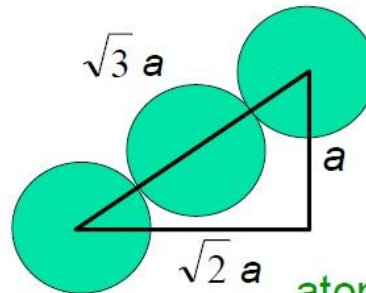
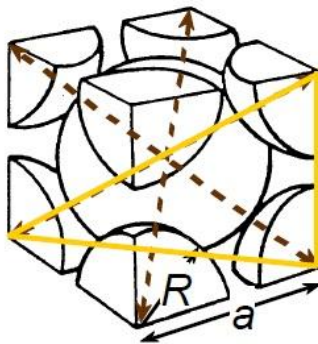
۲- مکعبی با اتم در مرکز (BCC) Body Centered Cubic

عدد همسایگی: ۸



• در این ساختار اتم‌ها در گوشه‌ها و مرکز مکعب قرار دارند، بنابراین عدد همسایگی این ساختار هشت است. به همین دلیل نیز در هر واحد شبکه دو اتم؛ یک اتم در مرکز مکعب و یک اتم در گوشه‌ها؛ موجود است. بسیاری از فلزات شامل فلزات قلیایی، مانند سدیم، و بسیاری از عناصر واسطه، مانند آهن در دمای محیط، ساختار BCC را انتخاب می‌کنند.

atoms/unit cell: 2
1 center + 8 corners x 1/8



$$\text{APF} = \frac{\text{atoms unit cell} \times \text{volume atom}}{\text{volume unit cell}} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^3}{a^3}$$

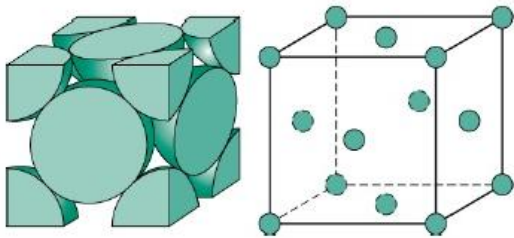
$$(\text{APF})_{\text{BCC}} = 0.68$$



۳- مکعب با اتم در وجوه مکعب (Face centered Cubic (FCC)

در این ساختار اتم‌ها در گوشه‌ها و مرکز وجوه قرار دارند، بنابراین عدد همسایگی این ساختار دوازده است. به همین دلیل نیز در هر واحد شبکه چهار اتم؛ سه اتم در مرکز وجوه و یک اتم در گوشه‌ها؛ موجود است. تماس هر اتم با همسایه‌هایش از مسیر قطر وجوه واحد شبکه است و بر این اساس محاسبات صورت می‌پذیرد. بسیاری از فلزات معمول مانند مس، نیکل، سرب در ساختار FCC شکل می‌گیرند.

عدد همسایگی: ۱۲

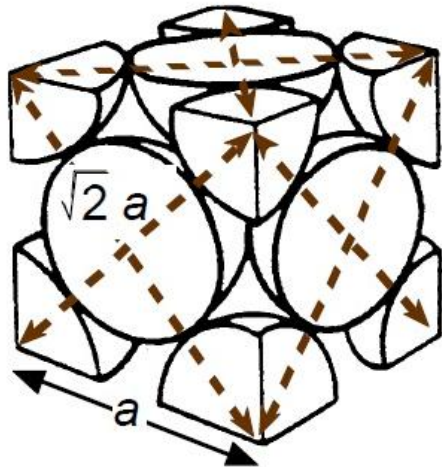


4 atoms/unit cell:

6 face x 1/2 + 8 corners x 1/8

Close-packed directions:

$$\text{length} = 4R = \sqrt{2} a$$



$$\text{APF} = \frac{\text{atoms unit cell} \times \text{volume atom}}{\text{volume unit cell}}$$

$$\text{APF} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (\sqrt{2}a/4)^3}{a^3}$$

$$(\text{APF})_{\text{FCC}} = 0.74$$

عدد همسایگی: ۱۲

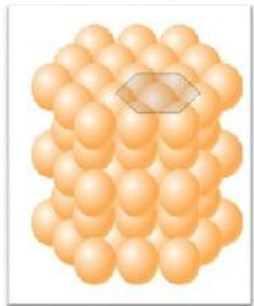
• مهمترین ساختار کریستالی، ساختار کریستالی هگزاگونال فشرده می باشد. عدد همسایگی این ساختار دوازده است و در هر واحد شبکه شش اتم؛ سه اتم در مرکز شش وجهی و سه اتم در دو صفحه قاعده؛ موجود است. تعدادی از فلزات معمول مانند منیزیم و تیتانیوم در ساختار HCP شکل می گیرند.

در شبکه HCP ایده آل ارتباط C و a_0 به صورت زیر است:

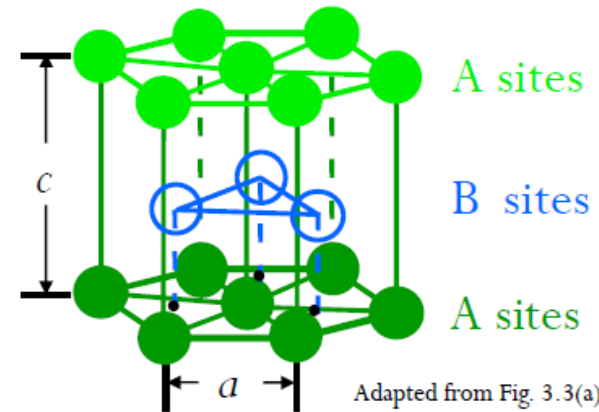
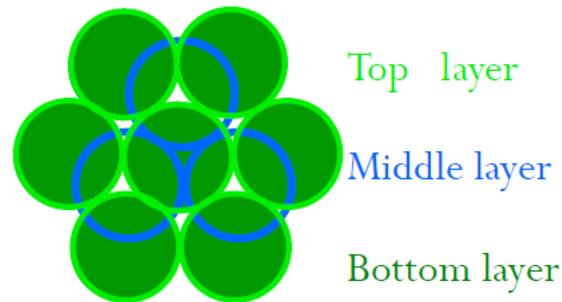
$$\frac{C}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.63$$

$$N_{HCP} = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$$

تذکر: در فلزات HCP واقعی نسبت از مقدار ایده آل انحراف مثبت یا منفی دارد.
ضریب فشردگی اتمی: $(APF)_{HCP} = 0.74$



• تصویر 2D



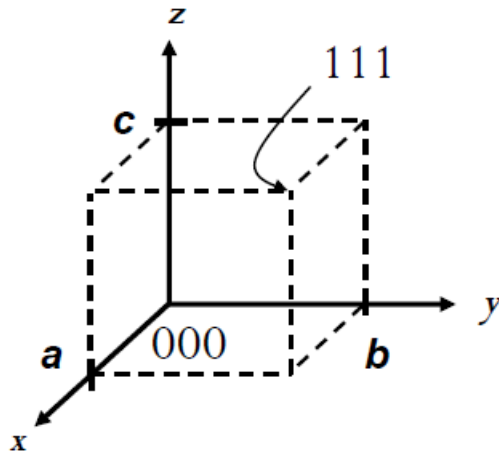
Adapted from Fig. 3.3(a),
Callister 7e.



مختصات نقطه:

مختصات نقطه مرکز سلول واحد:

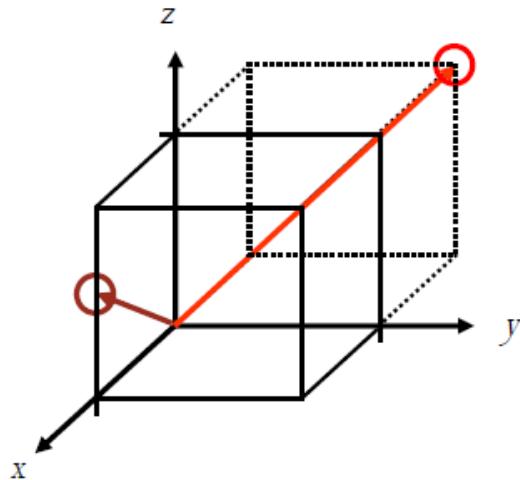
$$a/2, b/2, c/2 \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$



مختصات نقطه برای گوشه سلول واحد:

$$111$$

الگوریتم:



۱- بردارها با حفظ جهت و اندازه به مبدا منتقل می شوند.

۲- تصویر بردار بر روی محورهای a ، b و c داخل سلول واحد تعیین می شود.

۳- به کوچکترین اعداد صحیح تبدیل می شوند (با ضرب یا تقسیم در یک مضرب مشترک).

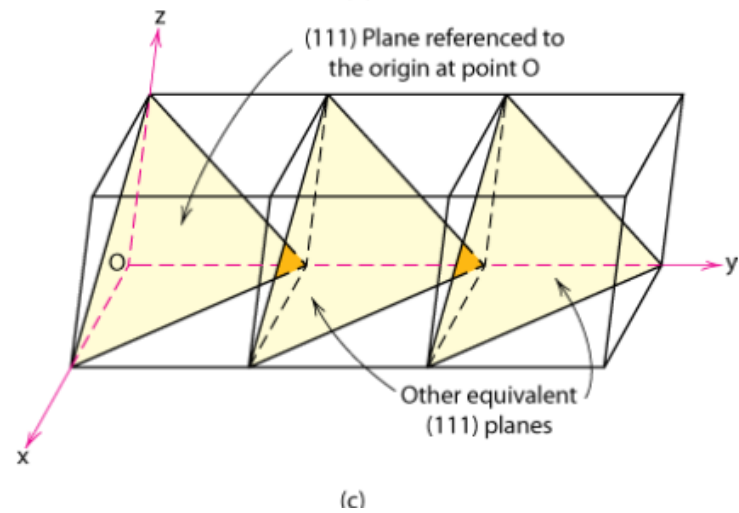
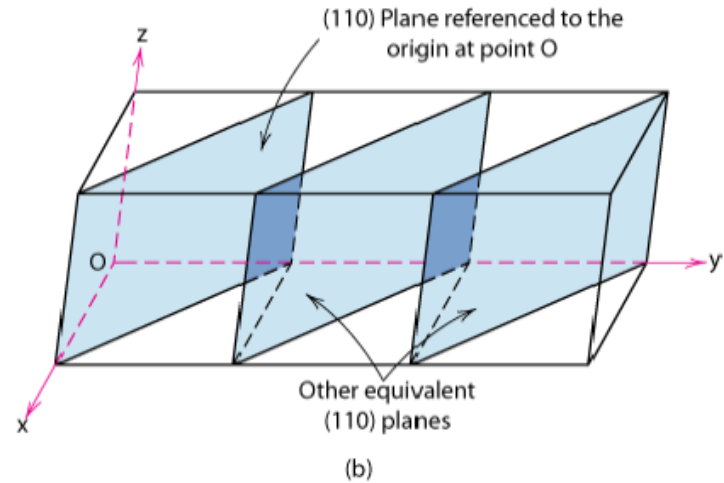
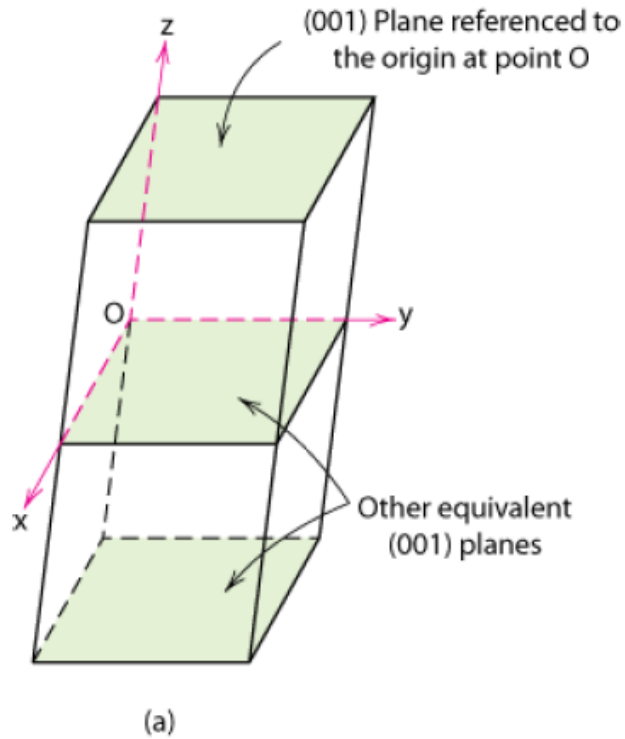
۴- داخل براکت بدون کاما نمایش داده می شوند.

$[uvw]$

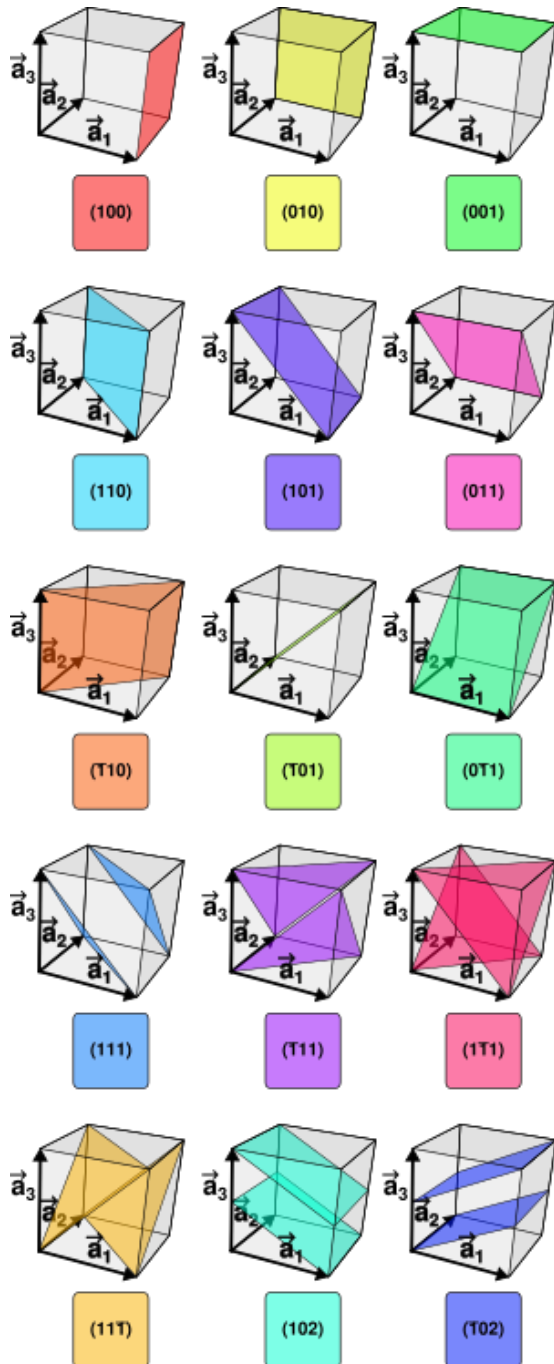
$$\text{ex: } 1, 0, \frac{1}{2} \Rightarrow 2, 0, 1 \Rightarrow [201]$$

$$-1, 1, 1 \Rightarrow [\bar{1}11]$$

$\langle uvw \rangle$ جهات هم خانواده



Adapted from Fig. 3.9, Callister 7e.



برای تعیین موقعیت صفحات و جهات مختلف در هر شبکه کریستالی می‌توان از یک روش استاندارد شده استفاده کرد و این عمل به کمک اندیس میلر انجام می‌گیرد. (مشخص کردن یک صفحه کریستالوگرافی یعنی صفحه ای که از تعداد حداقل ۳ اتم یک شبکه تشکیل شده معنای فرم اندیس میلر است)

- اندیس های میلر: معکوس کردن مکان تقاطع صفحه با محورهای مختصات و ساده کردن کسر ها به اعداد صحیح. تمامی صفحات موازی دارای یک اندیس میلر هستند.

- الگوریتم

1. تعیین مکان تقاطع صفحه با محورهای مختصات بر حسب a, b, c
2. معکوس کردن (صفحات موازی با محورها (∞) ، صفر می شوند).
3. ساده کردن به کوچکترین اعداد صحیح
4. قرار دادن اعداد حاصل در داخل پرانتز بدون کما (hkl)

صفحات بلوری:

مثال

1. تقاطع

a	b	c
1	1	∞

2. معکوس

1/1	1/1	1/ ∞
-----	-----	-------------

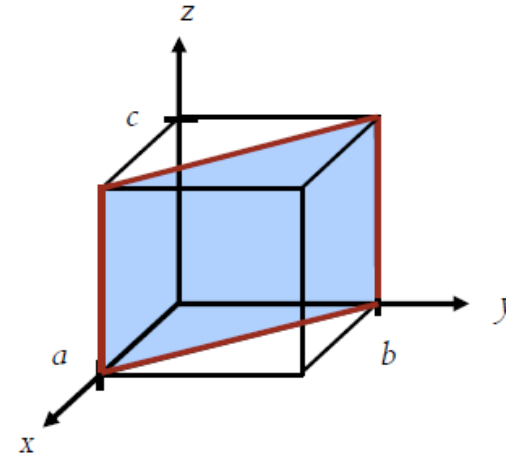
1	1	0
---	---	---

3. ساده کردن

1	1	0
---	---	---

4. اندیس میلر

(110)



مثال

1. تقاطع

a	b	c
1/2	∞	∞

2. معکوس

1/1/2	1/ ∞	1/ ∞
-------	-------------	-------------

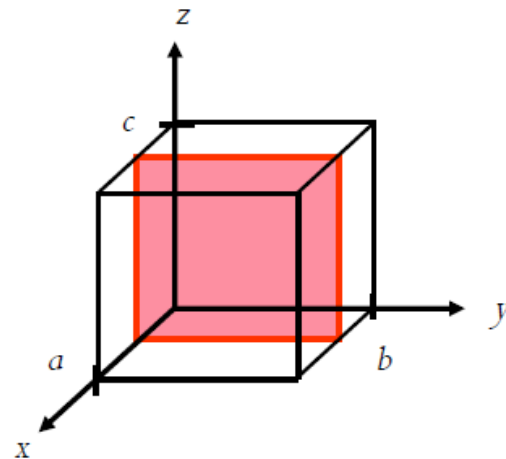
2	0	0
---	---	---

3. ساده کردن

2	0	0
---	---	---

4. اندیس میلر

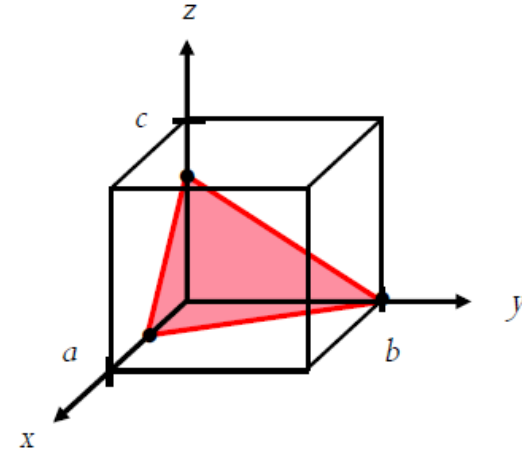
(100)



صفحات بلوری:

مثال

	a	b	c
1. تقاطع	$1/2$	1	$3/4$
2. معکوس کردن	$1/1/2$	$1/1$	$1/3/4$
3. ساده کردن	2	1	$4/3$
4. اندیس میلر	6	3	4
	(634)		

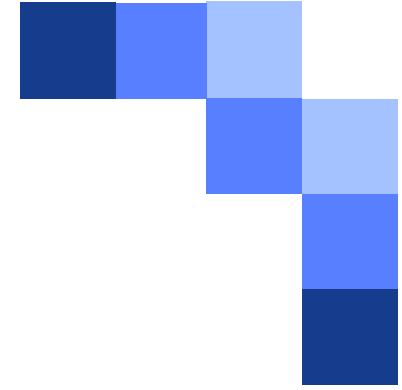


صفحات هم خانواده $\{hkl\}$

Ex: $\{100\} = (100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$

Let's go to another class



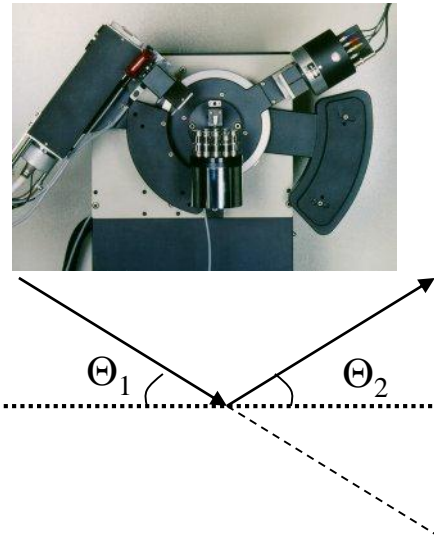
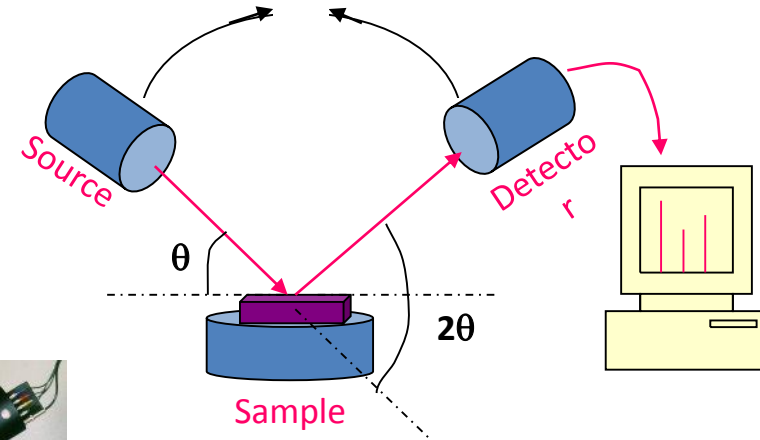
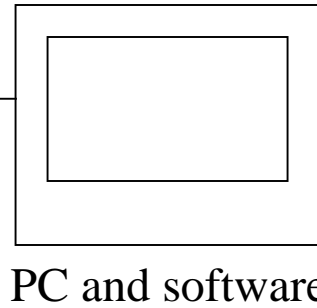
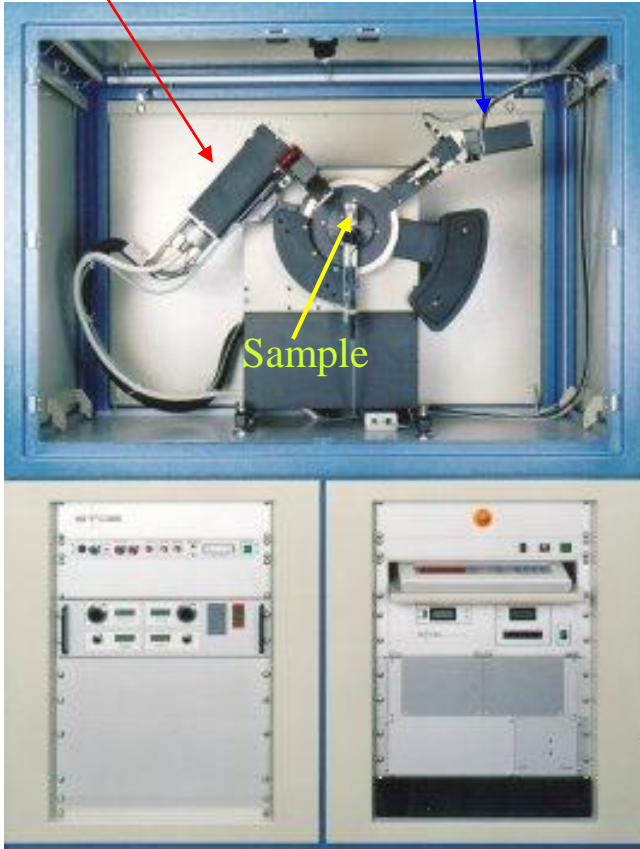


Part 3: Bragg's Law

General scheme of an X-ray diffractometer system

x-ray tube
(source)

scintillation detector



در این اشکال 2θ زاویه بین پرتوهای x تابیده شده و پراشیده است که به آن زاویه پراش گفته می شود

Bragg's Law

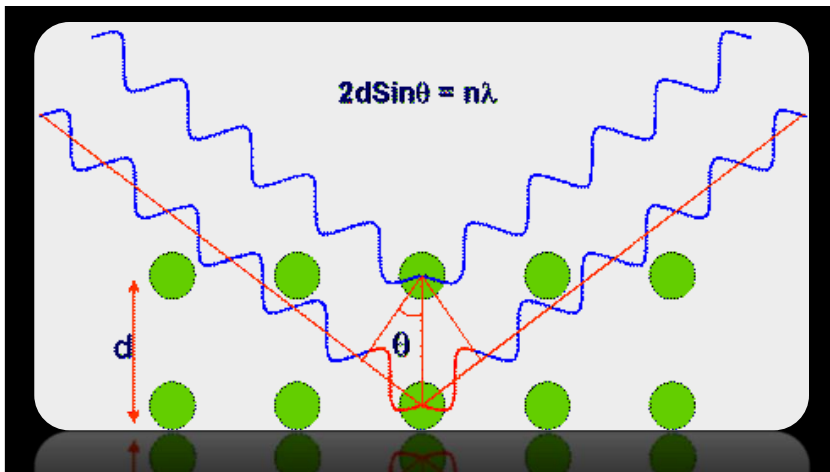


Sir William Henry Bragg (1862-1942)

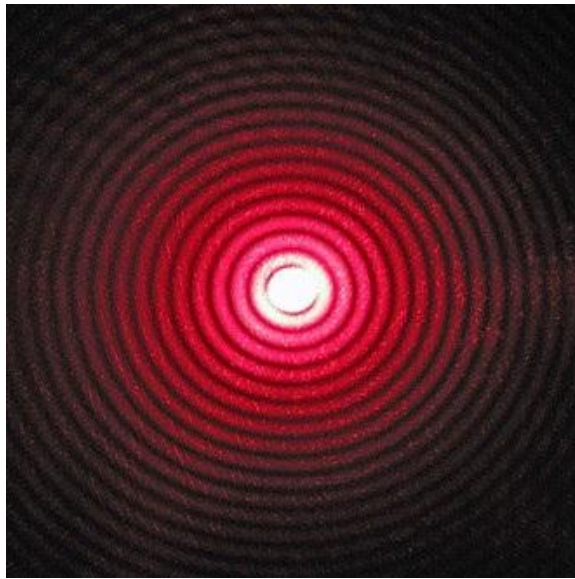


William Lawrence Bragg (1890-1971)

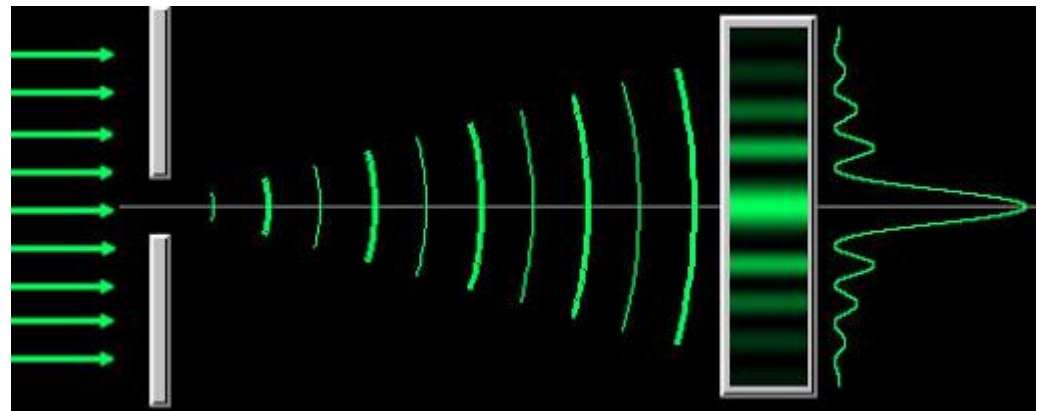
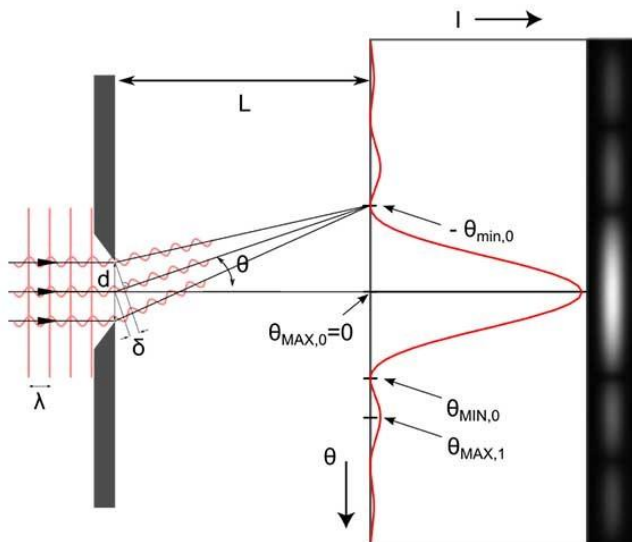
- The father and son team of Sir William Henry and William Lawrence Bragg were awarded the **Nobel prize** for physics "*for their services in the analysis of crystal structure by means of Xrays*" in 1915.
- Bragg's law was an extremely important discovery and formed the basis for the whole of what is now known as crystallography. This technique is one of the most widely used structural analysis techniques and plays a major role in fields as diverse as structural biology and materials science.



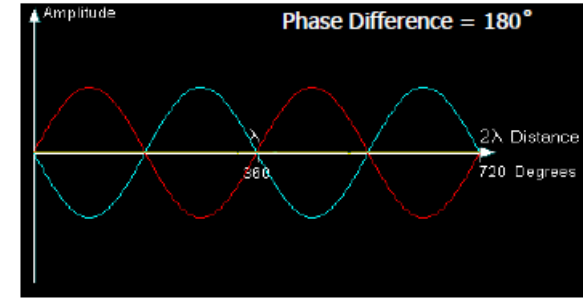
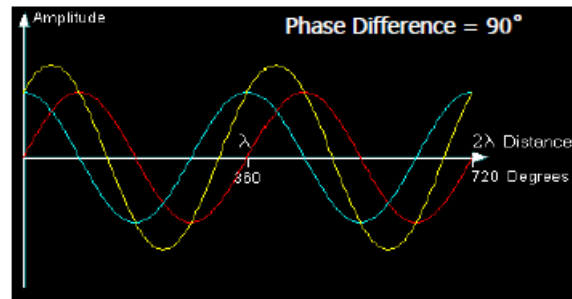
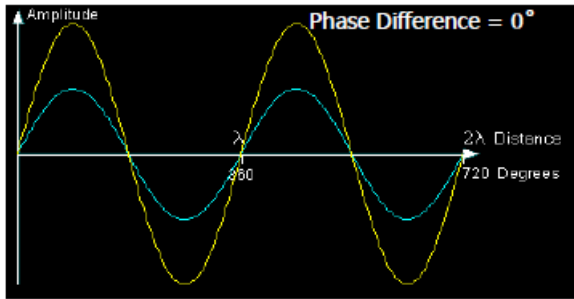
پدیده تفرق یا پراش



اگر در مسیر پیشروی یک موج مانعی قرار دهیم بخشی از موج که به مانع برخورد می کند، توسط مانع بازتاب و یا جذب می شود و به پشت مانع نمی رسد و بخشی دیگر، از لبه های مانع یا شکاف های موجود در آن، می گذرد. در صورتی که ابعاد مانع یا شکاف در **حدود طول موج** باشد، بخشی از موج که از لبه ها یا شکاف ها عبور می کند، به وضوح به اطراف مانع یا شکاف گسترده می شود. به این پدیده **پراش** گویند.



Interference and Diffraction



امواج هم فاز همدیگر را تقویت و امواج غیر هم فاز همدیگر را تخریب می کنند

قانون براگ (Bragg's Law)

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

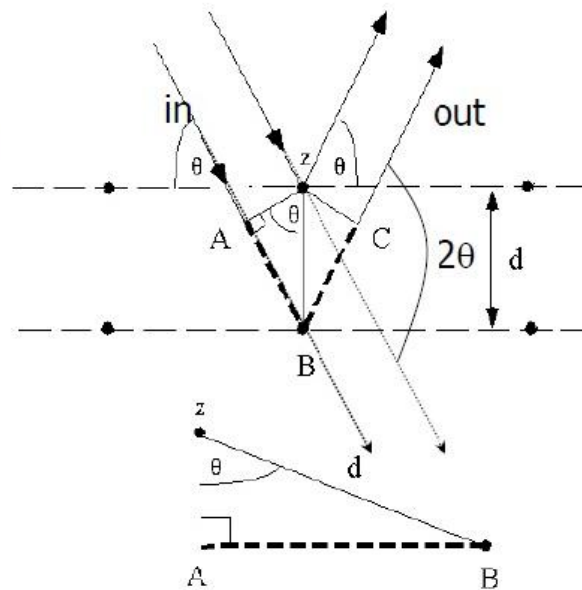
n : Order of reflectior

d : Plane spacing

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

θ : Bragg Angle

ثابت شبکه: a

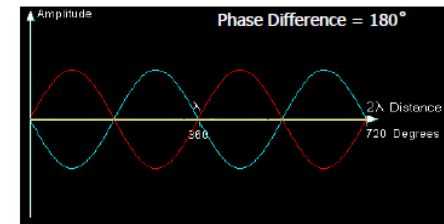
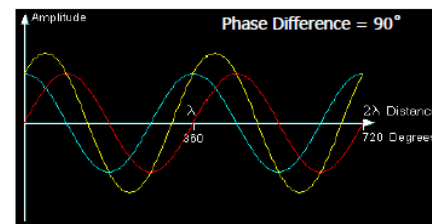
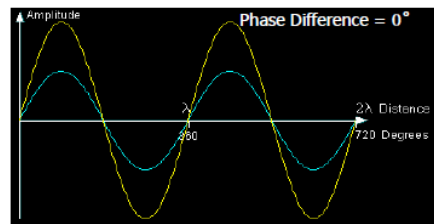
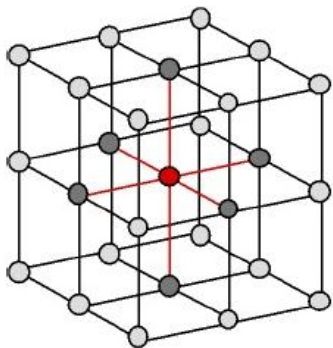


قانون براگ براین اساس است که پرتوهای با طول موج مشخص و با زاویه مشخص به جسم بلورین تابانده می شود و با برخورد به اتم های مختلف جسم با تاخیر فازهای مختلف باز تابش هایی ایجاد می شود. این پرتوهای باز تابش شده در زاویه تتا با توجه به تاخیر فازهای مختلفشان حداکثر مقدار برهمکنشی را خواهند داشت. زاویه تتا وابسته به فاصله صفحه های کریستالی و یا فاصله اتمی آنها می باشد با این روش میتوان با توجه به زاویه حداکثر باز تابش پرتو انعکاس یافته از شبکه بلورین فاصله اتم جسم و یا فاصله صفحات کریستالی را بدست آورد. از طرفی می توان با مشخص بودن فاصله صفحات کریستالی جسم ، زاویه تابش و زاویه حداکثر باز تابش طول موج تابش الکترومغناطیسی را بدست آورد. که از فرمول زیر تبعیت می کند

Path difference must be integral multiples of the wavelength

$$\theta_{in} = \theta_{out}$$

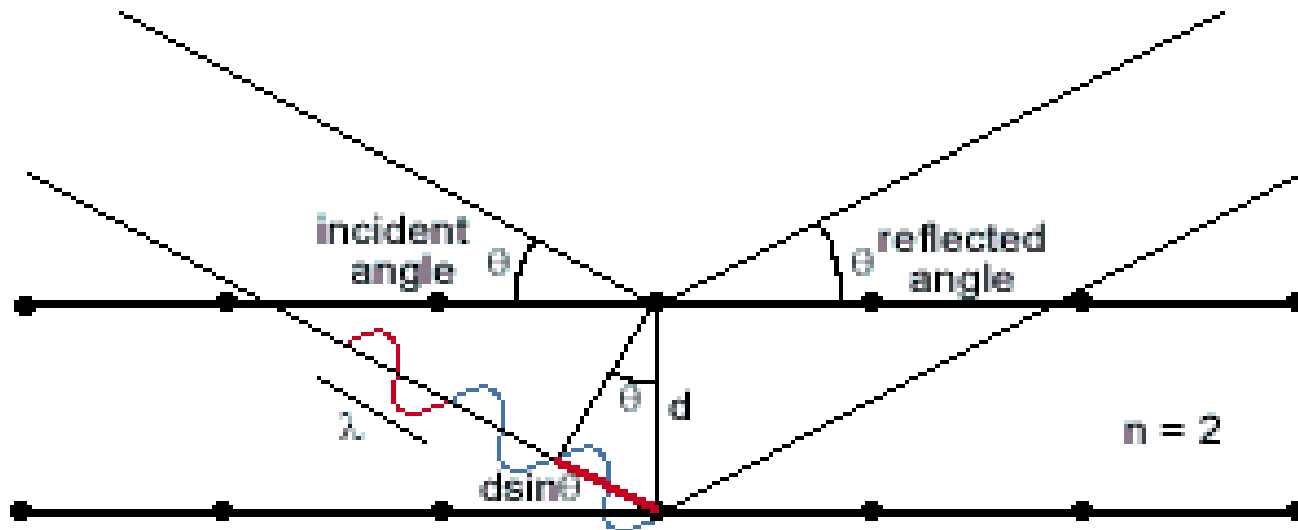
n : ضربی بازتاب است و می توان آن را یک در نظر گرفت:



امواج هم فاز همدیگر را تقویت و امواج غیر هم فاز همدیگر را تخریب می کنند

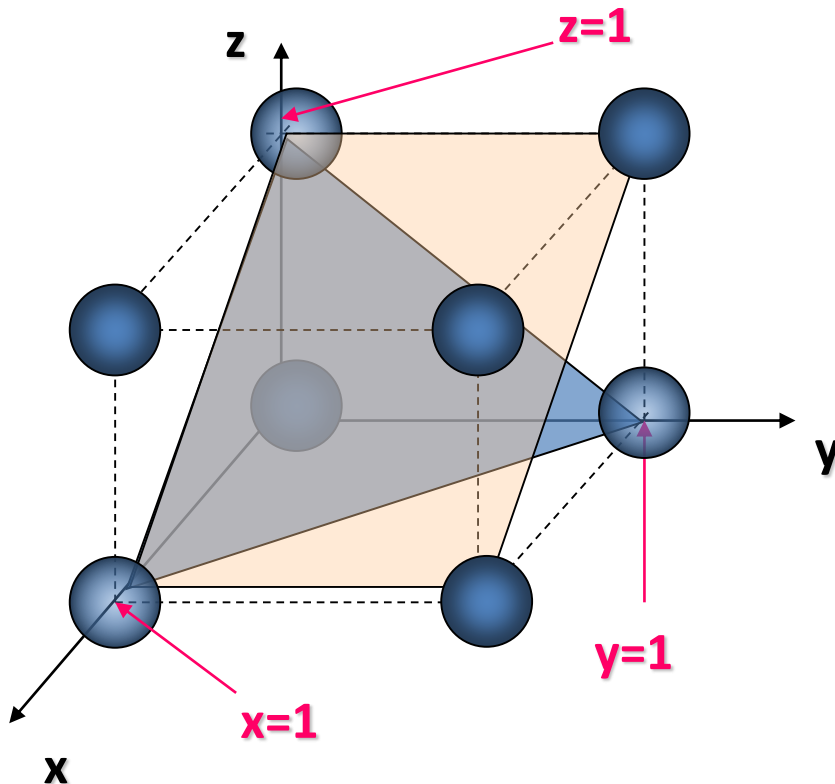
➤ اشعه ایکس در اثر برخورد با صفحات بلوری پراش می شود

- Correlates X-ray wave length, λ , interplanar spacing, d , and reflection angle, θ .
- Scattering atoms behave like slits in Young's experiment



Crystal planes and Miller's indices

- Each plane in a crystal is defined by Miller's indices



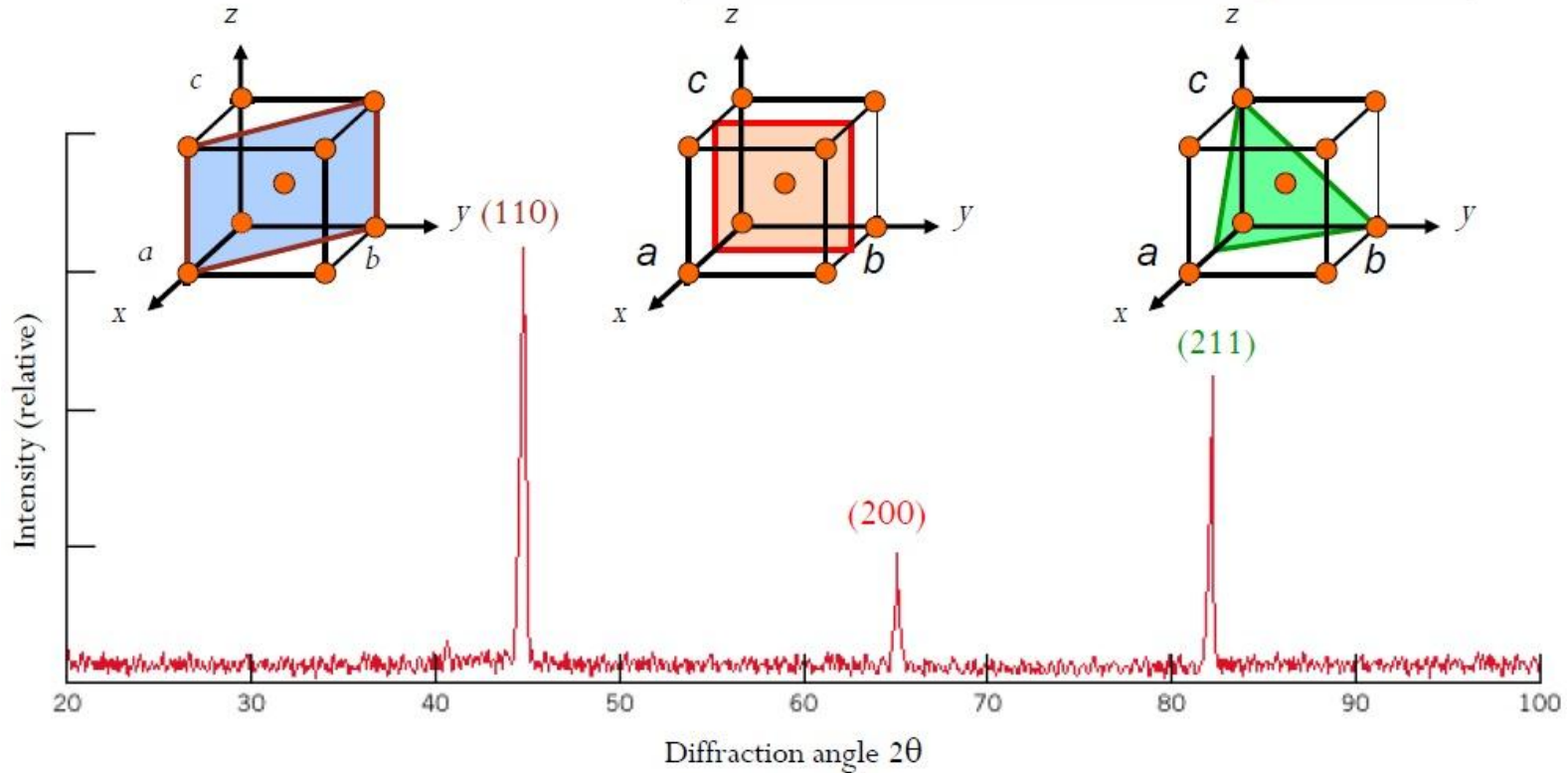
$$h = (a / x)$$

$$k = (a / y)$$

$$l = (a / z)$$

$$\text{crystal plane normal} = \vec{n} = (h, k, l)$$

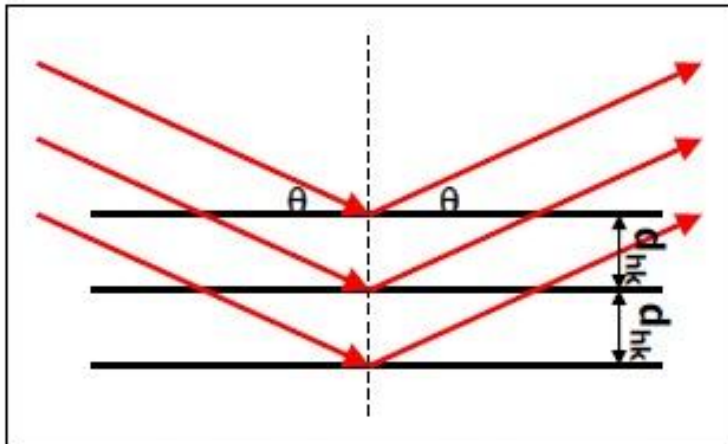
الگوی پراش اشعه ایکس:



Diffraction pattern for polycrystalline α -iron (BCC)

هر ماده الگوی پراش منحصر به فرد مخصوص به خود ماده را داشته که مانند اثر انگشت می ماند

جهت و شدت پرتو پراشیده



$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

رابطه بین فاصله صفحه های بلوری شبکه مکعبی ساده و اندیس میلر صفحه های بلوری:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2$$

با جایگذاری در رابطه براگ داریم:

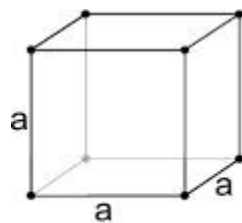
$$\sin^2 \theta = \lambda (h^2 + k^2 + l^2) / 4a^2$$

این رابطه همه زاویه های براگ را که سیستم مکعبی با ثابت شبکه a دارند و می توانند طول موج λ را پراشیده کنند، پیش بینی می نماید. برای سایر شبکه های مکعبی روابط مشابهی وجود دارد.

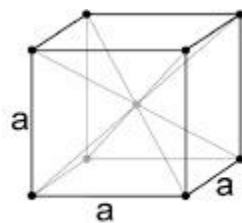
شناسایی ساختار کریستالی با استفاده از پراش اشعه ایکس

عدم مشاهده بعضی از صفحات کریستالی در طیف تفرق اشعه ایکس یکی از نکات بسیار مهم برای تشخیص ساختار کریستالی با استفاده از طیف سنجی تفرق اشعه ایکس می باشد.

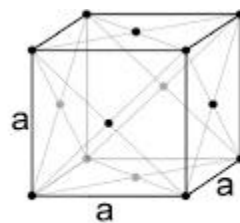
Bravais Lattice	صفحاتی که پیک آنها در آنالیز XRD احتمالاً مشاهده می شود	صفحاتی که هیچ پیکی از آنها در آنالیز XRD مشاهده نمی شود
SC	all	None
BCC	$(h + k + l)$ زوج باشد	$(h + k + l)$ odd
FCC	h, k and l unmixed (همگی زوج یا فرد باشند)	h, k and l mixed



Simple cubic (P)



Body-centered cubic (I)



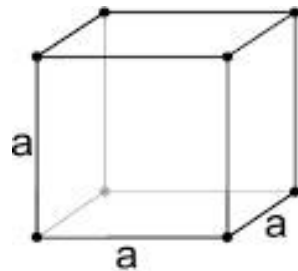
Face-centered cubic (F)

Permitted Reflections

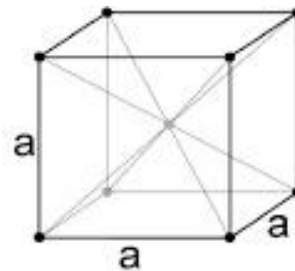
Simple Cubic (100), (110), (111), (200), (210), (211),
(220), (300), (221)

BCC (110), (200), (211), (220), (310), (222).....

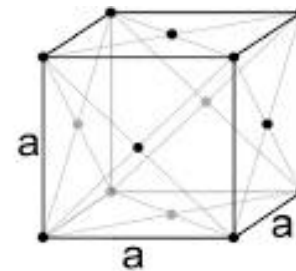
FCC (111), (200), (220), (311), (222).....



Simple cubic (P)



Body-centered cubic (I)



Face-centered cubic (F)

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

بلور مکعبی $d_{Cubic} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$

(2) in (1)

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

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta} (h^2 + k^2 + l^2) \quad \Rightarrow \quad (h^2 + k^2 + l^2) \propto \sin^2 \theta$$

$$\frac{(h^2 + k^2 + l^2)_i}{(h^2 + k^2 + l^2)_{min}} = \frac{(\sin^2 \theta)_i}{(\sin^2 \theta)_{min}}$$

شناسایی ساختار کریستالی با استفاده از پراش اشعه ایکس

The ratio of $(h^2 + k^2 + l^2)$ derived from extinction rules

As we shall see soon the ratios of $(h^2 + k^2 + l^2)$ is proportional to $\sin^2\theta$

➤ which can be used in the determination of the lattice type

SC	1	2	3	4	5	6	8	...
BCC		2		4		6	8	...
FCC	3	4	8	11	12	...		
DC	3	8	11	16	...			

- Note that we have to consider the ratio of only two lines to distinguish FCC and DC.
I.e. if the ratios are 3:4 then the lattice is FCC.
- But, to distinguish between SC and BCC we have to go to 7 lines!

شناسایی ساختار کریستالی با استفاده از پراش اشعه ایکس

example

Given the positions of the Bragg peaks we find the lattice type

	$2\theta \rightarrow \theta$	$\sin\theta$	$\sin^2\theta$	Ratios of $\sin^2\theta$	Ratios of $\sin^2\theta * 3$	Whole number ratios
1	21.5	0.366	0.134	1	3	3
2	25	0.422	0.178	1.33	3.99	4
3	37	0.60	0.362	2.70	8.10	8
4	45	0.707	0.500	3.73	11.19	11
5	47	0.731	0.535	4	11.98	12
6	58	0.848	0.719	5.37	16.10	16
7	68	0.927	0.859	6.41	19.23	19

Ratios of $\sin^2\theta * 2$

2

2.66

5.4

7.46

8

10.74

12.82

FCC

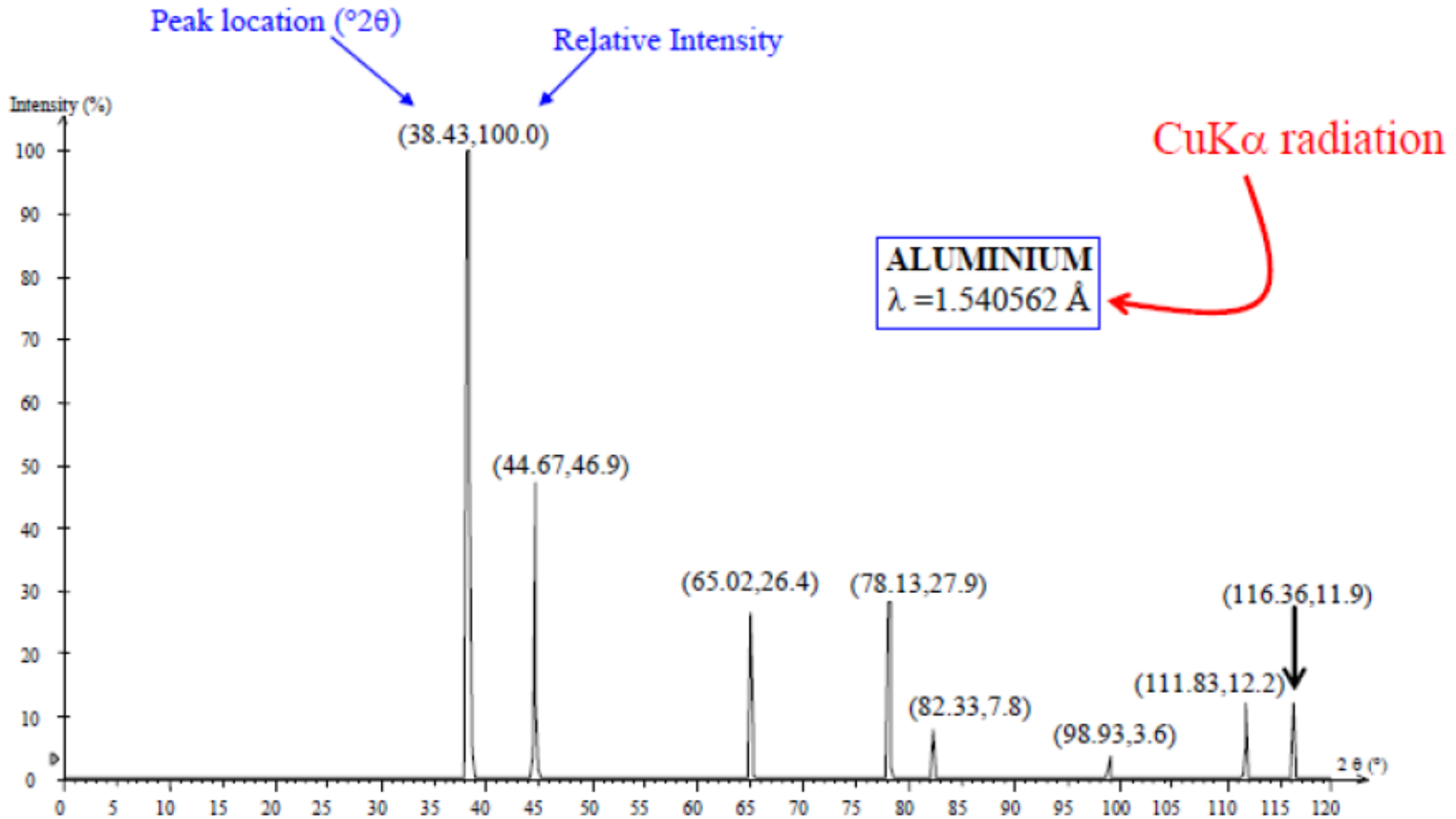
برای پیدا کردن ساختار کریستالی و با توجه به آن صفحات کریستالی، ابتدا زاویه هایی که در طیف XRD بیک مشاهده می شود را در جدول وارد می کنیم، سپس سینوس زاویه تتا را به توان دو رسانده و در ادامه تمام سینوسها را نسبت به سینوس زاویه اول نرماله می کنیم (تقسیم بر سینوس زاویه اول). با توجه به جدول اسلاید قبلی، اگر این عدد را ضرب در عدد ۳ بکنیم و اعداد تقریباً رند شوند (۳، ۴، ۸، ۱۱ و ۱۲ و ... شد یعنی ساختار کریستالی FCC است. اگر ضرب در عدد ۲ بکنیم و اعداد رند شوند (۲، ۴، ۶ و ۸ و ...) یعنی ساختار کریستالی BCC است. اگر اعداد رند بودند (۱، ۲، ۳ و ...) یعنی ساختار کریستالی SC است.



$$\frac{(h^2 + k^2 + l^2)_i}{(h^2 + k^2 + l^2)_{min}} = \frac{(\sin^2 \theta)_i}{(\sin^2 \theta)_{min}}$$

SC	1	2	3	4	5	6	8	...
BCC	1	2	3	4	5	6	7	...
FCC	1	4/3	8/3	11/3	12/3	...		

i	$2\theta \rightarrow \theta$	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	$\frac{(\sin^2 \theta)_i}{(\sin^2 \theta)_{min}}$
1				
2				
3				
...				
...				



شناسایی ساختار کریستالی با استفاده از پراش اشعه ایکس

مرحله ۱:

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							
2	44.67							
3	65.02							
4	78.13							
5	82.33							
6	98.93							
7	111.83							
8	116.36							

شناسایی ساختار کریستالی با استفاده از پراش اشعه ایکس

مرحله ۲:

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	$a (\text{Å})$
1	38.43	0.1083						
2	44.67	0.1444						
3	65.02	0.2888						
4	78.13	0.3972						
5	82.33	0.4333						
6	98.93	0.5776						
7	111.83	0.6859						
8	116.36	0.7220						

شناسایی ساختار کریستالی با استفاده از پراش اشعه ایکس

مرحله ۵:

$$\frac{(h^2 + k^2 + l^2)_i}{(h^2 + k^2 + l^2)_{min}} = \frac{(\sin^2 \theta)_i}{(\sin^2 \theta)_{min}}$$

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	$a (\text{\AA})$
1	38.43	0.1083	1.000	2.000	3.000	3	111	
2	44.67	0.1444	1.333	2.667	4.000	4	200	
3	65.02	0.2888	2.667	5.333	8.000	8	220	
4	78.13	0.3972	3.667	7.333	11.000	11	311	
5	82.33	0.4333	4.000	8.000	12.000	12	222	
6	98.93	0.5776	5.333	10.665	15.998	16	400	
7	111.83	0.6859	6.333	12.665	18.998	19	331	
8	116.36	0.7220	6.666	13.331	19.997	20	420	

Bravais lattice is Face-Centered Cubic

Simple Cubic (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (221)

BCC (110), (200), (211), (220), (310), (222).....

FCC (111), (200), (220), (311),(222).....

SC	1	2	3	4	5	6	8	...
BCC		2		4		6	8	...
FCC	3	4	8	11	12	...		
DC	3	8	11	16	...			

شناسایی ساختار کریستالی با استفاده از پراش اشعه ایکس

مرحله ۶:

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

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

شناسایی ساختار کریستالی با استفاده از پراش اشعه ایکس

#	2θ	θ	$\sin\theta$	$\sin^2\theta$	ratio	Index	d
1	38.52	19.26	0.33	0.11	3	111	2.34
2	44.76	22.38	0.38	0.14	4	200	2.03
3	65.14	32.57	0.54	0.29	8	220	1.43
4	78.26	39.13	0.63	0.40	11	311	1.22
5	82.47	41.235	0.66	0.43	12	222	1.17
6	99.11	49.555	0.76	0.58	16	400	1.01
7	112.03	56.015	0.83	0.69	19	331	0.93
8	116.60	58.3	0.85	0.72	20	420	0.91
9	137.47	68.735	0.93	0.87	24	422	0.83
10	163.78	81.89	0.99	0.98	27	333	0.78

From the ratios in column 6 we conclude that

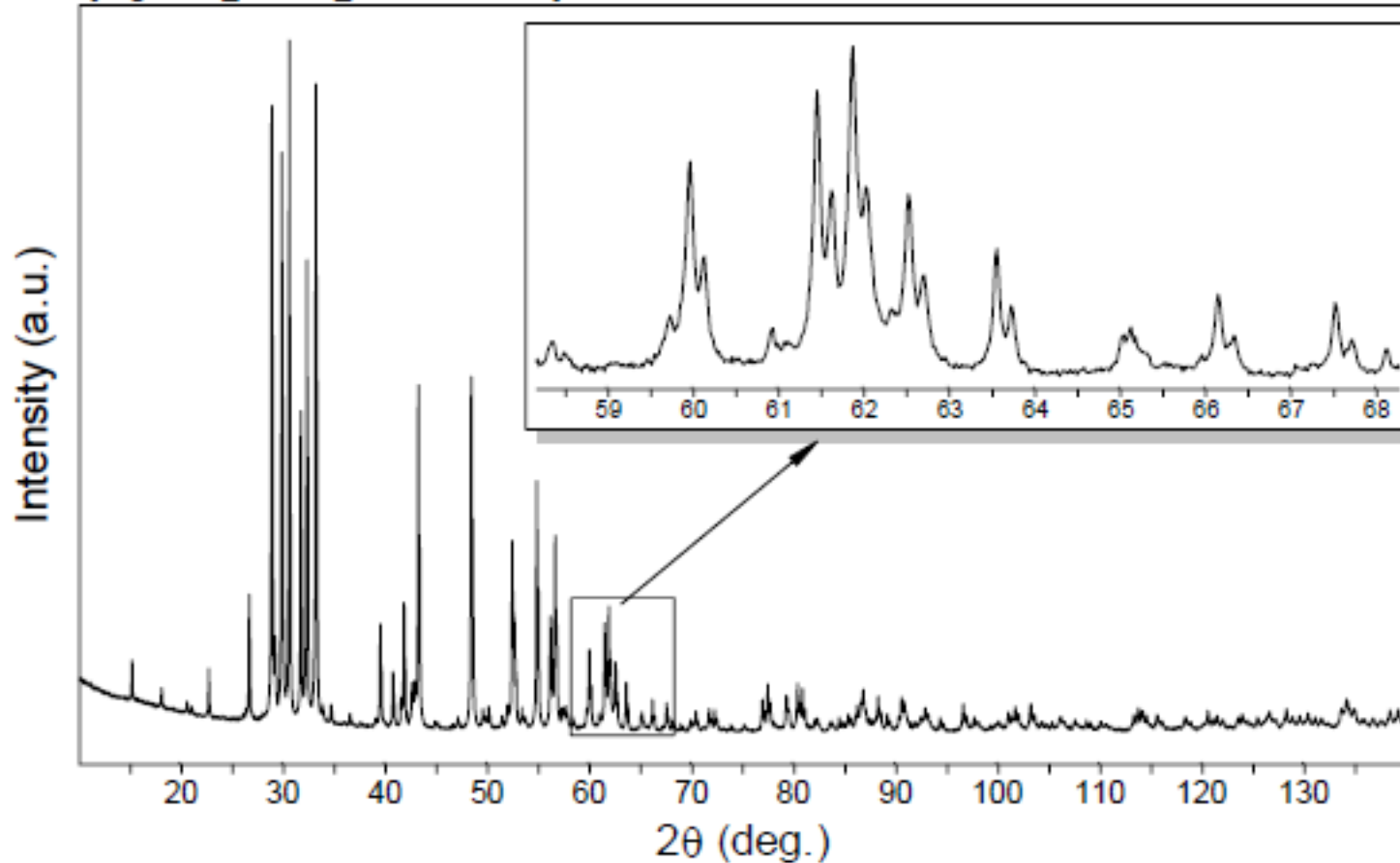
FCC

Note that $\sin\theta$ cannot be > 1

Note
 $(h^2 + k^2 + l^2) \propto \sin^2 \theta$

نمونه گزارش دستگاه XRD

[HighRes_run113_12hr scan.xml] run113 mono-Y2O3 OVD

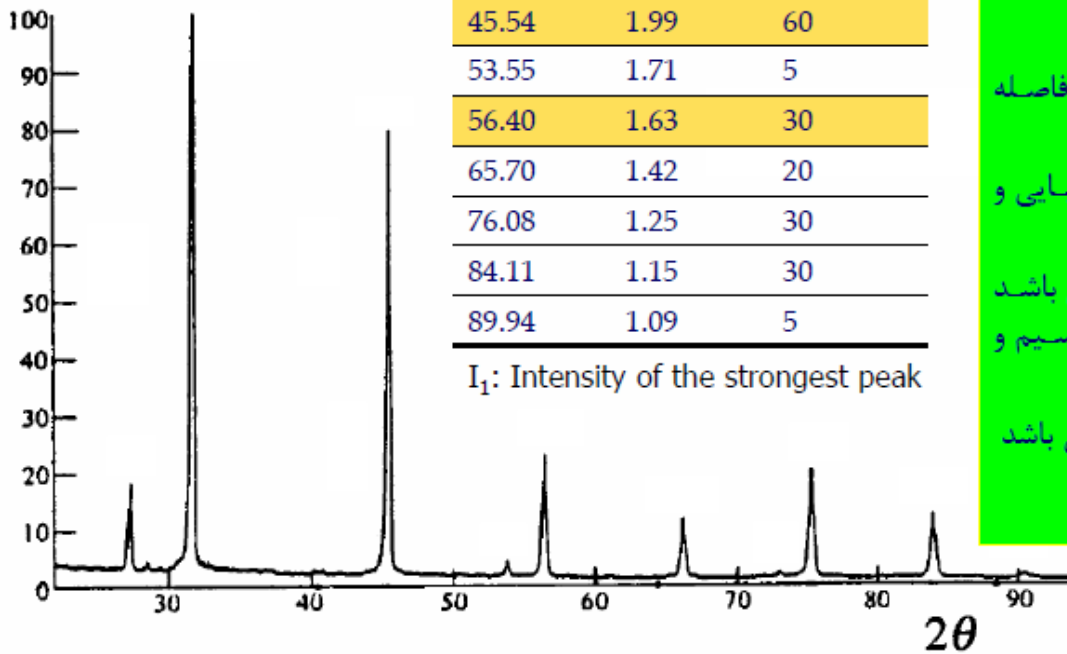




پیدا کردن فاز نمونه مجهول تک فاز با استفاده از آنالیز XRD

$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$(I/I_1)*100$
27.42	3.25	10
31.70	2.82	100
45.54	1.99	60
53.55	1.71	5
56.40	1.63	30
65.70	1.42	20
76.08	1.25	30
84.11	1.15	30
89.94	1.09	5

I_1 : Intensity of the strongest peak



- اولین مرحله در تعیین نوع فاز در نظر گرفتن این نکته می باشد که هیچ دو فازی وجود ندارد که با در نظر گرفتن ۳ پیک اول مربوط به صفحات کریستالی از لحاظ شدت، سه d اول آنها یکسان باشد.
- بنابراین ملاک تعیین فاز نمونه مجهول استفاده از فاصله صفحات کریستالی (d) می باشد.
- اولین مرحله تهیه جدولی برای پیک ها، بر اساس زاویایی و مقدار d و شدت هر کدام از پیک ها می باشد.
- مرحله دوم نرماله کردن پیکها بر اساس شدت می باشد (تمامی شدت پیکها بر پیک با بیشترین شدت تقسیم و ضربدر ۱۰۰ می شود)
- مرحله سوم در نظر گرفتن سه پیک با شدت بالاتر می باشد

پیدا کردن فاز نمونه مجهول تک فاز با استفاده از آنالیز XRD

- سه پیک با بیشترین شدت را در نظر بگیرید (d_1, d_2, d_3)
- برای این نمونه مجهول مقادیر برابر است با : $d_1: 2.82; d_2: 1.99$ and $d_3: 1.63 \text{ \AA}$
- مرحله بعدی استفاده از دیتا بیس XRD می باشد دنبال فازهایی می گردیم که شدیدترین پیک آنها بین $2.84-2.80$ آنگسترم باشد
- 17 فاز پیدا می شود که از بین آنها فقط 4 فاز می باشد که d_1 آنها 2.82 و d_2 آنها برابر 1.99 آنگسترم می باشد. این 4 فاز در جدول زیر نشان داده شده است.
- مشاهده می شود که فقط NaCl می باشد که d_3 آن دقیقاً برابر 1.63 می باشد
- بنابراین فاز مجهول ما فاز NaCl می باشد.

Specimen and Intensities	Substance	File Number
$2.82_9, 1.99_9, 2.26_x, 1.61_9, 1.51_9, 1.49_9, 3.57_8, 2.66_8$	(ErSe) ₂ Q	19-443
$2.82_x, 1.99_6, 1.63_2, 3.26_1, 1.26_1, 1.15_1, 1.41_1, 0.89_1$	NaCl	5-628
$2.82_4, 1.99_4, 1.54_x, 1.20_4, 1.19_4, 2.44_3, 5.62_2, 4.89_2$	(NH ₄) ₂ WO ₂ Cl ₄	22-65
$2.82_x, 1.99_8, 1.26_3, 1.63_2, 1.15_2, 0.94_1, 0.89_1, 1.41_1$	(BePd) ₂ C	18-225

Caution: It could be much more tricky if the sample is oriented or textured or your goniometer is not calibrated

پیدا کردن فاز نمونه مجهول با تعداد فازهای بیشتر با استفاده از آنالیز XRD

- اولین مرحله تهیه جدول پیک ها و نرماله کردن شدت پیکها می باشد
- مرحله دوم در نظر گرفتن سه پیک اول با بیشترین شدن می باشد
- مشاهده می شود که اولین پیک d_1 و سومین پیک d_3 با مقادیر مربوط به فاز مس (d_1, d_2) در تطابق می باشد. بنابراین احتمالاً فاز مس در این نمونه مجهول وجود دارد
- در مرحله بعد تمامی پیکهای موجود در فاز مس را مشاهده کرده و با جدول خود مطابقت می دهیم و آنها را جدا می کنیم که مطمئناً مربوط به فاز مس می باشد. بقیه پیکهای باقیمانده را در نظر می گیریم و دوباره فرآیند را تکرار می کنیم

Pattern for Cu	
d (Å)	I/I ₁
2.088	100
1.808	46
1.278	20
1.09	17
1.0436	5
0.9038	3
0.8293	9
0.8083	8

d (Å)	I/I ₁
3.01	5
2.47	72
2.13	28
2.09 *	100
1.80 *	52
1.50	20
1.29	9
1.28 *	18
1.22	4
1.08 *	20
1.04 *	3
0.98	5
0.91	4
0.83 *	8
0.81 *	10



پیدا کردن فاز نمونه مجهول با تعداد فازهای بیشتر با استفاده از آنالیز XRD

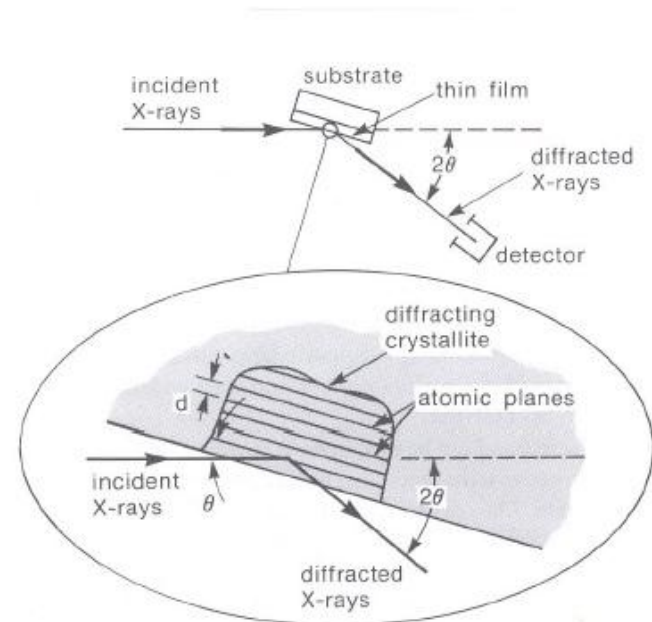
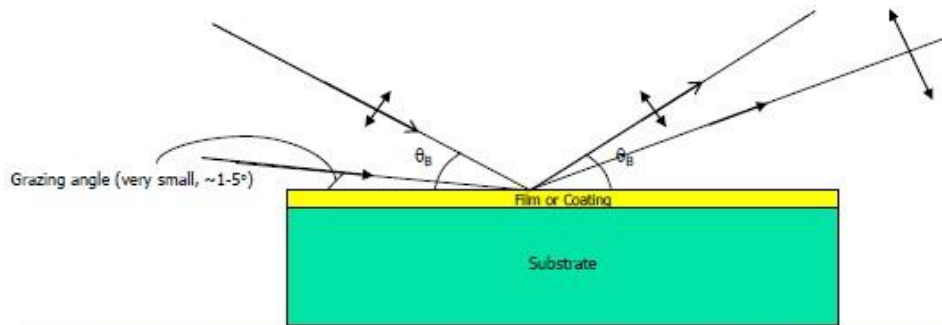
- دوباره پیکهای باقیمانده را بر اساس شدت پیک ها را نرماله می کنیم
- سپس سه پیک با شدت بالاتر را در نظر می گیریم
- مشاهده می شود که مقادیر d مربوط به این پیکها با اکسید مس در تطابق می باشد
- اگر تعداد فازها بیشتر باشد کار سخت تر می باشد. بنابراین شناخت ماده مجهول و دانستن فازهای احتمالی در آن نمونه ضروری می باشد.



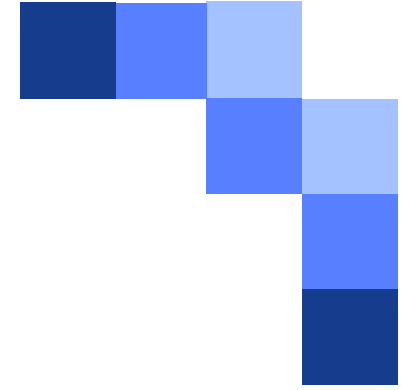
d (Å)	I/I ₁
3.020	9
2.465	100
2.135	37
1.743	1
1.510	27
1.287	17
1.233	4
1.0674	2
0.9795	4

d (Å)	I/I ₁	
	Observed	Normalized
3.01	5	7
2.47	72	100
2.13	28	39
1.50	20	28
1.29	9	13
1.22	4	6
0.98	5	7

بررسی فازهای در پوشش های نازک



برای بدست آوردن اطلاعات دقیق در رابطه با پوشش های لایه نازک از تست Grazing استفاده می گردد. آنالیز XRD نرمال برای لایه های ۲۰۰ الی ۱۰۰۰ نانومتر، پیک هایی با شدت بالا از زیر لایه و پیک های ضعیفی از لایه در اختیار ما قرار می دهد. (زیرا عمق نفوذ اشعه ایکس تا چند میکرومتر می باشد بنابراین با توجه به اینکه از آنالیز اشعه ایکس ار دی نمی توان برای تشخیص فازهای زیر ۲ درصد استفاده کرد، بنابراین برای پوشش های خیلی نازک، درصد فاز پوشش های نازک چون زیر ۲ درصد می شود در آنالیز اشعه ایکس ار دی قابل تشخیص نمی باشد). برای رفع این مشکل از آزمون Grazing استفاده می گردد. در این روش اشعه ایکس با زاویه ای زیر ۱ درجه به نمونه برخورد می کند که این زاویه در طول آنالیز ثابت خواهد ماند و تنها دکتور دستگاه عملیات اسکن را انجام میدهد. با توجه به زاویه کم برخورد اشعه به نمونه، عمق نفوذ اشعه در نمونه کمتر خواهد شد و اطلاعات مفیدی از لایه مورد نظر را در اختیار قرار خواهد داد. لازم به ذکر است بررسی پوشش های زیر ۲۰۰ نانومتر ممکن است در آنالیز Grazing نیز ممکن نباشد



Part 4: Scherer's Equation

معادله شرر

معادله شرر اولین بار در سال ۱۹۱۸ بیان شد

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

در این رابطه B پهنای پیک می باشد که بر حسب رادیان می باشد، K ضریب می باشد، L اندازه کریستال می باشد.



روشهای متداول برای اندازه گیری پهنای پیک در اشعه ایکس آردی

Full Width at Half Maximum (FWHM)

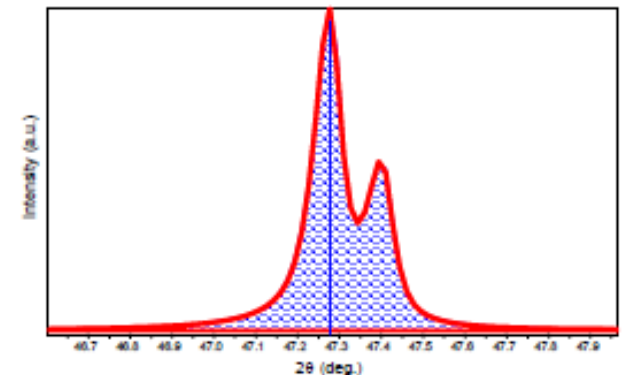
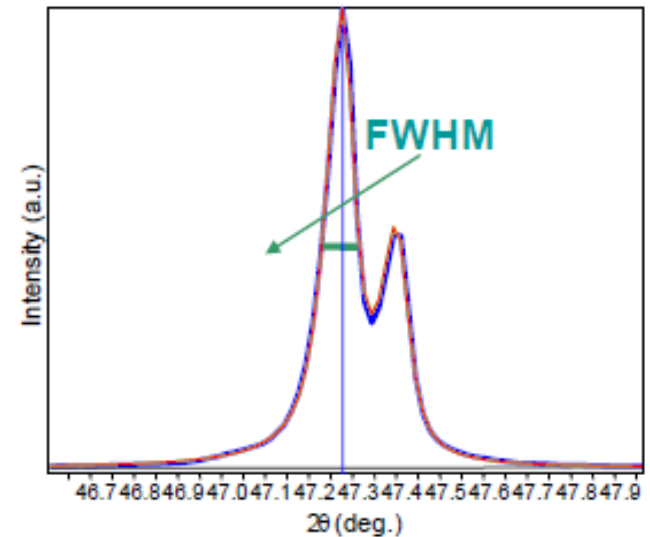
در این روش پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک اندازه گیری می شود.

Integral Breadth

مساحت زیر نمودار بر ارتفاع پیک تقسیم می شود

در واقع فرض می شود که پیک مشابه یک مکعب مستطیل می باشد که مساحت آن برابر مساحت زیر پیک در نمودار ایکس آر دی و ارتفاع آن برابر با ارتفاع پیک می باشد

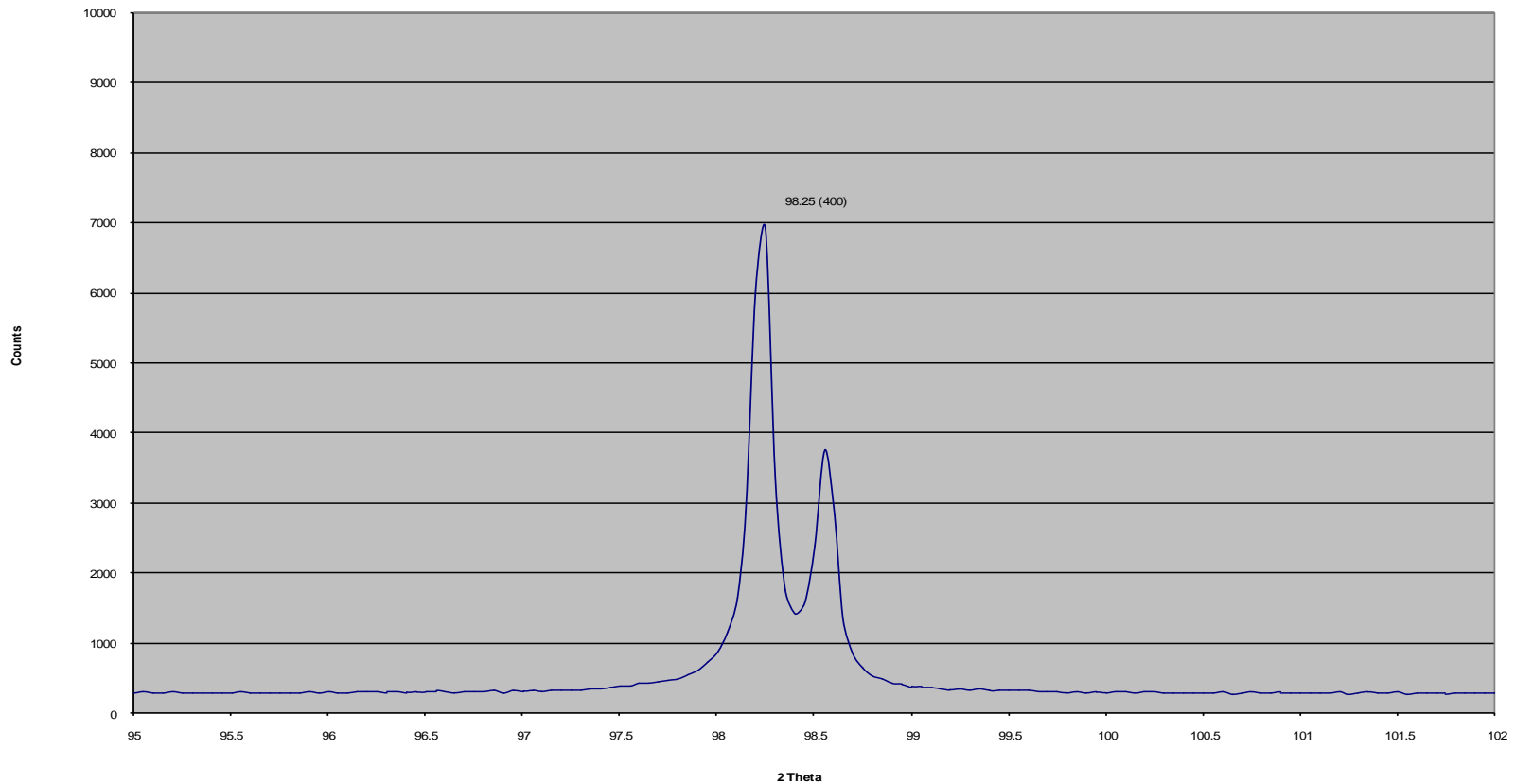
Warren بر اساس روشهای Wilson و Stokes که از روش انتگرال گیری برای اندازه گیری پهنای پیک استفاده می کردند پیشنهاد داد که این روش به توزیع اندازه دانه و شکل وابسته نمی باشد و ثابت شرر $K = 1$ فرض می گردد.





Scherrer's Example

Au Foil





Scherrer's Example

$$L = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta_B}$$

$$\begin{aligned} L &= 0.89\lambda / (B \cos \vartheta_B) & \lambda &= 1.54 \text{ \AA} \\ &= 0.89 \times 1.54 \text{ \AA} / (0.00174 \times \cos (98.25/ 2)) \\ &= 1200 \text{ \AA} \end{aligned}$$

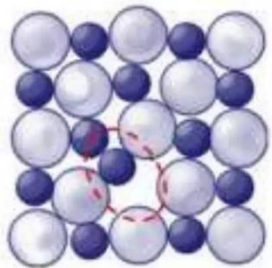
$$B = (98.3 - 98.2) \times \pi / 180 = 0.00174$$

عوامل موثر در پهن شدن پیکمهای موجود در طیف اشعه ایکس

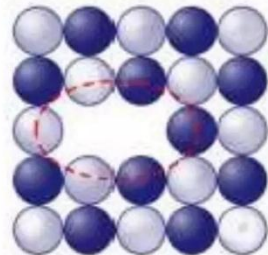
✓ تنظیمات دستگاه ایکس آر دی

✓ اندازه کریستال

✓ میکرو کرنش



Frenkel defect



Schottky defect

✓ Non-uniform Lattice Distortions

✓ Faulting

✓ Dislocations

✓ Antiphase Domain Boundaries

✓ Grain Surface Relaxation

✓ ناهمگنی در یک محلول جامد

✓ فاکتورهای حرارتی

✓ پهن شدن پیک می تواند به دلایل بالا همزمان اتفاق بیفتد

پهن شدن به سبب نانو شدن کریستال

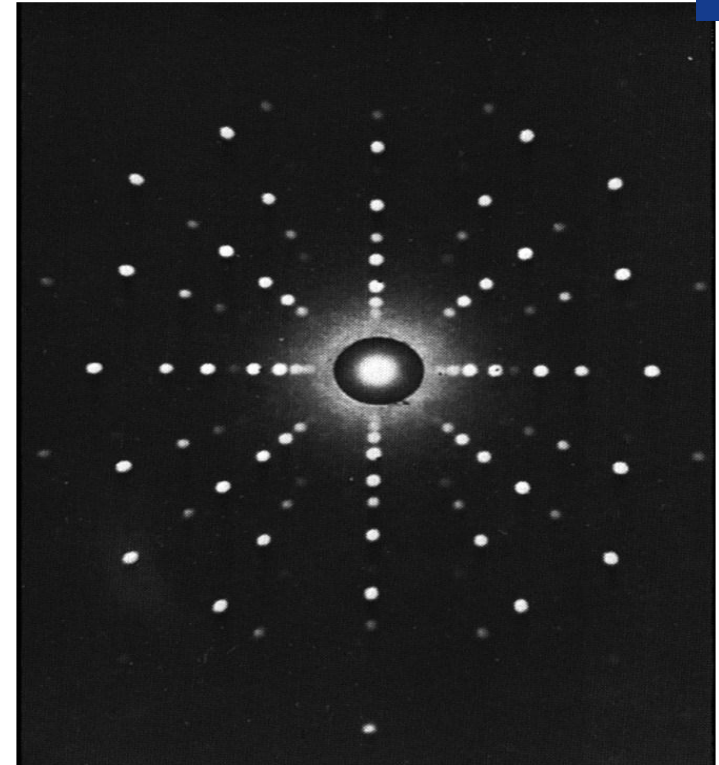
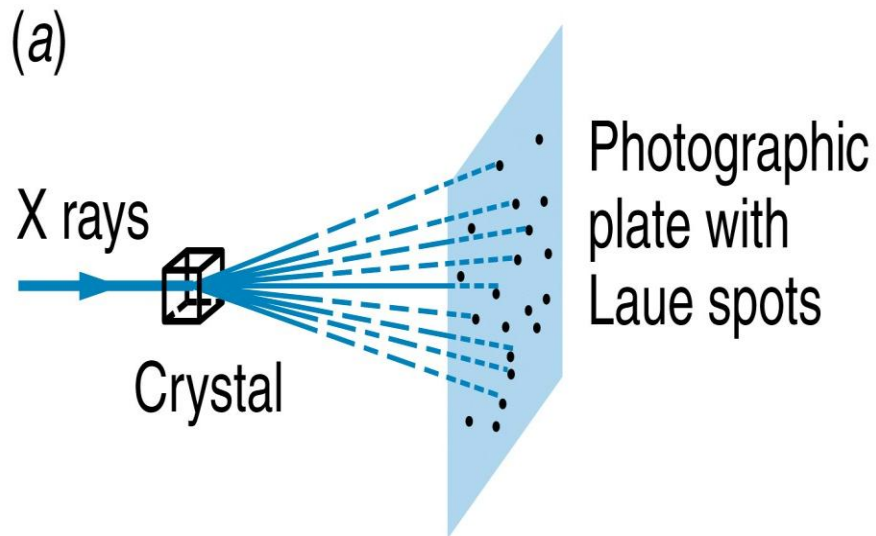
$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

- رابطه معکوسی بین اندازه کریستال و پهنای پیک وجود دارد
- هر چه اندازه کریستال کوچکتر می گردد، پهنای پیک بیشتر می شود
- **نکته:** در زاویه های بیشتر میزان پهن شدگی پیک ها بیشتر می باشد، هر چند میزان پهن شدن به سبب تنظیمات دستگاهی نیز در زوایای بیشتر بیشتر می باشد. همچنین شدت پیک در زوایای بیشتر کمتر می باشد

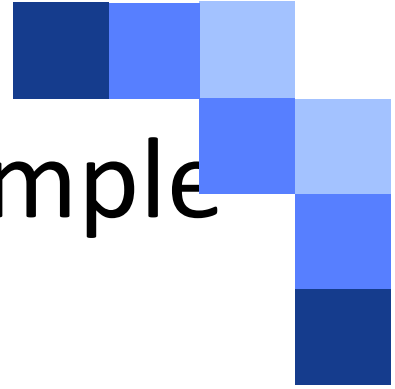


Single Crystal or Polycrystalline?

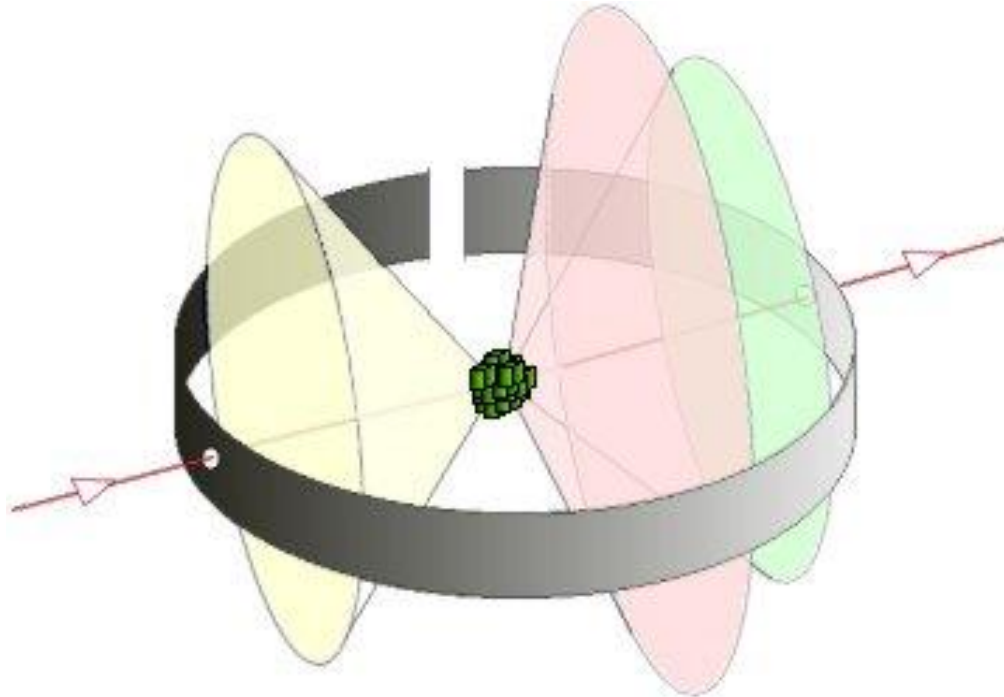
Laue Experiment: Single crystal



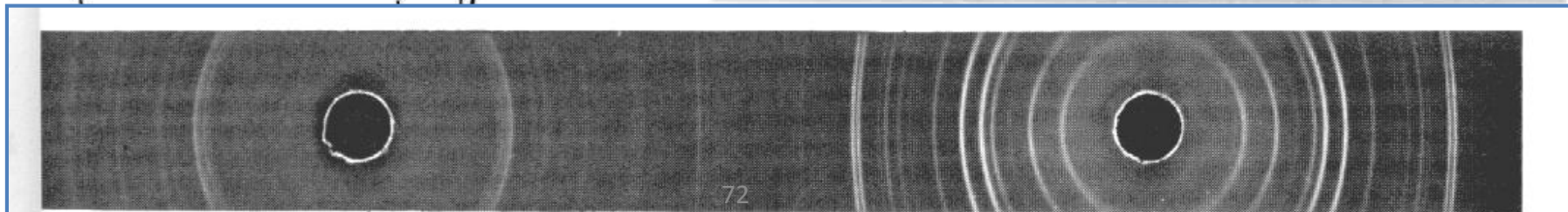
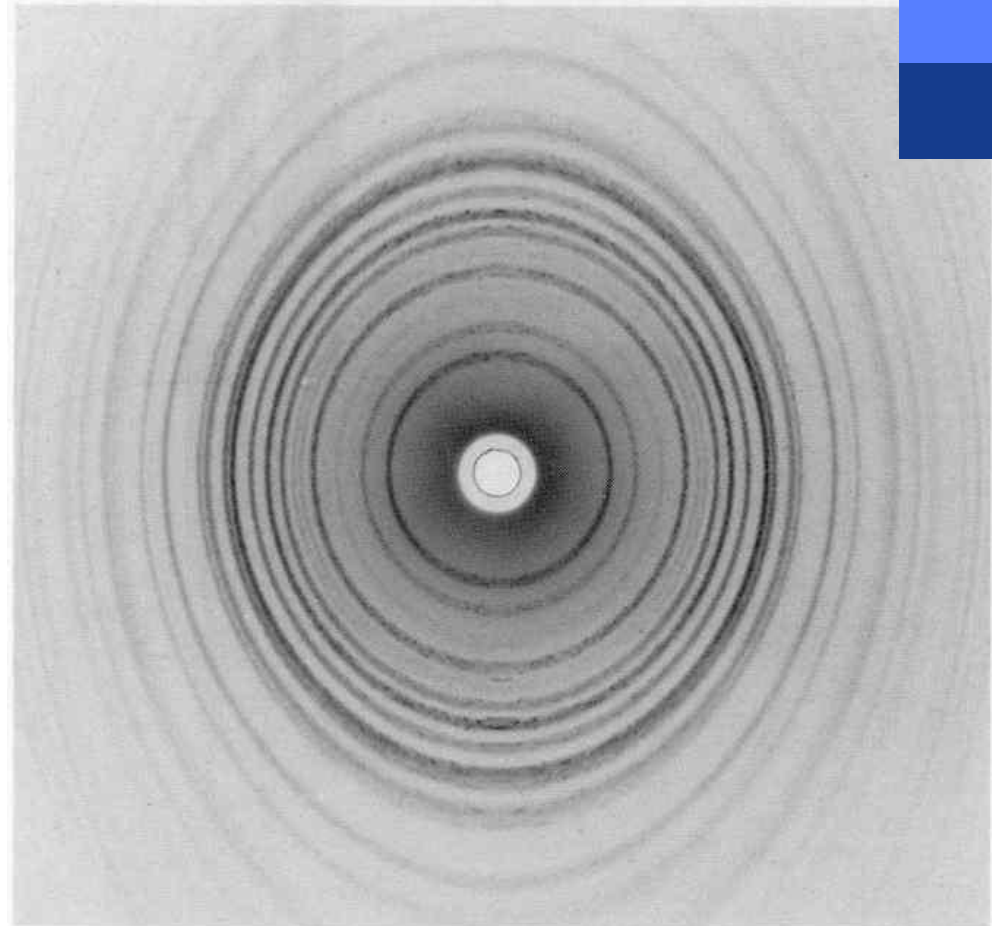
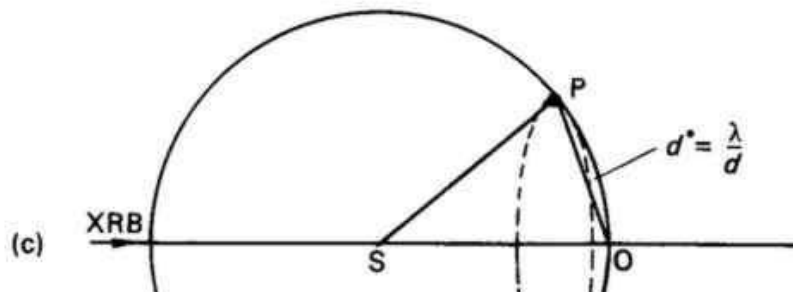
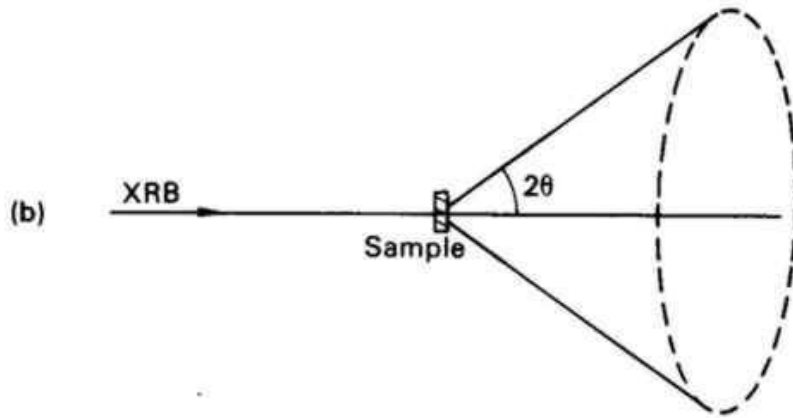
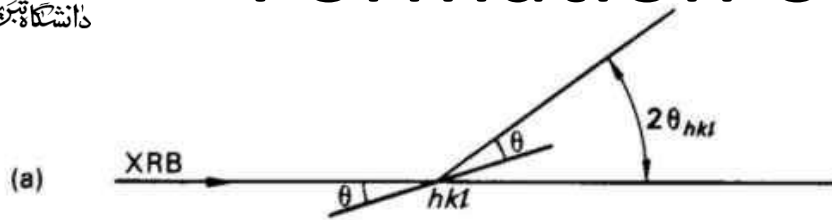
Laue Pattern



Powder or Polycrystalline Sample



Formation of a powder pattern





Single crystal vs. powder XRD

Single-crystal XRD –

- Advantage –
In principle you can learn everything there is to know about the structure.
- Disadvantages –
You may not have a single crystal. It is time-consuming and difficult to orient the crystal. If more than one phase is present, you will not necessarily realize that there is more than one set of reflections.



Single crystal vs. powder XRD

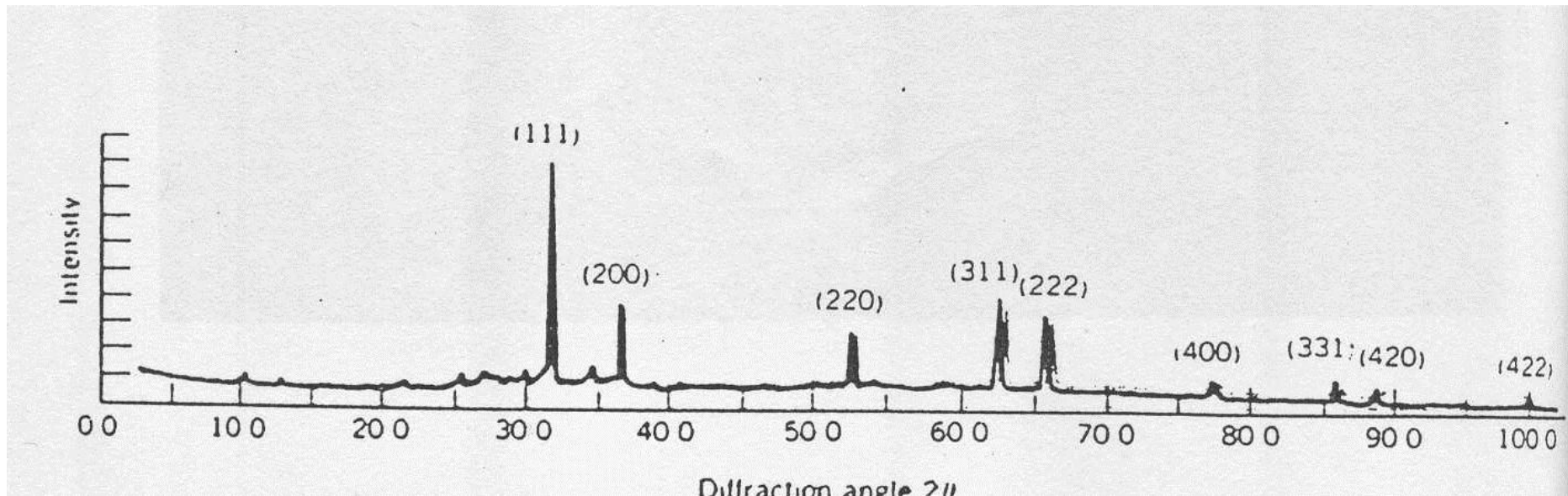
Powder XRD (XRPD) -

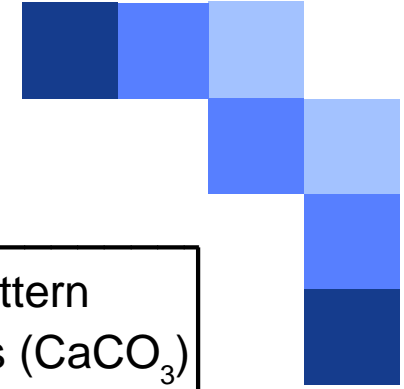
- Disadvantage –
Inversion of the measured intensities to find the structure is more difficult and less reliable.
- Advantages –
It is usually much easier to prepare a powder sample. You are guaranteed to see all reflections. The best way to follow phase changes as a function of temperature, pressure, or some other variable.

Intensity vs. 2θ XRD data

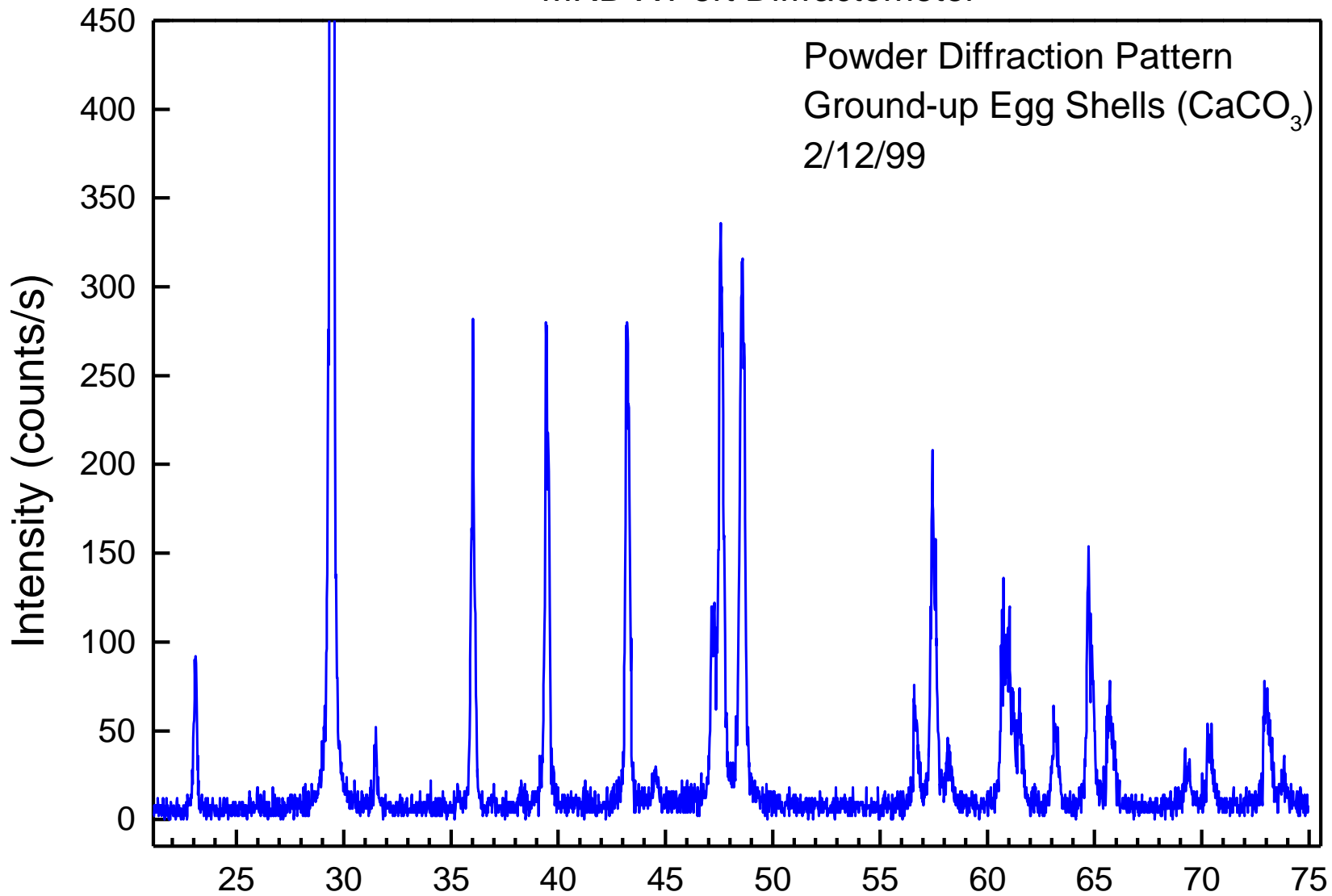
- Examples :

Lead (sn) - plot



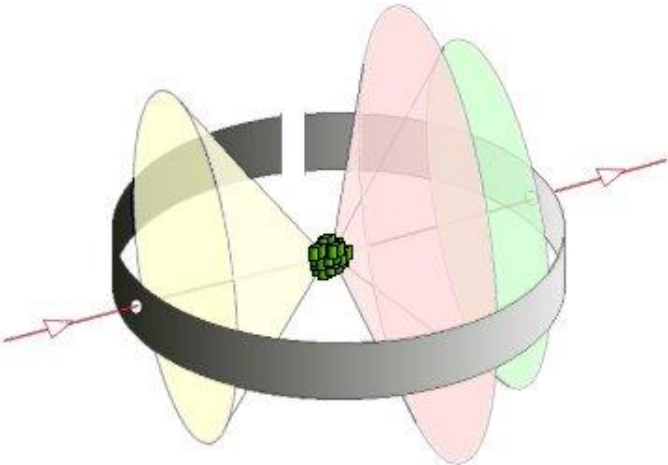
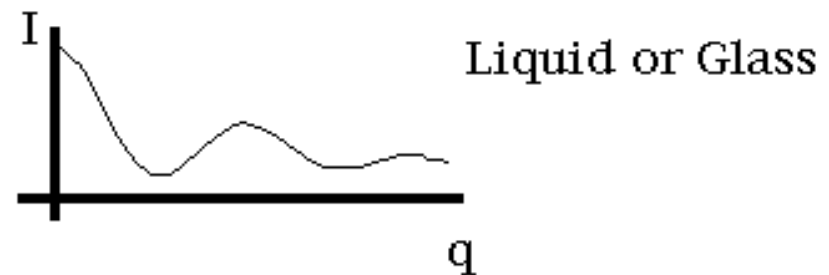
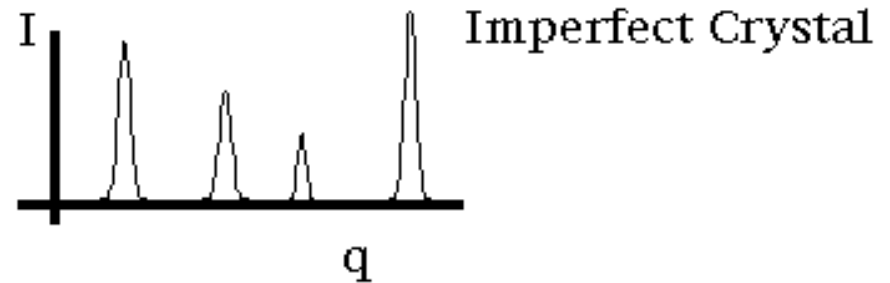
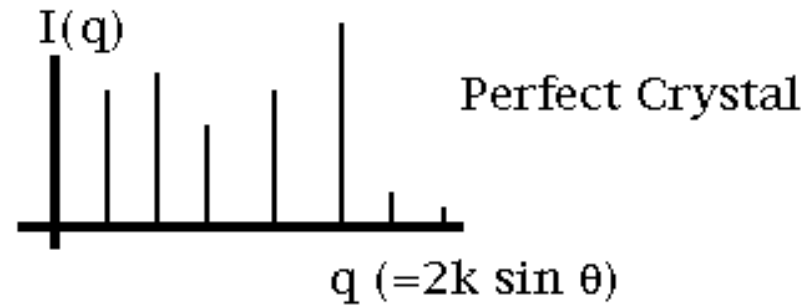


MRD X'Pert Diffractometer

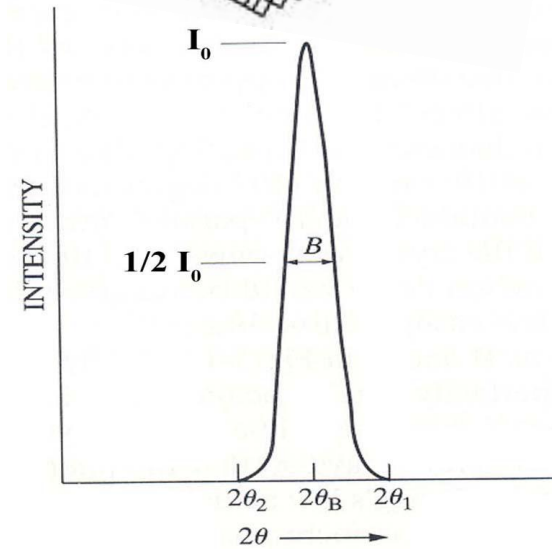
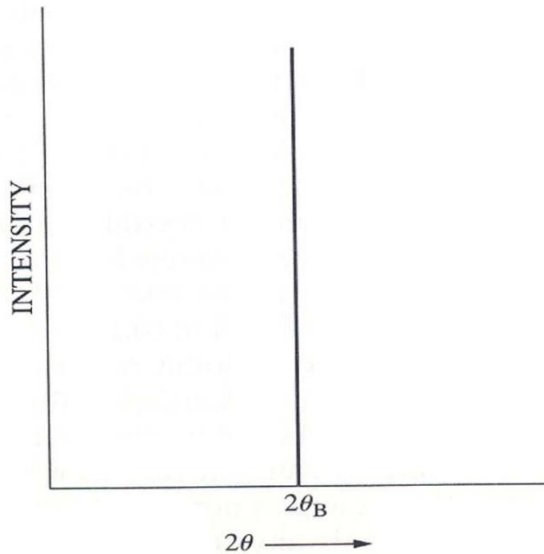
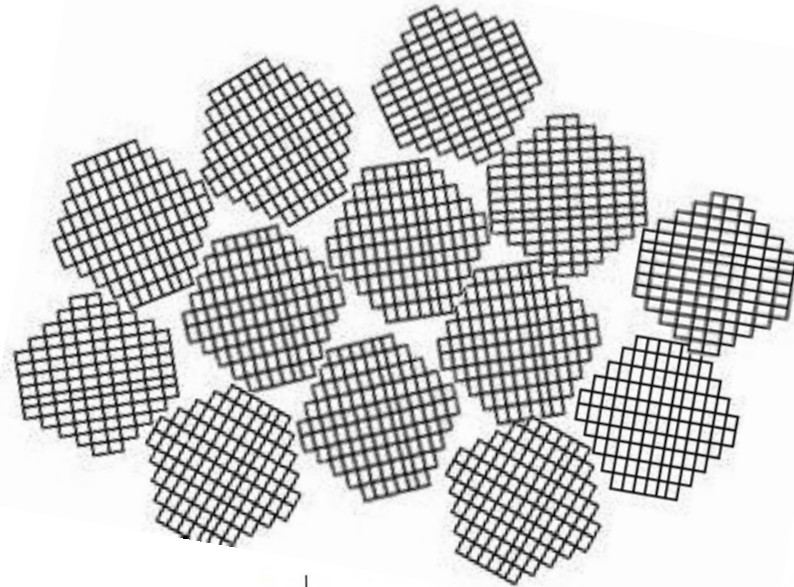
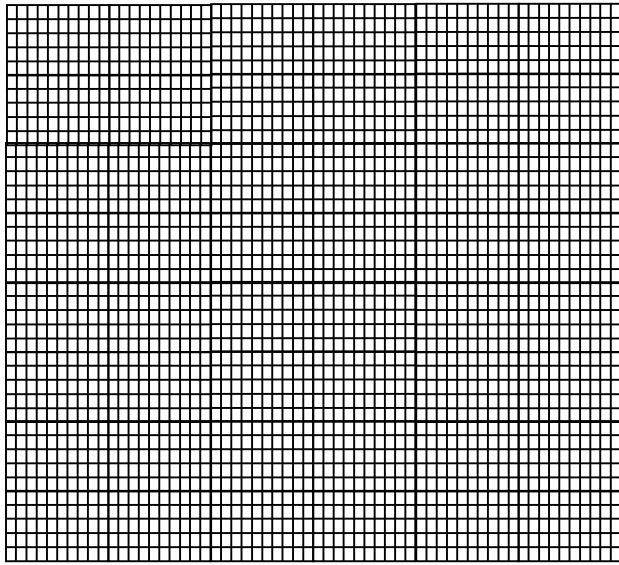


Intensity vs. 2θ XRD plots

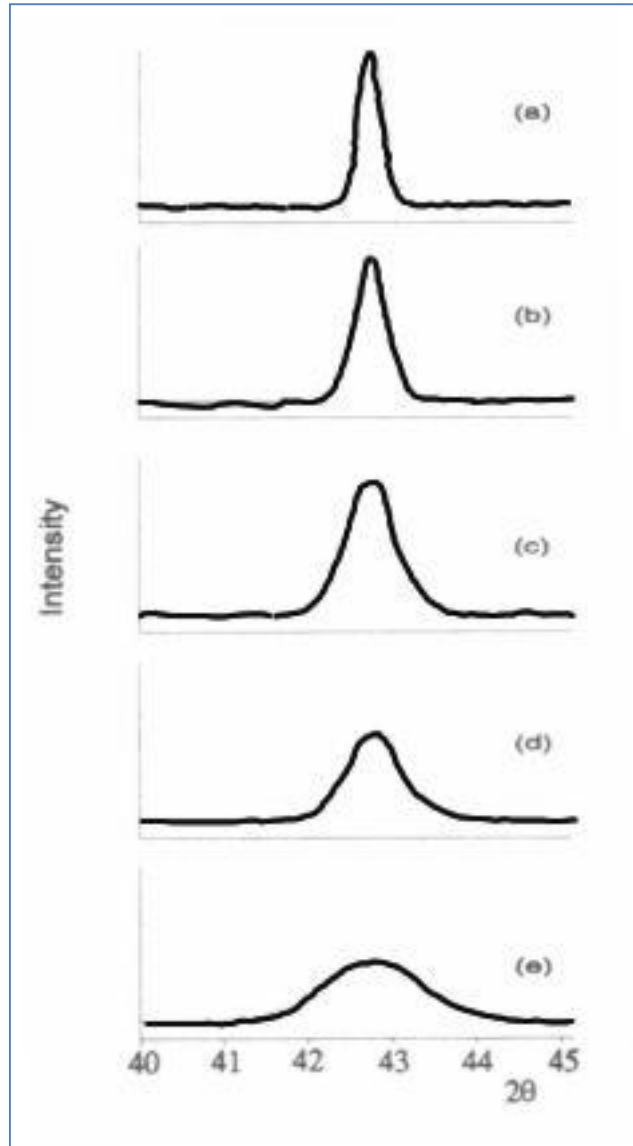
- A perfect crystal contains single planes
- An imperfect crystal will show broadened peaks.
- Liquid or amorphous materials will give a continuous function



Smaller Crystals Produce Broader XRD Peaks_



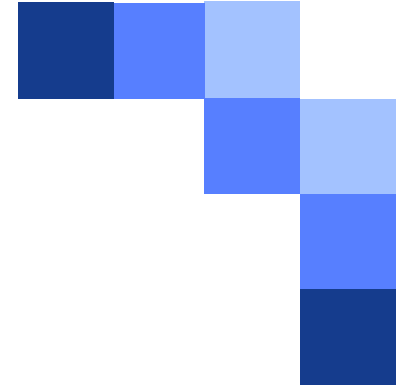
Determination of crystallite size



In order to observe sharp diffraction maxima in the PXRD pattern, the crystallites need to be of sufficient size to ensure that slightly away from the 2θ maximum, destructive interference occurs.

The effect of crystallite size on peak width in PXRD

- (a) Instrumental broadening
- (b) $1\mu\text{m}$ particles
- (c) 100 nm
- (d) 10 nm
- (e) 5 nm



Part 5:

Application For Polymers

Applications

Polymer Clay nanocomposites

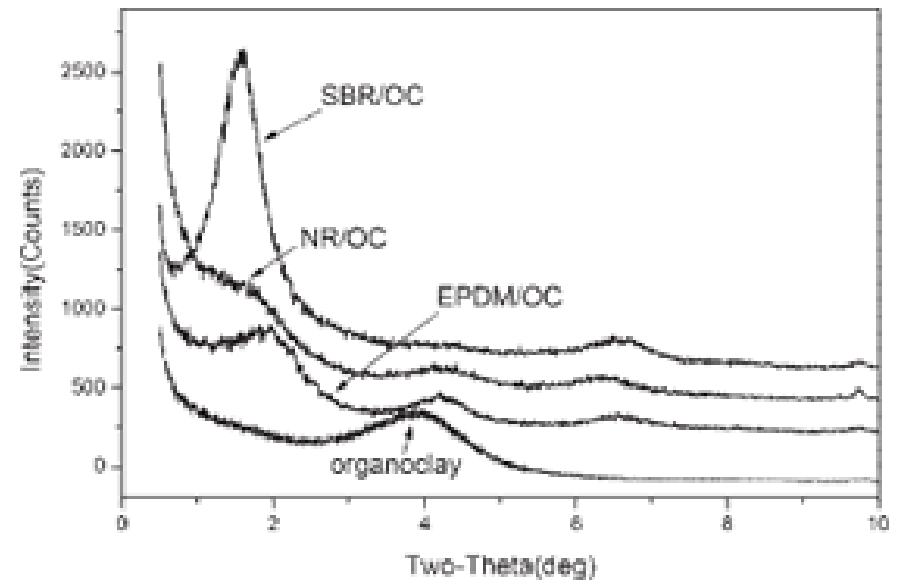
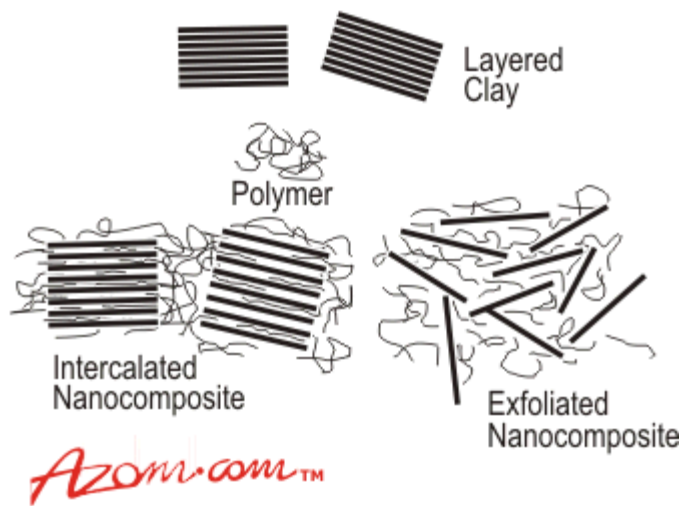
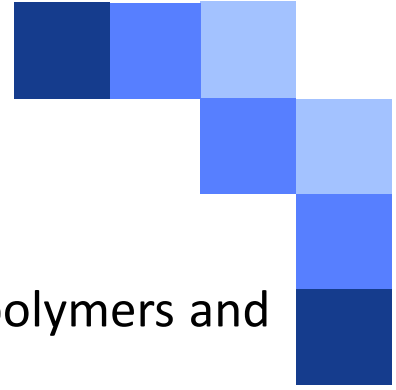


Figure 1. XRD diffraction patterns of organoclay (OC), NR, SBR and EPDM nanocomposites containing 10 phr OC.



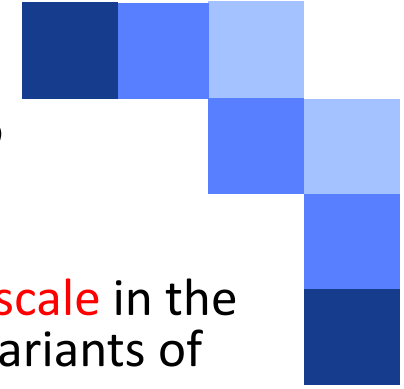
Application in Polymers



- There are a number of differences between x-ray diffraction in polymers and metallurgical or ceramic diffraction:
- 1) Polymers are not highly absorbing to x-rays. The dominant experiment is a transmission experiment where the x-ray beam passes through the sample. **This greatly simplifies analysis of diffraction spectra for polymers** but requires somewhat specialized diffractometer from those commonly used for metallurgy (usually a reflection experiment).
 - 2) **DOC:** Polymers are **never 100%** crystalline. XRD is a primary technique to determine the **degree of crystallinity** in polymers. Synthetic polymers almost **never occur as single crystals**. The diffraction pattern from polymers is almost always either a "powder" pattern (polycrystalline) or a fiber pattern (oriented polycrystalline).



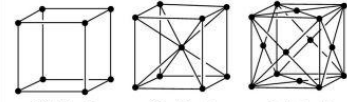






Application in Polymers



- 4) **Microstructure:** Crystallite size in polymers is usually on the **nano-scale** in the thickness direction. The size of crystallites can be determined using variants of the **Scherrer equation**.
- 5) **Orientation:** Polymers, due to their long chain structure, are highly susceptible to orientation. XRD is a primary tool for the determination of crystalline orientation through the **Hermans orientation** function.
- 6) **Polymer crystals** display a relatively large number of defects in some cases. This leads to diffraction peak broadening.
- 7) **Polymer crystallites** are **very small** with a **large surface** to **volume ratio** which enhances the contribution of interfacial disorganization on the diffraction pattern.
- 8) **SAXS:** Due to the nano-scale size of polymer crystallites, small-angle scattering is intense in semi-crystalline polymers and a separate field of analysis based on diffraction at angles below 6 deg. has developed .

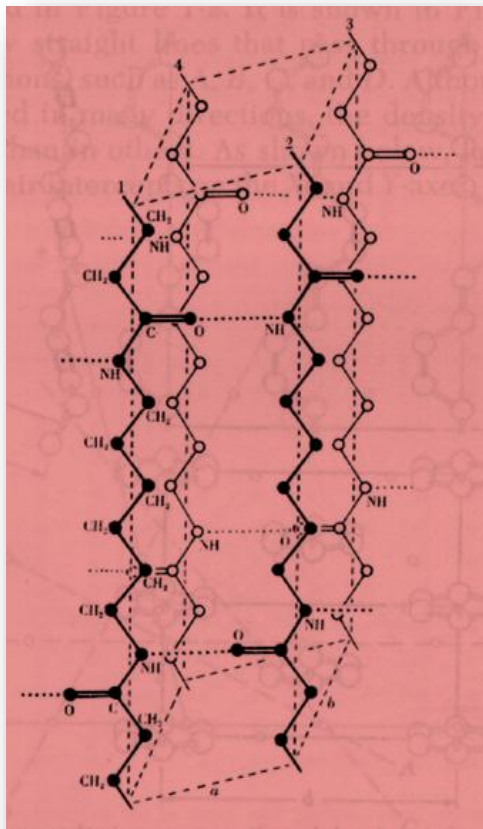
XRD of Polymers:

The main difference is that **polymer crystals can not be formed in perfect crystals**, so single crystal are not possible. Also, polymer crystals tend to be of **low symmetry, orthorhombic** or lower symmetry, due to the asymmetry in bonding of the crystalline lattice, i.e. the c-axis is bonded by covalent bonds and the a and b axis are bonded by van der Waals interactions or hydrogen bonds.

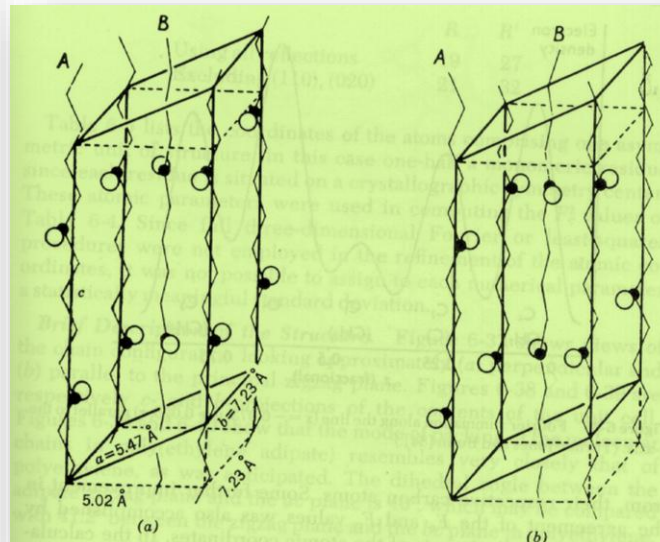
Bravais lattice cells	Axes and interaxial angles	Examples
 <p>Cubic P Cubic I Cubic F</p>	<p>Three axes at right angles; all equal: $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>Copper (Cu), silver (Ag), sodium chloride (NaCl)</p>
 <p>Tetragonal P Tetragonal I</p>	<p>Three axes at right angles; two equal: $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>White tin (Sn), rutile (TiO₂), β-spodumene (LiAlSi₂O₆)</p>
 <p>P C I F Orthorhombic</p>	<p>Three axes at right angles; all unequal: $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>Gallium (Ga), perovskite (CaTiO₃)</p>
 <p>Monoclinic P Monoclinic C</p>	<p>Three axes, one pair not at right angles, of any lengths: $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$</p>	<p>Gypsum (CaSO₄ • 2H₂O)</p>
 <p>Triclinic P</p>	<p>Three axes not at right angles, of any lengths: $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$</p>	<p>Potassium chromate (K₂CrO₇)</p>
 <p>Trigonal R (rhombohedral)</p>	<p>Rhombohedral: three axes equally inclined, not at right angles; all equal: $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$</p>	<p>Calcite (CaCO₃), arsenic (As), bismuth (Bi)</p>
 <p>Trigonal and hexagonal C (or P)</p>	<p>Hexagonal: three equal axes coplanar at 120°, fourth axis at right angles to these: $a_1 = a_2 = a_3 \neq c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$</p>	<p>Zinc (Zn), cadmium (Cd), quartz (SiO₂) [P]</p>

1) Indexing of Crystal Structures:

Several unit cells for polymers are shown below:



Nylon 66



Poly(ethylene adipate)

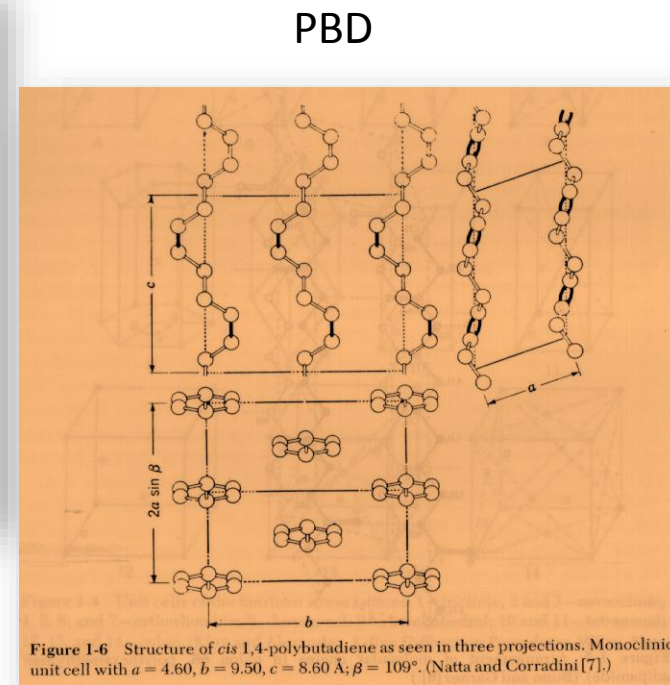
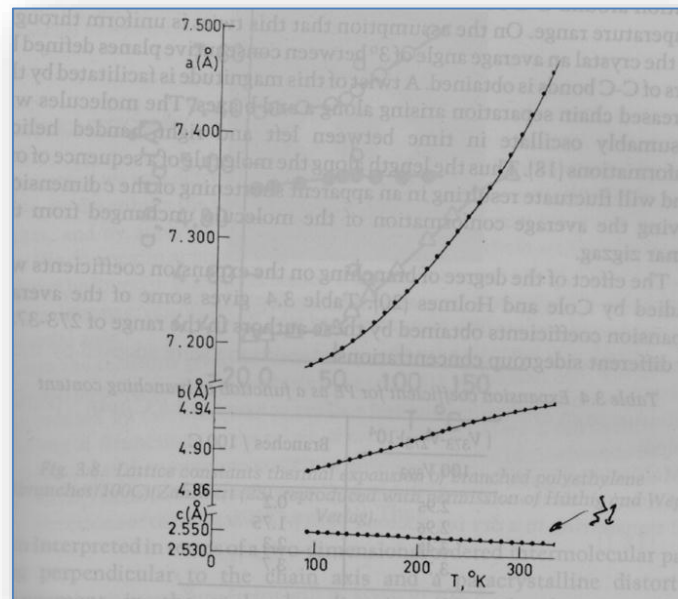


Figure 1-6 Structure of *cis* 1,4-polybutadiene as seen in three projections. Monoclinic unit cell with $a = 4.60$, $b = 9.50$, $c = 8.60 \text{ \AA}$; $\beta = 109^\circ$. (Natta and Corradini [7].)



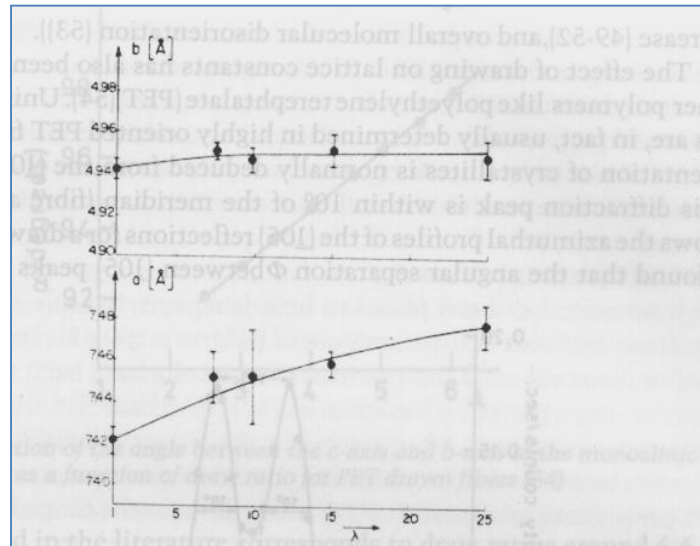
- Lattice parameters in polymer crystals are **strongly temperature dependent** as shown in the following diagram:



LDPE

1) Indexing of Crystal Structures:

- Polymer lattice parameters are also **dependent on strain** as shown in the following diagram:

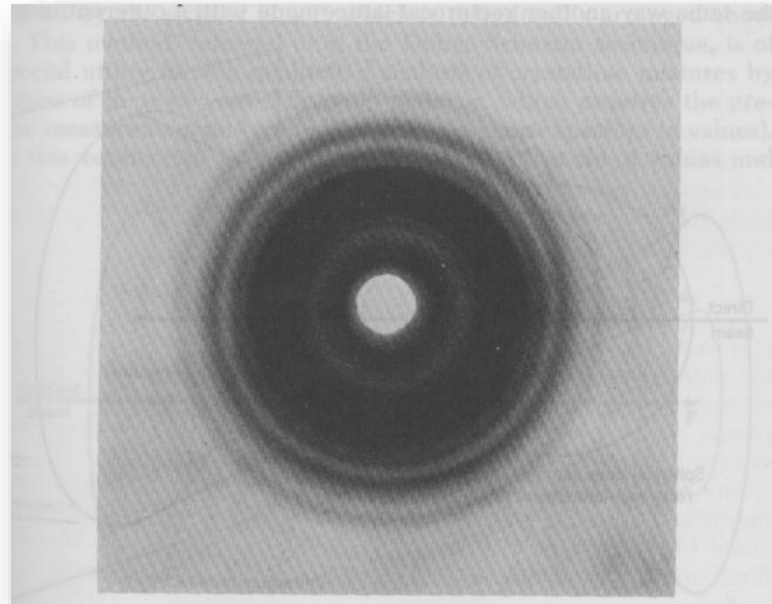


PE, drawing ratio

- Notice that the c-axis (covalent main chain bonds) is much less dependent on thermal or mechanical strain.

1) Indexing of Crystal Structures:

- **Line widths are broad** for polymer diffraction and a substantial amorphous peak is usually present.



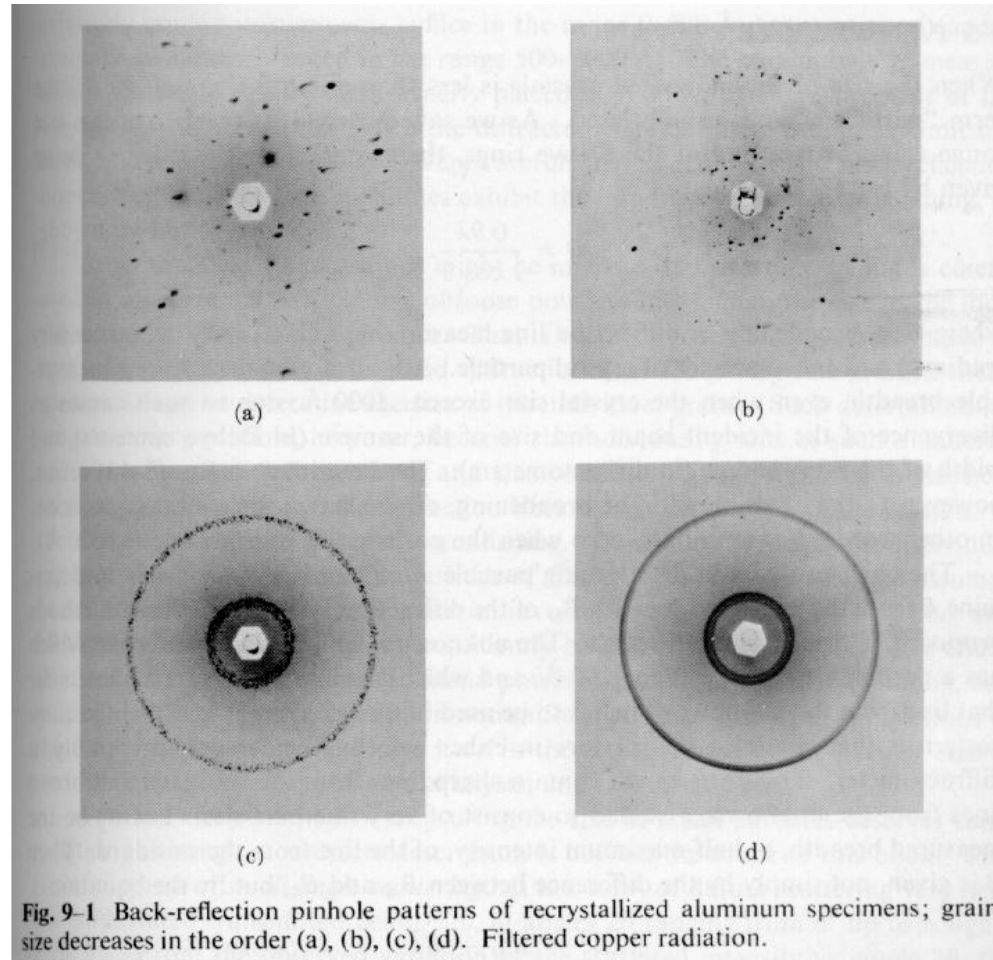
Isotactic PS



2) Microstructure

- With a monochromatic incident beam the diffraction pattern from a single crystal is a sequence of spots where the Bragg condition is met for certain orientations of crystals (see "a" in figure below).
- As the crystallite size becomes smaller, more crystallites meet the Bragg condition and the radial orientation of these crystallites cover a broader spectrum of angles ("b" and "c" below), eventually forming Debye-Scherrer powder pattern rings ("c" below).
- If crystallite sizes approach 0.1 micron (1000\AA), the Debye-Scherrer ring begins to broaden ("d" in figure below).

2) Microstructure





2) Microstructure

- Polymer crystals are on the order of **100Å** in thickness. **Broadening** of the diffraction lines due to small crystallite size becomes a dominant effect and the breadth of the diffraction lines can be used to measure the thickness of lamellar crystals using the Scherrer equation:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)}$$

- Use of the Scherrer equation is a primary technique to determine lamellar thickness in polymer crystallites.

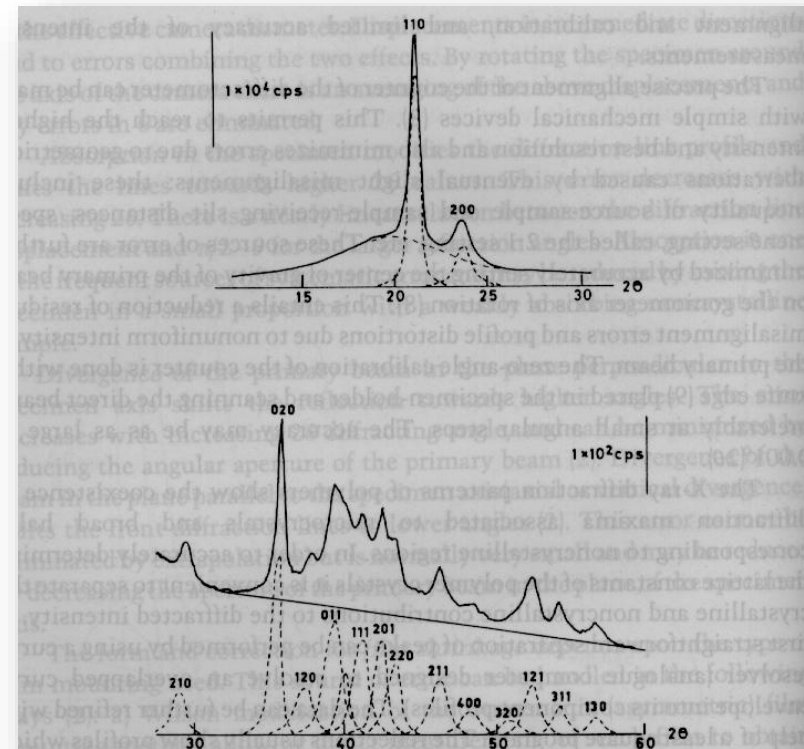


3) Degree of Crystallinity (DOC)

- Polymers are never 100% crystalline since the **stereochemistry is never perfect**, chains contain defects such as **branches**, and crystallization is highly **rate** dependent in polymers due to the high viscosity and low transport rates in polymer melts.
- A primary use of XRD in polymers is determination of the degree of crystallinity. The DOC is determined by integration of a 1-d XRD pattern such as that shown below for polyethylene.

3) Degree of Crystallinity

- The determination of the degree of crystallinity implies use of a **two-phase** model, i.e. the sample is composed of crystals and amorphous and no regions of semi-crystalline organization.



Melt crystallized PE



3) Degree of Crystallinity

- The integrated XRD intensity measures the **volume fraction** crystallinity, ϕ_c . Other techniques such as **density gradient columns** measure a mass fraction crystallinity Ψ_c .
- The two fractions are related by the density ratios, where ρ_c is the crystalline density, ρ is the bulk sample density and ρ_a is the amorphous density,

$$\Psi_c = \frac{\phi_c \rho_c}{\rho} \quad \text{and} \quad (1 - \Psi_c) = \frac{(1 - \phi_c) \rho_a}{\rho}$$



3) Degree of Crystallinity

- If the density of the sample is known from a density gradient column, the weight fraction degree of crystallinity can be obtained using:

$$\psi_c = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right)$$



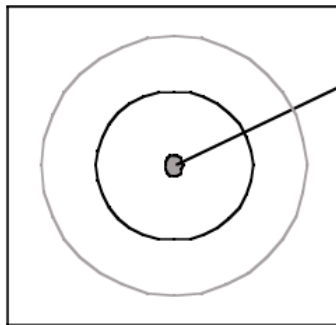
3) Degree of Crystallinity

- Determination of ϕ_c from the XRD pattern under the 2-phase assumption involves **separation the diffraction pattern** into three parts,
 - **1) Crystalline;**
 - **2) Amorphous** and
 - **3) Compton Background (Incoherent Scattering).**

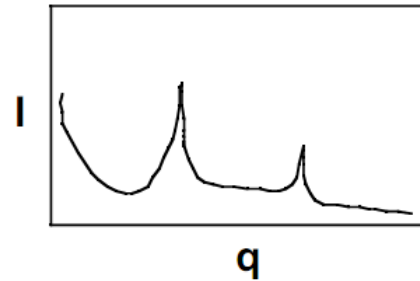
3) Degree of Crystallinity

- Consider the 2-d diffraction pattern. The 1-d diffraction pattern is a line cut through this pattern as shown below:

2-d Diffraction Pattern



1-d Slice of 2-d Pattern



Typically diffracted intensity is plotted as a function of 2θ . Since the d-spacing is of interest one might wonder why diffraction data isn't plotted as a function of $\sin\theta$ or $1/\sin\theta$. This is in fact done with the use of the "scattering vector" q or s . $q = 4\pi/\lambda \sin(\theta) = 2\pi/d$ and $s = 2/\lambda \sin(\theta) = 1/d$.



3) Degree of Crystallinity

- The **actual scattered intensity** is related to a volume integral of the diffracted peak in the 2-d pattern,

$$V_c \propto \int_0^{\infty} I_c(q) dV_q = \int_0^{\infty} q^2 I_c(q) dq$$

- Then the volume fraction degree of crystallinity is given by the ratio of the integral of the crystalline diffraction intensity over the total coherent scattering, i.e. after subtracting the incoherent scattering:

$$\phi_c = \frac{\int_0^{\infty} q^2 I_c(q) dq}{\int_0^{\infty} q^2 [I(q) - I_{Compton}(q)] dq}$$

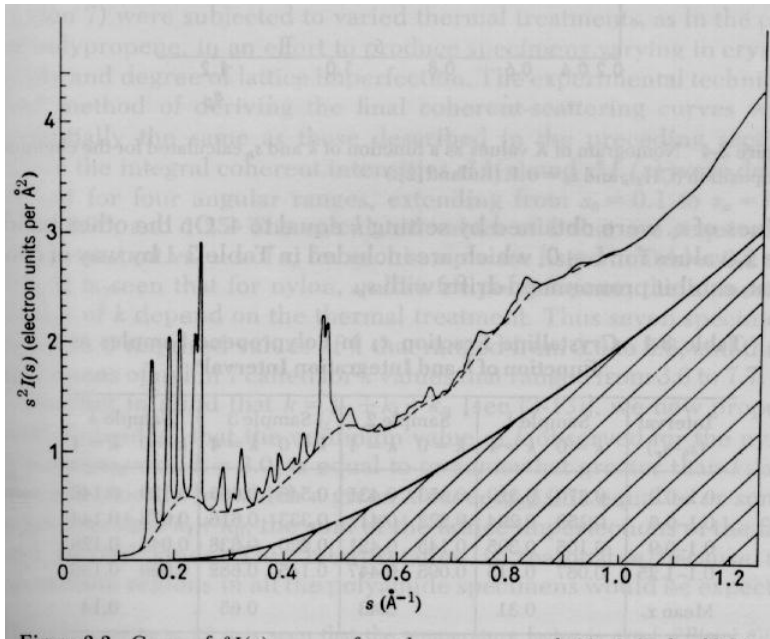


3) Degree of Crystallinity

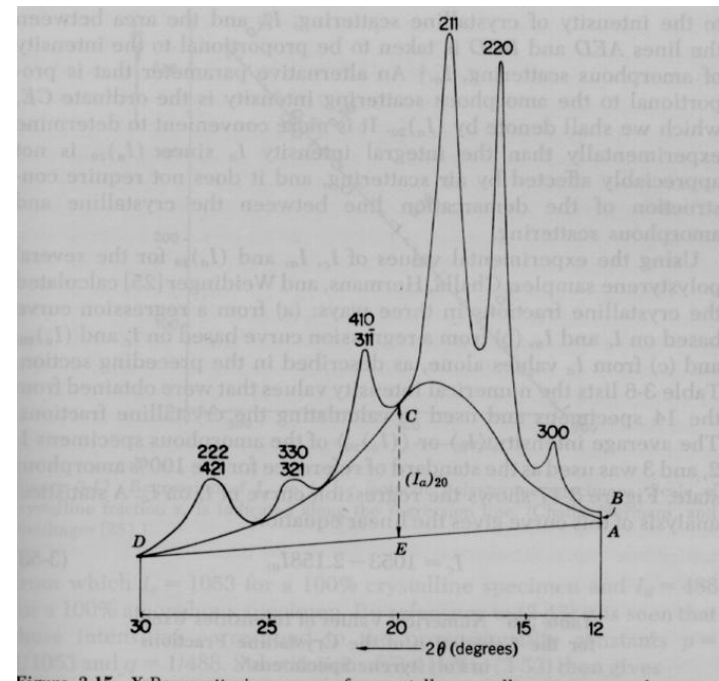
- This procedure is called the Ruland method and is valid for:
 - 1) Random crystallite orientation (Powder pattern)
 - 2) 3-d crystalline ordering

3) Degree of Crystallinity

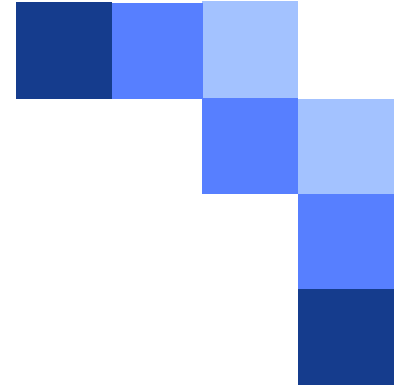
Samples: •



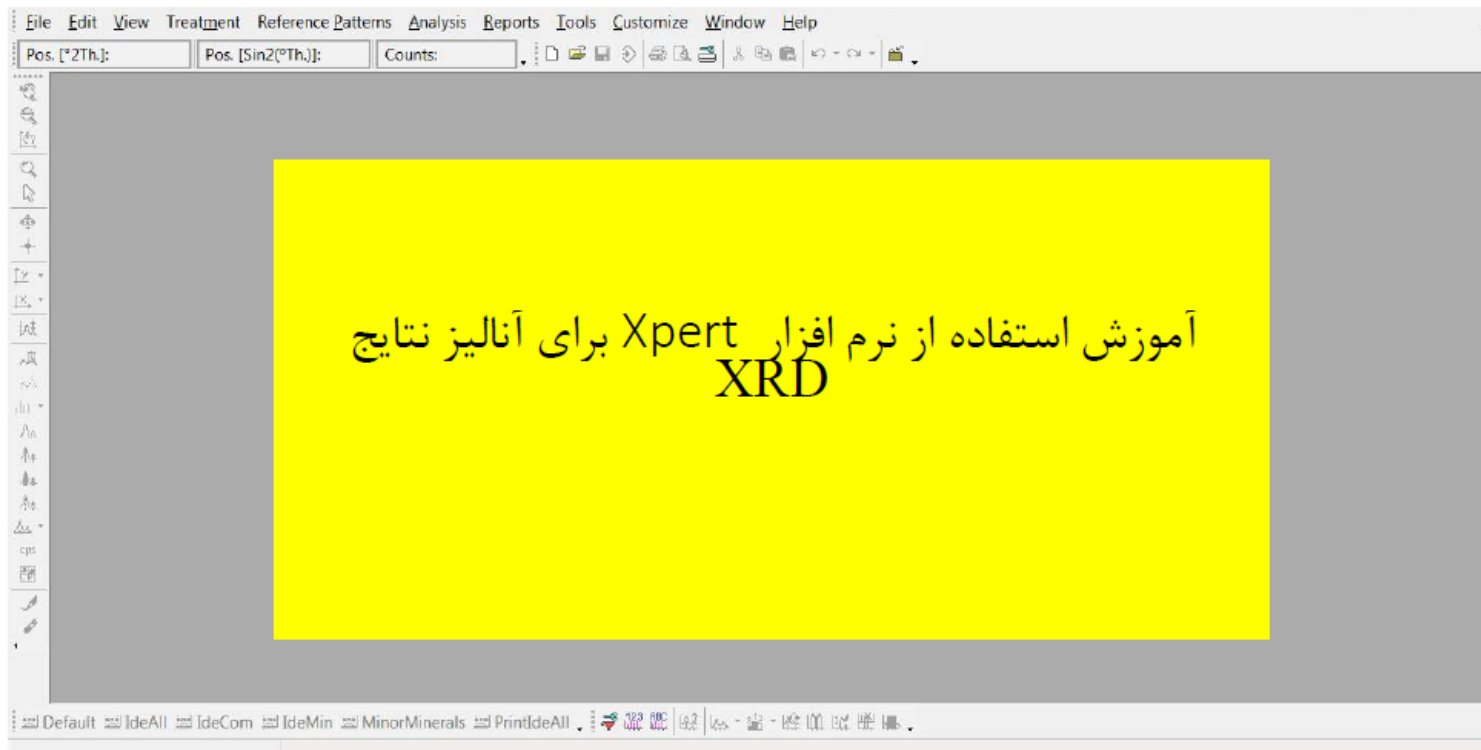
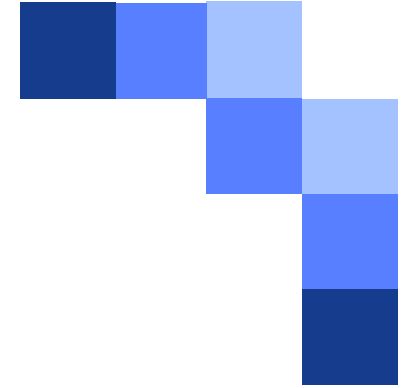
$S^2I(s)$ vs (s) for PP



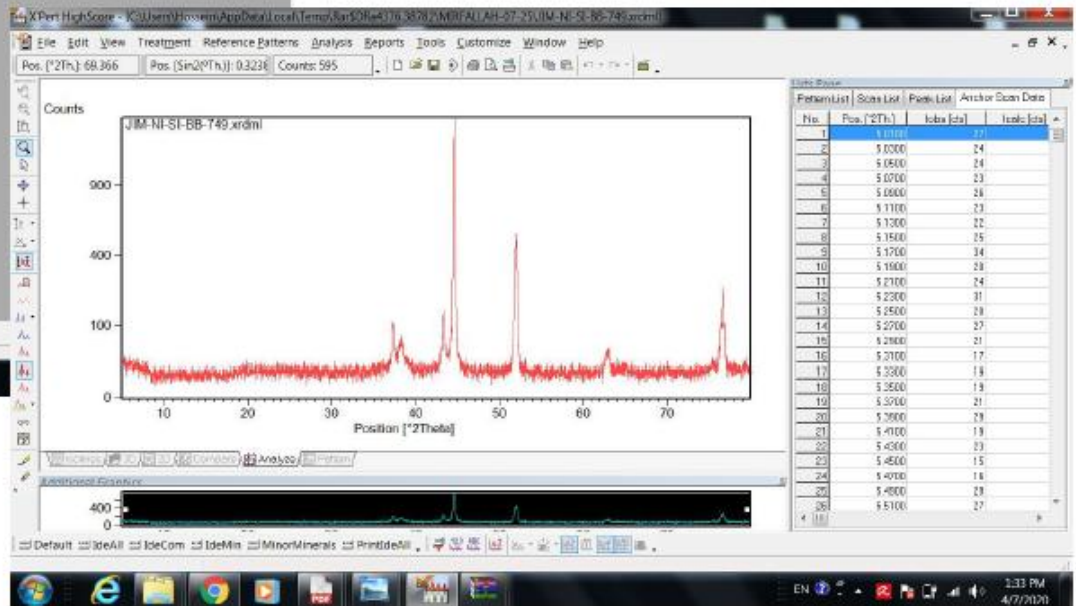
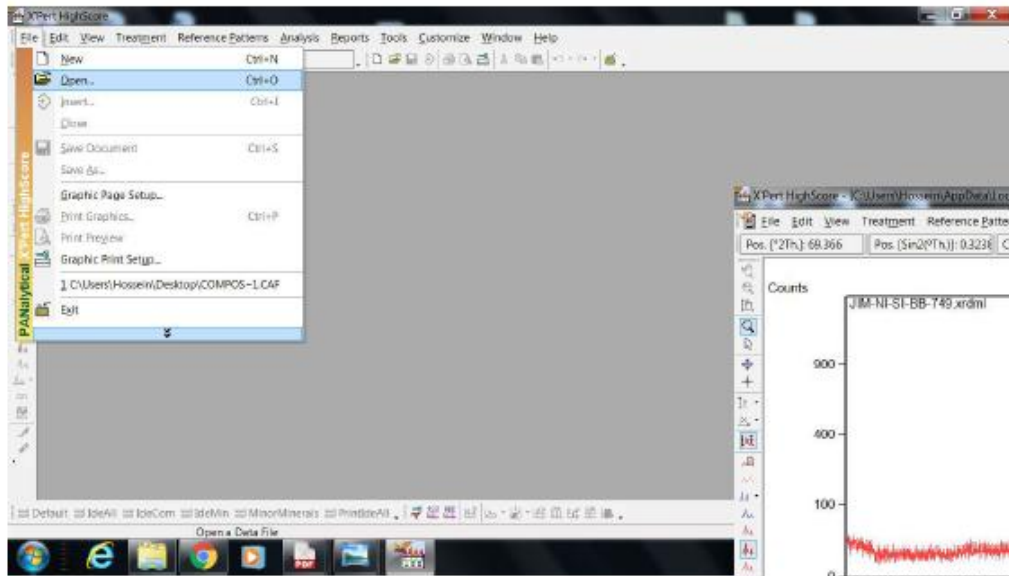
Iso tactic PS



Part 6: X-pert Software

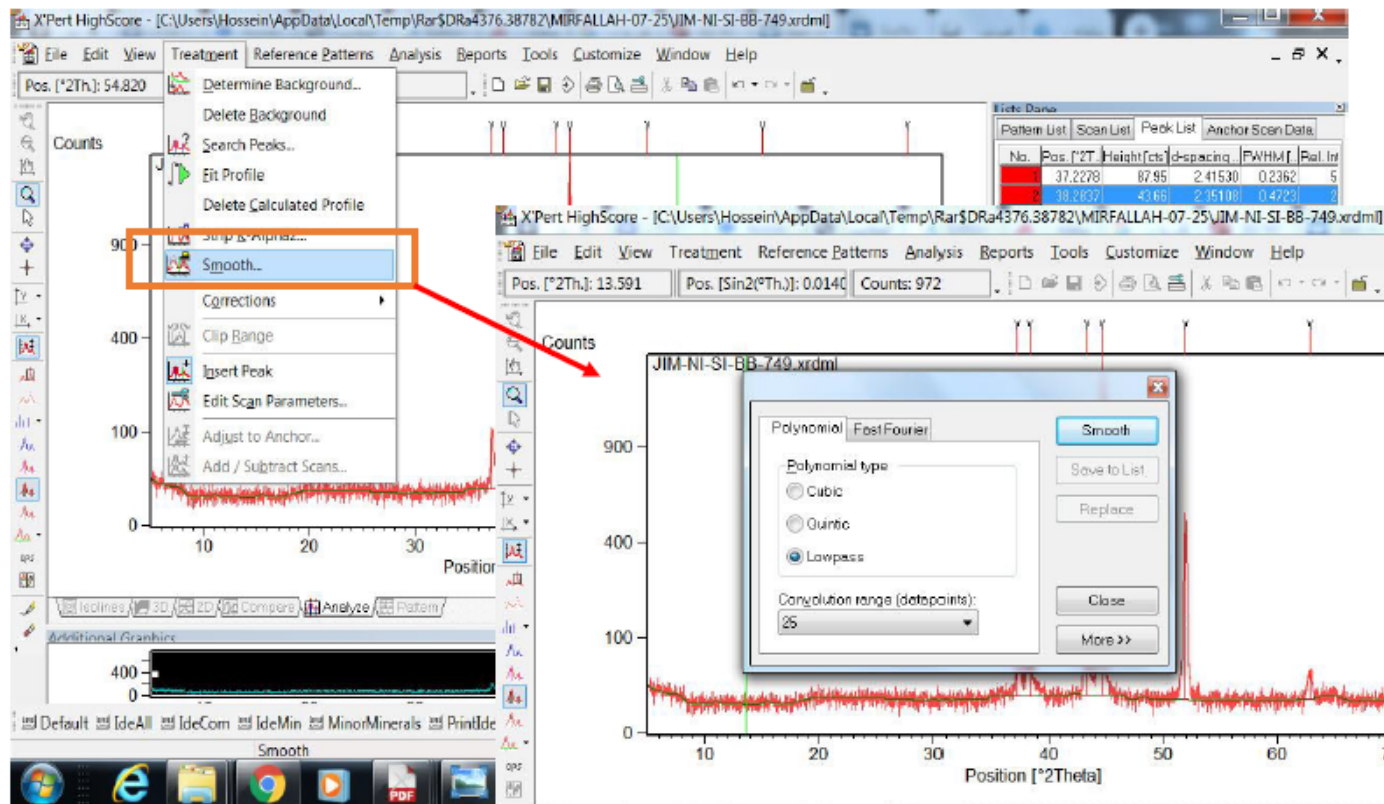


آموزش استفاده از نرم افزار XPert



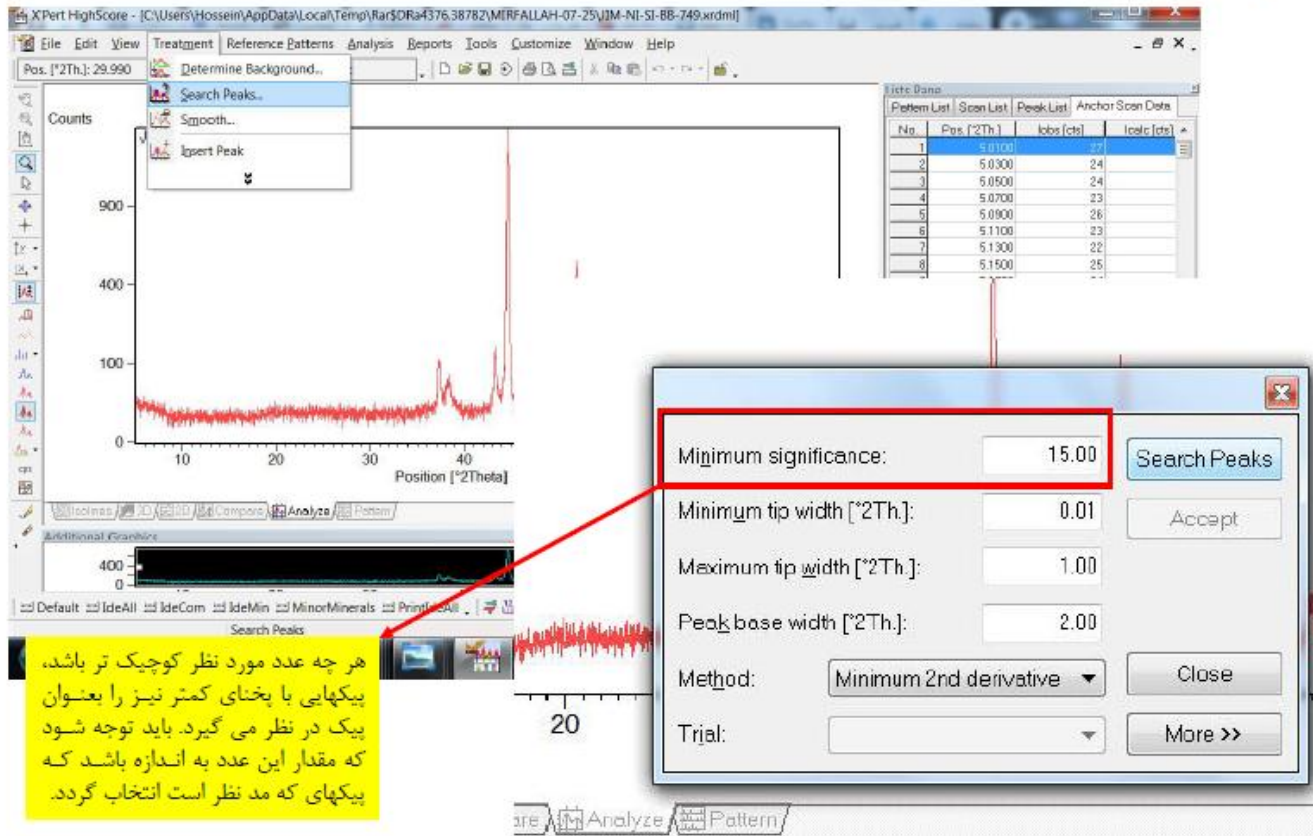
از توار بالا ایتم فایل را انتخاب کرده و
فایل XRD مورد نظر را انتخاب می
کنیم

آموزش استفاده از نرم افزار XPert



اگر نمودار ایکس آر دی مورد نظر دارای نویز زیادی بود برای از بین بردن نویز از نوار بالا ایتم Treatment ایتم Smooth را انتخاب می کنیم سپس در پنجره باز شده، نوع عملکرد آماری برای smooth کردن نمودار را انتخاب کرده و مرتبه آن را در قسمت پایین مشخص می کنیم و سپس گزینه smooth را در پنجره باز شده کلیک می کنیم.

آموزش استفاده از نرم افزار XPert



The screenshot shows the XPert HighScore software interface. The main window displays a diffraction pattern with a red line representing the sample data and a black line representing the reference pattern. The x-axis is labeled 'Position [2Theta]' and the y-axis is labeled 'Counts'. A menu is open over the plot, showing options like 'Search Peaks...', 'Smooth...', and 'Expert Peak...'. A 'Data Bands' table is visible on the right side of the interface.

No	Pos. [2Th]	Iobs [cts]	Icalc [cts]
1	5.0100	27	
2	5.0300	24	
3	5.0500	24	
4	5.0700	23	
5	5.0900	26	
6	5.1100	23	
7	5.1300	22	
8	5.1500	25	

The 'Search Peaks' dialog box is open, showing the following settings:

- Minimum significance: 15.00
- Minimum tip width [2Th]: 0.01
- Maximum tip width [2Th]: 1.00
- Peak base width [2Th]: 2.00
- Method: Minimum 2nd derivative
- Trial: (empty)

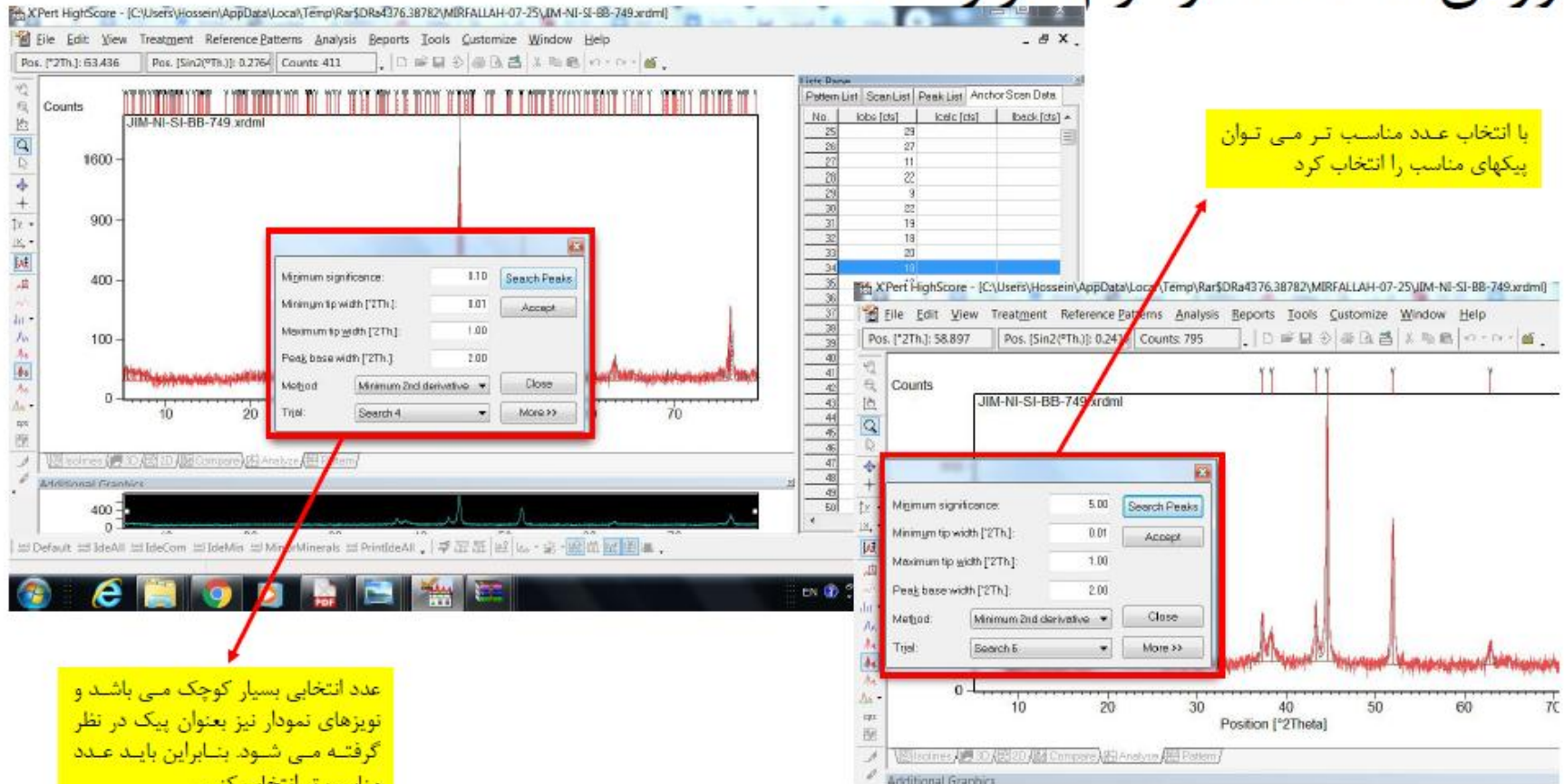
Buttons in the dialog include 'Search Peaks', 'Accept', 'Close', and 'More >>'.

Additional text in the bottom left of the screenshot:

هر چه عدد مورد نظر کوچک تر باشد، پیکهائی با پختنای کمتر نیز را بعنوان پیک در نظر می گیرد. باید توجه شود که مقدار این عدد به اندازه باشد که پیکهائی که مد نظر است انتخاب گردد.

مرحله بعدی انتخاب کردن پیک ها در نمودار ایکس آر دی می باشد. در قسمت نوار بالا، ایتم Treatment را انتخاب نموده و از آن قسمت Search Peaks را کلیک می کنیم. در ادامه در پنجره باز شده تنظیمات لازم برای انتخاب پیکها انجام می دهیم

آموزش استفاده از نرم افزار XPert

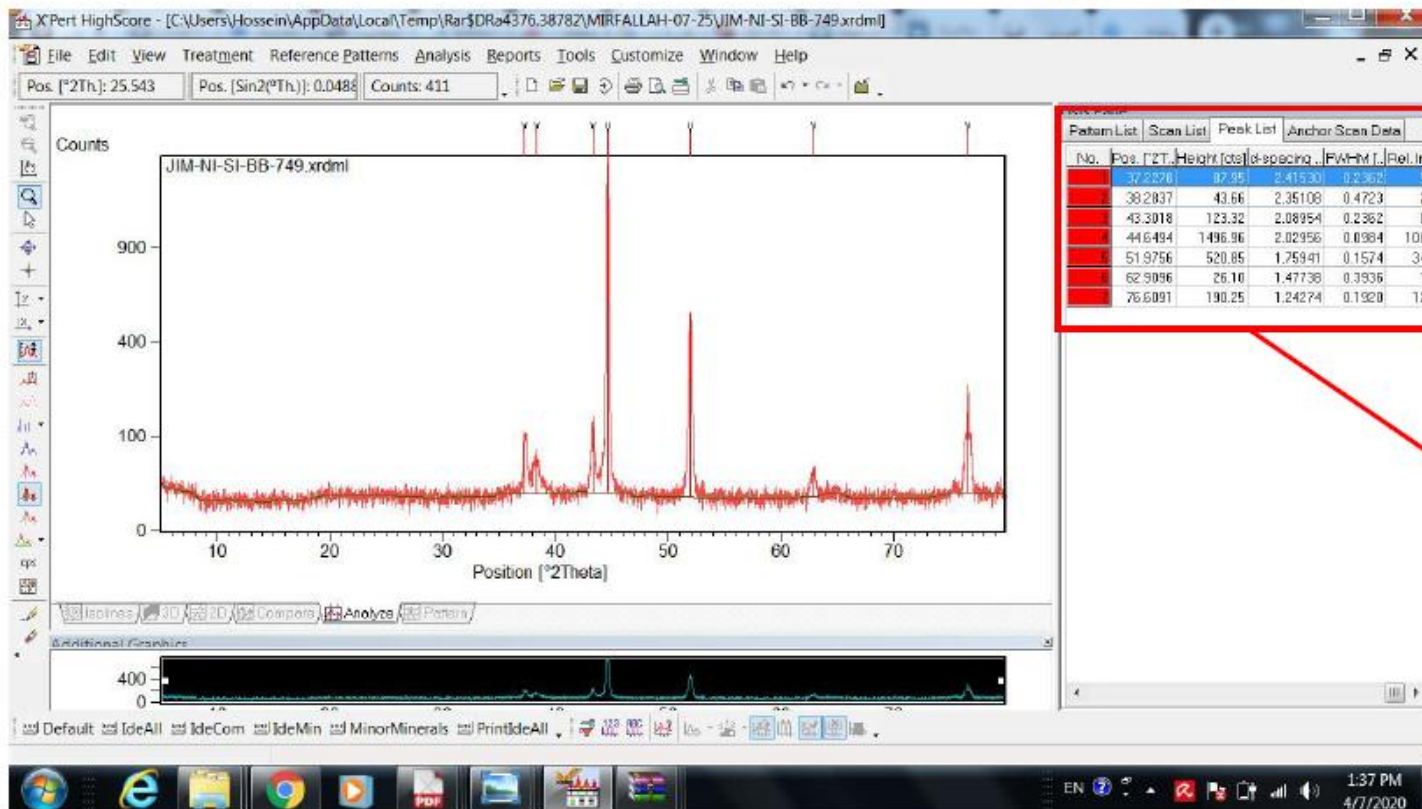


با انتخاب عدد مناسب تر می توان پیکهای مناسب را انتخاب کرد

عدد انتخابی بسیار کوچک می باشد و توزیهای نمودار نیز بعنوان پیک در نظر گرفته می شود. بنابراین باید عدد مناسب تر انتخاب کنیم

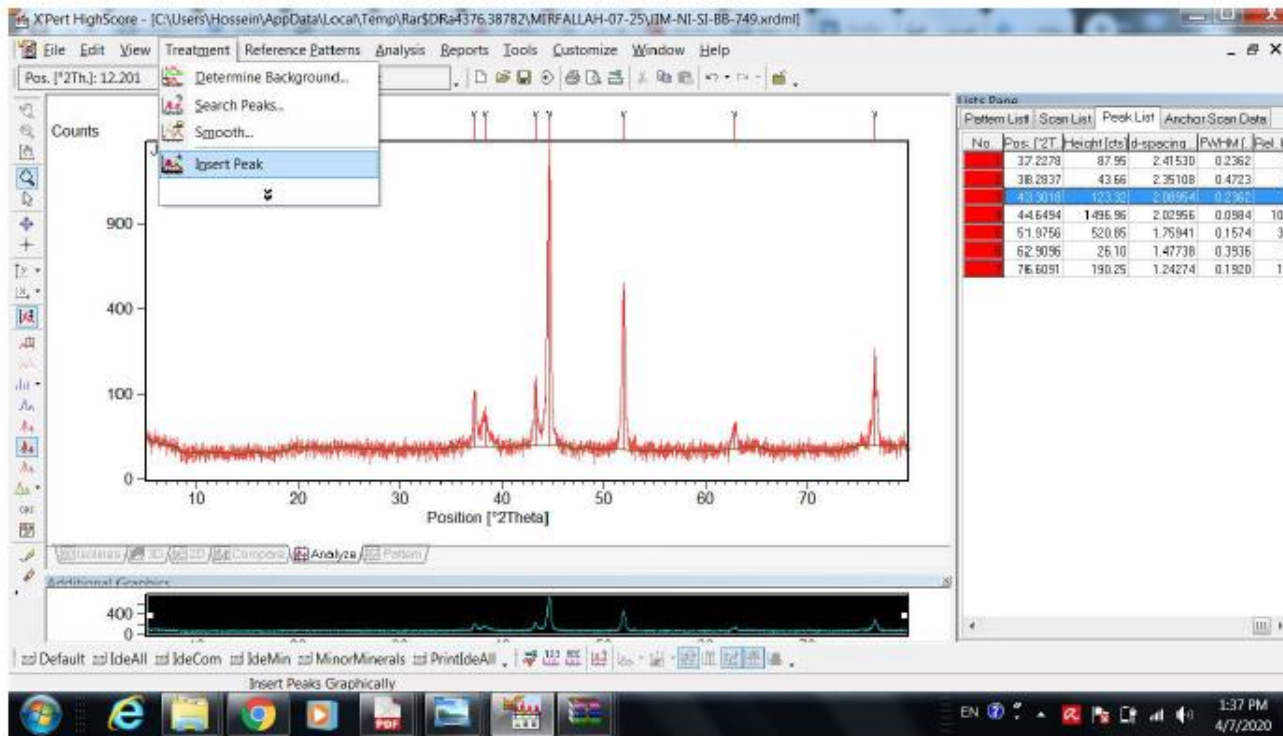
No.	lobes [cts]	lobes [cts]	lobes [cts]
25	29		
26	27		
27	11		
28	22		
29	9		
30	22		
31	19		
32	18		
33	20		
34	19		
35			
36			
37			
38			
39			
40			
41			
42			
43			
44			
45			
46			
47			
48			
49			
50			

آموزش استفاده از نرم افزار XPert



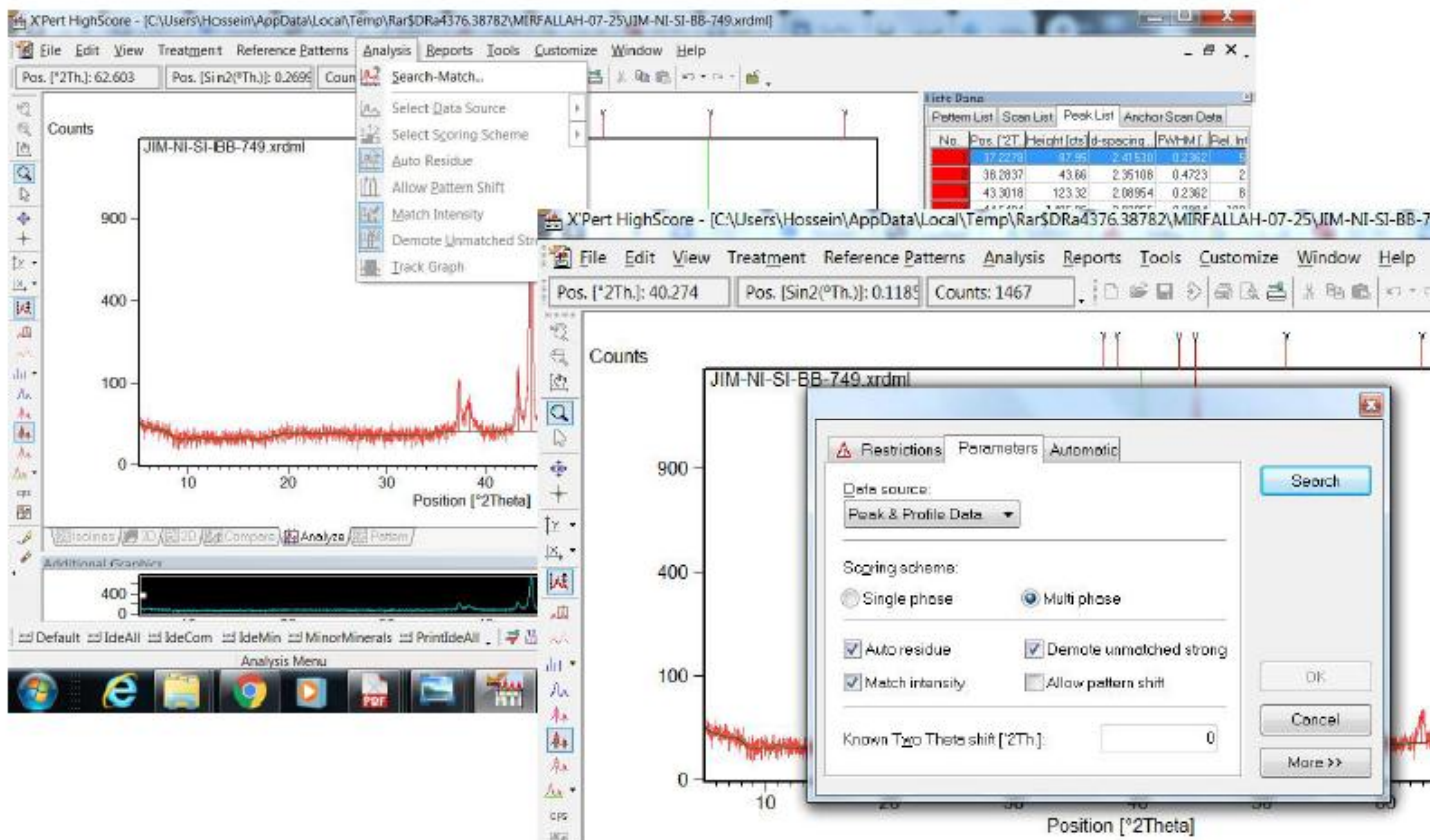
وقتی پیکهای مورد نظر انتخاب شد در قسمت سمت راست مشخصات پیکهای انتخابی مانند زاویه که پیک در آن مشاهده می شود، پهنای پیک، شدت پیک و مقدار d مشخص می شود.

آموزش استفاده از نرم افزار XPert



اگر با وجود تنظیمات صحیح، باز پیک مشخص نشده بود، از قسمت Treatment این تم و پیک مورد نظر را بصورت دستی انتخاب می کنیم

آموزش استفاده از نرم افزار XPert

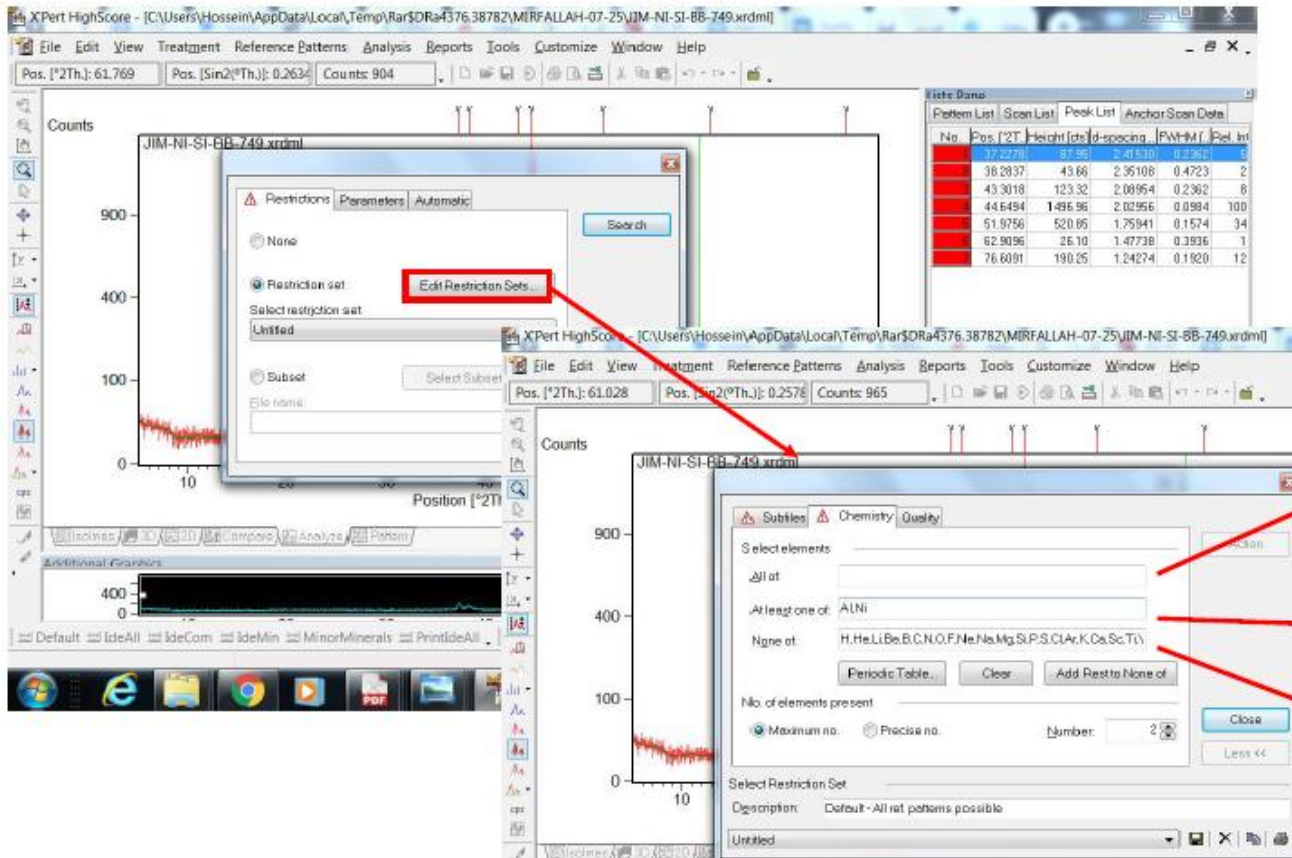


The screenshot shows the XPert HighScore software interface. The main window displays an XRD pattern plot with 'Counts' on the y-axis (0 to 900) and 'Position [°2Theta]' on the x-axis (0 to 40). The plot shows a noisy baseline with several sharp peaks. A 'Search-Match...' menu is open, showing options like 'Select Data Source', 'Select Scoring Scheme', 'Auto Residue', 'Allow Pattern Shift', 'Match Intensity', 'Demote Unmatched Strong', and 'Track Graph'. A 'Restrictions' dialog box is also open, showing search parameters: 'Data source: Peak & Profile Data', 'Scoring scheme: Multi phase', 'Auto residue' checked, 'Demote unmatched strong' checked, 'Match intensity' checked, 'Allow pattern shift' unchecked, and 'Known Two Theta shift [°2Th]: 0'. A 'Peak List' table is visible in the top right corner of the software window.

No.	Pos. [2Th]	Height	d-spacing	PdM (°)	Ref. Int.
1	17.274	47.95	2.41510	0.2362	2
2	38.2857	43.86	2.35106	0.4723	2
3	43.3018	123.32	2.08954	0.2362	8

حال برای انتخاب فازهای موجود از روی نمودار ایکس دی، از نوار بالا، آیتم Search Match را انتخاب می کنیم، با توجه به پیچیده بودن فرآیند و احتمال اشتباه، باید با توجه به تاریخچه ماده مورد نظر محدودیت سازی را انجام دهیم تا آنالیز بطور دقیق تری انجام گیرد بنابراین در پنجره باز شده آیتم Restrictions را انتخاب می کنیم

آموزش استفاده از نرم افزار XPert



The screenshot shows the XPert HighScore software interface. The main window displays a diffraction pattern plot with 'Counts' on the y-axis and 'Position [°2θ]' on the x-axis. A 'Restrictions' dialog box is open, showing the 'Restriction set' dropdown menu with 'Edit Restriction Sets...' highlighted. A 'Substancies' dialog box is also open, showing the 'At least one of' field with 'AlNi' entered. The 'No. of elements present' is set to 'Maximum no.' with a value of '2'. A 'Table Data' window is visible in the background, showing a table of peak data.

No	Pos. [2θ]	Height [cts]	d-spacing [Å]	FWHM [°]	Rel. Int.
1	17.2276	87.96	2.49530	0.2365	5
2	36.2937	43.66	2.35108	0.4723	2
3	43.3018	123.32	2.08954	0.2362	8
4	44.6494	1496.96	2.02956	0.0984	100
5	51.9756	520.05	1.75941	0.1574	34
6	62.9096	26.10	1.47738	0.3936	1
7	76.6091	190.25	1.24274	0.1820	12

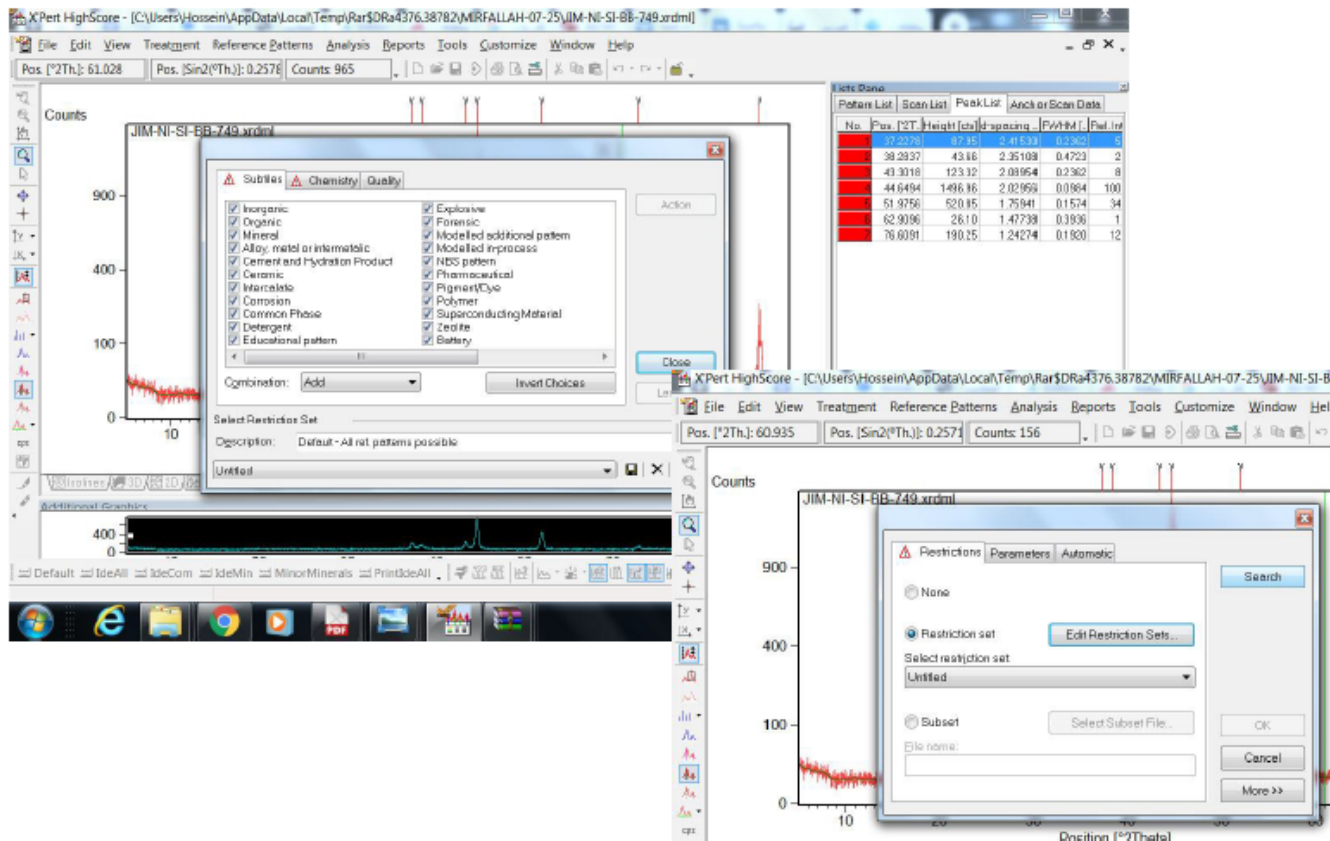
در قسمت Restriction تنظیمات لازم را برای پیدا کردن فاز مورد نظر انجام می دهیم

تمامی عناصر انتخابی (با توجه به تاریخچه ماده و شناختی که از ماده داریم) حتما در فاز مورد نظر حضور داشته باشند

حداقل یکی یا همه عناصر انتخاب شده در فاز مورد نظر حضور داشته باشد

این عناصر در فاز مورد نظر حضور نخواهند داشت. برای این منظور پس از تکمیل کردن قسمت بالا از گزینه پایین Add Rest of None of را انتخاب می کنیم.

آموزش استفاده از نرم افزار XPert

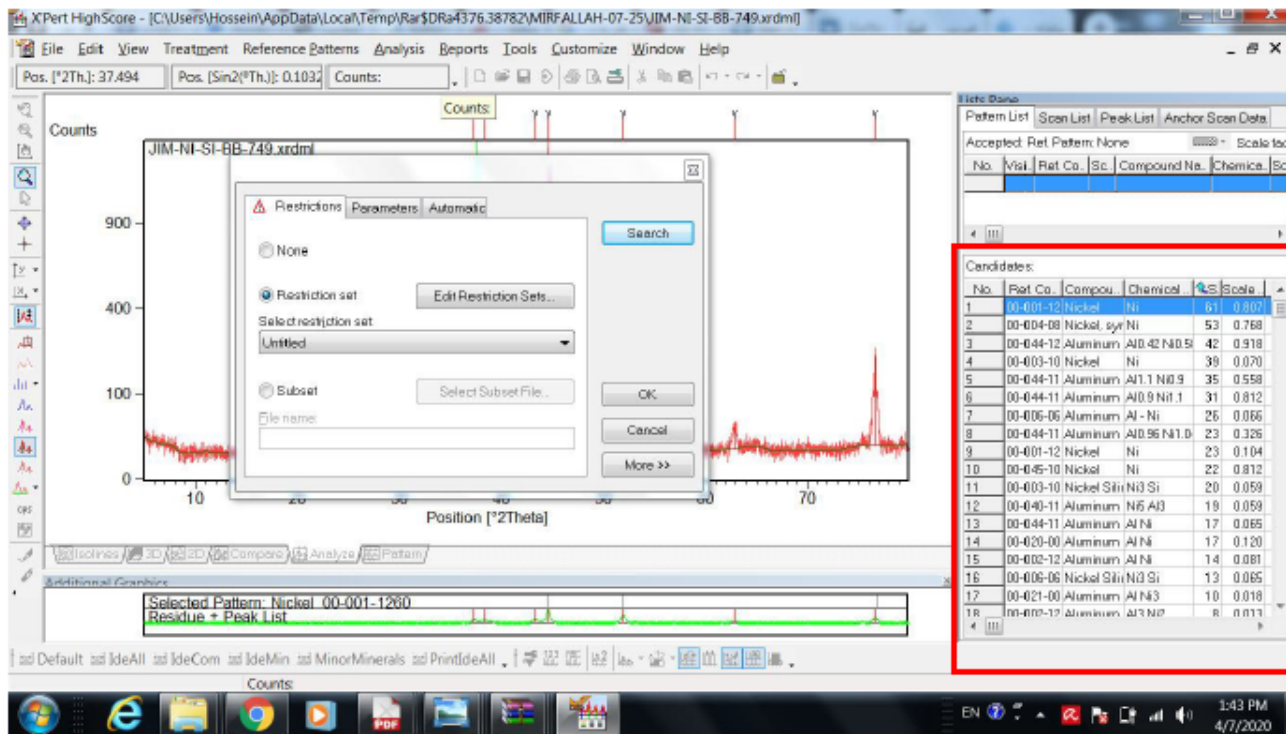


The image displays two screenshots of the XPert HighScore software interface. The top screenshot shows the main window with an XRD pattern and a 'Subfiles' dialog box open. The 'Subfiles' dialog has tabs for 'Subfiles', 'Chemistry', and 'Quality'. The 'Quality' tab is active, showing a list of material categories with checkboxes. The 'Restrictions' dialog box is also open, showing the 'Restrictions' tab with a 'Restriction set' dropdown menu set to 'Unfiltered'. The bottom screenshot shows the same software window with the 'Restrictions' dialog box open, showing the 'Parameters' tab. The 'Restriction set' is still 'Unfiltered', and there is a 'Search' button. The background shows the XRD pattern with peaks identified and a table of peak data.

No.	Pos. [2 θ]	Height [cts]	Spacing [Å]	FWHM [°]	Ref. Int.
1	39.2937	43.88	2.35109	0.4723	2
2	43.3018	123.32	2.03954	0.2362	8
3	44.6494	1496.86	2.02959	0.0984	100
4	51.9756	520.85	1.75941	0.1574	34
5	62.9096	26.10	1.47739	0.3936	1
6	76.6091	190.25	1.24274	0.1920	12

یکی دیگه از ایتهم های محدود سازی گزینه Subfiles می باشد که نوع فازها را با توجه به کارکرد ماده مورد نظر انتخاب می کنیم. مثلا محصولات خوردگی، سرامیک و ... البته بهتر است که همه گزینه ها را انتخاب کنیم تا تمامی فازهای احتمالی را پیدا کنیم و در نهایت پنجره را بسته و گزینه Search را کلیک می کنیم.

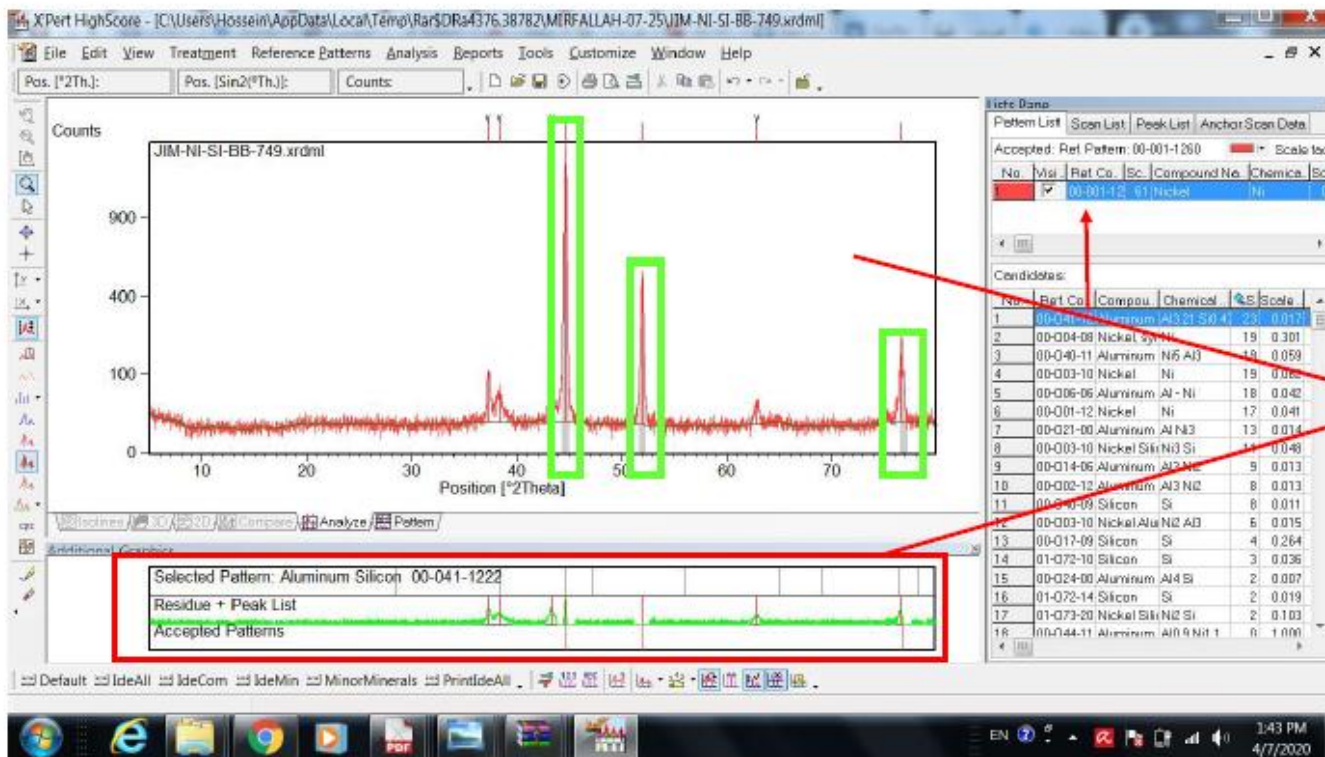
آموزش استفاده از نرم افزار XPert



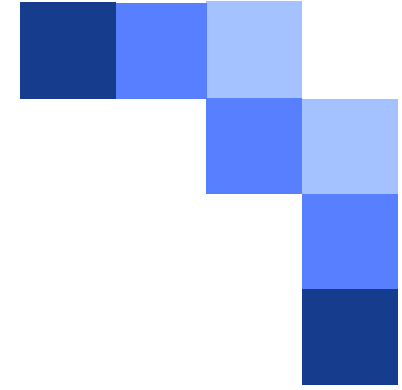
مشاهده می گردد که فازهای احتمالی که می تواند مربوط به پیکهای نمودار باشند در قسمت سمت راست پایین آورده می شود. ترتیب آنها بر اساس احتمال بیشتر به کمتری می باشد.



آموزش استفاده از نرم افزار XPert

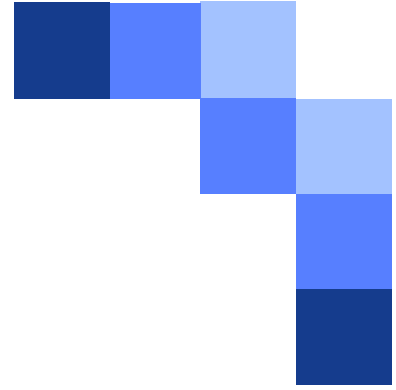


در ادامه با توجه به تاریخچه ماده فازهای احتمالی را از قسمت پایین انتخاب و در قسمت بالا درآگ می کنیم. برای مطمئن شدن انتخاب که انجام دادیم در نمودار آنالیز ایکس آر دی چک می کنیم که آیا پیکهای فاز انتخابی با پیکهای نمودار ما تطابق دارد یا خیر...



exercise

- 1-Find a paper for the study of application of **Xrd patern in polymers and polymer nanocomposites**, translate it.
- 2-Find Herman's Orientation Function and XRD relation.
- 3-Some other Practice send from telegram group.



The End



X-Ray interactions with an object

- ✚ X-Ray elastic scattering is the basis for crystallographic analysis WXRd and SAXS
- ✚ X-Ray inelastic scattering is the basis for analytical methods such as XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), XRF, AES (Auger Electron Spectroscopy) and EDAX (Energy Dispersive Analysis by x-ray)