

به کارگیری روشی نوین در اندازه گیری نانو ذرات با استفاده از رابطه شرر و پراش پرتو ایکس

احمد منشی^۱، ستیا سلطان عطار^۲

۱- دانشیار، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان

A-monshi@cc.iut.ac.ir

چکیده

شرر با به دست آوردن فرمول ($L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$) که در آن L اندازه دانه (نانومتر)، K ثابت، λ طول موج اشعه ایکس (نانومتر)، β عرض در نصف ارتفاع پیک (قله فاز) و θ زاویه پراش می باشد، توانست با استفاده از داده های به دست آمده از پراش پرتو ایکس اندازه کریستال های موجود در دانه های مواد را محاسبه کند. اما در این مقاله اثبات می گردد که رابطه شرر برای تمامی پیک های یک فاز اندازه کریستال دانه ثابتی را نمی دهد. تا کنون جهت گزارش اندازه کریستال های دانه که به اصطلاح عمومی اندازه دانه نامیده می شود، از میانگین اندازه های به دست آمده از چند پیک شاخص استفاده می شده است. در این تحقیق تلاش شده است تا روشی دقیق تر برای به دست آوردن اندازه دانه گزارش شود. بر طبق محاسبات صورت گرفته بر روی نانو هیدروکسی آپاتیت شناخته شده به دست آمده از استخوان گوسفند، نتیجه گرفته شد که می توان با استفاده از رسم نمودار $\ln\beta$ در مقابل $\ln(1/\cos\theta)$ به روش کمترین مربعات خطا و استفاده از عرض از مبدا این نمودار (بر اساس معادله شرر) اندازه دانه دقیق تری را گزارش کرد. عدد به دست آمده برای این نانو کریستال طبیعی برابر ۴۳ نانومتر و در محدوده مورد انتظار است. بر همین اساس محاسبات بر روی ۲ نمونه اسپینل در ۲ دمای ۱۱۵۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد انجام گرفته و نتیجه گردید که اندازه دانه اسپینل تشکیل شده در دمای پایین تر برابر ۲۱ نانومتر و در دمای بالاتر ۶۸ نانومتر است.

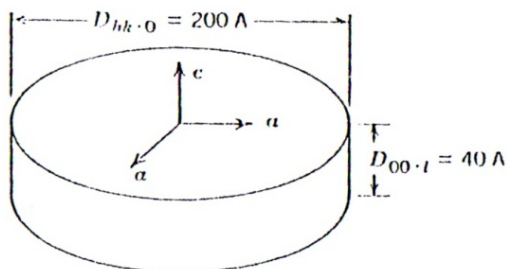
واژه های کلیدی:

نانوذرات، رابطه شرر، پراش پرتو ایکس.

۱- مقدمه

تحت این چنین شرایطی، پهنای β یک پیک پراش خالص می تواند تنها به اندازه دانه های کوچک اختصاص یابد و ارتباطات تئوریک مناسبی برای به معنا رساندن ابعاد دانه ای به کار برده شود.

طبیعت یا تاریخچه (شامل عملیات از پیش صورت گرفته) بسیاری قطعات مانع از حضور کرنش های شبکه ای یا سایر نواقص به مقادیر زیاد می گردد.



شکل (۲): شکل تقریبی کریستال هیدروکسید نیکل

نتیجه شده از اندازه‌گیری‌های پهنای خط.

$$\text{an} \frac{\text{Sin} \alpha}{\alpha} \quad (6)$$

α نصف اختلاف فاز بین اولین و آخرین بردارهای مجموعه می‌باشد. با ارجاع به مشکل کنونی، اختلاف فاز اولین و p امین صفحات عبارتست از:

$$\varphi = \frac{4\pi p \varepsilon d \text{Cos} \theta}{\lambda} \quad (7)$$

به وسیله فرمول (۶) دامنه موج بازتاب شده عبارتست از:

$$A = \frac{ap \text{Sin} \left[\frac{2\pi p \varepsilon d \text{Cos} \theta}{\lambda} \right]}{2\pi p \varepsilon d \text{Cos} \theta} \quad (8)$$

دامنه اشعه بازتاب شده زمانی ماکزیمم خواهد بود که $\varepsilon=0$ و اشعه‌های بازتاب شده از کلیه صفحات p در فاز:

$$A_0 = ap \quad (9)$$

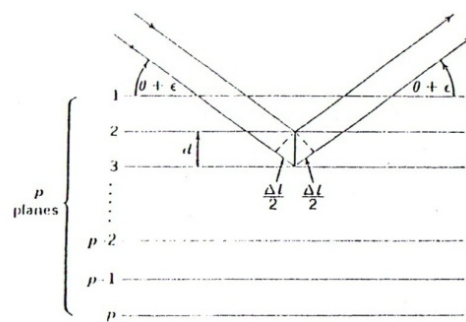
خواهند بود. می‌دانیم که شدت یک موج مغناطیسی متناسب با مربع اندازه دامنه متغیر است. در نصف ماکزیمم شدت می‌توان نوشت:

$$\frac{A^2}{A_0^2} = \frac{1}{2} = \frac{\text{Sin}^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right)}{\left(\frac{\varphi}{2} \right)^2} \quad (10)$$

با رسم $\frac{\left[\text{Sin}^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right) \right]}{\left(\frac{\varphi}{2} \right)^2}$ به‌عنوان تابعی از $\varphi/2$ ، معلوم می‌شود

که تساوی ۱۰ موقعی که $\varphi/2 = 1/4$ برابر است با:

$$\frac{2\pi p \varepsilon \frac{1}{2} d \text{Cos} \theta}{\lambda} = 1/40 \quad (11)$$



شکل (۱): معادله شرر با β در واحدهای ۲۰.

معادله شرر با β در واحدهای 2θ به فرم زیر داده شده‌است:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \text{Cos} \theta} \quad (1)$$

برآگ (Bragg) [۱] تنها با به‌کارگیری مفاهیم عمومی از پراش نوری، به معادله‌ی ساده شده‌ای از شرر دست یافت.

اگر مقیاس انعکاسی را به‌کار ببریم، دامنه‌ی اشعه پراش یافته بزرگ خواهد بود، هنگامی که اختلاف مسیر Δl بین اشعه‌های انعکاس یافته از صفحات متوالی برابر با ضریبی از طول موج باشد:

$$\Delta l = 2d \text{Sin} \theta = n\lambda \quad (2)$$

هنگامی که زاویه پراش از θ به اندازه‌ی مقادیر کوچک ε تغییر کند. اختلاف مسیر Δl می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$\Delta l = 2d \text{Sin}(\theta + \varepsilon) = 2d [\text{Sin} \theta \text{Cos} \varepsilon + \text{Cos} \theta \text{Sin} \varepsilon] = n\lambda \text{Cos} \varepsilon + \text{Sin} \varepsilon (2d \text{Cos} \theta) \quad (3)$$

از آنجا که پایداری دامنه تفرق تنها برای مقادیر کوچکی از ε صادق است، بنابراین Δl با دقت خوبی می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$\Delta l = n\lambda + 2\varepsilon d \text{Cos} \theta \quad (4)$$

اختلاف فاز متناظر عبارتست از:

$$\frac{2\pi}{\lambda} \Delta l = 2\pi m + \frac{4\pi}{\lambda} \varepsilon d \text{Cos} \theta = \frac{4\pi d \text{Cos} \theta}{\lambda} \quad (5)$$

با استفاده از یک اصل شناخته شده نوری: اگر بردارهای مساوی n از دامنه a در فاز بوسیله رندهای یکنواخت متوالی تفاوت داشته باشند، دامنه نتیجه شده عبارتست از:

جدول (۱): پهنای نسی و مطلق در نصف ماکزیمیم شدت سه پروفایل پراش خالص و نسبت های میان این پهنای قابل مشاهده با تئوری ها برای کریستال های با شکل های مختلف.

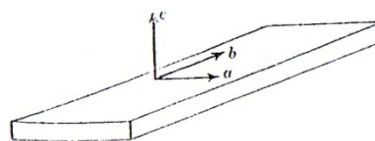
	Tetra-hedron	Octa-hedron	Dodeca-hedron	Sphere	Cube
$\frac{R_{200/220}(obs)}{R_{200/220}(calc)}$	0.820	1.220	1.170	1.155	1.090
$\frac{R_{222/200}(obs)}{R_{222/200}(calc)}$	1.050	0.790	0.870	0.905	0.940
$\frac{R_{222/220}(obs)}{R_{222/220}(calc)}$	0.855	0.965	1.005	1.050	1.020

و Wilson مستقیماً منجر به یک فرمول مشخص برابر با معادله شرر گردیده با این فرض که ثابت K برابر ۱ است.

کریستال های با اشکال غیر مشابه مشخص:

اگر تخریب شبکه ای وجود نداشته باشد، معادله شرر با L مشخص L_{hkl} ، متوسط یک بعد دانه ای در جهت عمود بر صفحات بازتاب دارای یک مقدار خاص است و با در نظر گرفتن یک الگوی پودری X-Ray که شامل خطوطی است که در پهنای به صورت تابعی از شاخصه hkl با یکدیگر متفاوت هستند. این خطوط در وضوح و تیزی نیز بسیار متفاوت می باشند و بررسی های دقیق تر نشان داده که خطوط از نوع 001 بسیار پهن هستند در حالی که خطوط با معرفه 1 برابر صفر، تیزتر می باشند. خطوط با اندیس های دو گانه تمایل به تیزی متوسط (وضوح متوسط) و خطوط با مقادیر نسبتاً بزرگی از 1 بیشتر نفوذی و آنهایی با مقادیر نسبتاً زیادی از h یا k یا هر دو تیزترند.

اندازه گیری های تفرق سنج اشعه X از نصف ماکزیمیم عرض ها به ابعاد L_{hkl} برابر $40^\circ A$ از خط 002 و حدود $200^\circ A$ از خطوط نوع hk0 است. این نتایج نشان دهنده مبنای شکل دانه ای به صورت صفحه ای است، با ابعاد بزرگی در صفحه مبنای ab و مقدار کوچکی در بعد c. این موضوع در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل (۳): دانه های مفتولی شکل که در آنها a, b, c به ترتیب بلندترین، متوسط و کوتاهترین ابعاد.

و پهنای پیک در نصف ماکزیمیم شدت بازتاب از رابطه ی زیر به دست می آید:

$$\beta_{hkl} = 4\varepsilon \frac{1}{2} = \frac{4 \times 1 / 4\lambda}{2\pi d \cos\theta} = \frac{0 / 89\lambda}{L_{hkl} \cos\theta} \quad (12)$$

که همان رابطه شرر می باشد با $K=0/89$.

معادله اصلی شرر [۲]، بر مبنای فرضیات پروفایل های خطی Gaussian و کریستال های مکعبی کوچک با اندازه های یکسان بوده در جایی که k در معادله ی (۱۲) برابر با ۰/۹۴ است به جای آنکه برابر با ۰/۸۹ باشد. مقدار β در هر دو مثال برابر با $\beta_{1/2}$ (پهنای در نصف ماکزیمیم ارتفاع) است.

Wilson و Stokes با به کارگیری پهنای کامل β ، یک رفتار بسیار کلی تر از گستره ی اندازه دانه که مستقل از توزیع شکل دانه ای و تقارن است را سازمان دهی کردند. معادله آنها منجر به یک بعد کریستالی مؤثر L_{hkl} شد که برابر با مقدار متوسط بعد کریستالی T عمود بر صفحات انعکاسی hkl می باشد:

$$\beta_1(2\theta) = \frac{\lambda}{L_{hkl} \cos\theta} \quad (13)$$

L_{hkl} ممکن است به صورت زیر مشخص شود:

$$L_{hkl} = \frac{1}{v} \int T dv \quad (14)$$

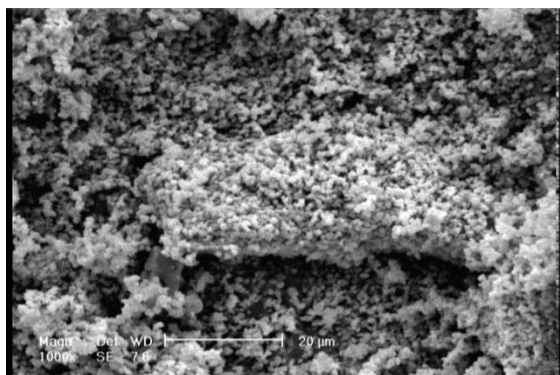
علاوه بر این، اگر A سطح مقطعی از کریستال موازی با صفحات انعکاس یافته باشد:

$$V = A \langle T \rangle \quad (15)$$

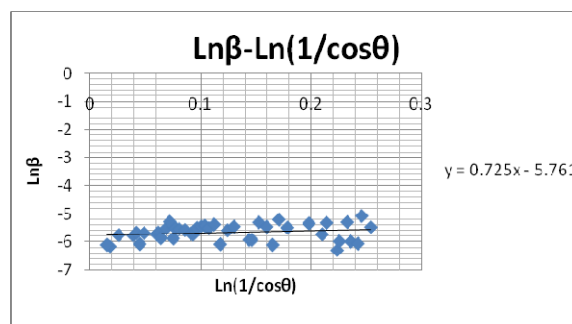
L_{hkl} می تواند به صورت روبرو بیان شود:

$$L_{hkl} = \frac{\langle T^2 \rangle}{\langle T \rangle} \quad (16)$$

باید توجه داشت که مفهوم بعد دانه ای ارائه شده بوسیله Stokes



شکل (۵): تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) ذرات هیدروکسی آپاتیت استخوان حرارت دیده گوسفند.



شکل (۴): هیدروکسی آپاتیت.

برای آشکار کردن امکان استنباط کردن شکل کریستال از وابستگی پهنای خطوط به اندیس‌های بازتاب، بعضی از آزمایشات Berry [۳] بر روی پودر MgO به‌طور واضح تشریح می‌گردد. معادله اندازه برای دو خط پراش $h_1k_1l_1$ و $h_2k_2l_2$ تولید شده توسط یک نمونه می‌تواند به‌صورت زیر نوشته شود:

$$L = \frac{k_1 \lambda}{\beta(h_1k_1l_1) \cos \theta} \quad (17)$$

$$L = \frac{k_2 \lambda}{\beta(h_2k_2l_2) \cos \theta_2} \quad (18)$$

بنابراین نسبت R میان پهنای دو خط برابر است با:

$$R = \frac{\beta(h_1k_1l_1)}{\beta(h_2k_2l_2)} = \frac{K_1 \cos \theta_2}{K_2 \cos \theta_1} \quad (19)$$

با مقایسه نسبت‌های تجربی مشاهده شده

$\beta(h_1k_1l_1) / \beta(h_2k_2l_2)$ با تئوری محاسبه شده از سمت راست

معادله (۱۹) با وارد کردن K مناسب مطابق با اشکال کریستالی، بایستی امکان‌پذیر باشد که بتوان بهترین شکل را براساس کیفیت تطابق مشاهده شده انتخاب کرد [۴]. پهنای نسبی و مطلق در

نصف ماکزیمم شدت سه پروفایل پراش خالص به‌صورت زیر

به‌دست آمده است: نسبت‌های میان پهنای قابل مشاهده با

$$\beta_{200} = 127 \text{radian}, \quad \beta_{200}/\beta_{220} = 0/993$$

$$\beta_{220} = 128 \text{radian}$$

$$\beta_{222} = 159 \text{radian}, \quad \beta_{222}/\beta_{220} = 1/236$$

تئوری‌ها برای کریستال‌های یا شکل‌های مختلف در جدول (۱)

داده شده است.

تیزی (وضوح) تقریباً برابر تمامی خطوط $hk0$ اجازه هیچ گونه نتیجه‌گیری در مورد شکل اصلی صفحات را نمی‌دهد و این بوسیله‌ی یک پروفایل دایره‌ای در شکل (۲) مشخص شده است: در واقع هرگونه صفحه چندضلعی منظم یا غیرمنظم تقریباً به شکل دایره‌ای یا مخلوطی از چندضلعی‌ها با اشکال مختلف منجر به همان اثرات تفرق، عمدتاً، خطوط تقریباً تیز $hk0$ تا جایی که ابعاد صفحه ab به اندازه کافی بزرگ باشند، می‌شوند.

دانه‌های سوزنی شکل با محور سوزنی منطبق بر b انکسارات پهن $h0l$ و تیزی $0k0$ را نشان می‌دهند، در جایی که خطوط hkl طبق اندازه‌های نسبی از شاخصه‌ها، در پهنای متوسط می‌باشند. دانه‌های مفتولی شکل که در آنها a ، b و c به ترتیب، بلندترین، متوسط و کوتاه‌ترین ابعاد هستند مطابق شکل (۳)، بازتاب‌های پهن $00l$ ، متوسط $h00$ و خطوط $0k0$ با ماکزیمم تیزی را به‌وجود می‌آورند.

به‌طور مجدد و با اطمینان از پیش فرض شده است که ابعاد در محدوده گستره خط هستند. همانطور که برای حالت صفحه‌ای اندازه‌گیری‌های عرض خطوط با اندیس‌های متفاوت می‌تواند اندازه‌های اصلی دانه‌های سوزنی شکل یا صفحه‌ای شکل را با محدودیت‌هایی نشان دهد، هنگامی که دانه‌ها از نوع چندضلعی‌های منظم مانند مکعب یا تتراهدرال یا اکتاهدرال باشند، گاهی اوقات اندازه‌گیری شکلی خاص با آنالیز شدیدتری از اثرات تفرق امکان‌پذیر است.

شکل کریستال - پودر اکسید منیزیم:

جدول (۲): پیک‌های شاخص اسپینل ۱۱۵۰.

β (رادیان)	شدت پیک	پهنای پیک	2 θ زاویه
0/0069 46	12/7	0/24	44/9
0/0098 09	11/1	0/28	59/52
0/0076 45	21/5	0/32	65/265

روش انجام آزمایشات

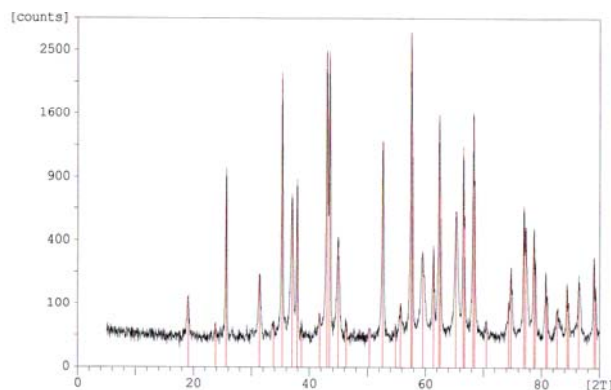
از آنجا که هدف در این مقاله به دست آوردن روش دقیق تر و صحیح تر برای گزارش اندازه دانه با استفاده از معادله شرر می باشد، ابتدا به انجام محاسبات آزمایشی بر روی نمونه استخوان گوسفند می پردازیم. سپس به گزارش اندازه دانه اسپینل با استفاده از روش به دست آمده خواهیم پرداخت.

محاسبات بر روی هیدروکسی آپاتیت به دست آمده از استخوان گوسفند:

در این قسمت با استفاده از نتایج پراش پرتو X نمونه هیدروکسی آپاتیت به دست آمده از حرارت دادن استخوان گوسفند، به انجام یک سری محاسبات آزمایشی می پردازیم.

ابتدا با استفاده از فرمول شرر $L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ اندازه دانه را با استفاده از تک تک θ ها و β (پهنای پیک در نصف ماکزیم ارتفاع) مخصوص به آن θ به دست آوردیم. β با استفاده از نرم افزار XRD به دست آمد. با فرض اینکه ماده به دست آمده (هیدروکسی آپاتیت) دارای اندازه دانه واحدی می باشد، این پراکندگی اندازه دانه را نمی توان پذیرفت. بنابراین به دنبال روشی بودیم که اندازه دانه های نزدیک تری به یکدیگر را به دست آوریم. با توجه به فرمول شرر دو پارامتر متغیر در این فرمول θ و β می باشند. بنابراین برای داشتن اندازه دانه واحد باید رابطه ای میان β و $\cos\theta$ داشته باشیم. از طرف دیگر L/d باید با زیاد شدن θ زیادتر گردد که در ادامه دلیل آن ذکر خواهد شد.

اگر فرض کنیم که m صفحه داشته باشیم رابطه براگ برای صفحات $0, 1, \dots$ عبارتست از:



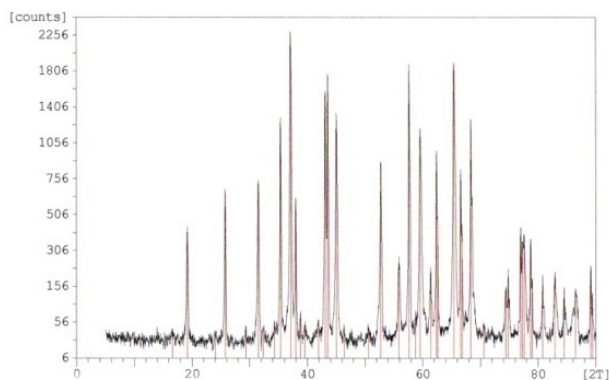
شکل (۶): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ۱۱۵۰.

۲- روش تحقیق

در این بخش ابتدا به بررسی مواد اولیه مورد مصرف پرداخته و سپس تجهیزات مورد استفاده معرفی و مراحل انجام آزمایشات ارائه می گردد. سپس به بررسی مراحل انجام محاسبات بر روی نتایج به دست آمده از هیدروکسی آپاتیت تهیه شده از استخوان گوسفند که تا دمای 900°C حرارت داده شده بود، برای به دست آوردن روش صحیح تر و دقیق تری برای گزارش اندازه دانه می پردازیم و با استفاده از روش جدید به دست آمده اندازه دانه اسپینل را گزارش می کنیم. مواد اولیه مصرفی شامل هیدروکسی آپاتیت به دست آمده از استخوان گوسفند می باشد و نیز آلومین راکتیو و منیزیت کلسینه که برای تولید اسپینل [۵] به کار رفت.

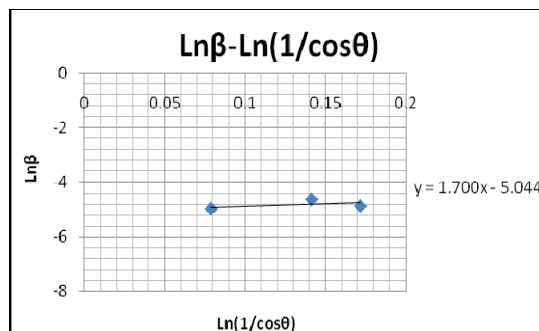
تجهیزات مورد استفاده عبارتند از: قالب فلزی مکعبی با ابعاد $50 \times 50 \times 50$ mm، میز ارتعاش، خشک کن و یک کوره با المان سیلیکون کاربید با قابلیت حرارت دادن نمونه ها حداکثر تا 1450 درجه سانتی گراد.

به منظور شناسایی فازهای ایجاد شده در هر ترکیب و دما، در مراحل مختلف نمونه های مورد نظر با مش 325 (45μ)، آسیاب شده و آزمایش پراش پرتو ایکس، با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس شرکت Philips مدل MPD- XPERT تحت ولتاژ 40 KV و جریان 30 mA انجام شد. در کلیه این آزمایشات زمان نگهداری در هر گام $1/5$ ثانیه، اندازه گام ها $0/5$ درجه و محدوده پراش $5-105$ درجه انتخاب شد.



شکل (۸): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه 1400°C .

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (19)$$



شکل (۷): اسپینل 1150° درجه سانتی گراد

از روابط (۲۷) و (۲۸) داریم:

$$\lambda/2 = m/2(2d_{hkl}) \cos \theta \delta \theta \quad (29)$$

اگر ضخامت دانه را L در نظر بگیریم خواهیم داشت:

$$L = md_{hkl} \quad (30)$$

با استفاده از رابطه (۲۹) خواهیم داشت:

$$\lambda = 2md_{hkl} \cos \theta \delta \theta \rightarrow \lambda = 2L \cos \theta \delta \theta$$

$$\Rightarrow 2\delta \theta = \frac{\lambda}{L \cos \theta} \quad (31)$$

$$2\delta \theta \approx \beta = \frac{\lambda}{L \cos \theta} = \frac{\lambda \sec \theta}{L} \quad (32)$$

اکنون با استفاده از یک پارامتر ثابت K ، اندازه دانه را به دست می آوریم:

$$L = md_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \uparrow \cos \theta \downarrow} = \frac{Const}{\beta \uparrow \cos \theta \downarrow} \quad (33)$$

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \Rightarrow \ln \beta = \ln \frac{K\lambda}{L} + \ln \frac{1}{\cos \theta} \quad (34)$$

حال می توان با رسم $\ln \beta$ بر حسب $\ln \frac{1}{\cos \theta}$ و به دست آوردن خطی با شیب تئوری ۱ و استفاده از عرض از مبدأ خط به دست آمده که برابر با $\ln \frac{K\lambda}{L}$ می باشد و با داشتن $K=0.89$ و $\lambda=1/54.05 \text{ \AA}$ یعنی اندازه دانه را به دست آورد، که این روش بسیار بهتر و دقیق تر از روش میانگین گرفتن بین اندازه دانه های مختلف به دست آمده می باشد.

نمودار رسم شده مطابق نمودار (۲) می باشد که در رسم این نمودار از تعدادی از نقاط پرت صرف نظر شده است تا بتوان

اگر برای صفحات $0, 2, \dots$ در نظر گرفته شود می توان نوشت:

$$2\lambda = 2(2d_{hkl}) \sin \theta \quad (20)$$

$$2\lambda = 4d_{hkl} \sin \theta$$

حال برای صفحه $m/2$ اگر در نظر بگیریم با دانستن این موضوع که $m/2$ نظیر ۲ برای صفحه دوم است، خواهیم داشت:

$$(m/2)\lambda = 2(m/2)d_{hkl} \sin \theta \quad (21)$$

اگر زاویه θ به اندازه مقدار کوچک $\delta \theta$ کوچکتر یا بزرگتر شود اختلاف مسیر طول موج به اندازه ε خواهد بود:

$$\lambda + \varepsilon = 2d_{hkl} \sin (\theta + \delta \theta) \quad (22) \text{ صفحه } 0:$$

و خواهیم داشت:

$$(m/2)\lambda + \lambda/2 = m/2(2d_{hkl}) \sin (\theta + \delta \theta) \quad (23)$$

یعنی در صفحه $m/2$ اختلاف مسیر به $\lambda/2$ می رسد و در نتیجه با صفحه ۰ نقش تخریبی خواهد داشت. صفحه ۱ نیز با صفحه $(m/2)+1$ نقش تخریبی مشابهی دارند و به همین ترتیب صفحه ۰ با $m/2$ و ۱ با $(m/2)+1$ و غیره خنثی می شوند.

می توان نوشت: (۲۴)

$$m/2(\lambda) + \lambda/2 = m/2(2d_{hkl}) [\sin \theta \cos \delta \theta + \cos \theta \sin \delta \theta]$$

می دانیم:

$$\cos \delta \theta \approx \cos 0 = 1 \quad (25)$$

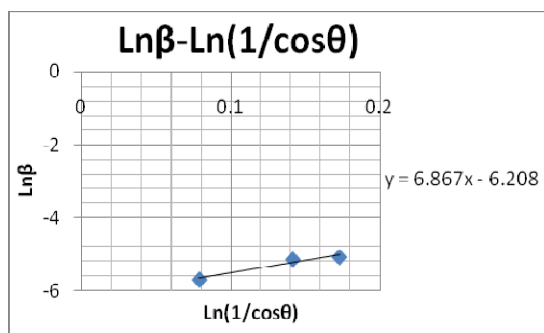
$$\sin \delta \theta \approx \delta \theta \quad (26)$$

با قرار دادن این دو رابطه در رابطه بالا خواهیم داشت:

$$m/2(\lambda) + \lambda/2 = m/2(2d_{hkl}) [\sin \theta + \cos \theta \delta \theta] \quad (27)$$

با استفاده از رابطه (۲۱) داریم:

$$m/2(\lambda) = m/2(2d_{hkl}) \sin \theta \quad (28)$$



شکل (۹): اسپینل ۱۴۰۰°C.

$$\Rightarrow m = \frac{2K \sin \theta}{\beta \sin(90 - \theta)} = \frac{2K}{\beta} \tan \theta$$

با زیاد شدن θ مقدار $\tan \theta$ زیاد شده و m بیشتر می گردد و برای عمق خاصی از قطعه صفحات بیشتری تحت نفوذ پرتو قرار می گیرد.

در مورد β نیز روابطی وجود دارد. شرر اعتقاد دارد که β مورد استفاده در این روابط بایستی اختلاف میان β مشاهده شده و β دستگاه باشد یعنی:

Scherrer: $\beta = \beta_{\text{observed}} - \beta_{\text{instrument}}$

Warren: $\beta^2 = \beta_{\text{observed}}^2 = \beta_{\text{instrument}}^2$

برای به دست آوردن $\beta_{\text{instrument}}$ یکبار برای یک قطعه ای که ذرات درشت غیرنانو دارد آزمایش را انجام می دهیم و $\beta_{\text{instrument}}$ را برای لهای مختلف اندازه گیری می کنیم و سپس طبق یکی از دو رابطه بالا برای ذرات نانو آزمایش تکرار و β_{hkl} تصحیح شده به دست می آید (برحسب رادیان). آنگاه:

$$m_{hkl} = \frac{2(0/89)}{\beta_{hkl}} \tan \theta_{hkl}$$

سپس اندازه دانه نانو به صورت زیر برای هر پیک (قله فاز) قابل اندازه گیری است:

$$L = m_{hkl} \cdot d_{hkl}$$

اثباتی برای وجود خطای سیستماتیک در رابطه شرر

$$\lambda = 1/54 \text{ \AA}$$

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0/89(2d_{hkl} \sin \theta)}{\beta \cos \theta}$$

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} = \frac{0/89(2d_{hkl} \sin \theta)}{L \cos \theta} = \frac{1/78 d_{hkl}}{L} \tan \theta$$

جدول (۳): پیک های شاخص اسپینل ۱۴۰۰°C.

β (رادیان)	شدت پیک	پهنای پیک	2θ زاویه
0/003368	57/4	0/28	45/045
0/005829	51/8	0/32	59/585
0/006213	83/1	0/4	65/455

نزدیکترین شیب به ۱ را داشت. معادله ی به دست آمده نیز

به صورت زیر می باشد:

$$\text{if: } \left. \begin{matrix} K = 0/89 \\ \lambda = 0/15405(\text{nm}) \end{matrix} \right\} \Rightarrow L = 43/6 \text{ (nm)} \quad (35)$$

بنابراین اندازه دانه به دست آمده برابر ۴۳/۶ نانومتر خواهد بود. این عدد با مشاهدات ذرات زیر میکروسکوپ الکترونی روبشی مطابقت خوبی دارد.

حال اگر فرض کنیم که دو حالت داشته باشیم:

d_1 بزرگ و کوچک $\theta_1 (10^\circ)$: حالت اول

$$\sin \theta_1 = \frac{x_1}{d_1} \quad (x_1 = \text{مسیر اختلاف})$$

$$\Rightarrow x_1 = d_1 \sin \theta_1$$

$$\lambda = 2d \sin \theta = 2d_1 \sin 10^\circ = 1/54$$

$$\Rightarrow d_1 = 4/43 \Rightarrow x_1 = 4/43 \times \sin 10 = 0/7692$$

d_2 کوچک و بزرگ $\theta_2 (80^\circ)$: حالت دوم

$$\sin \theta_2 = \frac{x_2}{d_2} \Rightarrow x_2 = d_2 \sin \theta_2$$

$$\lambda = 2d \sin \theta = 2d_2 \sin 80^\circ = 1/54$$

$$\Rightarrow d_2 = 0/78 \Rightarrow x_2 = 0/78 \times \sin 80 = 0/7681$$

چون x_1 بزرگ تر از x_2 است اختلاف با مقادیر m بیشتری برابر $\lambda/2$ خواهد شد.

$$\frac{d_2 - d_1}{d_1} = \frac{0/78 - 4/43}{4/43} \times 100 = -82/35\%$$

$$\frac{\sin \theta_2 - \sin \theta_1}{\sin \theta_1} = \frac{\sin 80^\circ - \sin 10^\circ}{\sin 10^\circ} \times 100 = 467/13\%$$

$$\frac{\cos \theta_2 - \cos \theta_1}{\cos \theta_1} = \frac{\cos 80^\circ - \cos 10^\circ}{\cos 10^\circ} \times 100 = -82/35\%$$

$$L = m d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{K\lambda}{\beta \sin(90 - \theta)} = \frac{K(2d_{hkl} \sin \theta)}{\beta \sin(90 - \theta)}$$

اسپینل پرداخته شد.

ابتدا با استفاده از نرم افزار دستگاه XRD، β (پهنای پیک در نصف ماکزیمم ارتفاع) به دست آمد. اکنون با داشتن رابطه شرر $L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ و مطابق با محاسبات انجام شده در بخش (۲) براساس فرمول به دست آمده زیر:

$$\ln \beta = \ln \frac{k\lambda}{L} + \ln \left(\frac{1}{\cos\theta} \right)$$

می توان اندازه دانه یعنی L را محاسبه کرد.

سه پیک مشخص شده در جدول (۲) به ترتیب پیک های 80° ، 80° و 100° اسپینل می باشند، یعنی جزء پیک های شاخص و اصلی اسپینل هستند. بنابراین کمترین خطا را در محاسبات ایجاد می کنند. در اینجا از استفاده از پیک های دیگر اسپینل در زوایای دیگر خودداری می کنیم زیرا سایر پیک ها در اثر تداخل با پیک های آلومین و منیزیت خطاهای زیادی را در نتایج ما ایجاد می کنند. در صورتی که این سه پیک تنها مختص اسپینل می باشند و نتیجه دقیق تری را به ما می دهند.

حال با استفاده از فرمول ذکر شده، نمودار $\ln \beta$ بر حسب $\ln \left(\frac{1}{\cos\theta} \right)$ را رسم می توان نمود (شکل (۷)).

با استفاده از فرمول به دست آمده با روش کمترین مربعات خطا از شکل (۷) داریم:

$$\ln \beta = 1/7 \ln \left(\frac{1}{\cos\theta} \right) - 5/044$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K\lambda}{L} = -5/044 \Rightarrow \frac{K\lambda}{L} = 0/0064$$

$$\left. \begin{array}{l} K = 0/89 \\ \lambda = 0/15405 \text{ nm} \end{array} \right\} \Rightarrow L = 21/42 \text{ nm}$$

در نتیجه اندازه دانه اسپینل در دمای 1150°C را می توان 21 نانومتر گزارش کرد.

اسپینل 1400°C :

ترکیب منیزیت کلسینه - آلومین راکتیو:

شکل (۴) الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب را برای نمونهی حرارت داده شده در دمای 1400°C به مدت 2 ساعت نشان می دهد،

با فرض اینکه L عدد ثابتی باشد:

حالت اول:

$$\theta_1: 5^\circ 2\theta_1 = 10^\circ$$

$$\lambda = 2d_1 \sin\theta_1 \Rightarrow 1/54 = 2d_1 \sin\theta_1$$

$$\Rightarrow d_1 = 8/83 \rightarrow$$

بزرگترین d احتمالی در کریستال

$$\beta_1 = \frac{(1/78)(8/83)}{L} \tan 5^\circ = \frac{1/375}{L}$$

$$2\theta_2 = 170^\circ \theta_2: 85^\circ:$$

حالت دوم:

$$\lambda = 2d_2 \sin\theta_2 \Rightarrow 1/54 = 2d_2 \sin\theta_2$$

$$\Rightarrow d_2 = 0/77 \rightarrow$$

کوچکترین d احتمالی در کریستال

$$\beta_2 = \frac{(1/78)(0/77)}{L} \tan 85^\circ = \frac{15/726}{L}$$

اگر قرار باشد اندازه نانوکریستال ثابتی را مورد ارزیابی قرار دهیم، نسبت پهنای در نصف ارتفاع آخرین پیک به اولین پیک خواهد بود:

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{15/726}{1/375} = 11/4$$

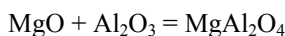
که عملاً غیرممکن است بنابراین اندازه دانه های متفاوتی به دست می آید. مثلاً اگر روی چارت پیک اول $\beta_1 = 1 \text{ mm}$ باشد پیک آخر $\beta_2 = 11 \text{ mm}$ خواهد بود، یعنی بیشتر از 1 cm می گردد که غیرقابل قبول است [۶].

۳- نتایج و بحث

اسپینل 1150°C :

ترکیب منیزیت کلسینه - آلومین راکتیو:

این مواد بر طبق استوکیومتری واکنش تشکیل اسپینل آلومینات منیزیم (واکنش زیر) با هم ترکیب شدند.



شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب را در نمونه حرارت داده شده در دمای 1150°C به مدت 2 ساعت نشان می دهد. فازهای موجود در آن اکسید آلومینیوم، اکسید منیزیم و فاز اسپینل می باشد.

محاسبه اندازه دانه فاز اسپینل 1150°C :

در این قسمت مطابق با روش تحقیق انجام شده بر روی نمونه هیدروکسی آپاتیت در بخش (۲) به محاسبه اندازه دانه فاز

برسیم، این جوانه‌ها رشد کرده و در نتیجه اندازه دانه بزرگتری داریم.

۴- نتیجه گیری

۱- در این تحقیق وجود خطای سیستماتیک در روش شرر اثبات گردید. بدین ترتیب که طبق فرمول شرر اگر پهنای پیک اول در نصف ارتفاع حدود ۱mm و در زمینه حدود ۲mm باشد، پهنای پیک آخر می بایست بیش از ۱cm در نصف ارتفاع و بیش از ۲cm در قاعده باشد تا نتایج مشابهی به دست دهد، که عملاً غیر قابل قبول است و چنین حالتی هرگز برای یک فاز بخصوص دیده نشده است.

۲- طبق بررسی‌های مطالعاتی و آزمایشات انجام شده در این تحقیق برای گزارش اندازه دانه دقیق‌تر و صحیح‌تر ذرات نانومتری، به جای استفاده از روش قدیمی میانگین گرفتن بین اندازه دانه‌های به دست آمده از چند پیک مختلف با استفاده از رابطه شرر، از رسم نمودار $\ln\beta - \ln(1/\cos\theta)$ با روش کمترین مربعات خطا و استفاده از عرض از مبدأ این نمودار برای به دست آوردن اندازه دانه L بهره گیری می کنیم. این روش نوین برای دست‌یابی به اعداد صحیح اندازه نانوذرات امید بخش می باشد. به کارگیری بخش عمده‌ای از الگوی اشعه ایکس و ایجاد کمترین پراش مربعات خطا راهگشای دست‌یابی به نتایج دقیق‌تر می باشد.

۳- اندازه دانه پودر نانوذرات هیدروکسی آپاتیت طبیعی به دست آمده از حرارت دادن تا 900°C استخوان گوسفند طبق این روش ۲۱ نانومتر به دست آمد که با مشاهدات میکروسکوپ الکترونی و تحقیقات بیومواد در مورد استخوان طبیعی مطابقت خوبی دارد.

۴- اندازه دانه اسپینل به دست آمده در دمای 1150°C درجه سانتیگراد، ۲۱ نانومتر، همانطور که انتظار می‌رفت از اندازه دانه اسپینل به دست آمده در دمای 1400°C درجه سانتیگراد، ۶۸

که مطابق با بررسی‌های انجام شده فازهای موجود در آن اکسید آلومینیوم، اکسید منیزیم و فاز اسپینل می باشد:

محاسبه اندازه دانه فاز اسپینل 1400°C :

ابتدا با استفاده از نرم افزار دستگاه XRD، β (پهنای پیک در نصف ماکزیمم ارتفاع) به دست آمد.

پیک‌های شاخص اسپینل 1400°C عبارتند از:

سه پیک مشخص شده در جدول (۳) به ترتیب پیک‌های 80 ، 80 و 100 اسپینل می باشند، یعنی سه پیک اصلی اسپینل هستند. حال مطابق بخش (۳) برای به دست آوردن اندازه دانه اسپینل، نمودار $\ln\beta$ برحسب $\ln\frac{1}{\cos\theta}$ را با روش کمترین مربعات خطا رسم می کنیم. (شکل (۹))

اکنون با استفاده از معادله به دست آمده از نمودار و رابطه شرر داریم:

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

$$\ln\beta = 6/867 \ln\frac{1}{\cos\theta} - 6/208 \left(\ln\beta = \ln\frac{1}{\cos\theta} + \ln\frac{K\lambda}{L} \right)$$

$$\Rightarrow \ln\frac{K\lambda}{L} = -6.208 \Rightarrow \frac{K\lambda}{L} = 0.00201$$

$$\left. \begin{array}{l} K = 0/89 \\ \lambda = 0/15405\text{nm} \end{array} \right\} \Rightarrow L = 68/21 \text{ nm}$$

بنابراین اندازه دانه فاز اسپینل به دست آمده در دمای 1400°C برابر با 68 nm می باشد.

بررسی تاثیر دما بر اندازه دانه اسپینل:

همانطور که انتظار می‌رفت، مشاهده شد که اندازه دانه اسپینل در دمای 1150°C درجه سانتیگراد از 1400°C درجه سانتیگراد کوچکتر می باشد. زیرا دمای 1150°C به دمای پایینی تشکیل اسپینل نزدیک می باشد و در این ناحیه دمایی تنها مراحل اولیه جوانه زنی اسپینل صورت می گیرد. وقتی عملیات را در این دما متوقف کنیم، تنها دانه‌های کوچک اسپینل (جوانه‌های اولیه) که بدلیل پایین بودن دما اجازه رشد و بزرگتر شدن را نداشته‌اند وجود خواهند داشت. در صورتی که در آزمایش دوم که دما را بالاتر

نانومتر، کوچکتر است. این نشان می‌دهد که اگر در دمای پایین‌تر (دمای شروع تشکیل اسپینل) مخلوط آلومین راکتیو و منیزیت کلسینه را پخت دهیم، به اسپینل ریزدانه‌تری دست خواهیم یافت.

۵- مراجع

- [1] Bragg, W.I., "The Crystalline State", A General Survey, G.Bell, London, Vol.1, P.189, 1949.
- [2] Barrett, C.S. and Massalski, T.B., "Structure of Metals", 3rded, McCraw-Hill, New York, PP.251-254, 1966.
- [3] Berry, C.R., "Phys.Rev", Vol. 72, P.942, 1947.
- [4] Stokes, A.R., "Proc.Phys.Soc".(London),A., Vol.61, No.382, 1948.
- [۵] منشی، احمد، سرامیک‌ها و مواد نسوز، انتشارات جهاد دانشگاهی صنعتی اصفهان، ۱۳۶۵.
- [۶] سلطان‌عطار، ستیا، "تعیین اندازه دانه نانو اسپینل درجا به دست آمده از ترکیب آلومین راکتیو و منیزیت کلسینه"، پروژه کارشناسی متالورژی استخراجی زیر نظر دکتر احمد منشی، دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۷.