

X-Ray Profile Refinement of La_2CuO_4

Aghdaei, S. R.

Iran University of Science & Technology, Tehran, Iran

Key Words : *Rietveld method, structure refinement, crystal structure*

Abstract : The Rietveld method of structure refinement from powder diffraction patterns is widely used with neutron data and increasingly so with x-ray data. In this paper the Rietveld method has been explained. As an example the crystal structure of La_2CuO_4 at room temperature has been refined using x-ray powder diffraction data. The crystal structure is orthorombic with $a = 5.3548(4)\text{\AA}$, $b = 5.4006(3)\text{\AA}$, $c = 13.1529(9)\text{\AA}$, and space group C_{mca} . A sample of La_2CuO_4 has been oxidized to $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ and its magnetic susceptibility as a function of temperature has been studied. The new material is superconductor with $T_c \cong 30\text{K}$. Further investigation is in progress to determine the value of δ and the position of the extra oxygen atoms in the cell.

پژوهشی

تعیین ساختار La_2CuO_4 به روش ریتولد

سید روح .. عقدایی
دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده: در این مقاله پس از شرح روش ریتولد ساختار بلوری سرامیک La_2CuO_4 با استفاده از پراش پرتو X از نمونه خرد شده بلور پالایش و پارامترهای ساختاری آن تعیین شده است. La_2CuO_4 در سیستم راست گوش (اورتورومبیک) در گروه فضایی Cmca متبلور می شود و ثابت های شبکه آن عبارت اند از:

$$a = 5.3548(4) \text{ \AA}, b = 5.4006(3) \text{ \AA}, c = 13.1529(9) \text{ \AA}$$

La_2CuO_4 ابر رسانا نیست ولی با اکسیده کردن آن می توان ترکیب $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ که ابر رسانا است به دست آورد. پذیرفتاری مغناطیسی این نمونه به صورت تابعی از دما اندازه گیری شد. این اندازه گیری نشان داد که ترکیب جدید حدود $T_c \cong 30\text{K}$ ابررسانا می شود. کار بیشتر برای تعیین اندازه δ و تعیین موقعیت اتم اکسیژن اضافی در شبکه ادامه دارد.

واژه های کلیدی: روش ریتولد، ساختار بلوری، پارامترهای ساختاری

مقدمه

از ۱۹۱۳ تاکنون روشهای استفاده از تک بلور از قویترین ابزارهایی بوده اند که برای تعیین ساختار مواد بلوری در اختیار بلورشناسان بوده و شاید در آینده نیز این روشها اهمیت و

اعتبار خود را چون گذشته حفظ کنند. با وجود این در مواردی مانند زیر استفاده از نمونه‌های خرد شده بلور یا پودر (Powder) اجتناب ناپذیر است:

الف) تهیه و رشد تک بلور برای بعضی مواد غیر ممکن است، مانند تهیه تک بلور از مینای دندان انسان.

ب) تهیه تک بلور مستلزم صرف وقت و هزینه است، مانند رشد بلور اغلب سرامیکهای ابررسانا.

ج) خواص فیزیکی ماده در شکل تک بلور و شکل خرد شده بلور آن یکسان نیست و خواص ماده در شکل خرد شده بلور آن مورد توجه است، مانند کاتالیستهایی که برای تبدیل CO به CO_2 در اتومبیلها بکار می‌روند و در شکل بسبلوری تهیه می‌شوند.

حتی زمانی که تهیه تک بلور مسیر است عوامل شناخته شده‌ای چون خاموشی (extinction) و دو قلو بودن بلور (twinning) و جذب پرتو X به وسیله بلور اثر نامطلوب بر پراش داشته موجب بیراهی در شدت پراش و در نتیجه تعیین نادرست پارامترهای ساختاری می‌شوند [۱]. از طرفی در تکنیک جایگزین یعنی پراش نوترون نیاز به تک بلوری است که کیفیت بالا داشته و اندازه آن $100-20 \text{ mm}^3$ باشد در حالیکه در پراش پرتو X اندازه تک بلور می‌تواند به کوچکی 1 mm^3 باشد زیرا شدت باریکه نوترون معمولاً 10^5 بار ضعیف‌تر از شدت باریکه پرتو X است. از این رو در پراش نوترون برای جلوگیری از طولانی شدن زمان آزمایش نمونه بزرگ مورد نیاز است. اگر چه امروزه می‌توان از راکتورهای با شار قوی استفاده کرد و اندازه تک بلور را تا 1 mm^3 کاهش داد ولی باید اذعان کرد دسترسی به این راکتورها همه جا میسر نیست. از این رو بلور شناسهایی که با پراش نوترون سروکار دارند بفکر استفاده از نمونه های خرد شده بلور افتادند که مزایایی بر روش تک بلور دارد. از جمله همانگونه که قبلاً اشاره شد غیاب extinction و twinning است. علاوه بر این در روش خرد شده بلور آسانتر می‌توان در محدوده وسیعی از دما، معمولاً تا 4K ، کارکرد و دما را با دقت بهتری کنترل نمود.

روش ریتولد

به علت جهت گیری تصادفی خرد شده بلورها در نمونه بسبلوری بعضی از اطلاعات از میان می‌روند، به ویژه اگر نقش پراش دارای قله های منطبق بر یکدیگر باشد. روش سنتی که

در آن شدت کل قله برای پالایش ساختار به کار می رود عملاً به مواردی محدود می شود که نقش پراش پیچیده نبوده و همپوشانی قله ها جدی نباشد. در این صورت کاربرد این روش منحصر به بلورهایی می شود که پرتقارن بوده و یاخته آنها کوچک باشد [۱].

به جای استفاده از شدت کل قله (معادل سطح زیر قله) می توان از شدت پراش در هر نقطه از نقش استفاده کرد و حداکثر اطلاعات موجود را استخراج نمود. این روش به نامهای "Profile refinement", "Pattern fitting structure refinement" یا به توصیه کنفرانس بین المللی بلور شناسی ۱۹۷۸ روش Rietveld نامیده می شود و اولین بار در ۱۹۶۷ بوسیله H.M.Rietveld پیشنهاد شد [۲].

در این روش به کمک مدلی شامل جزئیات ساختاری، ثابت های شبکه، پارامترهای موقعیت و دما نقش پراش مورد انتظار محاسبه و با نقش پراش مشاهده شده نقطه به نقطه مقایسه می شود، سپس پارامترها را به نحوی تغییر داده تا بهترین توافق میان دو نقش حاصل شود.

برای محاسبه شدت پراش در هر نقطه از نقش مانند i از رابطه ای استفاده می شود که در نمادگذاری نوع ریتولد می توان به صورت زیر بیان کرد:

$$Y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) a(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + Y_{bi}$$

که در آن:

Y_{ci} = شدت پراش محاسبه شده در نقطه i

S = عامل مقیاس (Scale factor)

L_k = ضرایب قطبش، لورنتس و تزیاید

F_k = ضریب ساختار (Structure factor)

P_k = تابعی برای تصحیح جهت گیری ترجیحی (Preferred orientation) در

نمونه

ϕ = تابع شکل هندسی قله ها (Peak shape function)

a = تابعی برای تصحیح عدم تقارن قله ها

θ_k = زاویه براگ برای بازتاب K

h, k, l = شاخص های بازتابی که مقادیر فوق برای آن ارزیابی شده است.

Y_{bi} = شدت زمینه در نقطه i

Y_{ci} از جمع اثر قله های مجاور در نقطه i به دست می آید (شکل ۱). در عمل وقتی بتوان شکل قله ها را با تابع گوسی بیان کرد این اثر در فاصله $1/5H_k$ از مرکز قله به صفر می رسد. H_k پهنای قله در نیمه ارتفاع است (FWHM). آشکار است اگر شکل قله با تابع لورنتس توصیف شود این اثر تا $3H_k$ ادامه دارد.

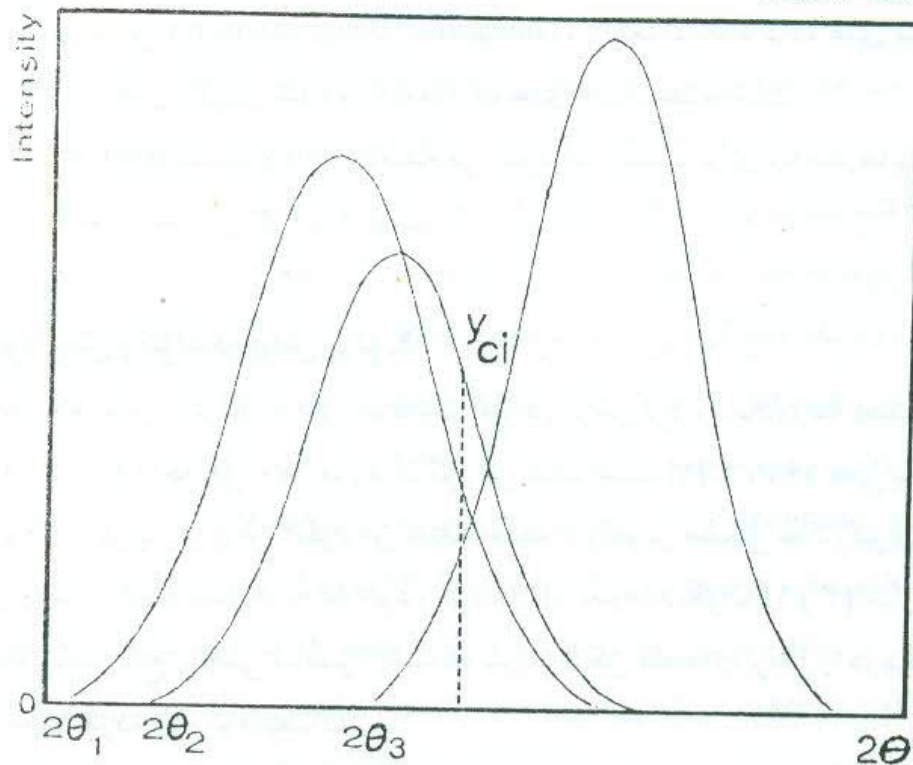
در روش ریتولد برای حصول توافق بین نقش پراش مشاهده شده و نقش پراش محاسبه شده کمیت R به روش حداقل مجذورات، کمینه می شود [۳].

$$R = \sum_i W_i [Y_i - Y_{ci}]^2$$

که در آن Y_i شدت پراش مشاهده شده و Y_{ci} شدت پراش محاسبه شده و W_i وزنی است که به شدت پراش در نقطه i نسبت داده می شود که معمولاً از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$W_i = \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{1}{\sigma_{ig}^2 + \sigma_{ib}^2}$$

در رابطه اخیر σ_{ig} و σ_{ib} به ترتیب انحراف معیار شدت ناخالص و انحراف معیار شدت زمینه در نقطه i است.



شکل ۱ Y_{ci} شدت پراش (محاسبه شده) در نقطه i از جمع شدت قله های مجاور و شدت زمینه در آن نقطه به دست می آید.

معیارهای توافق

در روش ریتولد توافق میان نقش مشاهده شده و نقش محاسبه شده در هر نقطه از نقش ارزیابی می شود و به دو صورت رسم دو نقش و مقایسه با یکدیگر و همچنین با ضرایب توافق (R-factor) بیان می شود. ضرایب توافق که معمولاً به کار می روند عبارتند از:

$$R_P = 100 * \frac{(Y_i - Y_{ci})}{Y_i} \quad \text{Pattern R - factor}$$

$$R_{WP} = 100 * \left[\frac{W(Y_i - Y_{ci})}{WY^2} \right]^{1/2} \quad \text{Weighed R - factor}$$

$$R_B = 100 * \frac{(I - I_c)}{I} \quad \text{Bragg R - factor}$$

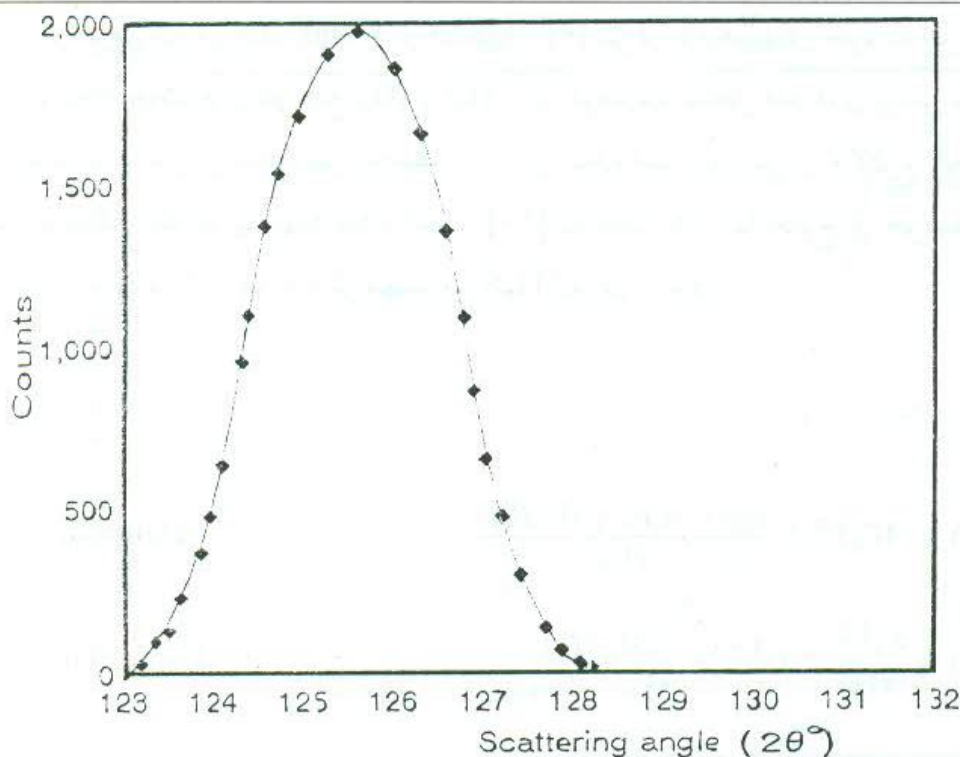
$$R_E = 100 * \left[\frac{N - P + C}{WY^2_{ci}} \right]^{1/2} \quad \text{Statistical R - factor}$$

که I شدت کل (Integrated Bragg intensity)، N تعداد نقاط داده های مستقل، P تعداد پارامترهای پالایش شده و C تعداد قیدهای اعمال شده است. نسبت R_{WP}/R_E کمیت χ (Chi) نامیده می شود. این نسبت برای ساختارهایی که خوب پالایش شده باشند بین ۱٫۳ و ۲ است.

کاربرد روش ریتولد در پراش پرتو X

در حالیکه روش ریتولد به طور موفقیت آمیز در پراش نوترون بکاررفته است در فاصله ۱۹۶۹ تا ۱۹۷۷ حداقل ۱۷۰ مورد آن گزارش شده است [۱] تا ۱۹۷۷ حتی یک مورد از کاربرد آن در پراش پرتو X گزارش نشده است. بزرگترین مشکل به کارگیری این روش برای پراش پرتو X همانگونه که خود ریتولد [۳] و بعدها دیگران [۱ و ۴] اشاره کرده اند، مشکل یافتن تابع ریاضی مناسبی است که بتواند شکل قله های پراش را در پراش پرتو X به وسیله خرده بلور توصیف کند.

شکل قله پراش اساساً همان بیناب تابش به کار رفته است که در اثر بیراهی های دستگاه پراش اندازه و توزیع ذرات نمونه [۵ و ۶] تغییر شکل می دهد. به زبان ریاضی



شکل ۲ مقایسه قله پراش اندازه گیری شده با نیمرخ گوسی محاسبه شده —.

$\phi(2\theta)$ قله مشاهده شده را می توان پیچش (Convolution) سه تابع جداگانه دانست :

$$\phi(2\theta) = \lambda * G * S$$

که در آن λ تابع بیناب پرتو به کار رفته، G بیراهی های فیزیکی، هندسی و دستگاهی است و S مربوط به خود نمونه است. در پراش نوترون با اینکه هر یک از اثرات فوق تابع گوسی نیستند، یک تابع گوسی برای توصیف شکل قله های پراش کفایت می کند [۳] (شکل ۲). ولی در پراش پرتو X مسأله پیچیده است و قله مشاهده شده را نمی توان بایک تابع ریاضی ساده توصیف کرد.

Khattak و Cox [۷] از روش ریتولد برای تجزیه و تحلیل اطلاعات به دست آمده از پراش پرتو X استفاده کردند، توابع (G) ، (L) ، $(ML1)$ و $(ML2)$ را برای توصیف شکل پیک ها به کار برده اند. آنها دریافتند که تابع (G) به هیچوجه مناسب نیست و عملکرد توابع $(ML1)$ و $(ML2)$ از (L) بهتر است. در یک مورد که نمونه آنها سیلیکون بود عملکرد تابع $(ML2)$ بهترین بود. Malmors و Thomas [۸] نیز در کارهای خود توابع (G) (L) و $(ML1)$ را آزمودند و نتیجه گیری کردند که تابع $(ML1)$ شکل قله ها را بهتر از دو

تابع دیگر توصیف می‌کند. Young و همکاران [۹] نیز در پژوهشهای خود به این نتیجه رسیدند که هیچکدام از دو تابع (G) و (L) برای توصیف شکل قله های پراش پرتو X مناسب نیستند. در این خصوص تحقیقات زیادی شده است و بیش از ۳۰ نوع تابع برای توصیف شکل قله ها پیشنهاد شده است. [۱۰] که بحث در آنها خارج از حوصله این مقاله است تنها در این جا به ذکر مهمترین آنها اکتفا می شود.

نام	تابع
Gaussian (G)	$\phi(2\theta) = 4C_0^{1/2} * \frac{\exp - 4\text{Ln}2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}$
Lorentzian (L)	$\phi(2\theta) = \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_k} * 1 / \frac{1 + C_1 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}$
Mod 1 Lorentzian (ML1)	$\phi(2\theta) = \frac{2C_2^{1/2}}{H_k} * 1 / \left[\frac{1 + C_2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^2$
Mod 2 Lorentzian (ML2)	$\phi(2\theta) = \frac{C_3^{1/2}}{H_k} * 1 / \left[\frac{1 + C_3 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{1.5}$

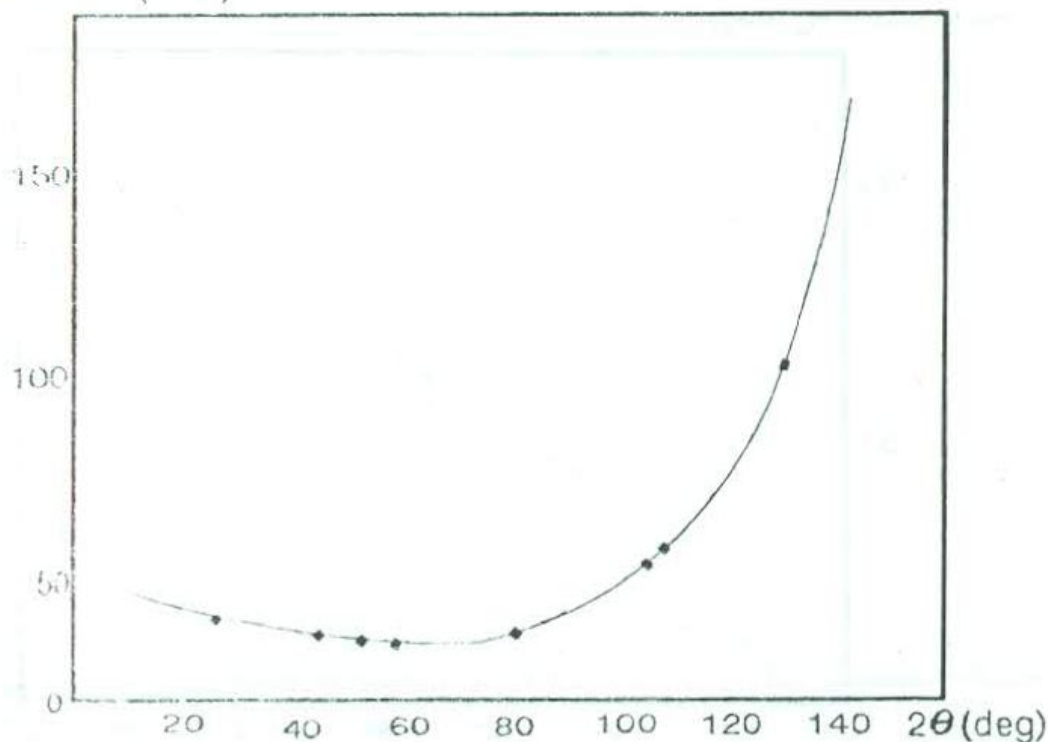
$$C_0 = 4\text{Ln}2, \quad C_1 = 4, \quad C_2 = 4(2^{1/2} - 1), \quad C_3 = 4(2^{2/3} - 1)$$

تابع پهنای قله (peak width function)

در تمام روابطی که برای توصیف شکل قله ها بکار می روند کمیت H_k وجود دارد که پهنای قله در نیمه ارتفاع قله است (FWHM). H_k با زاویه پراکندگی تغییر می کند و بستگی به ویژگیهای نمونه نیز دارد. در پراش نوترون Rietveld [۳] تابع زیر را که به وسیله Ricci, Pauletti, Cagliotti [۱۱] براساس محاسبات نظری به دست آمده است به کار برده و نتیجه مطلوب به دست آورد (شکل ۳).

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

که W, V, U پارامترهای پهنای قله اند. با وجود اینکه تابع برای پراش نوترون محاسبه شده است به وسیله پژوهشگران دیگر برای پرتو X نیز به کار برده شده و نتیجه

Half width ($2\theta'$)

شکل ۳ تغییرات پهنای قله با زاویه پراکندگی در پراش نوترون، مقادیر اندازه گیری شده و منحنی محاسبه شده از رابطه $H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$.

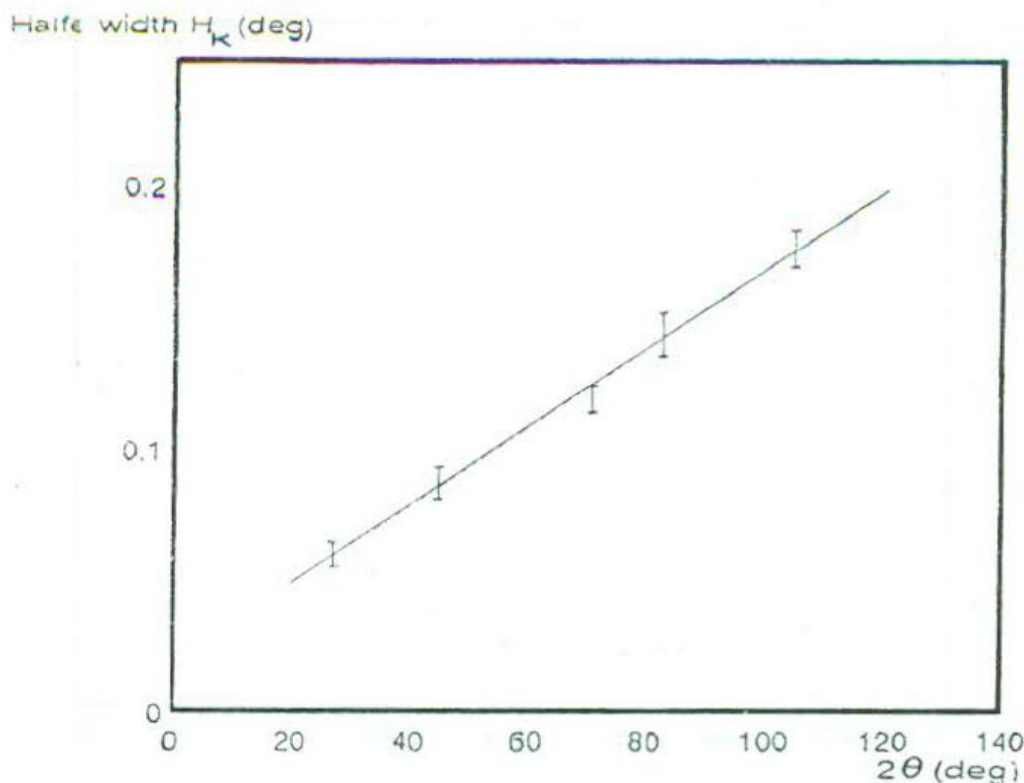
رضایتبخش بوده است [۹ و ۱۰].

Khattak و Cox [۹ و ۴] در کارهای خود تابع زیر را به کار برده و دریافتند که عملکرد آن در محدوده $2\theta = 24^\circ - 100^\circ$ رضایتبخش است (شکل ۴).

$$H_k^2 = V \tan \theta + W$$

تهیه نمونه و کار عملی

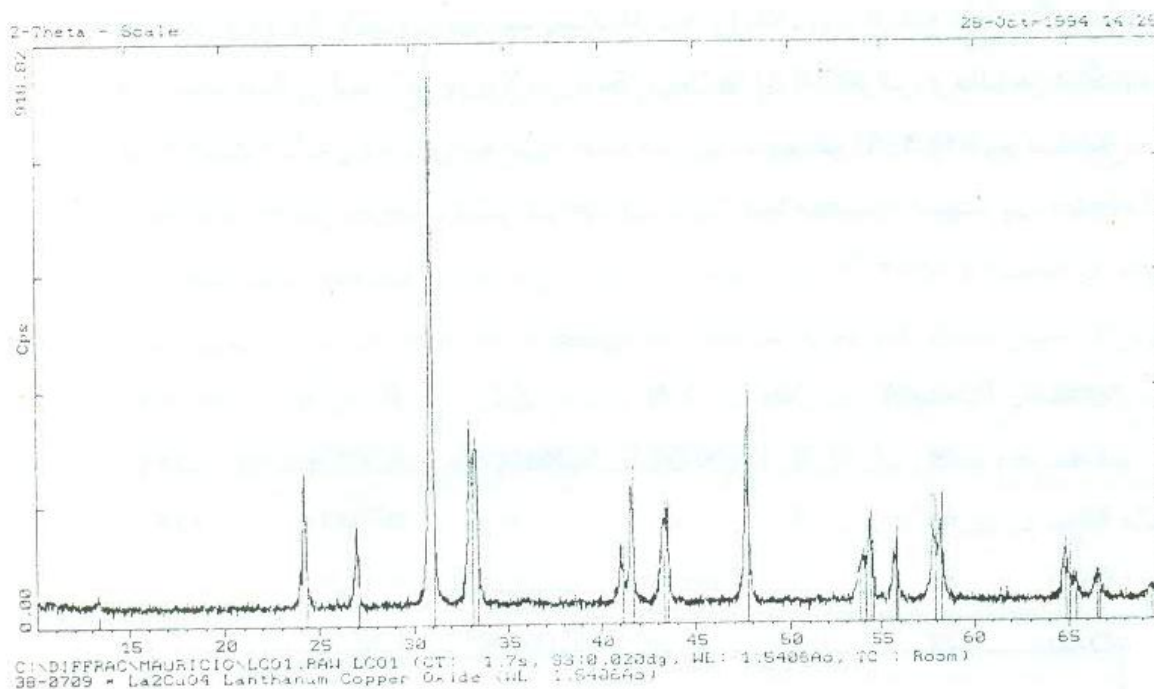
برای تهیه ۱۰ گرم نمونه مقادیر مورد نیاز La_2O_3 و CuO خشک، هر یک با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ جداگانه سائیده و سپس مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه آسیاب شد. گرد به دست آمده با فشار 10 ton/in^2 به صورت قرص در آورده شد. این قرص مدت ۴۵ ساعت در دمای 1100°C در مجاورت هوا گرم داده شد. پس از سرد کردن نمونه (به طور آهسته) قرص به دست آمده را آسیاب کرده و نمونه را مجدداً به صورت قرص در



شکل ۴ تغییرات پهنای قله با زاویه پراکندگی در پراش پرتو X، مقادیر اندازه گیری شده و منحنی محاسبه شده از رابطه $H_k^2 = V \tan \theta + W$.

آورده و دوباره گرما داده شد. پس از سه بار تکرار این فرآیند نمونه برای اندازه گیری های لازم آماده شد. از نمونه نقش پراش اولیه گرفته شد. تیزی قله ها نشان داد که نمونه از نظر تبلور برای پراش پرتو X مناسب است (شکل ۵). در نقش پراش اثری از ناخالصی مشاهده نشد. از نمونه به کمک E.P.M.A (Electron Probe Micro Analyser) نسبت La/Cu تعیین شد که به عدد ۲ نزدیک بود. به کمک S.E.M (Scanning Electron Microscop) از این اندازه گیری ها مشخص شد که فرمول شیمیایی نمونه، La_2CuO_4 است. نقش پراش مجددی گرفته شد و با استفاده از برنامه Luer and Luer داده ها در سیستم ارتورومبیک پالایش و ثابت های شبکه تعیین شد:

$$a = 5.352(1) \text{ \AA}, b = 5.405(2) \text{ \AA}, c = 13.154(5) \text{ \AA}$$



شکل ۵ یک نمونه از نقش پراش La_2CuO_4 .

سپس به وسیله دستگاه پراش سنج (Powder diffractometre) از نمونه به شیوه Step Scan نقش پراش تهیه شد. در روش Step Scan آشکار ساز به شمارنده متصل می شود و در زاویه 2θ برای زمان از پیش تعیین شده ای ثابت می ماند تا فرصت کافی برای شمارش پالس ها داشته باشد. پس از گذشت این زمان آشکار ساز به اندازه $\Delta 2\theta$ (عرض پله) چرخیده و در موقعیت زاویه ای جدید قرار می گیرد و پالس ها را می شمارد و این عمل تکرار می شود تا شدت پراش به صورت تابعی از 2θ در گستره مورد نظر به دست آید. هر چه زمان شمارش بیشتر و عرض پله کوچکتر باشد داده های به دست آمده دقیقتر خواهند بود. در این آزمایش عرض پله $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ و زمان شمارش یا توقف در هر پله یک دقیقه انتخاب شد و شدت پراش به صورت تابعی از 2θ در محدوده $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ به دست آمد. از پراش سنج مجهز به تکفام ساز (درپرتو باز تاب) و تابش $\text{CuK}\alpha_1$ به طول موج $1.54046 \text{ \AA}$ استفاده شد.

نتایج

نخست مطالعات مقدماتی روی شکل قله ها صورت گرفت و توابع (ML1), (ML2), (G), (L) آزموده شد. این بررسی نشان داد که تابع (ML1) بهتر از سه تابع دیگر شکل قله ها را توصیف می کند. لذا در پالایش شکل پیک ها (ML1) فرض و داده ها در گروه فضای (Cmca) پالایش شد. برنامه مورد استفاده ریتولد ویراش ۲/۹ [۱۲] بود. نتایج به دست آمده در آخرین چرخه پالایش در جداول ۱ و ۲ خلاصه شده است.

جدول ۱

Atom	Position	X/a	Y/b	Z/c	B(A ^{o2})	Occupancy
La	8f	0	0.0079(4)	0.3610(10)	0.37(3)	1.00
Cu	4a	0	0	0	0.24(4)	1.00
O(1)	8e	0	0.4667(5)	0.3162(2)	0.93(4)	1.00
O(2)	8f	0.25	0.25	0.0072(2)	0.60(5)	1.00

جدول ۲

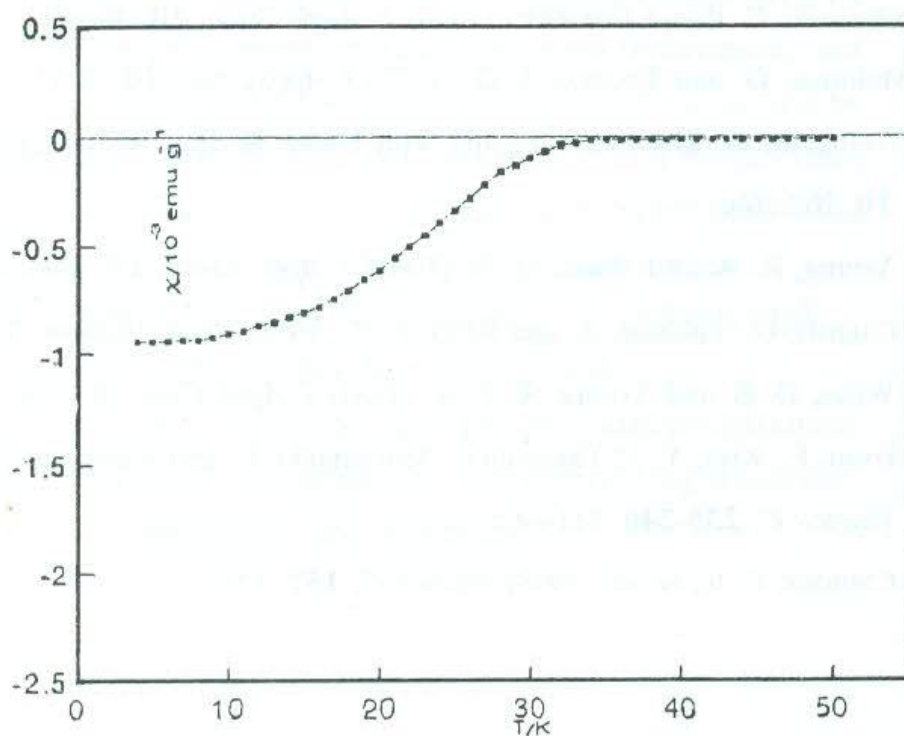
$a = 5.3548 (4) \text{ \AA}$	$R_p = 5.9$	$R_N = 4.7$
$b = 5.4006 (3) \text{ \AA}$	$R_{wp} = 7.95$	
$c = 13.1529 (9) \text{ \AA}$	$R_B = 3.7$	$\chi = \frac{R_{wp}}{R_E} = 1.7$

که با توجه به مقادیر R و به ویژه $\chi=1.7$ پالایش رضایت بخش و پارامترهای ساختاری قابل اعتمادند.

تهیه ابرسانا از La_2CuO_4

در میان ابررساناهای گرم La_2CuO_4 و ترکیبات وابسته به آن به علت دارا بودن ساختار بلوری نسبتاً ساده به عنوان الگو در مطالعه مواد ابررسانا به کار می روند. امروزه به خوبی مشخص شده است که خواص فیزیکی ترکیبات La_2CuO_4 بستگی به شرایط

تهیه، دمای پخت و فشار جزئی اکسیژن دارد. از اینرو کمترین انحرافات از استوکیومتری کاتیونی ($\frac{\text{La}}{\text{Cu}} \neq 2$) یا ابراستوکیومتری اکسیژن منجر به تغییرات دمای گذار می شود [۳]. Chailout و همکاران [۱۴] گزارش کرده اند که آثار ابرسانایی با دمای گذار ۳۰-۴۰ K در ترکیبات $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ مشاهده کرده اند. در این پژوهش نیز با اکسیده کردن La_2CuO_4 نمونه ای از $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ تهیه شد. با اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی نمونه در فاصله ۴-۵۰ K آثاری از ابرسانایی در نمونه جدید مشاهده شد (شکل ۶). کاربرای تعیین مقدار δ و تعیین ساختار بلوری نمونه جدید به خصوص تعیین مکان اکسیژن اضافی در جریان است که پس از به نتیجه رسیدن گزارش خواهد شد. تهیه نمونه و بخش اول کار در دوران فرصت مطالعاتی در دانشگاه Sussex انجام شد. دنباله کارها در تهران ادامه دارد.



شکل ۶ تغییرات پذیرفتاری مغناطیسی نمونه $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ با دما.

مراجع

- 1 - Cheatman, M. and Taylor J. C. (1977) *J. of Solid State Chemistry*, **21**, 235-275.
- 2 - Rietveld, H. M. (1967) *Acta Cryst.*, **22**, 151-152 .
- 3 - Rietveld, H. M. (1969) *Acta Cryst.*, **2**, 65-71.
- 4 - Albinati, A., Coop, M. J., Rouse, K. D., Thomas, M. W. and Willis, B.T.M, (1980) *Acta Cryst.*, **A36** , 265-270.
- 5 - Wilson, A. J. C. (1936) *Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry* Philips Technical Library .
- 6- Wilson, A. J. C. (1970) *Elements of X-ray Crystallography*, Addison Wesley, Reading and Massachusetts.
- 7 - Khattach, C. P and Cox D.E. (1977) *J. Appl. Cryst.*, **10**, 405-411.
- 8 - Malmros, G. and Thomas, J. O. (1977) *J. Appl. Cryst.*, **10** , 7-11.
- 9 - Young, R. A. Mackie, P. E. and Von Dreel, R. B. (1977) *J. Appl. Cryst.*, **10**, 262-269.
- 10 - Young, R. A. and Wiles, D. B. (1982) *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430-438.
- 11 - Caglitti, G., Paoletti, A. and Ricci, F. P. (1958) *Nucl. Instrum*, **3**, 223-298.
- 12 - Wiles, D. B. and Young, R. P. A. (1981) *J. Appl. Cryst.*, **14**, 141-151.
- 13 - Izum, F., Kim, Y. I., Takayama - Muramachi, E. and Kamiyama, T. (1994) *Physica C*, **235-240**, 841-842.
- 14 - Caillout, C. h., et. al. (1988) *Physica C*, **152**, 121.