

## Determination of particles size and dislocations density of nanoscale sample of CeO<sub>2</sub> by second- and fourth-order restricted moments using neutron diffraction

R. Aghdaee<sup>\*</sup>, A. Abdolmanafi

*Department of Physics, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran*

(Received: 8/2/2009, in revised form: 30/6/2009)

**Abstract:** Diffraction line broadening analysis has been proved to be an extremely powerful method to study the defect properties of crystalline materials, since different types of defects produce different types of diffraction line profiles. In other word, the distribution of intensity, especially in tails of line profile, strongly depends on the crystallite size and dislocation structures. In this paper, we have applied the second and fourth order restricted moments methods and analysed the neutron diffraction data collected on Ceria in terms of crystallite size and dislocation density. The values of dislocations density and crystallite size obtained from the second-order restricted moment do not agree with those obtained from the fourth-order restricted moment. This discrepancy is not unexpected when size broadening can not be neglected, the second-order restricted moment does not give correct values for microstructure parameters and therefore these parameters must be evaluated from the fourth-order restricted moment.

**Keywords:** *Neutron diffraction, nanoscale sample, second-order restricted moment, fourth-order restricted moment.*

---

<sup>\*</sup> Corresponding author, Tel.: +98 (021) 77240477, Fax:+98 (021) 77240497, E-mail: aghdaee@iust.ac.ir



## تعیین اندازه بلورکها و چگالی در رفتگیها در نمونه نانومتری $CeO_2$ به روش گشتاورهای مرتبه دوم و چهارم با استفاده از پراش نوترون

روح الله عقدایی\*، عاطفه عبدالمنافی

دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده فیزیک

(دریافت مقاله: ۸۷/۱۱/۲۰، نسخه نهایی: ۸۸/۳/۱۰)

**چکیده:** پهن‌شدگی خطوط پراش را می‌توان برحسب اندازه بلورکها و چگالی در رفتگیها تفسیر کرد. در این مقاله، از داده‌های پراش نوترون به دست آمده از اکسید سریم استفاده، و ریزساختار نمونه نانومتری تعیین و گزارش شده است. نتایج به دست آمده برای میانگین چگالی در رفتگی و میانگین اندازه سطحی بلورکها با استفاده از گشتاورهای مرتبه دوم و چهارم با هم همخوانی ندارند. این ناهمخوانی دور از انتظار نیست زیرا محاسبات نظری و کارهای تجربی نشان داده‌اند در صورتی که نتوان از پهن‌شدگی ناشی از اندازه بلورکها چشم پوشید، نتایج حاصل از گشتاور مرتبه دوم قابل اعتماد نبوده و باید از گشتاور مرتبه چهارم استفاده کرد.

**واژه‌های کلیدی:** پراش نوترون، نمونه نانومتری، گشتاور مرتبه دوم، گشتاور مرتبه چهارم.

### مقدمه

ضخامت کند کننده به اندازه کافی باشد، نوترون‌های گسیل شده از آن دارای توزیع انرژی ماکسولی خواهند بود و انرژی جنبشی متوسط آنها  $\frac{3}{2}k_B T$  خواهد بود که  $k_B$  ثابت بولتزمن و  $T$  دمای مطلق کند کننده است. برای کند کننده‌ها در دمای اتاق ( $T \approx 300\text{K}$ )، انرژی جنبشی متوسط حدود  $0.04\text{ eV}$  است و در این حالت، طول موج متوسط نوترون‌ها در حدود  $1.5\text{ \AA}$  است. این نوترون‌ها را نوترون‌های گرمایی می‌نامند. بررسی پراش نیازمند پرتوهای نوترونی همدوس و تکفام است. بنابراین، نوترون‌های گرمایی پیش از برخورد با نمونه، تکفام‌سازی و سپس از همدوس ساز عبور داده خواهند شد [۳]. برخلاف پرتو  $x$  که با ابر الکترونی پیرامون هسته برهم‌کنش

پراش نوترون نمونه‌ای از پراکندگی کشسان است. نوترون‌هایی که در پراش مورد استفاده قرار می‌گیرند در رآکتورهای هسته‌ای در اثر شکافت هسته‌های سنگینی چون  $^{235}\text{U}$  تولید می‌شوند. نوترون‌های آزاد شده در چنین واکنشی دارای انرژی جنبشی در حدود  $5\text{ MeV}$  هستند که با طول موج دوبروی در حدود  $1.26 \times 10^{-4}\text{ \AA}$  همخوانی دارند [۱ و ۲]. به منظور استفاده از این نوترون‌های سریع در فرایند پراش، ناگزیریم سرعت این نوترون‌ها را تا حدی که طول موج آنها به مرتبه فواصل بین اتمی در ماده چگال (چیزی در حدود  $1\text{ \AA}$ ) برسد، کاهش دهیم. به این منظور، نوترون‌ها را از یک ماده کند کننده (Moderator) عبور می‌دهند. نوترون‌ها در اثر برخورد کشسان با هسته اتم‌های ماده کند کننده، انرژی از دست می‌دهند. اگر

\* نویسنده مسئول، تلفن: ۷۷۲۴۰۴۷۷ (۰۲۱) ۹۸+، نامبر: ۷۷۲۴۰۴۹۷ (۰۲۱) ۹۸+، پست الکترونیکی: aghdaee@iust.ac.ir

دارد، نوترون‌ها با هسته بر هم کنش دارند. به این دلیل که نوترون از لحاظ الکتریکی خنثی است، قدرت نفوذپذیری بالایی دارد و در نتیجه امکان استفاده از آن در گستره وسیعی از نمونه‌ها که بررسی آن‌ها حتی با تابش پرتو X حاصل از سینکروترون مشکل است، فراهم می‌آید. نوترون برخلاف تابش سینکروترونی دارای خاصیتی است که در آن سطح مقطع پراکندگی با عدد اتمی افزایش نمی‌یابد. بنابراین، با نوترون می‌توان هسته‌های با عدد اتمی کوچک را نیز مورد بررسی قرار داد. با تابش سینکروترون چنین پژوهشی نیازمند شدت‌های بسیار بالایی است که امکان تغییر ساختارها را در پی دارد. نوترون برتری دیگری نیز نسبت به پرتو X در بررسی مواد چگال دارا است، از این جهت که با میدان‌های مغناطیسی داخلی نمونه بر هم کنش دارد. بنابراین، در بررسی ساختارهای مغناطیسی کاربرد دارد.

### پهن‌شدگی

تحلیل پهن‌شدگی خطوط پراش روش فوق‌العاده نیرومندی برای بررسی ناراستی‌هایی است که در مواد بلوری وجود دارد. از آن‌جا که تأثیر ناراستی‌های مختلف بر توزیع شدت خط پراش متفاوت است، اساساً می‌توان از تحلیل دقیق نمایه پراش فیزیکی به محتوای ناراستی‌ها پی‌برد. با وجود این، انجام این کار ساده نیست. قوی‌ترین پهن‌شدگی از اندازه محدود ذرات و ناراستی‌های سه‌بعدی مانند ریزدانه‌ها ناشی می‌شود که پراش همدوس را محدود به ناحیه‌هایی با اندازه کوچک می‌کند و توصیف نظری آن نسبتاً ساده است، ولی هنوز تعیین اندازه ذرات خود یک چالش است. یکی دیگر از علل پهن‌شدگی خطوط پراش جابجایی اتم‌ها از موقعیت تعادلی آنها در شبکه بلوری است که ایجاد تنش داخلی می‌کند. وارن<sup>۱</sup> و اورباخ<sup>۲</sup> [۴] اولین کسانی بودند که به این امر پی برده و با بسط تیلور ضرایب تبدیل فوریه خطوط پراش نشان دادند که پهن‌شدگی ناشی از تنش داخلی به میانگین مربعی تنش  $\langle e^2 \rangle$  وابسته است. با وجود این، اگر خاستگاه تنش در رفتگی‌ها باشند،  $\langle e^2 \rangle$  به صورت لگاریتمی با اندازه نمونه واگرا می‌شود و این بدان معنی است که از روش وارن و اورباخ در شکل اصلی نمی‌توان

$$\ln A(n) = \Lambda \langle \rho \rangle n^\gamma \ln(n/R_1) + i \langle s^2 \rangle n^\gamma \ln(n/R_2) + \frac{1}{2} \Lambda^2 [\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2] n^\gamma \ln(n/R_3) \ln(n/R_4) \quad (1)$$

$\langle \rho \rangle$  میانگین چگالی در رفتگی و  $\langle \rho^2 \rangle$  میانگین مربعی چگالی در رفتگی،  $R_1, R_2, R_3, R_4$  پارامترهای طول سرشتی مشخصه در رفتگی‌اند که محاسبه آن‌ها پیچیده و دشوار است.  $\langle s^2 \rangle$  پارامتری است که همبستگی میان تنش داخلی و چگالی در رفتگی را می‌رساند. در عمل کاربرد رابطه ۱ دشوار است ولی به روش سنتی واریانس خط پراش و تعیین گشتاورهای مرتبه-های مختلف توزیع شدت، می‌توان پارامترهای در رفتگی را به دست آورد.

### روش گشتاورهای مرتبه بالا

بنا به تعریف، گشتاور مرتبه  $k$  ام توزیع شدت  $I(q)$  به صورت زیر تعریف می‌شود [۹]:

$$M_k(q) = \int_{-\infty}^{\infty} q^k I(q) dq / \int_{-\infty}^{\infty} I(q) dq \quad (2)$$

که در آن  $q = \frac{2}{\lambda} [\sin(\theta) - \sin(\theta_0)]$ ،  $\lambda$  طول موج تابش به کار رفته،  $\theta$  زاویه براگ و  $\theta_0$  نیم زاویه پراکندگی است. رابطه میان گشتاور  $k$  ام و تبدیل فوریه توزیع شدت به صورت زیر بیان می‌شود [۹]:

$$M_k = (i)^k [1/A(0)] [d^k A(n)/dn^k]_{n=0} \quad (3)$$

که در آن  $\Lambda$  کمیتی است که بستگی به ناهمسانگردی کرنش دارد. کرنش ناهمسانگرد بدان معنی است که پهن‌شدگی نمایه وابسته به شاخص‌های  $hkl$  بوده و از خود رفتار ناهمسانگردی نشان می‌دهد. این وابستگی با عاملی به نام عامل تباین یا عامل سمت‌گیری توصیف می‌شود. عامل تباین دررفتگی‌ها "دیدپذیر بودن" دررفتگی‌ها را در فرایندهای پراش نشان می‌دهد. اندازه این عامل بستگی به ثابت‌های کشسانی نمونه، سمت‌گیری نسبی بردار پراش (g) و بردار برگر (b) و قائم بر صفحه لغزش (n) دارد. اگر در یک دررفتگی  $b.g = 0$  باشد، دررفتگی اثری بر پهن شدن نمایه پراش ندارد [۱۲].

#### داده‌های پراش

داده‌های پراش که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفتند شامل دو دسته‌اند. یک دسته داده‌های پراش از نمونه  $CeO_2$  با ذرات نانومتری که با باریکه نوترون با طول موج ثابت  $1.91(\text{\AA})$  در گستره  $150^\circ - 20^\circ = 2\theta$  با گام ثابت  $\Delta\theta = 0.05^\circ$  تهیه شده است. دسته دوم داده‌های پراش از نمونه دیگر  $CeO_2$  با ذرات درشت و فاقد کرنش در همان شرایط تهیه شده است و از آن به عنوان نمونه استاندارد استفاده شده است. این داده‌های پراش از وب‌گاه IUCr گرفته شده‌اند.

#### محاسبات

در روش واریانس هر یک از نیم‌رخ‌های پراش را می‌توان جداگانه تحلیل کرد. ما در محاسبات خود، خطوط پراش ۱۱۱، ۲۰۰، ۲۲۰، ۳۱۱، ۲۲۲، ۴۰۰، ۳۳۱، ۴۲۰، ۴۲۲ و ۳۳۳ را انتخاب کردیم. شکل نیم‌رخ این خطوط پراش را با تابع pseudo-Voigt نمایش داده و پارامترهای توصیف کننده نیم‌رخ را از برازش داده‌های پراش به دست آورده آنگاه با استفاده از پارامترهای به دست آمده، نیم‌رخ پراش را در بازه مورد نظر بازسازی کرده و گشتاورهای مرتبه دوم و چهارم نیم‌رخ پراش را در گستره وسیعی از زوایای براگ به دست آوردیم. لازم به یادآوری است که محاسبات با استفاده از محیط برنامه‌نویسی MATLAB انجام شده است. با رسم نمودار  $M_2(q)$  بر حسب  $q$  و برازش خط راست در نواحی با  $q$  بزرگ، بنا بر رابطه (۸)، اندازه بلورک‌ها ( $\epsilon_F$ ) محاسبه شد. با رسم  $M_2(q)$  بر حسب  $Ln(q/q_0)$  و برازش خط راست در نقاط با  $q$  بزرگ و محاسبه

برای به دست آوردن نتیجه قابل کاربرد، رابطه ۲ به صورت زیر نوشته می‌شود و که گشتاور محدود مرتبه  $k$  ام خوانده می‌شود [۹]:

$$M_k(q) = \int_{-q}^{q'} q^k I(q) dq / \int_{-\infty}^{+\infty} I(q) dq \quad (4)$$

توجه شود که  $\int_{-\infty}^{+\infty} I(q) dq = 1$  برای بهنجار کردن رابطه است.

می‌توان نشان داد که گشتاورهای مرتبه دوم و چهارم توزیع شدت ناشی از دررفتگی در دنباله خط پراش برای مقادیر به قدر کافی بزرگ  $q$  به صورت زیر خواهند بود:

$$M_2(q) = \Lambda / \pi^2 <\rho> \ln(q/q_0) \quad (5)$$

$$M_4(q) = \Lambda / 4\pi^2 <\rho> q^2 + 3\Lambda^2 / 4\pi^4 <\rho^2> \ln^2(q/q_0) \quad (6)$$

که  $q_0$  و  $q_1$  مقادیر ثابتی هستند.

اگر پراش از بلورک‌هایی با اندازه کوچکتر از میکرومتر صورت گیرد، توزیع شدت در دنباله خط پراش بنا بر رابطه زیر کاهش می‌یابد [۹، ۱۱]:

$$I(q) = \frac{1}{\pi^2 \epsilon_F} \times \frac{1}{q^2} \quad (7)$$

که در آن  $<D_A> = \epsilon_F$  میانگین اندازه سطحی ذرات در راستای بردار پراش است. اگر پهن‌شدگی ناشی از اندازه ذرات قابل اندازه‌گیری باشد، می‌توان نشان داد که گشتاور مرتبه دوم توزیع شدت ناشی از ذرات و دررفتگی به صورت زیر درمی‌آید [۱۱، ۱۰]:

$$M_2(q) = \frac{1}{\pi^2 \epsilon_F} q - \frac{L}{4\pi^2 k^2 \epsilon_F^2} + \frac{\Lambda <\rho> \ln(q/q_0)}{2\pi^2} \quad (8)$$

و گشتاور مرتبه چهارم  $M_4(q)$  و یا  $M_4(q)/q^2$  را می‌توان به شکل زیر نوشت [۱۱، ۱۰]:

$$M_4(q) = \frac{1}{q^2} + \frac{\Lambda <\rho>}{4\pi^2} + \frac{3\Lambda^2 <\rho^2>}{4\pi^2 q^2} \ln^2(q/q_0) \quad (9)$$

گشتاورهای مرتبه دوم و چهارم، در جدول‌های ۱ و ۲ خلاصه شده‌اند. نمودار تغییرات شدت خط پراش برحسب  $q$ ،  $M_2(q)$  برحسب  $q$ ،  $M_2(q)$  برحسب  $\ln(q)$  و  $M_4(q)/q^2$  برحسب  $q$  برای شدیدترین خط پراش، ۲۲۰، در شکل‌های ۱ تا ۴ نشان داده شده‌اند.

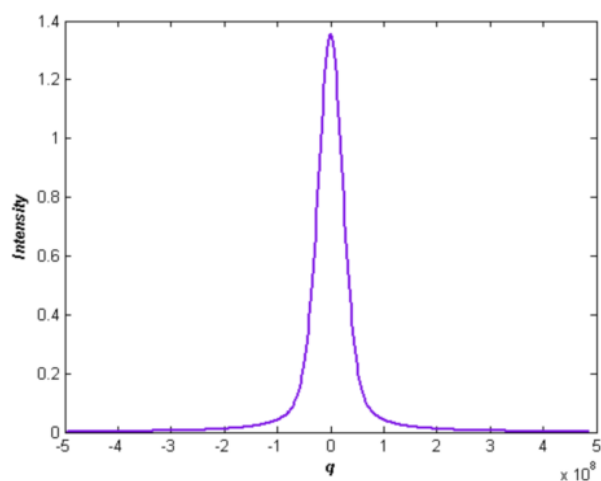
شیب آن، بنا بر رابطه (۸)، میانگین چگالی دررفتگی تعیین شد. با برازش منحنی تغییرات  $M_4(q)/q^2$  بر حسب  $q$ ، بنا بر رابطه (۹)، از شیب خط، اندازه بلورکها ( $\epsilon_F$ ) و از مقدار عرض از مبدا، چگالی دررفتگی محاسبه شد. نتایج محاسبه اندازه بلورکها و چگالی دررفتگی نمونه نانومتری  $\text{CeO}_2$  با استفاده از

جدول ۱ نتایج محاسبه اندازه بلورکها و چگالی دررفتگی نمونه نانومتری  $\text{CeO}_2$  با استفاده از گشتاور مرتبه دوم.

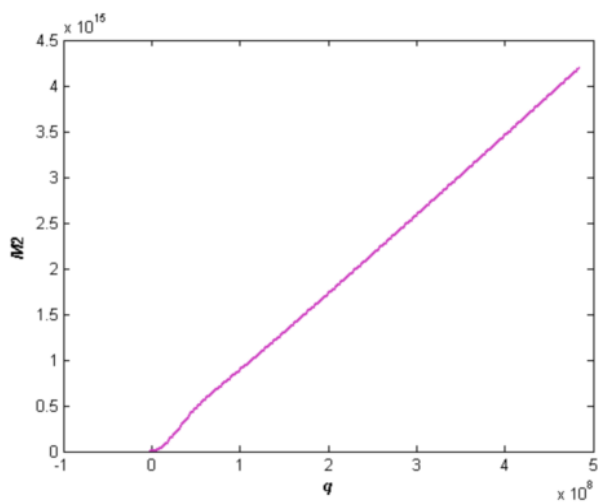
h	k	l	FWHM (deg.)	Size( $D_A$ ) (Å)	Dislocation Density $\times 10^{18} (\text{m}^{-2})$
۱	۱	۱	۰٫۶۰	۱۱۹	۱٫۳۸
۲	۰	۰	۰٫۵۹	۱۱۸	۱٫۳۶
۲	۲	۰	۰٫۵۷	۱۱۶	۱٫۲۸
۳	۱	۱	۰٫۵۹	۱۰۶	۱٫۳۰
۲	۲	۲	۰٫۵۹	۱۲۸	۱٫۰۵
۴	۰	۰	۰٫۶۳	۱۰۷	۱٫۱۱
۳	۳	۱	۰٫۷۰	۸۶	۱٫۲۴
۴	۲	۰	۰٫۶۹	۱۰۳	۰٫۹۹
۴	۲	۲	۰٫۸۳	۱۰۶	۰٫۷
۳	۳	۳	۱٫۰۷	۱۰۹	۰٫۵۸

جدول ۲ نتایج محاسبه اندازه بلورکها و چگالی دررفتگی نمونه نانومتری  $\text{CeO}_2$  با استفاده از گشتاور مرتبه چهارم.

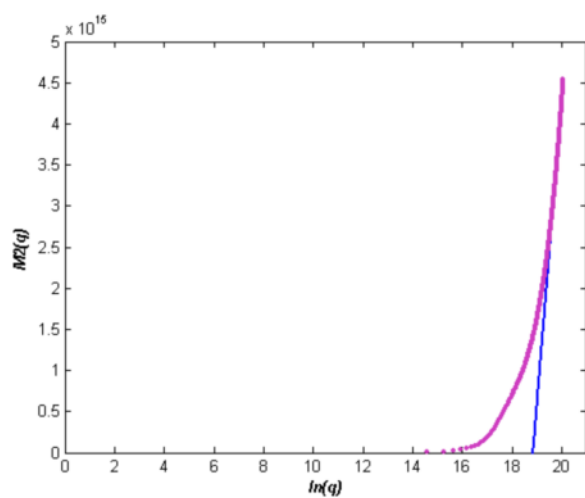
h	k	l	FWHM (deg.)	Size( $D_A$ ) (Å)	Dislocation Density $\times 10^{15} (\text{m}^{-2})$
۱	۱	۱	۰٫۶۰	۲۲۲	۰٫۲۴
۲	۰	۰	۰٫۵۹	۲۱۹	۰٫۴۰
۲	۲	۰	۰٫۵۷	۲۰۶٫۵	۰٫۹۰
۳	۱	۱	۰٫۵۹	۱۸۳	۱٫۳۲
۲	۲	۲	۰٫۵۹	۲۲۰	۱٫۲۱
۴	۰	۰	۰٫۶۳	۱۷۷	۱٫۸۳
۳	۳	۱	۰٫۷۰	۱۳۶	۲٫۶۲
۴	۲	۰	۰٫۶۹	۱۶۱٫۵	۲٫۳۴
۴	۲	۲	۰٫۸۳	۱۵۶	۲٫۷۶
۳	۳	۳	۱٫۰۷	۱۴۳	۳٫۰۷



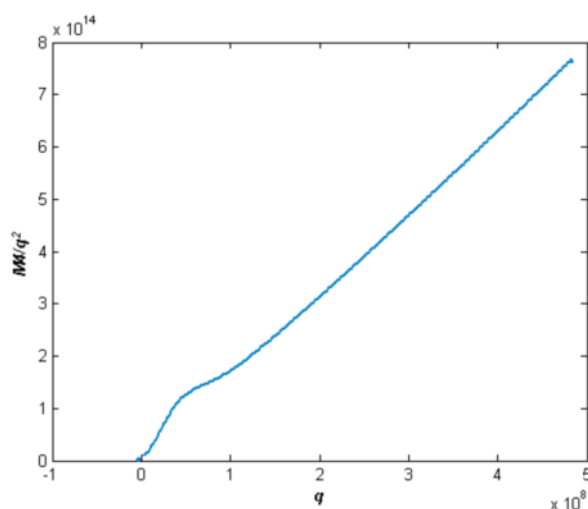
شکل ۱ نمودار تغییرات  $I(q)$  برحسب  $q$  برای نیمرخ پراش 220



شکل ۲ نمودار تغییرات  $M_2(q)$  برحسب  $q$  برای نیمرخ پراش 220



شکل ۳ نمودار تغییرات  $M_2(q)$  برحسب  $\ln(q)$  برای نیمرخ پراش 220



شکل ۴ نمودار تغییرات  $M_4(q)/q^2$  بر حسب  $q$  برای نیم‌رخ پراش 220

#### برداشت

در این پژوهش، میانگین اندازه سطحی بلورکها و چگالی دررفتگی به روش گشتاورهای مرتبه دوم و چهارم محاسبه شده و با هم مقایسه شده‌اند. میانگین چگالی دررفتگی و میانگین اندازه سطحی بلورکها با استفاده از گشتاور مرتبه دوم به ترتیب عبارتند از  $\langle \rho \rangle = 1/1 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$  و  $\langle D_A \rangle = 110 \text{ \AA}$ . در حالی که از گشتاور مرتبه چهارم مقادیر  $\langle \rho \rangle = 1/7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  و  $\langle D_A \rangle = 182 \text{ \AA}$  حاصل شده‌اند. آشکار است که نتایج به دست آمده برای میانگین چگالی دررفتگی و میانگین اندازه سطحی بلورکها با استفاده از گشتاورهای مرتبه دوم و چهارم با هم همخوانی ندارند. این ناهمخوانی دور از انتظار نیست زیرا محاسبات نظری و کارهای تجربی نشان داده‌اند، در صورتی که نتوان از پهن‌شدگی ناشی از اندازه بلورکها چشم پوشید، نتایج حاصل از گشتاور مرتبه دوم قابل اعتماد نیست و باید از گشتاور مرتبه چهارم استفاده کرد [۱۳]. گفتنی است که استفاده از گشتاورهای مرتبه دوم و چهارم از روش‌هایی است که برای پراش پرتوهای X پیشنهاد و به کار برده شده است ولی در این پژوهش نشان داده شد که می‌توان برای پراش نوترون نیز به کار برده و پاسخ قابل اعتمادی به دست آورد.

#### مراجع

- [1] Richard M., Ibberson William, I.F. David, "Neutron powder diffraction", Chapter 5 of

Structure determination from powder diffraction data IUCr monograph on crystallography, Oxford scientific publications (2002).

[2] Bonneau L., Quentin P., "Microscopic calculations of potential energy surfaces: fission and fusion properties", Los Alamos National Laboratory, Theoretical Division, MS B283, Los Alamos, New Mexico.

[3] <http://scripts.iucr.org>, "Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample".

[4] Warren B.E., "X-Ray Diffraction", Reading Mass.:Addison-Wesley, (1969)

[5] Groma I., Szekely F., "Analysis of the asymptotic properties of X-ray line broadening caused by dislocations", J. Appl. Cryst. 33, 1328(2000)

[6] A.J.C. Wilson, "On Variance as a Measure of Line Broadening in Diffractometry General Theory and Small Particle Size", Proc. Phys. Soc.80 (1962) 286.

[7] A.J.C. Wilson, Nuovo Cimento "The Effects of Dislocations on X-ray Diffraction". 1, 277 (1955).

[8] Langford J., "The variance and other measures of line broadening in powder diffractometry", J. Appl. Cryst. 1, 48 (1968)

[9] Groma I., Ungar T., Wilkens M., "Asymmetric X-ray line broadening of palastically deformed crystals. I. Theory", J Appl. Cryst. 21 (1988) 47.

- [12] Ribarik G., "modeling of diffraction patterns based on microstructural properties", Ph.D. Thesis, Physics Doctorate School, Department of Materials Physics, (2008).
- [13] Groma I., "X-ray line broadening due to an inhomogeneous dislocation distribution", Phys. Rev. B 57 7535 (1998).
- [10] Borbely A., Groma I., "Variance method for the evaluation of particle size and dislocation density from x-ray Bragg peaks", Appl. Phys. Lett 79(2001).
- [11] Groma I., Ungar T., Wilkens M., "Asymmetric X-ray line broadening of plastically deformed crystals. II. Evaluation Procedure", J Appl. Cryst. 22 (1989) 26.