

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 $T_c \approx 30\text{K}$. 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 ا.. عقدایی
دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده: در این مقاله پس از شرح روش ریتولد ساختار بلوئی سرامیک La_2CuO_4 با استفاده از پراش پرتو X از نمونه خرد شده بلوئی پالایش و پارامترهای ساختاری آن تعیین شده است. La_2CuO_4 در سیستم راست گوش (اورتورومبیک) در گروه فضایی Cmca متبلور می‌شود و ثابت‌های شبکه آن عبارت‌اند از:

$$a = ۵.۳۵۴۸(۴)\text{\AA}, b = ۵.۴۰۰۶(۳)\text{\AA}, c = ۱۳.۱۵۲۹(۹)\text{\AA}$$

ابررسانا نیست ولی با اکسیده کردن آن می‌توان ترکیب La_2CuO_4 که ابررسانا است به دست آورد. پذیرفتاری مغناطیسی این نمونه به صورت تابعی از دما اندازه‌گیری شد. این اندازه‌گیری نشان داد که ترکیب جدید حدود $T_c \approx 30\text{K}$ ابررسانا می‌شود. کار بیشتر برای تعیین اندازه δ و تعیین موقعیت اتم اکسیژن اضافی در شبکه ادامه دارد.

واژه‌های کلیدی: روش ریتولد، ساختار بلوئی، پارامترهای ساختاری

مقدمه

از ۱۹۱۳ تاکنون روش‌های استفاده از تک بلوئی از قویترین ابزارهایی بوده‌اند که برای تعیین ساختار مواد بلوئی در اختیار بلوشناسان 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 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 بلور آن یکسان نیست و خواص ماده در شکل خرد بلور آن مورد توجه است، مانند کاتالیستهایی که برای تبدیل CO_2 در اتمبیلها بکار می‌روند و در شکل بسبلوری تهیه می‌شوند.

حتی زمانیکه 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 $20 - 100 \text{ mm}^3$ باشد در حالیکه در پراش پرتو X اندازه تک بلور می‌تواند به کوچکی $1 \text{ mm}^3 / 0$ 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 باشار 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 نمونه‌های خرد بلور افتادند که مزایایی بر روش تک بلور دارد. از جمله همانگونه که قبل اشاره شد غیاب twinning و extinction است. علاوه بر این در روش خرد 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 بلورها در نمونه بسبلوری بعضی از اطلاعات از میان می‌روند، به ویژه اگر نقش پراش دارای قله‌های منطبق بر یکدیگر باشد. روش سنتی که

در آن شدت کل قله برای پالایش ساختار به کار می‌رود عملاً به مواردی محدود می‌شود که نقش پراش پیچیده نبوده و همپوشانی قله‌ها جدی نباشد. در این صورت کاربرد این روش منحصر به بلورهایی می‌شود که پر تقارن بوده و یا خته آنها کوچک باشد [۱].

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

در این روش به کمک مدلی شامل جزئیات ساختاری، ثابت‌های شبکه، پارامترهای موقعیت و دما نقش پراش مورد انتظار محاسبه و با نقش پراش مشاهده شده نقطه به نقطه مقایسه می‌شود، 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 از رابطه‌ای استفاده می‌شود که در نمادگذاری نوع ریتولد می‌توان 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، لورنس و تزايد

F_k = ضریب ساختار (Strucure factor)

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

ϕ = تابع شکل هندسی قله‌ها (Peak shape function)

a = تابعی برای تصحیح عدم تقارن قله‌ها

θ_k = زاویه برآگ برای بازتاب K

$h, k, l = k$ شاخص‌های بازتابی که مقادیر فوق برای آن ارزیابی شده است.

i = 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 پهنه ای قله در نیمه ارتفاع است (FWHM). آشکار است اگر شکل قله با تابع لورنتس توصیف شود این اثر تا $3H_k$ ادامه دارد.

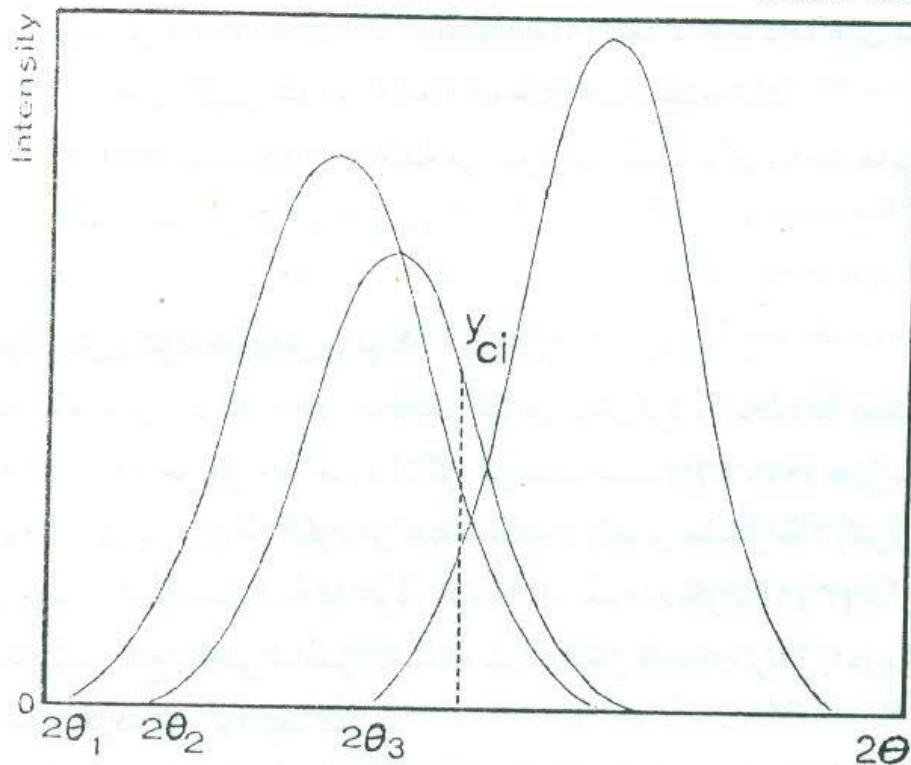
در روش ریتولد برای حصول توافق بین نقش پراش مشاهده شده و نقش پراش محاسبه شده کمیت R به روش حداقل مجددرات، کمینه می شود [۳].

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

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 می‌شود و به دو صورت رسم دو نقش و مقایسه با یکدیگر و همچنین با ضرایب توافق (R-factor) بیان می‌شود. ضرایب توافق که معمولاً به کار می‌روند عبارتند از:

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

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

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

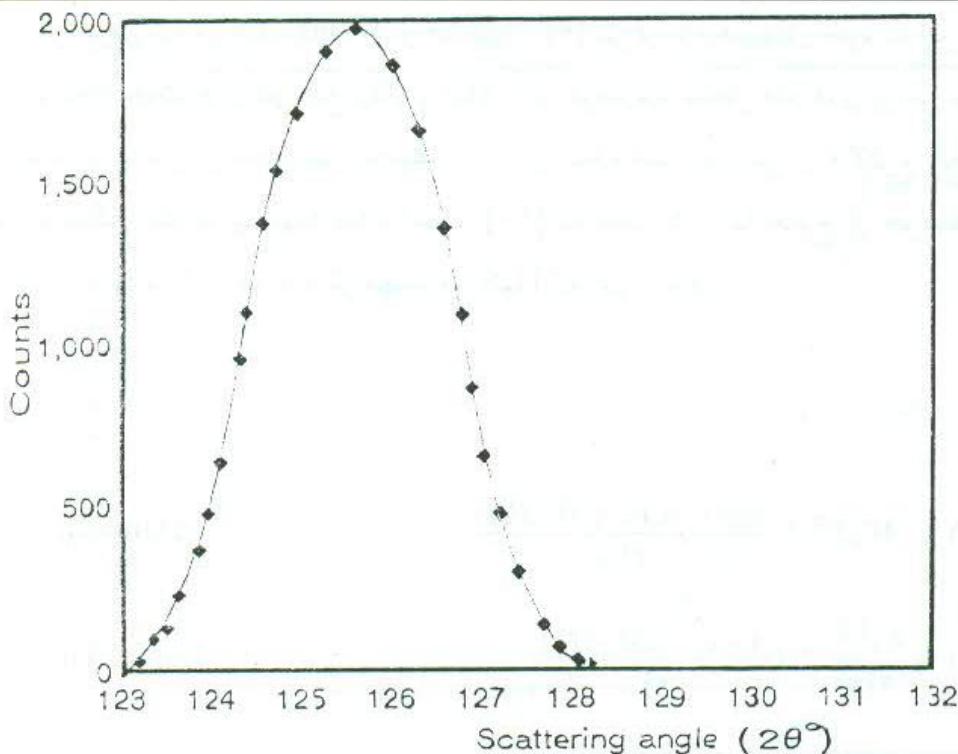
$$R_E = 100 * \left[\frac{N-P+C}{WY_{ci}^2} \right]^{1/2} \quad \text{Statistical R - factor}$$

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

کاربرد روش ریتولد در پراش پرتو X

در حالیکه روش ریتولید 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 کرده‌اند، مشکل یافتنتابع ریاضی مناسبی است که بتواند شکل قله‌های 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 بیراهی‌های دستگاه پراش اندازه و توزیع ذرات نمونه [۵] و [۶] تغییر شکل می‌دهد. به زبان ریاضی



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

(20) ϕ 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 مسئله پیچیده است و قله مشاهده شده را نمی توان با یک تابع ریاضی ساده توصیف کرد.

Cox و Khattak [۷] از روش ریتولید 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 عملکردن توابع $(ML1)$ و $(ML2)$ از (L) بهتر است. در یک مورد که نمونه آنها سیلیکون بود عملکرد تابع $(ML2)$ بهترین بود. Thomas Malmors [۸] نیز در کارهای خود توابع (G) 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 قله‌های پراش پرتو X مناسب نیستند. در این خصوص تحقیقات زیادی شده است و بیش از ۳۰ نوع تابع برای توصیف شکل قله‌ها پیشنهاد شده است. [۱۰] که بحث در آنها خارج از حوصله این مقاله است تنها در اینجا به ذکر مهمترین آنها اکتفا می‌شود.

تابع

نام

$$\phi(2\theta) = 4C_0^{1/2} * \frac{\exp - 4\ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \quad \text{Gaussian (G)}$$

$$\phi(2\theta) = \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_k} * \frac{1 + C_1}{1 + C_1} \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \quad \text{Lorentzian (L)}$$

$$\phi(2\theta) = \frac{2C_2^{1/2}}{H_k} * \frac{1}{1 + \frac{C_2(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}}^2 \quad \text{Mod 1 Lorentzian (ML1)}$$

$$\phi(2\theta) = \frac{C_3^{1/2}}{H_k} * \frac{1}{1 + \frac{C_3(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}}^{1.5} \quad \text{Mod 2 Lorentzian (ML2)}$$

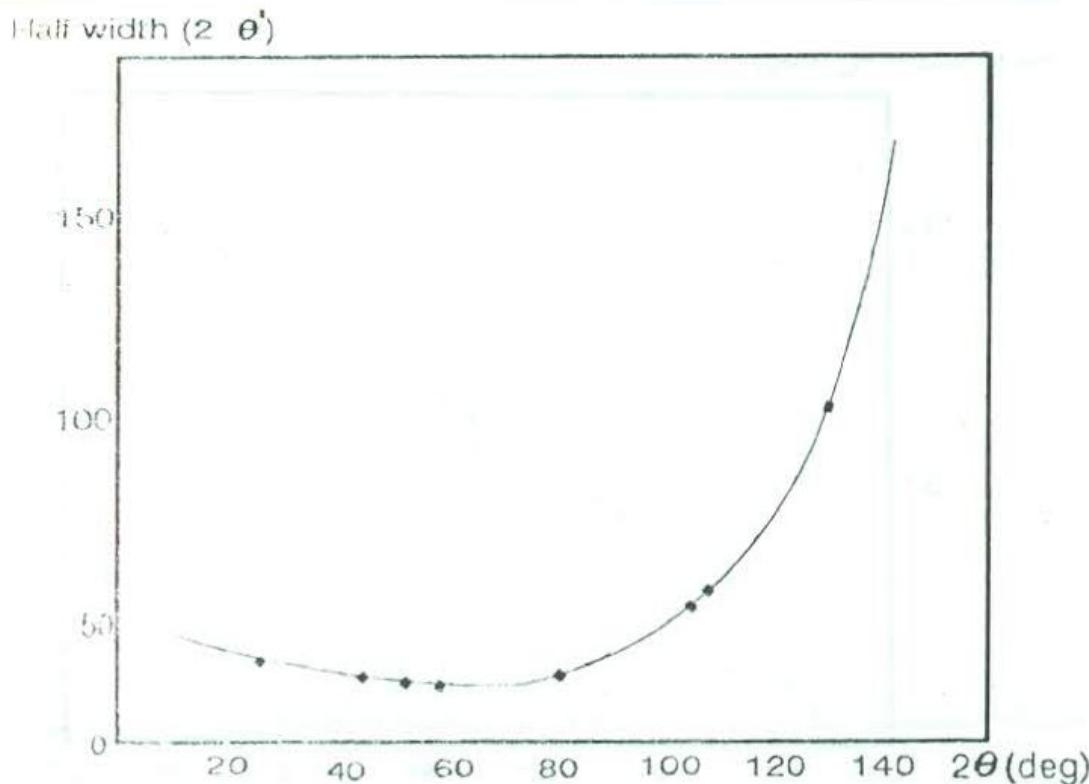
$$C_0 = 4\ln 2, \quad C_1 = 4, \quad C_2 = 4(2^{1/2} - 1), \quad C_3 = 4(2^{2/3} - 1)$$

تابع پهنه‌ای قله (peak width function)

در تمام روابطی که برای توصیف شکل قله‌ها بکار می‌روند کمیت H_k وجود دارد که پهنه‌ای قله در نیمه ارتفاع قله است (FWHM). H_k با زاویه پراکندگی تغییر می‌کند 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 کاربرده و نتیجه مطلوب به دست آورد (شکل ۳).

$$H_k^2 = Utan^2\theta + Vtan\theta + W$$

که U, V, W پارامترهای پهنه‌ای قله‌اند. با وجود اینکه تابع برای پراش نوترون محاسبه شده است به وسیله پژوهشگران دیگر برای پرتو X نیز به کاربرده شده و نتیجه



شکل ۳ تغییرات پهنهای قله با زاویه پراکندگی در پراش نوترون، مقادیر اندازه گیری شده و منحنی محاسبه شده از رابطه $H^2_k = Utan^2\theta + Vtan\theta + W$.

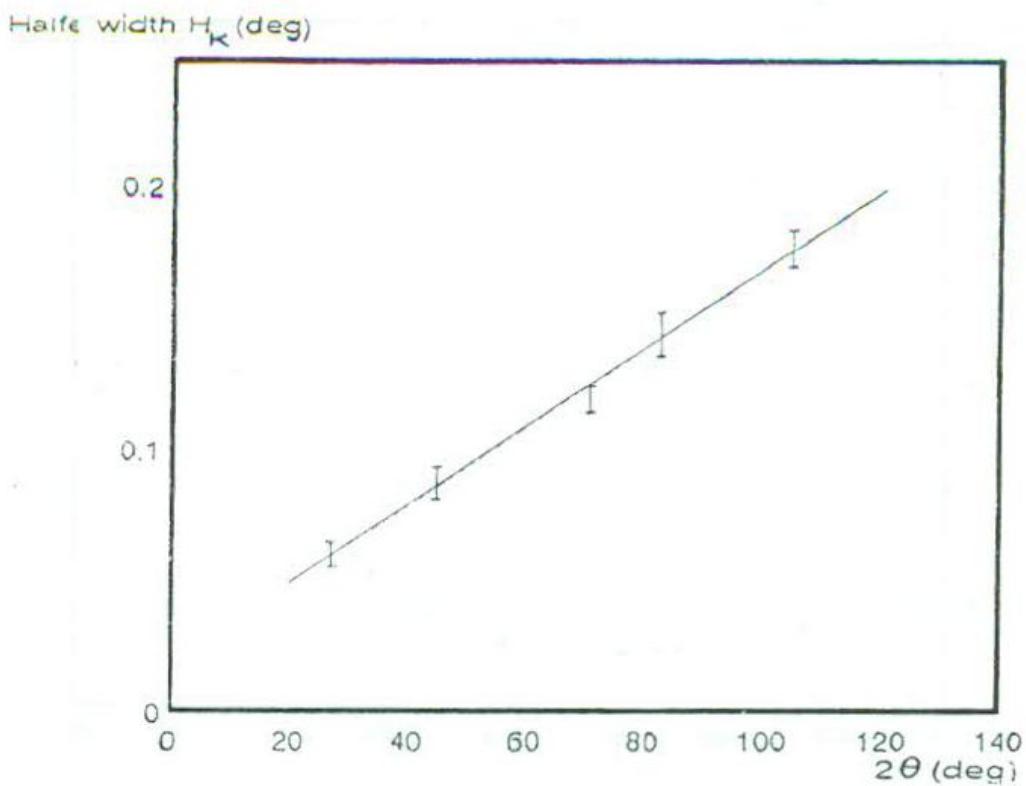
رضایت‌بخش بوده است [۹ و ۱۰].

[Cox و ۹] در کارهای خود تابع زیر را به کار برده و دریافتند که عملکرد آن در محدوده $24^0-100^0 = 2\theta$ رضایت‌بخش است (شکل ۴).

$$H^2_k = Vtan\theta + W$$

تهیه نمونه و کار عملی

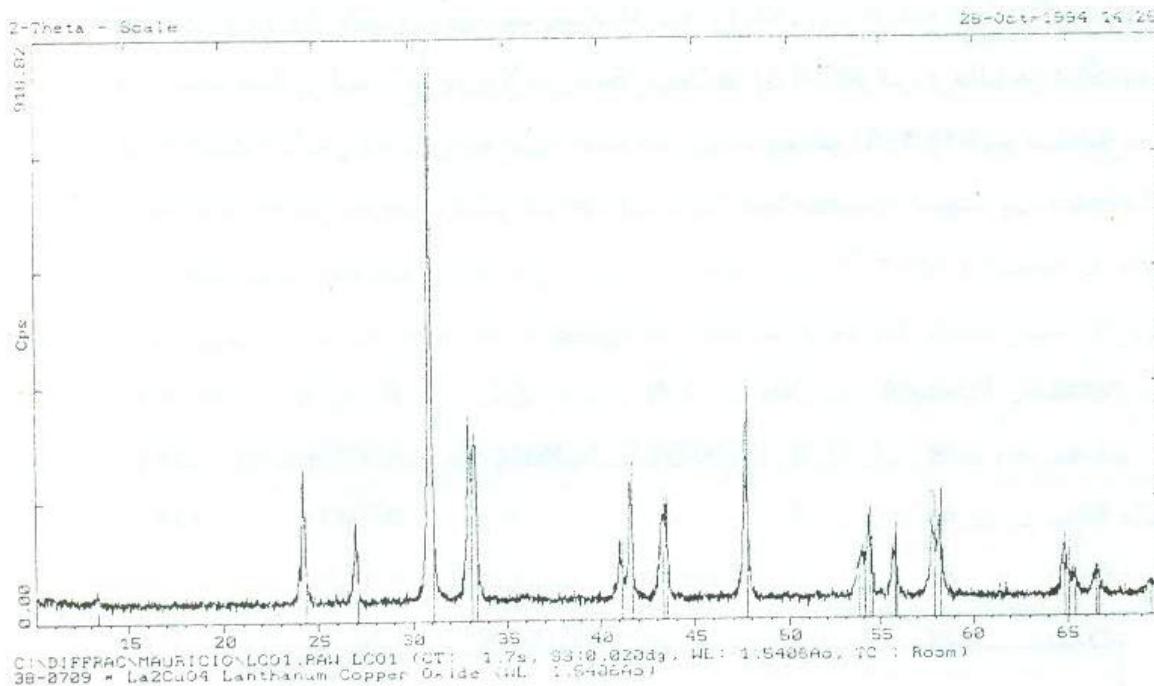
برای تهیه ۱۰ گرم نمونه مقادیر مورد نیاز La_2O_3 و CuO خشک، هر یک با درجه خلوص ۹۹/۹۹ جداگانه سائیده و سپس مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه آسیاب شد. گرد به دست آمده با فشار 10 ton/in^2 به صورت قرص در آورده شد. این قرص مدت ۴۵ ساعت در دمای 1100°C در مجاورت هوا گرمایی داده شد. پس از سرد کردن نمونه (به طور آهسته) قرص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



شکل ۴ تغییرات پهناى 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 (Electron Probe Micro Analyser) E.P.M.A نسبت تعیین شد که به عدد ۲ نزدیک بود. به کمک S.E.M نمونه La/Cu (Scaning Electron Microscop) از این اندازه گیری ها مشخص شد که فرمول شیمیایی La_2CuO_4 است. نقش پراش مجددی گرفته شد و با استفاده از برنامه Luer and Luer داده ها در سیستم ارتورومیک پالایش و ثابت های شبکه تعیین شد:

$$a = ۵۳۵۲(1)\text{\AA} , b = ۵۴۰۵(2)\text{\AA} , c = ۱۳۱۵۴(5)\text{\AA}$$



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 شده‌ای ثابت می‌ماند تا فرصت کافی برای شمارش پالس‌ها داشته باشد. پس از گذشت این زمان آشکارساز به اندازه $\Delta 2\theta$ (عرض پله) چرخیده و در موقعیت زاویه‌ای جدید قرار می‌گیرد و پالس‌ها را می‌شمارد و این عمل تکرار می‌شود 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 داده‌های به دست آمده دقیقتر خواهند بود. در این آزمایش عرض پله $\Delta 2\theta = 0.02^0$ و زمان شمارش یا توقف در هر پله یک دقیقه انتخاب شد و شدت پراش به صورت تابعی از 2θ در محدوده $10^0-90^0 = 2\theta$ به دست آمد. از پراش سنج مجهز به تکفام ساز (درپرتو بازتاب) و تابش $\text{CuK}\alpha_1$ به طول موج $1/5046$ آنگستروم استفاده شد.

نتایج

نخست مطالعات مقدماتی روی شکل قله ها صورت گرفت و توابع (ML1), (ML2), (L), (G) آزموده شد. این بررسی نشان داد که تابع (ML1) بهتر از سه تابع دیگر شکل قله ها را توصیف می‌کند. لذا در پالایش شکل پیک‌ها (ML1) فرض و داده‌ها در گروه فضای (Cmca) پالایش شد. برنامه مورد استفاده ریتوند 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(Å ⁰²)	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

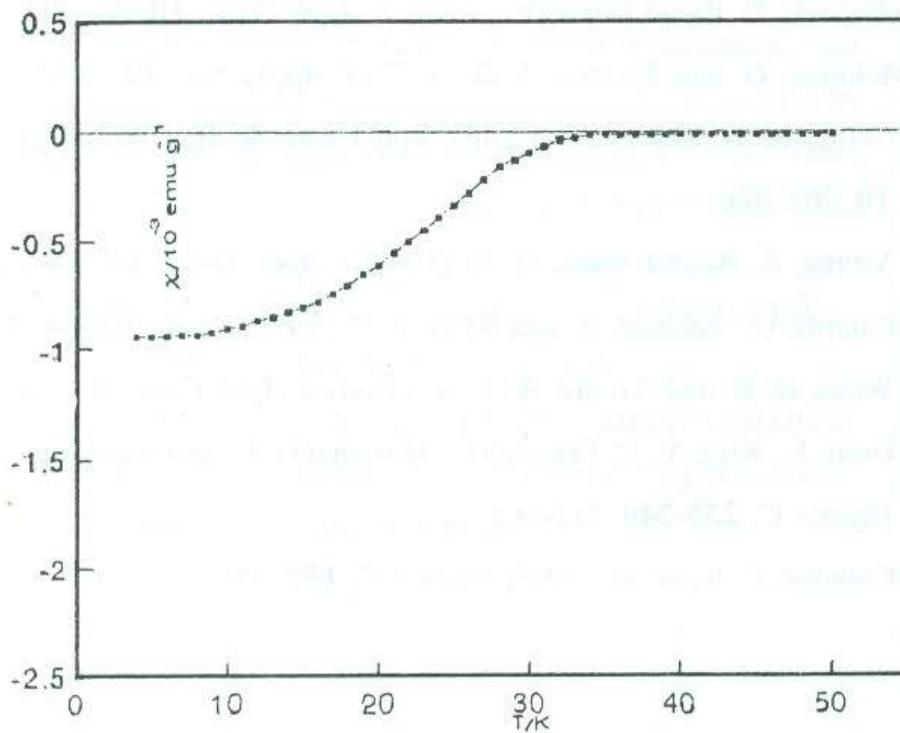
$a = 5.3548 (4) \text{ \AA}$	$R_p = 5.9$	$R_N = 4.7$
$b = 5.4006 (3) \text{ \AA}$	$R_{WP} = 7.95$	
$c = 13.1529 (9) \text{ \AA}$	$R_B = 3.7$	$\chi = \frac{R_{WP}}{R_E} = 1.7$

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

تهیه ابررسانا 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 می‌روند. 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 ($2 \neq \frac{\text{La}}{\text{Cu}}$) یا ابراستوکیومتری اکسیژن منجر به تغییرات دمای گذار می‌شود [۳]. Chailout و همکاران [۱۴] گزارش کرده‌اند که آثار ابررسانایی با دمای گذار $30-40\text{ K}$ در ترکیبات $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ مشاهده کرده‌اند. در این پژوهش نیز با اکسیده کردن La_2CuO_4 نمونه‌ای از $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ تهیه شد. با اندازه گیری پذیرفتاری مغناطیسی نمونه در فاصله $4-50\text{ K}$ آثاری از ابررسانایی 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., Coopr, M. J., Rouse, K. D., Thomas, M. W. and willis, B.T.M, (1980) *Acata cryst.*, **A36** , 265-270.
- 5 - Wilson, A. J. C. (1936) *Mathematicall Theory of X-ray Powder Diffractometry* philips Technical Library .
- 6- Wilson, A. J. C. (1970) *Elements of X-ray Crystallography*, Adison 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 Wiels, D. B. (1982) *J. Appl. Cryst.*, **15**, 430-438.
- 11 - Cagliotti, G., Paoletti, A. and Ricci, F. P. (1958) *Nucil. 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.