

تعیین ریزساختار نمونه‌ی نانومتری CeO_2 به روش ویلیامسون-هال و تابع توزیع لوگ نرمال با استفاده از تابش سینکروترون

روح الله عقدایی*، مریم سلیمیان

دانشگاه علم و صنعت، دانشکده فیزیک

(دریافت مقاله: ۸۷/۱۲/۱۵، نسخه نهایی: ۸۸/۶/۲۲)

چکیده: اندازه‌ی محدود بلورک‌ها و وجود کرنش در نمونه‌های بس بلور، منجر به پهن‌شدگی خطوط پراش می‌شود. با بررسی این پهن‌شدگی می‌توان اطلاعاتی در مورد ریز ساختار مواد بلوری به‌دست آورد. در این مقاله با استفاده از داده‌های پراش سینکروترون و برازش کل نقش پراش، ساختار نمونه‌ی نانومتری CeO_2 پالایش و از نتایج به‌دست آمده، و نیز روش ویلیامسون-هال، ریز ساختار نمونه‌ی بلوری تعیین شد. میانگین اندازه‌ی حجمی بلورک‌ها $225 \text{ \AA}$ و مقدار کرنش شبکه، 6×10^{-5} به‌دست آمد. سپس با استفاده از تابع توزیع لوگ نرمال اندازه‌ی بلورک‌ها، نقش پراش، شبیه‌سازی شد و اطلاعات ریزساختاری آن تعیین شد. میانگین اندازه‌ی حجمی و میانگین اندازه‌ی سطحی بلورک‌ها به‌ترتیب، $234 \text{ \AA}$ و $168 \text{ \AA}$ به‌دست آمدند.

واژه‌های کلیدی: CeO_2 ، تابش سینکروترون، روش ویلیامسون-هال، توزیع لوگ نرمال، ریز ساختار.

مقدمه

تابش به پژوهشگران این امکان را می‌دهد که رخداد بعضی واکنش‌های شیمیایی زودگذر را در طول آزمایش، ثبت و بررسی نمایند. بررسی‌هایی که هرگز نمی‌توان با چشمه‌های متداول تابش x و یا باریکه‌ی نوترون به انجام رسانید. اندازه‌ی گام که در تحلیل پهن‌شدگی نیم‌رخ پراش به‌منظور تعیین ریزساختار مواد بلوری از اهمیت خاصی برخوردار است، در پراش‌سنجی با چشمه‌ی متداول x معمولاً به مقدار 2θ درجه 10^2 درجه محدود می‌شود در حالی که در پراش‌سنجی با تابش سینکروترون این گام می‌تواند از مرتبه‌ی 2θ درجه 10^4 درجه باشد.

یکی از مشکلات روش برازش نقش پراش در پراش‌سنجی چشمه‌ی متداول تابش x ، یافتن تابع ریاضی مناسب، برای توصیف نیم‌رخ خطوط پراش است ولی در پراش‌سنجی با تابش سینکروترون شکل نیم‌رخ خطوط پراش را می‌توان با تابع شبه‌ویت بهتر توصیف کرد.

تابش سینکروترون، ابزار نیرومندی برای تحلیل ساختار و ریزساختار مواد با استفاده از پراش‌سنجی نمونه‌ی بس‌بلور است. واگرایی اندک چشمه‌ی تابش، موجب افزایش توان جداسازی در داده‌های پراش می‌شود. دستیابی به خطوط پراش ساده و تیز از نمونه‌ی بلوری با تابش سینکروترون باعث می‌شود که بتوان ثابت‌های شبکه را با دقت زیاد به‌دست آورد [۱] و ساختار بلوری را به دقت تعیین کرد [۲]. همچنین تابع تیز بیراهی‌های هندسی پراش‌سنج سینکروترون، این امکان را می‌دهد که بتوان اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش شبکه را از تحلیل پهن‌شدگی خطوط پراش، دقیق‌تر به‌دست آورد [۳]. از دیگر برتری‌های تابش سینکروترون، بالابودن شدت تابش است که منجر به کوتاه شدن زمان جمع‌آوری داده‌های پراش می‌شود. به ویژه زمانی که نمونه‌ی در دست بررسی، با گذشت زمان، یا تغییر فاز داده و یا در اثر عوامل محیطی تجزیه و تغییر ساختار می‌دهد. شدت

* نویسنده مسئول، تلفن: ۷۷۲۴۰۴۷۷ (۰۲۱)، نمابر: ۷۷۲۴۰۴۹۷ (۰۲۱)، پست الکترونیکی: aghdaee@ iust.ac.ir

پهن شدگی خطوط پراش

هم نمونه و هم دستگاه، خواه دوربین و خواه پراش سنج، موجب پهن شدن خطوط پراش می شوند. نیمرخ پراش مشاهده شده، پیچش نیمرخ های پراش نمونه و اثرهای دستگاه است. [۴]

$$h(x) = \int f(z)g(x-z)dz + b(x) \quad (1)$$

که $h(x)$ ، $f(x)$ و $g(x)$ به ترتیب نیمرخ مشاهده شده، نیمرخ نمونه و نیمرخ دستگاه و $b(x)$ زمینه است. توزیع طول موج در بیناب تابش به کار رفته و کلیه ی بیراهی های هندسی دستگاه، معمولاً از ویژگی های دستگاه به حساب آورده می شوند.

$$g(x) = \omega(x) * \gamma(x) \quad (2)$$

که در آن $\omega(x)$ و $\gamma(x)$ نیمرخ های بیناب تابع و بیراهی های دستگاهند. در تمام روش های تعیین ریزساختار مواد، نخست باید سهم پهن شدگی دستگاه را از نیمرخ مشاهده شده ی $h(x)$ جدا و نیمرخ خالص $f(x)$ را به دست آورد.

پهن شدن خطوط پراش حاصل از خود نمونه، ناشی از عوامل متعددی است. معمولاً هر نوع ناکاملی در ساختار، موجب پهن شدگی اضافی می شود. از این رو در رفتگی ها، تهی جاها، بین نشینی ها، جانشینی ها و نا راستی های دیگر منجر به کرنش شبکه می شود. تقسیم بلور به نواحی کوچک تر به وسیله ی در رفتگی های صفحات بلوری، دوقلو بودن و یا هر نوع ناکاملی گسترده، منجر به پهن شدگی ناشی از اندازه ی ذرات می شود.

پهن شدگی دستگاهی

اولین قدم پیش از تحلیل پهن شدگی خطوط پراش، تصحیح نیمرخ مشاهده شده و حذف اثر دستگاه است. نقش پراش دقیقی که از یک نمونه ی استاندارد گرفته شده باشد می تواند پهن شدگی دستگاه را مشخص کند مشروط بر این که نمونه ی استاندارد فاقد تنش بوده و اندازه ی بلورک های آن نیز باعث پهن شدگی خطوط پراش نشود. همچنین ضریب جذب آن نزدیک به ضریب جذب نمونه ی اصلی بوده و نمونه بتواند در گستره ی گسترده ای از زوایای براگ، خطوط پراش قوی دهد. نمونه های استاندارد که معمولاً برای این منظور به کار می روند عبارتند از KCl ، Al_2O_3 ، LaB_6 و نظایر آن. در صورت امکان بهتر است بخشی از نمونه ی مورد بررسی را انتخاب و با عملیات گرمایی، از آن نمونه ی استاندارد تهیه کرد. در این صورت نمونه ی استاندارد به دست آمده تمام ویژگی های لازم را داراست. به علت هم پوشانی خطوط پراش، لازم است که با استفاده از یک تابع تحلیلی، عرض خطوط پراش ناشی از دستگاه، به صورت تابعی از زاویه ی براگ توصیف شود تا به توان

در هر زاویه ی دلخواه، نیمرخ دستگاهی را شبیه سازی کرد. معمولاً برای این منظور از رابطه ی Cagliotti استفاده می شود [۵].

$$\Gamma^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3)$$

که در آن $\Gamma = FWHM$ ، θ زاویه ی براگ و U ، V ، W مقادیر پالایش پذیرند. این تابع، اولین بار برای پراش سنجی نوترون مورد استفاده قرار گرفت ولی امروزه به طور فزاینده ای در پراش پرتو x و تابش سینکروترون نیز به کار می رود.

پهن شدگی ناشی از اندازه ی بلورک ها

Scherrer در سال ۱۹۱۸ با محاسبات ساده ای نشان داد که اندازه ی ظاهری ذرات را می توان از رابطه ی زیر به دست آورد [۴].

$$\langle D_v \rangle = \frac{K\lambda}{\beta_s \cos \theta} \quad (4)$$

که k در آن ثابتی است که به شکل ذرات بستگی دارد [۶] و معمولاً برابر با ۱ در نظر گرفته می شود. λ طول موج تابش به کار رفته، $\langle D_v \rangle$ میانگین حجمی اندازه ی ذرات و β_s پهنای انتگرالی نیمرخ ناشی از اندازه بلورک ها است. (پهنای انتگرالی برابر است با نسبت سطح زیر نیمرخ پراش به ارتفاع بیشینه ی آن).

پهن شدگی ناشی از کرنش

Wilson و Stokes حد بالای کرنش شبکه را به صورت زیر تعریف کردند [۴].

$$e = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta_D}{4 \tan \theta} \quad (5)$$

که در آن β_D ، پهنای انتگرالی نیمرخ ناشی از کرنش و $e = \frac{\Delta d}{d}$ تغییر نسبی فاصله ی صفحات بلوری یا کرنش شبکه است. چنانکه دیده می شود پهن شدگی ناشی از اندازه ی بلورک ها و پهن شدگی ناشی از کرنش شبکه توابع متفاوتی از زاویه ی براگ هستند که این خود راهی برای جدا کردن این دو اثر از یکدیگر است.

روش ویلیامسون-هال

با توجه به روابط (۴) و (۵) اندازه ی حجمی بلورک ها با $1/\cos \theta$ و کرنش با $1/\tan \theta$ که θ زاویه براگ است، متناسب است. اگر پهن شدگی قله ها فقط ناشی از اندازه ی محدود بلورک ها و وجود کرنش در نمونه باشد، و یا به عبارت دیگر اگر اثرهای دستگاه تصحیح شوند، ترکیب این دو اثر در پهن شدگی خطوط پراش به صورت پیچشی بیان می شود. ویلیامسون و هال نشان دادند

شبیه‌سازی و پارامترهای تابع جداکنندگی دستگاه، IRF (Instrumental Resolution Function)، تعیین شد. سپس با استفاده از این پارامترها و داده‌های پراش نمونه‌ی نانومتری، نقش پراش فیزیکی نمونه‌ی نانومتری به روش باز پیش محاسبه شد. این نقش پراش، رفتار اندازه‌ی ذرات و کرنش شبکه را بر پهن‌شدگی خطوط پراش نشان می‌دهد و نیمرخ خالص نمونه است. در گام بعدی با برازش کل نقش پراش [۹، ۱۰]، پهنای انتگرالی نیمرخ‌ها و زاویه براگ خطوط پراش تعیین شدند. محاسبات اخیر با استفاده از نرم افزار GSAS انجام شد [۱۱]. نتیجه برازش نقش پراش نمونه‌ی استاندارد و نمونه‌ی نانومتری CeO_2 به‌ترتیب در شکل‌های (۱ و ۲) آورده شده‌اند. سپس با رسم نمودار ویلیامسون - هال، شکل (۳)، مقادیر $D_V = 22.5 \text{ \AA}$ و $e = 6 \times 10^{-5}$ برای میانگین اندازه‌ی حجمی ذرات و کرنش شبکه به‌دست آمد.

هنگامی که تابع نیمرخ پهن‌شدگی، لورنتسی است پیش این دو تابع به صورت جمع دو تابع با رابطه زیر بیان می‌شود [۷].

$$\beta_{\text{size+strain}} = \beta_{\text{size}} + \beta_{\text{strain}} \quad (6)$$

با نشان دادن عبارت‌های (۴) و (۵) در (۶) داریم.

$$\beta_{\text{size+strain}} = K\lambda / \langle D_V \rangle \cos\theta + 4e \tan\theta \quad (7)$$

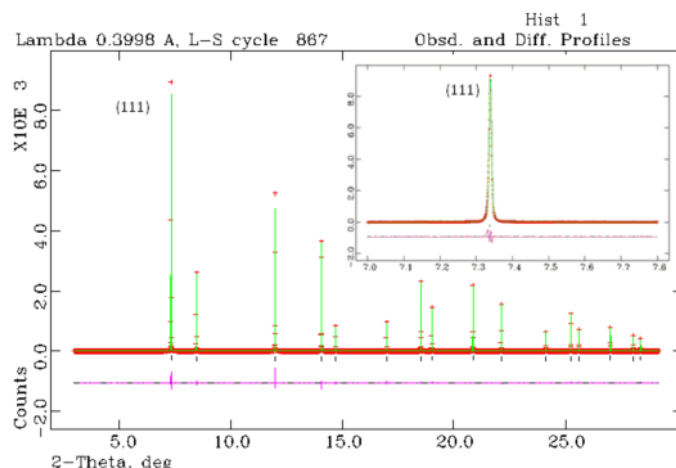
اگر طرفین رابطه‌ی (۷) را در $\cos\theta$ ضرب کنیم به رابطه زیر می‌رسیم.

$$\beta_{\text{size+strain}} \cos\theta = K\lambda / \langle D_V \rangle + 4e \sin\theta \quad (8)$$

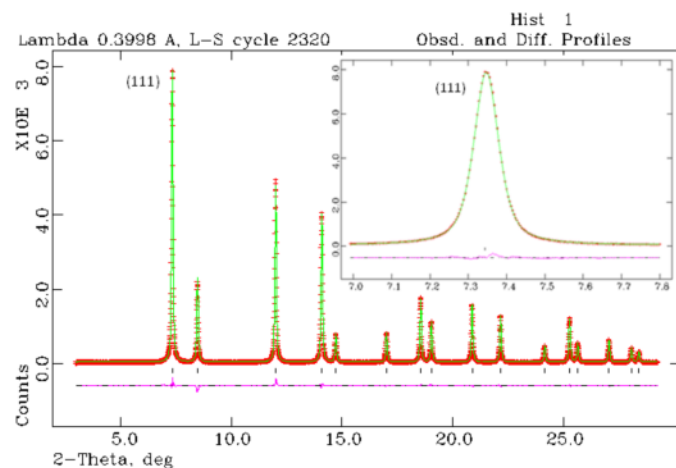
با رسم $\beta_{\text{size+strain}} \cos\theta$ برحسب $4 \sin\theta$ اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش شبکه را می‌توان به ترتیب از مقدار عرض از مبدأ و شیب نمودار محاسبه کرد.

پردازش داده‌ها

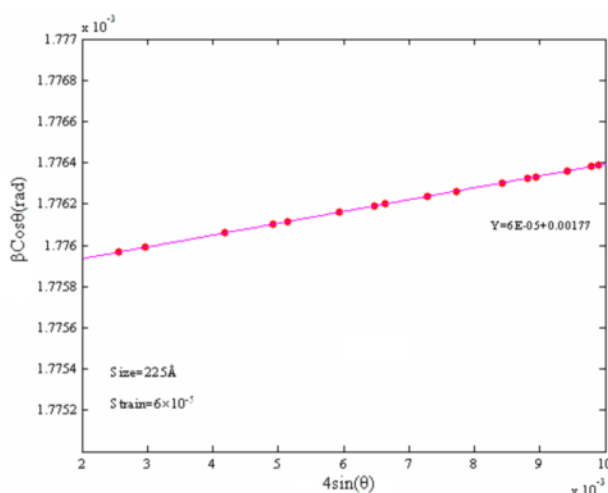
با استفاده از داده‌های پراش نمونه‌ی استاندارد و تابع شکل شبه ویت [۸]، رفتار دستگاه با رابطه‌ی (۳)



شکل ۱ نقش پراش مشاهده‌شده (...), محاسبه‌شده (—) و اختلاف دو نقش نمونه‌ی استاندارد CeO_2 .



شکل ۲ نقش پراش مشاهده‌شده (...), محاسبه‌شده (—) و اختلاف دو نقش نمونه‌ی نانومتری CeO_2 .



شکل ۳ نمودار ویلیامسون- هال نمونه CeO_2 .

که در آن γ و ω میانگین و انحراف معیار لگاریتم طبیعی متغیر x هستند. گشتاور مرتبه‌ی j ام تابع توزیع لوگ نرمال و انحراف معیار از روابط زیر

$$M_j = \exp(j\gamma + j^2\omega^2/2) \quad (12)$$

$$\sigma^2 = \mu^2[\exp(\omega^2) - 1] \quad (13)$$

محاسبه می‌شوند که μ گشتاور مرتبه‌ی اول، برابر با میانگین عددی است.

$$\mu = M_1 = \exp(\gamma + \omega^2/2) \quad (14)$$

میانگین سطحی و میانگین حجمی بنابر تعریف از روابط زیر محاسبه می‌شوند [۱۴، ۱۵].

$$\langle D_A \rangle = (2/3)M_3/M_2 \quad (15)$$

$$\langle D_V \rangle = (3/4)M_4/M_3 \quad (16)$$

تحلیل داده‌های پراش

با استفاده از برنامه‌ی Marq[۱۶] و با در نظر گرفتن فرض‌های زیر، نقش پراش نمونه‌ی نانومتری CeO_2 ، شبیه‌سازی و با پراش مشاهده شده مقایسه و اختلاف دو نقش به روش حداقل مجذورها کمینه شد تا بهترین همخوانی میان نقش مشاهده شده و نقش محاسبه شده حاصل شود.

۱. همه‌ی ذرات سازنده‌ی نمونه، کروی هستند.

۲. توزیع قطر ذرات از توزیع لوگ نرمال پیروی می‌کند.

۳. شدت پراش ناشی از هر یک از بلورک‌ها بنابر قاعده‌ی برهم نهی جمع می‌شود.

۴. از اثرهای دستگاه به علت محدودیت برنامه چشم پوشی شد. شکل نیمرخ پراش، تابع شبه‌ویت در نظر گرفته شد. ثابت‌های شبکه، جابه جایی نمونه، صفر دستگاه و ضرایب تابع توزیع لوگ نرمال γ و ω ، تا رسیدن به بهترین ضریب همخوانی

تعیین اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از تابع توزیع لوگ نرمال

نیمرخ ناشی از اندازه‌ی بلورک را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد.

$$I(2\theta) = \left(\frac{\cos\theta}{\lambda}\right) I(s) \quad (9)$$

که در آن $I(s)$ شدت در فضای وارون در فاصله‌ی s از نقطه‌ی hkl است. $I(s)$ را می‌توان با در نظر گرفتن نکات هندسی و این که همه‌ی بلورک‌ها شکل یکسان و منظم دارند محاسبه کرد [۱۲] که معمولاً آن را به صورت یک چند جمله‌ای نوسان کننده در نظر می‌گیرند. برای بلورک‌های کروی به قطر D می‌توان نوشت؛ [۱۳]

$$I(S) = \frac{\pi D^4}{8} (\psi^{-2} - \psi^{-3} \sin(2\psi) + \psi^{-4} [1 - \cos(2\psi)]) \quad (10)$$

که $\psi = \pi s D$ است.

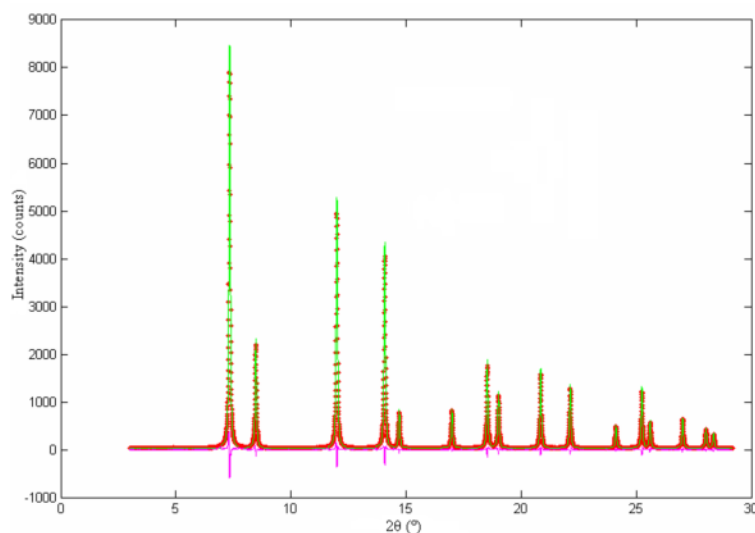
در عمل، بلورک‌ها شکل یکسان ندارند و ممکن است نامنظم باشند. با این وجود در همه‌ی روش‌هایی که از داده‌های پراش، پارامترهای ریزساختار تعیین می‌شود فرض بر این است که همه‌ی بلورک‌ها دارای شکل منظمی هستند. توزیع اندازه‌ی بلورک‌ها در یک نمونه‌ی بس‌بلور به عوامل مختلفی از جمله ماهیت ماده و روش تهیه آن بستگی دارد. تاکنون رایج‌ترین توزیعی که در مقالات گزارش شده است توزیع لوگ نرمال است که توزیعی نامتقارن است. در لایه‌های نازک که سمت‌گیری برتر وجود دارد تغییرات ضخامت فیلم، معمولاً متقارن و توزیع گاوسی تقریب بهتری برای آن است. تابع چگالی احتمال توزیع لوگ نرمال با رابطه‌ی زیر داده می‌شود [۱۳].

$$d\Lambda(x) = [x\omega(2\pi)^2]^{-1} \exp[-(\ln x - \gamma)^2 / 2\omega^2] dx \quad (11)$$

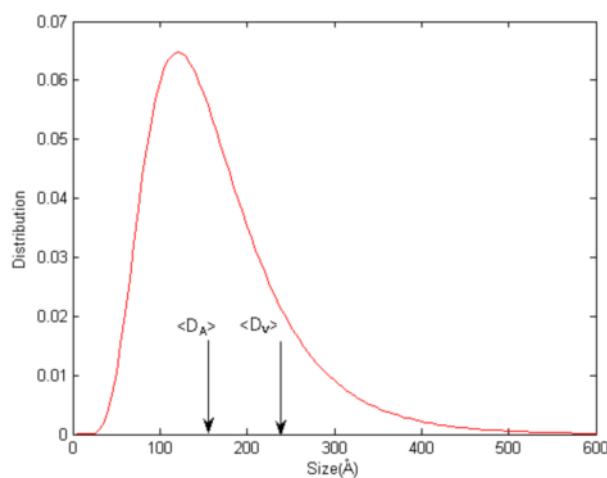
۵/۸ R_{wp} پالایش شد. با استفاده از مقادیر به دست آمده از پالایش نمونه، پارامترهای تابع توزیع لوگ نرمال محاسبه شدند که نتایج آن در جدول (۱) و شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده‌اند.

جدول ۱ مقادیر به دست آمده از اندازه‌ی بلورک‌های کروی با استفاده از توزیع لوگ نرمال.

صفر دستگاه ($^\circ$)	۰/۰۰۱۷
جابجایی نمونه (μm)	۶۰
$a=b=c(\text{\AA})$	۵/۴۱۲۳۲۹
γ	۲/۷۰
ω	۰/۴۶
σ^2	۶۴/۵
$\langle D_A \rangle (\text{\AA})$	۱۶۸
$\langle D_V \rangle (\text{\AA})$	۲۳۴
R_{wp}	۷/۸۵
GOF	۱/۰۵



شکل ۴ نقش پراش مشاهده شده (...), محاسبه شده (—) و اختلاف دو نقش نمونه‌ی نانومتری CeO_2 .



شکل ۵ نمودار توزیع لوگ نرمال اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌ی نانومتری CeO_2 .

برداشت

از آن جا که ویژگی‌های نانو مواد به شدت وابسته به سرشتی-های ریزساختاری آن‌هاست. تعیین این سرشتی‌ها در گسترش و کاربردی کردن این مواد بسیار با اهمیت است. بررسی خطوط پراش، اطلاعات زیادی در مورد ریز ساختار مواد بلوری از جمله اندازه‌ی بلورک‌ها و میزان کرنش در نمونه را در اختیار پژوهشگران قرار می دهد. چنانکه اشاره شد نخست با استفاده از برازش کل نقش پراش و روش ویلیامسون-هال، میانگین اندازه‌ی حجمی بلورک‌ها و میزان کرنش شبکه در نمونه‌ی نانومتری CeO_2 ، محاسبه شدند، که به ترتیب، مقادیر $225\text{\AA}$ و 6×10^{-5} به دست آمد. سپس با فرض اینکه بلورک‌ها کروی شکلند، از طریق تابع توزیع لوگ نرمال اندازه‌ی بلورک‌ها، میانگین اندازه‌ی حجمی و سطحی بلورک‌ها به ترتیب $234\text{\AA}$ و $168\text{\AA}$ به دست آمدند. میانگین اندازه‌ی حجمی به دست آمده به روش توزیع لوگ نرمال برازش خوبی با اندازه‌ی به دست آمده برای این کمیت از روش ویلیامسون-هال دارد و این نشان می-دهد که توزیع لوگ نرمال برای تعیین اندازه‌ی بلورک‌ها روش مناسبی است، مشروط بر آن که اندازه‌ی ذرات به قدر کافی کوچک بوده و بتوان آن‌ها را کروی فرض کرد.

مراجع

- C., Atephens P. W., Tob B. H., "Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample", J.Appl.Cryst 37 (2004) 911-924.
- [5] Cagliotti G., Paoletti A., Ricci F. P., "Choice of Collimators for Crystal Spectrometers for Neutron Diffraction", Nucl. Instrum 3(1958) 223-234.
- [6] Langford J. I., Wilson A. J. C., "Scherrer after sixty years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Sizw", J. Appl. Cryst. 11, (1978) 102-113.
- [7] Williamson G. K., Hall W. H., "x ray line broadening from field aluminium and wolfram", Acta Metall, 1 (1953) 22-31.
- [8] Finger L. W., Cox D. E., Jephcoat A. P., "A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence", J.Appl.Cryst 27 (1994) 892-900.
- [9] Rietveld H.M., "Line Profiles of neutron Powder Diffraction Peaks for structure refinement", Acta Cryst. 22, (1967).151-152.
- [10] Rietveld H. M., "A Profile Refinement Method For Nuclear and Magnetic Structures", J.Appl.Cryst 2 (1969) 65-71.
- [11] Larson A. C., Von Dreele R. B., "General Structure Analysis System GSAS", (2001)., Los Alamos National Laboratory Report.
- [12] Wilson A. J. C., X-ray Optics, (2ndedn) London. Methuen.
- [13] Langford J. I., Louër D., Scardi P., "Effect of a crystallite size distribution on x-ray diffraction line profile and whole-powder-pattern fitting", J.Appl.Cryst 33(2000) 964-974.
- [14] Scardi P., Leoni M., Delhez R., "Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review", J.Appl.Cryst 37 (2004) 381-390.
- [15] Scardi P., Leoni M., "Line profile analysis: pattern modeling versus profile fitting", J. Appl. Cryst 39(2006) 24-31.
- [16] Dong Y. H., Scardi P., "Marqx: a new program for whole-powder-pattern fitting", J.Appl.Cryst 33(2000) 184-189.
- [1] Hart M., Cernik R. J., Parrish W., Toraya H., "Lattice - parameter Determination for Powders Using Synchrotron Radiation", J. Appl.Cryst.23, (1990) 286-291.
- [2] Estermann M. A., Gramlich V., "Improved Treatment of Severely or Exactly Overlapping Bragg Reflections for the Application of Direct Methods to Powder data", J. Appl. Cryst. 26, (1993) 396-404.
- [3] Cox D. E., "Synchrotron Radiation Crystallography", pp.186-254. (1992). New York: Academic Press.
- [4] Balzar D., audebrand N., Daymond M. R., Fitch A., Hewat A., Langford I. J., Le Bail A., Louër D., Masson O., Mc Cowan C. N., Popa N.