

Vol. 17, No. 3, Fall 1388/2009



Determination of particles size and dislocations density of nanoscale sample of CeO_2 by second- and fourth-order restricted moments using neutron diffraction

R. Aghdaee^{*}, 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.*

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



سال هفدهم، شمارهٔ ۳، پاییز ۸۸، از صفحهٔ ۴۸۱ تا ۴۸۸

تعیین اندازهٔ بلورکها و چگالی در رفتگیها در نمونهٔ نانومتری CeO₂ 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 اندازهٔ بلورکها و چگالی دررفتگیها تفسیر کرد. در این مقاله، از دادههای پراش نوترون بهدست آمده از اکسید سریم استفاده، و ریزساختار نمونه نانومتری تعیین و گزارش شده است. نتایج بهدست آمده برای میانگین چگالی دررفتگی و میانگین اندازهٔ سطحی بلورکها با استفاده از گشتاورهای مرتبه دوّم 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 اندازهٔ بلورکها چشم پوشید، نتایج حاصل از گشتاور مرتبهٔ دوّم قابل اعتماد نبوده و باید از گشتاور مرتبهٔ چهارم استفاده کرد.

واژەھاى كليدى: پراش نوترون، نمونة نانومترى، گشتاور مرتبة دوّم، گشتاور مرتبة چهارم.

مقدمه

پراش نوترون نمونهای از پراکندگی کشسان است. نوترونهایی که در پراش مورد استفاده قرار میگیرند در رآکتورهای هستهای در اثر شکافت هستههای سنگینی چون U²³⁵ تولید میشوند. نوترونهای آزادشده در چنین واکنشی دارای انرژی جنبشی در حدود ۵Me۷ هستند که با طول موج دوبروی در حدود Å¹⁻¹×۲۲۶ همخوانی دارند[۲و۱]. به منظور استفاده از این نوترونهای سریع در فرایند پراش، ناگزیریم سرعت این نوترونها را تا حدی که طول موج آنها به مرتبهٔ فواصل بین اتمی در مادّهٔ چگال (چیزی در حدود Å۱) برسد، کاهش دهیم. به این منظور، نوترونها را از یک مادّهٔ کند کننده (Moderator) عبور میدهند. نوترونها در اثر برخورد کشسان با هستهٔ اتمهای مادّهٔ کند کننده، انرژی از دست میدهند. اگر

ضخامت کند کننده به اندازهٔ کافی باشد، نوترونهای گسیل شده از آن دارای توزیع انرژی ماکسولی خواهند بود و انرژی جنبشی متوسط آنها $\frac{3}{2}k_{\rm B}T$ خواهد بود که $k_{\rm B}$ ثابت بولتزمن و T دمای مطلق کند کننده است. برای کند کنندهها در دمای اتاق (T * 0.4 × T)، انرژی جنبشی متوسط حدود ev ۰٫۰۴ است و در این حالت، طول موج متوسط نوترونها در حدود Å ۵٫۱ 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].

> * * نویسنده مسئول، تلفن: ۷۷۲۴۰۴۷۷ (۲۱) ۹۸+، نمابر: ۷۷۲۴۰۴۹۷ (۲۱) ۹۹+، 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 گسترهٔ 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

تحليل پهنشدگی خطوط پراش روش فوقالعاده نيرومندی برای بررسی ناراستیهایی است که در مواد بلوری وجود دارد. از آنجا که تأثیر ناراستی های مختلف بر توزیع شدّت خط پراش متفاوت است، اساساً مي توان از تحليل دقيق نمايه يراش فیزیکی به محتوای ناراستیها پیبرد. با وجود این، انجام این کار ساده نیست. قویترین پهنشدگی از اندازهٔ محدود ذرّات و ناراستیهای سهبعدی مانند ریزدانهها ناشی میشود که پراش همدوس را محدود به ناحیههایی با اندازهٔ کوچک میکند و توصيف نظرى آن نسبتاً ساده است، ولى هنوز تعيين اندازه ذرّات خود یک چالش است. یکی دیگر از علل پهنشدگی خطوط پراش جابجایی اتمها از موقعیت تعادلی آنها در شبکهٔ بلوری است که ایجاد تنش داخلی میکند. وارن و اورباخ [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 $\langle e^2
angle$ وابسته است. با وجود این، اگر خاستگاه تنش دررفتگیها باشند،<e²> به صورت لگاریتمی با اندازهٔ نمونه واگرا می شود و این بدان معنی است که از روش وارن و اورباخ در شکل اصلی نمی توان

1.Warren 2.Averbach

برای تحلیل دررفتگیها استفاده کرد. گروما^۳ نشان داد که از تحلیل توزیع شدت در دنبالهٔ خط پراش میتوان بدون هیچ پیش فرضی سه کمیت اساسی میانگین چگالی دررفتگی، میانگین افت و خیز دررفتگی و قطبش دررفتگی را تعیین کرد[۵]. روش گروما تعمیم روش واریانس است که ویلسون[†] [۶، ۷] در سال ۱۹۵۵ و سپس لنگفورد^۵ [۸] در سال ۱۹۶۸ برای پهنشدگی ناشی از اندازهٔ ذرات پیشنهاد کردهاند. پایهٔ ریاضی این روش این است که برای مقادیر کوچک n (پارامتر فوریه)، تبدیل فوریه شدت اندازه گیری شدهٔ نمایهٔ پراش (A(n) تا مرتبه چهارم را میتوان به صورت زیر نوشت[۹]:

 $\ln A(n) = \Lambda < \rho > n^{r} \ln(n/R_{\gamma}) + i < s^{r} > n^{r} \ln(n/R_{\gamma})$ + $1/r \Lambda^{r} [<\rho^{r} > - <\rho >^{r}]n^{r} \ln(n/R_{\gamma}) \ln(n/R_{\gamma})$ (1)

 $< \rho >$ میانگین چگالی دررفتگی و $<^{2} \phi >$ میانگین مربعی چگالی دررفتگی و R_{1} , R_{2}، R_{3}، R₄ دررفتگی، درفتگی، R₄، R₂، R₃ پارامترهای طول سرشتی مشخصه دررفتگیاند که محاسبهٔ آنها پیچیده و دشوار است. $<^{2} s >$ پارامتری است که همبستگی میان تنش داخلی و چگالی دررفتگی را میرساند. در عمل کاربرد رابطهٔ ۱ دشوار است ولی به روش سنتی واریانس خط پراش و تعیین گشتاورهای مرتبه های مختلف توزیع شدت، میتوان پارامترهای دررفتگی را به دست آورد.

روش گشتاورهای مرتبهٔ بالا بنا به تعریف، گشتاور مرتبهٔ k ام توزیع شدت (I(q به صورت زیر تعریف میشود[۹]:

$$M_{k}(q) = \int_{-\infty}^{\infty} q^{k} I(q) dq / \int_{-\infty}^{+\infty} I(q) dq$$
 (7)

که در آن $[(\theta, -\sin(\theta))] = \lambda \cdot q = \frac{k}{\lambda} [\sin(\theta) - \sin(\theta)]$ طول موج تابش بهکار رفته، . θ زاویهٔ براگ و θ نیم زاویه پراکندگی است. رابطهٔ میان گشتاور k ام و تبدیل فوریهٔ توزیع شدت به صورت زیر بیان می شود[۹]:

$$M_{k} = (i)^{k} [1/A(0)] [d^{k}A(n)/dn^{k}]|_{n=0}$$
(°)

- 3.Groma
- 1.Wilson
- 2.Langford

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

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

می توان نشان داد که گشتاورهای مر تبه دوم و چهارم توزیع شدت ناشی از دررفتگی در دنبالهٔ خط پراش برای مقادیر به قدر کافی بزرگ q به صورت زیر خواهند بود:

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

$$M_{\mathfrak{r}}(q) = \Lambda/\mathfrak{r}\pi^{\mathfrak{r}} < \rho > q^{\mathfrak{r}} + \mathfrak{r}\Lambda^{\mathfrak{r}}/\mathfrak{r}\pi^{\mathfrak{r}} < \rho^{\mathfrak{r}} > \ln^{\mathfrak{r}}(q/q_{\mathfrak{r}}) \qquad (\mathfrak{F})$$

که _q0 و q1 مقادیر ثابتی هستند. اگر پراش از بلورکهایی با اندازهٔ کوچکتر از میکرومتر صورت گیرد، توزیع شدت در دنبالهٔ خط پراش بنابر رابطهٔ زیر کاهش مییابد (۹، ۱۱]:

$$I(q) = \frac{1}{\pi^2 \varepsilon_F} \times \frac{1}{q^2} \tag{Y}$$

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

$$M_{\tau}(q) = \frac{1}{\pi^{\tau} \varepsilon_{F}} q - \frac{L}{\epsilon \pi^{\tau} k^{\tau} \varepsilon_{F}^{\tau}} + \frac{\Lambda < \rho > Ln(\frac{q}{q})}{\epsilon \pi^{\tau}}$$

$$(A)$$

و گشتاور مرتبهٔ چهارم $M_4(q) \, (q^2$ و یا $M_4(q) \, (q)$ را میتوان به شکل زیر نوشت[۱۰، ۱۰]:

$$\frac{M_{\mathfrak{r}}(q)}{q^{\mathfrak{r}}} = \frac{1}{\mathfrak{r}\pi^{\mathfrak{r}}\varepsilon_{F}}q + \frac{\Lambda < \rho >}{\mathfrak{r}\pi^{\mathfrak{r}}} + \frac{\mathfrak{r}\Lambda^{\mathfrak{r}} < \rho >}{\mathfrak{r}\pi^{\mathfrak{r}}q^{\mathfrak{r}}} Ln^{\mathfrak{r}}(q/q)$$
(9)

که در آن Λ 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. اندازهٔ این عامل بستگی به ثابتهای کشسانی نمونه، سمتگیری نسبی بردار پراش (g) و بردار برگر (d) و قائم بر صفحهٔ لغزش نسبی ادر. اگر در یک دررفتگی b.g = 0 باشد، دررفتگی اثری بر پهن شدن نمایهٔ پراش ندارد[۱۲].

دادەھاى پراش

دادههای پراش که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفتند شامل دو دستهاند. یک دسته دادههای پراش از نمونهٔ CeO_2 ، با ذرات نانومتری که با باریکه نوترون با طول موج ثابت (Å) ۱/۹۱ در گسترهٔ 0.6 - 0.7 = 0۲ با گام ثابت 0.6 - 0.6 = 0 تهیه شده است. دسته دوّم دادههای پراش از نمونهٔ دیگر CeO_2 با شده است. دسته دوّم دادههای پراش از نمونهٔ دیگر CeO_2 با ذرات درشت و فاقد کرنش در همان شرایط تهیه شده است و از آن به عنوان نمونهٔ استاندارد استفاده شده است. این دادههای پراش از وبگاه IUCr گرفته شدهاند.

محاسبات

در روش واریانس هر یک از نیم خهای پراش را می توان جداگانه تحلیل کرد. ما در محاسبات خود، خطوط پراش ۱۱۱، جداگانه تحلیل کرد. ما در محاسبات خود، خطوط پراش ۱۱، ۲۰۰، ۲۲۰، ۲۲۰، ۲۲۰، ۲۰۰، ۲۲۰، ۲۲۰ و ۳۳۳ ر انتخاب کردیم. شکل نیم خان این خطوط پراش را با تابع itrich کردیم. شکل نیم خان خطوط پراش را با تابع نیم خ را از برازش داده های پراش به دست آورده آنگاه با استفاده از پارامترهای به دست آمده، نیم خ پراش را در بازهٔ مورد نظر بازسازی کرده و گشتاورهای مرتبهٔ دوم و چهارم نیم-رخ پراش را در گسترهٔ وسیعی از زوایای براگ به دست آوردیم. لازم به یادآوری است که محاسبات با استفاده از محیط برنامه-نویسی MatLAB انجام شده است. با رسم نمودار (P_{q} بر حسب P و برازش خط راست در نواحی با P بزرگ، بنابر رابطهٔ (A)، اندازهٔ بلورکها (E_F) محاسبه شد. با رسم (P_{q}

www.SID.ir

شیب آن، بنابر رابطهٔ (۸)، میانگین چگالی دررفتگی تعیین شد. با برازش منحنی تغییرات M₄(q)/q² بر حسب q، بنابر رابطهٔ (۹)، از شیب خط، اندازهٔ بلورکها (٤ج) و از مقدار عرض از مبداء، چگالی دررفتگی محاسبه شد. نتایج محاسبهٔ اندازهٔ بلورکها و چگالی دررفتگی نمونهٔ نانومتری CeO₂ با استفاده از

گشتاورهای مرتبهٔ دوم و چهارم، در جدولهای ۱ و ۲ خلاصه $M_2(q)$ م مرتبهٔ دوم و چهارم، در جدولهای ۱ و $M_2(q)$ $M_2(q)$ برحسب q برحسب $M_4(q)/q^2$ و Ln(q) برحسب $M_2(q)$ برحسب و برای شدیدترین خط پراش، ۲۲۰، در شکلهای ۱ تا ۴ نشان داده شدهاند.

h	k	1	FWHM (deg.)	Size(D _A) (Å)	Dislocation Density $\times 10^{18}$ (m ⁻²)
١	١	١	<u>(۵۰۶.)</u> ۰٫۶۰	119	۱٬۳۸
۲	•	•	۰٫۵۹	١١٨	1/۳۶
۲	٢	•	۰,۵۷	118	1,74
٣	١	١	۰٫۵۹	1.8	۱/۳۰
٢	٢	٢	۰ _/ ۵۹	177	۱٬۰۵
۴	•	•	۶۳,	١٠٢	1/11
٣	٣	١	• / Y •	٨۶	١,٢۴
۴	٢	•	<i>۶۹</i> ا	1.7	٠ _/ ٩٩
۴	٢	٢	۰٫۸۳	1.8	• _/ Y
٣	٣	٣	۱ <i>,</i> • ۷	١٠٩	۰ ، م

جدول ۱ نتایج محاسبهٔ اندازهٔ بلورکها و چگالی دررفتگی نمونهٔ نانومتری CeO₂ با استفاده از گشتاور مرتبهٔ دوم.

h	k	1	FWHM (deg.)	Size(D _A) (Å)	Dislocation Density×10 ¹⁵ (m ⁻²)
1	١	١	• ,	777	•,74
٦	·	•	۰ _/ ۵۹	719	•,4•
٢	٢	•	٠٬۵٧	۲ • ۶٬۵	۰ _/ ۹۰
٣	١	١	۰ _/ ۵۹	١٨٣	١/٣٢
۲	٢	٢	۰ _/ ۵۹	77.	١ ٢ ١
۴	•	•	• ,87	١٧٧	١٫٨٣
٣	٣	١	• / Y •	188	۲ _/ ۶۲
۴	٢	•	۰ _/ ۶۹	۱۶۱٬۵	۲٫۳۴
۴	٢	٢	٠٫٨٣	108	۲٫٧۶
٣	٣	٣	١,•٧	147	٣,•٧

جدول ۲ نتایج محاسبهٔ اندازهٔ بلورکها و چگالی دررفتگی نمونهٔ نانومتری CeO₂ با استفاده از گشتاور مرتبهٔ چهارم.



220 شکل ۳ نمودار تغییرات $M_2(q)$ برحسب Ln(q) برای نیم_ارخ پراش

www.SID.ir



Structure determination form powder diffraction data IUCr monographphs 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 linebroadening 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.

برداشت

در این پژوهش، میانگین اندازهٔ سطحی بلورکها و چگالے دررفتگی به روش گشتاورهای مرتبهٔ دوّم و چهارم محاسبه شده و با هم مقایسه شدهاند. میانگین چگالی دررفتگی و میانگین اندازهٔ سطحی بلورکها با استفاده از گشتاور مرتبهٔ دوّم به ترتيب عبارتند از $D_A >= 110$ و $\rho >= 1/1 \times 10^{18} \text{m}^{-2}$. در حالي كه از گشتاور مرتبهٔ چهارم مقادير ²⁻p>=1/7×10¹⁵ m) و به- است که نتایج به- $< D_A > = 182 \text{ Å}$ دست آمده برای میانگین چگالی دررفتگی و میانگین اندازهٔ سطحی بلور کها با استفاده از گشتاورهای مرتبه دوّم 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 یهن شدگی ناشی از اندازهٔ بلور کها چشم یوشید، نتایج حاصل از گشتاور مرتبهٔ دوم قابل اعتماد نیست و باید از گشتاور مرتبة چهارم استفاده كرد[١٣]. گفتنی است كه استفاده از گشتاورهای مرتبه دوّم 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 بهدست آورد.

مراجع

[1] Richard M., Ibberson William, I.F. David, "Neutron powder diffraction", Chapter 5 of [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 palastically deformed crystals. II. Evaluation Procedure", J Appl. Cryst. 22 (1989) 26.