

## 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 کل‌گرده‌ی 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،  $6 \times 10^{-5}$  به‌دست آمد. سپس با استفاده از تابع توزیع لوگ نرمال اندازه‌ی بلورک‌ها، گرده‌ی پراش، شبیه‌سازی شد و اطلاعات ریزساختاری آن تعیین شد. میانگین اندازه‌ی حجمی و میانگین اندازه‌ی سطحی بلورک‌ها به ترتیب،  $234 \text{ \AA}$  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  $2\theta \approx 10^{-3}$  درجه محدود می‌شود در حالی که در پراش‌سنجی با تابش سینکروترون این گام می‌تواند از مرتبه‌ی  $2\theta \approx 10^{-4}$  درجه باشد.

یکی از مشکلات روش برازش گرده‌ی 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 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 به توان 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: ۹۸۴۴۴۴۴۴ (۹۴۴۴)، فاکس: ۹۸۴۴۴۴۴۴ (۹۴۴۴)، پست الکترونیکی: aghdaee@iust.ac.ir

زاویه‌ی براگ توصیف شود تا به توان در هر زاویه‌ی دلخواه، نیمرخ دستگاهی را شبیه‌سازی کرد. معمولاً برای این منظور از رابطه‌ی Caglioti استفاده می‌شود [۵].

$$\Gamma^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (۳)$$

که در آن  $\Gamma = FWHM$ ،  $\theta$  زاویه‌ی براگ و  $U$ ،  $V$ ،  $W$  مقادیر پالایش‌پذیرند. این تابع، اولین بار برای پراش‌سنجی نوترون مورد استفاده قرار گرفت ولی امروزه به‌طور فزاینده‌ای در پراش پرتو  $x$  و تابش سینکروترون نیز به کار می‌رود.

#### پهن‌شدگی ناشی از اندازه‌ی بلورک‌ها

Scherrer در سال ۱۹۱۸ با محاسبات ساده‌ای نشان داد که اندازه‌ی ظاهری ذرات را می‌توان از رابطه‌ی زیر به دست آورد [۴].

$$\langle D_v \rangle = \frac{K\lambda}{\beta_s \cos \theta} \quad (۴)$$

که در آن ثابتی است که به شکل ذرات بستگی دارد [۶] و معمولاً برابر با ۱ در نظر گرفته می‌شود.  $\lambda$  طول موج تابش به کار رفته،  $\langle D_v \rangle$  میانگین حجمی اندازه‌ی ذرات و  $\beta_s$  پهنای انتگرالی نیمرخ ناشی از اندازه بلورک‌هاست. (پهنای انتگرالی برابر است با نسبت سطح زیر نیمرخ پراش به ارتفاع بیشینه‌ی آن).

#### پهن‌شدگی ناشی از کرنش

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

$$e = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta_D}{4 \tan \theta} \quad (۵)$$

که در آن  $\beta_D$ ، پهنای انتگرالی نیمرخ ناشی از کرنش و  $e = \frac{\Delta d}{d}$  تغییر نسبی فاصله‌ی صفحات بلوری یا کرنش شبکه است. چنانکه دیده می‌شود پهن‌شدگی ناشی از اندازه‌ی بلورک‌ها و پهن‌شدگی ناشی از کرنش شبکه توابع متفاوتی از زاویه‌ی 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) اندازه‌ی بلورک‌ها با  $1/\cos \theta$  و کرنش با  $1/\tan \theta$  که  $\theta$  زاویه براگ است، متناسب است. اگر پهن‌شدگی قله‌ها فقط ناشی از اندازه‌ی محدود بلورک‌ها و وجود کرنش در نمونه باشد، و یا به عبارت دیگر اگر اثرهای دستگاه تصحیح شوند، ترکیب این دو اثر در پهن‌شدگی خطوط پراش

#### پهن‌شدگی خطوط پراش

هم نمونه و هم دستگاه، خواه دوربین و خواه پراش‌سنج، موجب پهن شدن خطوط پراش می‌شوند. نیمرخ پراش مشاهده‌شده، پیش‌نیمرخ‌های پراش نمونه و اثرهای دستگاه است. [۴]

$$h(x) = \int f(z)g(x-z)dz + b(x) \quad (۱)$$

که  $h(x)$ ،  $f(x)$  و  $g(x)$  به ترتیب نیمرخ مشاهده‌شده، نیمرخ نمونه و نیمرخ دستگاه و  $b(x)$  زمینه است. توزیع طول موج در بیناب تابش به کار رفته و کلیه‌ی بیراهی‌های هندسی دستگاه، معمولاً از ویژگی‌های دستگاه به حساب آورده می‌شوند.

$$g(x) = \omega(x) * \gamma(x) \quad (۲)$$

که در آن  $\omega(x)$  و  $\gamma(x)$  نیمرخ‌های بیناب تابع و بیراهی‌های دستگاهند. در تمام روش‌های تعیین ریزساختار مواد، نخست باید سهم پهن‌شدگی دستگاه را از نیمرخ مشاهده‌شده‌ی  $h(x)$  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 پهن‌شدگی اضافی می‌شود. از این رو دررفتگی‌ها، تهی جاها، بین‌نشینی‌ها، جانشینی‌ها و ناهمبندی‌های دیگر منجر به کرنش شبکه می‌شود. تقسیم بلور به نواحی کوچک‌تر به وسیله-ی دررفتگی‌های صفحات بلوری، دوقلوبودن و یا هر نوع ناکاملی گسترده، منجر به پهن‌شدگی ناشی از اندازه‌ی ذرات می‌شود.

#### پهن‌شدگی دستگاهی

اولین قدم پیش از تحلیل پهن‌شدگی خطوط پراش، تصحیح نیمرخ مشاهده‌شده و حذف اثر دستگاه است. گرده‌ی پراش دقیقی که از یک نمونه‌ی استاندارد گرفته شده باشد می‌تواند پهن‌شدگی دستگاه را مشخص کند مشروط بر این که نمونه‌ی استاندارد فاقد تنش بوده و اندازه‌ی بلورک‌های آن نیز باعث پهن‌شدگی خطوط پراش نشود. همچنین ضریب جذب [درآشامی] آن نزدیک به ضریب جذب [درآشامی] نمونه‌ی اصلی بوده و نمونه بتواند در گستره‌ی گسترده‌ای از زوایای براگ، خطوط پراش قوی دهد. نمونه‌های استاندارد که معمولاً برای این منظور به کار می‌روند عبارتند از  $LaB_6$ ،  $KCl$ ،  $Al_2O_3$  و نظایر آن. در صورت امکان بهتر است بخشی از نمونه‌ی مورد بررسی را انتخاب و با عملیات گرمایی، از آن نمونه‌ی استاندارد تهیه کرد. در این صورت نمونه‌ی استاندارد به‌دست آمده تمام ویژگی‌های لازم را داراست. به‌علت همپوشانی خطوط پراش، لازم است که با استفاده از یک تابع تحلیلی، عرض خطوط پراش ناشی از دستگاه، به‌صورت تابعی از

ویت [۸]، رفتار دستگاه با رابطه‌ی (۳) شبیه‌سازی و پارامترهای تابع جداکنندگی دستگاه، (IRF Resolution Instrumental Function)، تعیین شد. سپس با استفاده از این پارامترها و داده‌های پراش نمونه‌ی نانومتری، گرده‌ی پراش فیزیکی نمونه-ی نانومتری به روش باز پیچش محاسبه شد. این گرده‌ی 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 گرده‌ی 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  $CeO_2$  به ترتیب در شکل‌های (۱ و ۲) آورده شده‌اند. سپس با رسم نمودار ویلیامسون - هال، شکل (۳)، مقادیر  $D_V = 225 \text{ \AA}$  و  $\epsilon = 6 \times 10^{-5}$  برای میانگین اندازه‌ی حجمی ذرات و کرنش شبکه به دست آمد.

به صورت پیچشی بیان می‌شود. ویلیامسون و هال نشان دادند هنگامی که تابع نیمرخ پهن‌شدگی، لورنتسی است پیچش این دو تابع به صورت جمع دو تابع با رابطه زیر بیان می‌شود [۷].

$$\beta_{\text{size+strain}} = \beta_{\text{size}} + \beta_{\text{strain}} \quad (۶)$$

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

$$\beta_{\text{size+strain}} = K\lambda / \langle D_V \rangle \cos\theta + 4\epsilon \tan\theta \quad (۷)$$

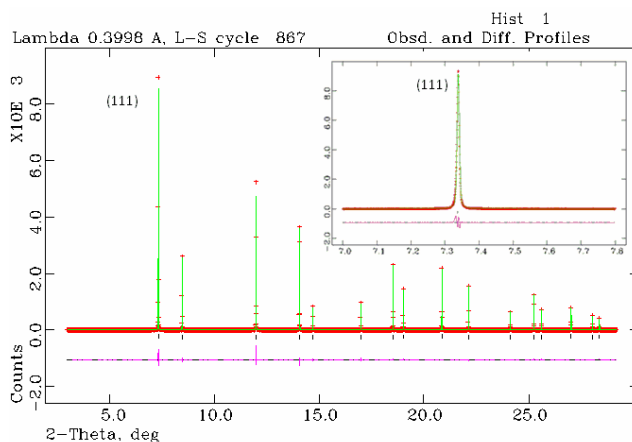
اگر طرفین رابطه‌ی (۷) را در  $\cos\theta$  ضرب کنیم به رابطه زیر می‌رسیم.

$$\beta_{\text{size+strain}} \cos\theta = K\lambda / \langle D_V \rangle + 4\epsilon \sin\theta \quad (۸)$$

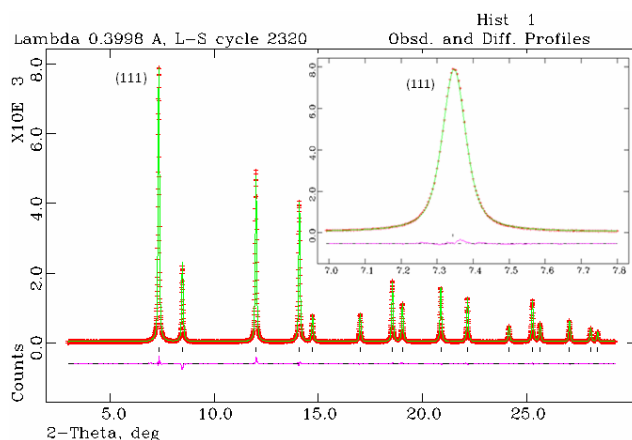
با رسم  $\beta_{\text{size+strain}} \cos\theta$  بر حسب  $4 \sin\theta$ ، اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش شبکه را می‌توان به ترتیب از مقدار عرض از مبدأ و شیب نمودار محاسبه کرد.

### پردازش داده‌ها

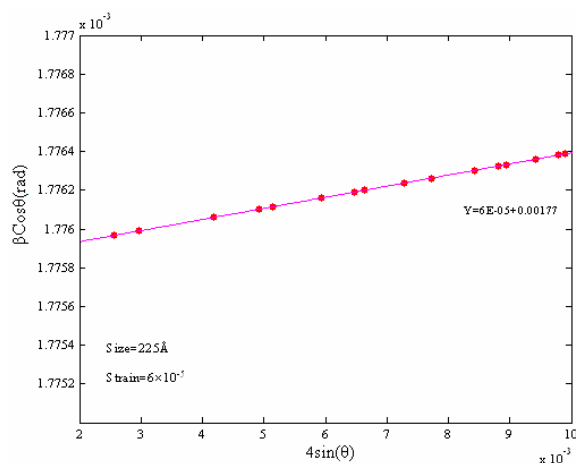
با استفاده از داده‌های پراش نمونه‌ی استاندارد و تابع شکل شبه



شکل ۱ گرده‌ی پراش مشاهده شده (...), محاسبه شده (-) و اختلاف دو گرده‌ی نمونه‌ی استاندارد  $CeO_2$ .



شکل ۲ گرده‌ی پراش مشاهده شده (...), محاسبه شده (-) و اختلاف دو گرده‌ی نمونه‌ی نانومتری  $CeO_2$ .



شکل ۳ نمودار ویلیامسون- هال نمونه CeO<sub>2</sub>

که در آن  $\gamma$  و  $\omega$  میانگین و انحراف معیار لگاریتم طبیعی متغیر  $X$  هستند. گشتاور مرتبه‌ی  $Z$  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  $\mu$  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 MarqX [۱۶] و با در نظر گرفتن فرض‌های زیر، نقش پراش نمونه‌ی نانومتری CeO<sub>2</sub>، شبیه‌سازی و با پراش مشاهده شده مقایسه و اختلاف دو نقش به روش حداقل مجذورها کمینه شد تا بهترین همخوانی میان گرده‌ی مشاهده شده و گرده‌ی 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، جابه‌جایی نمونه، صفر دستگاه و ضرایب تابع توزیع لوگ نرمال  $\gamma$  و  $\omega$ ، 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 نوسان‌کننده در نظر می‌گیرند. برای بلورک‌های کروی به قطر  $D$  می‌توان نوشت؛ [۱۳]

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

که  $\psi = \pi s D$  است.

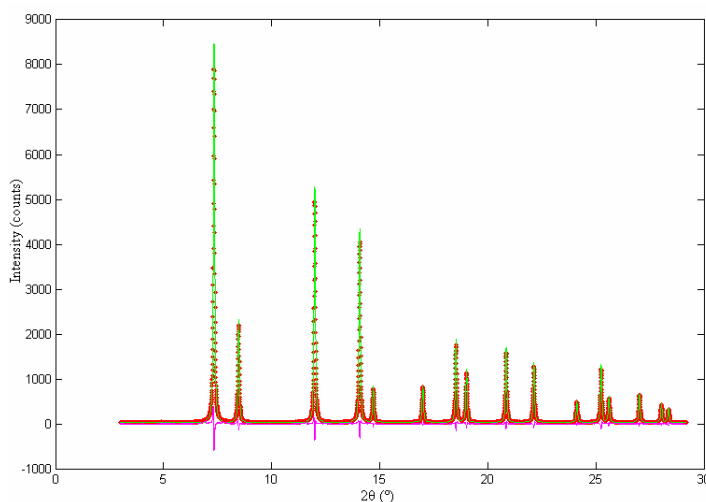
در عمل، بلورک‌ها شکل یکسان ندارند و ممکن است نامنظم باشند. با این وجود در همه‌ی روش‌هایی که از داده‌های پراش، پارامترهای ریزساختار تعیین می‌شود فرض بر این است که همه‌ی بلورک‌ها دارای شکل منظمی هستند. توزیع اندازه‌ی بلورک‌ها در یک نمونه‌ی بس‌بلور به عوامل مختلفی از جمله ماهیت ماده و روش تهیه آن بستگی 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].

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

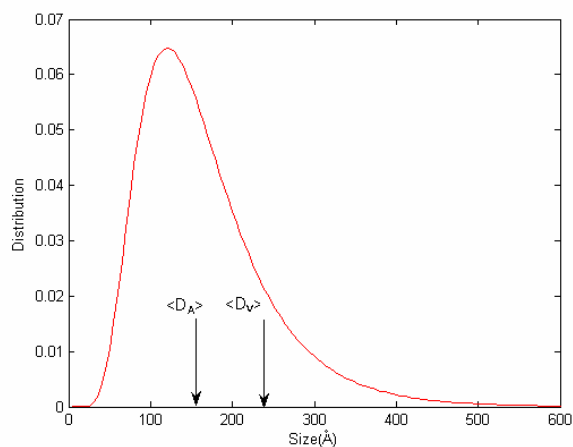
پالایش نمونه، پارامترهای تابع توزیع لوگ نرمال محاسبه شدند. پالایش شد. با استفاده از مقادیر به دست آمده از  $R_{wp} = 7.85\%$  که نتایج آن در جدول (۱) و شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده‌اند.

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

صفر دستگاه ( $^\circ$ )	۰٫۰۰۱۷
جابجایی نمونه (mm)	۶۰
$a=b=c(\text{Å})$	۵٫۴۱۲۳۲۹
$\Gamma$	۲٫۷۰
$\Omega$	۰٫۴۶
$\sigma^2$	۶۴٫۵
$\langle D_A \rangle (\text{Å})$	۱۶۸
$\langle D_V \rangle (\text{Å})$	۲۳۴
$R_{wp}$	۷٫۸۵
GOF	۱٫۰۵



شکل ۴ گرده‌ی پراش مشاهده شده (...), محاسبه شده (—) و اختلاف دو گرده‌ی نمونه‌ی نانومتری  $\text{CeO}_2$ .



شکل ۵ نمودار توزیع لوگ نرمال اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌ی نانومتری  $\text{CeO}_2$ .

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] Caglioti 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., 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., 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, 2nded. London. Methuen. (1962).

[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., "Marq: a new program for whole-powder-pattern fitting", J.Appl.Cryst 33(2000) 184-189.

#### 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 گرده‌ی پراش و روش ویلیامسون-هال، میانگین اندازه‌ی حجمی بلورک‌ها و میزان کرنش شبکه در نمونه‌ی نانومتری  $\text{CeO}_2$ ، محاسبه شدند، که به ترتیب، مقادیر  $225\text{\AA}$  و  $6 \times 10^{-5}$  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 به توان آن‌ها را کروی فرض کرد.

#### مراجع

[1] Hart M., Cernik R. J., Parrish W., Toraya H., (1990). J. Appl.Cryst.23, 286-291.

[2] Estermann M. A., Gramlich V., 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.