



تهیه‌ی نانو پودر سیلیکات منیزیم و بررسی ریز ساختار آن به روش ریتولد

سید روح الله عقدایی*، زهرا محمد صادقی

دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

(دریافت مقاله: ۸۹/۱۱/۳۰، نسخه نهایی: ۹۰/۴/۲۹)

چکیده: در این پژوهش نانو پودر سیلیکات منیزیم (Mg_2SiO_4)، به روش سل-ژل تهیه و با پالایش ساختار به روش ریتولد، ریز ساختار آن در چند دمای باز پخت تعیین و گزارش شده است. این بررسی نشان می‌دهد که روش سل-ژل به کار رفته در این پژوهش منجر به تولید نانو پودری شامل آمیزه‌ای از فازهای MgO و Mg_2SiO_4 می‌شود که درصد وزنی آنها به ترتیب در حدود ۷۵ درصد و ۲۵ درصد است. تحلیل پهن‌شدگی خطوط پراش نشان می‌دهد که شکل بلورهای سیلیکات منیزیم تقریباً کروی است و میانگین اندازه‌ی حجمی این بلورها پس از بازپخت در گستره‌ی ۸۰۰ تا ۱۱۰۰ °C از ۲۰ تا ۵۰ nm تغییر می‌کند. پژوهش بیشتر با فرض ناهمسانگرد بودن پهن‌شدگی خطوط پراش ثابت می‌کند که کرنش شبکه و میانگین اندازه‌ی بلورهای هر دو فاز، به شاخص‌های میلر وابسته است، ولی این وابستگی برای کرنش نمایان‌تر از وابستگی اندازه‌ی بلورها به راستاهای بلورشناسی است.

واژه‌های کلیدی: Mg_2SiO_4 (Forsterite)؛ نانو پودر؛ روش ریتولد؛ ریز ساختار؛ دمای باز پخت.

مقدمه

شیمیایی خوبی حتی در دماهای بالا است. دمای ذوب نسبتاً بالای این ماده (۱۸۹۰ °C)، باعث می‌شود که این سیلیکات، گزینه‌ی بسیار خوبی به‌عنوان یک ماده‌ی دیرگداز برای کاربردهای دمای بالا به‌شمار آید [۲]. نوع دیگری از سیلیکات منیزیم (رینگ وودایت (Ringwoodite)) در سامانه‌ی مکعبی گروه فضایی $Fd \bar{3}m$ با ساختار گاما-اسپینل (γ -Spinel)، متبلور می‌شود و ثابت شبکه‌ی آن $a = 8.1385 \text{ \AA}$ است [۳].

در سال‌های اخیر برخی سرامیک‌های دارای Si و Mg، برای ساخت مواد استخوانی مورد توجه قرار گرفته‌اند و از این رو، سرامیک Mg_2SiO_4 می‌تواند به‌عنوان یک بیوسرامیک جدید و مناسب با ویژگی‌های مکانیکی بالا و زیست سازگاری در ترمیم بافت‌های سخت مورد استفاده قرار گیرد [۴].

سیلیکات منیزیم با فرمول شیمیایی Mg_2SiO_4 از جمله سنگ‌های آذرین است که با نام زبرجد و نیز Forsterite شناخته شده است. این ماده از خانواده‌ی بلورهای Olivine است که در سامانه‌ی راست گوشه‌ای در گروه فضایی Pbnm متبلور می‌شود و ثابت‌های شبکه‌ی آن عبارتند از: $a = 4.7540 \text{ \AA}$ ، $b = 10.1971 \text{ \AA}$ و $c = 5.9806 \text{ \AA}$ [۱].

ساختار Mg_2SiO_4 پیوندهای قوی‌تر، یون‌های تنگ پکیده-تر و در نتیجه چگالی ($\rho = 3.27 \text{ g/cm}^3$) و سختی بالاتر نسبت به سیلیکات‌های همانند دیگر دارد. این ماده را می‌توان به‌عنوان یک زیر لایه‌ی ایده‌آل در کاربردهای الکترونیکی دانست، چرا که دارای رسانش الکتریکی پایین و پایداری

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۴۷۷ ۷۷۲۴۰۴۷۷ (۰۲۱)، شماره: ۰۴۹۷ ۷۷۲۴۰۴۹۷ (۰۲۱)، پست الکترونیک: aghdaee@iust.ac.ir

نمونه‌ی MgO با خلوص ۹۹/۹۹ درصد نیز در همان شرایط، نقش پراش تهیه و از آن برای تصحیح اثرهای دستگاهی استفاده شد.

تحلیل پهن شدگی خطوط پراش

نمایه‌ی^۳ پرتوی X مشاهده شده‌ی Y(2θ) را می‌توان پیچش^۴ نمایه‌ی فیزیکی نمونه B(2θ) و نمایه‌ی دستگاهی I(2θ) دانست [۶]:

$$Y(2\theta) = B(2\theta) \otimes I(2\theta) \quad (1)$$

که در آن B تابع شدت زمینه است که معمولاً با چند جمله‌ای از مرتبه چهار و بالاتر شبیه‌سازی می‌شود. برای تعیین ریزساختار ماده‌ی بلوری باید نمایه‌ی فیزیکی B(2θ) را به راهی از نمایه‌ی مشاهده شده به دست آورد. چند روش برای این کار وجود دارد ولی مناسب‌ترین روش استفاده از یک نمونه‌ی استاندارد است. نمونه‌ی استاندارد به نمونه‌ای گفته می‌شود که بلورک‌های آن به اندازه‌ی کافی بزرگ (بزرگتر از 10^{-4} cm) و بی‌کرنش بوده و پهن‌شدگی ناشی از آن ناچیز باشد. برخی از این نمونه‌ها عبارتند از MgO، KCl، و LaB₆. در صورت امکان بهتر است نمونه‌ی استاندارد را از همان ماده‌ی در دست بررسی، انتخاب و با عملیات گرمایی (پخت مناسب) آن را به نمونه‌ی استاندارد تبدیل کرد. نمایه‌ی پهن‌شدگی فیزیکی، خود پیچش نمایه‌ی پهن‌شدگی اندازه‌ی بلورک‌ها و نمایه‌ی پهن‌شدگی کرنش است. این دو اثر یکی با $\frac{1}{\cos\theta}$ و دیگری با $\tan\theta$ متناسب است [۷، ۸]. بر این پایه دو اثر را می‌توان از یکدیگر جدا کرد. اگر نمایه‌ی پهن‌شدگی ناشی از اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش، هر دو لورنتسی فرض شوند، پهنای انتگرالی نمایه‌ی فیزیکی β از جمع پهنای انتگرالی نمایه‌ی اندازه‌ی β_s و پهنای انتگرالی نمایه‌ی کرنش β_D به دست می‌آید [۶]:

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{D_V} + 2e \left(\frac{2 \sin\theta}{\lambda} \right) \quad (2)$$

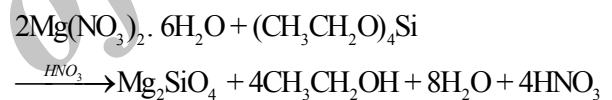
در فضای وارون، رابطه‌ی بالا را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\beta^* = \frac{1}{D_V} + 2ed^* \quad (3)$$

از آن‌جا که ویژگی‌های فیزیکی نانو مواد به اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش آنها بستگی دارد، آگاهی از این ویژگی‌ها و پایش آنها برای دستیابی به ویژگی‌های فیزیکی مورد نظر، بسیار ضروری است. در این پژوهش از نمونه‌های Mg₂SiO₄ که به روش سل-ژل تهیه و در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ °C باز پخت^۱ شده‌اند، نقش پراش پرتوهای X گرفته شد و با روش ریتولد، داده‌های پراش پالایش و اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش شبکه‌ی نمونه‌ها تعیین شد و مورد بحث قرار گرفت.

کار تجربی

در تهیه‌ی نمونه‌ی نانوپودر Mg₂SiO₄ به روش سل ژل، نیتراژ منیزیم شش آبه (Mg(NO₃)₂.6H₂O) و تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS) به عنوان پیش ماده‌ها انتخاب شد که انتظار می‌رود بر پایه‌ی رابطه‌ی زیر، این واکنش در حضور اسید نیتریک HNO₃ منجر به تشکیل Forsterite شود [۵]:



به همین منظور در نخست ۲/۸۳ گرم TEOS هم ارز ۳/۰۱ میلی‌لیتر از آن، در ۱۰۰ میلی‌لیتر از HNO₃ ۱ مولار حل شد. به این محلول ۶/۸۳ گرم Mg(NO₃)₂.6H₂O اضافه و به مدت ۲ ساعت و در دمای اتاق با همزن مغناطیسی، همزده شد تا یک سل شفاف به دست آید. سپس سل بی رنگ تهیه شده، به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۵ °C قرار گرفت تا کهنه^۲ و پایدار شود. ژل تشکیل شده در این مرحله، سفید رنگ و خشک به نظر می‌آید. چهار نمونه‌ی تهیه شده، هر یک به مدت ۹۰ دقیقه در دماهای گوناگون ۸۰۰، ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ °C باز پخت شدند.

از نمونه‌های به‌دست آمده با پراش‌سنج PW-3710 Philips به روش روبش گام به گام، در گستره‌ی زاویه‌ی پراش ۲۰ تا ۸۰ درجه، با پهنای گام $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ و زمان شمارش ۵ ثانیه، با تابش CuKα با طول موج‌های $\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$ و $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$ ، نقش پراش پرتو X تهیه شد. از یک

دهنده‌ی سهم گاؤسی پهن‌شدگی ناشی از اندازه‌ی بلورک‌ها (β_S) در فرمول شرر $[\gamma]^A$ است:

$$\beta_S = \frac{\lambda}{D_V \cos \theta} \quad (۶)$$

λ طول موج به کار رفته و θ زاویه‌ی براگ است. رابطه‌ی پهنای لورنتسی نمایه، شامل X سهم لورنتسی پهن‌شدگی ناشی از اندازه‌ی بلورک‌ها و Y سهم لورنتسی پهن‌شدگی ناشی از کرنش است. جمله‌ای که در رابطه‌ی (۵) با $\tan \theta$ تغییر می‌کند، بر آمده از تعریف ویلسون و استوکس $[\lambda]$ از کرنش شبکه است:

$$e = \frac{\beta_D}{4 \tan \theta} \quad (۷)$$

e حد بالای کرنش و β_D پهنای انتگرالی نمایه‌ی کرنش است. از این رو به آسانی می‌توان دریافت که در معادله‌های (۴) و (۵) پارامترهای Y و Z با پهن‌شدگی ناشی از اندازه‌ی بلورک‌ها و X و U با پهن‌شدگی ناشی از کرنش ارتباط دارد.

پهن‌شدگی دستگاهی

همه‌ی پراش سنج‌ها موجب پهن‌شدگی می‌شوند که این پهن‌شدگی بایستی به‌دقت تعیین و در محاسبات منظور شود تا اطلاعات ریزساختاری به‌دست آمده قابل اعتماد باشند. در پراش سنج پرتوهای X ، پاشندگی طول موج و شکاف‌های سولر^۹ به‌ترتیب در پهن‌شدگی نقش عمده دارند [۶]:

$$\beta_L = 2\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right) \tan \theta, \quad \beta_G = cte. \quad (۸)$$

بنابراین در اولین تقریب، پهن‌شدگی دستگاهی را می‌توان با پالایش پارامترهای Y و W شبیه‌سازی کرد [۱۳]. با وجود این بهتر است پارامترهای دیگر را نیز پالایید.

پهن‌شدگی فیزیکی

برای تعیین سهم پهن‌شدگی فیزیکی پارامترهای U ، X ، Y و Z در معادله‌های (۴) و (۵) پالایش و سپس با روابط زیر مقادیر پالایش شده برای اثرهای دستگاهی تصحیح می‌شوند:

$$U_{eff} = U - U_S \quad (۹-الف)$$

$$X_{eff} = X - X_S \quad (۹-ب)$$

با رسم β^* بر حسب d^* و برازش خط راست (نمودار ویلیامسون - هال) می‌توان کرنش و میانگین اندازه‌ی حجمی بلورک‌ها را به‌دست آورد. اگر β^* تابع خطی از d^* نباشد، یعنی مقادیر β^* پراکنده باشند، پهن‌شدگی همسانگرد نبوده و تابعی از شاخص‌های hkl است. در این صورت دیگر نمی‌توان از نمودار ویلیامسون-هال، ریز ساختار را محاسبه کرد.

روش ریتولد^۵

روش ریتولد در آغاز برای پالایش ساختار^۶ پیشنهاد شد ولی در سال‌های اخیر به‌طور فزاینده‌ای برای تعیین ریزساختار مواد بلوری به کار گرفته شده است. برنامه‌ی اصلی ریتولد در سال ۱۹۶۹ [۹] برای نقش پراش نوترون با توان جداسازی (تفکیک) کم نوشته شده بود. شکل خطوط پراش با تابع گاؤسی توصیف می‌شد که تابع مناسبی بود. با بهترشدن توان جداسازی (تفکیک) پراش سنج‌ها به ویژه پراش سنج پرتوهای X و تابش سینکروترون دیگر نمی‌توان از تابع گاؤسی، برای توصیف نمایه‌ی پراش بهره گرفت. امروزه در بیشتر برنامه‌های ریتولد، از تابع ویت^۷ که پیچش تابع گاؤسی و لورنتسی است، استفاده می‌شود و به‌طور ضمنی فرض شده است که نمایه‌های مشاهده شده از نوع ویت هستند [۱۰].

چون پیچش هر تعداد تابع ویت خود یک تابع ویت است، رابطه‌های زیر را می‌توان برای پهنای گاؤسی و پهنای لورنتسی نمایه‌های مشاهده شده نوشت:

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z / \cos^2 \theta \quad (۴)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta \quad (۵)$$

که در آن Γ پهنای نمایه در نیم بیشینه‌ی خط پراش (FWHM) و U ، V ، W ، X ، Y و Z پارامترهای پالایش پذیرند، و نیز L و G به ترتیب عبارتند از: نمایه‌های لورنتسی و گاؤسی. رابطه‌ی (۴) همان رابطه‌ی معروف Cagliotti و همکارانش [۱۱] است که برای توصیف نمایه‌های پراش نوترون با رعایت تقریب گاؤسی، محاسبه شده است. جمله‌ی $Z / \cos^2 \theta$ را یانگ و دسای [۱۲] به آن رابطه افزوده و نشان

5- Rietveld Method

6- Structure Refinement

7- Voigt Function

8- Scherrer Formula

9- Soller Slits

نشان داد که تأثیر این متغیرها بر پهنای مؤلفه گاوسی و لورنتسی نمایه‌ی فیزیکی به صورت زیر خواهد بود [۱۵]:

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + (1 - \xi)^2 \Gamma_A^2(hkl) \quad (17)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} + \xi \Gamma_A(hkl) \quad (18)$$

که در آنها $\Gamma_A = \left[\sigma^2(M_{hkl}) \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\tan \theta}{M_{hkl}}$ و $\sigma^2(M_{hkl})$ واریانس M_{hkl} است.

ξ پارامتری است که با وارد کردن در تابع ویت می‌توان نمایه‌ای با شکل ویت و پهن شدگی ناهمسانگرد را توصیف کرد. پهن شدگی ناهمسانگرد اندازه‌ی بلورک‌ها را می‌توان از بسط فرمول شرر که در آن پهن شدگی ترکیب خطی هماهنگ‌های کروی فرض می‌شود، توصیف نمود [۱۶].

$$\beta_h = \frac{\lambda}{D_h \cos \theta} = \frac{\lambda}{\cos \theta} \sum_{lmp} a_{lmp} p_{lmp} (\cos \Theta_h) \begin{Bmatrix} \cos m \Phi_h \\ \sin m \Phi_h \end{Bmatrix} \quad (19)$$

β_h سهم پهن شدگی ناشی از اندازه‌ی بلورک‌ها در پهنای انتگرالی خط پراش hkl ، (Θ_h, Φ_h) زاویه‌هایی است که بردار پراکندگی h با محورهای بلورشناسی می‌سازد. با پلایش ضرایب a_{lmp} ، اندازه‌ی بلورک‌ها در راستاهای مختلف بلور به دست می‌آید.

تحلیل داده‌های پراش

نقش پراش نمونه‌ها به علت وجود بیش از ۱۰۰ خط پراش در بازه‌ی ۲۰ تا ۸۰ درجه و هم پوشانی آن‌ها نسبتاً پیچیده است به گونه‌ای که با مقایسه‌ی مستقیم آن‌ها با کارت PDF-340189 وجود فاز Mg_2SiO_4 را تأیید می‌کند. ولی این مقایسه نمی‌تواند وجود فازهای $MgSiO_3$ یا MgO را اثبات یا رد کند. از این رو با برنامه‌ی Fullprof [۱۷] داده‌های پراش پلایش ساختار شدند. نخست با این فرض که نمونه‌ها تنها شامل فاز Mg_2SiO_4 است، نتیجه‌ی پلایش رضایت بخش نبود و توافق قابل قبولی میان نقش‌های پراش مشاهده شده و محاسبه شده ملاحظه نگردید (شکل ۱- الف).

$$Y_{eff} = Y - Y_S \quad (9-پ)$$

$$Z_{eff} = Z - Z_S \quad (9-ت)$$

مقدارهای U_S ، X_S ، Y_S و Z_S از پلایش نقش پراش نمونه‌ی استاندارد به دست می‌آیند و مقادیر سمت چپ معادلات بالا، مقادیر تصحیح شده‌ی متناظر با پهن شدگی فیزیکی هستند. پارامترهای چهار گانه‌ی بالا پهنای نمایه در نیم بیشینه (FWHM) است که با رابطه‌های (۱۰)، (۱۱)، (۱۲) و (۱۳) به مقادیر پهنای انتگرالی تبدیل و سپس با به کارگیری رابطه‌های (۱۲) و (۱۵)، میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش شبکه محاسبه می‌شوند:

$$\beta_{SL}^* = \frac{\pi^2}{360\lambda} Y_{eff}, \beta_{SG}^* = \frac{\pi^2}{360\lambda} \left(\frac{Z_{eff}}{\pi \ln 2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$$\beta_S^* = \frac{1}{3} \left[2\beta_{SL}^* + \left(\beta_{SL}^{*2} + 9\beta_{SG}^{*2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (11)$$

$$D_V = \frac{1}{\beta_S^*} \quad (12)$$

$$\beta_{DL}^* = \frac{\pi^2}{360\lambda} X_{eff}, \beta_{DG}^* = \frac{\pi^2}{360\lambda} \left(\frac{U_{eff}}{\pi \ln 2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

$$\beta_D^* = \frac{1}{3} \left[2\beta_{DL}^* + \left(\beta_{DL}^{*2} + 9\beta_{DG}^{*2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (14)$$

$$\langle e^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \frac{\beta_D^*}{4} \quad (15)$$

پهن شدگی ناهمسانگرد

پهن شدگی ناهمسانگرد از کرنش ناهمسانگرد و کروی نبودن بلورک‌ها ناشی می‌شود. اگر کرنش ناهمسانگرد را ناشی از تغییرات ثابت‌های شبکه و همبستگی‌های آن‌ها بدانیم، در این صورت می‌توان نوشت [۱۴]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = M_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk \quad (16)$$

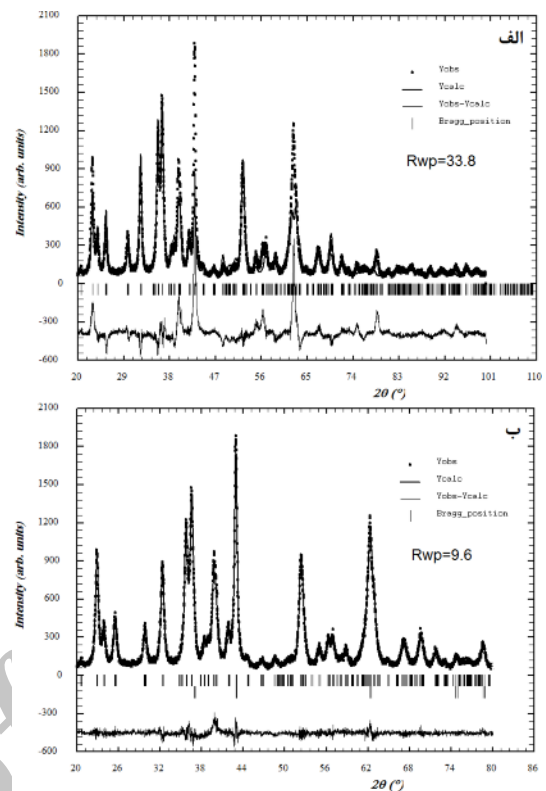
A, B, C, D, E, F پارامترهای متری شبکه‌ی وارون هستند. اگر فرض شود که توزیع این پارامترها موجب پهن شدگی نمایه‌ی کرنش می‌شود، یعنی هر بلورکی مقادیر A, B, C, D, E و F خود را دارد که متفاوت از میانگین این مقادیر است؛ می‌توان

که در آن $I_{obs,i}$ و $I_{cal,i}$ شدت‌های مشاهده شده و محاسبه شده در گام i -ام‌اند و W_i وزنی است که به هر یک از شدت‌ها داده می‌شود.

با روش ریتولد، درصد هر یک از دو فاز در نمونه تعیین شد. در روش ریتولد رابطه‌ی ساده‌ای بین عامل‌های مقیاس^{۱۰} هر یک از فازها وجود دارد. درصد وزنی (W_i) هر یک از فازها از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$W_i = \frac{S_i (ZMW)_i}{\sum_i S_i (ZMW)_i} \quad (21)$$

که در آن S عامل مقیاس، Z عدد اتمی، M جرم مولکولی و V حجم یاخته‌ی یکه^{۱۱} است [۱۸]. برای تصحیح اثرهای دستگاهی، داده‌های نقش پراش نمونه‌ی استاندارد، پالایش و مقادیر U_s, X_s, Y_s و Z_s تعیین شدند. سپس داده‌های پراش نمونه‌ی در دست بررسی، با فرض همسانگرد بودن پهن‌شدگی (بلورک‌های کروی با کرنش همسانگرد)، پالایش ساختار و ریزساختار شده، مقادیر U, X, Y, Z تعیین و با کاربرد رابطه‌های (۹) تا (۱۵)، اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش نمونه‌ها محاسبه شدند. نتایج حاصل از پالایش داده در جدول (۱) و نمودار تغییرات کرنش و اندازه‌ی بلورک‌ها بر حسب دمای بازیخت برای هر دو فاز، در شکل‌های (۲) و (۳) نشان داده شده است. چنانکه از شکل (۲-الف) پیداست، برای فاز Mg_2SiO_4 تغییرات کرنش تابعی خطی از دما بوده و با افزایش دمای بازیخت کاهش می‌یابد ولی میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها در بازه‌ی دمایی ۸۰۰ تا ۹۰۰ °C تقریباً ثابت مانده، و سپس به‌طور خطی با شیب نسبتاً تند افزایش می‌یابد (شکل ۳-الف). برای فاز MgO میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها به‌طور خطی با افزایش دما، افزایش یافته (شکل ۳-ب)، ولی کرنش نخست در بازه‌ی ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ °C به‌طور خطی کاهش و سپس در بازه‌ی دمایی ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ °C افزایش می‌یابد که غیر عادی به‌نظر می‌رسد (شکل ۲-ب). شاید بتوان این افزایش در کرنش را بدین‌گونه توجیه کرد که بلورک‌های Mg_2SiO_4 با میانگین اندازه‌ی ۴۹٫۷ nm مانند پوسته‌ای، بلورک‌های MgO با میانگین اندازه‌ی ۳۱٫۴ nm را در بر گرفته و موجب کرنش بیشتر آن‌ها شوند.



شکل ۱ نقش پراش مشاهده شده و محاسبه شده نمونه‌ی Mg_2SiO_4 با دمای باز پخت ۸۰۰ °C، با فرض (الف) نمونه‌ی Mg_2SiO_4 تک فاز (ب) نمونه، آمیزه‌ای از دو فاز Mg_2SiO_4 و MgO است.

به دنبال آن با فرض‌های دیگری پالایش ساختار تکرار شد ولی فرض وجود همزمان دو فاز MgO و Mg_2SiO_4 منجر به کاهش ضریب سازگاری و همخوانی بسیار خوب میان نقش مشاهده شده و نقش محاسبه شده گردید (شکل ۱-ب).

K.P.Sanosh و همکارانش [۵]، به همین روش پودر Mg_2SiO_4 تهیه و نمونه‌ی باز پخت شده در دمای ۸۰۰ °C را بررسی کرده، ولی به وجود فاز دیگری اشاره نکرده‌اند. شاید علت اساسی آن، همپوشانی شدید خطوط پراش دو فاز باشد که تشخیص مستقیم خطوط پراش MgO را ناممکن می‌سازد.

در روش ریتولد، برازش نقش‌های مشاهده شده و محاسبه شده با ضرایب سازگاری سنجیده می‌شوند که مهم‌ترین آن‌ها، ضریب سازگاری وزن‌دار شده‌ی، R_{wp} است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$R_{wp} = 100 \times \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i |I_{obs,i} - I_{cal,i}|^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (20)$$

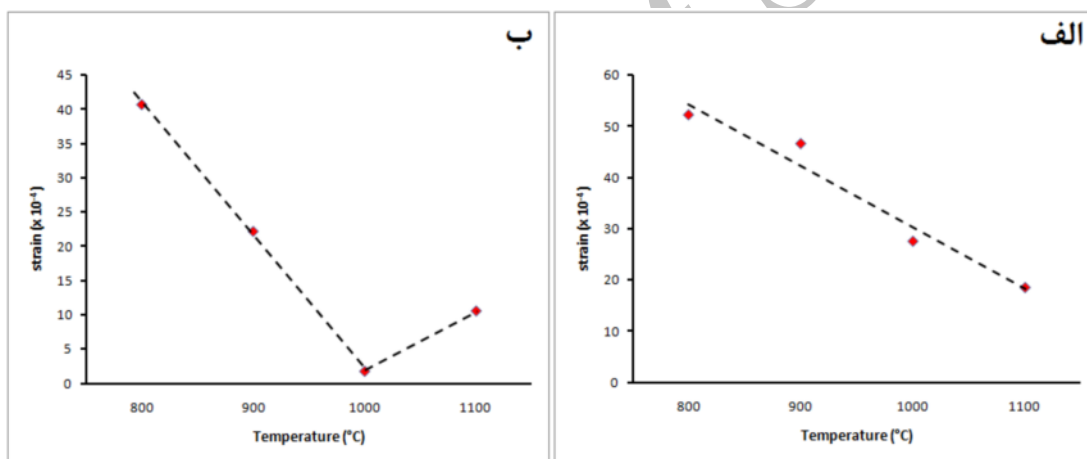
10 - Scale Factor
11 - Unit Cell

این رو پالایش داده‌های پراش با فرض ناهمسانگرد بودن اندازه-ی بلورک‌ها و کرنش شبکه برای همه‌ی نمونه‌ها انجام شد که بخشی از نتایج به دست آمده در جدول‌ها (۲) و (۳) آمده‌اند.

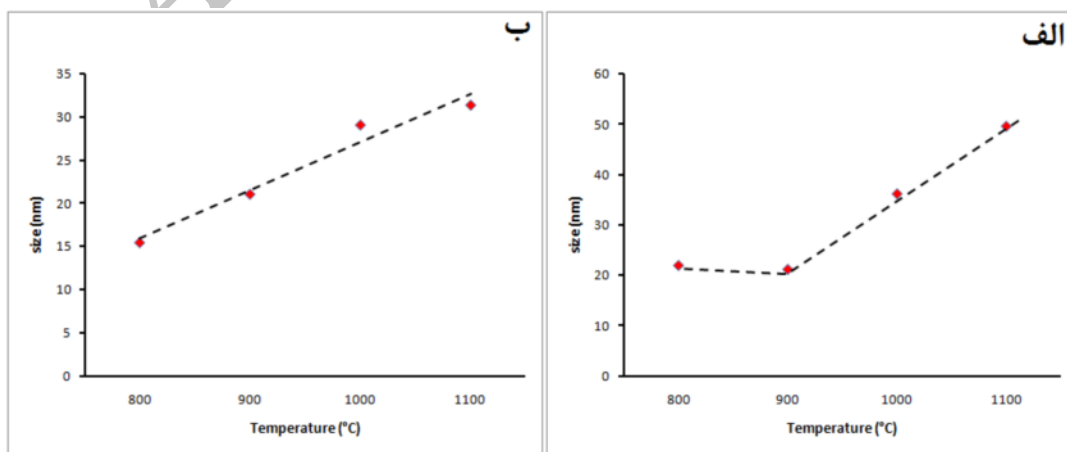
با مقادیر به دست آمده از پالایش داده‌های پراش نمونه‌ها، نمودار ویلیامسون - هال [۱۹] رسم شد. این نمودارها نشان می‌دهند که تغییرات β^* بر حسب d^* کاملاً خطی نیست. بنابراین پهن شدگی کم و بیش ناهمسانگرد است (شکل ۴). از

جدول ۱ میانگین اندازه‌ی حجمی بلورک‌ها $\langle Dv \rangle$ ، کرنش شبکه $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ ، درصد وزنی فازها و کیفیت برازش R_{WPP} به دست آمده از پالایش داده-های پراش به روش ریتولد با فرض همسانگرد بودن پهن شدگی.

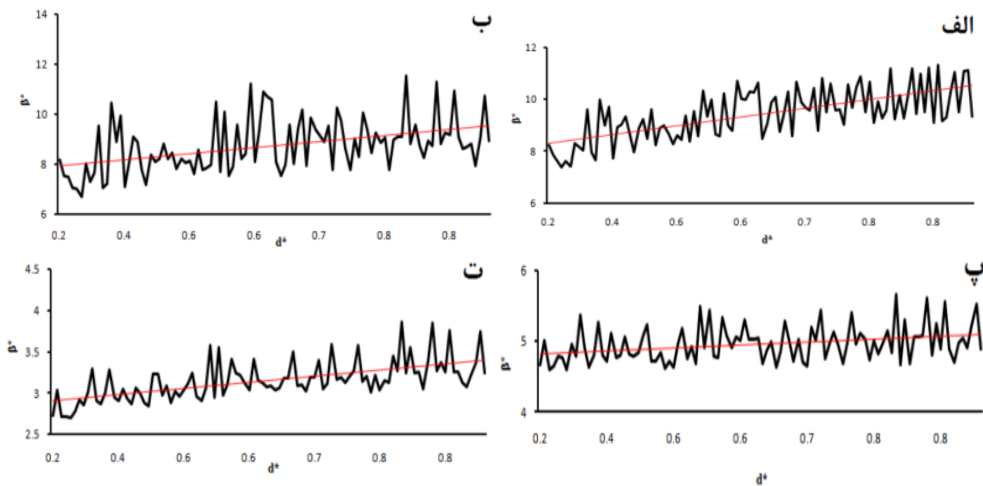
دمای بازپخت (°C)	Mg ₂ SiO ₄			MgO			R _{WPP}
	$\langle Dv \rangle_{iso}$ (nm)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{iso}^{1/2} \times 10^{-4}$	درصد فاز	$\langle Dv \rangle_{iso}$ (nm)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{iso}^{1/2} \times 10^{-4}$	درصد فاز	
۸۰۰	۲۱٫۹(۱)	۵۲٫۱(۱)	۷۸٫۵(۴)	۱۵٫۵(۱)	۴۰٫۷(۲)	۲۱٫۵(۱)	۹٫۶
۹۰۰	۲۱٫۲(۲)	۴۶٫۶(۲)	۷۰٫۹(۵)	۲۱٫۲(۱)	۲۲٫۲(۱)	۲۹٫۱(۲)	۱۲٫۶
۱۰۰۰	۳۶٫۱(۱)	۲۷٫۶(۱)	۷۴٫۷(۵)	۲۹٫۱(۲)	۱٫۸(۱)	۲۵٫۳(۱)	۱۲٫۸
۱۱۰۰	۴۹٫۷(۲)	۱۸٫۵(۱)	۷۴٫۷(۵)	۳۱٫۴(۲)	۱۰٫۶(۱)	۲۵٫۳(۲)	۱۳٫۴



شکل ۲ نمودار تغییرات کرنش بر حسب دمای باز پخت: الف) فاز Mg₂SiO₄، ب) فاز MgO.



شکل ۳ نمودار تغییرات میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها بر حسب دمای باز پخت: الف) فاز Mg₂SiO₄، ب) فاز MgO.



شکل ۴ نمودار تغییرات β^* بر حسب d^* (نمودار ویلیامسون - هال) برای فاز Mg_2SiO_4 و نمونه‌ی باز پخت شده در دماهای: (الف) ۸۰۰، (ب) ۹۰۰، (پ) ۱۰۰۰ و (ت) ۱۱۰۰ °C.

جدول ۲ اندازه‌ی حجمی بلورک‌ها و کرنش شبکه‌ی فاز Mg_2SiO_4 به‌صورت تابعی از hkl. (از مجموع ۱۰۰ خط پراش مشاهده شده، تنها ۳۰ خط پراش انتخاب شده‌اند) خطای محاسبه‌ی کمیت‌ها، کمتر از ۰/۵٪ برآورد می‌شود.

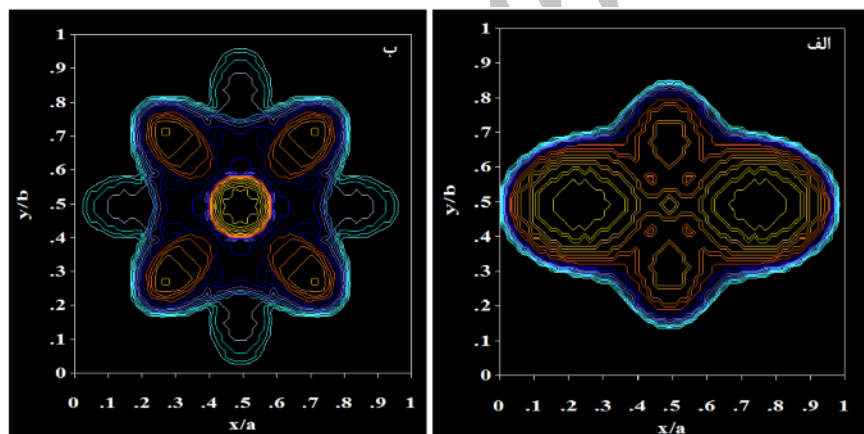
hkl	۸۰۰ °C		۹۰۰ °C		۱۰۰۰ °C		۱۱۰۰ °C	
	$D_{v,aniso}$ (nm)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{aniso} / \times 10^{-4}$	$D_{v,aniso}$ (nm)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{aniso} / \times 10^{-4}$	$D_{v,aniso}$ (nm)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{aniso} / \times 10^{-4}$	$D_{v,aniso}$ (nm)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{aniso} / \times 10^{-4}$
۰۲۱	۱۳,۱	۲۱,۴	۱۳,۸	۲۲,۷	۲۰,۰	۵,۵	۳۴,۹	۶,۳
۱۰۱	۱۳,۵	۲۰,۸	۱۳,۹	۲۲,۹	۲۱,۸	۷,۹	۴۰,۰	۷,۷
۱۱۱	۱۴,۳	۲۵,۸	۱۴,۸	۲۰,۶	۲۱,۷	۷,۱	۳۹,۸	۶,۹
۱۲۰	۱۵,۰	۴۰,۱	۱۵,۱	۲۲,۸	۲۱,۰	۸,۰	۳۹,۴	۵,۹
۰۰۲	۱۳,۴	۳۳,۵	۱۳,۸	۳۰,۸	۲۱,۸	۳,۸	۳۶,۹	۶,۱
۱۳۰	۱۴,۷	۳۹,۱	۱۴,۹	۲۴,۰	۲۰,۳	۷,۴	۳۸,۷	۷,۱
۱۳۱	۱۴,۸	۳۲,۸	۱۵,۳	۲۰,۴	۲۰,۵	۶,۲	۳۸,۱	۶,۶
۱۱۲	۱۴,۵	۲۵,۳	۱۵,۲	۲۲,۵	۲۱,۷	۴,۳	۳۹,۲	۷,۱
۰۴۱	۱۱,۲	۲۴,۰	۱۲,۵	۲۷,۷	۱۹,۳	۷,۸	۳۴,۸	۸,۵
۲۱۰	۱۱,۴	۲۹,۶	۱۱,۲	۳۰,۴	۲۱,۸	۱۲,۱	۳۷,۲	۵,۷
۱۲۲	۱۴,۸	۲۵,۷	۱۵,۶	۲۰,۱	۲۱,۳	۴,۱	۳۸,۳	۶,۴
۱۴۰	۱۳,۸	۳۶,۹	۱۴,۱	۲۶,۱	۱۹,۹	۷,۷	۳۷,۸	۸,۰
۲۱۱	۱۲,۳	۲۶,۱	۱۲,۳	۲۶,۸	۲۱,۸	۱۰,۵	۳۸,۶	۶,۶
۱۳۲	۱۴,۷	۲۶,۱	۱۵,۴	۱۹,۲	۲۰,۸	۴,۴	۳۷,۵	۶,۱
۱۵۰	۱۳,۰	۳۴,۹	۱۳,۴	۲۷,۷	۱۹,۶	۷,۹	۳۷,۱	۸,۶
۱۵۱	۱۳,۳	۳۱,۹	۱۳,۸	۲۵,۴	۱۹,۷	۷,۳	۳۶,۷	۷,۹
۲۲۲	۱۴,۳	۲۵,۸	۱۴,۸	۲۰,۶	۲۱,۷	۷,۱	۳۹,۸	۶,۹
۲۴۰	۱۵,۰	۴۰,۱	۱۵,۱	۲۲,۸	۲۱,۰	۸,۰	۳۹,۴	۵,۹
۲۴۱	۱۵,۱	۳۷,۱	۱۵,۳	۲۱,۱	۲۱,۱	۷,۴	۳۹,۳	۶,۱
۲۳۲	۱۴,۹	۲۸,۹	۱۵,۴	۱۹,۲	۲۱,۴	۶,۵	۳۹,۵	۶,۵
۱۳۳	۱۴,۳	۲۵,۸	۱۵,۱	۲۱,۸	۳۷,۱	۵,۹	۳۷,۲	۵,۹
۰۴۳	۱۳,۵	۲۳,۳	۱۴,۲	۲۲,۷	۲۵,۲	۵,۳	۳۵,۲	۵,۳
۰۰۴	۱۳,۴	۳۳,۵	۱۳,۸	۳۰,۸	۲۱,۸	۳,۹	۳۶,۹	۶,۰
۰۶۲	۱۲,۴	۲۲,۵	۱۳,۰	۲۵,۵	۱۹,۵	۶,۹	۳۴,۸	۷,۷
۳۳۱	۱۳,۱	۳۳,۲	۱۳,۱	۲۵,۵	۳۸,۸	۵,۸	۲۱,۷	۹,۹
۱۷۰	۱۲,۲	۳۲,۲	۱۲,۶	۲۹,۷	۳۶,۲	۹,۲	۱۹,۳	۸,۴
۳۱۲	۱۲,۶	۲۳,۲	۱۲,۷	۲۵,۴	۳۹,۱	۷,۱	۲۱,۸	۹,۸
۳۲۲	۱۳,۲	۲۶,۱	۱۳,۳	۲۴,۲	۲۱,۸	۹,۲	۳۹,۳	۶,۸
۳۴۰	۱۳,۹	۳۷,۷	۱۳,۷	۲۴,۸	۳۹,۱	۵,۴	۲۱,۵	۹,۵
۱۳۴	۱۴,۱	۲۷,۴	۱۴,۷	۲۴,۴	۳۷,۰	۵,۹	۲۱,۳	۳,۴
R_{WP}	۹,۴		۱۲,۶		۱۲,۳		۱۲,۹	

جدول ۳ اندازه‌ی حجمی بلورک‌ها و کرنش شبکه‌ی فاز MgO به صورت تابعی از hkl، خطای محاسبه‌ی کمیت‌ها، کمتر از ۰/۵٪ برآورد می‌شود.

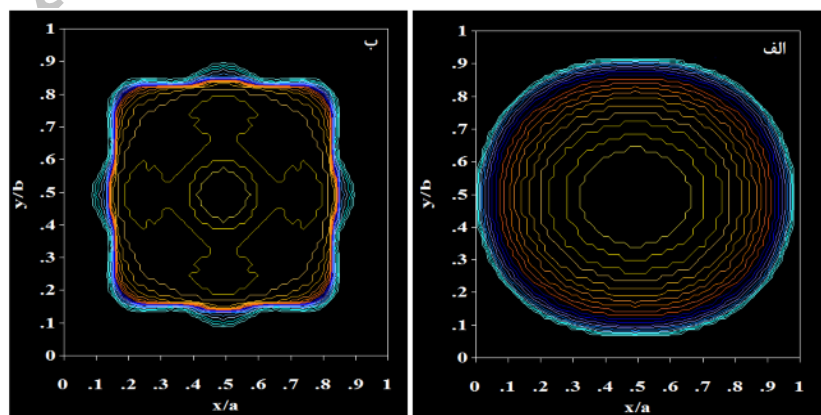
hkl	۸۰۰ °C		۹۰۰ °C		۱۰۰۰ °C		۱۱۰۰ °C	
	$D_{v,aniso}$ (nm)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{aniso}^{1/2} \times 10^{-4}$	$D_{v,aniso}$ (nm)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{aniso}^{1/2} \times 10^{-4}$	$D_{v,aniso}$ (nm)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{aniso}^{1/2} \times 10^{-4}$	$D_{v,aniso}$ (nm)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{aniso}^{1/2} \times 10^{-4}$
۱۱۱	۲۱,۳	۱۵,۶	۲۴,۸	۹,۶	۳۰,۹	۸,۷	۳۵,۶	۱۲,۵
۲۰۰	۱۶,۱	.	۲۱,۳	.	۲۵,۵	۸,۳	۲۶,۰	۳,۱
۲۲۰	۲۰,۰	۱۳,۵	۲۵,۰	۸,۳	۲۹,۰	۶,۳	۳۳,۰	۱۱,۱
۳۱۱	۱۴,۸	۱۰,۷	۱۸,۶	۶,۶	۲۳,۵	۱,۰	۲۴,۹	۸,۹
۲۲۲	۲۱,۳	۱۵,۶	۲۴,۸	۹,۶	۳۰,۹	۸,۷	۳۵,۶	۱۲,۵
R_{WP}	۹,۴		۱۲,۶		۱۲,۳		۱۲,۹	

از شکل (۴) و جدول‌های (۲) و (۳)، چنین بر می‌آید که پهن-شدگی ناهمسانگرد بوده و اندازه‌ی بلورک‌ها و کرنش به شاخص‌های میلر وابسته‌اند و این ناهمسانگردی به دمای باز پخت بستگی دارد. برای فاز Mg_2SiO_4 بیشترین ناهمسانگردی در اندازه‌ی بلورک‌ها تقریباً ۱۰۰٪ و از آن کرنش ۲۰۰٪ است که در دماهای بازپخت ۱۰۰۰ °C و ۱۱۰۰ °C دیده می‌شوند. کمترین مقدار ناهمسانگردی اندازه‌ی بلورک‌ها به ترتیب ۳۵ درصد و ۳۹ درصد است که متناظر با دماهای باز پخت

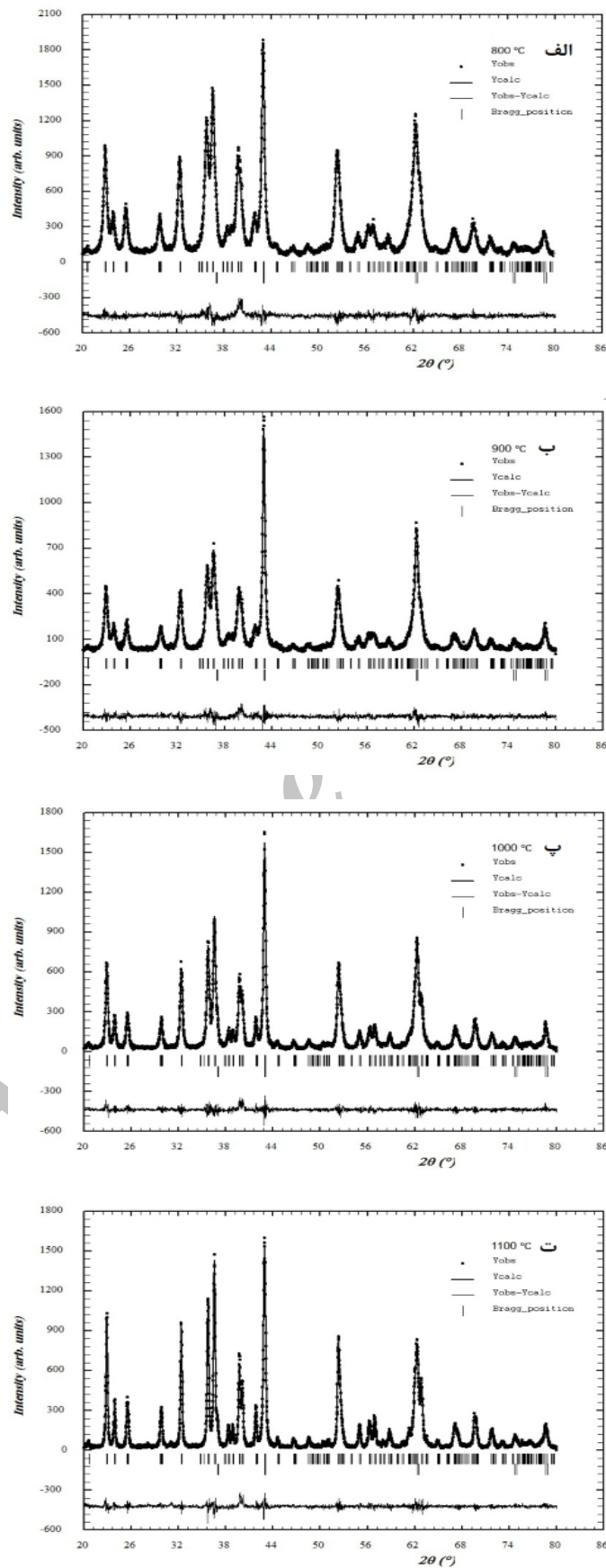
این ناهمسانگردی در کرنش و اندازه‌ی بلورک‌ها در نگاشت‌های فوریه (شکل ۵ و ۶) نیز دیده می‌شود. چنانکه از این نگاشت‌ها پیداست، ناهمسانگردی کرنش نمایان‌تر از ناهمسانگردی شکل بلورک‌ها است. نقش‌های پراش مشاهده شده و محاسبه شده در شکل ۷ آورده شده‌اند. با توجه به اختلاف ناچیز بین این نقش‌ها و مقادیر نسبتاً پایین R_{WP} ، پالایش کاملاً رضایت بخش است.



شکل ۵ برش ab نگاشت فوریه کرنش نمونه‌ی باز پخت شده در دمای ۱۰۰۰ °C: (الف) فاز Mg_2SiO_4 ، (ب) فاز MgO.



شکل ۶ برش ab نگاشت فوریه اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌ی بازپخت شده در دمای ۱۰۰۰ °C: (الف) فاز Mg_2SiO_4 ، (ب) فاز MgO.



شکل ۷ نقش‌های پراش مشاهده شده و محاسبه شده در دماهای باز پخت: الف) ۸۰۰، ب) ۹۰۰، پ) ۱۰۰۰ و ت) ۱۱۰۰ °C.

برداشت

در این پژوهش با پیش ماده های نیترا ت سدیم شش آبه و تترا اتیل ارتوسیلیکات در حضور اسید نیتریک، به روش سل-ژل پودر Mg_2SiO_4 در ابعاد نانو تهیه و ریز ساختار آن مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی ها نشان داد روش به کار گرفته شده منجر به تولید نانو پودری می شود که حدود ۷۵ درصد آن Mg_2SiO_4 و ۲۵ درصد آن MgO است؛ نکته ای که در مرجع [۵] به آن اشاره نشده است. علت آن را می توان هم پوشانی خطوط پراش دانست که تشخیص خطوط پراش MgO را ناممکن می سازد و تنها می توان با برازش کل نقش پراش و پالایش ساختار، به وجود فاز MgO پی برد. به نظر می رسد که در بازه ی ۸۰۰ تا ۱۱۰۰ °C، دمای باز پخت تأثیر چندانی در سهم فاز ها ندارد. توصیه می شود دمای باز پخت کمتر از ۸۰۰ نیز آزموده شود تا نقش دمای باز پخت در تعیین سهم فاز ها بهتر نمایان شود. تحلیل داده های پراش بر اساس نظریه ی پهن شدگی نشان می دهد که شکل نانو پودرها به کره نزدیک است ولی با این وجود بررسی دقیق تر، وجود ناهمسانگردی در اندازه ی بلورک ها و به ویژه کرنش را تأیید می کند. بررسی نمونه ها با میکروسکوپ الکترونی TEM نیز می تواند به تعیین شکل و اندازه ی بلورک ها کمک کند.

مراجع

- [6] Klug H.P., Alexander L.E., "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", John Wiley and Sons, (1974) p290, p291 and p 664.
- [7] Scherrer P., Nachr. Gött. 2 (1918) 98-100.
- [8] Stokes A.R., Wilson A.J.C., "The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates", Proceedings of the Physical Society, 56 (1944) 174-181.
- [9] Rietveld H.M. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", Journal of Applied Crystallography, 2 (1969) 65-71.
- [10] Balzar D., "Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis", in Defect and Microstructure Analysis from Diffraction, edited by R.L. Snyder, H.J. Bunge, and J. Fiala, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography 10 (Oxford University Press, New York, 1999) (1999) 94-126.
- [11] Caglioti G., Paoletti A., Ricci F.P., "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, Nuclear Instrumentation", 3 (1958) 223-228.
- [12] Young R.A., Desai P., "Crystallite Size and Microstrain Indicators in Rietveld Refinement", Archives of Materials Science, 10 (1989) 71-90.
- [13] Balzar D. and Ledbetter H., "Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks", Journal of Applied Crystallography, 26 (1993) 97-103.
- [14] Rodríguez-Carvajal J., Fernández-Díaz M.T., Martínez J.L., "Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of La_2NiO_4 " Journal of Physics: Condensed Matter 3 (1991) 3215.
- [15] Rodríguez-Carvajal J., "Study of Micro-Structural Effects by Powder Diffraction Using the program FullProf", 2003.
- [16] Jarvinen M., "Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect", Journal of Applied Crystallography, 26 (1993) 525-531.
- [17] <http://www.ill.eu/sites/fullprof>, Version Jan 2011.
- [18] Lutterotti L., Scardi P., Maistrelli P., "LSI - a computer program for simultaneous refinement of material structure and microstructure", Journal of Applied Crystallography, 25 (1992) 459-462.
- [19] Williamson G.K., Hall W.H., "x-ray line broadening from field Aluminum and wolfram", Acta Metal, 1 (1953) 22-31.
- [1] Hushur A., et al., "Crystal chemistry of hydrous forsterite and its vibrational properties up to 41 GPa", American Mineralogist, 94 (2009) 899 – 904.
- [2] Saberi A., et al, "A novel method to low temperature synthesis of nanocrystalline forsterite", Materials Research Bulletin, (2007) 666–673.
- [3] Lazewski J., Jochyn P.T., Parlinski K., Piekarcz P., "Lattice dynamics of Mg_2SiO_4 ", Journal of Molecular Structure, 596 (2001) 3-6.
- [4] Kharaziha M., Fathi M.H. "Synthesis and characterization of bioactive forsterite nanopowder", Ceramics International, (2009) 2449-2454.
- [5] Sanosh K.P., Balkarishnan A., Francis L., Kim T.N., "Sol-gel synthesis of forsterite nanopowders with narrow particle size distribution", Journal of Alloys and Compounds, (2010) 113-115.