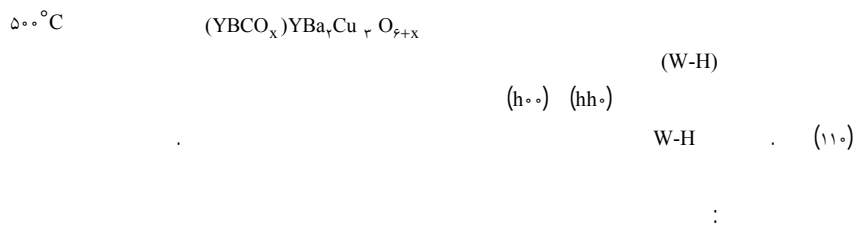


## YBCO<sub>x</sub>

b.khosh@kashanu.ac.ir :



تغییر شکل و حجم سلول واحد حین انتقال فاز ایجاد می‌شود را کاهش دهند، اما چنانچه راستای گسترش دوقلویی را (۱۱۰) در نظر بگیریم پس قله‌های (hh<sub>0</sub>) باید باریکتر و تیزتر باشند در حالی که قله‌های (h<sub>0</sub>0) به دلیل اندازه محدود نوارهای دوقلویی پهن‌تر می‌شوند [۳ و ۴].

به منظور پالایش و برازش نمایه‌های پراش نمونه‌های پودری از بسته نرم افزاری "GSAS" (برمبنای روش پالایش ریتولد) استفاده شده است که در آن ابتدا نمایه تمام پراش ناشی از XRD، "پراکندگی نوترون" و یا "تشنع سینکروترون (SRS)" جمع‌آوری می‌شوند و در مرحله بعد با توجه به اطلاعات بلورشناسی نمونه و مشخصات فنی پراش سنج و اطلاعات آماری یک نمایه مدل با تعداد زیادی پارامتر از شدت پراکندگی

در سیستم YBCO<sub>x</sub> با ساختار پروسکایت که تغییرات ظرفیت اکسیژن آن به صورت:  $0 < x < 1$  می‌باشد بسته به این میزان و آرایش مکان‌های اکسیژن O در صفحات پایه‌ای فازهای ساختاری ارتورومبیک و تتراگونال دیده شده که در فاز ارتورومبیک اکسیژن‌ها به طور منظم قرار می‌گیرند و سیستم ابررسانا است (۹۳ K) در حالی که فاز تتراگونال نیمه‌هادی می‌باشد و اکسیژن‌ها در صفحه پایه‌ای آن به صورت نامنظم و تصادفی قرار می‌گیرند. مطالعات پراش اشعه x و نوترون وجود یک گذار فاز مرتبه دوم برگشت پذیر از ارتورومبیک به تتراگونال (O → T) در گستره دمایی  $500 > ^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد که این گذار همراه با ایجاد ماکرو ساختارهای دوقلویی عمود بر صفحات (۱۱۰) می‌باشد [۱-۳].

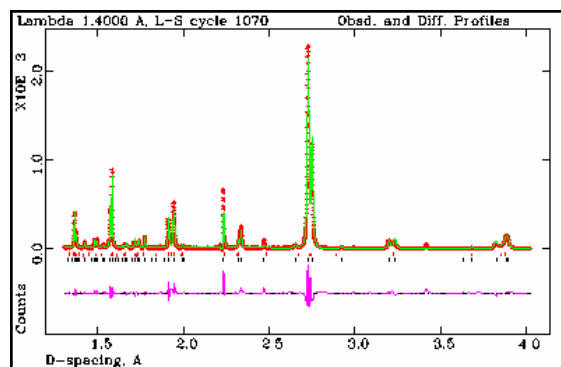
این دوقلوها شکل می‌گیرند تا انرژی کششی را که در اثر

حاصل از خود نمونه، ناشی از هر گونه ناکاملی در ساختار آن است. از این رو تقسیم بلورک‌ها (در نمونه‌های پودری) به نواحی ریزساختار دوقلویی به وسیله در رفتگی‌های صفحات بلوری منجر به پهن شدگی اضافه بر پهن شدگی ناشی از اندازه بلورک‌ها می‌شود که متوسط اندازه آنها  $\langle D \rangle$  را می‌توان از رابطه شرر به دست آورد:  $\langle D \rangle = K\lambda / \beta \cos \theta$  که  $K$  ثابتی است که به شکل بلورک بستگی دارد و اغلب برابر با ۱ در نظر گرفته می‌شود.  $\lambda$  طول موج تابش و  $\beta$  پهنای انتگرالی قله پراکندگی ناشی از اندازه بلورک‌هاست ( $\theta$  زاویه پراکندگی است).

از طرف دیگر طبق رابطه  $e = \beta / 4 \tan \theta$  که  $\beta$  پهنای انتگرالی ناشی از کرنش و  $e$  تغییر نسبی فاصله صفحات بلوری یا کرنش شبکه است. چون پهن شدگی ناشی از کرنش و پهن شدگی ناشی از اندازه بلورک‌ها توابع متفاوتی از زاویه پراکندگی هستند می‌توان این دو اثر را از یکدیگر با روش ویلیامسون - هال - (WH) جدا کرد [۶]. لازم به ذکر است که پهن شدگی‌های مربوط به کرنش و اندازه بلورک‌ها اثرات خود را در پهنای تمامی قله‌های براگ در نمایه پراش نشان می‌دهد و لذا به این نوع پهن شدگی‌ها از نوع همسانگرد گفته می‌شود.

در نمودارهای خطی W-H که ناشی از رسم پهن شدگی قله‌ها بر حسب  $4\pi \sin \theta / \lambda$  می‌باشد از شیب و عرض از مبدأ آنها می‌توان اثرات این دو نوع پهن شدگی را مجزا نمود. اما ریز ساختارها بسته به جهت‌گیری رشد بلوریشان می‌توانند باعث یک پهن شدگی اضافی در جهت‌های خاص و در نتیجه در قله‌هایی با نمایه‌های میلر مربوطه ( $hkl$ ) می‌شود. این وابستگی پهن شدگی‌ها به نمایه‌های میلر از نوع ناهمسانگرد نامیده می‌شود.

در اینجا به شرح نتایج به دست آمده از آنالیز نمایه تمام پراش SRS (Darsbury- UK) از نمونه پودری  $YBCO_x$  در دماهای اتاق و  $500^\circ C$  می‌پردازیم. پالایش‌های انجام شده به صورت دوفازی (ارتورومبیک و تتراگونال) صورت گرفته است. شکل ۱ نمایه تمام پراش برازش شده را در دمای اتاق در حالتی که



شکل ۱. نمایه پراش در دمای اتاق در حالتی که  $0.7 < x < 0.6$  می‌باشد.

بر حسب زاویه پراکندگی تهیه شده و سپس با پالایش پارامترهای موجود در مدل، بهترین برازش ممکن بین داده و مدل به دست می‌آید و نتیجه به صورت نموداری نمایش داده می‌شود که از قسمت‌های زیر تشکیل شده است [۵]:

**الف)** نمایه تمام پراش که با استفاده از اندازه‌گیری‌های تجربی به دست می‌آید.

**ب)** نمایه محاسبه شده (نمودار مدل) که بر نمایه تمام پراش انطباق داده می‌شود.

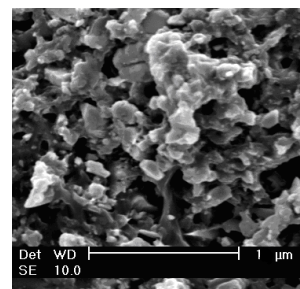
**ج)** در قسمت پایین نمودار تفاضل رسم می‌شود که نشان دهنده تفاوت میان داده و مدل می‌باشد. هرگاه مدل بالاتر از داده باشد این نمودار پایین‌تر از خط زمینه و هرگاه مدل پایین‌تر از نمایه پراش باشد نمودار تفاضل بالاتر از خط زمینه قرار می‌گیرد. در یک برازش خوب انحرافات از خط زمینه حداقل می‌باشد.

هم خود نمونه و هم دستگاه پراش سنج موجب پهن شدگی قله‌ها در الگوی پراش می‌شوند. به طوری که الگوهای پراش مشاهده شده  $h(x)$  حاصل درهم تنیدگی پراش از خود نمونه  $f(x)$  و اثرات دستگاه  $g(x)$  است.

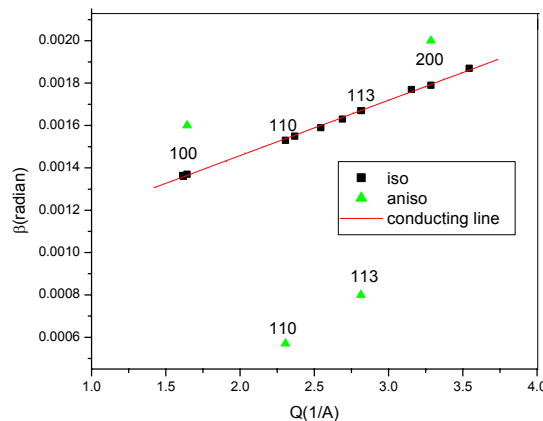
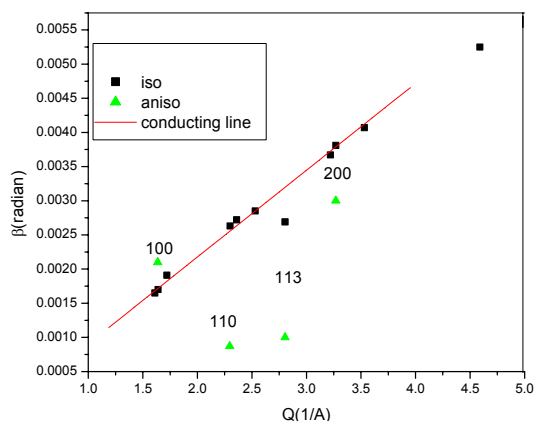
$h(x) = \int I(y)g(x-y)dz$  که توابع  $g(x)$  و  $h(x)$  تنها اطلاعات قابل دسترس از پراش سنج هستند. البته در یک تحلیل دقیق بلورشناسی حتماً باید  $g(x)$  از  $h(x)$  و انتی‌ده شود که این امر با روش تبدیل فوریه انجام می‌شود. اما پهن شدگی قله‌های پراش

جدول ۱. اندازه و کرنش بلورکها

کرنش $\text{Nm}^{-2}$	اندازه ذرات $\text{\AA}$	دما $^{\circ}\text{C}$
۰/۰۰۲	۱۴۴۳	اتاق
۰/۰۰۱۶۳	۱۷۰۷	۵۰۰



شکل ۲. تصویر SEM از ذرات نمونه.



شکل ۲. بالا- نمودار W-H (خط پیوسته) پس از پالایش الگوی تمام پراش در دمای اتاق که نشانگر افزایش پهن شدگی همسانگرد قله‌ها بر حسب افزایش بردار پراکندگی،  $Q$ ، می‌باشد ( $Q=4\pi \sin\theta/\lambda$ ). نشانه‌های تو خالی بیانگر پهن شدگی غیرهمسانگرد می‌باشد. پایین- نمودار W-H برای همان نمونه در دمای  $500^{\circ}\text{C}$ .

آنکه این ریز ساختارها نسبت به صفحات (۱۱۰) تقارن آئینه‌ای دارند پس تناوب صفحات بلوری در راستای (۱۱۰) در تمامی پهنه بلورک ادامه یافته و لذا قله‌های مربوطه در الگوی پراش باریک‌تر می‌گردد [۲]. در شکل ۲ (پایین) نمودار W-H برای نمایه پراش در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  رسم شده است که با استفاده از شیب و عرض از مبدأ این نمودار مقادیر اندازه بلورک و کرنش در جدول ۱ آمده است. اندازه ذرات با تصویر SEM از نمونه (شکل ۲) هماهنگی نشان می‌دهد و همان‌طور که انتظار داشتیم با افزایش دما اندازه ذرات افزایش و میزان کرنش کاهش می‌یابد.

همچنین این بررسی نشان می‌دهد که روش‌های پیشرفته در بلورشناسی مانند ریتولد و W-H در مطالعه ریز ساختارها چقدر قدرتمند می‌باشند البته مشروط بر آنکه در جمع‌آوری داده‌های ناشی از پراش دقت به عمل آید.

$0.7 < x < 0.6$  است نشان می‌دهد. این برآزش پس از  $1070$  دور پالایش بر روی  $34$  پارامتر به صورت همزمان برای ساختن نمودار مدل نتیجه شده است.

در شکل ۳ (بالا) نمودار W-H با استفاده از داده‌های تحلیلی ناشی از پالایش و برآزش نمایه پراش در دمای اتاق بعد از واکنش اثرات پراش سنج برای قله‌های شاخص و مطابق با مدل پهن شدگی همسانگرد رسم شده است (خط پیوسته). دیده می‌شود که پهنای قله‌های (۱۰۰) و (۲۰۰) از مقدار مورد انتظار مدل همسانگرد بیشتر بوده در حالی که پهنای قله (۱۱۰) کمتر از مقدار مورد انتظار ناشی از مدل همسانگرد می‌باشد که این امر با مدل تشکیل ریز ساختارهای دو قلویی به موازات صفحات (۱۱۰) هماهنگ است. زیرا این ریزساختارها باعث تقسیم بلورک‌ها به نواحی کوچکتری می‌شوند که تناوب صفحات بلوری آنها در راستای (۱۰۰) کاهش می‌یابد اما به دلیل

4. B Khoshnevisan; *Physica C* **468** (2008) 2187.
5. R A Young; “*The Rietveld Method*” Oxford Science Publications (1993).
6. G K Williamson, W H Hall, *Acta Metall.* **1** (1953)22.
1. G Ceder et al; *Phys.Rev. B* **41** (1990) 8698.
2. J D Jorgensen et al., *Physica C* **153** (1988) 578.
3. B Khoshnevisan, DK Ross, DP Broom, M Babaeipour; *J. phys Condens Matter* **14** (2002)1-16.