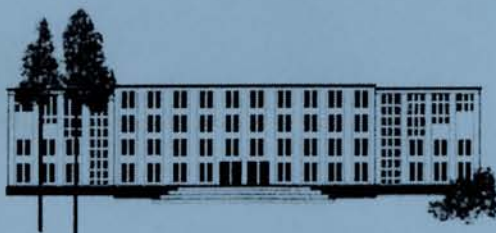


ФИЗИКА В НГУ

С. В. Цыбуля, С. В. Черепанова

**ВВЕДЕНИЕ В СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ
НАНОКРИСТАЛЛОВ**



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ
СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ «ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА»

С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова

Введение в структурный анализ нанокристаллов

Учебное пособие

В пособии обсуждаются проблемы рентгеноструктурного анализа нанокристаллических материалов, излагаются современные рентгенографические методики исследования наноразмерных и наноструктурированных систем. Рассматриваются особенности рентгеновской дифракции для 1D и 3D когерентных наноструктур. Пособие предназначено для магистрантов ФФ НГУ, обучающихся по специализации «Физические методы исследования твердого тела», а также студентов других кафедр и факультетов, занимающихся исследованием структуры нанокристаллических материалов. Предполагается, что обучающиеся знакомы с началами кристаллографии и теории рассеяния рентгеновских лучей.

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Нанокристаллы как объекты структурного анализа	7
1.1. Определение нанокристалла	7
1.2. Классификация объектов структурного анализа по соотношению ближнего и дальнего порядка	9
1.3. Особенности нанокристаллических систем как объектов структурного исследования	13
Глава 2. Методы рентгенографического и рентгеноструктурного анализа в применении к исследованию наносистем	19
2.1. Некоторые основные формулы рентгеноструктурного анализа	19
2.2. Анализ интегральной ширины дифракционных линий	21
2.3. Анализ формы профиля дифракционных пиков. Метод Уоррена-Авербаха	24
2.4. Анализ интегральных интенсивностей дифракционных пиков	27
2.5. Полнопрофильный анализ Ритвельда и его модификации	28
2.6. Методы полнопрофильного анализа, основанные на использовании моделей дефектных кристаллов	32
2.7. Метод моделирования дифракционных картин для одномерно разупорядоченных кристаллов	36
2.8. Формула Дебая. Метод радиального распределения атомов	44
Глава 3. Моделирование дифракционных картин наноструктурированных систем. Возможности метода и пример расчетов	46
3.1. Уширение рентгеновских дифракционных пиков вследствие малых размеров частиц	46
3.2. Микродеформации	49
3.3. Влияние случайно распределенных дефектов упаковки на дифракционные картины металлов с кубической плотнейшей упаковкой	51
3.4. Дифракционные картины кубической модификации кобальта с различными включениями двойниковых микродоменов	55
3.5. Дифракционные картины кубической модификации кобальта с различными включениями гексагональных микродоменов	56
3.6. Моделирование дифракционных картин металлов, находящихся в паракристаллическом состоянии	59
3.7. Расчет дифракционных картин графитоподобных материалов	62

3.8. Когерентные 3D наноструктуры в низкотемпературных формах оксида алюминия	70
Глава 4. Переход «кристалл-нанокристалл» как аналог фазового перехода	77
4.1. Некоторые термодинамические представления о нанокристаллическом состоянии вещества	77
4.2. Границы существования нанокристаллического состояния вещества	79
Литература	84
Приложения	90
1. Понятие обратной решетки	90
2. Применение метода наименьших квадратов для оптимизации модели кристаллической структуры.	91

Введение

В последние годы интерес к нанокристаллическим материалам нарастает лавинообразно. Катализаторы, нанокерамика, полимернеорганические нанокомпозиты, нанокристаллические жаропрочные сплавы – вот только начало списка материалов, которые уже сегодня производятся в промышленных объемах и широко используются. По-видимому, утверждения, что наука и технология XXI века будут иметь наноразмерный, англостремный характер [1], имеют под собой вполне реальные основания.

Рост интереса к ультрадисперсным материалам стимулировал значительный всплеск активности в исследовании их структуры. Богатую информацию дают, прежде всего, метод электронной микроскопии высокого разрешения, дифракция электронов, различные спектроскопические методы. Однако, важнейшим методом установления атомной структуры остается рентгеновский дифракционный метод, в том числе, в приложении к нанокристаллам. Рентгенография позволяет также установить такие важные характеристики нанокристаллов, как размер кристаллических блоков, степень искажения кристаллической структуры (величину микроискажений), в ряде случаев – способы стыковки кристаллических блоков, т.е. собственно наноструктуру.

Методики рентгеноструктурного анализа в применении к нанокристаллическим материалам активно развиваются в настоящее время. Классические методы рентгеноструктурного анализа поликристаллов, включая метод Ритвельда [2], базируются на представлениях о трехмерно периодической атомной структуре кристаллических материалов. С точки зрения такого подхода, различного рода нарушения периодичности (дефекты) являются фактором, “мешающим” выявлению средней атомной структуры. Для нанокристаллических материалов локальные нарушения периодической структуры сами являются элементами наноструктуры, или неотъемлемо присущими данным объектам, или специально создаваемыми. Вызываемые ими дифракционные эффекты представляют значительный интерес как источник информации о структуре этих “дефектов” и об их концентрации.

Для определения средних размеров наночастиц, параметров распределения по размерам, величины микродеформаций широко используются рентгенографические методики исследования реальной структуры поликристаллов, основанные на анализе смещения, уширения и формы отдельных дифракционных пиков [3-10]. Методы полнопрофильного анализа позволяют уточнять атомную структуру наночастиц и одновременно получать информацию об их размерах и форме, если наночастицы в исследуемых образцах разориентированы произвольным образом и не имеют специфических когерентных границ стыковки друг с другом (идеальные нанопорошки).

Наконец, методы моделирования дифракционных картин для когерентных наноструктур (нанотекстур) позволяют учитывать и анализировать эффекты диффузного рассеяния не только в окрестности брэгговских максимумов, но и в областях фона. Очевидно, что наиболее полная информация содержится во всем профиле рентгенограммы, и необходимо развитие методов, способных использовать эту информацию для определения структурных характеристик нанокристаллов.

В настоящем пособии обсуждаются проблемы структурного анализа нанокристаллов, включая те специфические особенности, которые связаны, собственно, с установлением параметров наноструктуры – взаимного пространственного расположения кристаллических наночастиц (наноблоков). Дано краткое описание основных рентгенографических и рентгеноструктурных методик исследования наносистем с учетом их возможностей и ограничений. Приводятся примеры моделирования различного рода наноструктурированных объектов и расчета соответствующих им дифракционных картин.

Глава 1. Нанокристаллы как объекты структурного анализа.

1.1. Определение нанокристалла.

Около 20 лет назад в литературе впервые появился термин “нанокристаллы” для обозначения вполне конкретных объектов – материалов, состоящих из атомов одного сорта, но содержащих два структурно различных компонента [11]: упорядоченные кристаллиты нанометровых размеров и межкристаллитные границы шириной в 2 – 3 монослоя (рис.1, [12]).

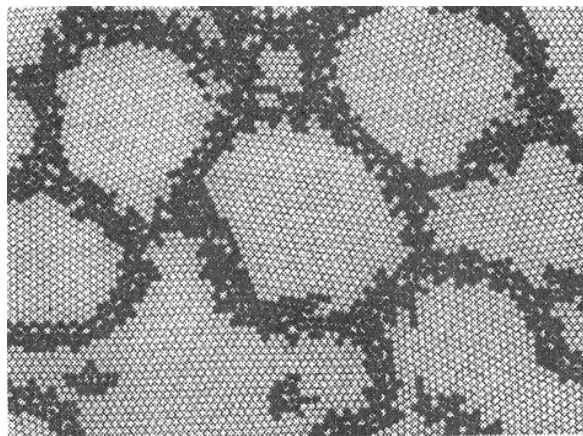


Рис.1. Атомная модель нанокристалла по Гляйтеру [12]. Черным обозначены атомы в зернограницных областях, смещение которых превышает 10% от межатомных расстояний.

Приставка “нано” оказалась чрезвычайно востребованной и сегодня можно насчитать более десятка терминов, объединенных этим определением: нанокристаллы, наноструктуры, нанокомпозиты, нанофазы, нанотехнология и т.д. В последнее время появилось большое число обзоров и монографий, посвященных проблемам синтеза и свойств наноматериалов [11-24]. Имеющаяся в этой области литература чрезвычайно обширна. Однако, необходимо определиться с современными представлениями о нанокристаллических материалах как специфических объектах структурного анализа, в том числе, уточнить соотношение “нано”терминологии с традиционными структурными понятиями, такими как дисперсность, размер областей когерентного рассеяния, микроструктура, ближний и дальний порядок, дефекты структуры и др. Целью такого анализа является, прежде всего, выбор адекватных методов исследования структуры нанокристаллических материалов.

Вообще говоря, высокодисперсные системы уже несколько десятков лет вызывают повышенный интерес [25-29] благодаря их уникальным свойствам, многие из которых

нашли и свое практическое применение (достаточно вспомнить такую важнейшую сферу как гетерогенный катализ). Вместе с тем, до некоторого времени исследователи ограничивались использованием понятия дисперсности, рассматривая, по существу, ультрамалые частицы как структурные аналоги массивных фаз и принимая во внимание только размерные эффекты. Появление понятия “нанокристаллы” явилось следствием осознания того факта, что в области нанометровых размеров вещество находится в особом состоянии, принципиально отличном от состояния массивной кристаллической фазы. Развернутое определение нанокристаллического состояния дано А.И.Гусевым [13]: “Нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества – макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких нанометров. Свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных зерен (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами”.

Таким образом, речь идет не только (и не столько) о размерных эффектах, сколько об эффектах, обусловленных коллективным поведением наночастиц, наноструктурой. Последняя должна быть охарактеризована собственно параметрами кристаллической структуры наночастиц, параметрами, характеризующими форму частиц, их распределение по размерам, их взаимную пространственную ориентацию, структуру межзеренных границ и т.д.

В настоящее время принято относить к нанокристаллическим материалам системы с размерами наночастиц (элементов наноструктуры), не превышающими хотя бы в одном направлении 100 нм [16, 17]. Зигель [30] рассматривает четыре типа наноструктурированных материалов, различающихся размерностью (рис. 2).

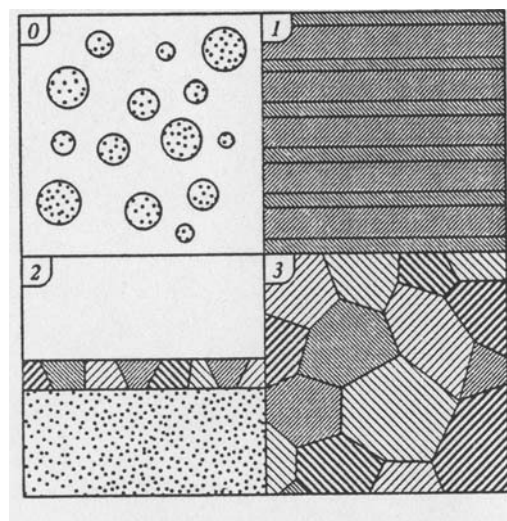


Рис.2. Классификация наноструктур по Зигелю [30]: 0 – нульмерные, 1 – одномерные, 2 – двумерные, 3 – трехмерные (объемные) наносистемы.

Классификация по Зигелю является наиболее общей из имеющихся в литературе классификаций наноструктур. Отнесенные к 0D наноструктуры представляют собой системы изолированных друг от друга наночастиц. Для 1D характерно наличие контактов между наноблоками в одном выделенном направлении. При этом не имеет значения размер блоков в двух других измерениях – это могут быть «бесконечные» слои нанометровой толщины (многослойные монокристаллические нанопленки), либо частицы конечных, в том числе, нанометровых размеров (однако не контактирующие друг с другом в этих направлениях). Наноструктуры 2D, напротив, характеризуются наличием наноконтактов в двух измерениях (пример: однослойные пленки, построенные из разориентированных наноблоков). Наконец, 3D – это трехмерные наноструктуры, в которых наночастицы стыкуются друг с другом во всех трех измерениях. Эта классификация является весьма полезной для того, чтобы яснее представить себе задачи структурного анализа нанокристаллических материалов – установление наноструктуры это не только установление атомной структуры отдельных наночастиц (наноблоков), но и установление характера их стыковки, взаимных ориентационных соотношений, типа и структуры межблочных границ.

Однако прежде чем перейти, собственно, к методам исследования нанокристаллов, рассмотрим, чем отличаются наносистемы от других объектов структурного анализа, в чем их специфика.

1.2. Классификация объектов структурного анализа по соотношению ближнего и дальнего порядка

Чем было вызвано введение таких структурных понятий как «нанокристалл» и «наноструктура»? Чтобы ответить на этот вопрос, попробуем ввести некоторую классификацию структурно различных объектов, используя в качестве критериев их различия характеристики ближнего и дальнего порядка.

Ближний порядок - закономерное расположение соседних частиц вещества (атомов, ионов или молекул) на расстояниях, сравнимых с размерами самих частиц.

Дальний порядок - закономерное расположение частиц вещества в пространстве на неограниченно больших расстояниях.

Выделим следующие классы объектов, перечислив их в произвольном порядке:

1. Аморфные вещества.
2. Кристаллы.
3. Квазикристаллы.
4. Модулированные кристаллы.
5. Паракристаллы.

6. Низкоразмерные системы

7. Нанокристаллы.

Аморфные вещества характеризуются наличием только ближнего порядка. Структурными характеристиками аморфных веществ являются межатомные расстояния. Как правило, это несколько кратчайших межатомных расстояний (в молекулах или относительно жестких атомных группировках).

Кристаллы имеют дальний порядок, распространяющийся на сколь угодно большие расстояния (приближение бесконечного континуума) и обусловленный наличием *трансляционной симметрии* (кристаллической решетки) (рис.3). Именно наличие трансляционной симметрии является принципиально важным признаком кристалла.

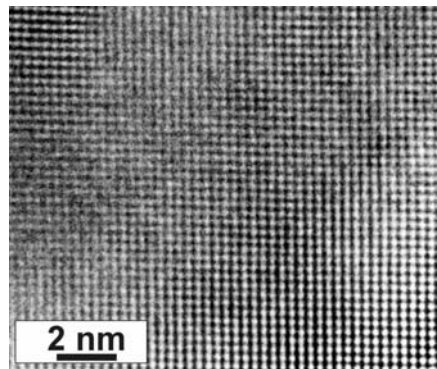


Рис.3. Фрагмент трехмерно упорядоченной кристаллической структуры, описываемой кристаллической решеткой (данные электронной микроскопии высокого разрешения).

Действительно, дальний порядок может быть организован и иным способом. Примером являются *квазикристаллы*. На рис. 4 приведен фрагмент мозаики Пенроуза, составленной из двух видов ромбов с острыми углами в 36° и 72° . Ее можно рассматривать как двумерную модель атомной системы, обладающей дальним порядком, но не имеющей трансляционной симметрии. Квазикристаллический дальний порядок экспериментально обнаружен для ряда сплавов.

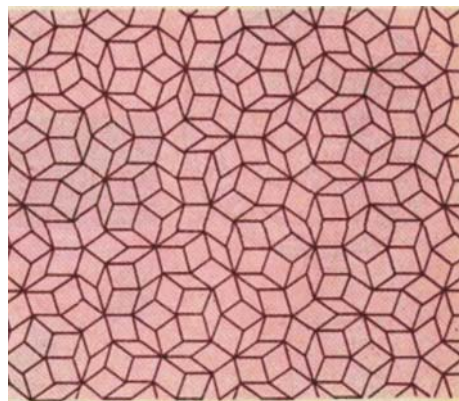


Рис. 4. Фрагмент мозаика Пенроуза. Для данной модели квазикристалла характерно наличие некристаллографической оси 5-го порядка.

Специфическим объектом структурного анализа являются *модулированные кристаллы*. Модулированные структуры характеризуются наличием *периодических смещений* атомов из положений, определяемых трансляциями элементарной ячейки кристалла. Модуляцию обычно можно описать волной, распространяющейся в одном из кристаллографических направлений. Очевидно, что длина волны модуляции существенно больше периода решетки. Волны сдвига атомных плоскостей или поворота групп атомов могут быть *соразмерны* (если длина волны модуляции кратна целому числу периодов решетки в данном направлении) или *несоразмерны* основной (средней) пространственной решетке кристалла.

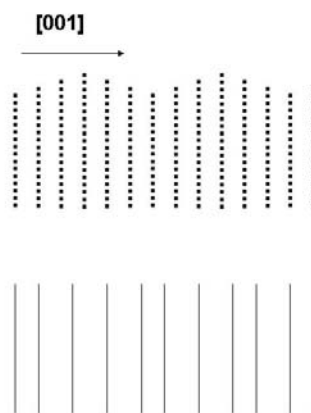


Рис 5. Схемы формирования модулированных структур: смещение атомных плоскостей и вариации межплоскостных расстояний.

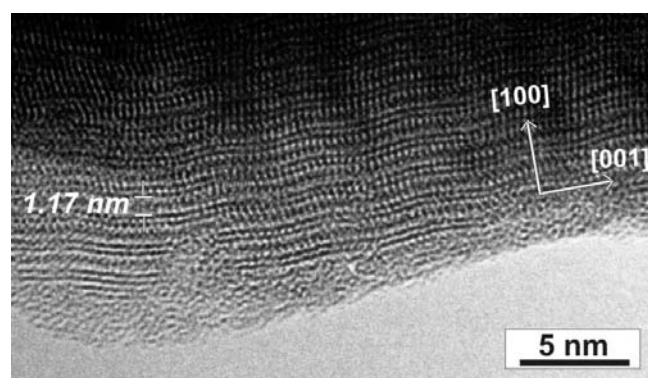


Рис. 6. Пример модулированной структуры: минерал цилиндрит $\text{FeSn}_4\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$. Модуляция наблюдается в направлении $[001]$.

Паракристаллы характеризуются наличием *непериодических* “накапливающихся” смещений атомов из положений, определяемых трансляциями элементарной ячейки кристалла (рис. 7). Накопление смещений атомов (микродеформаций кристаллической

структуры) приводит к постепенной потере дальнего порядка на некоторых характерных расстояниях, определяющих размеры областей когерентного рассеяния

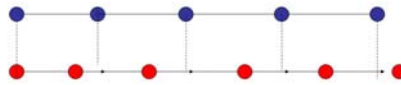


Рис.7. Схематическое изображение паракристаллических (накапливающихся) искажений: хотя расстояния в любой отдельно взятой паре соседних атомов (второй ряд) могут быть как больше, так и меньше среднего параметра решетки, отклонения n -го атома от n -го узла решетки возрастают с ростом n .

Очевидно, что в паракристалле предполагается наличие как областей «растяжения», так и областей сжатия, т.к. увеличение или уменьшение расстояний может происходить только в ограниченных пределах. Тем не менее, области растяжения и сжатия могут быть достаточно протяженными (много больше параметров элементарной ячейки).

Наконец, *низкоразмерные системы* представляют собой объекты (совокупность объектов), имеющие дальний порядок только в одном (нити) или двух (атомные плоскости) измерениях, в то время как в двух других или, соответственно, в одном измерении дальнего порядка нет.

Что же можно сказать о нанокристаллах в рамках данной классификации объектов структурного анализа? Очевидно, они не могут быть отнесены ни к одному из этих перечисленных классов. Для них характерно наличие кристаллической структуры, т.е. дальнего порядка, описываемого периодической решеткой, как для кристаллов. Однако в силу малых размеров их нельзя, в отличие от кристаллов, рассматривать в приближении бесконечного континуума. Нанокристаллы - объекты, у которых *дальний порядок нарушается скачкообразно*, утрачивается на границе кристаллита или кристаллического блока (рис. 1).

Это важное (неформальное) отличие нанокристаллов от других объектов структурного анализа, приводит, в числе прочего, к специфическим особенностям их дифракционных картин, которые будут обсуждаться ниже. Кроме того, в общем случае существенной характеристикой нанокристаллов является также структура межблочных границ (для изолированных наноразмерных частиц – структура поверхности), которая в

большей или меньшей степени отличается от структуры кристаллических блоков и характеризуется наличием собственного ближнего порядка.

1.3. Особенности нанокристаллических систем как объектов структурного исследования.

Вернемся к наноструктурированным объектам и классификации Зигеля (рис. 2). Такая классификация является наиболее общей и, вследствие этого, по необходимости упрощенной. Так в одну категорию нульмерных наноструктур объединены кластеры, имеющие зачастую специфическую (некристаллическую) структуру, и изолированные нанокристаллы, характеризующиеся наличием кристаллической решетки и соответствующей трехмерной атомной структуре дифракцией (некоторые авторы, например в [19], расширительно используют термин “кластер”, распространяя его на любые наночастицы, однако в настоящем пособии кластеры и кристаллические наночастицы рассматриваются как структурно различные объекты).

Категория объемных нанокристаллов объединяет в данном случае такие объекты как низкопористые нанокристаллические материалы, полученные интенсивной пластической деформацией [17] и высокопористые материалы [14]. Без сомнения могут быть рассмотрены и более сложные типы наноструктур, чем приведенные на рис.2. Так *наноразмерные* частицы могут быть, в свою очередь, *наноструктурированными*, имеющими, например, полидоменную структуру [31] или характерные присущие конкретной системе “дефекты” [32] и т.д. Воспользуемся, однако, схемой, приведенной на рис. 2, чтобы обсудить структурные проблемы исследования различного типа нанокристаллических материалов, относя к “нульмерным” изолированные (друг от друга) наночастицы, а также имея в виду возможный сложный характер устройства наночастиц.

Изолированные наноразмерные частицы. Очевидно, что в области наноразмеров частицы являются весьма активными и должны быть стабилизированы каким-либо путем. Важнейшие случаи применения изолированных (друг от друга) наноразмерных частиц – нанокомпозитные материалы на основе полимеров [1] и катализаторы на носителях [21]. В первом случае стабилизатором ультрадисперсного состояния является полимерная матрица, во втором случае наночастицы стабилизированы благодаря их связи с носителем.

На первый взгляд, с точки зрения рентгеноструктурного анализа такие нанокристаллические материалы представляют собой наиболее простые объекты исследования, и единственным микроструктурным параметром, который требуется определить, является средний размер наночастиц. Этот параметр легко рассчитать из полуширины (ширины на половине высоты) дифракционных пиков (см. главу 2). Однако в

общем случае проблема детального охарактеризования структуры закрепленных изолированных наночастиц является намного более сложной.

Первой и очевидной проблемой является количественное соотношение исследуемых наночастиц и матрицы (носителя). Нередко исследователи имеют дело с сильно разбавленными системами. В этом случае дифракционная картина от нанодисперсного компонента весьма слаба, ее анализ представляет значительную сложность и приводит к большим погрешностям в определяемых параметрах.

Наряду со средним размером, во многих случаях принципиально важным является распределение частиц по размерам, например, при синтезе магнитных материалов с очень низкой коэрцитивной силой - нанокристаллических сплавов, обладающих уникальными магнитными свойствами в диапазоне размеров от 8 до 20 нм [13]. Исследование распределения по размерам требует весьма точного определения формы дифракционных пиков. Однако вследствие уширения дифракционных пиков, они могут значительно перекрываться даже для кубических кристаллов. Осложняющим фактором является наличие дифракции от носителя или матрицы.

Наночастицы на носителях нередко имеют анизотропную форму. Для определения параметров формы частиц необходим прецизионный анализ уширения нескольких дифракционных отражений, что не всегда возможно.

Наночастицы, как правило, имеют кристаллическую структуру, отличную от структуры массивной фазы. Это может быть как следствием размерного эффекта [13, 14, 33], так и следствием влияния матрицы [1], которая, в свою очередь, не остается индифферентной к процессу нанесения активного компонента. Так для наночастиц параметры решетки, согласно [13, 33], могут быть как увеличенными, так и уменьшенными, факторы Дебая-Валлера обычно больше, чем для монокристаллических аналогов вследствие статических отклонений атомов от их средних положений, определяемых решеткой. В некоторых случаях установлен факт фазового перехода вследствие размерного эффекта [13].

Неаддитивный характер дифракции нанесенной системы обусловлен также наличием химической связи (и соответствующих межатомных расстояний) между нанесенным компонентом и матрицей. Так для системы Pt/ γ -Al₂O₃ методами радиального распределения атомов - РРА [34] и EXAFS [35] показано, что на кривой РРА, наряду с межатомными расстояниями металла и носителя, присутствуют межатомные расстояния Me-O. Как следствие, дифракционная картина системы не является простой суперпозицией дифракционных картин металлических частиц и носителя. Этот эффект

должен учитываться для систем, содержащих кластеры и кристаллические частицы очень малых размеров (1.5-3 нм).

Остановимся отдельно на природе микроискажений в нанокристаллических системах. Основным источником деформаций структуры в монокристаллах и порошковых материалах являются случайным образом распределенные и сохраняющие свою подвижность дислокации. Дислокации являются неравновесными дефектами. Авторы [36, 37] выполнили теоретический анализ стабильности дислокаций в наночастицах и показали, что вероятность присутствия подвижных дислокаций в наночастицах уменьшается с уменьшением их размера. Экспериментальные исследования, выполненные с привлечением метода электронной микроскопии высокого разрешения, также дают мало фактов наблюдения одиночных дислокаций в объеме наночастиц. Андриевский и Глейзер [16] приходят к выводу, что в малых частицах и ультрадисперсных порошках одиночные дислокации, как правило, не наблюдаются. В то же время, для компактированных наносистем велика роль зернограничных дислокаций, которые являются источниками дальнедействующих полей напряжений [17, 33]. Что касается рассматриваемых нульмерных наносистем, в этом случае, по-видимому, следует учитывать возможность появления дальнедействующих полей напряжений, возникающих из-за влияния внешней поверхности частицы или границы раздела “наночастица-носитель” (“наночастица-матрица”).

Компактные (объемные) нанокристаллические материалы. Сознательно нарушая последовательность рассмотрения различных типов нанокристаллических материалов, представленных на рис. 2, перейдем сразу от изолированных (нульмерных) наночастиц к трехмерным наносистемам.

Структурные проблемы, обозначенные выше для изолированных наночастиц, в полной мере относятся и к компактным нанокристаллическим материалам, с той разницей, что

- 1) структура межзеренных (межблочных) границ также становится объектом исследования (в большей степени, с использованием методов электронной микроскопии высокого разрешения);
- 2) межзеренные границы являются источниками дальнедействующих полей напряжений, искажающих структуру кристаллических наночастиц [17];
- 3) значительный интерес представляют топологические характеристики наносистем [1, 39], которые могут исследоваться методами электронной микроскопии, включая микродифракцию электронов;
- 4) предметом дополнительного исследования становится пористая структура.

Таким образом, переход от изолированных наночастиц к компактированным наноматериалам значительно усложняет задачу структурных исследований. Для рентгеноструктурного анализа новым значимым фактором становятся микродеформации кристаллической структуры (поля дальнедействующих упругих напряжений), обусловленные наличием межзеренных границ. Очевидной является ограниченность возможностей рентгеноструктурного анализа (РСА) в установлении, собственно, наноструктуры компактированных материалов – топологических характеристик взаимного расположения наночастиц и структуры межзеренных границ. Более полную информацию можно получить, используя совместно данные РСА, электронной микроскопии высокого разрешения и микродифракции электронов.

Двумерные наноструктуры. Структурные задачи, возникающие при исследовании нанесенных на подложку двумерных нанокристаллических пленок, в целом, не отличаются от структурных задач для компактированных материалов – уточнение кристаллической структуры наночастиц, определение их размеров, величины микроискажений, типа и концентрации дефектов, установление структуры межзеренных границ. Специфической проблемой структурных исследований пленок является наличие текстуры – преимущественной ориентации нанокристаллитов относительно подложки. Текстура может возникать и при приготовлении порошковых проб для рентгенографических исследований, однако это в большей степени характерно для достаточно крупных кристаллических частиц и для слоистых (либо нитевидных) материалов. Существующие экспериментальные приемы приготовления полностью разориентированных порошков [40] в большинстве случаев позволяют устранить этот фактор, влияющий на соотношение интенсивностей дифракционных пиков на рентгенограммах. В случае нанесенных на подложку пленок текстура является практически неизбежной, а, во многих случаях, и желательной, специально создаваемой. Рентгенографические исследования способны дать весьма богатую информацию относительно ориентации кристаллитов по отношению к плоскости подложки, толщины покрытий и т.д. Однако текстурный анализ тонких пленок – отдельный раздел рентгенографии, который не является предметом рассмотрения в настоящем пособии.

Для двумерных наноструктур, как и для нульмерных, часто осложняющим исследование фактором является наличие дифракционной картины от подложки.

Перейдем, наконец, к рассмотрению **одномерных (1D) наноструктур**. Такие наноструктуры возникают в тех случаях, когда перпендикулярно одному из кристаллографических направлений располагаются планарные дефекты (когерентные антифазные границы, дефекты упаковки, двойникования, границы раздела фаз - в случае

гетерогенных когерентных систем), расстояния между которыми не являются фиксированными, но находятся в нанометровом диапазоне. Особенности таких систем являются сохранение кристаллического порядка в двух других направлениях и когерентность в расположении отдельных доменов относительно друг друга. Ни то, ни другое не присуще рассмотренным выше типам нанокристаллических материалов – нульмерным, двумерным, трехмерным, структурные единицы которых – наночастицы ограничены во всех трех направлениях и, в общем случае, могут ориентироваться относительно друг друга произвольным образом. Специфическое структурное устройство одномерных наноструктур вызывает разнообразные и достаточно сложные дифракционные эффекты, которые детально будут рассматриваться ниже. В задачи структурных исследований одномерных наноструктур входит установление кристаллической структуры доменов, типа разделяющих их границ, средней толщины доменов и распределения их по размерам. Параметры, характеризующие микродеформации в структуре, также должны определяться в общем случае, хотя возникающие вблизи когерентных границ и дефектов упаковки искажения структуры, как правило, минимальны.

Не будем рассматривать пока детально более сложные (комбинированные) типы нанокристаллических систем: наноструктурированные частицы, имеющие также и нанометровые размеры во всех направлениях, структуры, имеющие связные системы протяженных дефектов в двух или более направлениях и т.д. Очевидно, что такие объекты также часто встречаются в практике исследований, и некоторые примеры такого рода будут даны ниже. Рассмотренных выше случаев вполне достаточно, чтобы сформулировать основные задачи рентгеноструктурного анализа нанокристаллических материалов:

1. Рентгеноструктурный анализ нанокристаллических материалов должен обеспечивать потребности в уточнении кристаллических структур наночастиц: параметров решетки, координат атомов, межатомных расстояний, заселенности позиций, факторов Дебая-Валлера.
2. На основании дифракционных данных должны корректно оцениваться такие наноструктурные характеристики, как размер частиц (областей когерентного рассеяния) и параметры распределения их по размерам, тип и концентрация дефектов смещения слоев, тип и величина микродеформаций.

Модель структуры наночастицы, таким образом, может базироваться на представлениях о периодической атомной структуре кристаллов, но должна учитывать в

общем случае конечные размеры и форму частицы, наличие структурированности, не нарушающей когерентности хотя бы в одном направлении (дефектов упаковки, когерентно сросшихся областей различного состава и структуры и т.п.), наличие микродеформаций различной природы. При таком подходе к анализу структуры нанокристаллических состояний мы можем рассматривать элементы наноструктуры как дефекты, нарушающие периодичность кристаллической решетки (имея в виду, безусловно, и такие дефекты как межзеренные и межфазные границы), и анализировать влияние этих структурных дефектов на дифракционную картину исследуемых объектов.

Нужно обратить внимание, что принципиальной особенностью нанокристаллических материалов является чрезвычайно высокая плотность “дефектов” – элементов наноструктуры. Это означает, что нанокристаллическое состояние вещества в отношении явлений дифракции, как и в отношении многих других физических явлений, может проявлять коллективные свойства ансамбля частиц (или ансамбля дефектов), что приведет, в данном случае, к появлению диффузного рассеяния, нехарактерного для идеальных кристаллов и кристаллов с малой концентрацией дефектов. Отсюда, в частности, следует, что многие “классические” рентгенографические методики определения различного рода дефектов, разработанные в приближении их малой концентрации, имеют ограничения при их использовании для исследования наноструктурированных систем, должны быть подвергнуты критическому анализу и модифицированы. Следующий раздел пособия будет посвящен анализу существующих рентгенографических методик исследования наноматериалов, их возможностей и ограничений.

Глава 2. Методы рентгенографического и рентгеноструктурного анализа в применении к исследованию наносистем

2.1. Некоторые основные формулы рентгеноструктурного анализа

Основы теории рассеяния рентгеновских лучей изложены в целом ряде учебных пособий и монографий [41-45], поэтому некоторые общеизвестные формулы здесь будут приведены без детального вывода.

Положение дифракционных максимумов на рентгенограмме для бесконечного, не имеющего дефектов кристалла определяются формулой Вульфа-Брэгга:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda, \quad (1)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние для системы плоскостей с индексами hkl , λ – длина волны используемого рентгеновского излучения, n – порядок отражения от данной системы плоскостей, θ – угол отражения (обычно непосредственно из эксперимента определяется двойной угол 2θ).

Межплоскостные расстояния связаны с параметрами элементарной ячейки кристалла и, соответственно, с параметрами обратной решетки выражениями, носящими названия квадратичных форм, которые можно вывести для каждой сингонии [43-45]. В самом общем виде (случай триклинного кристалла)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^* + 2hla^* c^* \cos \beta^*, \quad (2)$$

где a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* – параметры обратной решетки (см. Приложение 1).

Интенсивность рассеяния I_{hkl} пропорциональна квадрату модуля структурной амплитуды F_{hkl} , которая, в свою очередь, определяется координатами атомов в элементарной ячейке кристалла:

$$I_{hkl} = kLPG |F_{hkl}|^2, \quad (3)$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \tau_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (4)$$

где LPG – факторы Лоренца и поляризации, определяемые условиями эксперимента, x_j , y_j , z_j – координаты атомов в долях элементарной ячейки, f_j – факторы атомного рассеяния, τ_j

– фактор Дебая-Валлера, зависящий от тепловых колебаний атомов. В изотропном приближении:

$$\tau_j = e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2}, \quad (5)$$

где B_j – температурный фактор, пропорциональный квадрату среднеквадратичных отклонений атомов от их средних значений.

Формулы (1-5) справедливы для моно- и поликристаллов с размерами частиц более 200 нм, однако для малых кристаллов выражение для интенсивности рассеяния имеет несколько иной вид. Интенсивность рассеяния малым кристаллом определяется выражением:

$$I(s) = LPG |F(s)|^2 \Lambda \quad (6)$$

Очевидно, что отличие выражения (5) от выражения (3) состоит в наличии множителя Λ . Величина Λ носит название функции Лауэ и определяется выражением:

$$\Lambda = \frac{\sin^2 N_1 \pi \xi}{\sin^2 \pi \xi} \frac{\sin^2 N_2 \pi \eta}{\sin^2 \pi \eta} \frac{\sin^2 N_3 \pi \zeta}{\sin^2 \pi \zeta} \quad (7)$$

где $\vec{s} = \xi \vec{a}^* + \eta \vec{b}^* + \zeta \vec{c}^*$ и ξ, η, ζ – непрерывные (в отличие от целочисленных h, k, l) переменные, $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ – вектора обратной решетки, N_1, N_2, N_3 – количество элементарных ячеек по трем измерениям

Анализ функции (7) показывает, что она имеет основные максимумы при целочисленных значениях hkl и дополнительные (сателлитные пики) при ξ, η, ζ :

$$h, k, l \pm \frac{3}{2N}; \quad h, k, l \pm \frac{5}{2N}; \quad h, k, l \pm \frac{7}{2N} \quad (8)$$

Таким образом, согласно (5) – (8), для малого кристалла распределение интенсивности рассеяния зависит от его размеров – количества элементарных ячеек N_1, N_2, N_3 . В силу этого, интенсивность рассеяния становится отличной от нуля в некоторой окрестности узлов обратной решетки hkl .

Более детальное рассмотрение приводит к очевидному выводу, что форма дифракционных пиков для совокупности очень маленьких кристаллитов должна зависеть от *распределения частиц по размерам*. Действительно, дифракционный пик от поликристаллического образца представляет собой суперпозицию дифракционных пиков всех кристаллитов, находящихся в отражающем положении, а потому результирующая интенсивность:

$$I(s) \sim \int \frac{\sin^2 \pi M s}{M (\pi s)^2} g(M) dM, \quad (9)$$

где M – размер кристаллита, $g(M)$ – функция распределения по размерам.

2.2. Анализ интегральной ширины дифракционных линий.

Интегральной шириной дифракционного пика является величина:

$$\beta = \frac{\int f(x) dx}{f_{\max}}, \quad (10)$$

где $f(x)$ – функция формы пика, f_{\max} – значение функции $f(x)$ в максимуме.

Анализ интегральной ширины дифракционных линий является наиболее часто применяемым методом определения параметров наноструктуры ввиду его простоты, особенно если вместо интегральной ширины использовать ширину на половине высоты максимума (далее полуширину) дифракционных линий, приблизительно считая, что интегральная ширина на 10% больше полуширины [42]. С помощью этого метода можно разделять эффекты уширения дифракционных линий, обусловленные малым размером ОКР и микродеформациями, в ряде случаев оценить концентрацию дефектов упаковки [42].

В 1918 году Шеррером было показано, что кристаллиты малого размера вызывают уширение дифракционных линий и что интегральная ширина профиля дифракционной линии обратно пропорциональна размеру кристаллитов в образце:

$$\beta_s = \frac{\lambda}{D \cos \theta}, \quad (11)$$

где D – эффективный размер кристаллита, который зависит от его формы и направления $[hkl]$ и связан с истинным размером через константу, β_s – интегральная ширина линии, если считать, что все уширение пика обусловлено только размерным эффектом. Можно показать, что в обратном пространстве *уширение, вызванное малым размером ОКР, не зависит от порядка отражения.*

В 1944 году Стокс и Вильсон [46] сформулировали другую теорию, которая включает определенный тип микродеформаций (вариаций межплоскостных расстояний) как другой источник, приводящий к уширению дифракционных пиков. Если в результате пластической деформации в кристалле появились зоны сжатия и растяжения, можно условно считать, что образец разбит на блоки, каждый из которых характеризуется в выбранном направлении $[hkl]$ своим значением межплоскостного расстояния, лежащим в пределах от $d - \Delta d$ до $d + \Delta d$. В этом приближении каждый “блок” рассеивает рентгеновские лучи независимо от других “блоков” и дает дифракционный максимум в положении, соответствующем своему значению межплоскостного расстояния. В итоге

суммарный максимум от всего образца оказывается размытым. Дифференцируя уравнение Брэгга (1) и принимая среднее значение $\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta d}{d} \right)$, можно получить:

$$\beta_D = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \operatorname{tg} \theta, \quad (12)$$

Под среднеквадратичной деформацией подразумевается величина $\left\langle Z_n^2 \right\rangle^{1/2} / n$, где $\left\langle Z_n^2 \right\rangle^{1/2}$ - среднеквадратичное относительное отклонение ячеек от относительного среднего расстояния $nd / d = n$. Можно показать, что в обратном пространстве *уширение, вызванное микродеформациями, зависит от порядка отражения.*

Формулы (9) и (10) позволяют определять размер ОКР или величину микродеформаций в том случае, если уширение дифракционных линий вызвано только одним из этих эффектов. Однако для отдельно взятого пика априори не ясно, чем обусловлено его уширение. Разделять эти эффекты можно, основываясь на различной зависимости интегральной ширины пиков (или полуширины) от угла отражения.

Действительно, интегральные ширины дифракционных пиков при малых размерах частиц (ОКР) увеличиваются с ростом угла отражения обратно пропорционально $\cos \theta$, в то время как при наличии микроискажений уширение растет прямо пропорционально $\operatorname{tg} \theta$. При наличии двух факторов в первом приближении можно считать, что интегральная ширина результирующего пика определяется как:

$$\beta = \beta_S + \beta_D \quad (13)$$

Выражение (11) строго выполняется, если и функции уширения за счет размеров, и функция уширения за счет микроискажений являются функциями Лоренца (или Коши):

$$L = \frac{2A}{\pi} * \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (14)$$

В случае если обе функции являются функциями Гаусса:

$$G = \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (15)$$

выполняются соотношения:

$$\beta^2 = \beta_S^2 + \beta_D^2 \quad (16)$$

Вильямсон и Холл [3] предложили графический метод определения размера ОКР и величины микродеформаций, используя график зависимости либо $\beta \cos \theta$ от $\sin \theta$ в приближении, что функции вклады размера и микроискажений описываются функциями

Лоренца (или Коши), либо $\beta^2 \cos^2 \theta$ от $\sin^2 \theta$ в приближении, что функции вклада размера и микроискажений описываются функциями Гаусса. Действительно выражения:

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta, \quad (17)$$

$$\beta^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{D}\right)^2 + (4\varepsilon \sin \theta)^2 \quad (18)$$

являются уравнениями прямых $y = a + bx$ от аргумента $\sin \theta$ и $\sin^2 \theta$, соответственно. Если провести прямую через серию экспериментально определенных значений $\beta \cos \theta$ или $(\beta \cos \theta)^2$, то угол наклона прямой будет пропорционален величине ε или ε^2 , а пересечение графика с осью ординат даст величину, обратно пропорциональную D или D^2 .

В методике Вильямсона-Холла желательно использовать интегральные ширины пиков нескольких порядков отражения от одной системы плоскостей, чтобы избежать эффектов, связанных с анизотропией размеров ОКР или анизотропией микродеформаций. На практике, однако, часто приходится использовать интегральные ширины всех отражений (вне зависимости от индексов), т.к. линии дальних порядков от одной и той же системы плоскостей либо отсутствуют, либо сильно размыты и плохо измеримы. Очевидно, что в этом случае методика Вильямсона-Холла применима только в случаях, если а) частицы имеют изотропную форму и б) величины микроискажений в различных кристаллографических направлениях близки.

Несмотря на множество допущений, которые положены в основу методики, ее применение является весьма полезным, т.к. в известном смысле методика является самопроверяемой. Если экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию (очевидно, качество аппроксимации можно оценить строго, используя известные математические критерии), это показывает, что приближение изотропных размеров ОКР и микроискажений вполне обосновано. Значительные отклонения точек от прямой линии будут свидетельствовать о том, что микроструктура объекта более сложная, что также является полезной информацией для исследователя, который должен провести дополнительный анализ и выявить причины такого отклонения (анизотропная форма частиц, наличие планарных дефектов и т.д.). Нужно отметить также, что расчеты в приближении аппроксимации по Лоренцу и в приближении аппроксимации по Гауссу дают крайние оценки (наибольшую и наименьшую величину) искомых параметров. Используя эти два приближения, можно оценить погрешность определения величин D и ε .

Для более точного анализа ширины линий некоторые авторы используют процедуру аппроксимации аналитическими функциями с подгоняемыми параметрами,

чтобы наилучшим образом описать индивидуальные профили. Одним из наиболее известных методов является анализ ширины дифракционной линии с использованием функции Войта – свертки функций Лоренца (Коши) и Гаусса [8]. Применение функции Войта оправдано тем, что крылья профилей пиков, обусловленные малыми размерами, определяются обратно-квадратичными членами (подобны функции Лоренца), а профили пиков, обусловленные микродеформациями, обычно близки к функции Гаусса.

2.3. Анализ формы профиля дифракционных пиков. Метод Уоррена-Авербаха.

В отличие от методов, в которых в качестве характеристики уширения применяется ширина дифракционной линии, в этих методах используется ее форма. Из анализа формы дифракционного профиля $h(x)$ можно получить информацию не только о средних размерах ОКР и величинах микродеформаций, но и о параметрах распределения этих величин. Дифракционный профиль $h(x)$ рассматривается как свертка профилей $f(x)$ - «физического» уширения (уширения, связанного с отклонениями структуры образца от идеальной кристаллической структуры) и $g(x)$ – инструментального уширения. В свою очередь функция «физического» уширения образца является сверткой функций $f_s(x)$ и $f_D(x)$, обусловленных конечным размером ОКР и микродеформациями. Операция деконволюции, необходимая для извлечения компонент профиля, осуществляется, как правило, с использованием преобразования Фурье. Для коэффициентов Фурье двух сворачиваемых функций справедливы соотношения:

$$H(n) = F(n)G(n), \quad (19)$$

$$F(n) = F_s(n)F_D(n), \quad (20)$$

где n - номер гармоники, $F_s(n), F_D(n), F(n), G(n), H(n)$ - комплексные в общем случае коэффициенты Фурье профилей $f_s(x), f_D(x), f(x), g(x), h(x)$ соответственно.

Это свойство коэффициентов Фурье лежит в основе поправки на инструментальное уширение по методу Стокса [50] и метода гармонического анализа (или метода Уоррена-Авербаха) [4, 47].

Коэффициенты $F_s(n)$ всегда вещественны, а коэффициенты $F_D(n)$ комплексны, если положительные и отрицательные деформации равновероятны. Эти коэффициенты по-разному зависят от порядка отражения l , а именно [4, 42, 47]:

$$\ln F_n = \ln F_n^S - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle, \quad (21)$$

где $\langle Z_n^2 \rangle$ - квадрат среднеквадратичного относительного изменения расстояния между плоскостями, отстоящими на n плоскостей друг от друга. В общем случае эта зависимость справедлива для малых значений n и l и верна для всех значений l , если отклонения Z_n распределены по Гауссу. Построив график зависимости $\ln F_n(l)$ от l^2 при постоянном n и линейно экстраполируя его к $l=0$, можно определить $\langle Z_n^2 \rangle$ по наклону касательной и $\ln A_n^S$ по отрезку, отсекаемому этой касательной на оси ординат. Средний размер ОКР, согласно [7] можно найти из выражения

$$-\left(\frac{dF_n^S}{dn}\right)_{n=0} = \frac{1}{\langle N \rangle}, \quad (22)$$

где $\langle N \rangle$ - среднее число ячеек в колонне, перпендикулярной дифрагирующим плоскостям. Исследование кривизны кривой F_n^S при разных n в принципе дает возможность определить $P(n)$ - функцию распределения колонн вдоль выбранного направления по числу ячеек, так как вторая производная по n выражается непосредственно через p_n [7]:

$$\frac{d^2 F_n^S}{dn^2} = \frac{p_n}{\langle N \rangle}. \quad (23)$$

Очевидно, что характер этого распределения определяется формой отдельных кристаллитов и распределением кристаллитов по размерам. Функция распределения колонн ячеек может быть получена как прямым дифференцированием коэффициентов Фурье F_n^S , согласно (23), так и через определение нескольких моментов этой кривой [48].

Таким образом, для разделения эффектов размера частиц (ОКР) и микродеформаций по методу гармонического анализа необходимо более одного порядка отражения от каждой системы дифрагирующих плоскостей. Неточность в определении линии фона и неизбежный обрыв профиля на конечном диапазоне может приводить к большим систематическим ошибкам в анализе профиля линий методом гармонического анализа.

Альтернативный гармоническому анализу метод для преодоления проблем, связанных с разверткой профилей, состоит в использовании свойств дисперсии (второго центрального момента) сворачиваемых функций и называется методом моментов (или дисперсионным методом) [49]. Метод обладает рядом удобств, связанных с аддитивностью дисперсий функций, входящих в свертку для дифракционного профиля. Метод моментов основывается на предположении, что интенсивность в крыльях профиля

падает до нуля как обратный квадрат расстояния от центра тяжести линии. Тогда дисперсия профиля W изменяется линейно с интервалом интегрирования x [5]:

$$W = Ax + B. \quad (24)$$

Вильсоном была развита общая теория, связывающая несовершенства кристаллической решетки с дисперсией дифракционного профиля:

$$A = \frac{k\lambda}{2\pi^2 D \cos \theta}, \quad (25)$$

$$B = 4 \operatorname{tg}^2 \theta \langle \varepsilon^2 \rangle, \quad (26)$$

где D - размер ОКР, k - постоянная, обусловленная формой частиц, $\langle \varepsilon^2 \rangle$ - квадрат среднеквадратичной микродеформации. Таким образом, вычисляя W как функцию диапазона интегрирования, можно определить размер ОКР и величину микродеформации.

Обобщая, можно сказать, что метод гармонического анализа и метод моментов дают важную информацию о микроструктуре исследуемых образцов. Уширение, вызванное эффектом конечных размеров, в принципе, дает средний размер ОКР в различных направлениях и, следовательно, содержит информацию об их форме. Метод моментов дает величины среднеквадратичных микродеформаций $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, а из коэффициентов Фурье могут быть найдены зависимости среднеквадратичных микродеформаций $\langle \varepsilon_n^2 \rangle^{1/2}$ в зависимости от n (расстояния в кристалле).

Следует, однако, помнить об ограниченности приближений, используемых в обоих методах. На самом деле, *эти методы позволяют разделить независимую и зависимую от порядка отражения части уширения*, так же, как и в случае анализа интегральных ширин или полуширин пиков. Эти части, традиционно приписываемые размеру и микродеформациям, содержат вклады от различных видов несовершенств. Так, деформационные и двойниковые дефекты упаковки влияют на уширение аналогично тому, как влияет на уширение размер ОКР, т.е. уширение линий, вызванное дефектами упаковки, не зависит от порядка отражения. Следовательно, предпочтительнее говорить об эффективном размере и об эффективной величине микроискажений. Кроме того, применение этих методов требует хорошего разделения дифракционных линий (необходимо иметь “хвосты” линий!) и, таким образом, возможные объекты исследования ограничиваются материалами с высокой симметрией или с высокой степенью преимущественной ориентации.

2.4. Анализ интегральных интенсивностей дифракционных пиков.

Интегральные интенсивности дифракционных пиков определяются, прежде всего, кристаллической структурой исследуемого объекта. Общеизвестен метод уточнения моделей кристаллических структур по порошковым дифракционным данным, базирующийся на итерационных процедурах варьирования параметров модели с целью наилучшего достижения соответствия модели эксперименту. В качестве критериев соответствия модели и эксперимента для метода порошка обычно используют функционалы типа:

$$D = \max w_j \left| I_j^e - K \sum_i I_i^c \right|, \quad (27a)$$

$$R = \frac{\sum_j w_j \left| I_j^e - K \sum_i I_i^c \right|}{\sum_j I_j^e}, \quad (27б)$$

$$F = \sum_j w_j (I_j^e - K \sum_i I_i^c)^2, \quad (27в)$$

где I_j^e, I_i^c - экспериментальные и теоретические значения интенсивностей дифракционных пиков, w_j - весовые множители. В отличие от рентгеноструктурного анализа монокристаллов, в методе порошка (особенно при исследовании нанокристаллических материалов) переход от значений интенсивностей к модулям структурных амплитуд нередко затруднен из-за перекрывания нескольких дифракционных пиков. Поэтому в выражениях (27) используются интегральные интенсивности экспериментально наблюдаемых пиков с учетом возможной суперпозиции нескольких дифракционных максимумов (отсюда – появление дополнительного суммирования по группе теоретических пиков, дающих вклад в данный экспериментальный пик).

Теоретические интенсивности дифракционных пиков можно рассчитать, задав стартовую модель кристаллической структуры (координаты атомов, тепловые параметры) и используя для расчета формулы (3,4). В ходе итерационной процедуры параметры модели варьируются тем или иным способом с целью достижения минимумов функционалов (27). В качестве метода оптимизации модели обычно используют метод наименьших квадратов (см. Приложение 2)..

Анализ интегральных интенсивностей дифракционных пиков позволяет уточнить параметры кристаллической структуры наночастиц: координаты атомов, заселенности позиций, факторы Дебая-Валлера. Тем самым, может быть получена существенная информация о соответствии кристаллической структуры наночастицы монокристалльному аналогу (если таковой существует), о концентрации точечных дефектов, о величине динамических и статических искажений кристаллической решетки.

2.5. Полнопрофильный анализ Ритвельда и его модификации.

Метод полнопрофильного анализа для уточнения кристаллических структур по порошковым дифракционным данным, не требующий хорошего разрешения дифракционных пиков, был первоначально развит Ритвельдом для нейтронографии и состоит в подгонке наблюдаемых интенсивностей y_i всей дифракционной картины с помощью уточняемых структурных и профильных параметров [2,51]. Минимизируемая функция имеет вид

$$\Phi = \sum_i^N w_i \left[(y_i - b_i) - \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k G_{ik} \right]^2, \quad (28)$$

где N - число экспериментальных точек профиля, w_i - веса, приписанные к точке i , b_i - фон в точке i , I_k - интегральная интенсивность рефлекса k , G_{ik} - значение функции, описывающей форму пика k в точке i .

Авторы [52] показали, что метод Ритвельда, метод интегральных интенсивностей и комбинированная двушаговая процедура, предусматривающая подгонку профиля на первом этапе и уточнение структурных параметров по интегральным интенсивностям на втором этапе, в принципе, должны давать одинаковые результаты уточнения, в частности, одинаковую оценку стандартных отклонений уточняемых параметров. Таким образом, преимущества метода Ритвельда по сравнению с методом интегральных интенсивностей сводятся к технологическим приемам построения алгоритма, основывающегося на способах описания профиля (в том числе, для областей значительно перекрывающихся пиков) с использованием относительно небольшого числа профильных параметров.

В оригинальном методе Ритвельда предполагалось, что интегральная интенсивность пика является функцией только структурных параметров, дифракционные пики имеют форму функции Гаусса, а полуширина пика плавно изменяется с углом отражения θ_k , следуя соотношению:

$$H_k^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta_k + V \operatorname{tg} \theta_k + W, \quad (29)$$

где U, V, W - уточняемые параметры.

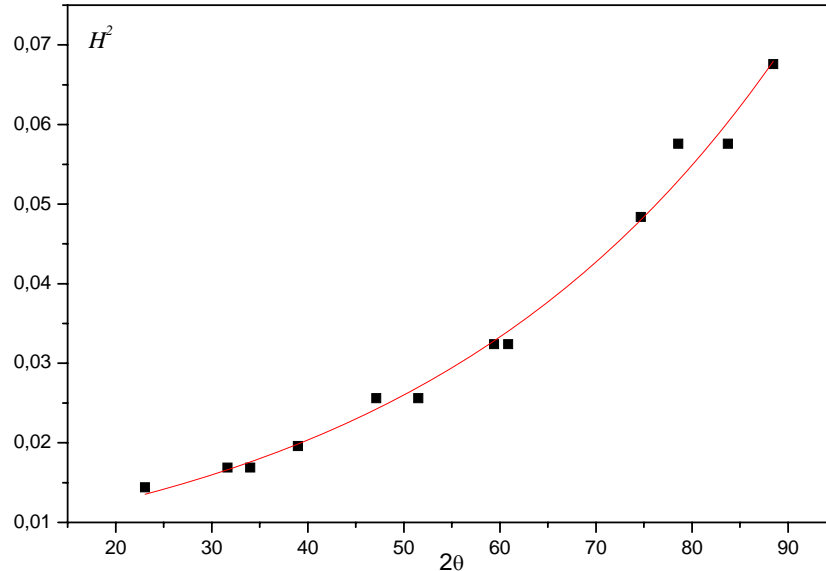


Рис. 8. Вид функции (29), рассчитанной по серии экспериментально определенных значений полуширин для эталонного образца α - Al_2O_3 (дифрактометр HZG-4).

Так как метод Ритвельда предполагает подгонку профилей с помощью уточняемых параметров, в наиболее широко используемых программах для описания профилей, как правило, используются аналитические функции. Обычно это функция Войта (свертка функций Коши-Лоренца и Гаусса) или функция Пирсона типа VII.

Функция Пирсона (Pearson VII) имеет следующий вид:

$$P(2\Theta) = 2 \left(\frac{2^{1/m} - 1}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\Gamma(m)}{\Gamma(m-1/2)} \left[1 + 4 \frac{(2\Theta - 2\Theta_0)^2}{H^2} (2^{1/m} - 1) \right]^{-m}, \quad (30)$$

где m – переменная величина, благодаря которой возможна оптимизация формы профиля пика. При $m=1$ функция (30) становится функцией Коши-Лоренца с максимально длинными крыльями, при $m \rightarrow \infty$ функция Пирсона VII стремится к функции Гаусса.

Применение этих функций позволяет проводить уточнение параметров кристаллической структуры и параметров формы дифракционных пиков для конкретной рентгенограммы. Последние могут далее использоваться для определения параметров реальной структуры. Такая процедура была предложена, например, в работе [53]. Основная гипотеза состоит в том, что компонента Коши-Лоренца профиля полностью свойственна эффекту размера кристаллитов, в то время как компонента Гаусса связана с

микродоформациями. Авторы использовали функцию Войта - свертку функций Коши-Лоренца и Гаусса. Аналогичная модификация метода Ритвельда, которая включает возможность анализа размера ОКР и микродоформаций, была предложена в работе [54]. Эта модификация основана на использовании псевдо-Войт функции – линейной комбинации функций Коши-Лоренца и Гаусса, которая является простым приближением к функции Войта, удобным с программной точки зрения.

Авторы [55] расширили метод полнопрофильного анализа Ритвельда, используя Фурье анализ профилей линий для разделения эффектов размера и микродоформаций. Чтобы рассчитать коэффициенты Фурье, было предложено использовать следующий закон изменения микродоформаций в зависимости от количества ячеек n :

$$\langle Z_n^2 \rangle = |n|^K \langle Z_1^2 \rangle. \quad (31)$$

Уточняемый параметр K определяет форму профиля пика, уширенного за счет микродоформаций, а именно, $K=1$ соответствует функции Коши-Лоренца, а $K=2$ - функции Гаусса. Для эффекта размера принято, что наилучшим приближением является функция Коши-Лоренца.

Принципиальные проблемы в методе Ритвельда возникают при описании *анизотропного уширения* дифракционных пиков. Причинами анизотропного уширения могут быть анизотропная форма частиц (ОКР), анизотропия в распределении микроискажений, наличие планарных дефектов. Некоторые авторы предлагают описывать форму ОКР и распределения среднеквадратичных искажений эллипсоидом, используя для этого симметричные тензоры второго ранга [53-57] или другие подобные модели [58, 59].

Во всех упомянутых алгоритмах [53-59] предполагается, что анизотропия микроструктурных параметров, так или иначе, *соотносится с симметрией кристаллической структуры*. Эти модифицированные алгоритмы могут использоваться для исследования структуры и микроструктуры некоторых объектов, но не являются общими. Во-первых, во многих случаях, например, при получении нанокристаллических оксидов терморазложением гидроксидов и солей, наблюдаются явления псевдоморфозы – сохранение формы частицы фазы-предшественника при одновременном изменении симметрии. Это может приводить к различию размеров ОКР в двух кристаллографически эквивалентных направлениях, что нельзя описать в соответствии с симметрией кристаллической решетки. Во-вторых, влияние планарных дефектов на уширение дифракционных пиков не может быть учтено в общем виде при использовании формализма, предлагаемого в работах [53-59]. Зависимость уширения дифракционных пиков, обусловленного наличием планарных дефектов, от индексов hkl во многих случаях

имеет весьма сложный характер. В частности, в неоднородных кристаллах с несколькими различными подрешетками рефлексы разных порядков от *одной* системы плоскостей могут уширяться *по разному* закону при наличии дефектов смещения слоев, обусловленных частичными дислокациями.

Выражения для интенсивности рассеяния кристаллами с дефектами упаковки, в принципе, могут быть получены в явной форме для каждого конкретного случая (что подразумевает *конкретный структурный тип* и *конкретный тип планарных дефектов*). Такой анализ был выполнен, в частности, для г.ц.к., г.п. упаковок и о.ц.к. кристаллов [6, 47], а также структурных типов корунда и шпинели [60]. Некоторые другие структурные типы также анализировались в литературе, однако, очевидно, что такой подход не может быть использован для построения вычислительного алгоритма *в общем виде*.

Некоторые программы полнопрофильного анализа позволяют учитывать поправки, связанные с наличием в кристалле планарных дефектов. Томпсон и др. [54] модифицировали метод Ритвельда для учета уширения линий вследствие наличия микро двойников. Соловьев [61] также рассматривает возможные модификации метода Ритвельда, однако только для частного случая кристаллов, состоящих из двух типов ячеек, различающихся составом и/или структурой. В рамках этого алгоритма могут быть вычислены только эффекты уширения, вызываемые планарными дефектами, но не эффекты смещения и асимметрии пиков, и тем более, не эффекты диффузного рассеяния вне областей уширенных брэгговских максимумов.

Скарди и Леони [62] предлагают альтернативный процедуре Ритвельда подход – Whole Powder Pattern Modelling (WPPM) для построения дифракционного профиля без использования аналитических аппроксимационных функций. В этом методе моделирование осуществляется непосредственно в терминах физических и инструментальных эффектов, определяющих форму дифракционных пиков. Фурье-коэффициенты результирующей функции определяются как произведение Фурье-коэффициентов функций, определяемых инструментальными факторами, размерным эффектом, микродеформациями, дефектами упаковки и т.д. Однако в этом методе должны быть известны аналитические выражения коэффициентов Фурье всех компонент профиля, в том числе для планарных дефектов. Иными словами, они должны быть предварительно выведены, очевидно, для каждого конкретного случая (для конкретного типа планарных дефектов в конкретной структуре). Таким образом, вычислительная процедура (компьютерная программа) должна постоянно модифицироваться.

Принципиальным ограничением таких методов полнопрофильного анализа как метод Ритвельда или WPPM является то обстоятельство, что в их основе заложены

представления о *трехмерно периодической кристаллической структуре*. Это означает, что расчет структурных амплитуд производится только для брэгговских отражений, отвечающих условию целочисленности индексов h, k, l , которые затем размываются в некоторой окрестности с помощью эмпирически подобранных аналитических функций (метод Ритвельда) или численных функций, полученных путем свертки различных эффектов уширения (метод WPPM). Однако при высокой концентрации и корреляции в распределении дефектов возникают также эффекты диффузного рассеяния вне областей уширенных брэгговских рефлексов, соответствующих трехмерному порядку. Для анализа этих эффектов необходимы методы, не ограниченные представлениями о наличии трехмерной решетки и позволяющие осуществлять расчет дифрагированной интенсивности в любой точке обратного пространства.

2.6. Методы полнопрофильного анализа, основанные на использовании моделей дефектных кристаллов.

Таким образом, рентгеновские дифракционные картины несовершенных поликристаллических материалов не всегда могут быть интерпретированы традиционными методами, такими как анализ интегральной ширины и формы профилей пиков или методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Анализ интегральной ширины или формы профилей линий позволяет разделять эффекты малого размера ОКР и микроискажений или, если говорить более точно, независящую и зависящую от порядка отражения части рассеяния рентгеновских лучей. В независящую от порядка отражения часть рассеяния кроме малого размера ОКР могут давать вклад также различные дефекты упаковки. Только для некоторых частных случаев (например, в случае г.ц.к., г.п.у., о.ц.к. структур [6, 47] или в случае структур шпинели, корунда [60]) выведены аналитические выражения, связывающие концентрацию дефектов упаковки, если она *мала*, с шириной и смещением дифракционных максимумов. Метод полнопрофильного анализа Ритвельда исходит из идеализированной кристаллической структуры и позволяет уточнять усредненные структурные характеристики (положения атомов, заселенность позиций, температурные факторы). Некоторые модификации метода Ритвельда дают возможность уточнять такие микроструктурные параметры, как анизотропные размеры ОКР и величины микроискажений по форме профилей линий. Другие несовершенства не могут быть проанализированы с помощью метода Ритвельда (в общем случае), и вызываемые ими эффекты на рентгеновской дифракционной картине являются помехой для уточнения структуры. Например, упомянутые выше дефекты упаковки вызывают уширение, смещение, расщепление дифракционных линий и т.д. или, говоря обобщенно, переход части брэгговского рассеяния в диффузное. Для анализа реальных кристаллов необходим

такой метод, в котором бы диффузное рассеяние являлось не помехой, а источником информации.

Существует два основных подхода, которые используются для анализа диффузной части дифракционной картины: в обратном пространстве и в реальном пространстве. Введение любого дефекта в кристалл вызывает статистические смещения атомов и приводит к изменению атомных факторов рассеяния для атомов на некоторых узлах (в которых атомы одного сорта заменяются атомами другого сорта или вакансиями), что в каждом подходе учитывается различным образом.

Наиболее известным методом в обратном пространстве является развитый Кривоглазом метод флуктуационных волн, где неоднородности кристалла, обусловленные флуктуациями состава и параметров порядка, описываются как совокупность флуктуационных волн концентрации и параметров порядка (компонент Фурье их флуктуационных распределений в пространстве) [63, 64]. Предполагается, что есть некая усредненная структура, которая обеспечивает брэгговское рассеяние. Отклонения от этой структуры, вызывающие диффузное рассеяние, учитываются следующим образом. В случае композиционного беспорядка фактор атомного рассеяния $f_\mu(\mathbf{T})$ для атома μ в ячейке, заданной вектором \mathbf{T} , с учетом всевозможных концентрационных флуктуационных волновых векторов \mathbf{q}_c имеет вид:

$$f_\mu(\mathbf{T}) = \langle f_\mu \rangle \left[1 + \sum_{\mathbf{q}_c} \alpha_\mu(\mathbf{q}_c) \exp(2\pi i \mathbf{q}_c \mathbf{T}) \right], \quad (32)$$

где $\langle f_\mu \rangle$ - усредненный по всем ячейкам атомный фактор.

Аналогично, в случае беспорядка смещения сдвиг атома $\mathbf{u}_\mu(\mathbf{T})$ из усредненного положения с учетом всевозможных флуктуационных волновых векторов положения \mathbf{q}_d может быть выражен в форме:

$$\mathbf{u}_\mu(\mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{q}_d} \mathbf{e}_\mu(\mathbf{q}_d) \exp(2\pi i \mathbf{q}_d \mathbf{T}). \quad (33)$$

Здесь $\alpha_\mu(\mathbf{q}_c)$ и $\mathbf{e}_\mu(\mathbf{q}_d)$ - комплексные амплитуды флуктуаций концентрации и положения, соответственно. Полученные выражения должны быть подставлены в формулу для структурного фактора:

$$F(\mathbf{s}) = \sum_{\mathbf{T}} \sum_{\mu} f_\mu(\mathbf{T}) \exp\{-2\pi i \mathbf{s}(\mathbf{T} + \mathbf{r}_\mu + \mathbf{u}_\mu(\mathbf{T}))\}. \quad (34)$$

Далее, умножая структурный фактор на его комплексно сопряженный, можно получить выражение для полной рассеянной интенсивности и представить его в виде двух слагаемых [63]:

$$I(\mathbf{s}) = I_0(\mathbf{s}_0) + I_1(\mathbf{s}), \quad (35)$$

где вектор \mathbf{s} определяет любую точку в обратном пространстве, $s = 2 \sin \theta / n\lambda$, вектор \mathbf{s}_0 определяет узел обратной решетки, $s_0 = 2 \sin \theta_{\text{Bragg}} / n\lambda = 1/d_{hkl}$. Первое слагаемое $I_0(\mathbf{s}_0)$ пропорционально δ -функции (в случае бесконечного кристалла), что позволяет назвать эту часть интенсивности брэгговской. Она отличается от интенсивности брэгговских отражений в идеальных кристаллах заменой структурного фактора ячейки на усредненный структурный фактор, наличием множителя $\exp(-2M)$, определяющего ослабление интенсивности отражений за счет статических смещений, а также изменением вектора \mathbf{s}_0 вследствие средней деформации решетки, возникающей при введении дефектов и приводящей к смещению брэгговских максимумов. Второе слагаемое не содержит δ -функции и описывает плавное распределение диффузного рассеяния. По Кривоглазу, как уже отмечалось выше, различного типа дефекты можно разделить на два класса. Для дефектов первого класса величина M конечна. В этом случае введение дефектов в кристалл не изменяет δ -образной формы распределения интенсивности брэгговского отражения (не приводит к уширению линий). Влияние дефектов сводится к сдвигу линий, к изменению их интегральной интенсивности за счет изменения среднего структурного фактора рассеяния и за счет появления фактора ослабления интенсивности, а также к появлению диффузного рассеяния. Для дефектов второго класса величина M обращается в бесконечность. При этом слагаемое I_0 исчезает и выражение для интенсивности рассеяния, определяемое только слагаемым I_1 , более не содержит δ -функции. Распределение интенсивности рассеяния становится плавным и даже в пределе бесконечного кристалла не может быть разбито на линии и фон. При небольших концентрациях дефектов эти распределения имеют узкие резкие максимумы в окрестностях узлов обратной решетки, ширины которых пропорциональны концентрации дефектов. Получившиеся пики естественно назвать расширенными брэгговскими отражениями и говорить при этом об уширении линий на рентгенограмме при введении в кристалл дефектов.

Общие принципы теории рассеяния несовершенными кристаллами и метод флуктуационных волн, развитые Кривоглазом, были успешно использованы при анализе

многочисленных частных случаев флуктуаций состава и параметров дальнего порядка: рассеяние при наличии хаотически распределенных линейных дислокаций, рассеяние на дислокационных петлях, выделения (зародыши) фазы в матрице твердого раствора и т.д.

Однако в случае планарных дефектов (одномерно разупорядоченного кристалла или одномерной наноструктуры) задача построения функции рассеяния рентгеновских лучей может быть решена в общем виде более простым и наглядным методом, оперирующим параметрами в реальном пространстве.

В настоящее время существует два основных алгоритма для расчета интенсивности от таких структур. Первый состоит в использовании формулы общего вида:

$$I(\mathbf{s}) = \sum_i \sum_j f_i f_j \exp 2\pi i \mathbf{s}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i), \quad (36)$$

где f_i, f_j - рассеивающие способности атомов i, j ; $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ - положения этих атомов, \mathbf{s} - волновой вектор. Формула (36) справедлива для любой произвольной совокупности атомов, следовательно, она применима и для одномерно разупорядоченного кристалла. В данном подходе обычно используется прямое компьютерное моделирование дефектной структуры методом Монте Карло с дальнейшим усреднением по всевозможным конфигурациям.

Авторы работы [65] для определения интенсивности в любой точке модифицировали общую формулу (36) в приближении, что линейные размеры слоев велики. Однако следует заметить, что вид полученной формулы не является универсальным, и потому в каждом конкретном случае требуются дополнительные вычисления, а именно, нахождение положения слоя относительно начала координат в зависимости от его порядкового номера с учетом некоторого случайного расположения дефектов упаковки слоев.

Корреляции в распределении дефектов упаковки могут быть учтены с помощью предложенной в работе [66] функции частоты расстояний «дефект-дефект». Авторы работы [67] получили модель дефектного кристалла с случайным распределением дефектов упаковки. Используя метод Монте Карло для генерирования дефектов упаковки, они наложили запрет на появление последующих дефектов упаковки ближе данного числа слоев M от уже имеющихся (модель ближнего порядка). В рамках такой модели существует два крайних случая, соответствующих случайному ($M=1$) и периодическому ($M=1/\lambda$) распределению дефектов в упаковке. Многочисленные одномерно разупорядоченные системы возникают при $1 \leq M \leq 1/\lambda$. В этой работе авторы рассмотрели модели г.ц.к. кристалла с $\lambda=1/6$ и $M=2,3,4,5$ и проанализировали соответствующие им

дифракционные картины с помощью формулы, специально полученной для г.ц.к. кристалла.

Метод прямого компьютерного моделирования относительно легок в исполнении, но требует больших затрат компьютерного времени для генерирования ансамблей разупорядоченных кристаллов. Альтернативный подход основан на конструировании вероятностных моделей одномерно разупорядоченных кристаллов. Он учитывает статистический характер распределения дефектов и использует для расчета интенсивностей разностные уравнения или матричные выражения, которые, по сути, идентичны. Матричный формализм является более удобным ввиду сокращения записи формул. Основы этого метода обсуждаются в следующем параграфе.

2.7. Метод моделирования дифракционных картин для одномерно разупорядоченных кристаллов.

2.7.1. Расчет рассеяния рентгеновских лучей на одномерно разупорядоченном кристалле.

Теория рентгеновской дифракции для случая одномерно разупорядоченных структур детально изложена в монографиях [68, 69]. Одномерно разупорядоченные кристаллы можно рассматривать как совокупность двумерно периодических слоев (рис.9а), чередующихся в направлении нормали к слою (обычно ось c) с той или иной степенью порядка, определяемой вероятностными параметрами. Отсутствие полного порядка в одном из направлений приводит к тому, что в обратном пространстве интенсивность рассеянных рентгеновских волн отлична от нуля не только в точках, определяемых целочисленными координатами h, k, l , но и вдоль стержней, параллельных оси c^* обратного пространства и проходящих через узлы обратной решетки hk (рис.9б). Точка на таком стержне задается целочисленными координатами h и k и непрерывной переменной l .

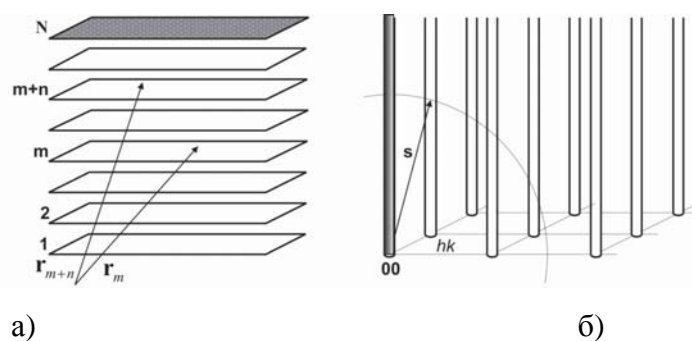


Рис.9. Совокупность двумерно периодических слоев и схематическое изображение распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей вдоль стержней с целочисленными индексами h, k и непрерывной переменной l .

Для одного кристаллита, содержащего N слоев, суммарная амплитуда рассеяния рентгеновских лучей определяется выражением:

$$A(\mathbf{s}) = \sum_{m=1}^N \Phi_m(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_m), \quad (37)$$

где \mathbf{s} - вектор дифракции, определяющий положение произвольной точки (x^*, y^*, z^*) в обратном пространстве, построенном на векторах $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$, которые взаимны векторам $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ прямого пространства; $\Phi_m(\mathbf{s})$ – амплитуда рассеяния слоем m , отстоящим на вектор \mathbf{r}_m от начала координат.

Интенсивность, приведенную к одной элементарной ячейке, удобно представить в виде двух слагаемых:

$$i(\mathbf{s}) = \frac{\Omega}{N\sigma} A(\mathbf{s}) A^*(\mathbf{s}) = \frac{\Omega}{N\sigma} \left\{ \sum_{m=1}^N \Phi_m(\mathbf{s}) \Phi_m^*(\mathbf{s}) + \sum_{m=1}^N \sum_{m'=1}^N \Phi_m(\mathbf{s}) \Phi_{m'}^*(\mathbf{s}) \exp[-2\pi i \mathbf{s}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'})] \right\} \quad (38)$$

Первое слагаемое в выражении (38) представляет собой вклад в интенсивность, обусловленный независимым рассеянием всех слоев, второе зависит от относительного смещения m и m' слоев, что позволяет перейти от общего начала координат к понятию n -го соседнего слоя от любого слоя, выбранного за начальный. Таким образом, выражение (38) можно переписать в виде:

$$i(\mathbf{s}) = \frac{\Omega}{N\sigma} \left\{ \sum_{m=1}^N |\Phi_m(\mathbf{s})|^2 + 2 \operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^{N-1} \sum_{m=1}^{N-n} \Phi_m(\mathbf{s}) \Phi_{m+n}^*(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_n) \right] \right\}, \quad (39)$$

где \mathbf{r}_n - трансляция между n -соседними слоями, $\mathbf{r}_n = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'}$, при $n = |m - m'|$.

Выражение (39) пригодно для расчетов в случае заданной последовательности слоев, т.е. последовательности, в которой известно, какой именно слой находится в позиции m . Если ввести средние значения

$$\langle |\Phi(\mathbf{s})|^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N |\Phi_m(\mathbf{s})|^2 \quad \text{и} \quad (40a)$$

$$\langle \Phi(\mathbf{s}) \Phi_n^*(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_n) \rangle = \frac{1}{N-n} \sum_{m=1}^{N-n} \Phi_m(\mathbf{s}) \Phi_{m+n}^*(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_n), \quad (40b)$$

то выражение (39) преобразуется к виду:

$$i(\mathbf{s}) = \frac{\Omega}{\sigma} \left\{ \langle |\Phi(\mathbf{s})|^2 \rangle + 2 \operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^{N-1} \frac{N-n}{N} \langle \Phi(\mathbf{s}) \Phi_n^*(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_n) \rangle \right] \right\}. \quad (41)$$

Рассмотрим теперь рассеяние одним слоем с двумерно периодическим распределением атомов. Область отражения для такого слоя представляет собой стержни, проходящие через узлы обратной двумерной решетки и имеющие

- a) в случае бесконечного слоя - бесконечно малое сечение;
- b) в случае слоя конечных размеров - сечение, размер и форма которого зависит от размера и формы слоя.

Выражение для амплитуды рассеяния слоем, нормированной на площадь ячейки, выглядит:

- a) в случае бесконечного слоя

$$\Phi(\mathbf{s}) = F_{hk}(l)/\Omega, \quad (42)$$

где l - относительная координата вдоль стержня, проходящего через узел обратной двумерной решетки, заданный целыми числами h и k ; $F_{hk}(l)$ - структурный фактор, характеризующий рассеяние бесконечным бипериодическим слоем в точке обратного пространства, заданной вектором $\mathbf{s} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$;

- b) в случае слоя конечных размеров

$$\Phi(\mathbf{s}) = F_{hk}(l)D(\varepsilon_h, \varepsilon_k)/\Omega, \quad (43)$$

где $D(\varepsilon_h, \varepsilon_k)$ - функция, зависящая от размеров и формы слоев в их собственной плоскости, $\varepsilon_h, \varepsilon_k$ - координаты вдоль осей $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ в окрестности стержня hk ; $\mathbf{s} = (h + \varepsilon_h)\mathbf{a}^* + (k + \varepsilon_k)\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$.

Чтобы рассчитать интенсивность рассеяния по формуле (41) необходимо найти вероятности появления любых наперед заданных подпоследовательностей, состоящих из двух, трех и более слоев, для которых известны типы первого и последнего слоев, а также положение последнего слоя относительно первого в единой, заранее выбранной системе координат. Это возможно, если в качестве вероятностного правила для генерирования последовательности слоев использовать статистическую цепь Маркова. Предполагается, что кристаллы содержат слои разного состава и строения, а их последовательность вдоль нормали к слоям и способ взаимного наложения в базисной плоскости могут характеризоваться разной степенью порядка-беспорядка. Характеристикой степени порядка в распределении слоев разных типов вдоль нормали к плоскости (001) кристалла служит число предшествующих слоев, от которых зависит вероятность нахождения слоя данного типа, - фактор ближнего порядка в чередовании слоев вдоль нормали к плоскости (001) S . С другой стороны, способ наложения слоев в произвольной паре смежных слоев

кристалла может зависеть от способа наложения слоев в предшествующих ей парах. Фактор ближнего порядка в наложении слоев G равен числу предшествующих пар смежных слоев, взаимное расположение которых оказывает влияние на способ расположения слоев в конечной паре. В общем случае чередование слоев в структуре вдоль нормали к (001) и их наложение в базисной плоскости могут характеризоваться произвольными факторами ближнего порядка S и G . Различные S и G определяют свой набор вероятностных коэффициентов, тем самым описывая различные модели слоистых структур.

Выражение (41) может быть представлено в удобной для практических расчетов матричной форме, предложенной Какиноки и Комура [70, 71], позволяющей описать усредненный дифракционный эффект от кристалла конечных размеров, в котором с фактором $S \geq 0$ чередуются слои разных типов. Сахаров и др. [72,73] показали, что выражение в матричной форме, предложенное Какиноки и Комура, справедливо также для структур с фактором $G \geq 1$. При этом различия сводятся только к заполнению матриц.

Подставляя выражение для $\Phi(\mathbf{s})$ из формул (42) и (43) в матричную форму выражения (41) получаем распределение интенсивности для упаковки N бесконечных слоев в виде:

$$i_{hk}(l) = \frac{1}{\Omega\sigma} \left\{ \text{Trace}\mathbf{FW} + 2\text{Re} \sum_n^{N-1} \frac{N-n}{N} \text{Trace}\mathbf{FWQ}^n \right\}, \quad (44a)$$

где $\mathbf{W}, \mathbf{F}, \mathbf{Q}$ - квадратные матрицы, Trace- след матрицы. \mathbf{W} - диагональная матрица, составленная из произведений полных вероятностей нахождения слоевых последовательностей длиной S и полных вероятностей различных способов упаковки в слоевых последовательностях длиной $G + 1$, \mathbf{F} - матрица, составленная из произведений структурных факторов слоев, \mathbf{Q} - матрица, элементы которой представляют собой произведения условной вероятности нахождения каждой последовательности из $S + 1$ слоев разных типов, условной вероятности нахождения каждого способа упаковки в последовательности из $G + 2$ слоев и соответствующего фазового множителя. Детальный вид матриц $\mathbf{F}, \mathbf{W}, \mathbf{Q}$ для разных значений факторов ближнего порядка можно найти в монографиях [68,69].

Для кристаллита, содержащего N слоев конечных размеров распределение интенсивности вдоль стержня имеет вид:

$$i_{hk}(\mathbf{s}) = i_{hk}(l)G(\varepsilon_h, \varepsilon_k), \quad (44b)$$

где $G(\varepsilon_h, \varepsilon_k) = D(\varepsilon_h, \varepsilon_k)D^*(\varepsilon_h, \varepsilon_k)$.

Выражения (44) дают принципиальную возможность рассчитать интенсивность рассеяния рентгеновских лучей от конечной статистической последовательности произвольного числа бипериодических слоев с любой степенью ближнего порядка в чередовании слоев различных типов и в способах их наложения.

2.7.2. Микродеформации в одномерно разупорядоченных структурах. Обобщенный алгоритм учета микроискажений.

В отличие от идеальных в реальных кристаллах могут существовать микронапряжения, которые приводят к деформации регулярной структуры кристалла, тем самым вызывая флуктуации межатомных расстояний. Согласно Гинье [41], следует различать два типа таких деформаций, называемых *микродеформациями первого и второго рода* (эти искажения кристаллической структуры вызываются, соответственно, дефектами первого и второго класса по классификации Кривоглаза [63]).

Микродеформации первого рода характеризуются тем, что для всякого твердого тела принимается существование средней идеальной решетки, от которой реальная решетка везде не слишком удалена. Этот тип несовершенств вводит флуктуации расстояний атомов, однако, предполагает такой порядок на больших расстояниях, который нарушен не более, чем порядок на малых расстояниях.

При микродеформациях второго рода порядка на больших расстояниях не существует. Хотя взаимные расстояния близких соседних атомов подвергаются слабым флуктуациям, эти флуктуации увеличивают свою амплитуду с увеличением числа промежуточных атомов.

Двум типам несовершенных кристаллов соответствуют дифракционные картины, характер которых очень различен: микродеформации первого рода приводят к ослаблению брэгговских отражений и увеличению диффузного фона, микродеформации второго рода вызывают уширение дифракционных пиков [41,63].

В одномерно разупорядоченных кристаллах к микродеформациям первого и второго рода приводят флуктуации в положениях слоев. В рамках используемой модели это означает, что в упаковке слоев имеются межслоевые трансляции, определяющие способы наложения слоев друг на друга, величины которых варьируют от слоя к слою около своих средних значений.

Пусть нам известен закон распределения γ_1 отклонений межслоевых трансляций слоев m и $m+1$. Для учета флуктуаций межслоевых трансляций при расчете распределения интенсивности необходимо знать закон распределения γ_n отклонений

межслоевых трансляций слоев m и $m+n$. Это легко сделать, если все распределения γ_1 независимы, или *некоррелированы*. В этом случае распределение вариаций γ_n описывается сверткой функции распределения γ_1 с самой собой n раз:

$$\gamma_n = \underbrace{\gamma_1 * \gamma_1 * \dots * \gamma_1}_n \text{ для любого } n. \quad (45)$$

Соответственно, для дисперсий распределений выполняется закон аддитивности:

$$\sigma_n^2 = n\sigma_1^2. \quad (46)$$

Такое выражение для флуктуаций межплоскостных расстояний, описывающее микродеформации второго рода, приводится в монографии [69]. Однако это лишь частный случай некоррелированных отклонений межслоевых трансляций. Можно расширить подход к анализу микроискажений. В общем случае для дисперсии σ_n^2 справедливо следующее выражение:

$$\sigma_n^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \rho_{ij} \sigma_1^2, \quad (47)$$

где ρ_{ij} - коэффициент корреляции между отклонениями слоев i и j . По определению коэффициента корреляции $\rho_{ij} = 1$ при всех $i = j$. Можно показать, что в случаях

- а) *отсутствия корреляции* распределений γ_1 флуктуаций межслоевых трансляций, когда коэффициенты корреляции $\rho_{ij} = 0$ ($i \neq j$), получается соотношение (46);
- б) *максимальной положительной корреляции* распределений γ_1 , когда все коэффициенты корреляции $\rho_{ij} = 1$, мы получаем следующее соотношение:

$$\sigma_n^2 = n^2 \sigma_1^2. \quad (48)$$

Такие флуктуации также соответствуют микроискажениям II рода, и, как будет показано далее, именно они дают тангенциальную зависимость интегральной ширины от угла отражения θ (10). Флуктуации межслоевых трансляций с положительной корреляцией приводят к существенно неоднородным микроискажениям, когда в рамках одной ОКР содержатся как зоны сжатия, так и зоны расширения. Очевидно, что для разных значений коэффициентов корреляций можно получить разные зависимости σ_n^2 от n .

В работе [69] к микроискажениям I рода отнесены такие флуктуации, когда закон распределения γ_n таков, что $\gamma_n = \gamma_1$ и соответственно $\sigma_n^2 = \sigma_1^2$.

В общем случае для микроискажений I и II рода будет справедливым следующее соотношение:

$$\sigma_n^2 = n^k \sigma_1^2, \quad (49)$$

где k можно рассматривать как дополнительный параметр модели, который, очевидно, может меняться в пределах $0 \leq k \leq 2$.

Следует подчеркнуть, что для исследования структуры нанокристаллических материалов возможность анализа микродеформаций в обобщенной форме, по нашему мнению, имеет принципиальное значение. В главе 1 особо подчеркивалось, что межблочные границы являются источниками дальнедействующих полей напряжений. При этом характер деформации, во многом, определяется структурой границ. Исследование закона распределения микродеформаций в наночастице, в принципе, позволит косвенным образом судить о структуре межблочных границ (степени их «равновесности» [17]).

2.7.3. Расчет рассеяния рентгеновских лучей на порошке.

С учетом различной ориентации кристаллитов в порошковом образце расчет интенсивности в каждой точке рентгенограммы $s = |\mathbf{s}| = 2 \sin \theta / \lambda$ сводится к расчету интенсивности, распределенной на пересечении сферы радиуса s и каждого стержня hk . Для одного стержня hk можно записать

$$I_{hk}(s) = \frac{1}{4\pi s^2} \int_A i_{hk}(\mathbf{s}) dA, \quad (50)$$

где $i_{hk}(\mathbf{s})$ – интенсивность волн, рассеянных одиночным кристаллитом в точке стержня hk , определяемой вектором \mathbf{s} ; $1/4\pi s^2$ – множитель, возникающий из-за нормировки интенсивности на площадь сферы радиуса s (фактор Лоренца); dA – элемент поверхности A пересечения сферы радиуса s со стержнем hk .

Бриндли и Меринг [74] показали, что интеграл по поверхности сферы радиуса s можно заменить на интеграл по поверхности цилиндра радиуса s , ось которого проходит через начало координат обратной решетки и параллельна оси Y , которая перпендикулярна оси X , направленной вдоль вектора \mathbf{s}_0 , соединяющего начало координат обратного пространства с узлом hk . В условиях данного приближения элемент поверхности определяется как

$$dA = s d\varphi dY, \quad (51)$$

где φ – угол между векторами \mathbf{s}_0 и \mathbf{s} .

Подставляя в формулу (50) выражения для dA из (51) и $i_{hk}(\mathbf{s})$ из (44б) получим:

$$I_{hk}(s) = \frac{1}{4\pi s} \int i_{hk}(l) T(X) d\varphi, \quad (52)$$

где $T(X) = \int G(X, Y) dY$ - функция, которая зависит от размеров и формы слоев в их собственной плоскости; $G(X, Y)$ - функция $G(\varepsilon_n, \varepsilon_k)$ в другой системе координат.

Чтобы рассчитать суммарную интенсивность $I(s)$ в каждой точке s обратного пространства, поставленной в соответствие углу 2θ рентгенограммы, необходимо провести суммирование интенсивностей по всем стержням, дающим вклад в данную точку с учетом поляризационного фактора $P(s)$ и кратности M_{hk} каждого стержня:

$$I(s) = \sum_{hk} P(s) M_{hk} I_{hk}(s). \quad (53)$$

2.8. Формула Дебая. Метод радиального распределения атомов.

Метод определения межатомных расстояний (ближнего порядка) в аморфных и мелкокристаллических образцах базируется на связи интенсивности рассеяния рентгеновских лучей с межатомными расстояниями r (формула Дебая):

$$I(s) = N[f^2(s) + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(sr)}{sr} ds] \quad (54)$$

где $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ - текущая координата обратного пространства, $\rho(r)$ - распределение электронной плотности

Выражение (54) является формулой самого общего вида, применимой для расчета дифракционной картины для любой совокупности атомов вне зависимости от степени порядка в системе. Несмотря на свою универсальность выражение (54) только в последнее время стали использовать для прямого расчета дифракционных картин от очень малых объектов, т.к. суммирование (интегрирование) по всем межатомным расстояниям требует больших затрат времени, если число атомов велико. Тем не менее, этот метод имеет очень большие перспективы именно для исследования структуры нанобъектов.

Обратное Фурье-преобразование выражения (54) позволяет непосредственно рассчитать функцию распределения межатомных расстояний $\rho(r)$:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} si(s) \sin(sr) ds \quad (55)$$

где $i(s)$ - нормированная интенсивность рассеяния в области углов $2\theta \sim 3 - 160^\circ$, исправленная на фон, поляризацию, поглощение и комптоновское рассеяние.

На использовании уравнения (55) построен алгоритм метода радиального распределения атомов (РРА), который является основным методом исследования

аморфных веществ и в течение многих лет успешно используется также для исследования ультрадисперсных (нанокристаллических) объектов

Формула (55) позволяет прямо рассчитать функцию распределения межатомных расстояний, исходя из экспериментально определенной картины рассеяния рентгеновских лучей в максимально широкой (насколько это возможно) области обратного пространства. Обычно эксперимент проводят, используя короткие длины волн, чаще всего, MoK_α ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$) или синхротронное излучение в соответствующем диапазоне.

На рис.10 приведен типичный вид функции радиального распределения атомов.

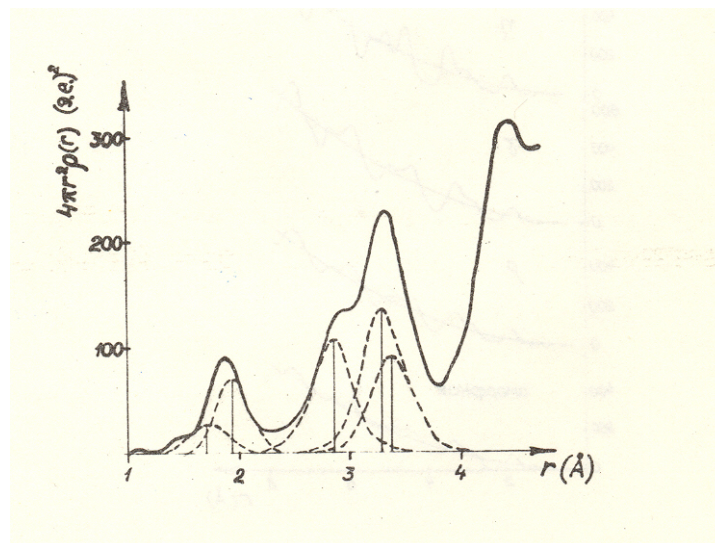


Рис. 10. Кривая радиального распределения атомов для нанокристаллической γ -формы оксида алюминия

Параметры структуры, получаемые из метода РРА:

1. Межатомные расстояния (положения пиков).
2. Координационные числа (площади пиков).
3. Размеры частиц ($< 2 \text{ нм}$) (закономерное понижение площади пиков для разных r)
4. Среднеквадратичные смещения атомов (ширина пиков).

Результаты метода радиального распределения используются для определения фазового состава (кристаллической структуры) путем сравнения найденных межатомных расстояний с межатомными расстояниями монокристаллических аналогов при исследовании нанокристаллических объектов с предельно малыми размерами ($< 3 \text{ нм}$), для которых уже не наблюдаются четко выраженные дифракционные максимумы, и обычный фазовый анализ затруднен. Кроме того, можно оценить отклонения структуры наночастиц от структуры соответствующих идеальных кристаллов.

В литературе имеются успешные примеры использования данных метода РРА для исследования структуры межблочных границ в наноструктурированных материалах [34]. Очевидно, однако, что более или менее надежные результаты можно получить в тех случаях, когда ширина межблочных границ достаточно велика (доля атомов в области разупорядоченных границ составляет заметную величину в сравнении с долей атомов в объеме кристаллического блока).

Глава 3. Моделирование дифракционных картин наноструктурированных систем. Возможности метода и примеры расчетов.

Представляет интерес на конкретных примерах продемонстрировать влияние на дифракционные картины различных параметров наноструктуры: размеров частиц (ОКР), их формы, величины микродеформаций, плотности дефектов упаковки, когерентных способов стыковки наночастиц (наноблоков). Т.к. реальные объекты, как правило, имеют сложные дифракционные картины, формирующиеся в результате влияния нескольких факторов, удобно выполнить такой анализ, используя теоретические расчеты. Для моделирования дифракционных картин использовалась программа [75], алгоритм которой базируется на матричном формализме, разработанном Кокиноки и Комура [70, 71]. Программа позволяет рассчитать теоретический вид рентгенограммы при определенных значениях микроструктурных параметров. Вычисления проводились на основе моделей двухслойной гексагональной и трехслойной кубической плотнейших упаковок; для определенности были взяты параметры решетки металлического кобальта, имеющего кубическую (г.ц.к.) и гексагональную (г.п.) упаковки.

3.1. Уширение рентгеновских дифракционных пиков вследствие малых размеров частиц.

Размер в направлении [001] задавался количеством слоев с толщиной 0.2047 нм (межплоскостное расстояние в гексагональном кобальте). Для моделей, содержащих 20, 40 и 100 слоев и имеющих размеры вдоль нормали к слоям 4.1, 8.2 и 20.5 нм, соответственно, были рассчитаны интегральные ширины β_s пиков, по которым далее с помощью формулы (9) были определены размеры ОКР. Данные расчетов для молибденового источника с длиной волны $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ нм приведены в табл.1.

Величина $\beta_s \cos \theta$ (табл.1) с хорошей точностью сохраняется постоянной, т.е. интегральная ширина линий возрастает обратно пропорционально косинусу угла отражения, что согласуется с формулой Шеррера (9). Полученные по этой формуле размеры ОКР, за исключением одного, немного выше (примерно на 5%) размеров, заданных по программе.

Таблица 1. Расчетные значения интегральной ширины β_s дифракционных пиков $00l$ и размер ОКР - D , определенный по формуле Шеррера.

20 слоев (4.1 нм)

hkl	$2\theta, ^\circ$	$\beta_s, ^\circ$	$\beta_s \cos \theta$	$D, \text{нм}$
001	19.96	0.967	0.01662	4.27
002	40.54	0.996	0.01631	4.35
003	62.64	1.095	0.01631	4.35
004	87.74	1.291	0.01624	4.37
005	120.06	1.876	0.01636	4.34

40 слоев (8.2 нм)

hkl	$2\theta, ^\circ$	$\beta_s, ^\circ$	$\beta_s \cos \theta$	$D, \text{нм}$
001	19.96	0.490	0.00842	8.42
002	40.54	0.506	0.00828	8.57
003	62.64	0.552	0.00823	8.62
004	87.74	0.645	0.00812	8.74
005	120.06	0.958	0.00835	8.49

100 слоев (20.5 нм)

hkl	$2\theta, ^\circ$	$\beta_s, ^\circ$	$\beta_s \cos \theta$	$D, \text{нм}$
001	19.96	0.203	0.00347	20.44
002	40.54	0.200	0.00327	21.69
003	62.64	0.220	0.00328	21.63
004	87.74	0.262	0.00330	21.49
005	120.06	0.386	0.00337	21.05

Возникающую систематическую погрешность можно объяснить конечными пределами интегрирования, что дает меньшую интегральную ширину линии и, соответственно, больший размер ОКР. Размер ОКР, рассчитанный по ширине линии 001, наиболее близок к заданному, т.к. ошибка, возникающая из-за интегрирования на

конечном диапазоне, полностью или частично компенсируется попадающим в этот диапазон малоугловым рассеянием.

Приведем конкретный пример моделирования рентгеновской дифракционной картины для случая, когда уширение дифракционных пиков было вызвано практически только размерным эффектом. Образец нанокристаллического оксида магния был получен по аэрогельной технологии и имел очень высокую удельную поверхность ($S \sim 400 \text{ м}^2$). По данным электронной микроскопии образец представляет собой агрегаты, состоящие из почти изометрических частиц с размерами 5 - 6 нм. Зависимость полуширины рентгеновских дифракционных пиков от угла отражения соответствует закону обратного косинуса, что свидетельствует о размерном характере уширения дифракционных пиков. Оценка размера ОКР по формуле Шеррера также дает величину около 5 нм. Параметр решетки, определенный МНК, имеет величину 0.4233(2) нм, что несколько больше стандартного значения $a = 0.4211 \text{ нм}$.

На рис. 11 приведены экспериментальная и расчетная рентгенограммы для образца MgO. При расчете модельной рентгенограммы размер частиц был задан равным 5 нм.

Отметим здесь достаточно хорошее соответствие модели эксперименту ($R_p=7.2\%$) при том, что для моделирования (“подгонки”) профиля рентгенограммы в широком интервале углов от 20 до 140° был использован только *один(!)* изменяемый параметр – размер частиц (в методе Ритвельда для этого потребовалось бы не менее 5 формальных параметров). Определенные отклонения модели от экспериментального профиля (дополнительное рассеяние в области пика *111*, чуть более узкий экспериментальный пик *220* по сравнению с расчетным) – это уже некоторые подробности конкретного образца, которые как раз и проявляются при подобном детальном сравнении модели с экспериментом.

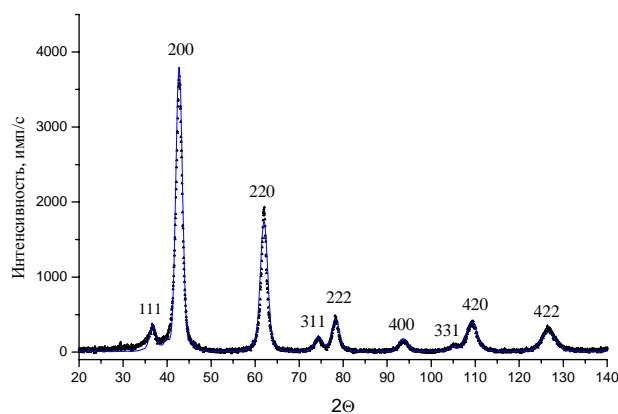


Рис.11. Экспериментальная и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы для MgO с размерами частиц 5 нм.

3.2. Микродеформации.

Микродеформации в направлении $[00l]$ моделировались путем введения флуктуаций в межслоевых расстояниях. Предполагалось, что расстояния между слоями случайным образом распределены вокруг среднего значения $\langle d \rangle$ по закону Гаусса, причем отклонения межслоевых расстояний от среднего значения нарастают в зависимости от количества межслоевых промежутков n , так что для среднего квадратичного отклонения справедливо соотношение $\sigma_n = n\sigma_1$, где $\sigma_1 = \sigma_z$ - среднее квадратичное отклонение расстояния между двумя ближайшими слоями. Среднеквадратичная величина микродеформаций $\varepsilon = \langle \varepsilon_n^2 \rangle^{1/2}$ и среднее квадратичное отклонение σ_n связаны соотношением $\varepsilon = \sigma_n / n$ и, следовательно, $\varepsilon = \sigma_1$. Для моделей, имеющих среднее межслоевое расстояние $\langle d \rangle = 0.2047$ нм и флуктуации межслоевых расстояний слоев со значением σ_1 , равным 0.01, 0.002, 0.001, 0.0002, были рассчитаны интегральные ширины β_D , по которым с помощью формулы (10) были определены среднеквадратичные величины микродеформаций. Данные расчетов для молибденового источника с длиной волны $\lambda = 0.07093$ нм приведены в табл.2. Из данных табл.2 видно, что величина $\beta_D / \text{tg} \theta$ остается постоянной, т.е. интегральная ширина линий возрастает пропорционально тангенсу угла отражения.

Полученные по формуле (10) среднеквадратичные величины микродеформаций с хорошей точностью соответствуют заданным значениям среднеквадратичного отклонения распределения межслоевых расстояний, за исключением величин, полученных для линий 001, 002, 003 при $\sigma_1 = 0.0002$. Последние значения существенно превосходят заданные ввиду неточного определения интегральной ширины этих линий из-за их узости, т.е. малого количества точек, описывающих линии. Таким образом, очень маленькие величины микродеформаций ($\varepsilon < 0.0005$) можно надежно определить только по дальним линиям.

Необходимо отметить, что именно квадратичная зависимость σ_n^2 от n (т.е. когда показатель степени в формуле (49) $k = 2$) дает тангенциальную зависимость интегральной ширины линий от угла отражения θ . Поэтому использование формулы (12) для определения средней квадратичной величины микродеформаций корректно только в этом случае.

Таблица 2. Расчетные значения интегральной ширины β_D дифракционных пиков и среднеквадратичная величина микродеформаций, определенная по формуле (12).

$$\sigma_1 = 0.01$$

hkl	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\beta / \text{tg}\theta$	ε
001	19.96	0.512	0.0508	0.0102
002	40.54	1.067	0.0504	0.0101
003	62.64	1.753	0.0503	0.0101
004	87.74	2.768	0.0503	0.0101
005	120.06	5.007	0.0504	0.0101

$$\sigma_1 = 0.002$$

hkl	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\beta / \text{tg}\theta$	ε
001	19.96	0.109	0.0108	0.0022
002	40.54	0.220	0.0104	0.0021
003	62.64	0.357	0.0102	0.0020
004	87.74	0.561	0.0101	0.0020
005	120.06	1.008	0.0101	0.0020

$$\sigma_1 = 0.001$$

hkl	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\beta / \text{tg}\theta$	ε
001	19.96	0.060	0.0060	0.0012
002	40.54	0.115	0.0054	0.0011
003	62.64	0.183	0.0052	0.0010
004	87.74	0.285	0.0052	0.0010
005	120.06	0.511	0.0051	0.0010

$$\sigma_1 = 0.0002$$

hkl	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\beta / \text{tg}\theta$	ε
001	19.96	0.029	0.0029	0.0006
002	40.54	0.039	0.0018	0.0004
003	62.64	0.050	0.0014	0.0003
004	87.74	0.066	0.0012	0.0002
005	120.06	0.115	0.0012	0.0002

3.3. Влияние случайно распределенных дефектов упаковки на дифракционные картины металлов с кубической плотнейшей упаковкой.

Одноатомные структуры с простыми (двух- и трехслойными) плотнейшими упаковками характерны, прежде всего, для большинства металлов, причем многие из них (Co, Ni, La и др.) кристаллизуются как в кубической, так и в гексагональной формах, т.к. разница энергий решетки для этих двух типов упаковок очень невелика. Последнее обстоятельство делает облегченным процесс образования дефектов упаковки в этих структурах.

В общепринятых обозначениях двухслойная гексагональная упаковка может быть представлена как последовательность слоев типа АВАВ... (2Н политип), а трехслойная кубическая - как последовательность слоев типа АВСАВС... (3С политип). Структура каждого слоя описывается двумерной гексагональной сеткой, в узлах которой находятся атомы. Модель 2Н политипа может быть получена последовательным смещением одного и того же слоя то на вектор $(2/3, 1/3)$ (способ наложения 1), то на вектор $(1/3, 2/3)$ (способ наложения 2): $A^1B^2A^1B^2...$ Модель 3С политипа получается последовательным смещением одного и того же слоя на вектор $(2/3, 1/3)$: $A^1B^1C^1A^1B^1C^1...$. Если слой смещать на вектор $(1/3, 2/3)$, то получится также 3С политип, являющийся двойником для АВСАВС...: $A^2C^2B^2A^2C^2B^2...$. Появление дефекта упаковки связано со случайным смещением слоя на альтернативный вектор. Для гексагональной упаковки это означает появление нехарактерного для структуры слоя типа С и появление, таким образом, фрагмента кубической упаковки: $A^1B^2A^1B^1C^1A^2C^1A^1...$ (деформационный дефект) либо $A^1B^2A^1B^1C^2B^1C^2B^1...$ (двойниковый дефект). В кубической упаковке происходит нарушение в чередовании слоев (например, на месте слоя В появляется слой С и т.п.), в результате чего возникает фрагмент гексагональной упаковки: $A^1B^1C^1A^2C^1A^1B^1C^1...$ (деформационный дефект вычитания), $A^1B^1C^1A^2C^2B^1C^1A^1...$ (деформационный дефект внедрения) или $A^1B^1C^1A^2C^2B^2A^2C^2B^1...$ (двойниковый дефект). Деформационный дефект представляет собой скачок в последовательности расположения слоев (внедрение дополнительного слоя или, напротив, “потеря” очередного слоя), в то время как двойниковый дефект представляет изменение этой последовательности.

Влияние основных типов дефектов упаковки на дифракционную картину металлов с кубической и гексагональной упаковками детально рассматривалось еще в работах Стокса и Вильсона [46], Ягодзинского [76], Патерсона [6], Уоррена [47]. Именно в этих работах была предложена статистическая модель для представления дефектной структуры, что послужило началом разработки описанного выше алгоритма моделирования полных дифракционных картин для несовершенных кристаллов.

На основе проведенного анализа для случая малой концентрации дефектов упаковки получены аналитические выражения, связывающие концентрацию дефектов со значениями интегральной ширины и/или смещения дифракционных пиков в зависимости от индексов отражения [47]. Так для г.ц.к. металлов (3С политип) выражения выглядят следующим образом:

$$\Delta H = \frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_0} + \frac{1.5\alpha + \beta}{a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \frac{\sum_P |(h+k+l)\delta|}{P}, \quad (56)$$

$$\Delta(2\theta) = \frac{\sqrt{3}\alpha}{2\pi} \frac{\tan \theta}{h^2 + k^2 + l^2} \frac{\sum_P (h+k+l)\delta}{P}, \quad (57)$$

где α - концентрация деформационных дефектов, β - концентрация двойниковых дефектов, $\delta = 0, \pm 1$ в соответствии с тем, каким условиям удовлетворяет $L = h + k + l$ ($L = 3n + 0; L = 3n \pm 1$), h, k, l - индексы отражения, P - фактор повторяемости, a - параметр г.ц.к. решетки, D_0 - действительный размер ОКР, D_{eff} - эффективный размер, определяемый по интегральной ширине дифракционных пиков ΔH , $\Delta(2\theta)$ - смещение дифракционных пиков.

Выражение (56) позволяет определить размеры ОКР и концентрацию дефектов упаковки, используя данные об интегральной ширине дифракционных пиков с разными индексами отражения, но только в том случае, если D_0 остается постоянным для разных кристаллографических направлений. Кроме того, при определении D_{eff} должно быть учтено возможное уширение рефлексов за счет микроискажений структуры, для чего необходимо анализировать форму пиков двух порядков отражения от одной системы плоскостей. По смещению дифракционных пиков, используя выражение (57), можно непосредственно определить концентрацию деформационных дефектов. Однако, как правило, это смещение очень мало и не превосходит 0.1° по 2θ . Экспериментально не всегда удается надежно установить такое смещение пиков, особенно если они сильно уширены.

В любом случае, сопоставление полных профилей рентгенограмм – рассчитанной и экспериментальной, позволяет одновременно принимать во внимание все дифракционные эффекты, вызываемые несовершенствами структуры различного рода (увеличение ширины, изменение формы, смещение всех дифракционных пиков, изменение соотношения их интенсивности, увеличение диффузного рассеяния), и на основе этого

извлекать максимально возможную информацию о реальной структуре исследуемых объектов.

В настоящем разделе приведены тестовые расчеты для моделей структуры 3С политипа при наличии деформационных дефектов вычитания. Эти примеры иллюстрируют принципиальные возможности метода и одновременно позволяют сопоставить результаты наших расчетов с известными в литературе методиками.

На рис.6 приведены дифракционные картины для моделей структуры 3С политипа при различной концентрации деформационных дефектов α . Параметрами модели являются $S=0$, $G=0$, $R=1$ (один тип слоя), $M_{11} = 2$ (два способа наложения слоя типа 1 на самого себя). Варьируемым параметром является W_2^{11} - вероятность появления второго способа наложения. Этот параметр совпадает по смыслу с концентрацией дефектов α . С увеличением концентрации дефектов происходит увеличение ширины пиков и их смещение, что особенно заметно для дифракционного пика 200. Для полностью разупорядоченной упаковки (модель, когда способы наложения 1 и 2 равновероятны, т.е. $W_1^{11} = W_2^{11} = 0.5$) пик 200 превращается в гало с центром тяжести вблизи положения максимума 2Н политипа.

В табл.3 приведены тестовые результаты расчетов интегральной ширины и положения дифракционных пиков, полученные по методу моделирования одномерно разупорядоченных кристаллов и по формулам (56, 57). Наблюдается достаточно хорошее согласие результатов двух методов.

Таблица 3. Положения максимумов дифракционных пиков и их интегральные ширины с учетом деформационных дефектов, рассчитанные по формулам (56, 57) и с помощью метода моделирования дифракционных картин для одномерно разупорядоченных кристаллов

$$\alpha = 0.005$$

<i>hkl</i>	Формулы		Программа	
	$2\theta, ^\circ$	$\Delta H, ^\circ$	$2\theta, ^\circ$	$\Delta H, ^\circ$
111	44.26	0.05	44.26	0.04
200	51.53	0.10	51.53	0.08

$$\alpha = 0.01$$

<i>hkl</i>	Формулы		Программа	
	$2\theta, ^\circ$	$\Delta H, ^\circ$	$2\theta, ^\circ$	$\Delta H, ^\circ$
111	44.27	0.11	44.27	0.09
200	51.51	0.20	51.51	0.17

$$\alpha = 0.02$$

<i>hkl</i>	<i>Формулы</i>		<i>Программа</i>	
	$2\theta, ^\circ$	$\Delta H, ^\circ$	$2\theta, ^\circ$	$\Delta H, ^\circ$
<i>111</i>	44.29	0.23	44.29	0.19
<i>200</i>	51.47	0.41	51.47	0.37

Однако формулы типа (56, 57) пригодны только для частного случая одноатомных кубических плотнейших упаковок при появлении в них небольшого числа невзаимодействующих дефектов (рис.12а,б,в). При увеличении концентрации дефектов наблюдается расщепление пика *111* (рис.12г), “исчезновение” пика *200* (рис.12д) и другие дифракционные эффекты, которые больше не могут рассматриваться в терминах “уширения” и “смещения” брэгговских максимумов. Метод моделирования дифракционных картин дает возможность одновременно оценивать размеры ОКР, величины микроискажений, концентрацию дефектов упаковки даже в том случае, когда нет достаточного числа дифракционных пиков дальних порядков отражения для отдельного определения этих параметров. Наличие универсальной вычислительной программы позволяет рассматривать дифракционные эффекты при любой концентрации дефектов и с учетом возможности их взаимодействия и сегрегации. Пример последнего рода будет приведен в следующем разделе.

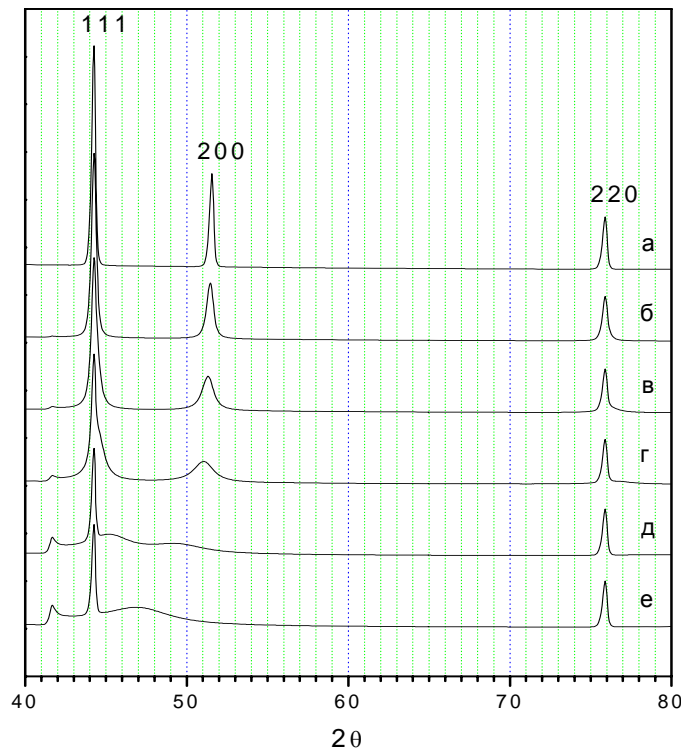


Рис.12. Дифракционные картины, рассчитанные для кобальта на основе модели структуры г.ц.к. решетки с деформационными дефектами упаковки: **а)** $\alpha = 0$; **б)** $\alpha = 0.02$; **в)** $\alpha = 0.05$; **г)** $\alpha = 0.1$; **д)** $\alpha = 0.3$; **е)** $\alpha = 0.5$.

3.4. Дифракционные картины кубической модификации кобальта с различными включениями двойниковых микродоменов.

В данном случае в качестве слоев удобно выбрать фрагменты ABC (слой 1) и его двойник ACB (слой 2). Рассмотрим, какие дифракционные картины получаются для моделей, представляющих кубическую модификацию кобальта с включениями *одиночных* двойниковых фрагментов (рис.13). Такие модели могут быть описаны при следующих значениях параметров: $S = 1$, $G = 0$, $R = 2$, $P_{22} = 0$. Нулевое значение параметра P_{22} запрещает появление вслед за фрагментом ACB (слой 2) такого же фрагмента. Варьируемый параметр – относительное содержание двойниковых фрагментов W_2 . Значению $W_2 = 0$ соответствует модель структуры кубической модификации, для которой на рис.13а приведена дифракционная картина. При значении $W_2 = 0.2$ заметно появление дополнительных для кубической модификации сильно размытых рефлексов (рис.13в). При дальнейшем увеличении относительного содержания двойниковых фрагментов ($W_2 = 0.3$, $W_2 = 0.4$) диффузные пики сужаются (рис.13г, д). При значении $W_2 = 0.5$ расчетная дифракционная картина соответствует идеальному 6Н политипу ABCACB... (рис.13е).

Если оставить относительное содержание слоев ACB постоянным, например $W_2 = 0.3$, и при этом увеличивать условную вероятность следования слоя ACB за слоем ACB, тем самым наращивая толщину двойниковых микродоменов в кубической матрице (рис.14), то диффузные рефлекссы, имеющие вид гало при $P_{22} = 0$, становятся практически незаметными при $P_{22} = 0.3$ (рис.14г). При дальнейшем наращивании толщины двойниковых микродоменов (рис.14д,е) получается дифракционная картина, близкая к дифракционной картине кубического кобальта (можно сравнить с рис.13а).

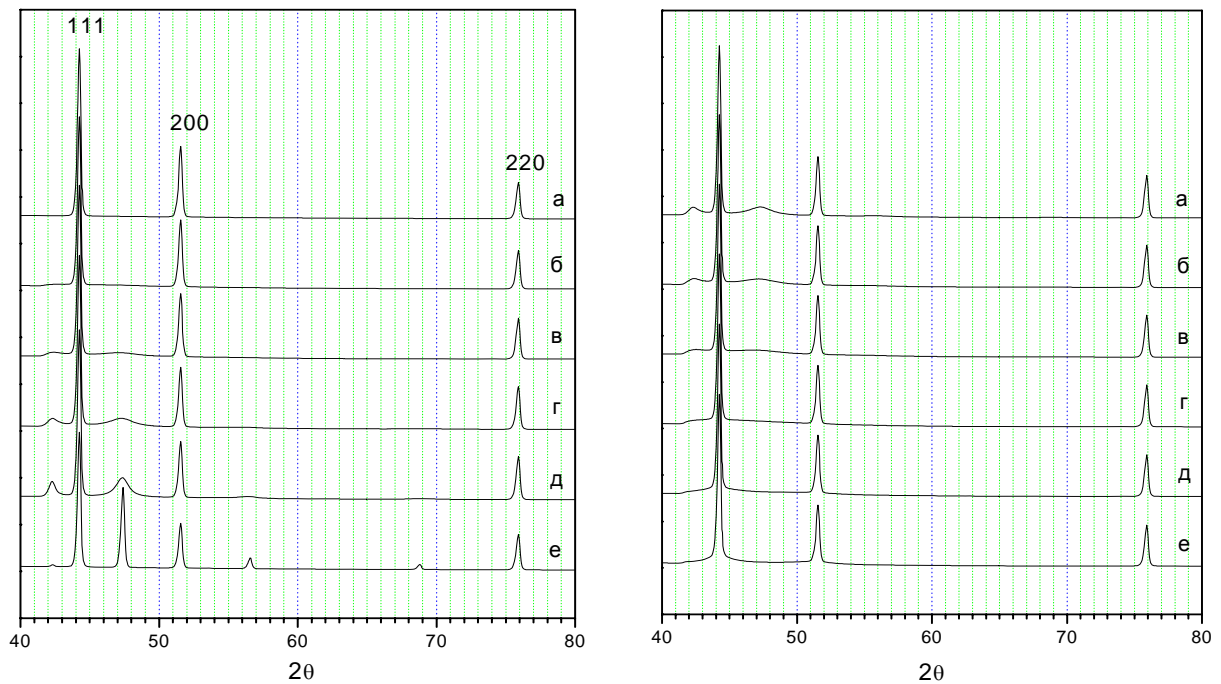


Рис.13. Дифракционные картины, рассчитанные для полидоменного кобальта на основе модели структуры г.ц.к. решетки с когерентными включениями микродвойников $P_{22} = 0$; а) $W_2 = 0$; б) $W_2 = 0.1$; в) $W_2 = 0.2$; г) $W_2 = 0.3$; д) $W_2 = 0.4$; е) $W_2 = 0.5$.

Рис.14. Дифракционные картины, рассчитанные для полидоменного кобальта на основе модели структуры г.ц.к. решетки с когерентными включениями микродвойников $P_{22} = 0.3$: а) $W_2 = 0$; б) $W_2 = 0.1$; в) $W_2 = 0.2$; г) $W_2 = 0.3$; д) $W_2 = 0.4$; е) $W_2 = 0.5$.

3.5. Дифракционные картины кубической модификации кобальта с различными включениями гексагональных микродоменов.

В данном случае в качестве слоя удобно выбрать фрагмент АВ. Тогда кубическая модификация АВ-СА-ВС... может быть получена последовательным смещением слоя АВ на вектор $(1/3, 2/3)$ (способ наложения 1), а гексагональная модификация АВ-АВ... на вектор $(0, 0)$ (способ наложения 2). Т.е. обе модификации могут быть промоделированы с помощью задания структуры одного слоя АВ ($R = 1$) и двух разных способов наложения этого слоя на самого себя ($M_{11} = 2$). Рассмотрим, какие дифракционные картины получатся при включении гексагональных фрагментов типа АВАВ в кубическую матрицу кобальта (рис.15). Модели таких состояний могут быть получены при следующих значениях параметров: $S = 0, G = 1, P_{22}^{111} = 0$. Нулевое значение параметра P_{22}^{111} запрещает появление второго способа наложения слоя АВ на АВ после второго способа наложения слоя АВ на АВ. Будем увеличивать вероятность второго способа наложения W_2^{11} , т.е.

вероятность появления фрагментов типа АВВВ. Значению $W_2^{11} = 0$ соответствует модель структуры кубической модификации, для которой на рис.15а приведена дифракционная картина. При значении $W_2^{11} = 0.2$ становится заметным расщепление линии 111 . Дальнейшее увеличение W_2^{11} приводит к дальнейшему смещению одной из частей расщепившегося пика в сторону больших углов с перераспределением интенсивности между частями. Линия 200 напротив смещается в сторону малых углов, сначала расширяясь, достигая максимальной ширины при значении $W_2 = 0.3$, затем сужаясь.

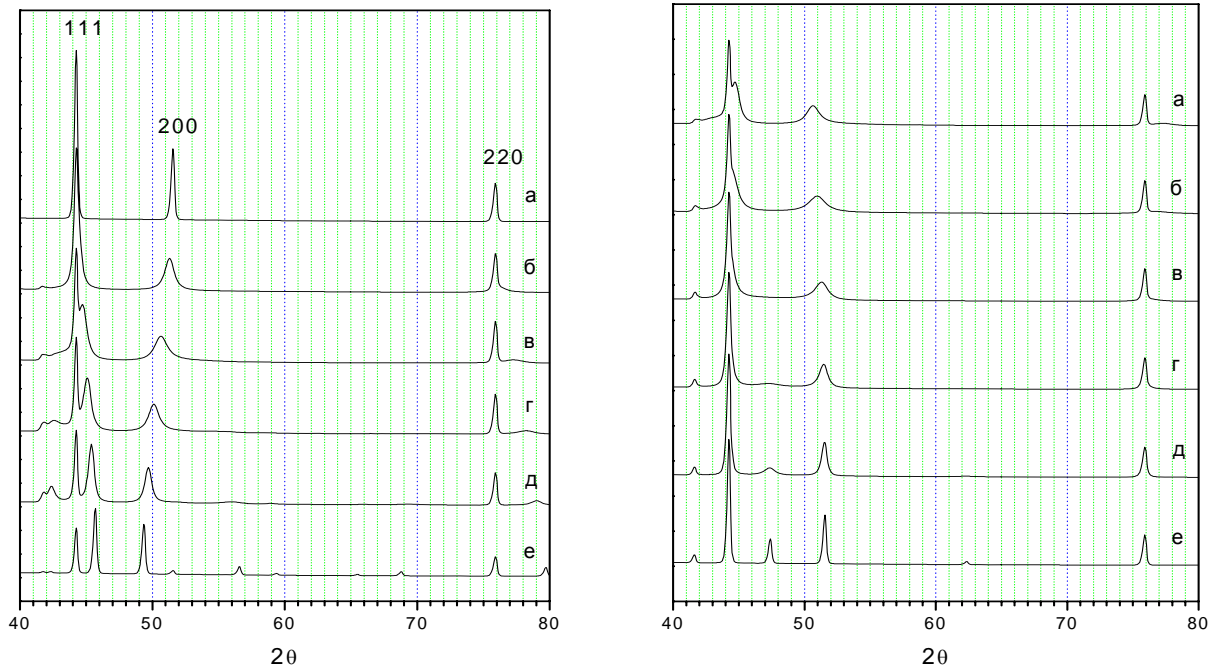


Рис.15. Дифракционные картины, рассчитанные для полидоменного кобальта на основе моделей г.ц.к. структуры с когерентными включениями фрагментов с г.п.у. структурой $P_{22}^{111} = 0$: **а)** $W_2^{11} = 0$; **б)** $W_2^{11} = 0.1$; **в)** $W_2^{11} = 0.2$; **г)** $W_2^{11} = 0.3$; **д)** $W_2^{11} = 0.4$; **е)** $W_2^{11} = 0.5$.

Рис.16. Дифракционные картины, рассчитанные для полидоменного кобальта на основе моделей г.ц.к. структуры с когерентными включениями фрагментов с г.п.у. структурой $W_2^{11} = 0.2$: **а)** $P_{22}^{111} = 0$; **б)** $P_{22}^{111} = 0.2$; **в)** $P_{22}^{111} = 0.4$; **г)** $P_{22}^{111} = 0.6$; **д)** $P_{22}^{111} = 0.8$; **е)** $P_{22}^{111} = 1$.

Увеличим толщину гексагональных микродоменов при фиксированном значении $W_2 = 0.2$, сняв условие $P_{22}^{111} = 0$ (рис.16). При последовательном увеличении P_{22}^{111} происходит постепенное снятие расщепления дифракционной линии 111 , а также сужение и обратное смещение линии 200 . Кроме того, при значении $P_{22}^{111} = 0$ заметно появление первого диффузного рефлекса (рис.16а), а при $P_{22}^{111} = 0.6$ - второго диффузного рефлекса в виде гало (рис.16г), положения которых совпадают с положениями экспериментальных

пиков. При дальнейшем увеличении значения P_{22}^{111} второй диффузный пик становится уже.

Применимость приведенных выше расчетов для исследования наноструктуры металлических частиц можно проиллюстрировать на следующем примере. Хасиным и соавторами [77] при исследовании поведения кобальтсодержащих катализаторов для металлических частиц кобальта обнаруживается трансформация их структуры, регистрируемая методом электронной микроскопии (рис.17). Дифракция электронов на этих частицах свидетельствует о нарушении порядка в одном направлении. На рентгенограмме наряду с дифракционными пиками, соответствующими кубической модификации Co, появляются дополнительные максимумы (рис.18, 19).

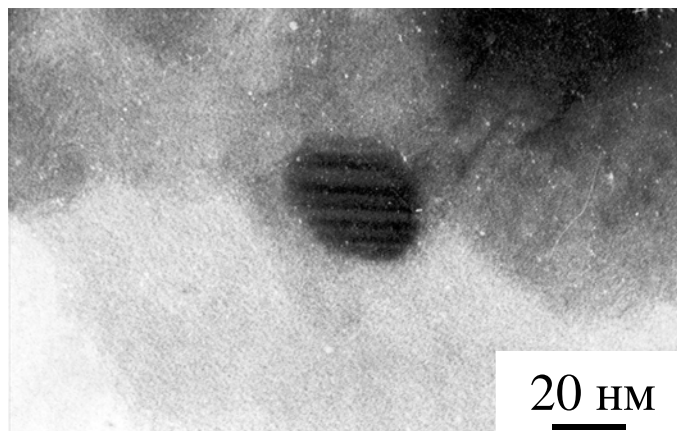


Рис. 17. Микрофотография частицы металлического кобальта: 1D наноструктура.

Появление этих дополнительных максимумов может быть связано, как было показано выше, с микродвойникованием (рис.13) или с чередованием микродоменов с кубической и гексагональной упаковками (рис. 16).

Сопоставление рассчитанных картин с экспериментальными (рис.18, 19) показывает, что в данном случае имеет место чередование нанодоменов с различным типом упаковки. Для модели микродвойников положение первого диффузного максимума на расчетной картине не совпадает с экспериментальным (рис.18). Для второй модели наилучшее соответствие рассчитанной дифракционной картины с экспериментальной рентгенограммой достигается при $P_{22}^{111} = 0.8$, причем совпадают положения всех пиков (рис.19).

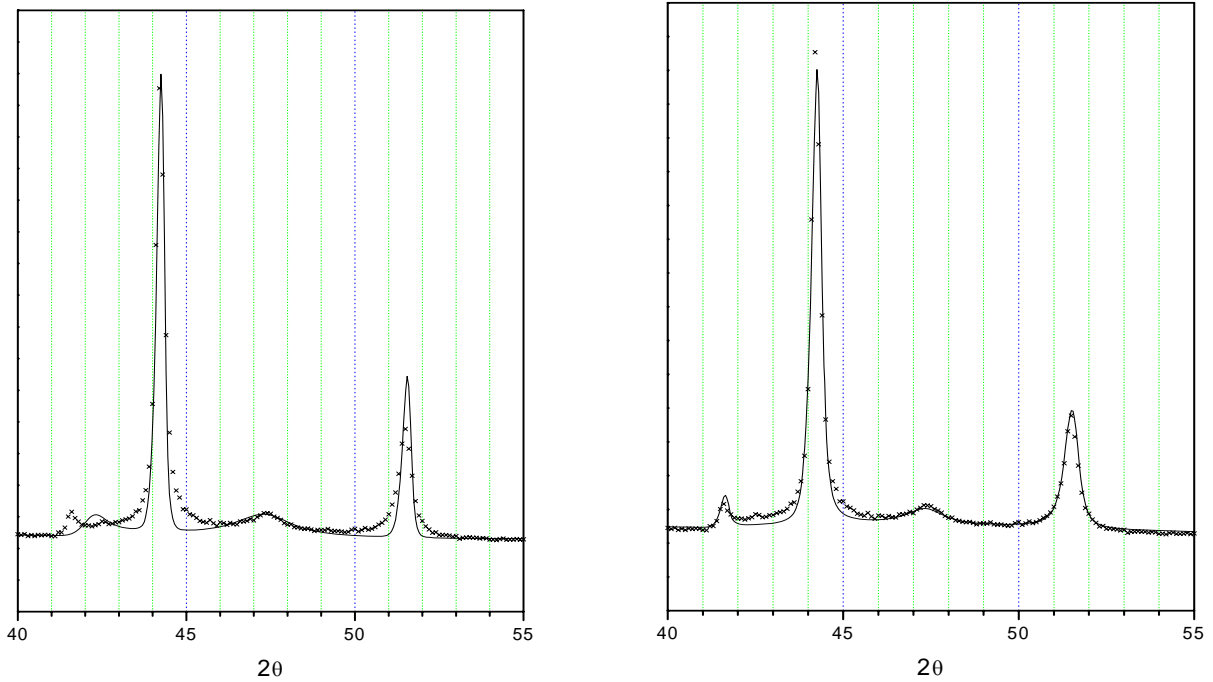


Рис.18. Сравнение экспериментальной дифракционной картины полидоменного кобальта (\times) и дифракционной картины, рассчитанной на основе структуры г.ц.к. решетки с когерентными включениями микродвойников $W_2 = 0.3$, $P_{22} = 0$.

Рис.19. Сравнение экспериментальной дифракционной картины полидоменного кобальта (\times) и дифракционной картины, рассчитанной на основе г.ц.к. структуры с когерентными включениями фрагментов со г.п.у. структурой $W_2^{11} = 0.2$, $P_{22}^{11} = 0.8$.

Все модели были рассчитаны со средним размером ОКР $D = 60$ нм. Средняя толщина микродоменов с гексагональной упаковкой может быть оценена как

$$\langle l \rangle = \frac{\sum_m \varpi_m l_m}{\sum_m \varpi_m}, \text{ где } \varpi_m = W_2 (P_{22}^{11})^m - \text{вероятность встретить микродомен с толщиной}$$

l_m ($m = 1, 2, \dots$), l_1 – толщина фрагмента АВ-АВ, l_2 – толщина АВ-АВ-АВ и т.д. В нашем случае $\langle l \rangle = 2$ нм, что хорошо согласуется с прямыми наблюдениями методом просвечивающей электронной микроскопии.

3.6. Моделирование дифракционных картин металлов, находящихся в паракристаллическом состоянии.

До сих пор мы рассматривали случаи нарушений в чередовании (смещении) слоев, полагая при этом, что очередной слой геометрически правильно укладывается в “лунки” предыдущего, т.е. в структуре нет значительных микроискажений. Модель Уоррена [4] предполагает возможность некоторого искажения структуры в пределах области

когерентного рассеяния (вне зависимости от наличия или отсутствия дефектов упаковки) при сохранении когерентности слоев (дальнего порядка) внутри микрочастицы или микроблока. Хорошо известно, однако, что в очень многих случаях деформированные металлы, метастабильные сплавы имеют чрезвычайно искаженную структуру при относительно больших физических размерах частиц. Потеря дальнего порядка происходит из-за значительной концентрации накапливающихся микродеформаций (микродеформаций II рода). Для обозначения такого рода объектов используется специальный термин, введенный Хоземаном [78], -“паракристаллы”. Дифракционная картина паракристаллов характеризуется наличием сильно уширенных дифракционных пиков. Формальный анализ уширения по методике Уоррена приводит, как правило, к выводу о наличии блоков очень малых размеров (5-10 нм). В то же время, по данным электронной микроскопии в макрочастицах нельзя выделить отдельные микроблоки такого размера с четко выраженными границами. Это послужило основой для многолетней критики модели Уоррена и разработки новых модельных представлений, в том числе более общей теории рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами [63]. Однако математическая модель, заложенная в методе Уоррена-Авербаха, в большинстве случаев является достаточным инструментом для описания паракристаллического состояния вещества, т.к. дает возможность введения микродеформаций II рода в пределах микроблоков. Хотя в случае паракристаллов микроблоков как таковых нет, размер ОКР сохраняет физический смысл параметра дальнего порядка. Следующий пример моделирования реальной структуры сплава In и Ni показывает, что в рамках такой модели можно с достаточной точностью аппроксимировать наблюдаемую дифракционную картину .

Сплавы состава 20% In - 80% Ni были получены методом механохимического сплавления при времени воздействия 10 и 20 мин (ИХТТМ СО РАН, Т.Ф.Григорьева).

На рис.20 приведены экспериментальная и модельные рентгенограммы, рассчитанные для некоторых моделей реальной структуры. Видно, что модели микроблочной структуры (8 нм) с идеальным устройством микроблоков (рис.17а) и при наличии деформационных дефектов упаковки (рис.20б) не описывают уширение дифракционных пиков в дальней области углов: экспериментальные пики 311 и 222 существенно более размыты, чем модельные. Введение микроискажений II рода, особенно в сочетании с некоторой концентрацией дефектов упаковки (рис.20в,г), позволяет, в целом, хорошо описать наблюдаемую дифракционную картину, за исключением рефлекса 220. Как оказалось, это связано с анизотропной формой области когерентного рассеяния (рис.20д): в окончательной модели ОКР задана как цилиндр с высотой, примерно в два

раза превышающей диаметр (табл.4). Т.е. в направлении плотнейшей упаковки дальний порядок сохраняется на больших расстояниях, чем в направлении, лежащем в плоскости слоя. Это коррелирует с большей величиной микроискажений в направлении [110] по сравнению с направлением [111].

Таблица 4. Параметры оптимальных моделей сплавов состава 20% In – 80% Ni, полученных механохимическим сплавлением.

Время синтеза, Мин	Размеры ОКР, нм		Величина микродеформаций		Плотность дефектов упаковки	R_p , %
	D_{111}	D_{110}	ϵ_{111}	ϵ_{110}	α	
10	12	6	0.01	0.05	0.02	5.9
20	15	7	0.01	0.05	0.02	6.8

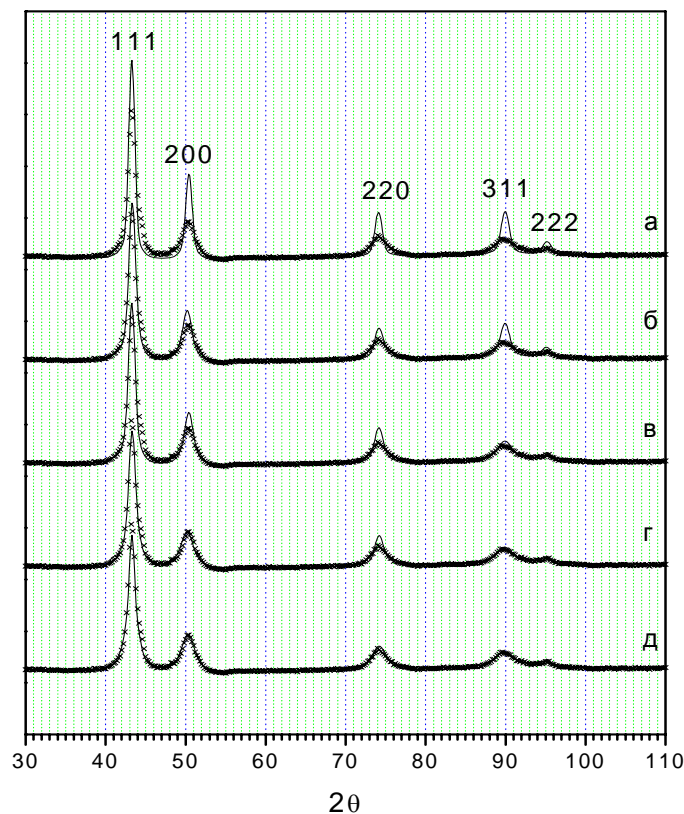


Рис.20. Экспериментальные дифракционные картины сплава In-Ni (×) и дифракционные картины, рассчитанные на основе моделей структуры г.ц.к. решетки: а) изотропные размеры ОКР; б) дефекты упаковки; в) микродеформации II рода; г) дефекты упаковки и микроискажения; д) анизотропные размеры ОКР, дефекты упаковки, микродеформации II ($R_p=7.2\%$).

3.7. Расчет дифракционных картин графитоподобных материалов.

3.7.1. Представления о субструктуре квазиграфитовых материалов.

В настоящее время широкое применение в качестве адсорбентов, катализаторов или носителей для катализаторов находят пористые углеродные материалы. Существует два основных подхода к описанию микроструктуры углеродных материалов: модель относительно упорядоченных микроблоков, расположенных в аморфной матрице, и модель, не предполагающая каких-либо дискретных субструктурных образований. Несмотря на внешнее различие этих моделей, отражающих два предельных субструктурных состояния углерода, обе модели сходятся в одном: они признают, что основной структурной единицей являются графитоподобные сетки, которые в той или иной степени организованы в пакеты (стопки) различной протяженности и формы. Это обуславливает наличие на их дифракционных картинах некоторой совокупности рефлексов, которые занимают положения, близкие к отражениям от плоскостей графита. Отличие дифрактограмм реальных углеродных материалов от рентгенограмм упорядоченного графита объясняют, в основном, нарушением порядка упаковки углеродных сеток (полное отсутствие порядка упаковки слоев из-за их хаотических разворотов или смещений при сохранении их параллельности отвечает так называемой турбостратной структуре).

3.7.2. Влияние количества слоев на положение линии 002 на дифракционной картине графита.

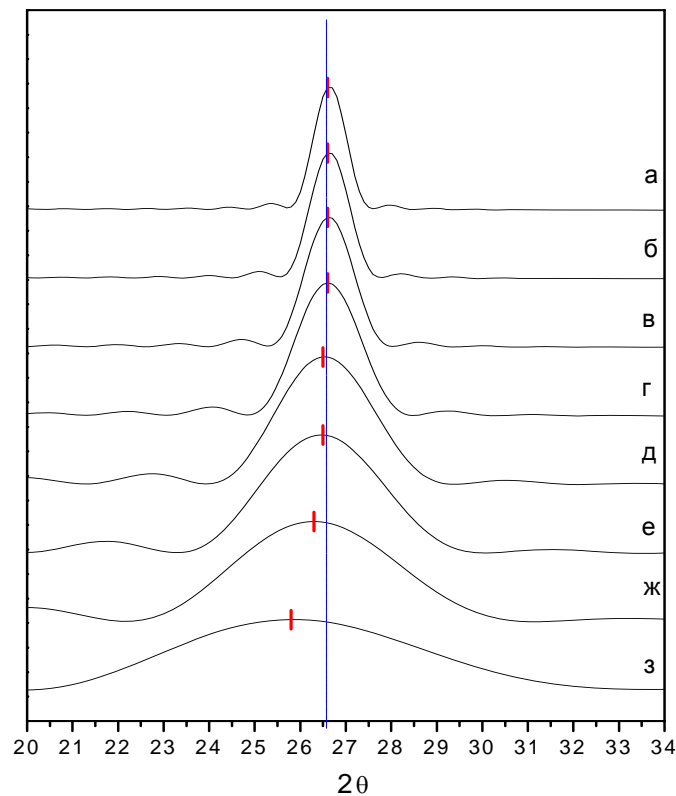
Для графитоподобных материалов о степени совершенства кристаллической структуры часто судят по величине расстояния между слоями d_{002} , вводя параметр g , называемый степенью графитизации [79] :

$$d_{002} = 0.344(1 - g) + 0.335g .$$

Если $d_{002} = 0.335$ нм (межплоскостное расстояние в хорошо упорядоченном графите) считается, что степень графитизации равна 1. Чем больше d_{002} , тем меньше степень графитизации. Предельное значение $d_{002} = 0.344$ нм, при котором степень графитизации равна 0, выбрано эмпирически, на основе анализа большого числа экспериментальных работ. Хотя положению первой дифракционной линии графита придается такое большое значение, однако, при проведении расчетов, как правило, не учитывают некоторые экспериментальные факторы, влияющие на положение этого дифракционного пика. Так расчеты показывают, что положение этой линии значительно зависит от ее ширины, т.е. от количества слоев, составляющих ОКР (рис.21, табл.6).

Таблица 5. Положение линии 002 графита в зависимости от количества слоев N .

N	D_{00l} , нм	H , град	2θ , град	d_{002} , нм
4	1.34	5.21	25.85	0.345
6	2.01	3.14	26.35	0.338
8	2.68	2.33	26.49	0.337
10	3.35	1.87	26.55	0.336
15	5.03	1.26	26.61	0.335
20	6.70	0.97	26.64	0.335
25	8.38	0.78	26.65	0.335
30	10.05	0.66	26.65	0.335

**Рис.21.** Положение дифракционной линии 002 графита в зависимости от количества слоев: **а)** $N = 30$; **б)** $N = 25$; **в)** $N = 20$; **г)** $N = 15$; **д)** $N = 10$; **е)** $N = 8$; **ж)** $N = 6$; **з)** $N = 4$.

Из данных табл.5 и рис.21 видно, что при уменьшении количества слоев ($N < 15$) происходит смещение максимума линии 002 в сторону ближних углов. Обычно этот эффект интерпретируется как увеличение межплоскостного расстояния d_{002} с уменьшением размера углеродных частиц и азимутальной разориентацией графитовых сеток; при этом не учитывается, что на положение максимума линии 002 влияет фактор Лоренца. При количестве слоев $N < 15$ дифракционные линии типа 00l сильно

уширяются. Фактор Лоренца значительно меняется в пределах полуширины пика, а именно, уменьшается с увеличением угла 2θ . Поэтому максимум линии 002 смещается в сторону меньших углов. Таким образом, при анализе экспериментально измеренного положения дифракционного пика 002 , полуширина которого больше 1.5° , следует учитывать поправку, связанную со смещением пика под влиянием фактора Лоренца.

3.7.3. Влияние дефектов чередования слоев на дифракционные картины графитоподобных структур.

На рис.22 приведена микрофотография образца волокнистого углерода, а на рис.23 – дифракционные картины для 2H и 3R политипов графита в сопоставлении с типичной рентгенограммой образца волокнистого углерода. 2H политип графита представляет собой последовательность гексагональных сеток, чередующихся по типу ABAB..., а 3R политип – последовательность типа ABCABC... .

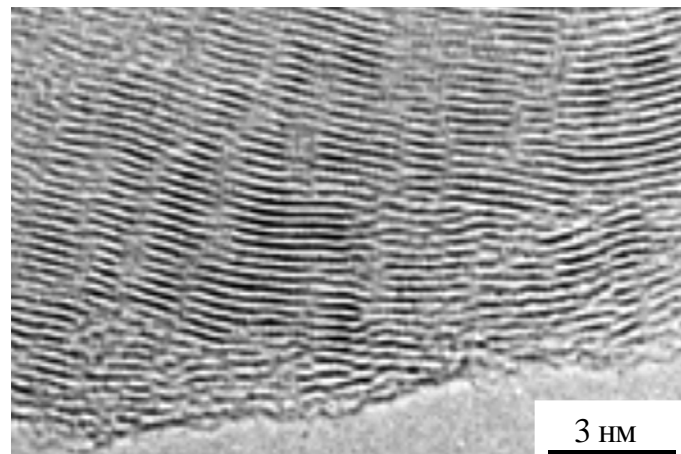


Рис.22. Микрофотография частицы волокнистого углерода.

Структура слоев А, В, С одинакова с точностью до вектора смещения. В 2H политипе существуют два способа наложения: слой В сдвинут относительно слоя А на вектор $(2/3, 1/3)$ (способ наложения 1), а слой А относительно слоя В на вектор $(1/3, 2/3)$ (способ наложения 2). Вероятности двух способов наложения равны: $W_1^{11} = W_2^{11} = 0.5$, а также после первого способа наложения всегда идет второй способ наложения и наоборот: $P_{12}^{111} = P_{21}^{111} = 1$. Следовательно, $P_{11}^{111} = P_{22}^{111} = 0$. В политипе 3R слои А, В, С и вновь А получают последовательно друг из друга смещением на один вектор, например на вектор $(2/3, 1/3)$, и $W_1^{11} = 1$, $P_{11}^{111} = 1$.

На экспериментальной рентгенограмме (рис.23) представлены пики типа $00l : 002$ и 004 а также пики типа $hk0 : 100$ и 110 . Рефлексы типа $hk0$ асимметричны, т.е. имеют крутой склон в области меньших углов и пологий в области больших углов. Очевидно, что, за исключением рефлекса 002 (интенсивность и ширина которого зависят только от

общего числа слоев в пределах ОКР, но не от порядка в их расположении), не наблюдается сколько-нибудь приемлемого соответствия между расчетной и экспериментальной рентгенограммами. Сателлитные пики, присутствующие рядом с линией 002, возникают из-за мономодальности распределения по количеству слоев. Увеличение дисперсии распределения приводит к исчезновению сателлитных пиков, что будет показано ниже.

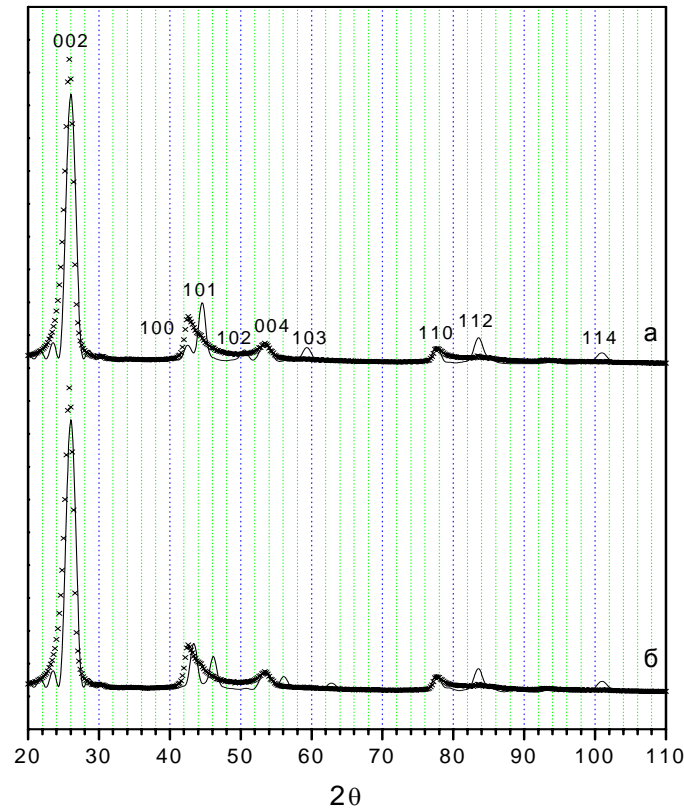


Рис.23. Сравнение экспериментальной дифракционной картины волокнистого углерода (×) и дифракционных картин, рассчитанных на основе модели структуры графита: **а)** 2Н политип; **б)** 3R политип.

Далее были исследованы рентгенограммы от модельных одномерно разупорядоченных структур. Рассмотрим модель, в которой появление двух способов наложения является равновероятным, как в 2Н политипе, но после одного способа наложения не всегда идет другой способ наложения, т.е. $P_{12}^{111} \neq 1, P_{21}^{111} \neq 1$ и, следовательно, $P_{11}^{111} \neq 0, P_{22}^{111} \neq 0$. Таким образом, наряду с фрагментами типа АВАВ... будут появляться фрагменты типа АВСАВС.... Из шести параметров $W_1^{11}, W_2^{11}, P_{11}^{111}, P_{12}^{111}, P_{21}^{111}, P_{22}^{111}$ только два являются независимыми. Будем изменять P_{22}^{111} при фиксированном $W_2^{11} = 0.5$. Чем больше будет значение параметров P_{22}^{111} , тем больше будет фрагментов типа АВСАВС... и они будут становиться более протяженными. Таким образом, такая одномерно разупорядоченная

структура будет представлять собой наногетерогенную смесь 2H и 3R политипов углерода, когерентно стыкующихся в пределах каждой микрочастицы. Этот тип беспорядка встречается в реальных системах, т.к. известно, что 3R политип графита не может быть получен в чистом виде и всегда существует совместно с 2H политипом. На рис.24 приведены модельные дифракционные картины, соответствующие последовательному переходу от 2H к 3R политипу. При значении $P_{22}^{111} = 0.6$ (рис.25) мы имеем лучшее соответствие с экспериментом в области углов $40-50^\circ$ по 2θ (рефлексы 100, 101 2H политипа). Кроме того, практически исчезли рефлексы 102, 103 и 104, которые не наблюдаются и на экспериментальной рентгенограмме. Однако в области углов более 75° эта модель по-прежнему дает ряд рефлексов, практически не наблюдающихся на экспериментальной рентгенограмме.

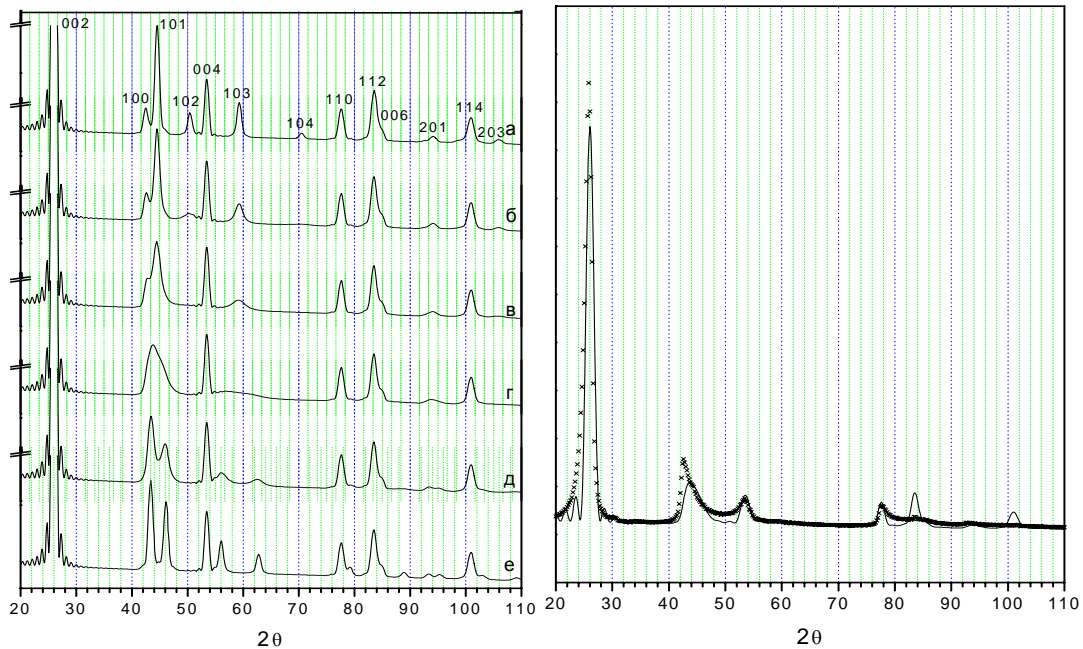


Рис.24. Дифракционные картины, рассчитанные для графитоподобного углерода. Последовательный переход от 2H к 3R политипу графита, $W_2^{11} = 0.5$: а) $P_{22}^{111} = 0$; б) $P_{22}^{111} = 0.2$; в) $P_{22}^{111} = 0.4$; г) $P_{22}^{111} = 0.6$; д) $P_{22}^{111} = 0.8$; е) $P_{22}^{111} = 1$.

Рис.25. Сравнение экспериментальной дифракционной картины волокнистого углерода (×) и дифракционной картины, рассчитанной на основе модели чередующихся доменов с 2H и 3R упаковками ($W_2^{11} = 0.5$, $P_{22}^{111} = 0.6$).

3.7.4. Влияние тангенциальных отклонений слоев на дифракционные картины графитоподобных структур.

Ослабление или размытие этих рефлексов происходит только в результате введения в модель деформаций I рода (ненакапливающихся вариаций межслоевых трансляций) либо деформаций II рода (накапливающихся вариаций межслоевых

трансляций) в тангенциальном направлении. Интересно проследить последовательный переход от упорядоченного 2Н политипа графита до практически случайного наложения графитовых слоев в базисной плоскости (рис.26,27). Предполагая, что отклонения слоев случайные и распределены по функции Гаусса, мы увеличивали модуль вектора среднего квадратичного отклонения распределения флуктуаций трансляций между смежными слоями $\sigma_1 = (\sigma_a, \sigma_a, 0)$, $\sigma_a = 0 \div 0.5$ в единицах ячейки. С увеличением величины деформаций I рода характерно постепенное уменьшение интенсивности брэгговских отражений общего типа hkl , т.е. всех рефлексов кроме $hk0$ и $00l$ (рис.26). С ростом величины деформаций II рода характерно возрастание ширины линий для тех же рефлексов (рис.27). Причем для дальних дифракционных линий характерно более быстрое уменьшение интенсивности или возрастание ширины по сравнению с ближними линиями.

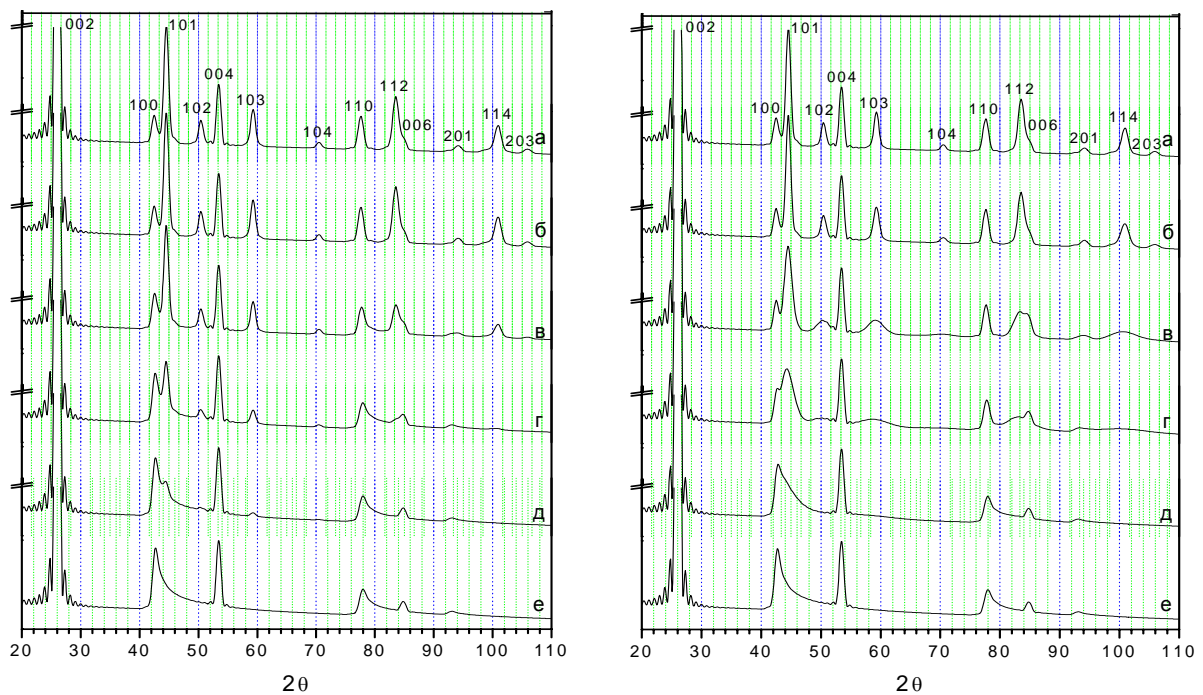


Рис.26. Дифракционные картины, рассчитанные на основе модели структуры 2Н политипа графита с ненакапливающимися отклонениями слоев от идеальных положений: **а)** $\sigma = 0$; **б)** $\sigma = 0.01$; **в)** $\sigma = 0.1$; **г)** $\sigma = 0.2$; **д)** $\sigma = 0.3$; **е)** $\sigma = 0.5$.

Рис.27. Дифракционные картины, рассчитанные на основе модели структуры 2Н политипа графита с накапливающимися отклонениями слоев от идеальных положений: **а)** $\sigma = 0$; **б)** $\sigma = 0.01$; **в)** $\sigma = 0.05$; **г)** $\sigma = 0.1$; **д)** $\sigma = 0.2$; **е)** $\sigma = 0.5$.

Дифракционные картины при достаточно больших величинах накапливающихся и ненакапливающихся отклонений абсолютно идентичны (ср. рис.26е и 27е), что и следовало ожидать, т.к. в обоих предельных случаях получается практически равномерное распределение отклонений.

3.7.5 Влияние нормальных отклонений слоев на дифракционные картины графитоподобных структур.

Введение искажений в нормальном к базисным плоскостям направлении приводит к уменьшению интенсивности рефлексов типа hkl , где $l \neq 0$ в случае деформаций I рода и к увеличению ширины этих же рефлексов в случае деформаций II рода, как это известно по литературным данным [63].

3.7.6. Модель структуры волокнистого углерода.

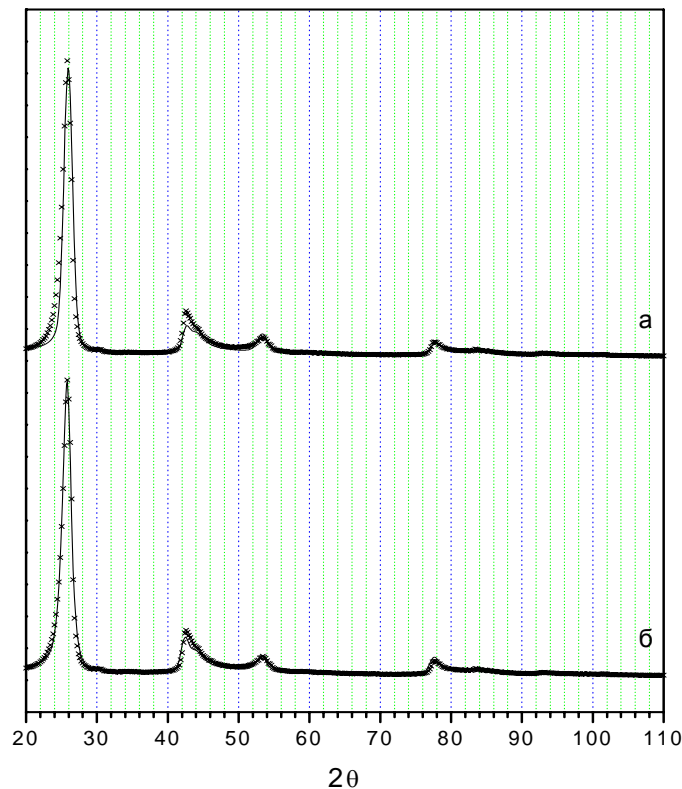


Рис.28 Сравнение экспериментальной (\times) и теоретических дифракционных картин, рассчитанных на основе модели структуры графита с беспорядком в чередовании слоев и случайными отклонениями от идеальных положений: **а)** нормальное распределение по количеству слоев: $\bar{N} = 15, \sigma = 5$; **б)** логнормальное распределение по количеству слоев: $\bar{N} = 15, N_p = 10$ ($R_p = 6\%$).

Окончательная модель представляет собой турбоэпитаксиальную структуру, т.е. практически случайное наложение графитовых сеток, о чем говорит достаточно большой вектор тангенциального среднеквадратичного отклонения. Расстояние между слоями составляет 0.3425 нм, определенное по положению линии 004 . Форма профиля дифракционной линии 002 сильно зависит от вида распределения по количеству слоев (рис. 28). На экспериментальной рентгенограмме линия 002 несколько асимметрична. Нормальное распределение по количеству слоев (рис. 28) дает худшее соответствие

рассчитанной дифракционной линии 002 и экспериментальной в области ближних углов по сравнению с логнормальным распределением (рис. 28). Наилучший результат достигнут при следующих параметрах логнормального распределения: среднее количество слоев $\bar{N} = 15$, наиболее вероятное количество слоев $N_p = 10$.

Приведем еще один пример моделирования дифракционной картины ультрадисперсного квазиграфитового материала (рис.29). Рентгенограмма этого образца представляет собой совокупность трех чрезвычайно размытых гало с полушириной $\sim 7-8^\circ$. Очевидно, что по этим данным можно получить существенно меньшую информацию об устройстве микрочастиц и с меньшей точностью оценить структурные параметры. Тем не менее, эта дифракционная картина достаточно удовлетворительно аппроксимируется кривой, рассчитанной исходя из модели частицы, состоящей из 3 слоев А, В, С с диаметром 2 нм и межслоевым расстоянием 0.3425 нм.

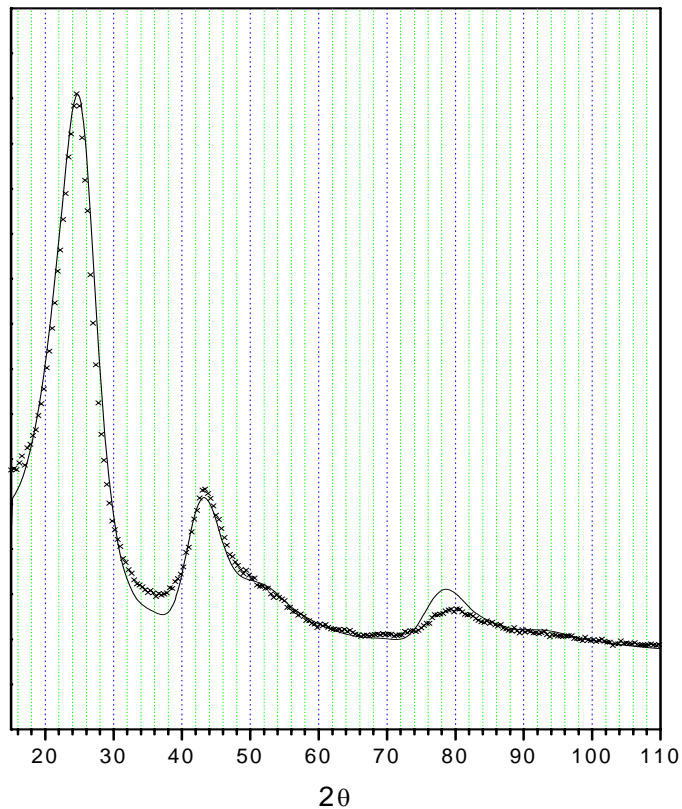


Рис.29. Сравнение экспериментальной дифракционной картины волокнистого углерода (×) и дифракционной картины, рассчитанной на основе модели структуры графита с беспорядком в чередовании слоев и случайными отклонениями от идеальных положений, $\bar{N} = 3$.

3.8. Когерентные 3D наноструктуры в низкотемпературных формах оксида алюминия

Оксиды алюминия представляют собой уникальный класс объектов, включающий в себя, наряду со стабильной фазой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, большое число метастабильных форм, неоднозначно идентифицируемых по их дифракционным картинам: различают «низкотемпературные» (образующиеся при прокаливании исходных гидроксидов при 500-900°C) нанокристаллические формы γ , η , χ и «высокотемпературные» упорядоченные δ , θ , κ (прокаливание при 900 - 1100°C).

Оксиды алюминия являются чрезвычайно важными технологическими материалами, в частности, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ используется в качестве носителя с высокой поверхностью для многочисленных типов нанесенных катализаторов. Принципиально новые возможности применения оксидов алюминия могут быть связаны с получением различного рода нанокристаллических материалов на их основе. Уникальной особенностью оксидов алюминия является сохранение метастабильного состояния, весьма активного в твердофазных реакциях, в очень широком интервале температур – до 1200°C. Многообразие метастабильных форм дает возможность широкого варьирования структуры, а, следовательно, и свойств получаемых материалов. Однако для целенаправленного синтеза новых материалов с использованием оксидов алюминия необходимо иметь фундаментальные знания относительно их структуры и наноструктуры.

Метастабильные формы оксида алюминия исследовались в большом числе работ, но спорными остаются даже вопросы их идентификации и классификации. Кристаллическую структуру низкотемпературных форм $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, получаемых, соответственно, дегидратацией бемита (псевдобемита) и байерита, принято описывать в рамках модели нестехиометрической шпинели с различным распределением катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям, как присущим структуре шпинели, так и дополнительным “нешпинельным”. Уточнению катионного заполнения посвящено подавляющее число структурных исследований, однако, только в рамках трехмерно упорядоченных моделей со статистическим распределением точечных дефектов (вакансий и атомов внедрения). Роль протяженных дефектов в реализации нестехиометрии ранее не рассматривалась. При этом классификация низкотемпературных форм Al_2O_3 в значительной степени базируется на характере уширения дифракционных пиков (рис.30),

который однозначно свидетельствует о наличии высокой концентрации планарных дефектов.

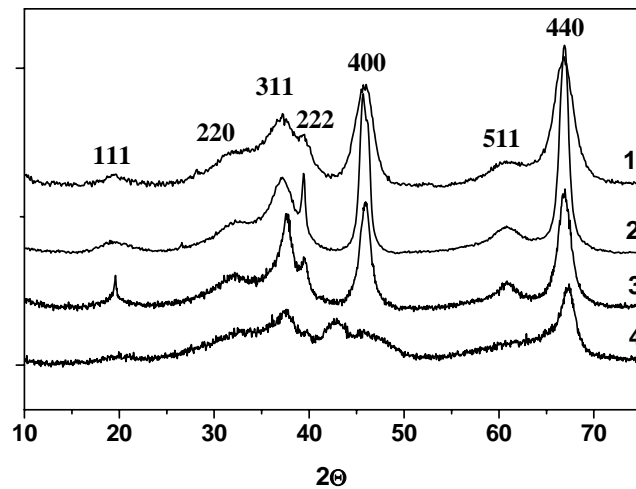


Рис.30. Рентгенограммы низкотемпературных форм оксида алюминия, полученных дегидратацией различных гидроксидов при 600°C: **1)** γ - Al_2O_3 (из псевдобемита); **2)** γ - Al_2O_3 (из бемита); **3)** η - Al_2O_3 (из байерита); **4)** χ - Al_2O_3 (из гиббсита).

Различия низкотемпературных оксидов алюминия обусловлены, прежде всего, их наноструктурой: морфологией и способами стыковки наночастиц, при одинаковой кристаллической структуре отдельных частиц.

Частицы γ - Al_2O_3 , полученные из бемита, имеют форму протяженных (около 100 нм) монокристаллических пластин с наиболее развитой (110) гранью (рис.31). Основной особенностью их структурного устройства является наличие специфических протяженных дефектов - замкнутых псевдогексагональные петель, сформированные вакансионными стенками. Такого же рода дефекты обнаружены нами в некоторых шпинелях нестехиометрического состава (рис. 32).

Образцы γ - Al_2O_3 , полученные из псевдобемита, представляют собой агрегаты (свыше 100 нм) высокодисперсных (около 3 нм) частиц, разориентированных друг относительно друга с большими углами разворота.

Образцы η - Al_2O_3 имеют ярко выраженную пластинчатую форму (рис.33а,б) с развитой плоскостью (111) Размеры частиц в развитой плоскости 0.1 – 0.3 мкм. В структуре частиц присутствует большое число планарных дефектов (рис.33б). Отдельные пластины стыкуются друг с другом, в целом, когерентным образом, сохраняя ориентацию по направлению [111], и собираются, тем самым в более крупные агрегаты с размерами в направлении [111] до 100 нм. В базальной плоскости (111) пластины состоят из блоков с размерами 3-5 нм, стыкующихся между собой, в основном, по граням типа {110}.

Частицы $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ по морфологии близки к частицам $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, однако кристаллические блоки, составляющие частицы пластинчатой формы с размерами около 0.1 – 0.3 мкм, разориентированы между собой с большими углами разориентации и разделены участками с разупорядоченной структурой.

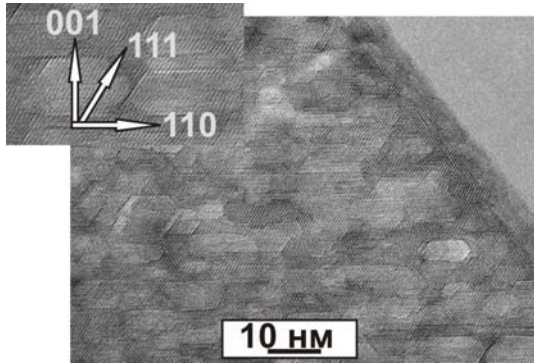


Рис.31. Микрофотография с частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ бемитного ряда

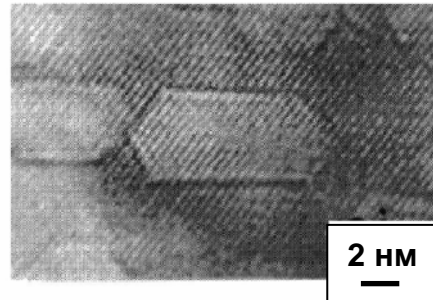
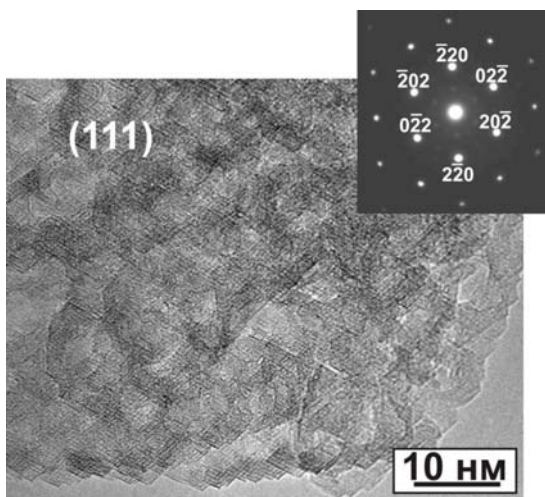
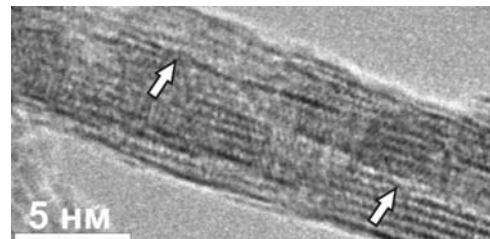


Рис.32. Микрофотография с частицы шпинели $\text{Mg}_{0.36}\text{Al}_{2.44}\text{O}_4$.



а)



б)

Рис.33. Микрофотографии с частиц $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ **а)** развитая плоскость пластин; **б)** боковая проекция. Стрелками показаны дефекты упаковки.

На основании данных электронной микроскопии и с использованием программы моделирования дифракционных картин изучены основные типы планарных дефектов в низкотемпературных оксидах алюминия (табл.6) и их дифракционные проявления. Модель планарных дефектов в плоскостях $\{110\}$, представляющих собой дефекты смещения слоев на вектор половинной дислокации, сопряженные со стенками вакансий представлена на рис.34. Эти дефекты являются основным способом реализации

нестехиометрии в низкотемпературных оксидах алюминия и некоторых алюмомагниевого и алюмомарганцевых шпинелях с недостатком двухвалентного катиона.

Таблица 6. Основные типы дефектов смещения слоев в низкотемпературных формах Al_2O_3 .

Система скольжения	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ бемитного ряда	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ псевдобемитного ряда	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\{111\} \langle \bar{1}10 \rangle$	$(\bar{1}11)[110]$ $(\bar{1}11)[110]$	$\{111\} \langle \bar{1}10 \rangle$	$(111)[\bar{1}10]$
$\{100\} \langle 100 \rangle$	$(001)[100]$	$\{100\} \langle 100 \rangle$	-
$\{110\} \langle 110 \rangle$ $\{110\} \langle 100 \rangle$	$(110)[\bar{1}10]$ $(110)[001]$	$\{110\} \langle 110 \rangle$ $\{110\} \langle 001 \rangle$	$(\bar{1}10)[110]$ $(\bar{1}10)[001]$
			$(10\bar{1})[101]$ $(10\bar{1})[010]$
			$(0\bar{1}1)[011]$ $(0\bar{1}1)[100]$

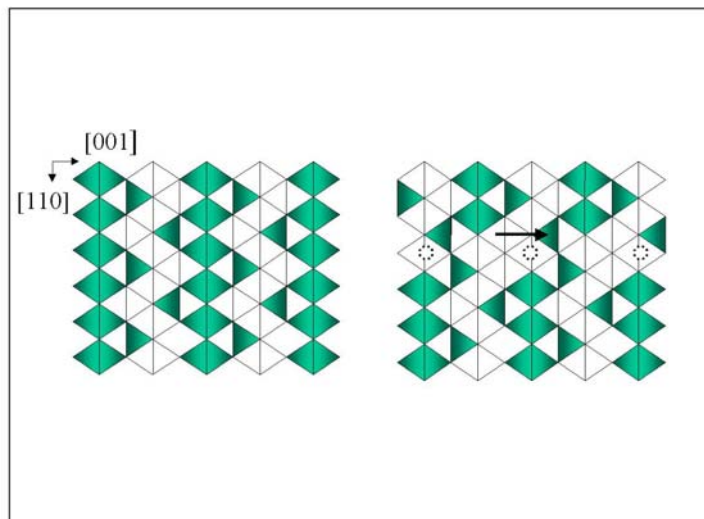


Рис.34. Идеальная структура шпинели (а) и модель дефекта смещения слоев в плоскостях $\{110\}$ (б): смещение двух блоков относительно друг друга на половину трансляции (стрелка) приводит к совмещению их кислородных подрешеток; возникает новая связь “тетраэдр-тетраэдр” через вершины, но появляются вакансии в октаэдрах (кружочки) - вакансионные стенки, сопряженные с дефектами смещения.

На основе результатов моделирования рентгеновских дифракционных картин, данных электронной микроскопии высокого разрешения и микродифракции можно предложить общую модель наноструктурного устройства низкотемпературных оксидов алюминия.

Строительными единицами для всех низкотемпературных форм являются пакеты со структурой шпинели $[\text{Al}_3\text{O}_4]^+$, которые образуют *неэлектронейтральные* домены пластинчатой формы либо с развитой плоскостью (110), либо с развитой плоскостью (111) (с толщиной - до 1 нм и размером в развитой плоскости – до 5 нм)

“Первичной частицей” оксида алюминия следует считать частицу, в объеме которой имеется, по крайней мере, соотношение $\text{Al}:\text{O} = 2:3$ и обеспечивается условие электронейтральности (либо число катионов меньше двух, и тогда для обеспечения электронейтральности следует привлечь также ОН-группы). Показано, что стехиометрия 2:3 возникает благодаря наличию планарных дефектов, в первую очередь, в системах плоскостей {110}, образовавшихся за счет смещения слоев на вектор половинной дислокации. Стыковка двух смещенных относительно друг друга доменов со структурой $[\text{Al}_3\text{O}_4]^+$ идет с *потерей катионного слоя*. Это можно представить, как стыковку двух доменов по плоскостям типа (110) через “лишний” слой кислорода:

$2[\text{Al}_3\text{O}_4]^+[\text{O}^{2-}]2[\text{Al}_3\text{O}_4]^+$ (соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3!$). Такая форма записи наглядно показывает, что два стыкующихся домена *структурно идентичны* и во всех отношениях равноправны. Этот механизм реализации нестехиометрии, впервые обнаруженный для шпинелей, имеет аналогию со структурами кристаллографического сдвига с той разницей, что в последних происходит потеря анионного слоя.

Ионы кислорода в “избыточном” слое могут быть замещены на ионы $(\text{OH})^-$. При полной замене O^{2-} на $(\text{OH})^-$ мы приходим к соотношению $[\text{Al}_3\text{O}_4]^+2[\text{OH}]^-[\text{Al}_3\text{O}_4]^+$, что равнозначно $[\text{Al}_3\text{O}_4]^+[\text{OH}]^-$ и соответствует соотношению катионов и анионов $\text{Al}_{2.4}\text{O}_4\text{H}_{0.8}$, согласуясь с результатами моделирования. Таким образом, получаемые при температурах прокаливания 600°C образцы оксидов алюминия, на самом деле, являются оксогидроксосоединениями состава $\text{Al}_3\text{O}_4\text{OH}$.

В силу неупорядоченного характера распределения планарных дефектов уже первичная частица Al_2O_3 , составленная из нескольких доменов шпинельного типа $[\text{Al}_3\text{O}_4]^+$, является *наноструктурированной* (определим этот уровень организации структуры как *первичную наноструктуру*). На стадии рассмотрения первичных частиц мы можем говорить об их различной морфологии, имея в виду два типа доменов $[\text{Al}_3\text{O}_4]^+$, различающихся типом наиболее развитых граней: {110} и (111) (рис.35). Первый тип доменов присущ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (бемитного и псевдобемитного рядов), второй - $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-}$

Al_2O_3 . Можно выделить первичную наноструктуру первого и второго типа, одна из которых присуща $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а вторая - $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис.16).

Образование *различных* форм оксида алюминия связано с габитусом (прежде всего, с типом развитой грани) первичных частиц и *способами их стыковки* друг с другом и приводит к формированию наноструктуры второго уровня (*вторичной наноструктуры* рис.35).

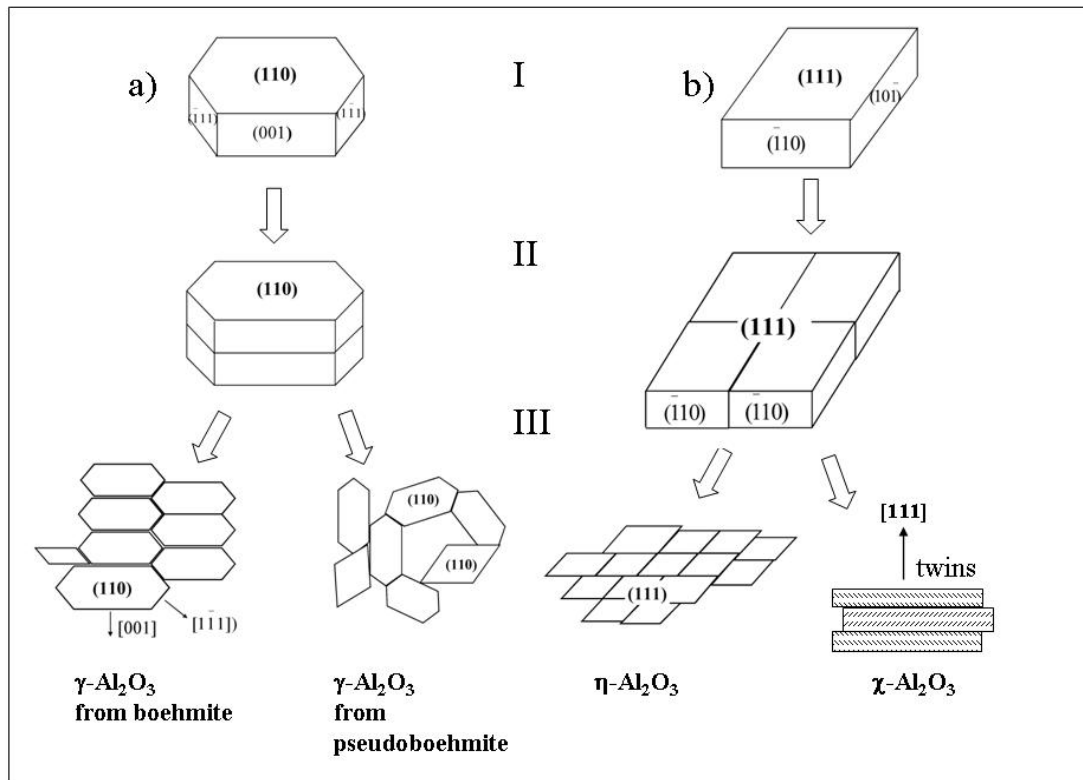


Рис. 35. Структурная иерархия низкотемпературных форм оксида алюминия.

Образцы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные из псевдобемита, представляют собой агрегаты из высокодисперсных (около 3 нм) оксидных частиц, когерентно и некогерентно стыкующихся друг с другом таким образом, что образуется большой объем порового пространства. В то же время, в структуре $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ бемитного ряда преобладает когерентный способ стыковки блоков как в развитой плоскости (110), так и между частицами в направлении [110]. Первичные частицы с формой типа псевдогексагональных пластин стыкуются друг с другом по плоскостям $(\bar{1}\bar{1}1)$, (111) , (001), также как и по плоскости (110), с образованием дефектов смещения слоев, сопряженных с вакансионными стенками. Вследствие этого образуются замкнутые дефекты (псевдогексагональные дислокационные/вакансионные петли строго определенной кристаллографической ориентации).

Вторичная наноструктура η - Al_2O_3 , в отличие от γ - Al_2O_3 , характеризуется наличием планарных дефектов, расположенных в одном из направлений кубической плотнейшей упаковки. Стыковка первичных наночастиц при этом идет когерентным (по кислородной подрешетке) образом, т.е. через образование *антифазных* границ. Вследствие этого формируются области когерентности в одном направлении [111] до 30-50 нм. В плоскости слоя (111) первичные частицы также стыкуются, в основном, когерентно с сохранением взаимной ориентации, вследствие чего наблюдается точечная картина микродифракции.

В χ - Al_2O_3 вторичная наноструктура также формируется за счет стыковки первичных частиц по направлению [111], однако по механизму *микродвойникования* (с толщиной отдельных доменов не более 2 нм). При этом возникают множественные дефекты в кислородной упаковке, приводящие к появлению дополнительного (диффузного) пика в области $2\Theta \sim 42.8^\circ$ (рис.30). В плоскости слоя кристаллические блоки отделены друг от друга разупорядоченными прослойками шириной до 1.5 нм.

Можно сделать вывод, что классификацию низкотемпературных форм оксидов алюминия следует вести на основе наноструктурных признаков. Выделяется несколько иерархических уровней структурной организации оксидов алюминия.

Глава 4. Переход «кристалл-нанокристалл» как аналог фазового перехода.

4.1. Некоторые термодинамические представления о нанокристаллическом состоянии вещества.

В главе 1 было приведено определение нанокристаллического состояния, данное Гусевым [14], как особого метастабильного состояния конденсированного вещества, представляющего макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких десятков нанометров. Термодинамический анализ поведения такого рода систем является предметом исследования большого числа работ, обзор которых выходит за пределы настоящего пособия. Остановимся только на некоторых из них, дающих ключевые представления о возможных подходах к решению проблемы.

В работах Шоршорова и соавторов, подробный обзор которых дается в монографии [22], для описания термодинамических и физических свойств *ультрадисперсного* (наноразмерного) состояния вещества используется термодинамика малых (дисперсных) систем (метод Хилла). Отличие термодинамики дисперсных систем от классической макроскопической термодинамики заключается в том, что в этом подходе учитывается дополнительная степень свободы, обусловленная размерами частиц. При этом термодинамический потенциал является функцией температуры, давления и размеров частиц. Метод особенно детально разработан и успешно использовался для описания процессов кристаллизации из расплавов.

Наймарк в применении к системам, *подвергнутым значительным деформационным нагрузкам*, привлекая методы неравновесной термодинамики, рассматривает переход в нанокристаллическое (наноструктурированное!) состояние как топологический переход в ансамбле зернограничных дефектов [39]. Пространственная локализация в ансамбле дефектов формирует новый тип симметрии в неравновесной системе и устанавливает связность в ансамблях дефектов, которая может простираться на макроскопический объем и в конечном итоге определяет макроскопические свойства системы. Учитывая значительную концентрацию дефектов, причину появления коллективных эффектов можно рассматривать, по мнению автора, как чисто термодинамическую, однако, при этом следует иметь в виду, что каждый из элементарных дефектов представляет собой термодинамическую систему, которая в общем случае неравновесна. Вывод работы [39], основанный на анализе соответствующих уравнений неравновесной термодинамики, состоит в том, что переходу в нанокристаллическое

(наноструктурированное) состояние при нагружении соответствует *формирование пространственно-периодических структур плотностей дефектов*, сопровождающееся резким изменением характеристик связности (фрактальной размерности).

Значительное число работ, начиная с 60-х годов, посвящено термодинамическому анализу поведения неравновесных (распадающихся) *твердых растворов* на примере металлических систем (сплавов). Напомним здесь только основополагающие работы Кривоглаза, суммированные в монографии [64]. Рассмотрение проводится на основе термодинамической теории флуктуационных волн концентрации и параметров дальнего порядка с учетом дальнедействующих сил упругого взаимодействия. Показано, что дальнедействующие силы могут приводить к возникновению равновесных и метастабильных гетерогенных состояний. Упругая энергия существенно влияет на протекание фазовых превращений в твердых телах, являясь одним из основных факторов, определяющих скорость превращения, форму и взаимное расположение частиц вновь образующейся фазы. При этом упругая энергия может быть существенно понижена, если частицы второй фазы образуют *гетерогенную метастабильную структуру*. Так, согласно выводам [14], при когерентном изоморфном распаде бинарного твердого раствора с выделением фазы, отличающейся от матрицы только составом, но не структурой, участки разного состава должны иметь *пластинчатую форму* и должны быть ориентированы перпендикулярно к *одному* из возможных кристаллографически эквивалентных в кубическом кристалле направлений. Двумерные и трехмерные метастабильные модулированные структуры термодинамически менее выгодны, чем одномерные [64]. Следует отдельно подчеркнуть вывод Кривоглаза, что “гетерогенные состояния, возникающие в когерентных системах и обусловленные упругим взаимодействием, в отличие от во многом аналогичных им магнитных доменов в ферромагнетиках, соответствуют не полному, а *метастабильному равновесию*. В полном равновесии система должна распадаться на две массивные ненапряженные фазы, в которых исчезают как энергия упругих напряжений, так и поверхностная энергия” [64].

Отметим, что выводы из термодинамического анализа поведения твердых растворов вполне согласуются с известными экспериментальными данными о форме и ориентации частиц выделяющейся фазы (так называемые зоны Гинье-Пренстона и т.п.). В оксидных системах примерами образования одномерных систем планарных дефектов являются структуры кристаллографического сдвига в нестехиометрических оксидах TiO_{2-x} , WO_{2-x} и др. Упругое взаимодействие планарных дефектов в этих системах играет определяющую роль и может приводить к образованию длиннопериодических (равновесных) структур [64].

Общий вывод из анализа цитируемых работ состоит в том, что поведение неравновесных систем при их релаксации можно рассматривать как процесс *самоорганизации* (“упорядоченную самоассоциацию” [80]) в ансамблях точечных, линейных, планарных дефектов или наночастиц. Причиной такой самоорганизации является стремление системы к минимуму свободной энергии, результатом – формирование связанных систем дефектов (наноструктур), обеспечивающих устойчивый подминимум энергии, соответствующий метастабильному равновесию.

Наноструктуры различного типа выступают как один из структурных механизмов стабилизации неравновесных состояний наряду с фазовыми переходами (кооперативным изменением структуры в целом), сверхструктурами и модулированными структурами.

4.2. Границы существования нанокристаллического состояния вещества.

В последнее время в литературе распространяется деление методов получения наноматериалов на методы, которые приводят к нанокристаллическому состоянию «сверху», т.е. через разупорядочение исходного монокристалла, например, путем механического воздействия, и методы, которые формируют наносистемы «снизу», т.е. начиная с синтеза отдельных наночастиц (это, например, низкотемпературное разложение солей и гидроксидов).

Схема на рис.36 поясняет маршрут перехода из кристаллического состояния в нанокристаллическое (путем механического воздействия) и, наоборот, из нанокристаллического состояния в кристаллическое (путем прокаливания при высоких температурах). Интересно, что переход от наноструктур блочного типа может происходить далее либо к наноагрегатам (т.е. через разрушение кристалла на отдельные наночастицы с последующей их агрегацией с небольшими границами контакта), либо к нанокристаллам фазоидного типа (с аморфизованными прослойками). На наличие такой «развилки» указывает, в частности, Н.А.Конева [81], которая, приводя классификацию дислокационных структур в деформированных металлах и сплавах, отмечает, что дальнейшее разупорядочение структур при продолжающемся механическом воздействии, в одних случаях приводит к формированию наносистем, а в других – к полной аморфизации.

Воспользуемся схемой на рис.36, чтобы рассмотреть вопрос о характере перехода и границах существования нанокристаллического состояния вещества.

Если мы определяем нанокристаллическое состояние как особое состояние вещества, рассматриваемое в термодинамических координатах «температура-давление-размер», то принципиально важным является вопрос о границах существования этого

состояния в шкале размера частиц, т.е. вопрос о минимальном и максимальном размерах наночастиц.

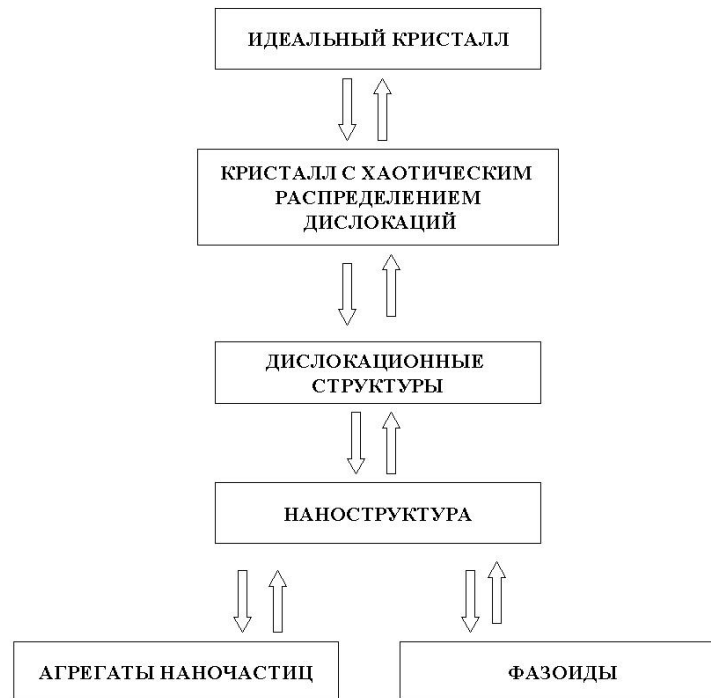


Рис. 36. Схема перехода кристалла в нанокристаллическое состояние и обратно.

Следует признать, что в литературе эти границы устанавливаются либо произвольным образом (журнал *Nanostructured Materials* принимает к рассмотрению статьи, в которых речь идет об объектах с размерами частиц ≤ 100 нм), либо на основании установленных размерных эффектов каких-либо физических или химических свойств (например, специалисты, занимающиеся магнитными свойствами металлических частиц, сдвигают верхнюю границу нанокристаллического состояния к 10 нм, имея ввиду существование перехода в суперпарамагнитное состояние). Ни тот, ни другой подход к определению границ нанокристаллического состояния нельзя признать удовлетворительным. В первом случае отсутствует какое-либо физическое обоснование выбора условной границы, во втором – не ясно, какие именно свойства должны быть взяты в качестве “реперных”, чтобы сделать вывод о переходе в нанокристаллическое состояние. Очевидно и другое – структуру (в самом широком смысле термина) нельзя определять через свойства. Пространственная структура объекта есть взаимное пространственное расположение и связь определенных элементов, составных частей данного объекта. Отсюда наноструктура, соответственно, есть взаимное расположение и

связь наночастиц (но не свойства, которые, очевидно, возникают вследствие той или иной структурной организации).

Вопрос о нижней границе существования нанокристаллического состояния рассмотрен авторами [1], которые справедливо указывают, что между единичными атомами и *кристаллической* частицей следует поместить кластеры – атомные образования, структура которых существенным образом зависит *от числа* входящих в них атомов. Характерной особенностью является существование дискретного набора «магических чисел» атомов в кластере, соответствующего наиболее энергетически выгодным конфигурациям.

Структура нанокристаллической частицы, в отличие от кластера, не зависит от числа входящих в нее атомов (с точностью до структурного типа) и может быть описана через структуру элементарной ячейки и трансляционную симметрию. Иными словами, нанокристалл появляется тогда, когда возникает кристаллическая решетка (хотя бы в пределах нескольких элементарных ячеек).

Верхняя граница существования нанокристаллического состояния должна определяться экспериментальным образом (по аналогии с исследованиями фазовых переходов) на основе анализа устойчивости образующихся наноструктур. Так, если мы имеем ввиду наноструктуру блочного типа с большеугловыми границами, созданную «сверху» (путем механического воздействия на кристалл), то, очевидно, что устойчивость такой наноструктуры определяется предельно возможной концентрацией дислокаций, которые могут быть сгенерированы в данном кристалле и которые концентрируются в области межблочных границ *до* его разрушения на отдельные наночастицы. Можно думать, что ситуация перехода в нанокристаллическое состояние в данном случае соответствует равенству избыточной энергии системы, связанной с существованием межблочных границ, и суммарной поверхностной энергии образующихся наночастиц.

Для случая нанокристалла с аморфизованной компонентой (фазоида) кристаллические наноблоки имеют максимальный размер при моноатомной толщине межблочной границы.

Если мы синтезируем наноструктуру «снизу» из агрегатов наночастиц, (например, прокаливая образец при всё более высоких температурах), то происходит процесс спекания частиц и образование наноструктурированной системы, как правило, с характерным размером блоков, который *не увеличивается* плавно с увеличением температуры, а остается более или менее постоянным в достаточно широком температурном интервале. Для примера можно вернуться к образцам $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, полученным сочетанием механохимического и керамического методов синтеза (рис.90).

Устойчивая в интервале температур 800 – 1000°C наноструктура характеризуется в данном случае средним размером блоков в 42 нм.

Нужно отметить, что по оценке Веснина [82] установленный на основании анализа литературных данных средний размер “минимального кристалла” (терминология автора) составляет 30 ± 10 нм. Гусев [13] и авторы [1], суммируя различные точки зрения, относительно верхней границы существования нанокристаллического состояния, также считают, что поликристаллические материалы со средним размером кристаллических блоков или частиц от 150 до 40 нм следует называть субмикрорекристаллическими (или высокодисперсными - при наличии свободной поверхности), а материалы со средним размером менее 40 нм – нанокристаллическими.

Для серии образцов серебряных частиц различной дисперсности, нанесенных на α - Al_2O_3 , средний размер ОКР (наноблоков) совпадал с электронномикроскопическим размером частиц при $D < 50$ нм, но существенным образом отличался от последнего для наноструктурированных объектов с размерами более 80 нм, *оставаясь постоянным на уровне 60 нм* (рис. 37) [83].

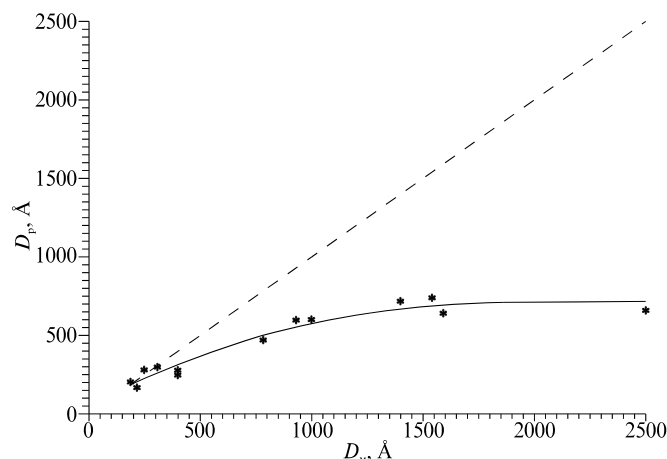


Рис. 37. Изменение размера ОКР (D_p) в зависимости от среднего размера частиц Ag, определенного методом электронной микроскопии (D_m) [239].

Последний пример еще раз подтверждает мысль, что хотя и можно, опираясь на существующие экспериментальные данные, указать некоторую среднюю условную границу нанокристаллического состояния вблизи 40 нм, однако более правильный подход состоит в ее определении для каждого конкретного случая.

Имеются и некоторые примеры перехода из нанокристаллического состояния в кристаллическое по механизму постепенной трансформации структуры, как, например, в ряду превращений $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \Theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, происходящих при термическом воздействии. Здесь перестройка наноструктурированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

происходит путем постепенного упорядочения планарных дефектов. Особенность этой ситуации, по-видимому, в первую очередь определяется специфической наноструктурой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при которой сохраняется когерентность отдельных блоков в объеме всей частицы. Но и в данном случае нанокристаллическая фаза не переходит напрямую в равновесную фазу, а только через два последовательных превращения в упорядоченные метастабильные δ - и Θ -фазы.

Литература

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 672 с.
2. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures //J. Appl. Cryst.-1969.-V.2.-P.65–71.
3. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram //Acta Metall.-1953.-V.1.-P.22–31.
4. Warren B.E., Averbach B.L. The separation cold-work distortion and particle size broadening in x-ray patterns //J.Appl.Phys.-1952.-V.23.-P.497-512.
5. Wilson A. J.C. On variance as a measure of line broadening in diffractometry //Proc. Phys. Soc.-1962.-V.80.-P.286–294.
6. Paterson M. S. X-Ray diffraction by face-centered cubic crystals with deformation faults // J. Appl. Phys.-1952.-V.23.-P.805–811.
7. Bertaut E. Raies de Debye-Scherer et repartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycrystallines //Acta Cryst.-1950.-V.3.-P.14–18.
8. Langford J.I., A Rapid Method for Analysing the Breadths of Diffraction and Spectral Lines using the Voigt Function //J. Appl. Cryst.-1978.-V.11.-P.10–14.
9. Langford J.I., Delhez R., Keijser Th.H., Mittemeijer E.J. Profile analysis for microcrystalline properties by the fourier and other methods //Aust. J. Phys.-1988.-V. 41.-P.173-187.
10. Van Berkum J.G.M., Delhez R., Keijser Th.H., Mittemeijer E.J. Diffraction-Line broadening due to strain fields in materials: fundamental aspects and methods of analysis //Acta Cryst.-1996.-V.A52.-P.730-747.
11. Gleiter H. Nanocrystalline Materials //Progress Mater. Sci.-1989.-V.33.-P.223-330.
12. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructures : retrospectives and perspectives //NanoStructured Materials.-1992.-V.1.-P.1-19.
13. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях //Успехи физических наук.-1998.-Т.168, №1.-С.55-83.
14. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН. 1998. 200 с.
15. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
16. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах //Физика металлов и металловедение.-1999.-Т.88,№1.-С.50-73.
17. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос. 2000. 272 с.

18. Сумм Б.Д., Иванова Н.И.. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии //Успехи химии.-2000.-Т.69, №11.-С.997-1007.
19. Суздальев И.П., Суздальев П.И.. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства //Успехи химии.-2001.-Т.70, №3.-С.203-240.
20. Уваров Н.Ф., Болдырев В.Н.. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем //Успехи химии.-2001.-Т.70, №4.-С.307-329.
21. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические наносистемы в катализе //Успехи химии.-2001.-Т.70, №2.-С.167-181.
22. Шоршоров М.Х. Ультрадисперсное структурное состояние металлических сплавов.- М.: Наука, 2001. –155 с.
23. Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы //Успехи химии. 2000.-Т.69.-С.899-923.
24. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд. МГУ. 2003. 288 с.
25. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат. 1977. 264 с.
26. Скороход В.В., Паничкина В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В. Дисперсные порошки тугоплавких металлов. Киев: Наукова думка. 1979. 172 с.
27. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповник В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат. 1984. 224 с.
28. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. Киев : Наукова думка. 1985. 246 с.
29. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука. 1986. 367 с.
30. Siegel R.W. Synthesis and processing of nanostructured materials /Proc. of NATO ASI Mechanical properties of ultrafine-grained materials. Eds. M.Nastasi, D.M.Parkin, H.Gleiter.-Dordrecht-Boston-London: Kluwer Head Publ.-1993.-V.233.-P.509.
31. Цыбуля С. В., Черепанова С. В., Хасин А. А., Зайковский В. И., Пармон В. Н. Структура гетерогенных когерентных состояний в высокодисперсных частицах металлического кобальта //Доклады АН.-1999.-Т.366, №2.-С.216–220.
32. . Цыбуля С.В., Соловьева Л.П., Крюкова Г.Н., Мороз Э.М. Уточнение распределения катионов и исследование реальной структуры нестехиометрической алюмомагниево-шпинели //Журн. структ. химии. –1991.-Т.32,№3.-С.18-25
33. Gamarnik M.Ya.. Change of Lattice Parameters in Highly Disperse Nickel Powders //Phys. Stat. Sol.-1991.-V.168.-P.389-395.
34. Мороз Э.М. Рентгенографическое исследование носителей и нанесенных металлических катализаторов //Успехи химии.-1992.-Т.61, вып.2.-Р.356-383.

35. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замаев К.И. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1988, 306 с.
36. Грязнов В.Г., Капрелов А.Е., Романов А.Е. О критической устойчивости дислокаций в микрокристаллах //Письма в ЖТФ.-1989.-Т.15, №2.-С.39-44.
37. Gryaznov V.G., Polonsky I.A., Romanov A.E., Trusov L.I. Size effect of dislocation stability in nanocrystals //Phys.Rev.-1991.-B44.-P.42-46.
38. Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by several plastic deformation //Mater. Sci.Engineering.-1993.- V.A168.- P.141-148.
39. Наймарк О.Б. Нанокристаллическое состояние как топологический переход в ансамбле зернограничных дефектов //Физика металлов и металловедение. 1997.-Т.84.-С.5-21.
40. Лисойван В.И., Громилов С.В. Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов.- Новосибирск: Наука, 1989, 242 с.
41. Гинье А. Рентгенография кристаллов.-М.:Физматгиз,1961.-604 с.
42. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей.-М.: Изд. МГУ,1978.-277 с.
43. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А.. Рентгеноструктурный анализ. М.: Изд. МГУ,1964. 489 с.
44. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М.: Изд. МГУ. 1960. 632 с.
45. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. М.: «Высшая школа». 1982. – 151 с.
46. Stokes A. R., Wilson A. J. C. The Diffraction of X-rays by Distorted Crystal Aggregates-I // Proc. Phys. Soc. Lond.-1944.-V.56.-P.174–181.
47. Уоррен Б.И. Рентгенографическое изучение деформированных металлов //Успехи физики металлов.-М.: Изд. черной и цветной металлургии,1963.-С.171–237.
48. Мороз Э.М., Богданов С.В., Цыбуля С.В., Камбарова Т.Д., Шпиндлер Х. Исследование катализаторов рентгенографическими методами. I О методе определения субструктурных характеристик. //Кинетика и катализ.-1984.- Т.25,№1.- С.171-176.
49. Anderson J.S. On Infinitely Adaptive Structures //J.Chem. Soc. Dalton Trans. -1973.-P.1107-1115.
50. Stokes A. R. Numerical Fourier-Analysis Method for the Correction of Widths and Shapes of Lines on X-ray Powder Photographs //Proc. Phys. Soc.-1948.-V.61.-P.382–391.
51. Young R.A. The Rietveld Method.-Oxford University Press, 1993.-523 p.

52. Hewat A.W., Sabine T.M. Profile refinement of single crystal and powder data //Austr.J.Phys.-1981.-V.34, №6.-P.707-712.
53. Keijser Th.H., Mittemeijer E.J., Rozendaal H.C.F. The Determination of Crystallite-Size and Lattice-Strain Parameters in Conjunction with the Profile-Refinement method for the Determination of Crystal Structures //J. Appl. Cryst.-1983.-V.16.-P.309–316.
54. Thompson P., Reilly J. J., Hastings J. M. The Accommodation of Strain and Particle Size Broadening in Rietveld Refinement; its Application to de-deuterided LaNi₅ alloy //J. Less-Common Metals.-1987.-V.129.-P.105–114.
55. Lartigue C., Le Bail A., Percheron-Guegan A. A New Study of the Structure of LaNi₅D_{6.7} Using a Modified Rietveld Method for the Refinement of Neutron Powder Diffraction Data //J. Less-Common Metals.-1987.-V.129.-P.65–76.
56. Lutterotti L., Scardi P.. Simultaneous Structure and Size-Strain Refinement by Rietveld Method //J.Appl.Cryst.-1990.-V.23.P.246-252.
57. Balic Zunic T., Dohrup J. Use of an ellipsoid model for the determination of average crystallite shape and size in paracrystalline samples //Powder Diffraction.-1999.-V.14.-P.203-206.
58. Popa N.C.. The (hkl) dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all Laue groups in Rietveld Refinement //J.Appl.Cryst. 31 (1998) 176-180.
59. Stephens P. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction //J.Appl.Cryst.-1999.-V.32.-P.281-289.
60. Каран А.С., Портной В.К., Фадеева В.И. Дифракционная картина при ошибках упаковки в шпинельных структурах //Кристаллография.-1974.-Т.19, вып.3.-С.489-497.
61. Solovyov L.A. A correction for anisotropic line broadening due to structural defects in powder diffraction structural analysis //J.Appl. Cryst. -2000.-V.33.-P.338-343.
62. Scardi P., Leoni M., Dong Y.H. Whole powder pattern modeling //Commission on powder diffraction. Newsletter. 2000.-V.24.-P.23-24.
63. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами.-М.: Физматгиз, 1967.-336 с.
64. Кривоглаз М.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. –Киев: Наук. Думка. 1984. 287 с.
65. Berliner R., Gooding R. J. The Diffraction Patterns of Crystals with Layer Defects //Acta Cryst.-1994.-V.A50.-P.98–106.

66. Рушиц С.В., Мирзаев Д.А., Ильичев В.Л. О возможности рентгенографического изучения характера распределения дефектов упаковки в гцк кристаллах //Известия вузов, Физика.-1983.-Т.1.-С.69-73.
67. Babkevich A.Yu., Nikolin B.I. Application of the Monte-Carlo technique to the investigation of one-dimensionally disordered structures //Proceedings of the 3rd European Powder Diffraction Conference, Vienna, Austria.- 1993.-P.57–62.
68. Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешаннослойных минералов.- М.: Наука,1976.-252 с.
69. Drits V.A., Tchoubar C. X-ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures.-Berlin: Springer Verlag,1990.-371 p
70. Kakinoki J., Komura Y. Intensity of X-ray Diffraction by One-Dimensionally Disordered Crystal (1) General derivation in Cases of the “Reichweite” $S=0$ and 1 //J. Phys. Soc. Japan.- 1952.-V.7.-P.30–35.
71. Kakinoki J., Komura Y. Intensity of X-ray Diffraction by One-Dimensionally Disordered Crystal (2) General derivation in the case of the correlation range $S \geq 2$ //J. Phys. Soc. Japan.- 1954.-V.9.-P.169-176.
72. Сахаров Б. А., Наумов А. С., Дриц В. А. Дифракция рентгеновских лучей смешанослойными структурами со случайным распределением дефектов упаковки //Докл. АН СССР.-1982.-Т.265,№2.-С.339–343.
73. Сахаров Б. А., Наумов А. С., Дриц В. А. Интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных дефектными слоистыми структурами с фактором ближнего порядка $S \geq 1$ и $G \geq 1$ //Докл. АН СССР.-1982.-Т.265,№4.-С.871–874.
74. Brindley G. W., Méring J. Diffractions des Rayons X par les Structures en Couches Désordonnées //Acta Crystallogr.-1951.-V.4.-P.441–447.
75. Tsybulya S.V., Cherepanova S.V., Kryukova G.N. Full profile analysis of X-ray diffraction patterns for investigation of nanocrystalline systems /Diffraction analysis of the microstructure of materials (Mittermeier E.J., Scardi P. Eds.), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg. 2004.-P.93-123.
76. Jagodzinski H. Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten //Acta Cryst.-1949.-V.2.-P.201–207.
77. Хасин А. А., Юрьева Т. М., Зайковский В. И. и др. //Кинетика и катализ-1998.- Т.39,№3.-С.431–441.
78. Hosemann R. Die paracrystalline Feinstruktur natürlicher und synthetischer Eiweisse. //Acta Crystallogr.-1951.-V.4.-P.520–530.

79. Franklin R. E. The Structure of graphitic carbons //Acta Cryst.-1951.-V.4.-P.253–261.
80. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Новосибирск: Наука. 1998. 334 с
81. Конева Н.А., Козлов Э.В. Упорядочение в дислокационной структуре. Фазовые переходы //Изв. АН. Сер. физ.-2002.-Т.66, №6.-С.824-829.
82. Веснин Ю.И. Вторичная структура и свойства кристаллов. Новосибирск.1997. 102 с.
83. Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Goncharova S.N., Shmakov A.N., Bal'zinemaev B.S. Study of the real structure of silver supported catalysts of different dispersity //J.Catalysis.-1995.-V.154.-P.194-200.

Приложения

1. Обратная решетка

Рассмотрим величины

$$|a^*| = \frac{1}{d_{100}}; \quad |b^*| = \frac{1}{d_{010}}; \quad |c^*| = \frac{1}{d_{001}} \quad (1)$$

и введем вектора:

$$\vec{a}^* = \vec{N}_{100} \frac{1}{d_{100}}; \quad \vec{b}^* = \vec{N}_{010} \frac{1}{d_{010}}; \quad \vec{c}^* = \vec{N}_{001} \frac{1}{d_{001}}. \quad (2)$$

Выразим d_{100} , d_{010} , d_{001} , через объем элементарной ячейки:

$$V = S_{bc}d_{100}; \quad V = S_{ca}d_{010}; \quad V = S_{ab}d_{001} \quad (3)$$

и, следовательно,

$$\vec{a}^* = \vec{N}_{100} \frac{S_{bc}}{V}; \quad \vec{b}^* = \vec{N}_{010} \frac{S_{ac}}{V}; \quad \vec{c}^* = \vec{N}_{001} \frac{S_{ab}}{V}; \quad (4)$$

Обратим внимание, что $\vec{N}_{100} \cdot S_{bc}$ есть не что иное, как результат векторного произведения $[\vec{b}\vec{c}]$ и т.д., т.е.

$$\vec{a}^* = \frac{[\vec{b}\vec{c}]}{V}; \quad \vec{b}^* = \frac{[\vec{c}\vec{a}]}{V}; \quad \vec{c}^* = \frac{[\vec{a}\vec{b}]}{V}; \quad (5)$$

И учитывая, наконец, что $V = (\vec{a}[\vec{b}\vec{c}]) = (\vec{b}[\vec{c}\vec{a}]) = (\vec{c}[\vec{a}\vec{b}])$:

$$\vec{a}^* = \frac{[\vec{b}\vec{c}]}{(\vec{a}[\vec{b}\vec{c}])}; \quad \vec{b}^* = \frac{[\vec{c}\vec{a}]}{(\vec{b}[\vec{c}\vec{a}])}; \quad \vec{c}^* = \frac{[\vec{a}\vec{b}]}{(\vec{c}[\vec{a}\vec{b}])}; \quad (6)$$

Вектора вида (6) называются *векторами обратной решетки*. Очевидно, что:

$$(\vec{a} \vec{a}^*) = 1; \quad (\vec{b} \vec{b}^*) = 1; \quad (\vec{c} \vec{c}^*) = 1; \quad (7)$$

$$(\vec{a} \vec{b}^*) = (\vec{a} \vec{c}^*) = (\vec{b} \vec{a}^*) = (\vec{c} \vec{a}^*) = (\vec{c} \vec{b}^*) = 0.$$

В некоторых приложениях при использовании понятия обратной решетки удобно ввести масштабные коэффициенты:

$$(\vec{a} \vec{a}^*) = 2\pi; \quad (\vec{b} \vec{b}^*) = 2\pi; \quad (\vec{c} \vec{c}^*) = 2\pi. \quad (8)$$

Решетка, построенная на векторах \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* , называется обратной, и очевидно, что любой вектор обратной решетки записывается как

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (9)$$

где h , k , l – любые целые числа. Легко понять из (1, 2), что эти целые числа имеют смысл индексов кристаллографических плоскостей h , k , l (индексов Миллера).

Приведем (без доказательства) так называемую вторую основную теорему решетчатой кристаллографии «Вектор обратной решетки \vec{H}_{hkl} перпендикулярен семейству кристаллографических плоскостей, имеющих те же индексы hkl , а его модуль обратно пропорционален расстоянию между соседними плоскостями данного семейства (d_{hkl})».

Справедливость этой теоремы для базисных векторов вытекает из определений (1,2); доказательство для произвольного вектора обратной решетки можно найти в учебнике (Е.В.Чупрунов, А.В.Хохлов, М.А.Фаддеев. Кристаллография. М.: Изд. физ.-мат. лит. 2000).

Как запишутся квадратичные формы через вектора обратной решетки?

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (\vec{H}_{hkl} \vec{H}_{hkl})$$

В самом общем случае триклинной сингонии с учетом (16):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2lhc^* a^* \cos \beta^* + 2klb^* c^* \cos \alpha \quad (10)$$

2. Применение метода наименьших квадратов для оптимизации модели кристаллической структуры.

Метод МНК используется для решения *избыточной* системы линейных уравнений, связывающих модельную функцию с экспериментально определенными значениями, содержащими случайные ошибки.

Минимизируемый функционал имеет вид:

$$\min \Phi = \sum_i w_i (y_i^{calc} - y_i^{teor})^2 . \quad (1)$$

Если y^{calc} линейным образом зависит от параметров p_j , эти параметры могут быть непосредственно определены путем решения системы линейных уравнений:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_j} = 0 . \quad (2)$$

Однако МНК может использоваться и для решения задачи оптимизации, если теоретическая функция не является линейной (как в нашем случае, когда структурный фактор нелинейным образом зависит от искомых параметров – координат атомов). Для этого нужно знать приближенное решение (начальное приближение). Тогда y^{calc} можно разложить в ряд Тейлора, ограничившись вторым членом:

$$y_i^{calc} = (y_i^{calc})_0 + \sum_j^N \left(\frac{\partial y_i^{calc}}{\partial p_j} \right)_0 \Delta p_j. \quad (3)$$

В этом случае система уравнений $\frac{\partial \Phi}{\partial p_j} = 0$ становится линейной относительно приращений к искомым параметрам.

Решая систему уравнений МНК, можно найти приращения Δp_j и запустить *итерационный* процесс поиска оптимума модели:

$$p_j^{(k+1)} = p_j^{(k)} + \Delta p_j^{(k)}, \text{ где } k \text{ – приближение.} \quad (4)$$

Критерием сходимости итерационного процесса является уменьшение на каждой итерации квадратичного функционала. Одновременно качество модели оценивается по значению R-фактора.

Учебное издание

**Цыбуля Сергей Васильевич,
Черепанова Светлана Витальевна**

ВВЕДЕНИЕ В СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Учебное пособие

Редактор К. В. Шмугурова

Подписано в печать 20.11.2009 г.
Формат 60 × 84 1/8. Офсетная печать.
Уч.-изд. л. 11. Усл. печ. л. 10,23. Тираж 100 экз.

Заказ № 402

**Редакционно-издательский центр НГУ.
ул. Пирогова, 2, 630090, Новосибирск.**