

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет

Кафедра физических методов исследования твердого тела

С.В.Цыбуля

ЛЕКЦИИ ПО СТРУКТУРНОМУ АНАЛИЗУ НАНОКРИСТАЛЛОВ
(курс лекций)

Новосибирск

2012

С.В.Цыбуля. Лекции по структурному анализу нанокристаллов: курс лекций
/Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск. 2012. 151 с.

АННОТАЦИЯ

Пособие представляет собой подробное изложение материала лекций по курсу «Структурный анализ нанокристаллов», читаемого магистрантам кафедры физических методов исследования твердого тела физического факультета НГУ. Рассматриваются общие закономерности рассеяния рентгеновских лучей на кристаллитах малых (нано) размеров, кристаллах с различными нарушениями идеальной структуры, наноструктурированных системах, а также конкретные методики исследования нанокристаллических, в том числе, нанокompозитных материалов с использованием рентгеновской дифракции. Курс построен на основе современных подходов к исследованию наноматериалов, включая оригинальные авторские разработки. Теоретическая часть курса дополнена многочисленными примерами конкретных исследований высокодисперсных и наноструктурированных систем. Пособие будет полезно студентам, специализирующимся в области методов исследования, физики и химии твердого тела, материаловедения, а также широкому кругу специалистов.

Рецензент, д.ф.-м.н., зав.лаб. ИНХ СО РАН

С.А.Громилов

Курс лекций подготовлен в рамках реализации Программы развития НИУ-НГУ на 2009–2018 г. г.

© Новосибирский государственный
университет, 2012
© **С.В.Цыбуля**

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЛЕКЦИЯ 1. Наноразмерные и наноструктурированные системы.....	5
Определение нанокристалла.....	5
Классификация объектов структурного анализа по соотношению ближнего и дальнего порядка.....	8
Особенности нанокристаллических систем как объектов структурного исследования.....	11
ЛЕКЦИЯ 2. Наноструктура как механизм стабилизации неравновесных состояний...19	
Некоторые термодинамические представления о нанокристаллическом состоянии вещества.....	19
Границы существования нанокристаллического состояния вещества....	22
ЛЕКЦИЯ 3. Возможности современного порошкового дифракционного эксперимента	30
Метод порошка в рентгенографии.....	30
Экспериментальные методы получения порошковых дифрактограмм...31	
ЛЕКЦИЯ 4. Основы теории дифракции для идеального порошка.....	37
ЛЕКЦИЯ 5. Методы определения и уточнения атомной структуры поликристаллов.....	45
Анализ интегральных интенсивностей дифракционных пиков.....	45
Полнопрофильный анализ Ритвельда и его модификации.....	46
Предлагаемая стратегия уточнения в методе Ритвельда.....	52
ЛЕКЦИЯ 6. Рассеяние на кристалле конечных размеров и на ансамбле одинаковых частиц, хаотически ориентированных в пространстве.....	53
Рассеяние рентгеновских лучей на кристалле конечных размеров.....	53
Рассеяние на ансамбле одинаковых частиц с произвольной структурой, хаотически ориентированных в пространстве... ..	57
ЛЕКЦИЯ 7. Малоугловое рассеяние.....	61
ЛЕКЦИЯ 8. Рассеяние на одномерно разупорядоченных кристаллах конечных размеров.....	62

ЛЕКЦИЯ 9. Микроискажения кристаллической структуры различного рода и их влияние на дифракционную картину.....	69
ЛЕКЦИЯ 10. Анализ интегральной ширины дифракционных линий.....	76
ЛЕКЦИЯ 11. Анализ формы профиля дифракционных пиков. Метод Уоррена-Авербаха.....	84
ЛЕКЦИЯ 12. Примеры формирования наноструктурированных материалов в различных условиях синтеза.....	92
Особенности наноструктуры образцов протогематита, полученных дегидратацией пластинчатого гетита.....	92
Ламелярные 1D наноструктуры в системе твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$	97
Формирование наноструктурированных состояний за счет частичного расслоения твердых растворов.....	99
ЛЕКЦИЯ 13. Когерентные 3D наноструктуры в низкотемпературных формах оксида алюминия.....	114
ЛЕКЦИЯ 14. Формирование наноструктурированных материалов и нанокомпозитов путем механохимического синтеза. Паракристаллы.....	124
ЛЕКЦИЯ 15. Структура графитоподобных материалов. Турбостратная модель.....	137
ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	151

ЛЕКЦИЯ 1

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Определение нанокристалла.

Более 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: упорядоченные кристаллиты нанометровых размеров и межкристаллитные границы шириной в 2 – 3 монослоя (рис.1.1).

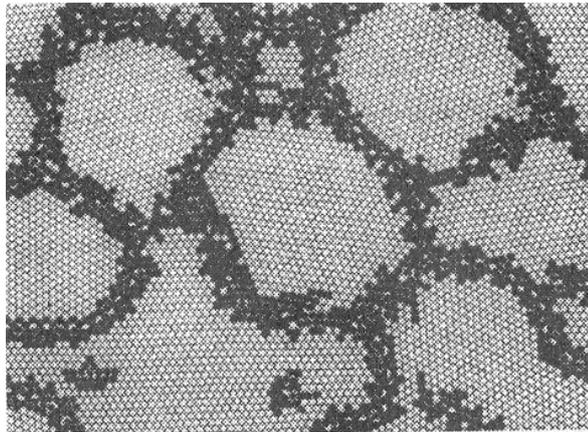


Рис.1.1. Атомная модель нанокристалла по Гляйтеру (*Gleiter H.NanoStructured Materials, 1992, V.1.-P.1*). Черным обозначены атомы в зернограничных областях, смещения которых превышает 10% от межатомных расстояний в упорядоченной структуре

Приставка —нан” оказалась чрезвычайно востребованной и сегодня можно насчитать более десятка терминов, объединенных этим определением: нанокристаллы, наноструктуры, нанокомпозиты, нанофазы, нанотехнология и т.д. Имеющаяся в этой области литература чрезвычайно обширна (отметим обзоры и монографии[1-11]) . Однако необходимо определиться с современными представлениями о нанокристаллических материалах как специфических объектах

структурного анализа, в том числе, уточнить соотношение —нанв”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 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: —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. Зигель рассматривает четыре типа наноструктурированных материалов, различающихся размерностью (рис. 1.2).

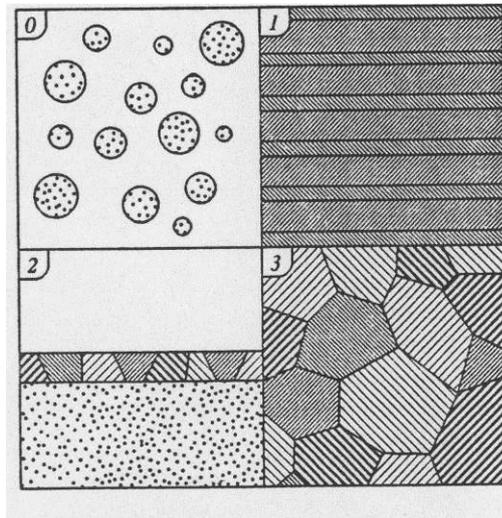


Рис.1.2. Классификация наноструктур по Зигелю (*Siegel R.W. Proc. of NATO ASI Mechanical properties of ultrafine-grained materials. V.233. P.509*):

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.

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.1.3). Именно наличие трансляционной симметрии является принципиально важным признаком кристалла.

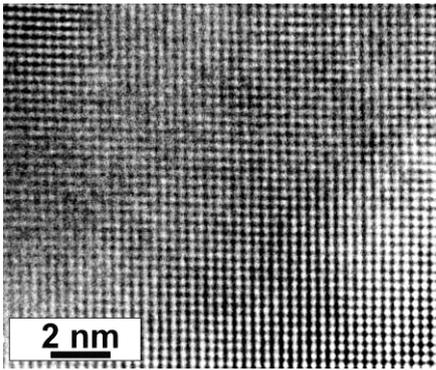


Рис.1.3. Фрагмент трехмерно упорядоченной кристаллической структуры, описываемой кристаллической решеткой (данные электронной микроскопии высокого разрешения).

Действительно, дальний порядок может быть организован и иным способом. Примером являются *квазикристаллы*. На рис. 1.4 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.

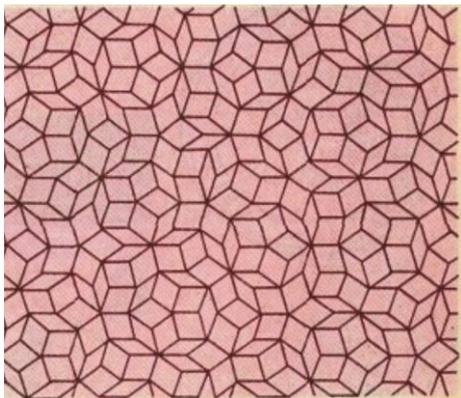


Рис. 1.4. Фрагмент мозаика Пенроуза. Для данной модели квазикристалла характерно наличие некристаллографической оси 5-го порядка.

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.

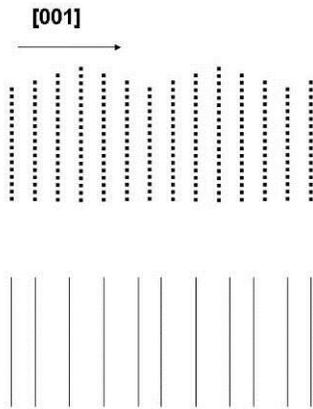
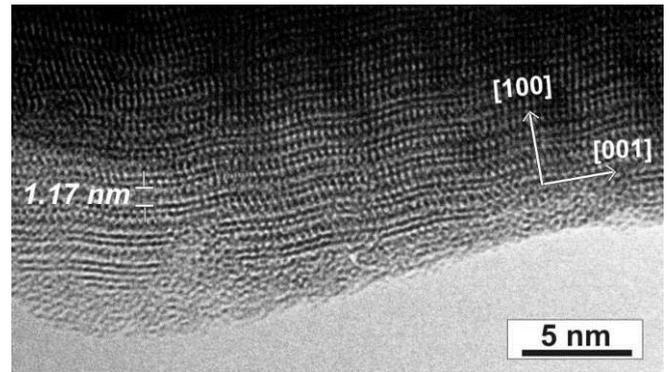


Рис 1.5. Схемы формирования модулированных структур: смещение атомных плоскостей и вариации межплоскостных расстояний.

Рис. 6. 1. 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. 1.7). Накопление смещений атомов (микродеформаций кристаллической структуры) приводит к постепенной потере дальнего порядка на некоторых характерных расстояниях, определяющих размеры областей когерентного рассеяния

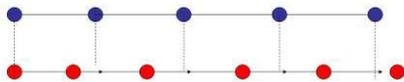


Рис.1.7. Схематическое изображение паракристаллических (накапливающихся) искажений: хотя расстояния в любой отдельно взятой паре соседних атомов (второй ряд) могут быть как больше, так и меньше среднего параметра решетки, отклонения

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. 1.1).

Это важное (неформальное) отличие нанокристаллов от других объектов структурного анализа, приводит, в числе прочего, к специфическим особенностям их дифракционных картин, которые будут обсуждаться в наших последующих лекциях. 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.

Особенности нанокристаллических систем как объектов структурного исследования

Выше нами были рассмотрены различные типы наноструктурированных систем с точки зрения их классификации по Зигеля (рис. 1.2).

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 расширительно используют термин —*кластер*», распространяя его на любые наночастицы, однако в настоящем курсе 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 и высокопористые материалы. Без сомнения могут быть рассмотрены и более сложные типы наноструктур, чем приведенные на рис.1.2. Так *наноразмерные* частицы могут быть, в свою очередь, *наноструктурированными*, имеющими, например, полидоменную структуру или характерные присущие конкретной системе —*дефекты*» и т.д. Воспользуемся, однако, схемой, приведенной на рис. 1.2, чтобы обсудить структурные проблемы исследования различного типа нанокристаллических материалов, относя к —*ультрамерным*» 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 – нанокompозитные материалы на основе полимеров и катализаторы на носителях. 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. Об этом мы более подробно будем говорить позднее. 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. 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, так и следствием влияния матрицы, которая, в свою очередь, не остается индифферентной к процессу нанесения активного компонента. Так для наночастиц параметры решетки, согласно, 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.

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 и EXAFS 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. Ряд исследователей 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 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 далекодействующих полей напряжений. Что касается рассматриваемых нульмерных наносистем, в этом случае, по-видимому, следует учитывать возможность появления далекодействующих 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. 1.2, перейдем сразу от изолированных (нульмерных) наночастиц к трехмерным наносистемам, однако ограничимся пока обсуждением того случая, когда составляющие наноструктурированный объект нанокристаллические блоки разориентированы относительно друг друга случайным образом. Этот случай отвечает условию дифракции на идеально разориентированном порошке.

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 ;
- 3) значительный интерес представляют топологические характеристики наносистем, 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 (со случайной ориентацией кристаллических блоков) 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 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 курсе лекций.

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

Перейдем теперь 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 или разориентированным трехмерным, структурные единицы которых – наночастицы ограничены во всех трех направлениях и 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.

Вернемся к 2D и 3D наноструктурированным объектам и, с учетом сказанного в отношении 1D наноструктур, обратим внимание на следующее: *в общем случае*

кристаллические блоки, составляющие 3D наноструктуру не обязаны быть ориентированными произвольным образом! Легко представить себе ситуацию когерентного сращивания кристаллических блоков с сохранением их взаимной кристаллографической ориентации. В качестве примера приведем микрофотографии двух образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных из разных предшественников – в первом случае образец, полученный из псевдобемита (рис.1.8а), представляет собой агрегаты разориентированных наночастиц, о чем свидетельствует кольцевой характер дифракции электронов, а во втором – нанокристаллические блоки определенной формы сохраняют взаимную ориентацию, вследствие чего картина микродифракции, в целом, имеет точечный характер (рис.1.8б). Наличие когерентных границ между блоками в последнем случае проявляется в том, что некоторые рефлексы размыты в одном направлении и имеют форму тяжей.

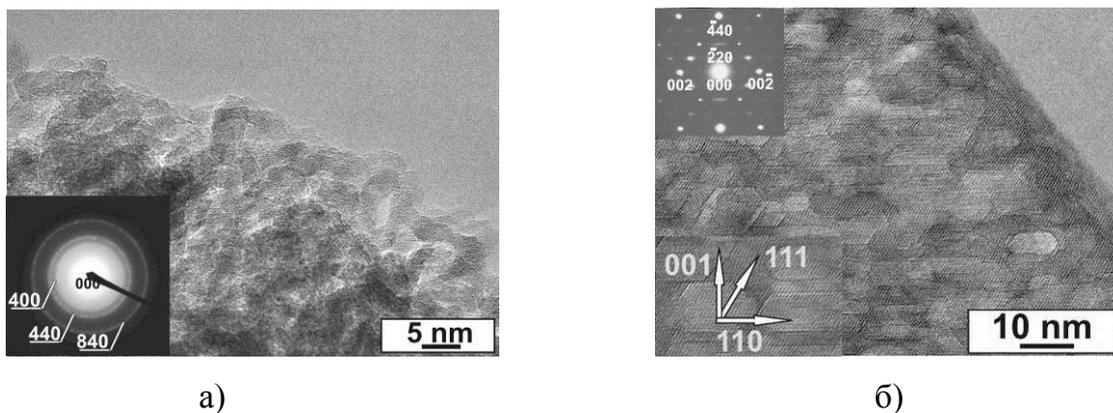


Рис.1.8. Электронно-микроскопические изображения и картины дифракции электронов для образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных из псевдбемита (а) и бемита (б).

Уже этот пример показывает, что когерентный способ стыковки приводит к существенному изменению дифракционных картин. Растянутые в одном направлении рефлексы на электронограммах будут проявляться на рентгенограммах в виде значительно уширенных пиков. Причем уширение будет наблюдаться только для рефлексов с определенными индексами, в то время как для других рефлексов никакого дополнительного уширения (кроме как связанного с размерами частиц и инструментальными факторами) наблюдаться не будет. Таким образом, одним из проявлений (но не единственным, как будет показано в следующих лекциях)

специальной ориентации кристаллических блоков в 3D может быть анизотропное уширение дифракционных пиков.

Не будем рассматривать пока детально более сложные (комбинированные) типы нанокристаллических систем: наноструктурированные частицы, имеющие также и нанометровые размеры во всех направлениях, структуры, имеющие связанные 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:

Рентгеноструктурный анализ нанокристаллических материалов должен обеспечивать потребности в уточнении кристаллических структур наночастиц: параметров решетки, координат атомов, межатомных расстояний, заселенности позиций, факторов Дебая-Валлера.

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. В последующих лекциях мы еще вернемся к анализу существующих рентгенографических методик исследования наноматериалов, их возможностей и ограничений.

Литература

1. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях //Успехи физических наук.-1998.-Т.168, №1.-С.55-83.
2. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН. 1998. 200 с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
4. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах //Физика металлов и металловедение.-1999.-Т.88, №1.-С.50-73.
5. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос. 2000. 272 с.
6. Сумм Б.Д., Иванова Н.И.. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии //Успехи химии.-2000.-Т.69, №11.-С.997-1007.
7. Суздальев И.П., Суздальев П.И.. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства //Успехи химии.-2001.-Т.70, №3.-С.203-240.
8. Уваров Н.Ф., Болдырев В.Н.. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем //Успехи химии.-2001.-Т.70, №4.-С.307-329.
9. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. Металлические наносистемы в катализе //Успехи химии.-2001.-Т.70, №2.-С.167-181.
10. Шоршоров М.Х. Ультрадисперсное структурное состояние металлических сплавов.-М.: Наука, 2001. –155 с.
11. Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы //Успехи химии. 2000.-Т.69.-С.899-923.

ЛЕКЦИЯ 2

НАНОСТРУКТУРА КАК МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ

Некоторые термодинамические представления о нанокристаллическом состоянии вещества.

В первой лекции было приведено определение нанокристаллического состояния, данное Гусевым, 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, подробный анализ которых выходит за пределы настоящего курса лекций. Остановимся только на некоторых из них, дающих ключевые представления о возможных подходах к решению проблемы.

В работах Шоршорова [1] и соавторов, 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 [2] 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. 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, 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 его монографиях [3, 4]. 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, 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. 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».

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.

Общий вывод из анализа цитируемых работ состоит в том, что поведение неравновесных систем при их релаксации можно рассматривать как процесс *самоорганизации* (–упорядоченную самоассоциацию”) 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 перехода неравновесных состояний в стабильные или метастабильные, наряду с фазовыми переходами (кооперативным изменением структуры в целом), образованием сверхструктур и модулированных структур.

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. 2.1 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, 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.2.1, 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.

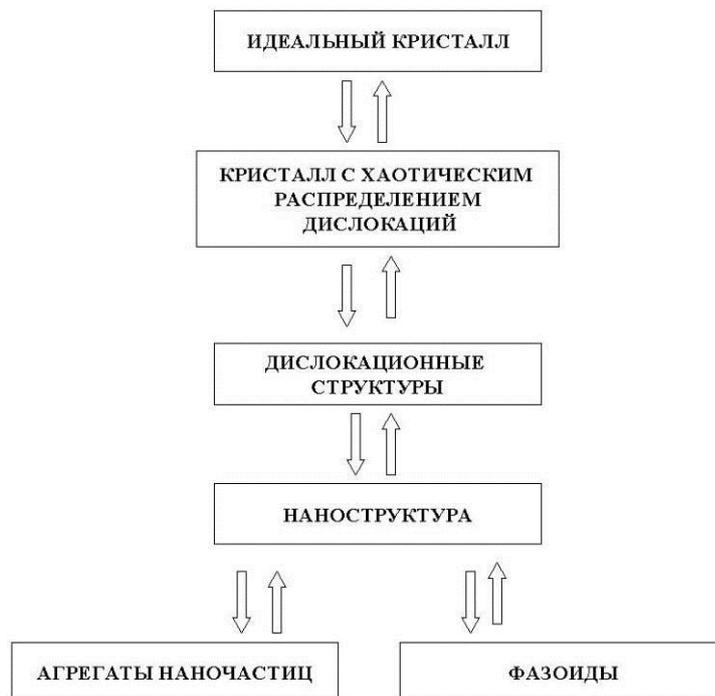


Рис. 2.1. Схема перехода кристалла в нанокристаллическое состояние и обратно.

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 в виду 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 Помогайло А.Д., Розенбергом А.С., Уфляндом И.Е. (*Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 672 с.*), 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.

Рассмотрим случай формирования наноструктурированного состояния «сверху» путем механохимического воздействия, и в качестве примера используем результаты исследования процессов, происходящих механохимическом воздействии на стехиометрическую фазу ZnO.

Анализ уширения дифракционных пиков и данные электронной микроскопии позволяют выделить несколько стадий эволюции микроструктуры в процессе механохимического воздействия. На первой стадии (≤ 0.5 мин) в образце появляются микродеформации, обусловленные появлением как хаотически распределенных, так и организованных в малоугловые границы дислокаций. Наличие малоугловых границ определенной ориентации приводит к появлению ОКР анизотропной формы – размер ОКР в направлении $hk0$ уменьшается, в то время как размер в направлении 001 не меняется (рис.2.2). На второй стадии (0.5 – 1 мин механохимического воздействия) микронапряжения (плотность хаотически распределенных дислокаций) внутри областей когерентного рассеяния возрастают, но сами размеры ОКР не меняются. Следующая стадия (1 - 2 мин) приводит к формированию наноструктуры, характеризующейся наличием зерен с размерами около 40 нм, которые (по данным электронной микроскопии) развернуты под большими углами относительно друг друга. Следует обратить внимание на резкое уменьшение величины микродеформаций в объеме отдельных кристаллитов. Это можно интерпретировать, как выход хаотически распределенных дислокаций из объема на границы зерен. При временах механохимического воздействия порядка 5 мин происходит диспергация исходных частиц с уменьшением их физических размеров до величины порядка 30 нм, что лишь немного меньше размера ОКР в предшествующей развалу наноструктуре .

Из рис. 2 видно, что после образования малоугловых границ (30 с) напряжения внутри сформировавшихся блоков продолжают нарастать (при постоянных размерах ОКР как в направлении $[001]$, так и в направлениях $[hk0]$). Максимум микронапряжений достигается при временах активации 60 с, после чего формируется блочная наноструктура с размерами блоков около 40 нм (120 с). Компенсация напряжений в структуре в целом достигается на границах кристаллических блоков (за счет возникновения межблочных границ). При этом внутри блоков микронапряжения относительно невелики и представляют, по всей видимости, дальнедействующие поля

напряжений, источниками которых являются межблочные границы. Если же рассчитать суммарную плотность дислокаций, то окажется, что она продолжает нарастать вплоть до времени активации 120 с (рис.3). Уменьшение плотности дислокаций, условно показанное на рис.3 пунктирной линией, в данном случае связано с механическим разрушением кристалла на отдельные наночастицы.

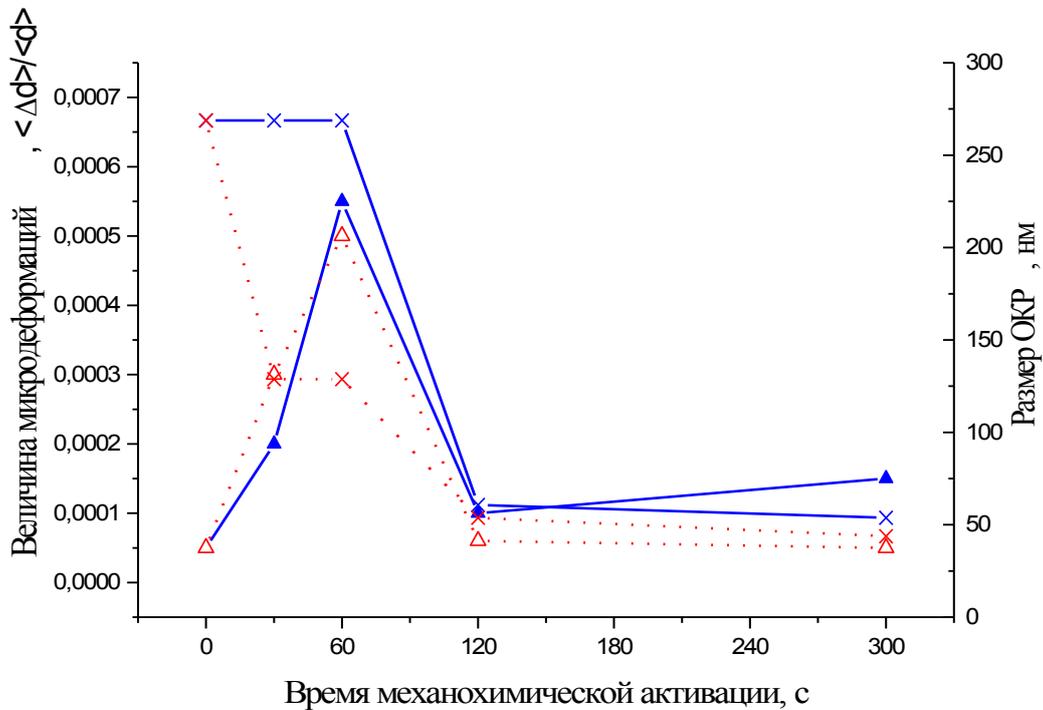


Рис. 2.2. Изменение размеров ОКР (x) и величины микродеформаций (Δ , \blacktriangle) для образца ZnO в направлениях [001] (сплошная линия) и [hk0] (пунктирная линия) в зависимости от времени активации

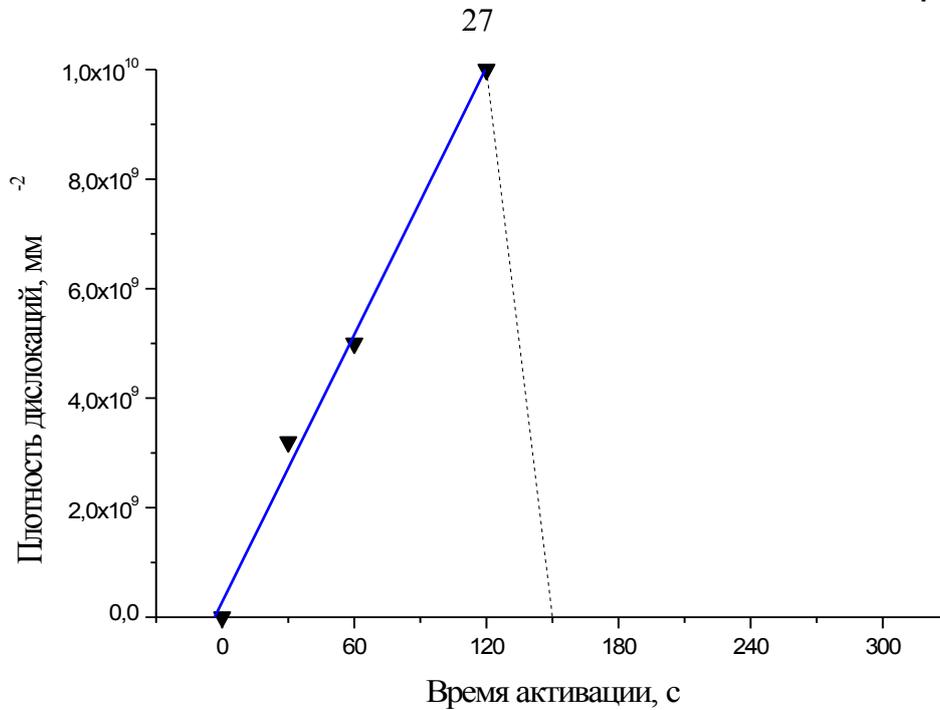


Рис. 2.3. Изменение плотности дислокаций в образцах ZnO в зависимости от времени активации

Рис. 2.2, 2.3 на экспериментально полученных данных иллюстрируют суть перехода систем в нанокристаллическое (наноструктурированное) состояние при разрушении «сверху». Избыточная по сравнению с равновесным состоянием энергия системы пропорциональна суммарной плотности (квадрату плотности) дислокаций, поэтому достигает максимума в области перехода. Однако упорядочение дислокаций в межблочные границы приводит к достижению метастабильного равновесия системы, соответствующего минимальной величине микроискажений в структуре отдельных наноблоков.

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 привести пример синтеза образцов $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, полученных сочетанием механохимического и керамического методов синтеза (рис.2.4).

В качестве исходных соединений для синтеза $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ использовали $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\alpha\text{-FeOOH}$. Получившийся непосредственно после механохимического синтеза

продукт не содержит фазы $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и является рентгеноаморфным. Однако прокаливание образцов уже при температуре 400°C приводит к формированию нанокристаллической фазы браунмиллерита с размерами ОКР около 20 нм. С увеличением температуры прокаливания увеличивается размер ОКР и уменьшается удельная поверхность образцов (рис.2.3). Для образцов, прокаленных при температурах $\geq 700^\circ\text{C}$, поверхность становится менее $2 \text{ м}^2/\text{г}$. Это означает, что формируются частицы $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ очень больших (микронных) физических размеров, что подтверждается данными электронной микроскопии. Однако при этом размер ОКР остается немногим более 40 нм, т.е. формируется *блочная наноструктура*.

Устойчивая в интервале температур $800 - 1000^\circ\text{C}$ наноструктура характеризуется в данном случае средним размером блоков в 42 нм. Только при повышении температуры прокаливания до 1100°C происходит отжиг межблочных границ и формирование кристаллитов с размерами более 100 нм.

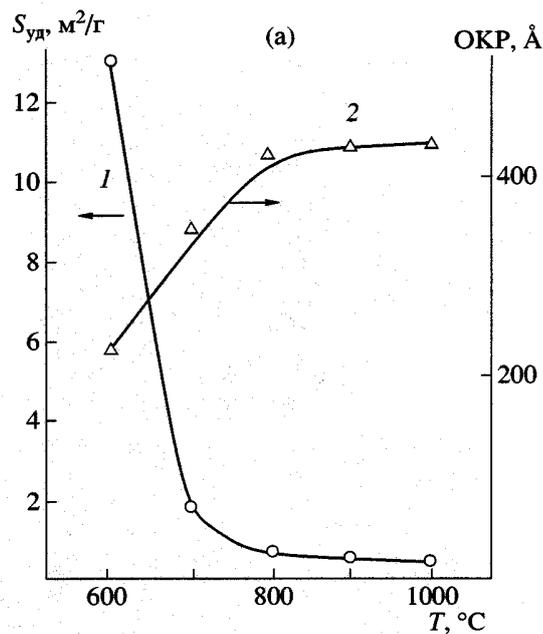


Рис.2.4. Изменение удельной поверхности (1) и размеров ОКР (2) образцов

Нужно отметить, что по оценке Веснина установленный на основании анализа литературных данных средний размер — минимального кристалла” (терминология автора) составляет 30 ± 10 нм. Гусев, суммируя различные точки зрения, относительно верхней границы существования нанокристаллического состояния, также считает, что поликристаллические материалы со средним размером кристаллических блоков или частиц от 150 до 40 нм следует называть субмикрокристаллическими (или

высокодисперсными - при наличии свободной поверхности), а материалы со средним размером менее 40 нм – нанокристаллическими.

Для серии образцов серебряных частиц различной дисперсности, нанесенных на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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. 2.5).

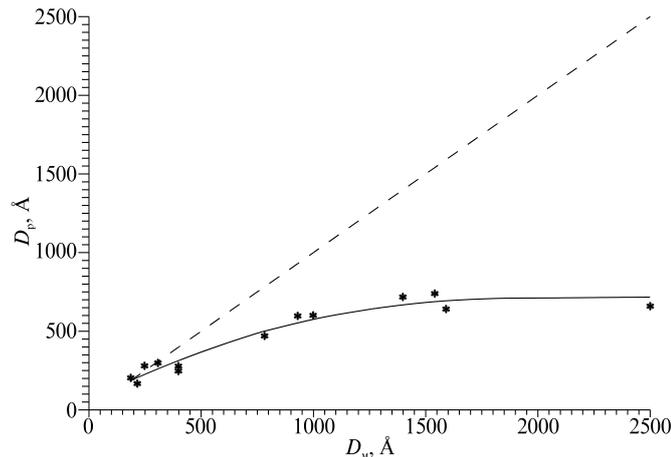


Рис. 2.5. Изменение размера ОКР (D_p) в зависимости от среднего размера частиц Ag, определенного методом электронной микроскопии (D_m).

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. Шоршоров М.Х. Ультрадисперсное структурное состояние металлических сплавов.-М.: Наука, 2001. –155 с.
2. Наймарк О.Б. Нанокристаллическое состояние как топологический переход в ансамбле зернограничных дефектов //Физика металлов и металловедение. 1997.-Т.84.-С.5-21.
3. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами.-М.: Физматгиз, 1967.-336 с.
4. Кривоглаз М.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. –Киев: Наук. Думка. 1984. 287 с.
5. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Новосибирск: Наука. 1998. 334 с
6. Конева Н.А., Козлов Э.В. Упорядочение в дислокационной структуре. Фазовые переходы //Изв. АН. Сер. физ.-2002.-Т.66, №6.-С.824-829.
7. Веснин Ю.И. Вторичная структура и свойства кристаллов. Новосибирск.1997. 102 с.

ЛЕКЦИЯ 3

ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННОГО ПОРОШКОВОГО ДИФРАКЦИОННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Метод порошка в рентгенографии

Порошковый дифракционный метод является одним из наиболее информативных, востребованных и доступных методов исследования при решении различных задач в области химии твердого тела. Основные области применения метода порошка

1. Рентгенофазовый анализ (РФА).
2. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов (РСА).
3. Структурный анализ высокодисперсных и наноструктурированных материалов.

Формирование дифракционной картины в методе порошка осуществляется благодаря наличию в пробе кристаллитов всех возможных ориентаций (полностью разориентированных относительно друг друга кристаллических частиц).

На рис.3.1 приведена дифракционная картина от порошкового образца в проекции на плоскость, перпендикулярную к первичному пучку.



Рис. 3.1. Дифракция от порошковой пробы.

Экспериментальные методы получения порошковых дифрактограмм

Съемка «на просвет». Порошковый образец помещается в тонкий капилляр или наклеивается на нить из специального стекла (иногда используются также специальные кольца, в которые запрессовывается проба) и помещается в центр камеры.

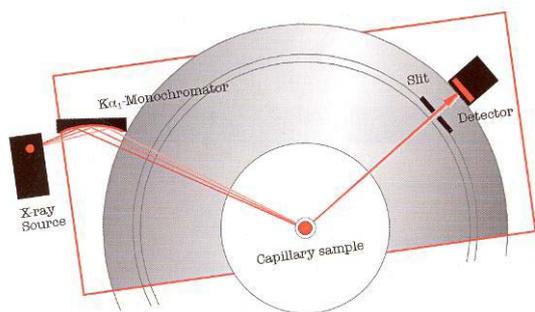


Рис. 3.2. Схема съемки на просвет (рисунок взят из проспекта компании BrukerAXS).

Падающий пучок монохроматического излучения одновременно рассеивается во всех направлениях, благодаря тому, что в большой совокупности кристаллитов имеется достаточно таких, которые находятся в отражающем положении.

Съемка на отражение. Образец запрессовывается в плоскую кювету, Дифракция рассматривается как процесс отражения от систем кристаллографических плоскостей, находящихся в отражающем положении. Схема эксперимента на отражение с фокусировкой по Брэггу-Брентано приведена на рис. 3.3.

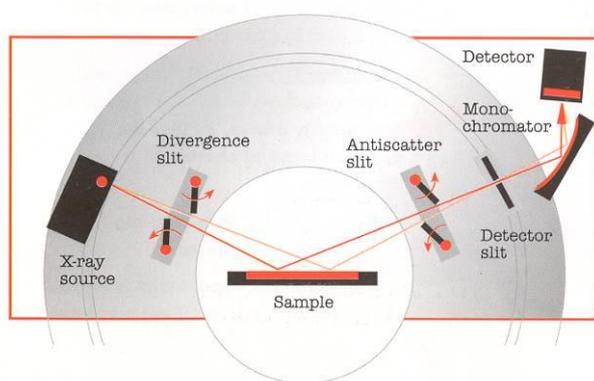


Рис. 3.3. Схема съемки на отражение (рисунок взят из проспекта компании BrukerAXS).

Серийные дифрактометры

Большая часть рентгеноструктурных исследований проводится с использованием излучения рентгеновских трубок, причем наиболее часто используют трубки с медным анодом. Это обусловлено рядом причин. Во-первых, трубки с медным анодом имеют самую высокую удельную мощность, по сравнению с трубками с другими анодами. Во-вторых, длина волны характеристического излучения меди оптимальна для большего количества рентгеноструктурных исследований - позволяет получить дифракционную картину в достаточно широком диапазоне межплоскостных расстояний, и в тоже время обеспечивает неплохое разрешение. К недостаткам характеристического излучения меди относится его низкая проникающая способность. Поэтому, для низкоэнергетического излучения рентгеновских трубок были разработаны методы съемки на отражение. Среди них лидирующее положение занимает схема съемки с фокусировкой по методу Брэгга-Брентано, обеспечивающая одновременно высокое разрешение и хорошую точность в определении положения дифракционных максимумов (при выполнении тщательной и довольно трудоемкой юстировки).

Такая схема фокусировки реализована на дифрактометрах ДРОН-УМ, URD-6, X'TRA, D8. Альтернативной схемой проведения эксперимента, получившей распространение в последнее время, является невокусирующая геометрия параллельного пучка. Параллельность падающего на образец излучения обеспечивается за счет использования специального параболического зеркала, устанавливаемого на первичном пучке. Такая схема эксперимента дает несколько меньшее разрешение по сравнению с фокусирующей геометрией, но позволяет избежать ошибок в определении положения дифракционных пиков, связанных с дефокусировкой плоскости образца. При высокотемпературных съемках выход плоскости образца из фокусирующего положения практически неизбежен вследствие термического расширения нагревателя, образца и/или вследствие протекающих в образце химических и фазовых превращений.

Наряду с более интенсивным, но дублетным CuK_α -излучением можно использовать недублетное CuK_β -излучение, что особенно может быть полезным при проведении анализа профилей дифракционных пиков, уширенных вследствие малых размеров частиц и/или нарушений кристаллической структуре. Для работы с CuK_β -

излучением, как правило, используют плоский монохроматор (например, изготовленный из пиролитического графита и установленный на отраженном пучке). На дифрактометре X'TRA (ТермоЭлектрон, Швейцария) используется энергодисперсионный детектор, и выбор длины волны излучения (CuK_α или CuK_β) осуществляется путем установления соответствующего диапазона регистрируемых энергий без переюстировки прибора. Такого же типа детектор может быть установлен и на дифрактометре D8 Bruker.

Возможности порошкового дифракционного эксперимента с использованием синхротронного излучения

Многие экспериментальные проблемы, возникающие при работе с рентгеновскими трубками, связанные с недостаточной интенсивностью пучка, его расходимостью, дублетностью (при использовании α -излучения), легко преодолимы при использовании синхротронного излучения. Широкий спектр синхротронного излучения позволяет выбрать более короткую длину волны излучения, имеющего большую проникающую способность. Низкая расходимость синхротронного излучения дает возможность использовать различные фокусирующие схемы и нефокусирующую геометрию.

Дифракционные исследования высокотемпературных превращений на воздухе и в вакууме

Высокотемпературная рентгенография – широко используемый метод исследования структурных превращений, протекающих в порошковых материалах при температурном воздействии. Существующие конструкции рентгеновских высокотемпературных камер достаточно разнообразны. Особенно широко распространены камеры австрийской компании Anton Paar, позволяющие проводить эксперименты в различных средах и в широком диапазоне температур. Осложняющим фактором при проведении высокотемпературных дифракционных экспериментов является температурное расширение образца и нагревателя. При традиционной фокусировке по Брэггу-Брентано для получения точного положения дифракционных пиков необходимо, чтобы образец находился строго в центре круга фокусирования. Однако в условиях температурного воздействия образец (вместе с

нагревателем) неизбежно отклоняется от исходного (подлежащего юстировке) положения. Кроме того, в процессе фазовых и химических превращений поверхность образца может деформироваться, что также приводит к дефокусировке пробы.

Для исключения явлений дефокусировки в современных дифрактометрах используется схема с так называемой геометрией параллельного пучка. Расходящийся первичный пучок попадает на специальное параболическое зеркало, после которого пучок становится параллельным. Такое зеркало одновременно выполняет функцию монохроматора, пропуская только определенную длину волны, $\text{CuK}\alpha$ (не разделяя, однако, $\text{CuK}\alpha_1$ и $\text{CuK}\alpha_2$).

Дифракционные картины, полученные с использованием параллельной геометрии, характеризуются несколько меньшим разрешением по сравнению с фокусирующей геометрией, однако положения пиков определяются с высокой точностью вне зависимости от смещения образца из центра гониометра.

Важнейшая область применения высокотемпературной рентгенографии – исследование обратимых фазовых переходов.

Исследования высокотемпературных превращений в контролируемой атмосфере

Поскольку наноматериалы являются неравновесными системами, то изучение условий их стабильности представляет собой важную задачу. Для одновременного изучения процессов кислородного обмена и структуры оксидных материалов в Институте металлургии УрО РАН создан экспериментальный комплекс на базе дифрактометра ДРОН-3, высокотемпературной приставки УВД-2000 и автоматического микропроцессорного регулятора парциального давления кислорода Zirconia-318 (совместная разработка Уральского государственного университета им. А.М.Горького и Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН). Данная разработка защищена патентом РФ.

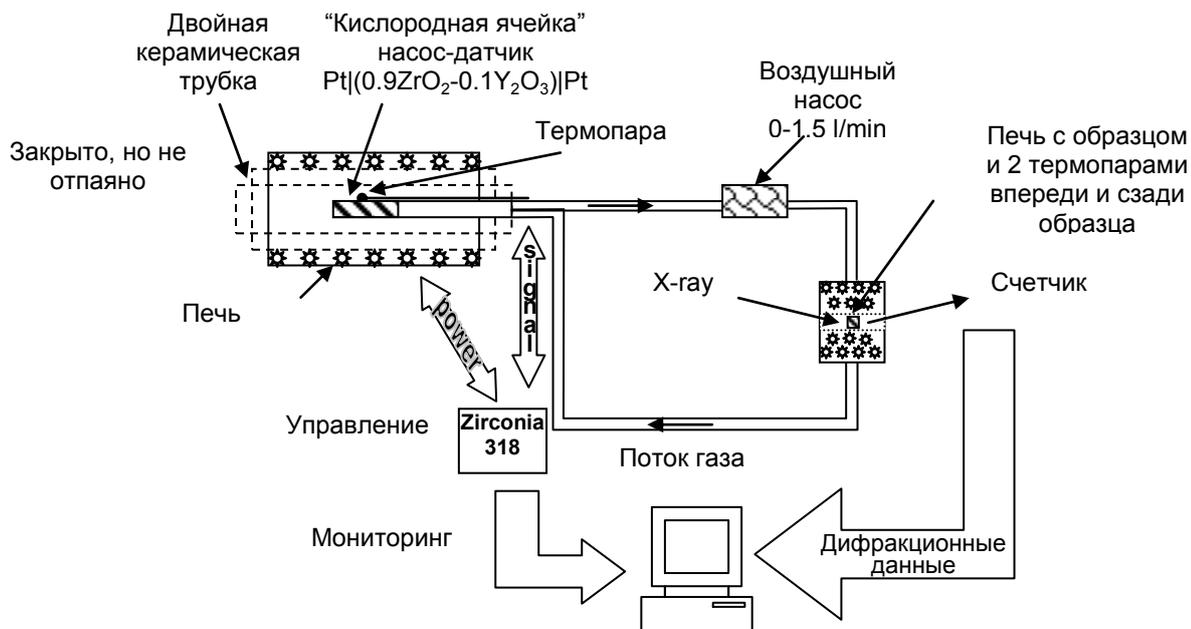


Рис. 3.4. Схема экспериментального комплекса с «кислородной ячейкой» на основе циркониевой керамики (разработка Уральского государственного университета им. А.М.Горького и Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН)

К высокотемпературной камере дифрактометра подключена циркуляционная электрохимическая система "насос-датчик", которая позволяет проводить рентгеноструктурные исследования в широком диапазоне температур (300-1500 К) и в условиях контролируемого парциального давления кислорода ($1 \cdot 10^{-22}$ атм) *in situ*. Схема эксперимента представлена на рис.3.4.

Система "кислородный насос- датчик" представляет собой электрохимическую ячейку на основе кислородпроводящей керамики " $0,9\text{ZrO}_2-0,1\text{Y}_2\text{O}_3$ " с автоматической системой контроля и регулирования P_{O_2} посредством контроля ЭДС. Такой комплекс позволяет отказаться от громоздкой системы создания вакуума в экспериментальном объеме и варьировать парциальное давление кислорода от 1 атм. до 10^{-18} атм. (реально достижимое значение с учетом объема высокотемпературной камеры). Ячейка работает в ограниченном температурном интервале, $500^\circ-900^\circ\text{C}$ (наиболее эффективно - в интервале $750^\circ-850^\circ\text{C}$), поэтому она смонтирована в отдельной печи с выводом наружу концов термопары и газо- и токоподводов. Газоподводы соединены с высокотемпературной камерой, установленной на дифрактометре. Система замкнута, при этом подача газа осуществляется через верхнюю крышку охлаждаемого кожуха камеры, а отвод - через ее основание.

ЛЕКЦИЯ 4

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ДИФРАКЦИИ ДЛЯ ИДЕАЛЬНОГО ПОРОШКА

Прежде, чем перейти к особенностям дифракции на нанокристаллах, напомним основные представления о дифракции на идеальном порошке.

Условие дифракции по Брэггу.

В 1914 г. Г. Вульф и У. Брэгг предложили наглядную трактовку дифракции рентгеновских лучей в кристалле – они рассмотрели дифракционный процесс как отражение от системы плоскостей (рис.4.1).

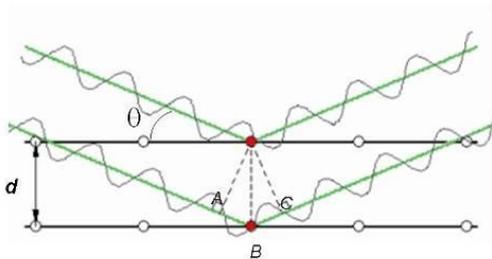


Рис.4.1. Иллюстрация формулы Вульфа-Брэггов: d – межплоскостное расстояние

В соответствии со схемой 4.1:

$$\begin{aligned} AB + BC &= n\lambda \\ AB = BC &= d \sin \theta \end{aligned} \quad 2d \sin \theta = n\lambda \text{ - уравнение Вульфа-Брэггов.} \quad (4.1)$$

Условие дифракции выполняется, если менять угол падения или длину волны или использовать поликристаллический образец.

Индексы Миллера

Обозначим буквами h , k , l число частей, на которые делятся ребра элементарной ячейки a , b , c и будем называть эти целые числа индексами серии плоскостей: $(1, 0, 0)$ $(0, 1, 0)$ $(0, 0, 1)$ $(1, 1, 0)$ $(2, 1, 0)$ и т.д. Соответственно, межплоскостные расстояния (величину нормали между двумя плоскостями) обозначим как d_{hkl} . Как рассчитать межплоскостное расстояние, зная периоды решетки? Это чисто геометрическая задача, которую можно решить для всех сингоний. Так для кристаллов ромбической сингонии ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) можно показать, что:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \text{квадратичная форма для ромбической сингонии.}$$

Вывод квадратичных форм для всех сингоний можно легко выполнить, используя понятие обратной решетки (см. ниже).

Мы установили связь d_{hkl} с параметрами решетки и знаем условие дифракции $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$.

Таким образом, благодаря уравнению Вульфа-Брэгга можно определить важные характеристики кристалла: зная угол, под которым зафиксировано отображение и зная длину волны, мы можем определить набор межплоскостных расстояний, характерных для данного кристалла (тем больший, чем больше экспериментальных отражений мы сможем зафиксировать). Если далее каким-либо образом приписать этим отражениям индексы h, k, l , то тем самым можно получить систему N уравнений (см. квадратичные формы) для нахождения 6-ти (в общем случае) параметров решетки: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. Не будем останавливаться на задаче индентирования рефлексов, эта задача решается (хотя бы комбинаторным путем).

Обратная решетка

Рассмотрим сначала величины

$$|a^*| = \frac{1}{d_{100}}; \quad |b^*| = \frac{1}{d_{010}}; \quad |c^*| = \frac{1}{d_{001}}, \quad (4.2)$$

и введем вектора

$$\vec{a}^* = \vec{N}_{100} \frac{1}{d_{100}}; \quad \vec{b}^* = \vec{N}_{010} \frac{1}{d_{010}}; \quad \vec{c}^* = \vec{N}_{001} \frac{1}{d_{001}} \quad (4.3)$$

Посмотрим, чем замечательны эти вектора. Сначала выразим $d_{100}, d_{010}, d_{001}$, через объем элементарной ячейки:

$$V = S_{bc}d_{100}; \quad V = S_{ca}d_{010}; \quad V = S_{ab}d_{001} \quad (4.4)$$

и, следовательно,

$$\vec{a}^* = \vec{N}_{100} \frac{S_{bc}}{V}; \quad \vec{b}^* = \vec{N}_{010} \frac{S_{ac}}{V}; \quad \vec{c}^* = \vec{N}_{001} \frac{S_{ab}}{V}; \quad (4.5)$$

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

$$\vec{a}^* = \frac{[\vec{b}\vec{c}]}{V}; \quad \vec{b}^* = \frac{[\vec{c}\vec{a}]}{V}; \quad \vec{c}^* = \frac{[\vec{a}\vec{b}]}{V}; \quad (4.6)$$

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

$$\vec{a}^* = \frac{[\vec{b}\vec{c}]}{(\vec{a}[\vec{b}\vec{c}])}; \quad \vec{b}^* = \frac{[\vec{c}\vec{a}]}{(\vec{b}[\vec{c}\vec{a}])}; \quad \vec{c}^* = \frac{[\vec{a}\vec{b}]}{(\vec{c}[\vec{a}\vec{b}])}; \quad (4.7)$$

Вектора вида (13) называются *векторами обратной решетки*.

Очевидно, что:

$$(\vec{a} \vec{a}^*) = 1; \quad (\vec{b} \vec{b}^*) = 1; \quad (\vec{c} \vec{c}^*) = 1 \quad (4.8)$$

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

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

$$(\vec{a} \vec{a}^*) = 2\pi; \quad (\vec{b} \vec{b}^*) = 2\pi; \quad (\vec{c} \vec{c}^*) = 2\pi \quad (4.9)$$

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

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (4.10)$$

где h, k, l – любые целые числа. Легко понять из (8, 9), 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 (4.8, 4.9).

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 (4.10):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + 2klb^*c^* \cos \alpha \quad (4.11)$$

Упрощая это выражения для других случаев, получим, например:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} \text{ - ромбическая сингония}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \beta^* \text{ - моноклидная сингония}$$

Индексы $h k l$ можно использовать для обозначения узлов обратной решетки.

Сфера Эвальда (сфера отражения)

Введем еще одно важное понятие – сфера отражения.

Вернемся снова к уравнению Вульфа-Брэгга $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ и перепишем его в следующем виде:

$$2 \sin \theta = \lambda \frac{n}{d_{hkl}}$$

Теперь мы уже знаем, что $\frac{n}{d_{hkl}}$ есть ни что иное, как модуль вектора обратной

решетки, перпендикулярного к плоскости hkl . Обозначим его как $\left| \vec{H}_{pqr} \right|$ (имея в виду

соотношения $p = nh, q = nk, r = nl$).

Введем на этот раз масштабный коэффициент λ для векторов обратной решетки и обозначим $\lambda \cdot \vec{H}_{pqr} = \vec{H}_{pqr}$.

Уравнение Вульфа-Брэгга примет вид

$$2 \sin \theta = \lambda H_{pqr}$$

Рассмотрим теперь геометрию отражения от этой системы плоскостей (рис. 4.2) :

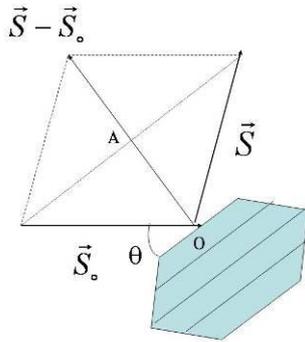


Рис. 4.2. Иллюстрация интерференционного уравнения.

$$\frac{AO}{S_0} = \sin \theta \Rightarrow AO = S_0 \sin \theta, \text{ т.к. } S_0 - \text{модуль единичного вектора}$$

$$|\vec{S} - \vec{S}_0| = 2 \sin \theta$$

Вектор ${}_{\lambda} \vec{H}_{pqr}$ совпадает с вектором $\vec{S} - \vec{S}_0$ и по величине и по направлению, т.е. получаем **интерференционное уравнение**:

$$\vec{S} - \vec{S}_0 = {}_{\lambda} \vec{H}_{pqr} \quad (4.12)$$

Оно содержит в себе как уравнение Вульфа-Брэгга, так и условия Лауэ.

Но в данном случае оно нужно нам, чтобы понять следующее. Запишем его как

$$\vec{S} = \vec{S}_0 + {}_{\lambda} \vec{H}_{pqr}$$

(векторная сумма падающего луча и вектора обратной решетки соответствующей системы плоскостей).

Отражение имеет место, если векторная сумма $\vec{S}_0 + {}_{\lambda} \vec{H}_{pqr}$ является вектором единичной длины ($|\vec{S}| = 1$ по определению).

Дифракция группой атомов, составляющих базис структуры.

Если в некотором направлении распространяется несколько независимых волн одной и той же периодичности, но различных по своим амплитудам E_j и начальным фазам δ_j , то в результате их интерференции возникает волна той же периодичности.

Амплитуда этой волны будет определяться как

$$E_{рез} = \sum_j E_j e^{i\delta_j}$$

Рассмотрим элементарную ячейку, содержащую несколько атомов (для простоты поместим начало координат в один из атомов 0).

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0, \vec{r}_j)$$

Пусть в данный момент в отражающем положении находится плоскость hkl (семейство плоскостей, которое, естественно, можно провести через любые атомы). Тогда амплитуда суммарной волны, рассеянной в направлении узла обратной решетки hkl :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\delta_j}$$

(N – число атомов в ячейке, f_j – амплитуда рассеяния j атомом).

Положение атома в ячейке определяется вектором $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$, где x_j, y_j, z_j – координаты атома в долях ячейки.

$\vec{S} - \vec{S}_0 = \vec{H}_{hkl}$ – узел обратной решетки согласно интерференционному уравнению (4.12), т.е.

$$\vec{S} - \vec{S}_0 = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\frac{2\pi}{\lambda}(\vec{S} - \vec{S}_0, \vec{r}_j)}$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (4.13)$$

N – число атомов в ячейке.

Величину F_{hkl} принято называть структурной амплитудой. Это важнейшая формула структурного анализа. Экспериментально измеряется интенсивность дифракционного отражения $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$, отсюда экспериментально измеряемой величиной является $|F_{hkl}|$.

Если бы мы имели $F_{hkl}^{эксн}$, то можно было бы составить систему уравнений типа (4.13) относительно искоемых x_j, y_j, z_j , с тем, чтобы число измеренных амплитуд было больше (лучше – много больше) числа искоемых параметров. Решение такой системы уравнений давало бы решение основной задачи структурного анализа – установление координат атомов. Но из эксперимента мы имеем $I_{hkl} \Rightarrow |F_{hkl}|$. Имея в виду, что F_{hkl} в общем случае является комплексным числом, которое можно представить

как $F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}}$, из дифракционного эксперимента остаются неизвестными *фазы* рассеянных электромагнитных волн φ_{hkl} .

Следует уточнить значение параметра f_j , который носит название атомного фактора рассеяния. Очевидно, что рассеивающая способность атома зависит от его атомного номера (числа электронов). Но следует также учесть, что атом в отношении длины волны не является материальной точкой, а имеет физические размеры. Вследствие этого, возникает разность фаз при рассеянии различными «участками» электронной оболочки под углами $\theta \neq 0$.

Кроме того, поскольку разность фаз $\sim \frac{1}{\lambda}$, то имеется и зависимость от длины волны (при фиксированном θ).

Более строгое рассмотрение показывает, что f_j следует рассматривать, как функцию $f_j\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ ($\frac{\sin \theta}{\lambda}$ - текущая координата в обратном пространстве)

Значения $f_j\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ для атомов (ионов) протабулированы и имеются в «Интернациональных таблицах».

Величины f_j измеряются в электронных единицах. В направлении распространения первичного луча волны, рассеиваемые всеми участками атома, совпадают по фазе и, следовательно, $E_{ам.} = zE_{эл.}$. При произвольном угле θ $E_a = f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)E_{эл.}$; при этом $f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = z$ при $\theta=0$, $f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) < z$ при $\theta > 0$.

Таким образом, f_j – это величина, показывающая во сколько раз амплитуда рассеяния атомом в данном направлении и при данной длине волны больше, чем амплитуда рассеяния электроном в том же направлении.

Температурный фактор.

До сих пор мы рассматривали модель кристаллической структуры с неподвижными атомами. Необходимо учесть тепловые колебания атомов, с учетом которых структурную амплитуду можно записать как:

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

где $\tau_j = e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2}$, B_j – фактор Дебая-Валлера.

В случае кубического кристалла B_j -const; в общем случае – нужно рассматривать тензор, зависящий от симметрии.

Фактор Дебая-Валлера характеризует среднюю амплитуду колебаний атомов в кристалле. При расчете F_{hkl} следует учитывать температурную поправку. Тепловые параметры входят в структурную модель наряду с координатами атомов и определяются по той же схеме. Однако, во многих случаях температурные поправки относительно малы, в силу чего не всегда удается определить факторы Дебая-Валлера из рентгеноструктурного анализа с необходимой точностью. Точное определение B_j может представлять отдельную задачу, которую можно решать с использованием *низкотемпературного* дифракционного эксперимента. Сопоставление дифракционных данных, полученных при пониженной температуре (минимальные тепловые колебания) и при нормальной или повышенной температуре, позволяет оценить изменения в дифракционных картинах, связанные именно с тепловыми колебаниями.

Фактор LPG.

Необходимо определить коэффициенты пропорциональности, связывающие экспериментальные интенсивности дифракционных пиков с квадратом структурного фактора:

$$I_{hkl} = M \cdot LPGF_{hkl}^2$$

M – константа, зависящая от интенсивности первичного пучка, L – фактор интегральности (определяет переход от максимальной интенсивности к интегральной). P - поляризационный фактор. Факторы L и P являются функциями угла отражения. $L=f(\theta)$, $P=f(\theta)$. Конкретный вид этих функций определяется условиями эксперимента. Например, для метода порошка (при схеме эксперимента на отражение):

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

ЛЕКЦИЯ 5

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И УТОЧНЕНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

Основные алгоритмы уточнения кристаллических структур по порошковым дифракционным данным

1. Уточнение структур по $|F_{hkl}|$.
2. Уточнение структур по интегральным интенсивностям дифракционных пиков.
3. Уточнение по полному профилю дифракционных картин. Метод Ритвельда.
4. Двухшаговая процедура уточнения.

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

$$D = \max_j w_j \left| I_j^e - K \sum_i I_i^c \right|, \quad (5.1)$$

$$R = \frac{\sum_j w_j \left| I_j^e - K \sum_i I_i^c \right|}{\sum_j I_j^e}, \quad (5.2)$$

$$F = \sum_j w_j (I_j^e - K \sum_i I_i^c)^2, \quad (5.3)$$

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 (5.1 – 5.3) 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). В качестве метода оптимизации модели обычно используют метод наименьших квадратов.

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.

Полнопрофильный анализ Ритвельда и его модификации

Одним из наиболее популярных методов уточнения кристаллических структур по порошковым дифракционным данным является метод Ритвельда. Алгоритм Ритвельда предполагает теоретически расчет полного профиля рентгеновской дифракционной картины и его сопоставление с экспериментальной рентгенограммой (с последующим уточнением модели). Этот метод, не требующий хорошего разрешения дифракционных пиков (что и невыполнимо для нанокристаллов), был первоначально развит Ритвельдом для нейтронографии и состоит в подгонке наблюдаемых интенсивностей y_j всей дифракционной картины с помощью уточняемых структурных и профильных параметров.

Теоретическое значение интенсивности y_i^T в каждой точке рентгенограммы вычисляется как сумма вкладов всех пиков в данную точку плюс величина фона:

$$y_i = \sum_{j=1}^N I_j \Omega_{ij} + y_i^b,$$

где y_i - полная интенсивность в i точке профиля, y_i^b - интенсивность фона, I_j, Ω_{ij} - соответственно, интенсивность и форма j -го дифракционного пика, N - число пиков.

Для построения теоретической рентгенограммы вначале рассчитывается штрих-диаграмма, т.е. вычисляются положения дифракционных максимумов $2\theta_j$ и их интенсивности, исходя из заданной модели структуры (параметров решетки, симметрии, координат атомов, тепловых параметров). Затем дифракционные максимумы —~~размываются~~ «размываются» функцией Ω_{ij} , определяющей форму профилей пиков.

Некоторые возможные функции для описания формы дифракционного пика приведены здесь:

Функция Гаусса:
$$G(2\Theta) = A \exp(-(2\Theta - 2\Theta_0)^2 / H^2)$$

Функция Коши-Лоренца:
$$C(2\Theta) = A / (1 + (2\Theta - 2\Theta_0)^2 / H^2)^{-1}$$

Функция Пирсона (Pearson VII):

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

Очень часто используется функция Войта, представляющая собой свертку функций Гаусса и Коши-Лоренца (как вариант, удобный для численных расчетов, - псевдо-Войт функция, являющаяся линейной комбинацией функций Гаусса и Коши-Лоренца, с варьируемым коэффициентом «смешивания» этих двух функций).

Критерием близости теоретической рентгенограммы к экспериментальной служат факторы недостоверности модели, рассчитываемые по всем точкам рентгенограммы (R_p) и по интегральным интенсивностям пиков (R_I):

$$R_p = \frac{\sum_i w_i |y_i^\vartheta - ky_i^T - y_i^{\text{фон}}|}{\sum_i w_i y_i^\vartheta}$$

$$R_I = \frac{\sum_j w_j |I_j^\vartheta - k \sum_l I_l^T|}{\sum_j w_j I_j^\vartheta}$$

Уточнение модели ведется итерационно, обычно – методом наименьших квадратов. Минимизируемая функция имеет вид

$$\hat{O} = \sum_i^M w_i \left[(y_i - b_i) - \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k \Omega_{ik} \right]^2, \quad (5.4)$$

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

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 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:

$$H_k^2 = Utg^2\theta_k + Vtg\theta_k + W, \quad (5.5)$$

где U, V, W - уточняемые параметры.

Пример такой зависимости, построенной по экспериментальным значениям полуширин дифракционных пиков эталонного образца корунда, приведен на рис. 1.

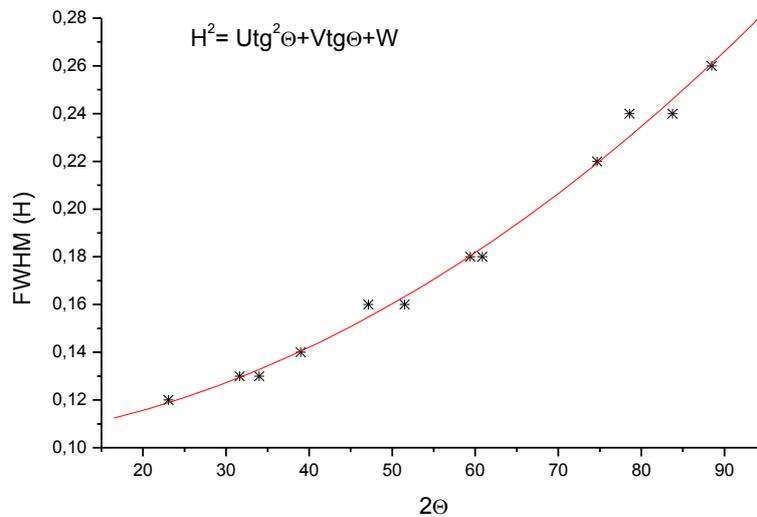


Рис. 5.1. Зависимость функции полуширины для эталонного образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, снятого с использованием CuK_β -излучения (дифрактометр HZG-4).

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, псевдо-Войт функция или функция Пирсона типа VII. 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. Основная гипотеза состоит в том, что компонента Коши профиля полностью свойственна эффекту размера кристаллитов, в то время как компонента Гаусса связана с микродеформациями. Модифицированные алгоритмы основаны на использовании псевдо-Войт функции – линейной комбинации функций Лоренца и

Гаусса, которая является простым приближением к функции Войта, удобным с программной точки зрения.

В некоторых работах в методе полнопрофильного анализа Ритвельда используется Фурье анализ профилей линий для разделения эффектов размера частиц и микродеформаций. Чтобы рассчитать коэффициенты Фурье, было предложено использовать следующий закон изменения микродеформаций в зависимости от количества ячеек n :

$$\langle Z_n^2 \rangle = |n|^K \langle Z_1^2 \rangle.$$

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

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 или другие подобные модели.

Во всех модифицированных алгоритмах метода Ритвельда, пытающихся учесть факторы, влияющие на анизотропное уширение дифракционных пиков, 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 вышеперечисленных алгоритмах. 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, а также структурных типов корунда и шпинели. Некоторые другие структурные типы также анализировались в литературе, однако, очевидно, что такой подход не может быть использован для построения вычислительного алгоритма *в общем виде*.

Скарди и Леони (*Scardi P., Leoni M., Dong Y.H. Commission on powder diffraction. Newsletter. 2000.-V.24.-P.23-24*) 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.

Предлагаемая стратегия уточнения в методе Ритвельда

Поскольку задача уточнения модели путем варьирования параметров и подгонки под экспериментальные данные относится к классу некорректно поставленных задач (прежде всего, вследствие ограниченной выборки экспериментальных данных и наличия систематических и случайных ошибок), существует опасность в ходе уточнения попасть в локальный минимум целевой функции, не соответствующий истинному решению. Нет возможности избежать этого в общем случае, однако можно рекомендовать некоторую последовательность действий, которая, если не гарантирует полный успех, то, во всяком случае, облегчает решение задачи. Главным недостатком метода Ритвельда является наличие значительного числа формальных параметров для описания профиля пиков. Уточнение таких параметров совместно с искомыми структурными параметрами (координатами атомов и т.д.) нецелесообразно. До начала уточнения желательно оценить профильные параметры, используя отдельные процедуры. В частности, могут быть рассчитаны параметры функции полуширины U, V, W на основе анализа экспериментальной зависимости уширения пиков. Можно оценить также параметры формы пика (для функций Пирсона или Войта), аппроксимируя отдельные неперекрывающиеся пики. Кроме того, необходимо по возможности уточнить параметры решетки, используя положения максимумов пиков, а не в ходе подгонки

полного профиля. Опыт показывает, что параметры решетки при уточнении по полному профилю имеют существенно большую погрешность, чем при уточнении отдельной процедурой с использованием только положений максимумов.

Рекомендуемая последовательность действий в методе Ритвельда состоит в следующем:

1. Уточнение параметров решетки по положению дифракционных максимумов.
2. Оценка профильных параметров. Выбор функции формы. Построение функций полуширины, фона.
3. Итерационное уточнение координат атомов, по группам, начиная с тяжелых.
4. Уточнение профильных параметров.
5. Уточнение координат атомов.
6. Уточнение заселенности позиций.
7. Уточнение тепловых параметров.

ЛЕКЦИЯ 6

РАССЕЯНИЕ НА КРИСТАЛЛЕ КОНЕЧНЫХ РАЗМЕРОВ И НА АНСАМБЛЕ ОДИНАКОВЫХ ЧАСТИЦ, ХАОТИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ В ПРОСТРАНСТВЕ

Рассеяние рентгеновских лучей на кристалле конечных размеров

Рассмотрим рассеяние рентгеновских лучей на кристалле конечных размеров, состоящем из одинаковых рассеивающих атомов. Каждый атом решетки становится центром рассеянных сферических волн. Рассчитаем результирующую амплитуду вторичных волн в некоторой точке, находящейся вне кристалла, на расстоянии значительно большем, чем линейные размеры последнего. Введем некоторые упрощающие предположения:

1. Первичный пучок распространяется в кристалле со скоростью света. Это значит, что мы пренебрегаем взаимодействием между падающим пучком волн

и рассеянными волнами. Т.е. мы считаем, что показатель преломления кристалла для рентгеновских лучей равен единице.

2. Практически отсутствует многократное рассеяние, т.е. рассеянные вторичные волны проходят сквозь кристалл без вторичного рассеяния на других узлах решетки
3. Практически отсутствует поглощение как падающего, так и рассеянного излучений.

Второе и третье условия будут выполняться в случае малых кристаллов.

Пусть частица представляет собой параллелепипед, построенный путем трансляции элементарной ячейкой с векторами трансляции \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} , и имеющий вдоль соответствующих направлений N_1 , N_2 и N_3 узлов.

Разность фаз между вторичными волнами, рассеянными на любых двух узлах кристаллической решетки

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{r}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{S}\mathbf{r}, \quad (6.1)$$

где λ -длина волны применяемого излучения, $\mathbf{S}=\mathbf{s}-\mathbf{s}_0$, \mathbf{r} – вектор, соединяющий два узла.

Обозначим через Φ_0 амплитуду рассеянной волны на единичном расстоянии в направлении \mathbf{s} . Тогда волна в точке на расстоянии R от начала координат определяется выражением,

$$Y = \sum_{\mathbf{r}_j} \frac{\Phi_0}{R} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{S}, \mathbf{r}_j)} \quad (6.2)$$

Так как все узлы кристаллической решетки занимают определенные положения, то $\mathbf{r}_j = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, где m, n, p –целые числа от нуля до соответственно N_1-1, N_2-1, N_3-1 .

Если подставить \mathbf{r}_j в формулу (3), то получится

$$Y = \frac{\Phi_0}{R} \sum_{m=0}^{N_1-1} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}m(\mathbf{S}, \mathbf{a})} \sum_{n=0}^{N_2-1} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}n(\mathbf{S}, \mathbf{b})} \sum_{p=0}^{N_3-1} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}p(\mathbf{S}, \mathbf{c})} \quad (6.3)$$

Каждый из трех множителей представляет собой геометрическую прогрессию. Сумма первой из этих прогрессий равна

$$\sum_{m=0}^{N_1-1} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}m(\mathbf{S}, \mathbf{a})} = \frac{1 - e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} N_1(\mathbf{S}, \mathbf{a})}}{1 - e^{-\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{S}, \mathbf{a})}} \quad (6.4)$$

Чтобы вычислить интенсивность рассеянного излучения в точке наблюдения необходимо Y умножить на комплексно сопряженную величину. Если каждый из трех множителей в (4) умножить на комплексно сопряженную величину, то получится

$$\left| \sum_{m=0}^{N_1-1} \right|^2 = \frac{1 - \cos \left[\frac{2\pi}{\lambda} N_1(\mathbf{S}, \mathbf{a}) \right]}{1 - \cos \left[\frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{a}) \right]} = \frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1}, \quad (6.5)$$

где $\Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{a})$.

Поступая таким же образом с каждым из сомножителей в (4), получим окончательное выражение для интенсивности в точке Q

$$I = |Y|^2 = YY^* = \frac{\Phi_0^2}{R^2} \frac{\sin^2 N_1 \Psi_1}{\sin^2 \Psi_1} \frac{\sin^2 N_2 \Psi_2}{\sin^2 \Psi_2} \frac{\sin^2 N_3 \Psi_3}{\sin^2 \Psi_3} \quad (6.6)$$

где $\Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{a})$, $\Psi_2 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{b})$, $\Psi_3 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{c})$.

Выразим вектор \mathbf{S} через векторы обратной решетки.

$$\frac{\mathbf{S}}{\lambda} = \mathbf{r}^*(hkl) = \xi \mathbf{a}^* + \eta \mathbf{b}^* + \zeta \mathbf{c}^*, \quad (6.7)$$

где ξ, η, ζ - текущие координаты, выраженные в долях a^*, b^*, c^* . Величина Ψ_1 из уравнения (7) определяется тогда равенством

$$\Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda} \mathbf{S} \mathbf{a} = \pi \mathbf{a} (\xi \mathbf{a}^* + \eta \mathbf{b}^* + \zeta \mathbf{c}^*) = \pi \xi$$

Аналогично, $\Psi_2 = \pi \eta$ и $\Psi_3 = \pi \zeta$. Тогда уравнение (6.6) принимает вид

$$I = \frac{\Phi_0^2}{R^2} \frac{\sin^2(\pi N_1 \xi)}{\sin^2(\pi \xi)} \frac{\sin^2(\pi N_2 \eta)}{\sin^2(\pi \eta)} \frac{\sin^2(\pi N_3 \zeta)}{\sin^2(\pi \zeta)} = \frac{\Phi_0^2}{R^2} I_0(\xi, \eta, \zeta) \quad (6.8)$$

Лауэ назвал функцию I_0 интерференционной функцией. Она представляет собой периодическое распределение в обратном пространстве. Главный максимум функции $I_0 = N_1^2 N_2^2 N_3^2$ возникает во всех узлах обратной решетки, т.е. если $\xi = h, \eta = k, \zeta = l$, где h, k, l - целые числа

Эти условия эквивалентны утверждению, что \mathbf{S}/λ является вектором, идущим от начала координат к узлу hkl обратной решетки; как мы видели

выше. Заметная дифракция имеет место не только, когда конец вектора \mathbf{S}/λ точно попадает на узел hkl , но и когда он лежит внутри малой области вокруг этого узла в пределах $h \pm 1/N_1, k \pm 1/N_2, l \pm 1/N_3$. Следовательно, при рассмотрении дифракции на конечном кристалле необходимо заменить каждый узел обратной решетки небольшим объемом, в данном случае, параллелепипедом с ребрами $2\mathbf{a}^*/N_1, 2\mathbf{b}^*/N_2, 2\mathbf{c}^*/N_3$. Если сфера Эвальда проходит через этот объем, то имеется рассеянный пучок, интенсивность которого падает до нуля для направления, соответствующего пересечению сферы отражения с границами параллелепипеда, и возрастает по мере приближения сферы Эвальда к центру параллелепипеда.

Рассеяние на ансамбле одинаковых частиц с произвольной структурой, хаотически ориентированных в пространстве

Рассмотрим рассеяние на ансамбле N одинаковых частиц, хаотически ориентированных в пространстве. Пусть структура частиц будет произвольная, необязательно кристаллическая. Рассчитаем интенсивность рассеяния на таком ансамбле частиц. Сначала рассчитаем интенсивность рассеяния на одной частице с произвольной структурой.

Амплитуда рассеяния на M атомах, из которых состоит частица опре

$$A_1 = \sum_j^M A_{aj} e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j)} = \sum_j^M A_e f_j(\theta) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j)}, \quad (6.9)$$

где суммирование ведется по атомам j , заданных вектором \mathbf{r}_j , f_j – атомный фактор рассеяния j -ого атома, A_e – амплитуда рассеяния на электроне.

Тогда интенсивность рассеяния на одной частице

$$I_1(\mathbf{S}) = A_1 A_1^* = A_e A_e^* \sum_j^M \sum_k^M f_j f_k e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)}, \quad (6.10)$$

Введем

$$I' = I_1 / I_e \quad (6.11)$$

Тогда

$$I'(\mathbf{S}) = \sum_j^M \sum_k^M f_j f_k e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{s}, \mathbf{r}_{jk})}, \quad (6.12)$$

где $\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$.

Выражение (4) можно разбить на две суммы (если атомы разные, то $f_j \neq f_k$)

$$I'(\mathbf{S}) = \sum_j^M f_j^2 + \sum_{j \neq k}^M \sum_{k \neq j}^M f_j f_k e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\mathbf{S}, \mathbf{r}_{jk})}, \quad (6.13)$$

Так как $\mathbf{S}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) = -\mathbf{S}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)$, а функция $\sin(x)$ является симметричной, т.е.

$\sin(x) = -\sin(-x)$, и $\frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2} = \cos(x)$, то

$$I'(\mathbf{S}) = \sum_j^M f_j^2 + 2 \sum_{j > k}^M \sum_{k > j}^M f_j f_k^* \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{S} \mathbf{r}_{jk}\right) \quad (6.14)$$

Интенсивность рассеяния на N частицах

$$I_N = N \langle I' \rangle, \quad (6.15)$$

где интенсивность рассеяния на одной частице необходимо усреднить по всевозможным ориентациям частиц в пространстве.

Известно, что $S = 2 \sin \theta$. Тогда

$$\mathbf{S} \mathbf{r}_{jk} = S r_{jk} \cos \alpha = 2 \sin \theta r_{jk} \cos \alpha, \quad (6.16)$$

где α – угол между векторами \mathbf{S} и \mathbf{r}_{jk} . Необходимо провести усреднение интенсивности I' по всевозможным положениям вектора \mathbf{r}_{jk} относительно \mathbf{S} , т.е по углу α .

$$\begin{aligned} \left\langle \cos \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{S} \mathbf{r}_{jk} \right\rangle &= \int_0^\pi \cos \frac{2\pi}{\lambda} (2 \sin \theta r_{jk} \cos \alpha) \frac{2\pi r_{jk} \sin \alpha r_{jk} d\alpha}{4\pi r_{jk}^2} \\ &= \frac{1}{2} \int \cos \left(\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} r_{jk} \cos \alpha \right) \sin \alpha d\alpha \end{aligned} \quad (6.17)$$

Обозначим

$$\mu = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} r_{jk} \quad (6.18)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \left\langle \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{S} \mathbf{r}_{jk} \right) \right\rangle &= -\frac{1}{2} \int_0^\pi \cos(\mu r_{jk} \cos \alpha) \frac{d(\mu r_{jk} \cos \alpha)}{\mu r_{jk}} = \\ &= -\frac{1}{2\mu r_{jk}} \sin(\mu r_{jk} \cos \alpha) \Big|_0^\pi = -\frac{1}{2\mu r_{jk}} (\sin(-\mu r_{jk}) - \sin(\mu r_{jk})) \end{aligned} \quad (6.19)$$

Т.е

$$\left\langle \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{S} \mathbf{r}_{jk}\right) \right\rangle = \frac{\sin \mu r_{jk}}{\mu r_{jk}} \quad (6.20)$$

Окончательно для всего объекта

$$I(S) = N \langle I'(S) \rangle = N \left[\sum_j f_j^2 + 2 \sum_{j>k} \sum_k f_j f_k \frac{\sin \mu r_{jk}}{\mu r_{jk}} \right] \quad (6.21)$$

Полученная формула (6.21) называется формулой Дебая. Первое слагаемое – сумма по всем атомам в частице (лауэвский фон, т.е. часть когерентной интенсивности, которую бы дало абсолютно беспорядочное скопление атомов). Второе слагаемое – сумма по каждой паре атомов в частице (берется один раз).

Формула является общей для расчета интенсивности рассеяния рентгеновских лучей на совокупности идентичных объектов со случайной ориентацией. Т.е. кроме твердых частиц, необязательно кристаллических, с равновероятной ориентацией в пространстве (идеальный порошок в обычном смысле) она подходит для расчетов интенсивности рассеяния для любого идеального порошка в общем смысле, что также включает многоатомные молекулы в газе или частицы в коллоидном растворе.

Уравнение (5) является достаточным для расчета полного профиля дифракционной картины, если можно пренебречь эффектами межчастичной дифракции. Если же система (ансамбль наночастиц) имеет тенденцию к упорядочиванию и образует некоторую квазипериодическую структуру, например, близкую к плотнейшей упаковке шаров, то могут возникать дополнительные дифракционные особенности. Проблема расчета дифракционных эффектов, связанных с рассеянием на упаковках наночастиц, выходит за рамки данного обзора, но некоторые подходы к решению этой задачи можно найти, например, в [3].

Метод расчета полного профиля дифракционных картин, базирующийся на формуле (5), в литературе называют по-разному: Debye functions (DF), Debye scattering function (DSF), Debye scattering equation (DSE) или Debye function analysis (DFA). Последнее название встречается наиболее часто, мы также будем использовать в настоящем обзоре аббревиатуру DFA.

Формула Дебая очень проста и элегантна, но вычислительные затраты пропорциональны числу атомов в квадрате (число межатомных расстояний равно $N(N-1)/2 \sim N^2$), т.е. линейному размеру частиц в шестой степени.

Основная идея метода DFA заключается в создании модели и расчете дифракционных картин для ряда частиц, имеющих различные размеры и форму. Затем на основе экспериментальных данных ищется лучшая модель в виде линейной комбинации базисных функций, с учетом весовых коэффициентов, зависящих от относительного содержания различных типов частиц и распределения частиц по размерам. Важно подчеркнуть, что DFA дает наилучшую аппроксимацию для распределения межатомных расстояний в образце в выбранном базисе, при этом однозначность полученного решения не гарантируется. Соответствие рассчитанных дифракционных картин экспериментальным рентгенограммам является необходимым, но не достаточным условием правильности модели (как, впрочем, и во всех других методах рентгеноструктурного анализа, включая монокристалльный).

Укажем на очевидную связь метода DFA с известным методом расчета функции радиального распределения атомов (РРА).

Запишем выражение (6.21) в интегральной форме, перейдя от рассеяния дискретными центрами с рассеивающими способностями f_j к рассеянию на электронах, распределенных в пространстве с некоторой плотностью и принимая во внимание, что $f = \int \rho(\mathbf{r}) e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(\mathbf{S}\mathbf{r})} dv$. Тогда:

$$I_a(S) = \frac{I(S)}{Nf^2} = 1 - 4\pi \int_0^{\infty} (\rho_0 - \rho(r)) r^2 \frac{\sin \mu r}{\mu r} dr, \quad (6.22)$$

где ρ_0 – среднее число электронов в единице объема, $\rho(r)$ – радиальное распределение электронной плотности, $I_a(S)$ – нормированная интенсивность рассеяния в области углов $2\theta \sim 3 - 160^\circ$, исправленная на фон, поляризацию, поглощение и комптоновское рассеяние.

где интегрирование ведется по объему атома.

Обратное Фурье-преобразование выражения (6.22) позволяет непосредственно рассчитать функцию радиального распределения электронов $\rho(r)$:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} (I_a(S) - 1) \mu \sin(\mu r) d\mu \quad (6.23)$$

На использовании уравнения (6.23) построен алгоритм метода радиального распределения атомов (РРА) или, по-другому, метод парных функций PDF (Pair Distribution Function), который является основным методом исследования аморфных веществ и в течение многих лет успешно используется также для исследования ультрадисперсных (нанокристаллических) объектов. Чтобы перейти от радиального распределения электронов к радиальному распределению атомов необходимо знать какие атомы дают вклад в каждый пик и сделать соответствующие поправки на рассеивающие способности разных атомов. Таким образом, метод радиального распределения атомов позволяет прямо рассчитать функцию распределения межатомных расстояний, исходя из экспериментальной дифракционной картины рассеяния рентгеновских лучей.

Обычно эксперимент проводят, используя короткие длины волн, чаще всего, MoK_α ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$) или синхротронное излучение в соответствующем диапазоне.

На рис.6.1 приведен типичный вид функции распределения электронной плотности

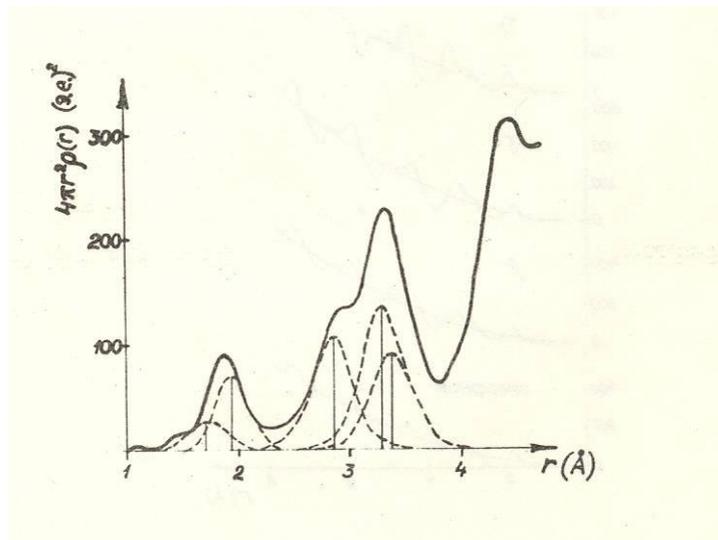


Рис. 6.1. Кривая распределения электронной плотности для нанокристаллической γ -формы оксида алюминия

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 атомов 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 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. 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).

ЛЕКЦИЯ 7

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙЯНИЕ

Рассмотрим рассеяние в нулевом узле обратной решетки, т.е. в узле 000. На порошковой рентгенограмме этому узлу соответствует пик, расположенный при $2\theta = 0$. Расширение нулевого узла обратной решетки и вызванное этим рассеяние под малыми углами получило название малоуглового рассеяния.

Нулевой узел, в отличие от остальных узлов, не несет никакой информации о расположении атомов в исследуемом объекте, но обладает некоторыми преимуществами по сравнению с остальными узлами.

1. Ширина нулевого узла обратной решетки определяется только размерным эффектом, т.к. микроискажения (вариации межплоскостных расстояний) не вносят свой вклад в уширение пика. Действительно, уширение пика, обусловленное эффектом микроискажений, тангенциально зависит от угла отражения θ . Поэтому при $\theta = 0$ уширения пика вследствие микроискажений не происходит.

2. В нулевом узле обратной решетки всегда присутствует интерференционный максимум, независимо от структуры исследуемого объекта. Это происходит

вследствие того, что разность хода для волн, рассеянных любыми двумя атомами, равна нулю при $\theta = 0$. Т.е. интерференционный максимум в нулевом узле также будет наблюдаться и для аморфных объектов.

Таким образом, исследуя нулевой узел можно определять размеры нанообъектов с любой структурой.

Лекция читается приглашенным специалистом.

ЛЕКЦИЯ 8

РАССЕЯНИЕ НА ОДНОМЕРНО РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ КОНЕЧНЫХ РАЗМЕРОВ

Теория рентгеновской дифракции для случая слоистых одномерно разупорядоченных структур детально изложена в монографиях [1,2]. Слоистые кристаллы можно рассматривать как совокупность двумерно упорядоченных слоев, 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 \mathbf{c}^* обратного пространства и проходящих через узлы обратной решетки hk . Точка на таком стержне задается целочисленными координатами h и k и непрерывной переменной l .

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

$$A(\mathbf{s}) = \sum_{m=1}^N \Phi_m(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_m), \quad (8.1)$$

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:

$$i(\mathbf{s}) = \frac{\Omega}{N\sigma} A(\mathbf{s}) A^*(\mathbf{s}) \quad (8.2)$$

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

Первое слагаемое в выражении (2) 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 -ого соседнего слоя от любого слоя, выбранного за начальный. Таким образом, выражение (2) можно переписать в виде:

$$i(\mathbf{s}) = \frac{\Omega}{N\sigma} \left\{ \sum_{m=1}^N |\Phi_m(\mathbf{s})|^2 + 2 \operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^{N-1} \sum_{m=1}^{N-n} \Phi_m(\mathbf{s}) \Phi_{m+n}^*(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_n) \right] \right\}, \quad (8.3)$$

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

Выражение (8.3) 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

$$\langle |\Phi(\mathbf{s})|^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N |\Phi_m(\mathbf{s})|^2 \quad \text{и} \quad (8.4a)$$

$$\langle \Phi(\mathbf{s}) \Phi_n^*(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_n) \rangle = \frac{1}{N-n} \sum_{m=1}^{N-n} \Phi_m(\mathbf{s}) \Phi_{m+n}^*(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_n), \quad (8.4b)$$

то выражение (2.3) преобразуется к виду:

$$i(\mathbf{s}) = \frac{\Omega}{\sigma} \left\{ \langle |\Phi(\mathbf{s})|^2 \rangle + 2 \operatorname{Re} \left[\sum_{n=1}^{N-1} \frac{N-n}{N} \langle \Phi(\mathbf{s}) \Phi_n^*(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \mathbf{r}_n) \rangle \right] \right\}. \quad (8.5)$$

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

а) 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

$$\Phi(\mathbf{s}) = F_{hk}(l)/\Omega, \quad (8.6a)$$

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

$$\Phi(\mathbf{s}) = F_{hk}(l)D(\varepsilon_h, \varepsilon_k)/\Omega, \quad (8.6b)$$

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 (8.5) 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. Это число называется фактором ближнего порядка в чередовании слоев вдоль нормали к плоскости (001) и обозначается буквой S .

Упаковки слоев с фактором $S = 0$ соответствуют полному беспорядку в чередовании слоев, т.е. последовательность слоев различных типов совершенно случайна и появление определенного типа слоя в любой точке упаковки не зависит от типа его предшественника. Набор вероятностных коэффициентов для таких систем представляет собой только вероятности появления (или относительное содержание) каждого типа слоя W_i . Если в упаковке R типов слоев, то $\sum_{i=1}^R W_i = 1$.

С увеличением параметра S увеличивается степень порядка в чередовании слоев. При значении $S = 1$ появление определенного типа слоя в любой точке упаковки зависит от типа предыдущего слоя. Набор вероятностных коэффициентов для таких упаковок включает, кроме относительного содержания каждого типа слоя W_i , условные вероятности P_{ij} , характеризующие вероятность того, что слой типа j следует за слоем типа i в произвольном, но заранее выбранном направлении вдоль нормали к слоям. Причем $\sum_{j=1}^R P_{ij} = 1$ для всех $i = 1, \dots, R$. Коэффициенты W_i и P_{ij}

связаны между собой соотношениями типа $\sum_{i=1}^R W_i P_{ij} = W_j$ для всех $j = 1, \dots, R$.

Вероятности нахождения различных последовательностей, содержащих два, три и более слоев, определяются следующим образом: $W_{ij} = W_i P_{ij}$, $W_{ijk} = W_i P_{ij} P_{jk}$ и т.д. для всех $i, j, k = 1, \dots, R$. Упаковки слоев с фактором $S = 0$ являются частным случаем упаковок с $S = 1$, для которых $P_{ij} = W_j$.

При значении $S = 2$ вероятность найти в любой точке упаковки слой определенного типа зависит от того, каковы были два предыдущих слоя. Для описания таких упаковок, кроме коэффициентов W_i, P_{ij} , необходимо задать коэффициенты P_{ijk} , определяющие вероятность встретить в заданном направлении вдоль нормали к слоям после пары слоев ij слой типа k . Очевидно, что $\sum_{k=1}^R P_{ijk} = 1$

для всех $i, j = 1, \dots, R$. Кроме того, для коэффициентов, определяющих чередование слоев при $S = 2$, справедливы следующие соотношения $\sum_{i=1}^R W_i P_{ijk} = W_{jk}$ для всех

$j, k = 1, \dots, R$. Вероятности нахождения пар смежных слоев определяются таким же образом, что и в случае $S = 1$. Для последовательностей, содержащих больше двух слоев, вероятности находятся следующим образом: $W_{ijk} = W_{ij} P_{ijk}$, $W_{ijkl} = W_{ij} P_{ijk} P_{jkl}$ для всех $i, j, k, l = 1, \dots, R$.

С другой стороны, способ наложения слоев в произвольной паре смежных слоев кристалла может зависеть от способа наложения слоев в предшествующих ей парах. Обозначим через G число предшествующих пар смежных слоев, взаимное расположение которых оказывает влияние на способ расположения слоев в конечной паре. Это число называется фактором ближнего порядка в наложении слоев в базисной плоскости.

Упаковки слоев с $G = 0$ соответствуют полному беспорядку в способах наложения слоев друг на друга. Можно провести аналогию со случаем $S = 0$, только вместо количества различных типов слоев вводится количество различных способов наложения слоя типа j на слой типа i и вместо вероятностей обнаружить каждый тип слоя вводятся вероятности обнаружения каждого способа наложения в любой паре слоев. Если в паре смежных слоев ij существует M_{ij} способов наложения, то

$$\sum_{m=1}^{M_{ij}} W_m^{ij} = 1 \text{ для всех } i, j = 1, \dots, R.$$

С увеличением параметра G увеличивается степень порядка в способах взаимного расположения слоев. При значении $G = 1$ способ наложения в произвольной паре слоев зависит от способа наложения в предыдущей паре слоев. Набор вероятностных коэффициентов по сравнению со случаем $G = 0$ дополняется коэффициентами P_{mn}^{ijk} , определяющими вероятность того, что после пары слоев ij со способом наложения типа m в определенном направлении вдоль нормали к слоям следует пара слоев jk со способом наложения типа n . Если в паре смежных слоев

jk существует M_{jk} способов наложения, то $\sum_{m=1}^{M_{ij}} W_m^{ij} P_{mn}^{ijk} = W_n^{jk}$ для всех $i, j, k = 1, \dots, R, n = 1, \dots, M_{jk}$.

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.

Какиноки и Комура [3,4] предложили удобную для практических расчетов матричную форму выражения (8.5) для описания усредненного дифракционного эффекта от кристалла конечных размеров, в котором с фактором $S \geq 1$ чередуются слои разных типов. Сахаров и др. [5,6] 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 (8.6а) и (8.6б) в матричную форму выражения (8.5) получаем распределение интенсивности

а) для упаковки N бесконечных слоев в виде:

$$i_{hk}(l) = \frac{1}{\Omega\sigma} \left\{ \text{TraceFW} + 2 \text{Re} \sum_n^{N-1} \frac{N-n}{N} \text{TraceFWQ}^n \right\}, \quad (8.7a)$$

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 [1,2].

б) для кристаллита, содержащего N слоев конечных размеров в виде:

$$i_{hk}(\mathbf{s}) = i_{hk}(l)G(\varepsilon_h, \varepsilon_k), \quad (8.7б)$$

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

Выражения (8.7) 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.

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

$$I_{hk}(s) = \frac{1}{4\pi s^2} \int_A i_{hk}(\mathbf{s}) dA, \quad (8.8)$$

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 [8] 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

$$dA = s d\varphi dY, \text{ где } \varphi - \text{ угол между векторами } \mathbf{s}_0 \text{ и } \mathbf{s}. \quad (8.9)$$

Подставляя в формулу (8.8) выражения для dA из (8.9) получим:

$$I_{hk}(s) = \frac{1}{4\pi s} \int i_{hk}(l) T(X) d\varphi, \quad (8.10)$$

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

После интегрирования получается распределение интенсивности $I_{hk}(s)$ в зависимости от модуля вектора \mathbf{s} для каждого стержня hk . После этого интенсивности для одинаковых значений s суммируются по всем стержням с учетом фактора поляризации $P(s)$ и кратности каждого стержня M_{hk} , обусловленной заданной симметрией двумерного пространства.

$$I(s) = \sum_{hk} P(s) M_{hk} I_{hk}(s). \quad (8.11)$$

Литература

1. Дриц В. А., Сахаров Б. А. Рентгеноструктурный анализ смешаннослойных минералов.—М.: Наука,1976.—252с.
2. Drits V. A., Tchoubar C. X-ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures.—Berlin: Springer Verlag,1990.—371p.
3. Kakinoki J., Komura Y. Intensity of X-ray Diffraction by One-Dimensionally Disordered Crystal (1) General derivation in Cases of the —Richweite” $S=0$ and 1 // J. Phys. Soc. Japan.—1952.—V.7.—P.30–35.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Гинье А. Рентгенография кристаллов.—М.:Физматгиз,1961.—604с.
8. Brindley G. W., Méring J. Diffractions des Rayons X par les Structures en Couches Désordonnées // Acta Cryst.—1951.—V.4.—P.441–447.
9. Rousseaux F., Tchoubar D. Méthode d’analyse du profil de bande produite par des feuillets diffractants ayant une forme anisométrique // J. Appl. Cryst.—1975.—V.81.—P.365–371.

ЛЕКЦИЯ 9

МИКРОИСКАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ РАЗЛИЧНОГО РОДА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ДИФРАКЦИОННУЮ КАРТИНУ

В отличие от идеальных в реальных кристаллах могут существовать несовершенства, которые приводят к деформации регулярной структуры кристалла, тем самым вызывая флуктуации межатомных расстояний. Согласно Гинье [1], следует различать два типа таких деформаций, называемых *несовершенствами первого и второго рода*.

Несовершенства 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 порядок на больших расстояниях, который, таким образом нарушен не более, чем порядок на малых расстояниях.

При несовершенствах второго рода порядок 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 различные дифракционные эффекты: несовершенства первого рода приводят к ослаблению брэгговских отражений и увеличению диффузного фона, несовершенства второго рода вызывают уширение дифракционных пиков. Зависимость интегральной ширины от величины микроискажений, возникших в результате пластической деформации, может быть получена следующим образом [2]. Предположим, что в результате пластической деформации в кристалле сохранилась правильная решетка, но вследствие возникших напряжений появились зоны сжатия и растяжения. Можно считать, что образец разбит на блоки, каждый из которых характеризуется в выбранном направлении $[hkl]$ своим значением межплоскостного расстояния d , лежащим в пределах от $d - \Delta d$ до $d + \Delta d$. В этом приближении каждый такой 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. Приравнивая интегральную ширину β_D в шкале углов 2θ диапазону межплоскостных расстояний $[d - \Delta d, d + \Delta d]$ и используя уравнение Брэгга, получаем

$$\beta_D = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \operatorname{tg} \theta. \quad (9.1)$$

В одномерно разупорядоченных кристаллах к несовершенствам первого и второго рода приводят флуктуации в положениях слоев. 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 (рис.1в). В этом случае распределение вариаций γ_n описывается сверткой функции распределения γ_1 с самой собой n раз:

$$\gamma_n = \underbrace{\gamma_1 * \gamma_1 * \dots * \gamma_1}_n \text{ для любого } n. \quad (9.2)$$

Соответственно, для дисперсий распределений выполняется закон аддитивности:

$$\sigma_n^2 = n\sigma_1^2. \quad (9.3)$$

Такие флуктуации, дающие несовершенства второго рода, описаны в монографиях [3,4]. Но это лишь частный случай. Можно расширить подход к анализу несовершенств. В общем случае для дисперсии σ_n^2 справедливо следующее выражение:

$$\sigma_n^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \rho_{ij} \sigma_1^2, \quad (9.4)$$

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 случае

- a) *отсутствия корреляции* распределений γ_1 флуктуаций межслоевых трансляций, когда коэффициенты корреляции $\rho_{ij} = 0$ ($i \neq j$), получается соотношение (3).
- b) *максимальной положительной корреляции* распределений γ_1 , когда все коэффициенты корреляции $\rho_{ij} = 1$, мы получаем следующее соотношение (рис.1г):

$$\sigma_n^2 = n^2 \sigma_1^2. \quad (9.5)$$

Такие флуктуации также соответствуют несовершенствам II рода, и, как будет показано далее, именно они дают тангенциальную зависимость интегральной ширины от угла θ (1). 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 σ_1^2 .

В [3,4] к несовершенствам 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 несовершенств I (рис.1б) и II рода будет справедливым следующее соотношение:

$$\sigma_n^2 = n^k \sigma_1^2, \quad (9.6)$$

где k может меняться в пределах от 0 до 2.

Несовершенства в направлении $[00l]$ моделировались путем введения флуктуаций в межслоевых расстояниях. Т.е. 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 микроискажений $\varepsilon = \langle \varepsilon_n^2 \rangle^{1/2}$ и среднее квадратичное отклонение σ_n связаны соотношением $\varepsilon = \sigma_n / n$ и, следовательно, $\varepsilon = \sigma_1$. Для моделей, имеющих среднее межслоевое расстояние $\langle d \rangle = 2.047 \text{ \AA}$ и флуктуации межслоевых расстояний слоев со значением σ_1 равным 0.01 и 0.002, для примера были рассчитаны интегральные ширины β_D , по которым с помощью формулы (9.1) были определены среднеквадратичные величины микроискажений. Данные расчетов для молибденового источника с длиной волны $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ приведены в табл.1.

Таблица 1. Расчетные значения интегральной ширины β_D дифракционных пиков $00l$ и среднеквадратичная величина микроискажений, определенная по формуле (1).

$$\sigma_1 = 0.01$$

hkl	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\beta/\operatorname{tg}\theta$	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	$2\theta, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\beta/\operatorname{tg}\theta$	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

Из данных таблицы видно, что величина $\beta_D/\operatorname{tg}\theta$ остается постоянной, т.е. интегральная ширина линий возрастает пропорционально тангенсу угла отражения. Полученные по формуле (9.1) среднеквадратичные величины микроискажений с хорошей точностью равны заданным значениям среднеквадратичного отклонения распределения межслоевых расстояний.

Необходимо отметить, что именно квадратичная зависимость σ_n^2 от n , т.е. когда показатель степени в формуле (6) $k=2$, дает тангенциальную зависимость интегральной ширины линий от угла отражения θ . Поэтому использование формулы (1) для определения средней квадратичной величины микроискажений корректно только в этом случае. Например, также протестированный нами случай $\sigma_n^2 = n\sigma_1^2$ не дает тангенциальной зависимости интегральной ширины линий от угла θ .

Кривоглаз [5] сформулировал задачу о влиянии различного рода несовершенств на дифракционную картину в общем виде. Он рассмотрел рассеяние кристаллом с несовершенствами любого типа:

1. точечные (атомы замещения, внедрения, вакансии)
2. линейные (дислокации)
3. плоские (дислокационные петли и плоские включения)
4. объемные (включения второй фазы)

Кривоглаз использовал подход, называемый методом 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). Предполагается, что есть некая усредненная структура, которая обеспечивает брэгговское рассеяние. Отклонения от этой структуры, вызывающие диффузное рассеяние, учитываются следующим образом. В случае композиционного беспорядка структурный фактор $f_\mu(\mathbf{T})$ атома в положении μ в ячейке, заданной вектором \mathbf{T} , усредненной структуры отличается от усредненного $\langle f_\mu \rangle$ и с учетом всевозможных концентрационных флуктуационных волновых векторов \mathbf{q}_c имеет вид:

$$f_\mu(\mathbf{T}) = \langle f_\mu \rangle \left[1 + \sum_{\mathbf{q}_c} \alpha_\mu(\mathbf{q}_c) \exp(2\pi i \mathbf{q}_c \mathbf{T}) \right]. \quad (9.7)$$

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:

$$\mathbf{u}_\mu(\mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{q}_d} \mathbf{e}_\mu(\mathbf{q}_d) \exp(2\pi i \mathbf{q}_d \mathbf{T}). \quad (9.8)$$

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:

$$F(\mathbf{s}) = \sum_{\mathbf{T}} \sum_{\mu} f_\mu(\mathbf{T}) \exp\{-2\pi i \mathbf{s}(\mathbf{T} + \mathbf{r}_\mu + \mathbf{u}_\mu(\mathbf{T}))\}. \quad (9.9)$$

Далее, умножая структурный фактор на его комплексно сопряженный, можно получить выражение для полной рассеянной интенсивности, которое Кривоглаз представляет в виде двух слагаемых:

$$I(\mathbf{s}) = I_0(\mathbf{s}_0) + I_1(\mathbf{s}), \quad (9.10)$$

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 статистических 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, 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.

Литература

1. Гинье А. Рентгенография кристаллов.—М.:Физматгиз,1961.—604с.
2. 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.
3. Дриц В. А., Сахаров Б. А. Рентгеноструктурный анализ смешаннослойных минералов.—М.: Наука,1976.—252с.
4. Drits V. A., Tchoubar C. X-ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures.—Berlin: Springer Verlag,1990.—371p.
5. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами.—М.: Физматгиз,1967.—336с.

ЛЕКЦИЯ 10

АНАЛИЗ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ШИРИНЫ ДИФРАКЦИОННЫХ ЛИНИЙ

Интегральной шириной дифракционного пика является величина:

$$\beta = \frac{\int f(x)dx}{f_{\max}}, \quad (10.1)$$

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. С помощью этого метода можно разделять эффекты уширения дифракционных линий, обусловленные малым размером ОКР и микродеформациями, в ряде случаев оценить концентрацию дефектов упаковки.

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:

$$\beta_s = \frac{\lambda}{D \cos \theta}, \quad (10.2)$$

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.*

Существующие в настоящее время методы моделирования дифракционных картин от наноразмерных частиц позволяют оценить точность формулы Шеррера для случая, когда уширение дифракционных пиков обусловлено только размерным эффектом.

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 (2) 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. 10.1 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 («подгожи») 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.

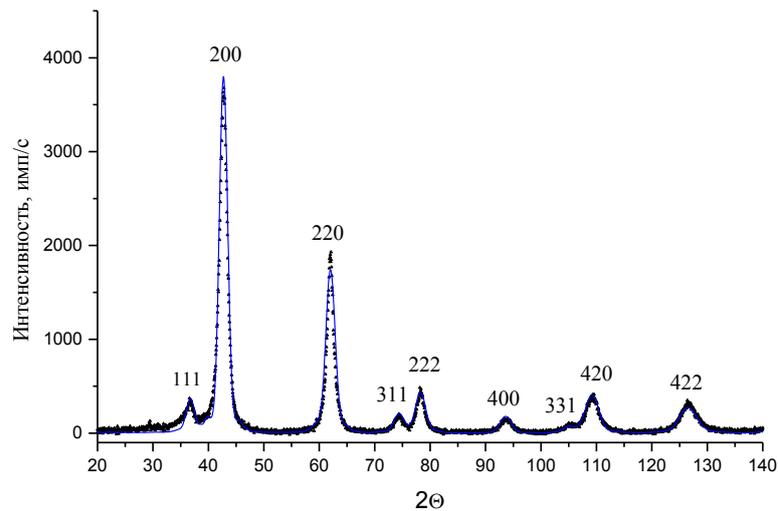


Рис.10.1 Экспериментальная и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы для MgO с размерами частиц 5 нм.

В 1944 году Стокс и Вильсон 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:

$$\beta_D = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \operatorname{tg} \theta, \quad (10.3)$$

Можно показать, что в обратном пространстве *уширение, вызванное микродеформациями, зависит от порядка отражения.*

Формулы (10.2) и (10.3) 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:

$$\beta = \beta_s + \beta_D \quad (10.4)$$

Выражение (10.4) строго выполняется, если и функции уширения за счет размеров, и функция уширения за счет микроискажений являются функциями Лоренца (или Коши). В случае если обе функции являются функциями Гаусса:

выполняются соотношения:

$$\beta^2 = \beta_s^2 + \beta_D^2 \quad (10.5)$$

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 вклада 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:

$$\beta \cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta, \quad (10.6)$$

$$\beta^2 \cos^2\theta = \left(\frac{\lambda}{D}\right)^2 + (4\varepsilon \sin\theta)^2 \quad (10.7)$$

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.

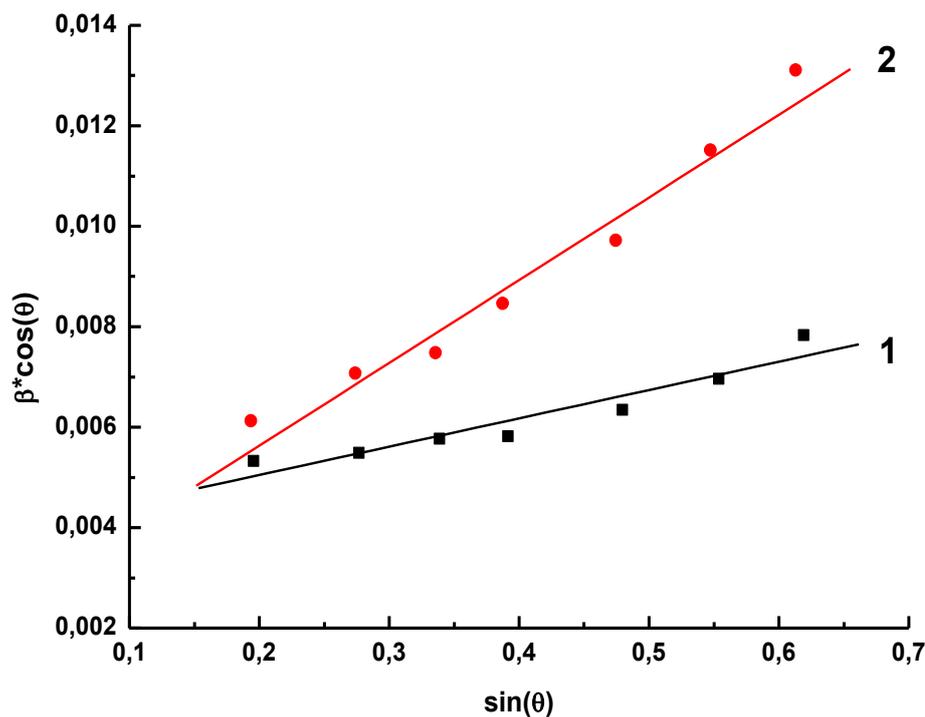


Рис.10.2. Графики Вильямсона-Холла для образцов твердых растворов на основе структуры перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с различным содержанием бария: 1 – образец $\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$: размер ОКР $D = 400 \text{ \AA}$, величина микроискажений $\varepsilon = 0.001$; 2 – образец $\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{FeO}_{3-\delta}$: размер ОКР $D = 700 \text{ \AA}$, величина микроискажений $\varepsilon = 0.004$

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 Коши и Гаусса. Применение функции Войта оправдано тем, что крылья профилей пиков, обусловленные малыми размерами, определяются обратно-квадратичными членами (подобны функции Коши), а профили пиков, обусловленные микродеформациями, обычно близки к функции Гаусса. Для того, чтобы сделать поправку на инструментальное уширение и провести разделение эффектов размера и микродеформаций, необходимо рассмотреть экспериментальный профиль линии $h(x)$ как свертку функции физического $f(x)$ и инструментального $g(x)$ уширения, предполагая, что каждая из этих функций является функцией Войта, т.е. в свою очередь, сверткой функций Коши (C) и Гаусса (G).

$$h_C * h_G = f_C * f_G * g_C * g_G, \quad (10.8)$$

$$f_C * f_G = f_{SC} * f_{SG} * g_{DC} * g_{DG}. \quad (10.9)$$

Знак * в данном случае обозначает операцию свертки.

Отсюда можно найти параметры функции Войта, аппроксимирующей дифракционный профиль $f(x)$, и рассчитать размеры ОКР и величины микродеформаций следующим образом:

- а) либо с использованием двух и более порядков отражения, если для них имеются надежные данные,
- б) либо по одиночной линии, если дальние порядки отражений неточно определяются из-за перекрытия пиков или отсутствуют.

Основные ошибки этого метода возникают из-за используемых приближений и возможной неадекватности формы дифракционного пика функцией Войта. Использование одной линии приводит к большей систематической ошибке по сравнению с анализом нескольких линий.

Строго говоря, любой метод анализа интегральной ширины приводит *только* к разделению независимого и зависимого от порядка отражения вкладов в функции $f(x)$. В случае, когда уширение вызвано другими несовершенствами (кроме малого размера ОКР и микроискажений), полученные значения размера и микроискажений не имеют физического смысла.

ЛЕКЦИЯ 11

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:

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} g(y)f(x-y)dy, \quad (11.1)$$

Таким образом, определение функции $f(x)$ связано с решением интегрального уравнения (11.1). Широкое применение для решения уравнения типа свертки нашел метод Стокса. Метод основан на Фурье- преобразовании уравнения (1) с последующим синтезом искомого распределения $f(x)$.

Разложим функции $h(x)$, $f(x)$ и $g(x)$ в ряды Фурье в некотором интервале от $-\alpha/2$ до $+\alpha/2$:

$$h(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} H(t) e^{-2\pi \frac{x}{\alpha} t} \quad (11.2a)$$

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{-2\pi \frac{x}{\alpha} t} \quad (11.2b)$$

$$g(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{-2\pi \frac{x}{\alpha} t} \quad (11.2c)$$

где $H(t)$, $F(t)$, $G(t)$ – коэффициенты Фурье типа:

$$F(t) = \frac{1}{\alpha} \int_{-\alpha/2}^{+\alpha/2} f(x) e^{2\pi \frac{x}{\alpha} t} dx, \quad (11.ю3)$$

Заменяя всюду интегрирование на суммирование, можно показать, что коэффициенты Фурье этих функций связаны друг с другом соотношением:

$$H(n) = F(n)G(n) \quad (11.4)$$

Таким образом, в принципе решается задача определения коэффициентов Фурье функции физического уширения.

В свою очередь функция физического уширения образца является сверкой функций $f^S(x)$ и $f^D(x)$, обусловленных конечным размером ОКР и микродеформациями:

$$F(n) = F^S(n)F^D(n), \quad (11.5)$$

где n - номер гармоники, $F^S(n), F^D(n)$ - комплексные в общем случае коэффициенты Фурье профилей $f^S(x), f^D(x)$ соответственно.

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

Коэффициенты $F^S(n)$ всегда вещественны, а коэффициенты $F^D(n)$ вещественны, если положительные и отрицательные деформации равновероятны. Эти коэффициенты по-разному зависят от порядка отражения l (см. например, Иверонова, Ревкевич, Теория рассеяния рентгеновских лучей), а именно:

$$\ln F_n = \ln F_n^S - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle, \quad (11.6)$$

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. Величины ε (среднеквадратичная деформация) и $\langle Z_n^2 \rangle$ связаны соотношением:

$$\varepsilon = \sqrt{\langle Z_n^2 \rangle} / n \quad (11.7)$$

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 $\ln F_n^S$ по отрезку, отсекаемому этой касательной на оси ординат. Средний размер ОКР, согласно можно найти из выражения

$$-\left(\frac{dF_n^S}{dn}\right)_{n=0} = \frac{1}{\langle N \rangle}, \quad (11.8)$$

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 :

$$\frac{d^2 F_n^S}{dn^2} = \frac{p_n}{\langle N \rangle}. \quad (11.9)$$

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 , так и через определение нескольких моментов этой кривой.

Таким образом, для разделения эффектов размера частиц (ОКР) и микродеформаций по методу гармонического анализа (другое название – метод Уоррена-Авербаха) 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.

Важным техническим моментом при использовании метода гармонического анализа является выбор интервала разложения.

Приведенные выше соотношения для коэффициентов Фурье справедливы только при строгом соответствии интервала изменения x (координаты участка дифракционной линии) интервалу $(-1/2, +1/2)$ изменения координаты l «размытого» узла обратной решетки. Интервал разложения в прямом пространстве определяется как

$$\alpha = \frac{\lambda}{a \cos \theta}. \quad (11.10)$$

где a – период решетки, θ – брэгговский угол, λ – длина волны.

Однако на практике этот (теоретический) интервал разложения слишком велик, и при расчете коэффициентов Фурье экспериментальный интервал разложения α_1 берется заведомо меньше теоретического. При этом коэффициент разложения при уменьшении интервала в α/α_1 раз увеличивается в том же отношении, т.е. теоретический интервал разложения n связан с экспериментальным t соотношением:

$$n = \frac{\alpha}{\alpha_1} t$$

Приведем следующие условия правильного использования метода гармонического анализа:

- 1) интервалы разложения эталонной и исследуемых кривых должны быть одинаковы;

- 2) при работе с линиями разных порядков отражения произвольно выбирается интервал разложения α_1 для наиболее размытой из них, для остальных он рассчитывается по формуле:

$$\alpha_2 = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2} \alpha_1$$

Определение функции распределения по размерам методом гармонического анализа

Определение распределения частиц по размерам из ГАФРЛ. Использование метода гармонического анализа позволяет решать задачу нахождения распределения частиц по размерам. Профиль дифракционного максимума зависит от функции распределения частиц по размерам согласно формуле Берто:

$$I(s) = \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 \pi ms}{m(\pi s)^2} g(m) dm \quad (10.11)$$

где $g(m)$ - плотность распределения длин хорд m рассматриваемого кристалла, перпендикулярных отражающей плоскости решетки.

Уравнение (8) предполагает, что физическое уширение линии обусловлено только размерами ОКР образца, а часть уширения, связанная с наличием микродеформации отсутствует.

Известно, что распределение длин хорд в кристаллитах может быть получено из второй производной Фурье-трансформанты $h(m)$ от нормированной симметричной функции интенсивности $f_n(x)$, определяемой истинным физическим уширением:

$$h(m) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_n(x) \cos(2\pi ms) dx, \quad (10.12)$$

$$\frac{d^2 h(m)}{dm^2} = \frac{g(m)}{M_1}$$

где M_1 - первый момент кривой распределения по хордам. При наличии одномодального распределения $g(m)$ Фурье-трансформанта должна монотонно уменьшаться до нуля и не иметь точек перегиба. Однако плавный ход кривой

нарушается осцилляциями из-за наличия погрешностей - первые несколько коэффициентов меньше истинных вследствие ошибок в проведении уровня фона и поточечного задания кривой. При двукратном дифференцировании эти погрешности усиливаются, и кривые распределения получаются очень грубыми. Возможен другой подход к нахождению $g(m)$. Моменты кривой могут быть определены по формуле:

$$M_{n+2} = (n+1)(n+2)M_1 \int_0^{\infty} m^n h(m) dm \quad (10.13)$$

Первый момент M_1 находят путем проведения касательной к кривой $h(m)$, в результате чего производится корректировка на ХУК-эффект. Касательная отсекает на оси абсцисс значение M_1 , оси ординат - $K > 1$ (истинная начальная точка функции $h(m)$). Учитывая значение K перенормируют функцию $h(m)$. Из (10) очевидна связь:

$$2 \sum_m h(m)_{\text{корр.}} \Delta m = \frac{M_2}{M_1} = L$$

$$\text{или } L = \frac{M_2}{M_1}$$

где L - средний размер хорд.

Аналогично можно найти M_3 и M_4 и по первым четырем моментам построить функцию $g(m)$. Величина дисперсии распределения характеризует ширину распределения.

Наиболее корректно распределение частиц описывается логнормальным распределением:

$$g(m) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi m}} \exp\left(-\frac{(l_n m - l_n \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (10.14)$$

Параметры этого распределения μ и ζ могут быть найдены из моментов кривой распределения:

$$\mu = \frac{M_1^2}{\sqrt{M_2}}; \quad l^{\sigma^2} = \frac{M_2}{M_1^2}$$

Исходя из логнормального распределения, можно найти наиболее вероятный размер частиц:

$$m_0 = \mu \exp(-\sigma^2)$$

средний рентгеновский размер частиц:

$$m_{cp} = 0,75\mu \exp(3,5\sigma^2)$$

рентгеновскую поверхность:

$$m_{рент.} = \pi 0,56\mu^2 \exp(7\sigma^2)$$

среднюю поверхность, занимаемую частицами:

$$s_m = \pi\mu^2 \exp(2\sigma^2)$$

Таким образом, решается задача нахождения параметров распределения частиц по размерам. Заменяя интегрирование на суммирование, преобразуем к виду:

$$h_n(x) = \sum_k \sum_l \frac{g(m_l)}{M_l} \frac{\sin^2(\pi A m_l y_k)}{(\pi A y_k)^2} g(x_l - y_k) \Delta y \quad (10.15)$$

Тогда критерием правильности найденного распределения $g(m)$ должно являться хорошее совпадение вычисленной по интенсивности с истинной экспериментально измеренной интенсивностью $h_n(x)$. Нахождение параметров распределения частиц по размерам завершает анализ профиля рентгеновских дифракционных линий. Исходя из всего вышесказанного, можно выделить следующие этапы гармонического анализа:

1. выделение из экспериментальной кривой интенсивности профиля истинного физического уширения;
2. разделение эффектов мелкодисперсности и микронапряжений;
3. однозначное решение уравнения Берто;
4. определение функции распределения частиц по размерам $g(m)$.

Метод моментов.

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). 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 :

$$W = Ax + B. \quad (10.16)$$

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

$$A = \frac{k\lambda}{2\pi^2 D \cos \theta}, \quad (10.17)$$

$$B = 4 \operatorname{tg}^2 \theta \langle \varepsilon^2 \rangle, \quad (10.18)$$

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 микродеформации $\langle \varepsilon_n^2 \rangle^{1/2}$ 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.

ЛЕКЦИЯ 12

ПРИМЕРЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА

В настоящей лекции собраны некоторые примеры формирования наноструктурированных систем в различных условиях синтеза.

Первый пример – наноструктурированные образцы оксида железа, полученные дегидратацией исходного гидроксида – гетита.

Особенности наноструктуры образцов протогематита, полученных дегидратацией пластинчатого гетита

На рентгенограммах всех исследованных образцов, полученных дегидратацией гетита, за исключением образца, прокаленного при 1100°C , наблюдается уширение дифракционных максимумов, причем различное для разных кристаллографических направлений (табл.1). Для образца, прокаленного при 1100°C , наблюдается только инструментальное уширение. Немонотонное уширение дифракционных максимумов может быть связано с анизотропией размеров ОКР. Данные электронной микроскопии также указывают на выраженную анизотропию формы кристаллитов:

большинство кристаллитов имеют игольчатую форму с размерами по направлению типа [110] свыше 1 мкм.

Практически все частицы полностью ориентированы плоскостью (001) по отношению к пучку электронов и представляют собой пластины, сильно вытянутые по направлению [110] (свыше 1 мкм) и имеющие поперечные размеры 30 – 80 нм. На частицах, ориентированных боковыми проекциями, хорошо видны дефекты упаковки (рис.12.1).

Таблица 1.

Полуширины дифракционных пиков (град 2Θ) некоторых образцов оксида железа, полученных дегидратацией гетита

Индексы отражения, hkl	Температура прокаливания образцов, °С		
	400	500	800
<i>012</i>	0.47	0.35	0.15
<i>104</i>	0.47	0.40	0.15
<i>110</i>	0.20	0.20	0.13
<i>006</i>	0.15	0.17	0.11
<i>113</i>	0.21	0.23	0.13
<i>024</i>	0.47	0.39	0.15
<i>116</i>	0.26	0.27	0.15
<i>214</i>	0.47	0.39	0.15
<i>030</i>	0.25	0.26	0.14
<i>208</i>	0.51	0.38	0.16
<i>0210</i>	0.45	0.37	0.16

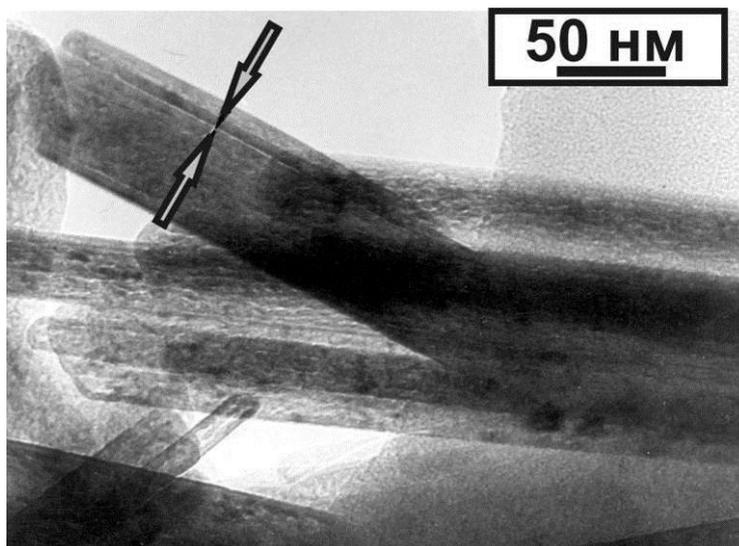


Рис. 12.1. Дефекты упаковки в плоскостях (001) образцов протогематита, полученных дегидратацией пластинчатого гетита.

Для нескольких кристаллографических направлений были рассчитаны размеры ОКР (табл.2).

Таблица 2.

Эффективные размеры ОКР (нм) для различных температур прокаливания протогематита, определенные по полуширинам пиков hkl

Т, °С	Индексы отражения hkl							
	<i>012</i>	<i>104</i>	<i>110</i>	<i>006</i>	<i>113</i>	<i>024</i>	<i>030</i>	<i>116</i>
400	16	16	43	68	43	17	37	34
500	22	23	43	58	38	21	36	33
600	34	35	59	58	54	35	51	39
700	42	44	57	58	54	43	54	52
800	70	62	90	>150	110	78	120	88

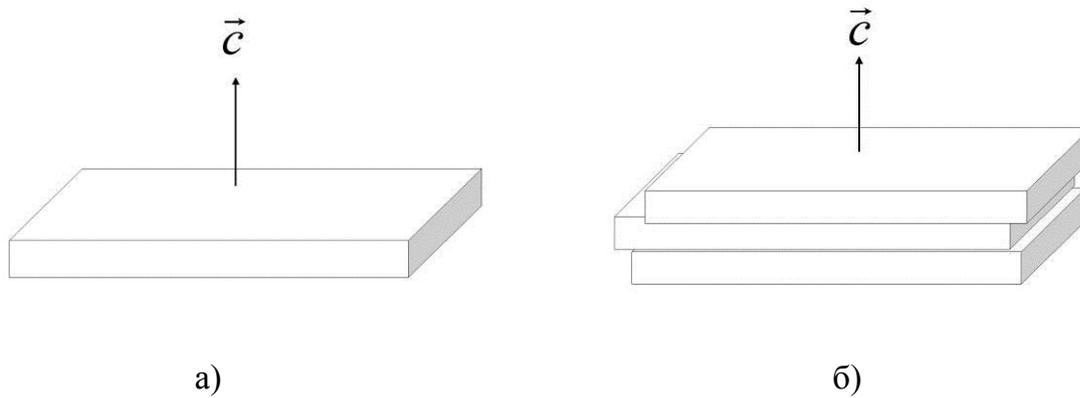


Рис.12.2. Форма областей когерентного рассеяния (а) и модель наноструктуры (б) в частицах протогематита, полученного дегидратацией пластинчатого гематита.

Анализируя данные, приведенные в табл.2, отметим, прежде всего, что в исследованных образцах нет существенной концентрации микронапряжений. Это доказывается тем, что эффективные размеры ОКР, рассчитанные для рефлексов 012 и 024 , практически одинаковы, т.е. уширение дифракционных пиков обусловлено, главным образом, малыми размерами ОКР. Интересно, что в направлении $[110]$ не проявляется максимальный размер, что свидетельствует о «разбиении» удлиненной пластины на более мелкие ОКР. Тем не менее, размеры ОКР для направлений $[110]$, $[030]$ заметно больше, чем для $[012]$, $[104]$. Аналогичный тип уширения дифракционных пиков для образцов игольчатого гематита наблюдали авторы [189]. Они пришли к выводу, что в соответствии с ОКР, кристаллы гематита имеют форму пластин. Ориентация оси c перпендикулярна к плоскости пластины, а оси a_1 , a_2 , a_3 лежат в плоскости пластины (рис.12.2а).

Можно показать, что размеры ОКР, определенные по уширению дифракционных пиков 012 , 104 , 116 , связаны со средней толщиной пластин t соотношениями $D_{012}=1.27t$; $D_{104}=1.35t$; $D_{116}=1.89t$. Эти формулы позволяют оценить эффективную толщину пластин. Однако, авторы не рассматривали уширение дифракционного пика 006 , т.к. он очень слабый. Сканируя с большим временем накопления, нам удалось получить надежные экспериментальные данные по этому пику. Оказалось, что он минимально уширен, и, соответственно, размеры ОКР в данном направлении максимальны (табл.2). С учетом данных электронной микроскопии и того установленного факта, что уширение всех других пиков

соответствует уширению от тонкой пластины (001), это обстоятельство можно объяснить, предположив, что реальные частицы состоят из *доменов пластинчатой формы*, смещенных относительно друг друга по плоскости (001) (рис.3б). Подобный тип дефектов – дефекты наложения слоев, рассматривал, в частности, Гинье, который показал, что в этом случае уширение дифракционных пиков типа $00l$ обусловлено средней толщиной всей частицы в направлении $[001]$, в то время как уширение пиков типа hkl обусловлено средней толщиной одного домена, заключенного между двумя планарными дефектами.

Можно показать, что в нашем случае вектора смещения имеют не произвольную величину, а представляют собой вектора половинных дислокаций.

В базисной плоскости структуры корунда наиболее предпочтительной (с энергетической точки зрения) является система скольжения $(0001)\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Расщепление полной дислокации на две половинные можно записать как:

$$[11\bar{2}0] = \frac{1}{3}[10\bar{1}0] + \frac{1}{3}[01\bar{1}0].$$

При прохождении половинных дислокаций анионная подрешетка совмещается сама с собой, но возникают нарушения в катионной. Возможно также расщепление на четвертичные дислокации, приводящие к дефектам в анионной упаковке.

Мы провели моделирование дифракционных картин $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при наличии дефектов смещения слоев типа половинных дислокаций (рис.12.3), результаты которого хорошо согласуются с данными Фадеевой (качественно и количественно). Половинные дислокации не оказывают влияние на дифракционные пики, для которых $h-k=3n$, но приводят к уширению пиков, для которых это условие не выполняется, например, рефлексов $012, 104, 202, 116$.

Такой характер уширения наблюдается и на экспериментальных рентгенограммах нашей серии образцов протогематита, полученных дегидратацией пластинчатого гетита. Действительно можно видеть (рис.12.4), что учет дефектов смещения слоев на вектор половинной дислокации приводит к хорошему соответствию модельной рентгенограммы и эксперимента.

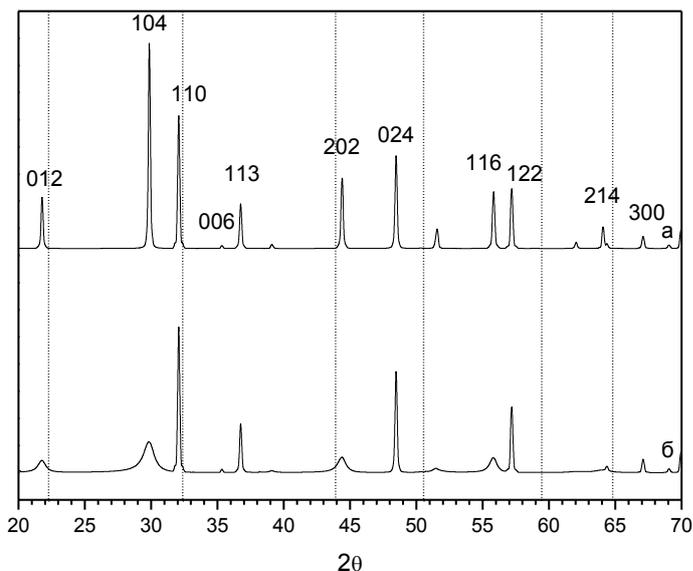


Рис. 12.3. Модельные рентгенограммы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: а) упорядоченная структура; б) структура с дефектами смещения слоев на вектор половинной дислокации

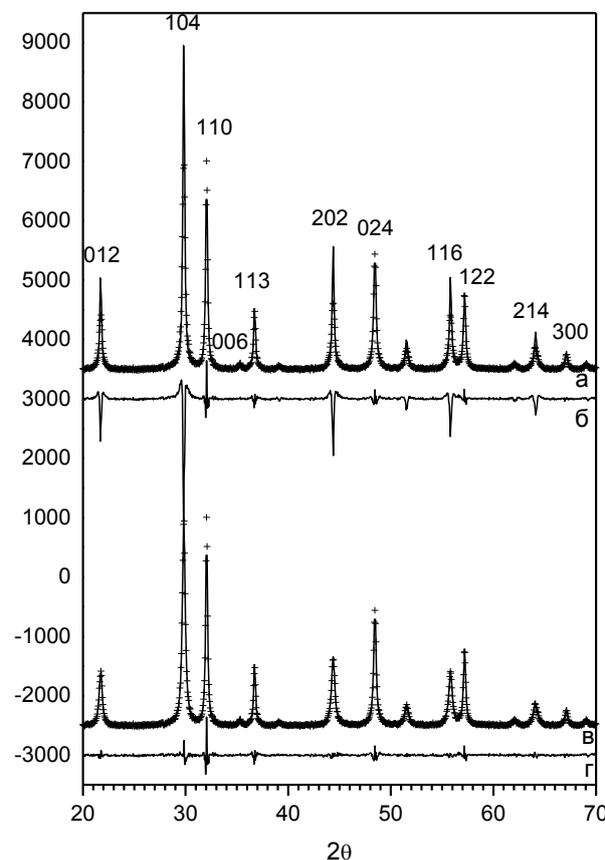


Рис. 12.4. Экспериментальная (+) и модельная (сплошная линия) рентгенограммы для образца протогематита, прокаленного при температуре 600°C :

- а) модель частицы изотропной формы без дефектов смещения слоев;
 б) разностная кривая для модели (а); в) модель частицы с концентрацией дефектов 3%; г) разностная кривая для модели (в).

Ламелярные 1D наноструктуры в системе твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ синтезировались равновесным керамическим методом путем прокаливания при 1200°C в течение 180 ч с многократным перетиранием. Данные рентгеновской дифракции показывают, что взаимодействие в этой системе имеет еще более сложный характер. На рис.6. представлены

дифракционные картины образцов исследуемой серии. Очевидно, дифракционная картина формируется, главным образом, объемной структурой крупных частиц (фазы перовскита), что подтверждается наличием дифракционных отражений этой фазы. Небольшое смещение дифракционных пиков перовскитной фазы при $x=0.2$ (рис.12.5б) свидетельствует о том, что, ионы кальция, все-таки, частично входят в объемную структуру перовскита. Вместе с тем, распределение ионов кальция в структуре перовскита не является гомогенным, о чем свидетельствует более детальный анализ дифракционных картин (рис.12.5б). Видно, что уже при $x = 0.2$ дифракционные пики приобретают асимметричную в сторону бо'льших углов форму.

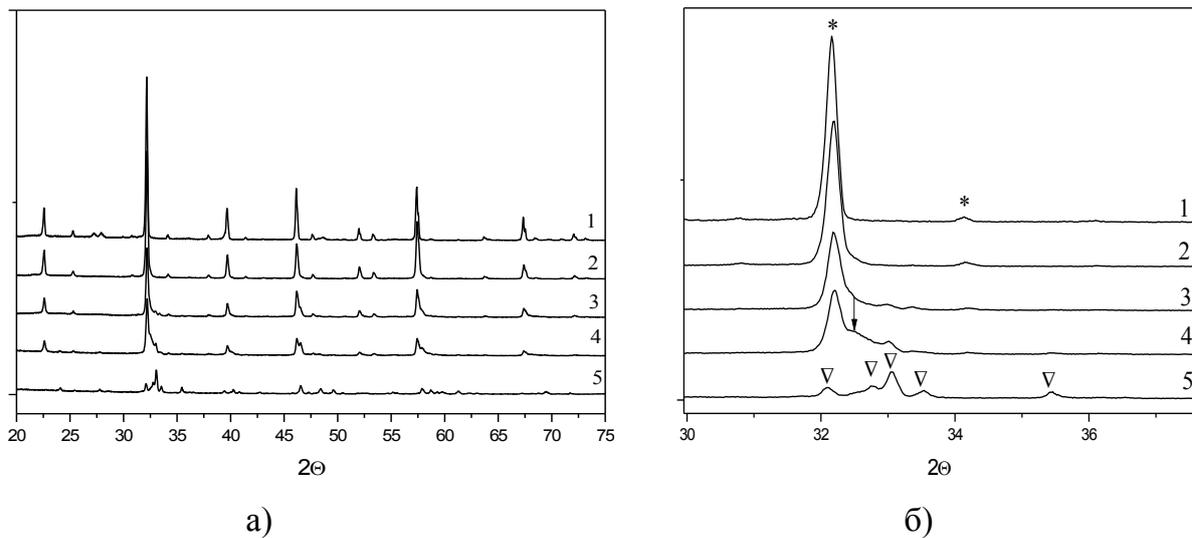


Рис.12.5 Дифракционные картины серии образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$: 1 – $x=0$; 2 – $x=0.2$; 3 – $x = 0.35$; 4 – $x = 0.55$; 5 – $x = 0.8$ (а – общий вид рентгенограмм; б – фрагмент рентгенограммы).

* - фаза со структурой перовскита орторомбической модификации;

∇ - фаза Гринье; ↓ - диффузный максимум.

При $x = 0.35$ асимметрия пиков увеличивается, а при $x = 0.55$. наряду с асимметричной формой —перовскитных” пиков и появлением —пиков фазы Гринье” мы наблюдаем появление дополнительных диффузных максимумов, которым не удастся приписать целочисленные индексы.

На структуре образца состава $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{FeO}_{3-\delta}$ следует остановиться отдельно. Частицы образца имеют когерентную гетерогенную наноструктуру: в объеме каждой частицы чередуются когерентно стыкующиеся нанодомены нерегулярной толщины со структурой кубического перовскита и со структурой фазы Гринье (рис.12.6). Толщина доменов со структурой фазы Гринье не превышает 5 нм, а следовательно,

сами по себе они не могут формировать дифракционную картину с узкими дифракционными пиками, принадлежащими этой фазе. Отдельных частиц со структурой перовскита или со структурой фазы Гинье в образце не наблюдается.

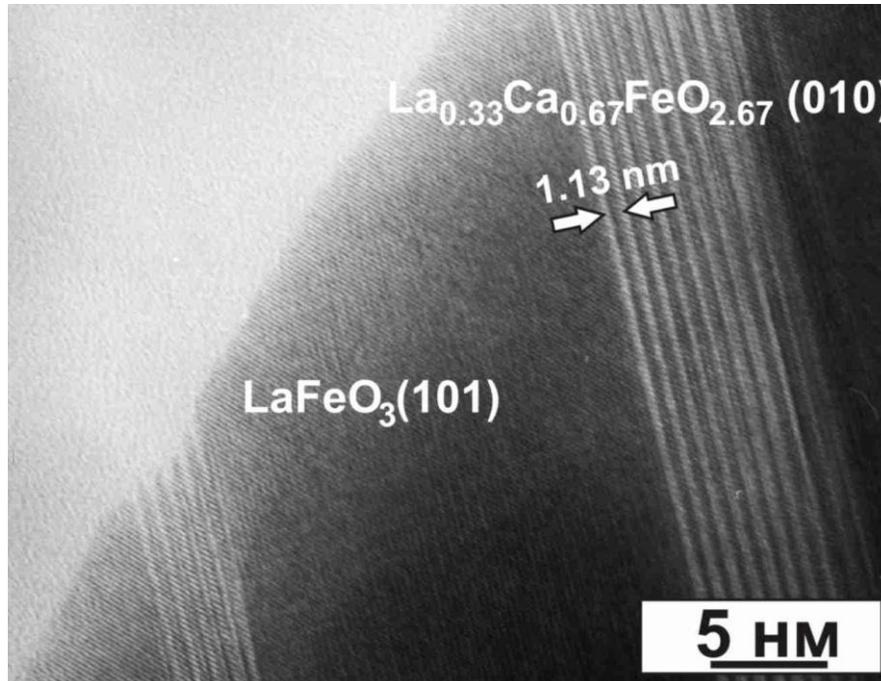


Рис.12.6. Микрофотография $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{O}_3$.

Возвращаясь к интерпретации дифракционных картин для составов $x < 0.5$, следует предположить, что ионы кальция, которые вошли в объемную структуру перовскита, и соответствующие анионные вакансии локально упорядочиваются в виде планарных дефектов – фрагментов фазы Гринье. Случайный характер распределения в структуре перовскита подобных дефектов приводит к появлению диффузного рассеяния, проявляющегося в анизотропной форме дифракционных пиков. Однако при большой концентрации планарных дефектов проявляются эффекты корреляции в распределении “дефектов”, приводящие к формированию наноразмерных (толщиной до 5 нм) когерентных доменов со структурой перовскита и фазы Гринье, вследствие чего на дифракционной картине появляются диффузные пики в областях основных пиков фазы Гринье, а также диффузные максимумы, не соответствующие ячейкам перовскитной фазы или фазы Гринье (рис.6). Последние являются следствием строгой когерентности доменов с различной структурой.

***Формирование наноструктурированных состояний за счет частичного
расслоения твердых растворов***

Алюмомарганцевые катализаторы глубокого окисления представляют собой высокоактивные, термостабильные системы, исследованию каталитических свойств которых посвящен ряд публикации. Обнаружен эффект значительного увеличения каталитической активности в системе $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$ после ее прокаливании в области температур 900 – 1000°C, получивший название — «эффекта термоактивации». Было установлено, что рост активности катализатора в реакциях окисления связан с появлением высокодисперсной оксидной фазы, формирующейся в результате химических и фазовых превращений, происходящих в системе. Активный компонент имеет дефектную структуру, близкую к структуре тетрагональной шпинели $\beta-Mn_3O_4$. Одновременно с образованием высокодисперсной фазы шпинельного типа, т.е. уже при температуре 900°C, в системе появляется фаза $\alpha-Al_2O_3$, хотя при прокаливании низкотемпературных оксидов алюминия образование этой стабильной модификации происходит при температурах более 1150°C.

Необычность обнаруженного явления (диспергация активного компонента в узком интервале температур прокаливании, термостабильность образующегося высокодисперсного состояния, образование $\alpha-Al_2O_3$ при температуре значительно более низкой, чем характерно для этой фазы) побудила нас провести систематические исследования данной системы: генезиса фазового состава в зависимости от способа приготовления и времени прокаливании, состава, структуры и условий формирования активной фазы, ее термостабильности.

Образцы составов $MnO_2/\gamma-Al_2O_3$ (8% MnO_2 и 10% MnO_2) готовили методами пропитки и смешения. При смешении в качестве исходных использовались оксид алюминия $\gamma-Al_2O_3$ и оксид марганца $\beta-MnO_2$ различной дисперсности. Прокаливание образцов проводили в течение 6 часов при каждой температуре. Кроме того, несколько серий образцов были прокалены при температуре 970° в течение различного времени прокаливании: от 1 до 24 часов.

Микроструктура алюмомарганцевой фазы.

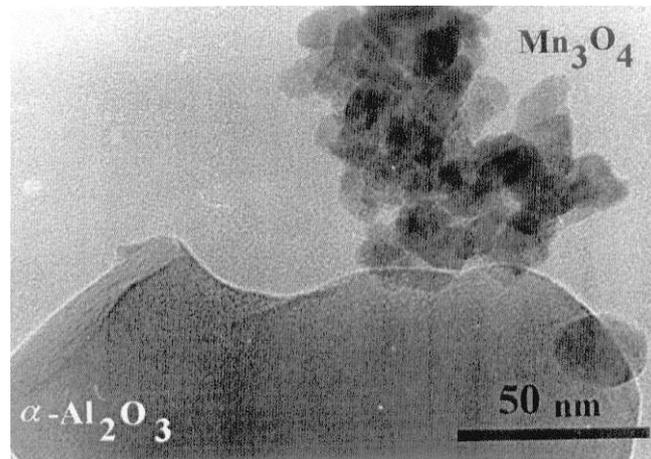
На рис. 8 представлены микрофотографии образца, прокаленного при температуре 970°C в течение 24 часов. Наряду с частицами $\alpha-Al_2O_3$ в образце

присутствуют достаточно крупные (около 100 нм) агрегаты, состоящие из частиц с размерами 8 – 10 нм, что соответствует рентгенографически определяемому размеру областей когерентного рассеяния фазы β - $Mn_3O_4^*$. Микрофотография высокого разрешения (рис. 8б) показывает, что кристаллические наночастицы в агрегатах соседствуют с областями, имеющими разупорядоченную структуру, по-видимому, рентгеноаморфными. Структура упорядоченных областей соответствует структуре β - Mn_3O_4 .

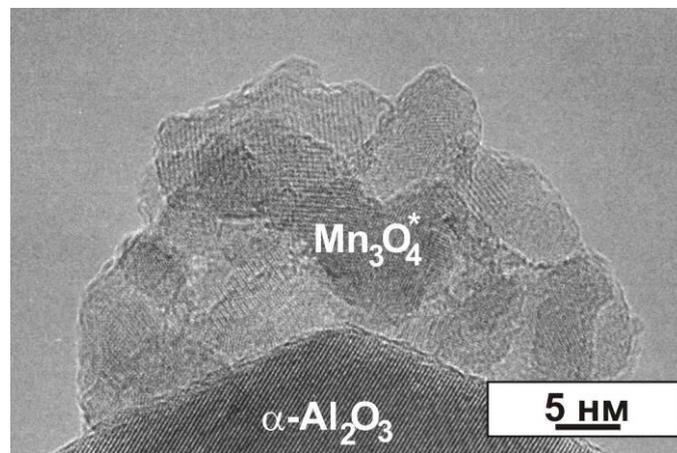
Данные микроанализа показывают, что агрегаты частиц весьма неоднородны по составу. Наряду с областями оксида марганца, допированного ионами Al (10-15 ат. % что соответствует данным дифференцирующего растворения) (рис.9а), в агрегатах присутствуют области с большим атомным содержанием ионов Al и относительно меньшим количеством ионов Mn (рис.12.8б).

По совокупности данных, полученных методами электронной микроскопии высокого разрешения и микроанализа, а также имея в виду, что рентгенографически наблюдаются только две фазы - α - Al_2O_3 и β - $Mn_3O_4^*$, можно сделать вывод, что кристаллические частицы являются частицами оксида β - Mn_3O_4 , допированного небольшим количеством ионов алюминия. В то же время в разупорядоченных областях преобладают ионы алюминия.

Очевидно, что наблюдаемые агрегаты наночастиц находятся в неравновесном (метастабильное) состоянии, которое вряд ли могло сформироваться и сохраняться в течение достаточно длительного времени прокаливании непосредственно в процессе высокотемпературного (равновесного) синтеза. Скорее можно было ожидать, что наблюдаемое наногетерогенное состояние является результатом частичного распада высокотемпературной фазы, равновесной при температуре синтеза,



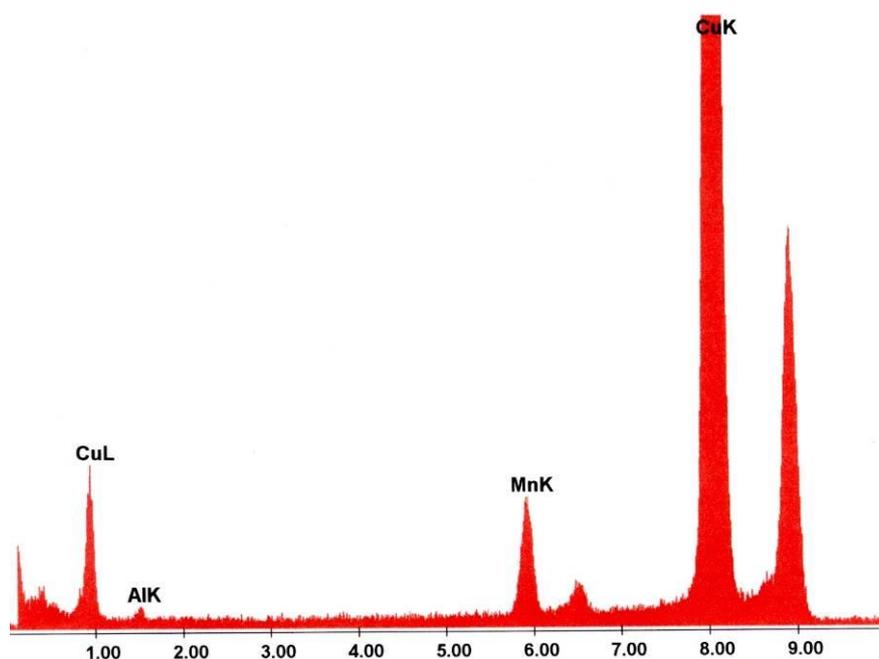
а)



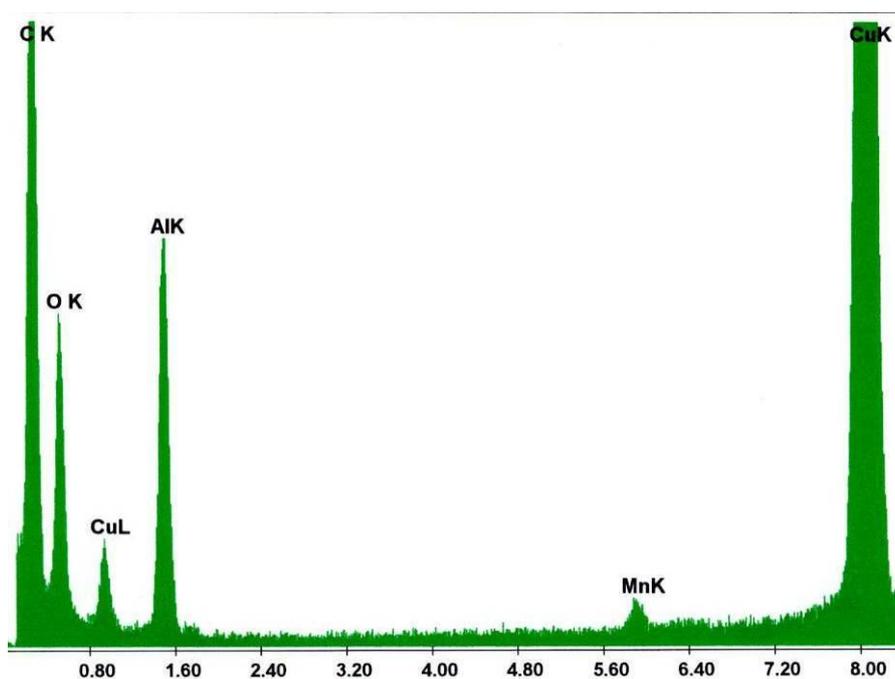
б)

Рис.12.8. Микрофотографии частиц алюмомарганцевой фазы в образце, прокаленном 24 часа при 970°C:

- а) общий вид агрегатов частиц;
- б) микрофотография высокого разрешения.



a)



б)

Рис.12.9. Данные рентгеноспектрального микроанализа агрегатов алюмомарганцевых частиц:

- а) участок с большим содержанием ионов Mn (кристаллический блок);
- б) участок с большим содержанием ионов Al

(разупорядоченная структура).

в процессе ее охлаждения до комнатной температуры. Это предположение можно было проверить, проведя дифракционный эксперимент с использованием высокотемпературной рентгеновской камеры.

Результаты высокотемпературного дифракционного исследования.

Для проведения высокотемпературного дифракционного эксперимента в качестве исходного был взят образец, прокаленный в муфеле при температуре 970°C в течение 24 часов. Это образец (рис.12.10а) представляет собой систему, состоящую из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и охарактеризованного выше наногетерогенного состояния, обозначаемого нами как $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4^*$, т.к. дифракционная картина этой фазы, в целом, соответствует дифракционной картине тетрагональной шпинели типа $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$.

Нагрев образца в высокотемпературной рентгеновской камере до температуры 950°C осуществляли со скоростью 10°/мин. После нагрева дифракционная картина исследуемого образца принципиально меняется (рис.12.10б). На этой дифракционной картине отсутствуют пики нанокристаллической тетрагональной фазы. Вместе с тем, наряду с дифракционными пиками $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, наблюдаются достаточно узкие дифракционные пики, соответствующие структуре *кубической* шпинели. Таким образом, при нагреве происходит фазовый переход — тетрагональная - кубическая шпинель” и изменение наноструктуры образца (рекристаллизация).

Было обнаружено, что поведение системы при охлаждении решающим образом зависит от режима охлаждения. Охлаждение проводили двумя путями: 1) быстрое охлаждение путем отключения источника температуры после достижения 950°C; 2) медленное охлаждение, при котором температура уменьшалась со скоростью 10°/мин и через каждые 50°C проводилась запись дифракционной картины.

На рис.12.10в приведена рентгенограмма образца, охлажденного до комнатной температуры путем быстрого охлаждения. Она практически идентична дифракционной картине, зафиксированной нами при температуре 950°C, т.е. ее основной особенностью является наличие дифракционных пиков, соответствующих

фазе кубической шпинели. Микрофотография закаленного образца показывает, что эта фаза является хорошо упорядоченной, и наблюдаются только некоторые микронапряжения структуры, возникшие, по-видимому, в процессе охлаждения. Параметр решетки $a=0.8287(1)$ нм соответствует составу $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$.

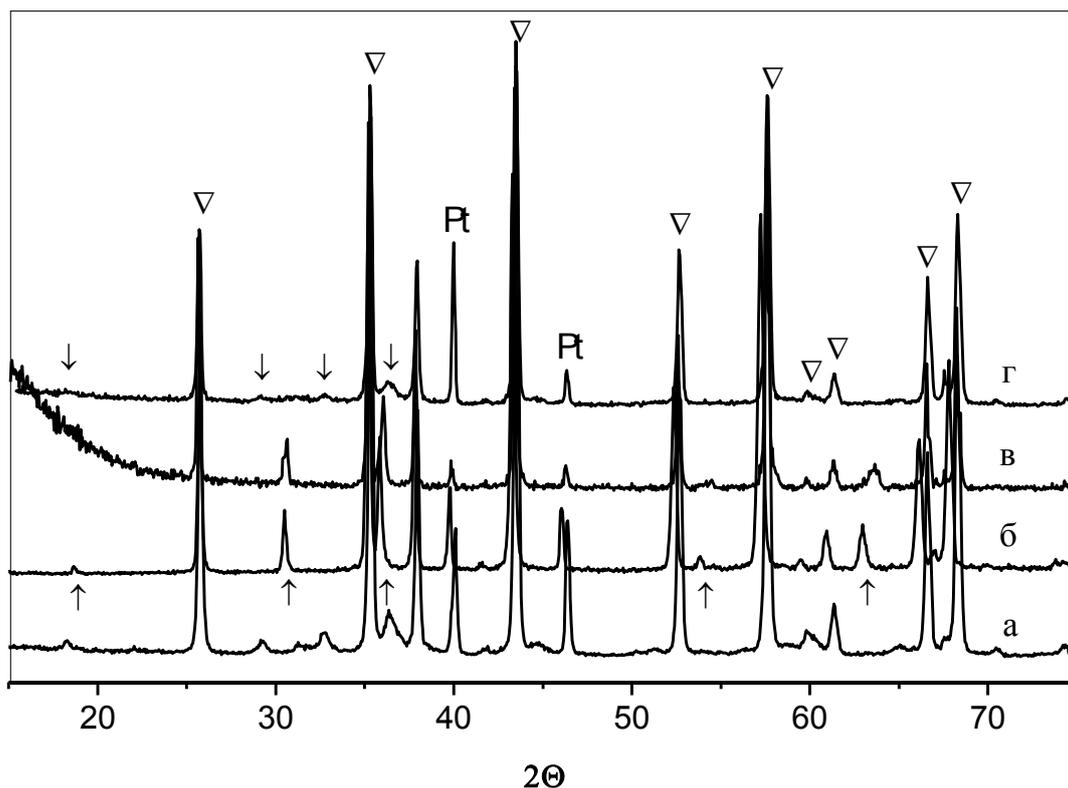


Рис.12.10. Рентгенограммы катализатора, полученные при съемке в высокотемпературной камере: а - исходный образец; б - после нагрева до 950°C ; в - после быстрого охлаждения (—закаленный” образец); г - после медленного охлаждения.
 \uparrow - кубическая шпинель; \downarrow - тетрагональная шпинель $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4^*$;
 ∇ - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Pt – платиновый нагреватель камеры.

Таким образом, высокотемпературную кубическую фазу оказалось достаточно легко закалить. В то же время, при комнатной температуре она является метастабильной, что обнаруживается при медленном охлаждении образца. Такой

режим охлаждения приводит к переходу хорошо окристаллизованной кубической фазы в нанокристаллическую тетрагональную (рис.12.10г), дифракционная картина которой в основных чертах соответствует дифракционной картине исходного образца. Таким образом, обратимыми являются как переход «тетрагональная-кубическая шпинель», так и наноструктурное устройство алюмомарганцевой фазы. Отметим, что способ постепенного охлаждения в большей степени соответствует медленному режиму охлаждения в муфеле, в результате чего при синтезе катализаторов также формируется нанокристаллическое состояние активного компонента.

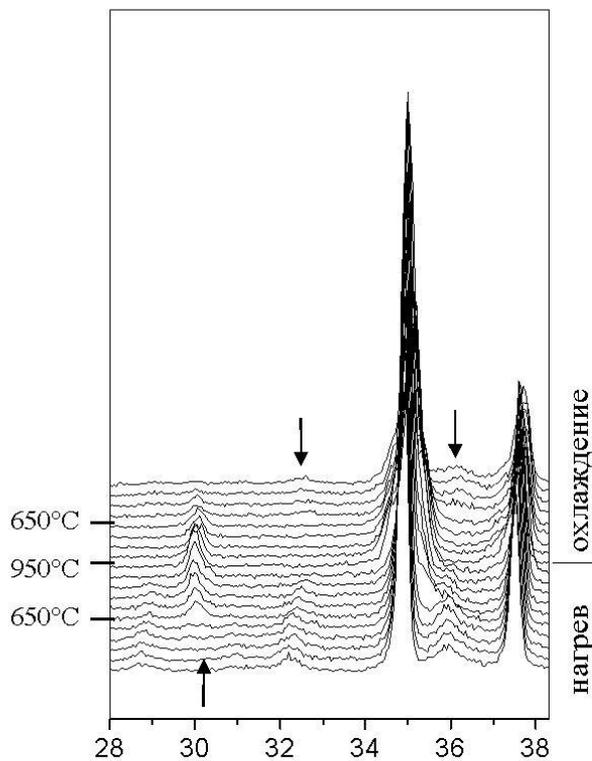


Рис.12.11. Последовательность фазовых превращений алюмомарганцевой системы при нагреве в высокотемпературной рентгеновской камере:

↓ - тетрагональная фаза; ↑ - кубическая фаза.

Последовательность фазовых превращений в процессе нагрева и охлаждения образца представлена на рис.12.11, из которого видно, что исчезновение дифракционных пиков тетрагональной фазы и появление кубической (так же как и обратный процесс) происходит

достаточно медленно, и при этом обнаруживаются температурные интервалы сосуществования обеих фаз. Так, в процессе нагрева кубическая фаза появляется уже при 650°C, тогда как тетрагональная фаза полностью исчезает только при 800°C. При охлаждении тетрагональная фаза регистрируется при температуре 650°C, а пики кубической фазы полностью исчезают при 500°C.

На рис.12.12 представлено изменение параметра решетки кубической фазы (с поправкой на коэффициент теплового расширения) при нагреве образца и соответствующее этому изменение химического состава этой фазы. В момент перехода в кубическую структуру при 650°C алюмомарганцевая фаза имеет состав $Mn_{2.1}Al_{0.9}O_4$, а при температуре 950°C, как это отмечалось выше, - состав $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$.

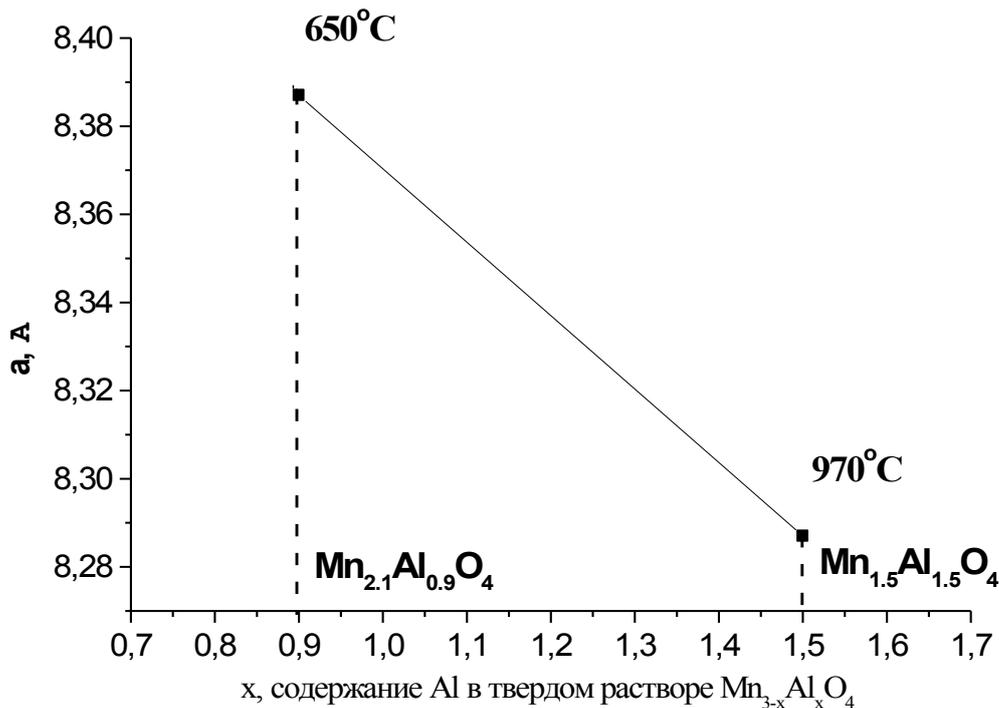


Рис.12.12. Изменение параметров решетки кубической алюмомарганцевой шпинели при нагреве от 650°C (температура, при которой фиксируется появление кубической фазы) до 950°C (максимальная температура нагрева).

Эти данные однозначно свидетельствуют об имеющем место процессе диффузии ионов алюминия в объем структуры шпинели. При охлаждении происходит обратный процесс распада образовавшегося твердого раствора. Таким образом, исследуемая нами алюмомарганцевая фаза, представляющая собой наногетерогенную систему, является продуктом частичного распада твердого раствора $Mn_{3-x}Al_xO_4$, равновесного при температуре синтеза, но метастабильного при

понижении температуры и испытывающего фазовый переход при $x < 0.9$ (состав $x = 0.9$ находится в равновесии при $\sim 650^\circ\text{C}$).

Обратимый высокотемпературный фазовый переход — «тетрагональная-кубическая шпинель» известен как для фазы $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$, так и для твердых растворов $\text{Mn}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ при $0.2 \leq x < 0.9$. Природа этого перехода обусловлена кооперативным эффектом Яна-Теллера — пространственно синхронизированным понижением симметрии координационных полиэдров, в которых находятся катионы переходных металлов в орбитально вырожденных состояниях. К числу таких ян-теллеровских катионов, вызывающих структурный фазовый переход, сопровождающийся деформацией всего кристалла, относится ион Mn^{3+} в октаэдрической координации. Поэтому сам по себе фазовый переход при достаточно большой концентрации катионов Mn^{3+} является вполне закономерным. Интересным, однако, является факт распада твердых растворов $\text{Mn}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ состава $0.9 \leq x \leq 1.5$ при их охлаждении и структура образующегося нанокристаллического состояния. Метастабильный характер исследуемых твердых растворов, очевидно, связан со склонностью ионов Mn^{3+} к кластерированию в шпинельных структурах, что приводит к вытеснению ионов алюминия при понижении температуры.

4. Формирование наноструктурированных состояний в областях морфотропных фазовых переходов

Рассмотрим особенности формирования реальной структуры перовскитов состава $(\text{La}_{1-x}, \text{Sr}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$ в области морфотропного фазового перехода.

Исследованию данной системы посвящен ряд работ, в которых, в частности, отмечается наличие концентрационного (морфотропного) фазового перехода при замещении La на Sr при $x > 0.4$. Из литературных данных следует, что вплоть до состава $(\text{La}_{0.6}, \text{Sr}_{0.4})\text{CoO}_{3-\delta}$ сохраняется гексагональная симметрия, характерная для стехиометрической фазы LaCoO_3 , а для состава $(\text{La}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_{3-\delta}$ структура уже кубическая.

Образцы были получены методом керамического синтеза при температуре 1100°C с многократным промежуточным перетирианием. В качестве исходных компонентов использовались соединения Co_3O_4 , SrCO_3 , La_2O_3 марки ос.ч.

Рентгеновский дифракционный эксперимент был проведен на дифрактометре URD-63 и на станции высокого разрешения в Центре синхротронных исследований ИЯФ СО РАН. Использование высокоразрешающего дифрактометра обусловлено необходимостью разделения дифракционных пиков, значительно перекрывающихся из-за малой степени гексагонального искажения перовскитной ячейки и некоторого уширения, связанного с эффектами реальной структуры.

С увеличением содержания Sr наблюдается закономерное уменьшение гексагонального (ромбоэдрического) искажения перовскитной ячейки, однако зависимость объема ячейки от количества допирующего катиона является нелинейной (рис.12.13). Одновременно с уменьшением степени гексагонального расщепления дифракционных пиков наблюдается некоторое их уширение, связанное, как далее будет показано, с изменением микроструктуры образцов.

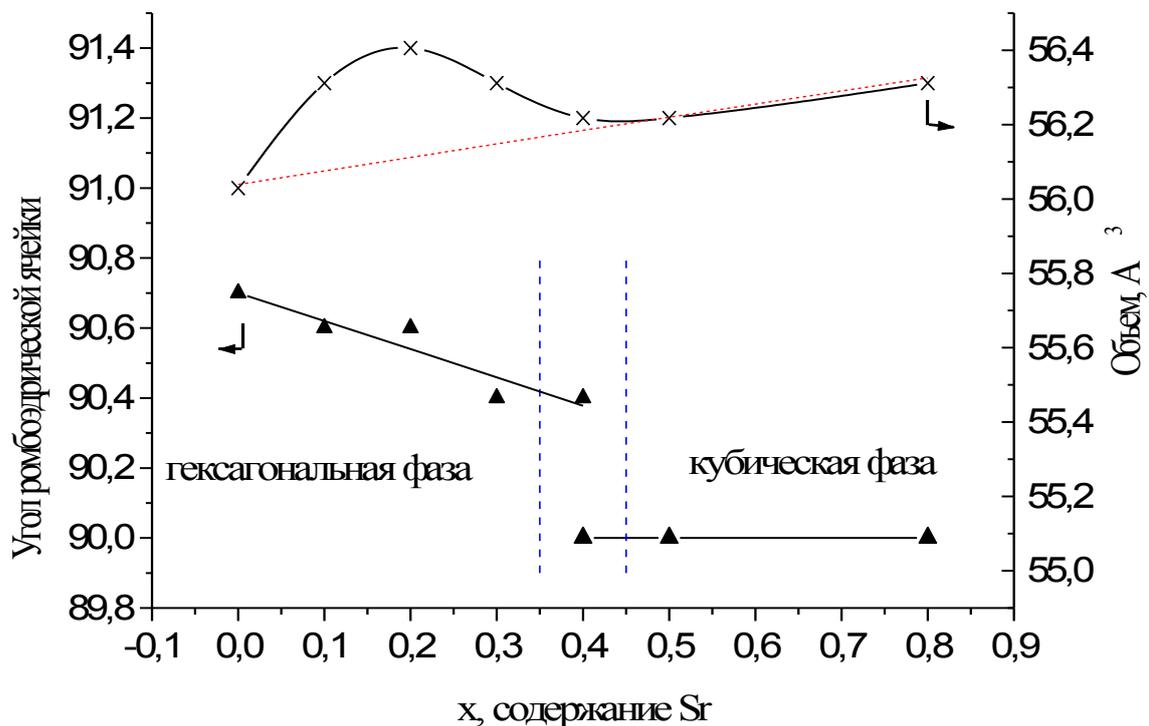


Рис. 12.13. Изменения угла ромбоэдрической (псевдокубической) ячейки и объема элементарной ячейки в зависимости от состава твердого раствора



Согласно электронно-микроскопическим данным, в образцах всей серии частицы достаточно крупные (1.5 - 2 мкм) вне зависимости от химического состава. Образец стехиометрического состава состоит из микрокристаллов с практически идеальной структурой, от которых наблюдается точечная микродифракция (рис.14а). В образцах с содержанием Sr $x = 0.1 - 0.2$ наблюдаются значительные микродеформации; микродифракционная картина остается все еще точечной, но рефлексы начинают размываться. Для образца состава $x = 0.3$ микродифракционная картина практически вырождается до кольцевой, что свидетельствует о поликристаллической (микроблочной) структуре частиц (рис.14б). В образце состава $x=0.5$ дифракционная картина снова становится точечной, соответствующей кубической решетке перовскита (рис.12.14в).

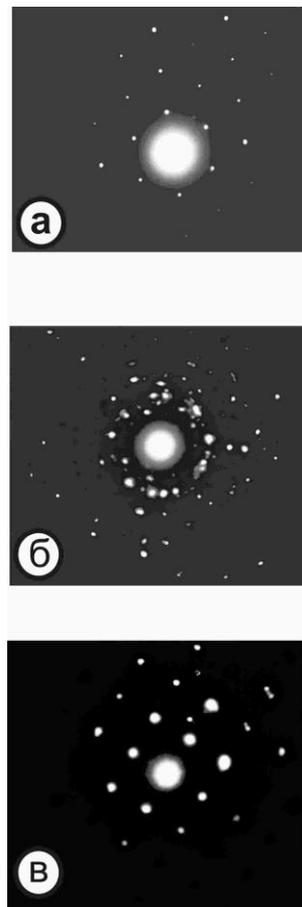


Рис. 12.14. Микродифракционные картины La-Sr-Co-перовскитов различного состава: а) LaCoO_3 ; б) $(\text{La}_{0.7},\text{Sr}_{0.3})\text{CoO}_{3-\delta}$; в) $(\text{La}_{0.5},\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_{3-\delta}$.

Наибольший интерес представляют микрофракционные данные для двухфазного образца, в котором имеются частицы, дающие точечную дифракцию, и частицы, дающие кольцевую дифракцию. Однако, для большинства частиц характерна дифракционная картина, представляющая собой сложную суперпозицию точечной и кольцевой дифракции. Более детальные исследования показали, что в объеме одной частицы существуют как области, от которых можно получить псевдо-поликристаллическую, так и области, дающие, точечную микродифракцию.

В табл.3 приведены размеры ОКР (D) и величины микронапряжений ($\epsilon = \langle \Delta d/d \rangle$), определенные по уширению рентгеновских дифракционных пиков 102 и 204 гексагональной фазы и, соответственно, по уширению дифракционных пиков 100 и 200 кубической фазы в зависимости от химического состава образцов (d - средняя величина межплоскостного расстояния). Эти данные полностью согласуются с данными электронной микроскопии. При относительно небольшом содержании Sr ($x \leq 0.2$) в структуре возникают значительные микронапряжения, которые, тем не менее, уравновешены в объеме каждой частицы - дальний порядок в среднем сохраняется, о чем свидетельствуют большие размеры ОКР (больше предельного значения 200 нм, которое можно достоверно определить из уширения дифракционных пиков). Дальнейшее увеличение содержания Sr, по-видимому, приводит к увеличению напряженности структуры выше критической величины и к ее неустойчивости в объеме микрокристалла, в результате чего монокристаллическая частица разбивается на *наноразмерные блоки*. Компенсация напряжений в структуре в целом достигается на границах наноблоков (за счет возникновения межблочных, а в случае образца $(La_{0.6}, Sr_{0.4})CoO_{3-\delta}$, по-видимому, и межфазных границ). При этом внутри микроблоков микронапряжения относительно невелики.

Таблица 3.
Размеры областей когерентного рассеяния и величина микроискажений по рентгеновским дифракционным данным.

Состав образцов	Размер ОКР D , нм	Величина микроискажений ϵ
$LaCoO_3$	>200	0.0001

$(\text{La}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})\text{CoO}_{3-\delta}$	>200	0.0014
$(\text{La}_{0.8}, \text{Sr}_{0.2})\text{CoO}_{3-\delta}$	>200	0.0013
$(\text{La}_{0.7}, \text{Sr}_{0.3})\text{CoO}_{3-\delta}$	100	0.0006
$(\text{La}_{0.6}, \text{Sr}_{0.4})\text{CoO}_{3-\delta}$	60	0.0005
$(\text{La}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_{3-\delta}$	>200	0.0013
$(\text{La}_{0.2}, \text{Sr}_{0.8})\text{CoO}_{3-\delta}$	>200	0.0004

Представленные экспериментальные данные дают некоторую новую информацию об особенностях образования твердых растворов $(\text{La}_{1-x}, \text{Sr}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$. До сих пор в литературе обсуждался только факт постепенного уменьшения степени гексагонального искажения структуры с увеличением содержания Sr вплоть до перехода в кубическую фазу при $x=0.5$. Однако, хотя постепенное изменение параметров решетки действительно имеет место, эта трансформация средней регулярной структуры не полностью компенсирует деформационные напряжения, вызванные заменой одного катиона на другой. В структуре появляются микронапряжения, имеющие не локальный характер, а распространяющиеся на весь объем кристаллитов и в конечном итоге приводящие к дестабилизации системы. Гексагональная фаза перовскита в области, близкой к морфотропному переходу, сохраняется, очевидно, только благодаря *блочной наноструктуре* частиц.

Наличие двухфазной области ($x \sim 0.4$), по-видимому, является результатом некоторой вариации состава по объему каждого кристаллита. Как правило, концентрационную неоднородность в образцах связывают с несовершенством конкретной технологии их получения. Безусловно, вариации химического состава всегда имеют место в реальной системе при любом способе приготовления, что приводит к размытию области морфотропного перехода. Однако, в данном случае речь идет о том, что гексагональная и кубическая модификации сосуществуют в объеме одной частицы. Если эти фазы имеют несколько различный состав, то это скорее является следствием распада неравновесного твердого раствора с образованием концентрационно-неоднородных областей (чему, в принципе, могут способствовать и —технологические— неоднородности).

Во всей области исследованных концентраций мы не наблюдали сегрегации или упорядочения точечных дефектов. Закономерное уменьшение гексагонального

искажения структуры при увеличении концентрации Sr приводит к фазовому переходу в кубическую структуру при $x > 0.4$. При относительно малых значениях $x = 0.1 \div 0.2$ в структуре появляются значительные микроискажения (хаотически распределенные дислокации) при сохранении когерентности рассеяния во всем объеме частиц микронных размеров (рис.12.15).

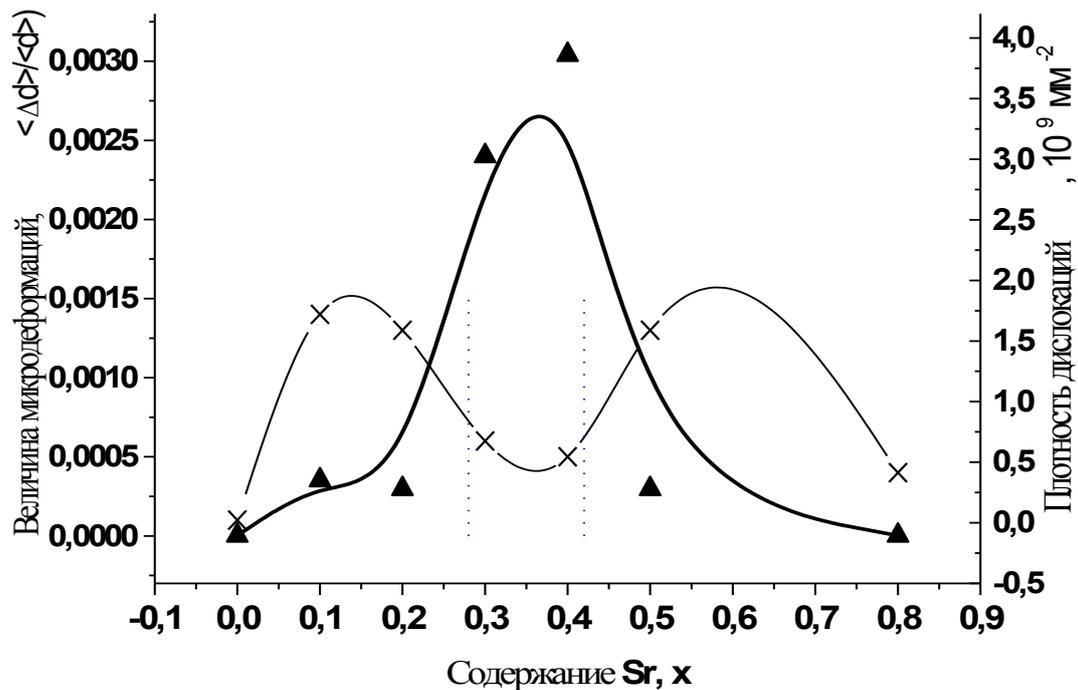


Рис. 12.15. Изменение величины микродеформаций (x) и плотности дислокаций (▲) в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ в зависимости от содержания Sr.

Однако в области морфотропного перехода напряжения в структуре настолько велики, что монокристаллические частицы разбиваются на некогерентные ОКР (табл.3). При этом микронапряжения в структуре отдельных блоков резко уменьшаются, хотя суммарная плотность дислокаций, включающая остаточную плотность хаотически распределенных дислокаций в объеме блоков и плотность *зернограничных дислокаций*, естественным образом проходит через максимум в области фазового перехода (рис.12.15).

ЛЕКЦИЯ 13

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 (прокалывание 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 — «шпинельным». 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.1), который однозначно свидетельствует о наличии высокой концентрации планарных дефектов.

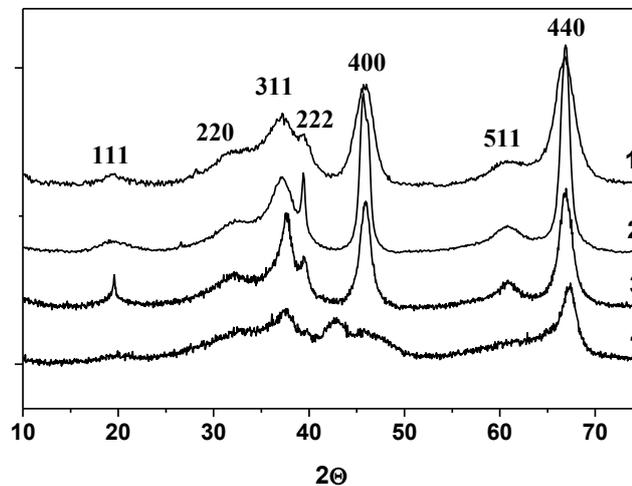


Рис.13.1. Рентгенограммы низкотемпературных форм оксида алюминия, полученных дегидратацией различных гидроксидов при 600°C : **1)** $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (из псевдобемита); **2)** $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (из бемита); **3)** $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (из байерита); **4)** $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (из гиббсита).

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

Частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные из бемита, имеют форму протяженных (около 100 нм) монокристаллических пластин с наиболее развитой (110) гранью (рис.13.2). 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. 13.3).

Образцы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные из псевдобемита, представляют собой агрегаты (свыше 100 нм) высокодисперсных (около 3 нм) частиц, разориентированных друг относительно друга с большими углами разворота (рис.13.4).

Образцы $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют ярко выраженную пластинчатую форму (рис.13.5а,б) с развитой плоскостью (111). Размеры частиц в развитой плоскости 0.1 – 0.3 мкм. В структуре частиц присутствует большое число планарных дефектов (рис.13.5б). 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 в плоскости (111) для них характерно образование микродвойников с углами разворота в 60° (рис.6).

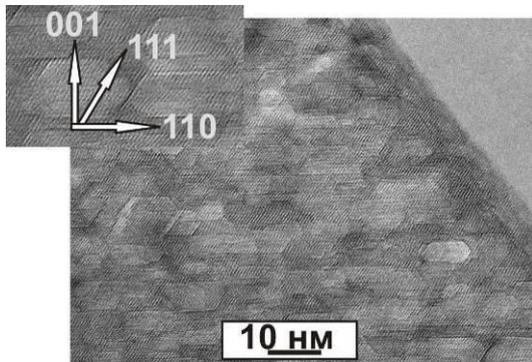


Рис.13.2. Микрофотография с частицы оксида $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ бемитного ряда

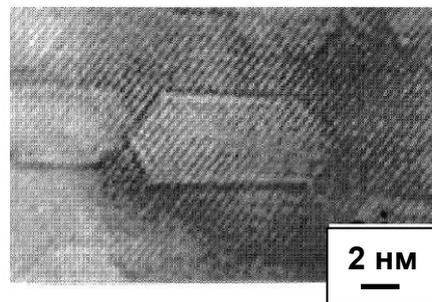


Рис.13.3. Микрофотография с шпинели $\text{Mg}_{0.36}\text{Al}_{2.44}\text{O}_4$.

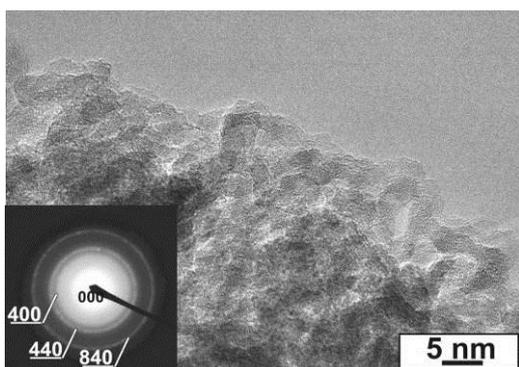


Рис.13.4. Микрофотография с частицы оксида $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного из псевдобемита

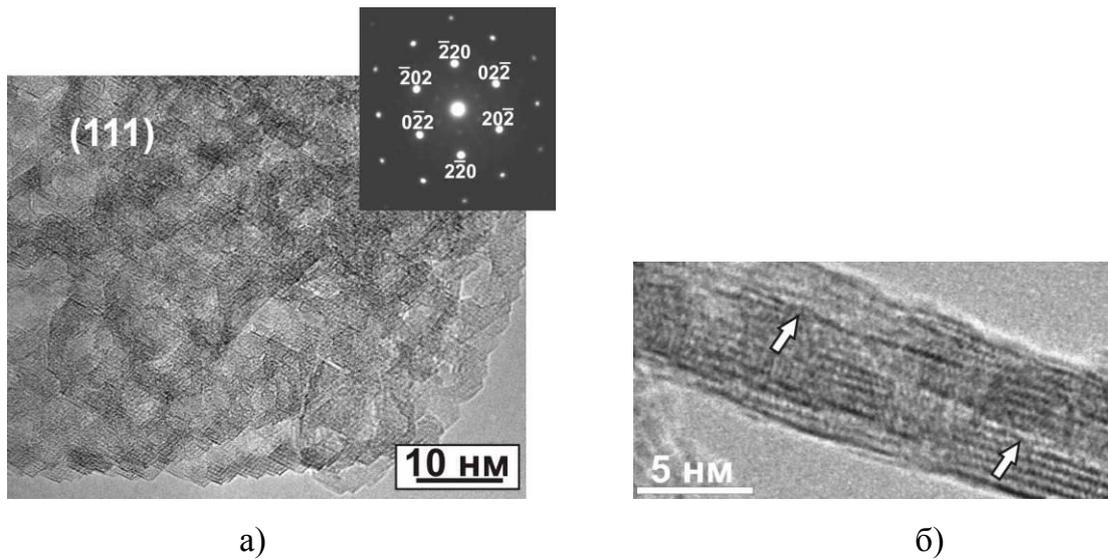


Рис.13.5. Микрофотографии с частиц оксида η - Al_2O_3 **а)** развитая плоскость пластин; **б)** боковая проекция. Стрелками показаны дефекты упаковки.

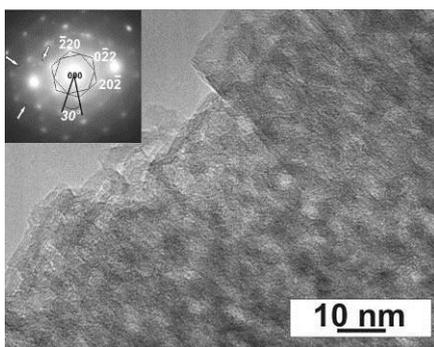


Рис.13.6. Микрофотография с частицы оксида χ - Al_2O_3 , полученного из псевдобемита

Именно различия в наноструктуре определяют те особенности дифракционных картин различных форм оксида алюминия, которые можно видеть на рис.1. В настоящее время нет методов моделирования полных дифракционных картин от 3D наноструктур. Модель одномерно разупорядоченного кристалла пригодна только для описания 1D наноструктур. Тем не менее, данная методика была использована для анализа влияния планарных дефектов, залегающих в том или ином кристаллографическом направлении (с учетом данных электронной микроскопии), на отдельные дифракционные пики. Такой последовательный анализ основных кристаллографических направлений позволил сделать некоторые важные заключения о характере наноструктуры и даже определить структуру межблочных границ.

В качестве примера можно привести анализ формы пика **111**.

На рис.13.1 и рис. 13.7 (более детально) показано, что форма этого пика существенно различается для η - и γ -форм оксида алюминия. Для η - Al_2O_3 пик 111 представляет суперпозицию двух компонент – более узкой и более широкой. Оценка размера ОКР по полуширине узкой составляющей дает величину около 35 нм. В то же время, для γ - Al_2O_3 бемитного ряда пик 111 является аномально широким (рис.13.7), что не связано с размером ОКР, т.к. пик 222 , напротив, является наиболее узким, соответствующим по полуширине размеру ОКР 12 нм. Очевидно, что эти особенности дифракционной картины обусловлены типом и характером распределения планарных дефектов в структуре различных форм оксида алюминия.

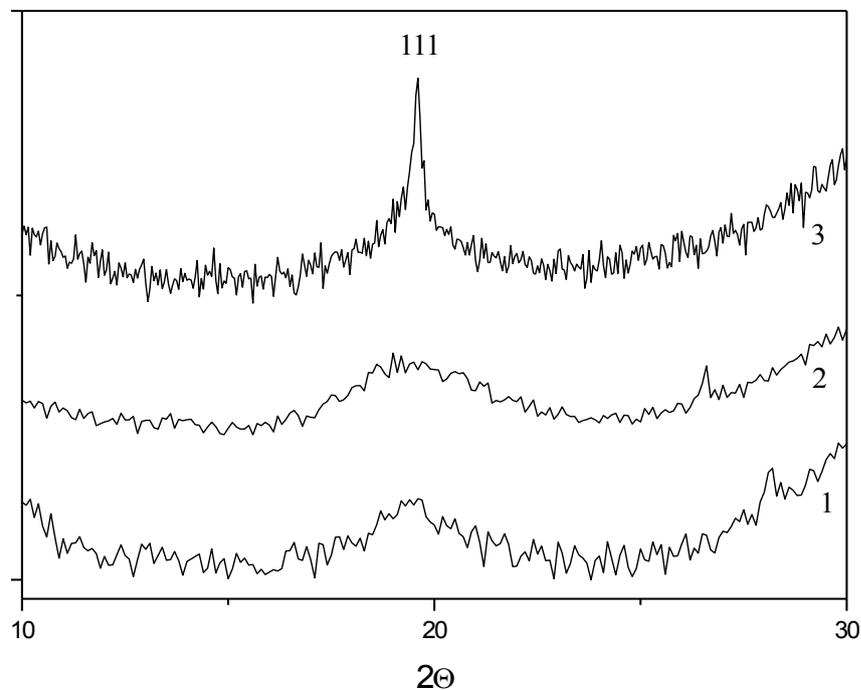


Рис.13.7. Форма дифракционного пика 111 для: 1 - γ - Al_2O_3 псевдобемитной серии; 2 - γ - Al_2O_3 бемитной серии; 3 - η - Al_2O_3

Для η - Al_2O_3 , как это следует из данных электронной микроскопии, наиболее развитой плоскостью является плоскость (111), и планарные дефекты залегают в *одном* из направлений плотнейшей упаковки, которое в этом случае становится выделенным по сравнению с симметрично эквивалентными ему направлениями. Это приводит к форме пика 111 , характерной для η - Al_2O_3 (рис. 13.8), вследствие того, что шесть из восьми компонент, составляющих пик 111 , уширяются, в то время как две

другие, представляющие собой отражения именно от той системы плоскостей, в которой имеются дефекты упаковки, остаются узкими.

Подобная форма пика может быть вызвана как смещением слоев на вектор половинной дислокации, нарушающим только последовательность катионных слоев, так и смещением на вектор четвертичной дислокации, приводящим к нарушению в плотнейшей упаковке анионов. Однако расчеты показывают, что при наличии дефектов типа четвертичных дислокаций происходит также значительное уширение дифракционного пика 200 , что не наблюдается на эксперименте. Таким образом, можно сделать вывод о том, что планарные дефекты в плоскостях (111) в структуре $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ обусловлены половинными дислокациями

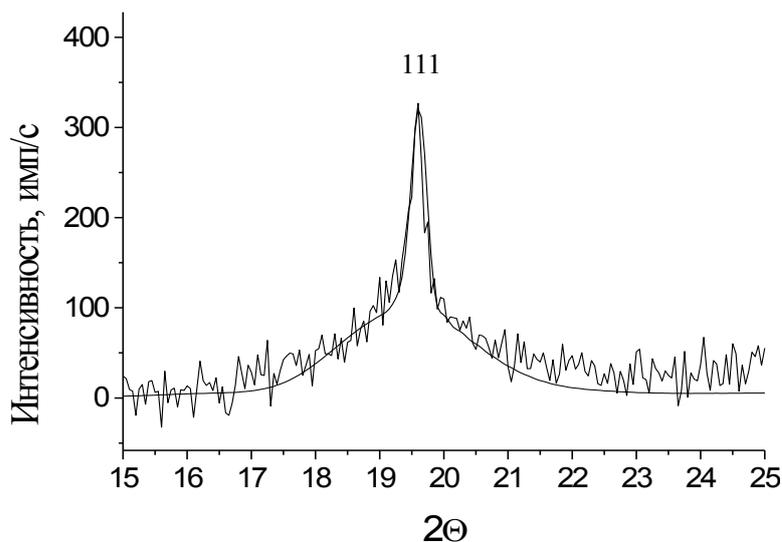


Рис.13.8. Форма пика 111 - экспериментальная рентгенограмма $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и расчетная дифракционная картина (гладкая кривая) для модели кристаллита, имеющего форму цилиндра с высотой и диаметром 5 нм; концентрация дефектов типа $(111)\frac{a}{4}[\bar{1}10]$ - 20%; (б) форма пика 111 (нормировка по площади экспериментального пика).

Форма пика 111 , наблюдаемая для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ бемитного ряда (рис.13.9), не может быть объяснена наличием дефектов смещения слоев, залегающих только в одном направлении. Однако для этой метастабильной модификации характерно несколько

систем планарных дефектов (см. данные электронной микроскопии), в том числе залегающих в *двух* направлениях плотнейшей упаковки. Очевидно, что узкие компоненты пика 111, сохраняющиеся при наличии одной системы дефектов в η - Al_2O_3 , будут размываться при наличии двух пересекающихся систем дефектов в плоскостях $(\bar{1}\bar{1}1)$ и $(\bar{1}1\bar{1})$ в γ - Al_2O_3

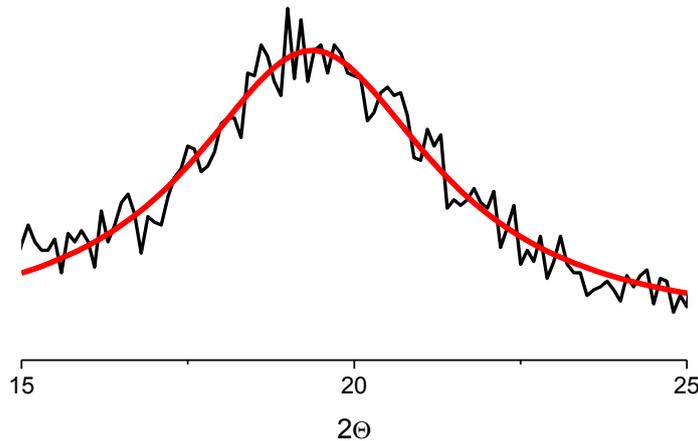


Рис.13.9. Форма пика 111 - экспериментальная рентгенограмма γ - Al_2O_3 и расчетная дифракционная картина (гладкая кривая) для модели кристаллита с планарными дефектами, залегающими одновременно в плоскостях $(\bar{1}\bar{1}1)$ и $(\bar{1}1\bar{1})$.

На основании данных электронной микроскопии и с использованием программы моделирования дифракционных картин в приближении модели одномерно разупорядоченного кристалла изучены основные типы планарных дефектов в низкотемпературных оксидах алюминия (табл.1) 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.13.10. Эти дефекты являются основным способом реализации нестехиометрии в низкотемпературных оксидах алюминия и некоторых алюмомагниевого и алюмомарганцевых шпинелях с недостатком двухвалентного катиона.

Таблица 1. 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	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\{111\} \langle \bar{1}10 \rangle$	$(\bar{1}11)[110]$ $(\bar{1}11)[110]$	$\{111\} \langle \bar{1}10 \rangle$	$(111)[\bar{1}10]$
$\{100\} \langle 100 \rangle$	$(001)[100]$	$\{100\} \langle 100 \rangle$	-
$\{110\} \langle 110 \rangle$ $\{110\} \langle 100 \rangle$	$(110)[\bar{1}10]$ $(110)[001]$	$\{110\} \langle 110 \rangle$ $\{110\} \langle 001 \rangle$	$(\bar{1}10)[110]$ $(\bar{1}10)[001]$
			$(10\bar{1})[101]$ $(10\bar{1})[010]$
			$(0\bar{1}1)[011]$ $(0\bar{1}1)[100]$

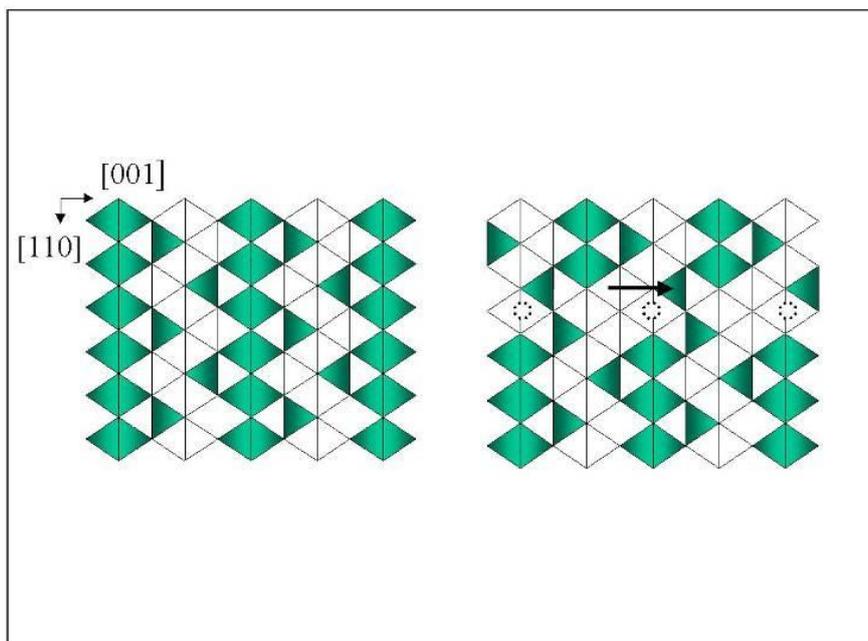


Рис.13.10. Идеальная структура шпинели (а) и модель дефекта смещения слоев в плоскостях $\{110\}$ (б): смещение двух блоков относительно друг друга на половину трансляции (стрелка) приводит к совмещению их кислородных подрешеток; возникает новая связь — «тетраэдр-тетраэдр» через вершины, но появляются 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 $[Al_3O_4]^+$, 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 $Al:O = 2:3$ и обеспечивается условие электронейтральности (либо число катионов меньше двух, и тогда для обеспечения электронейтральности следует привлечь также OH^- -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 $[Al_3O_4]^+$ идет с *потерей катионного слоя*. Это можно представить, как стыковку двух доменов по плоскостям типа (110) через “лишний” слой кислорода: $2[Al_3O_4]^+[2O^{2-}]2[Al_3O_4]^+$ (соотношение $Al_2O_3!$). 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 $(OH)^-$. При полной замене O^{2-} на $(OH)^-$ мы приходим к соотношению $[Al_3O_4]^+2[OH]^-[Al_3O_4]^+$, что равнозначно $[Al_3O_4]^+[OH]^-$ и соответствует соотношению катионов и анионов $Al_{2.4}O_4H_{0.8}$, согласуясь с результатами моделирования. Таким образом, получаемые при температурах прокаливания $600^\circ C$ образцы оксидов алюминия, на самом деле, являются оксо-гидроксосоединениями состава Al_3O_4OH .

В силу неупорядоченного характера распределения планарных дефектов уже первичная частица Al_2O_3 , составленная из нескольких доменов шпинельного типа $[Al_3O_4]^+$, 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.10). Первый тип доменов присущ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (бемитного и псевдобемитного рядов), второй - $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. 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.13.11).

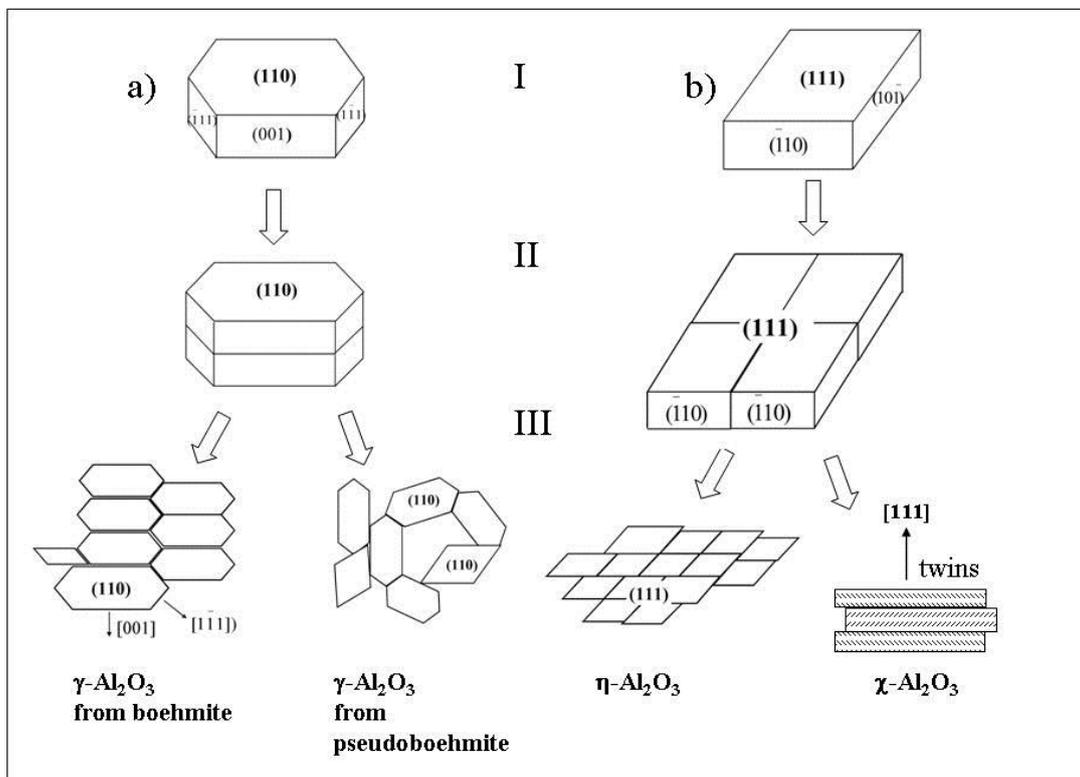


Рис. 13.11. Структурная иерархия низкотемпературных форм оксида алюминия.

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 $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$, (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 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, в отличие от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 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 $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $2\Theta \sim 42.8^\circ$. 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.

ЛЕКЦИЯ 14

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ ПУТЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА. ПАРАКРИСТАЛЛЫ

Механохимическое воздействие, как мы уже рассматривали ранее, является одним из способов получения наноразмерных и наноструктурированных состояний из исходного кристаллического материала. Не меньший интерес в этом отношении

представляет механохимический синтез, т.е. синтез новых фаз из исходных реагентов непосредственно в условиях механохимического активатора. В настоящей лекции мы рассмотрим пример такого механохимического синтеза наноразмерных фаз (для системы Ti-Al). Вместе с тем, будет разобран также пример формирования пересыщенных твердых растворов In-Ni, которые, строго говоря, нанокристаллическими материалами не являются, а относятся к паракристаллам – объектам, у которых дальний порядок нарушается вследствие очень больших микроискажений структуры. В методическом плане это очень важный пример, т.к. с точки зрения рентгеновской дифракции, как и в случае формирования наноматериалов дифракционные пики для паракристаллов очень сильно уширяются. Вследствие этого, при недостаточном анализе этих эффектов, очень часто паракристаллические состояния путают с нанокристаллическими.

Рентгенографическое исследование механоактивированных Ti-Al образцов.

Образцы были получены путем механохимического воздействия на исходные кристаллические порошки Ti и Al (Ti:Al=) в шаровой планетарной мельнице. Варьировалось время воздействия.

Съёмка образцов производилась на дифрактометре URD-63 (Германия) на излучении CoK_α ($\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$). Сканирование производилось по точкам в интервале углов от 10° до 120° с шагом 0.05° и временем накопления в каждой точке 10 с.

Обзорные дифракционные картины для образцов, подвергнутых механохимической активации от 20 с до 4 мин приведены на рис. 14.1. Как следует из этих данных, до 4 мин активации на рентгенограммах наблюдаются только дифракционные пики кристаллических фаз титана и алюминия. Пики той и другой фазы постепенно уширяются, но их положение близко к табличным данным для массивного металла. При этом следует отметить постоянное уменьшение интенсивности пиков алюминия относительно интенсивности пиков титана, а также некоторое перераспределение интенсивностей дифракционных пиков титана (в частности, заметно возрастает интенсивность дифракционного пика 103 при 1 мин активации и более). При 4 мин механохимического воздействия наблюдается появление новых дифракционных пиков, соответствующих межплоскостным

расстояниям 2.31, 2.01 и 1.41 Å, которые, можно отнести как к фазе интерметаллида TiAl, так и к фазе TiAl₂.

Более детально появление пиков интерметаллида демонстрируется на рис. 2 для образца с 4 мин активации. Видно, что значительно уширенные пики появляются вблизи максимумов кубической фазы алюминия, но смещены в сторону больших углов, что соответствует уменьшению межплоскостных расстояний. Хотя обе интерметаллические фазы не являются кубическими, их структуру можно рассматривать на основе слабоискаженной псевдокубической ячейки и воспользоваться кубическими индексами для приближенного расчета параметра (псевдопараметра) и объема элементарной ячейки.

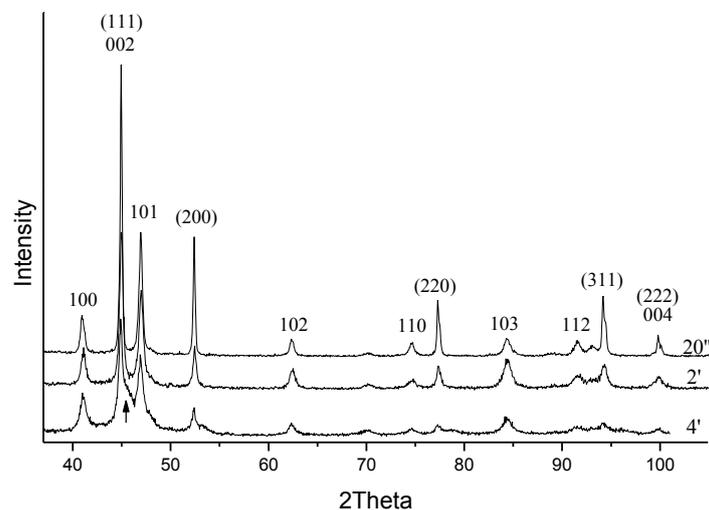


Рис. 14.1. Рентгенограммы образцов со временами активации до 4 мин включительно. В круглых скобках приведены индексы дифракционных пиков Al, без скобок – Ti. Стрелкой показано появление нового пика.

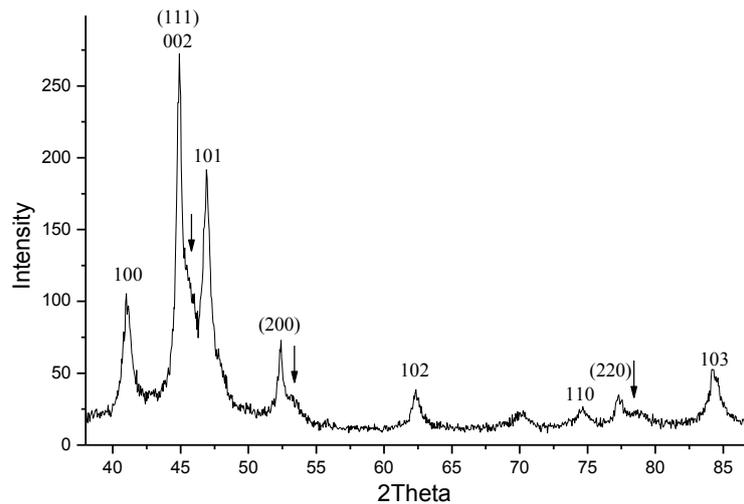


Рис. 14.2. Рентгенограмма образца, активированного в течение 4 мин. Стрелками показаны пики фазы интерметаллида.

Дальнейшее механохимическое воздействие приводит к постепенному исчезновению пиков кристаллической фазы алюминия и возрастанию интенсивности пиков интерметаллида (рис. 14.3).

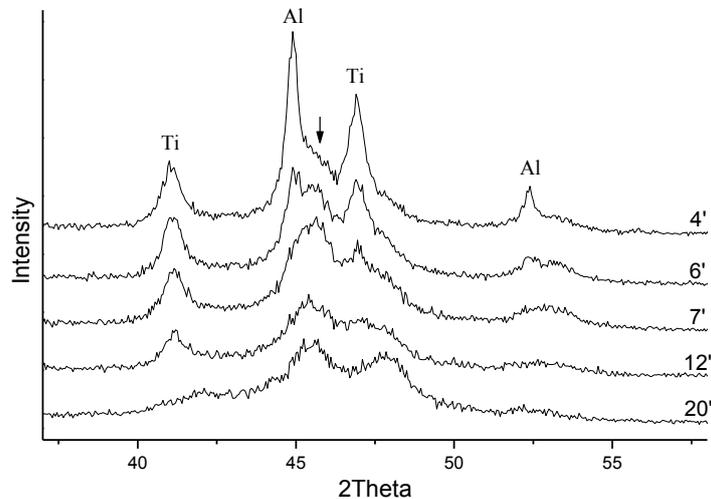


Рис. 14.3. Фрагменты дифракционных картин образцов с различным временем активации: от 4 до 20 мин.

После 6 мин активации пики алюминия на рентгенограммах отсутствуют. Рентгенограммы образцов, активированных в течение 7–12 мин, характеризуются наличием значительно уширенных пиков титана и интерметаллида. Для образца, активированного 20 мин, следует также отметить явное смещение дифракционных

пиков титана и интерметаллида, что, по всей вероятности, свидетельствует об их взаимном растворении и образовании твердых растворов на основе гексагональной структуры титана и псевдокубической структуры интерметаллида.

Таким образом, предварительный фазовый анализ образцов позволяет выделить несколько стадий взаимодействия титана и алюминия:

1. постепенное ослабление дифракционных пиков алюминия и некоторое перераспределение интенсивностей дифракционных пиков титана;
2. появление интерметаллида (начиная с 4 мин активации);
3. появление твердого раствора на основе гексагональной структуры титана (20 мин).

На рис. 14.4 приведено изменение соотношения интегральных интенсивностей пиков 200 алюминия и 101 титана (были взяты два интенсивных, близко расположенных и неперекрывающихся пика).

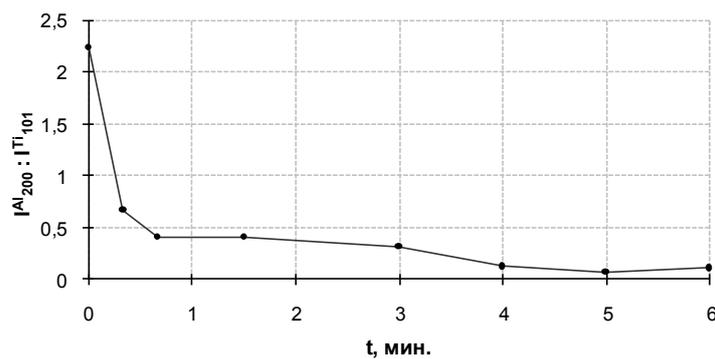


Рис. 14.4. Изменение соотношения интенсивностей дифракционных пиков фаз алюминия и титана в процессе механохимического воздействия.

Приведенный график иллюстрирует факт постепенного уменьшения содержания кристаллической фазы алюминия в образце, что может быть связано с ее аморфизацией и/или растворением алюминия в фазе титана. В пользу возможного частичного растворения алюминия свидетельствует некоторое перераспределение интенсивностей дифракционных пиков фазы титана, однако, положения пиков не меняются, как это было бы характерно для твердого раствора.

Уточнение параметров решетки производилось методом наименьших квадратов с использованием программы ПОЛИКРИСТАЛЛ, индексы отражений hkl были взяты из базы данных PDF. Определение местоположения, аппроксимацию и

разделение налагающихся пиков производилось в программе ORIGIN. Данные о параметрах решётки приводятся в таблице 3.

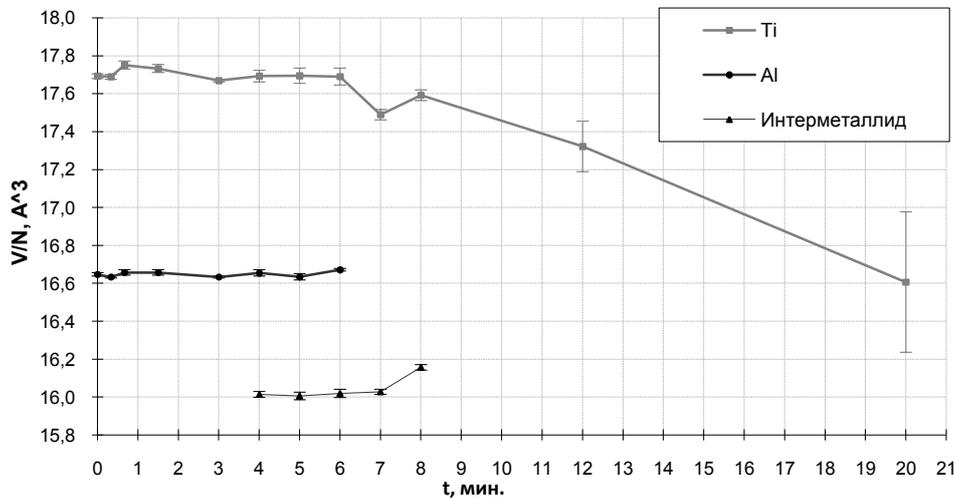


Рис. 14.5. Зависимость объемов, приходящихся на один атом, от времени активации.

Как видно из графика объемы элементарных ячеек алюминия и титана (в пересчете на один атом) практически не меняются с увеличением времени активации до 6 мин. После 4 мин появляется фаза интерметаллида; при 6 минутах активации исчезают пики алюминия. После 6 мин активации начинает уменьшаться объем элементарной ячейки титана, что, свидетельствует либо о начале его взаимодействия с фазой образовавшегося на предшествующей стадии интерметаллида твердого раствора (за счет этого взаимодействия часть алюминия растворяется в матрице титана), либо о растворении алюминия, находящегося в рентгеноаморфном состоянии. Одновременно начинает расти объем элементарной ячейки интерметаллида, что в свою очередь указывает на увеличение содержания в нем атомов титана.

Здесь важно отметить факт уменьшения объема элементарной ячейки новой фазы, что является аргументом в пользу образования именно интерметаллида, а не твердого раствора. Для твердого раствора объем элементарной ячейки, согласно правилу Вегарда, должен занимать промежуточное положение между объемами элементарных ячеек титана и алюминия.

Определение размеров областей когерентного рассеяния. С ростом времени химической активации наблюдается уширение пиков, что говорит об

изменении микроструктуры образцов. В табл. 1 приведены эффективные размеры ОКР, рассчитанные по формуле Шеррера:

$$D^{\text{эфф}} = \frac{\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta}$$

где $\Delta(2\theta)$ – ширина пика на половине высоты. Погрешность определения размера ОКР данным способом составляет $\sim 10\%$. *Эффективный размер* ОКР определяется как, собственно, размером кристаллических блоков, так и возможными микроискажениями в их структуре. В данном случае, в силу недостаточности экспериментального материала, мы не можем, к сожалению, разделить размерный эффект и вклад микроискажений.

Таблица 1. Размеры областей когерентного рассеяния анализируемых фаз.

Время активации, мин	Al	Ti	Интерметаллид TiAl
	D, Å	D, Å	D, Å
Al (исх.)	960	-	-
Ti (исх.)	-	380	-
0,3	540	260	-
0,7	450	220	-
1	360	190	-
2	310	190	-
4	400	150	90
5	230	130	90
6	140	130	100
7	-	80	60
8	-	90	55
12	-	80	55
20	-	50*	50

* – Интерметаллид на основе Ti.

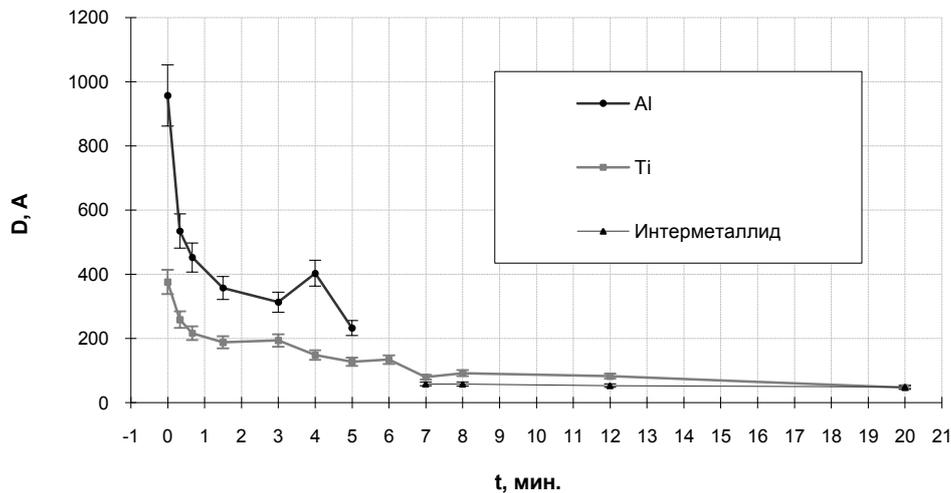


Рис. 14.6. Зависимость размеров эффективного размера ОКР кристаллических фаз от времени активации.

Очевидным фактом является уменьшение размеров ОКР, вызванное механическим воздействием в шаровых мельницах.

Приведенные выше экспериментальные данные позволяют рассмотреть основные стадии взаимодействия металлических порошков титана и алюминия при их совместной мехактивации в планетарной мельнице.

Можно отметить, что до 5 минут активации параметры решетки как алюминия, так и титана остаются примерно постоянными, не наблюдается появление новых фаз. На начальном этапе протекание процесса характеризуются изменением размера ОКР Al и Ti и заметным уменьшением интенсивности дифракционных пиков алюминия. Последнее, вероятнее всего, связано с переходом алюминия в рентгеноаморфное состояние, т.к. не наблюдается изменения объема элементарной ячейки фазы титана, что свидетельствовало бы о растворении в нем алюминия.

Появление интерметаллида характеризует начало второй стадии взаимодействия порошков Al и Ti. Если полагать, что предшественником интерметаллической фазы является аморфная фаза, образовавшаяся в результате разупорядочения фазы алюминия, то до образования зародышей интерметаллида должен проходить процесс растворения титана в аморфной фазе (что, очевидно, нельзя зафиксировать рентгенографически). Достаточно логичной представляется следующая схема протекания взаимодействия алюминия и титана:

1) алюминий, как более легкоплавкий металл, —растается” по поверхности частиц титана, диффундируя также в области межблочных границ, за счет чего (а не

только за счет механического диспергирования) происходит уменьшение областей когерентного рассеяния титана;

2) благодаря высокой поверхности образующейся межфазной границы облегчается процесс диффузии атомов титана в аморфизованную фазу, образуется рентгеноаморфный твердый раствор;

3) при достижении некоторого критического соотношения атомов алюминия и титана в аморфной фазе начинается некоторое упорядочение, приводящее к образованию зародыша интерметаллида.

Последняя стадия взаимодействия (12 – 20 мин активации) характеризуется увеличением объема элементарной ячейки титана и уменьшением объема элементарной ячейки кубического твердого раствора. Это, скорее всего, означает, что идет взаимное растворение двух фаз с обогащением одной из них атомами алюминия, а другой атомами титана.

Однако за время активации вплоть до 20 минут не удается достичь полного взаимодействия в Ti-Al системе. Образцы остаются двухфазовыми, и эти фазы можно охарактеризовать как интерметаллиды TiAl и Ti₃Al (в последнем случае это может быть твердый раствор на основе гексагональной структуры Ti, из которого при прокаливании формируется интерметаллид Ti₃Al).

Моделирование дифракционных картин металлов, находящихся в паракристаллическом состоянии.

В следующем примере механохимический синтез привел к образованию твердого раствора индия и никеля, и поскольку образец оказался в данном случае однофазным, можно было более детально исследовать его микроструктуру и установить причины уширения дифракционных пиков.

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.14.7 приведены микрофотографии частиц для образцов, которые демонстрируют значительную степень искажения структуры сплавов.

На рис.14.8 приведены экспериментальная и модельные рентгенограммы, рассчитанные для некоторых моделей реальной структуры. Из уширения первого дифракционного пика 111 по формуле Шеррера был определен эффективный размер

ОКР, который оказался равным 8 нм. Далее было выполнено моделирование рентгенограммы для порошка с такими размерами кристаллических частиц. Видно, что модель наноструктуры структуры (8 нм) с идеальным устройством наноразмерных кристаллических (рис.14.8а). Учет в модели деформационных дефектов упаковки привел к лучшему соответствию формы пика 200 теоретической и экспериментальной рентгенограмм (рис.14.8б), однако такая модель не описывает 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.14.8в,г), позволяет, в целом, хорошо описать наблюдаемую дифракционную картину, за исключением рефлекса 220. Как оказалось, это связано с анизотропной формой области когерентного рассеяния (рис.14.8д): в окончательной модели ОКР задана как цилиндр с высотой, примерно в два раза превышающей диаметр (табл.2). 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 2.

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

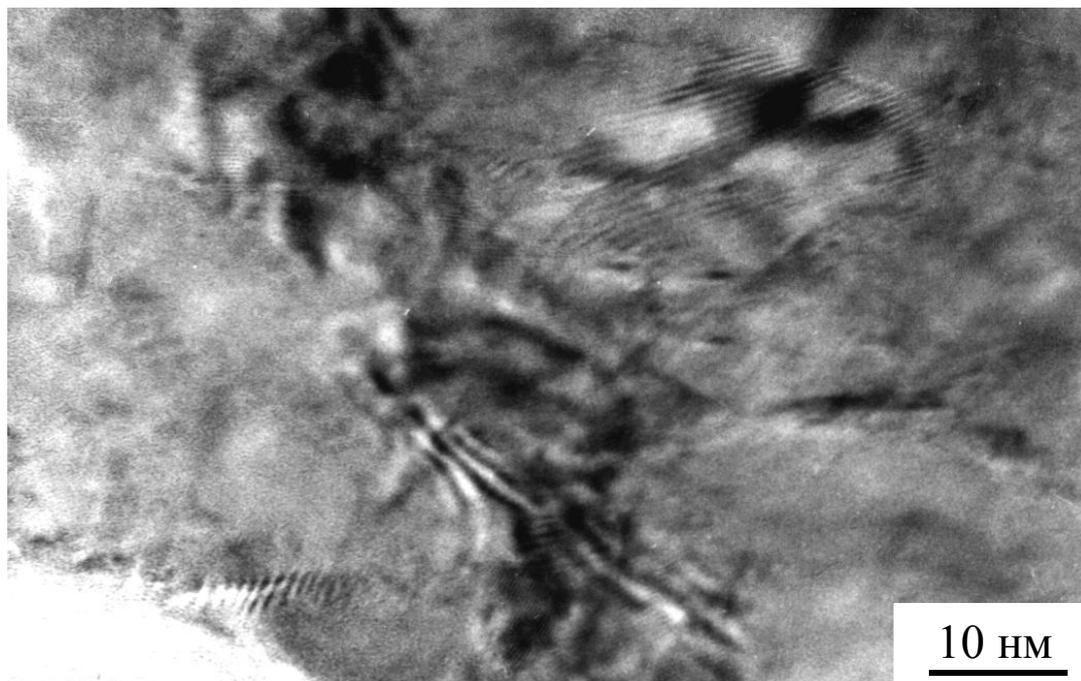


Рис. 14.7 Микрофотография частицы сплава In-Ni.

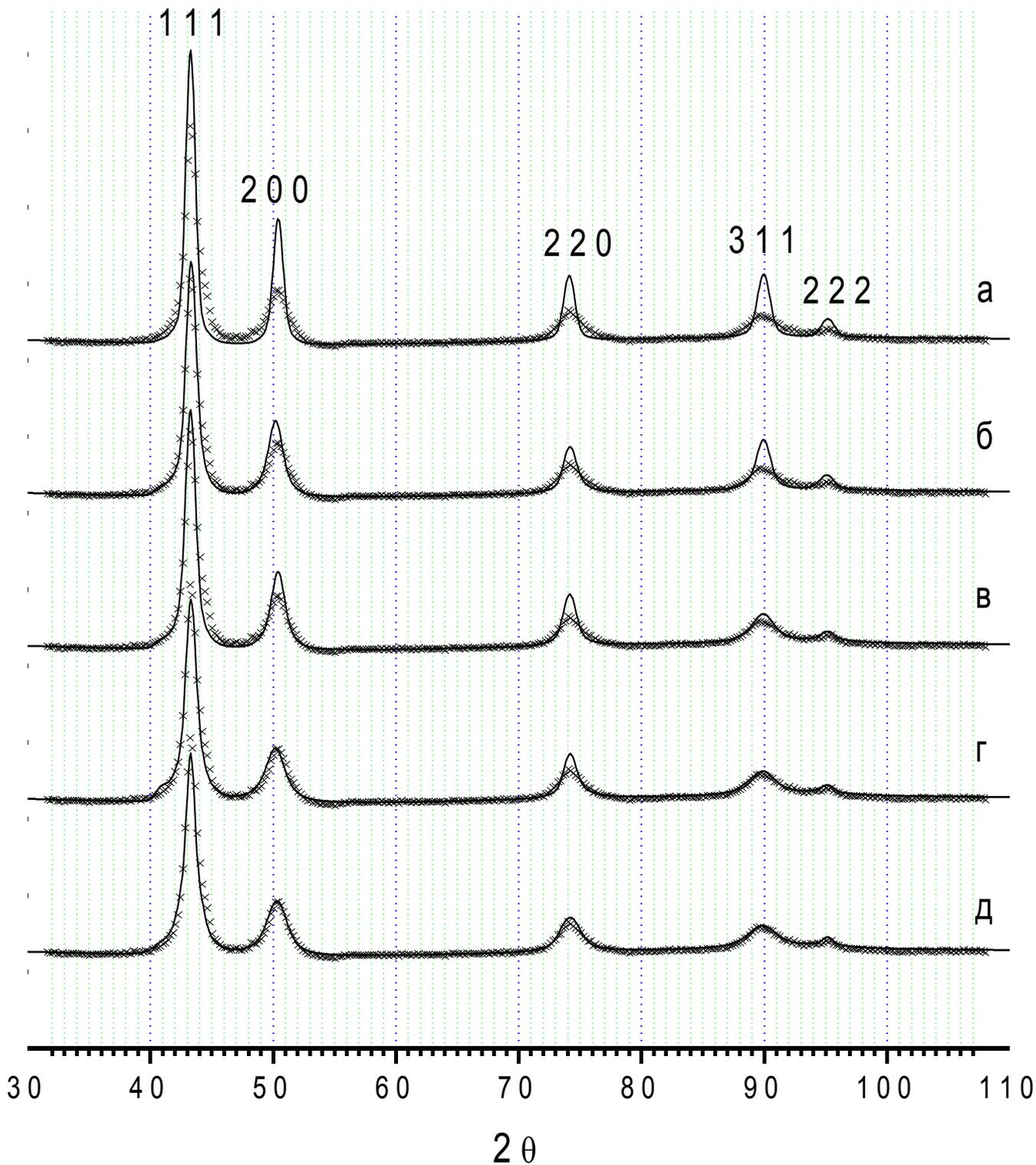


Рис.14.8. Экспериментальные дифракционные картины сплава In-Ni (\times) и дифракционные картины, рассчитанные на основе моделей структуры г.ц.к. решетки: **а)** изотропные размеры ОКР; **б)** дефекты упаковки; **в)** микродеформации II рода; **г)** дефекты упаковки и микроискажения; **д)** анизотропные размеры ОКР, дефекты упаковки, микродеформации II ($R_p=7.2\%$).

Как можно интерпретировать полученные данные, с учетом того, что по данным электронной микроскопии нельзя выделить отдельных кристаллических блоков в сильно разупорядоченных частицах сплава микронных размеров?

До сих пор мы рассматривали размеры наночастиц, а также случаи нарушений в чередовании (смещении) слоев, полагая при этом что очередной слой геометрически правильно укладывается в «—унки» предыдущего, т.е. в структуре нет значительных микроискажений. Модель Уоррена 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, «—пакристаллы». Дифракционная картина паракристаллов характеризуется наличием сильно уширенных дифракционных пиков. Формальный анализ уширения по методикам Уоррена или Вильямсона-Холла 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. По нашему мнению, математическая модель, заложенная в методе Уоррена-Авербаха (и в программе, с помощью которой было выполнено моделирование дифракционных картин, рис.14.8), 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, однако размер ОКР сохраняет физический смысл параметра дальнего порядка. Приведенный пример моделирования реальной структуры сплава In и Ni показывает, что в рамках

используемой нами модели можно с достаточной точностью аппроксимировать наблюдаемую дифракционную картину, получив важные сведения о структуре объекта – величину микродеформаций, концентрацию дефектов упаковки и эффективный размер ОКР, который в данном случае показывает, на каких расстояниях происходит потеря дальнего порядка вследствие столь значительных искажений структуры.

ЛЕКЦИЯ 15

СТРУКТУРА ГРАФИТОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ТУРБОСТРАТНАЯ МОДЕЛЬ

Представления о субструктуре квазиграфитовых материалов.

В настоящее время широкое применение в качестве адсорбентов, катализаторов или носителей для катализаторов находят пористые углеродные материалы. Наибольшее распространение получили квазиграфитовые материалы. Признано, что эффективность их использования во многом зависит от их субструктурных свойств. Субструктура углеродных материалов в значительной степени определяет их электрофизические, текстурные, прочностные характеристики, а также и реакционную способность их поверхности. Существует два основных подхода к описанию микроструктуры углеродной матрицы: 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 спектров графита объясняют, в основном, нарушением порядка упаковки углеродных сеток (полное отсутствие порядка упаковки слоев из-за их небольших хаотических разворотов или смещений при сохранении их параллельности отвечает так

называемой турбостратной структуре). Другими факторами могут быть малые размеры ОКР, наличие микроискажений и различного рода структурных дефектов. Допускается даже гетерофазность углеродных материалов, хотя в большинстве случаев они не проявляют заметной гетерогенности. Противоречивость имеющихся в литературе представлений о структуре квазиграфитовых материалов объясняется, прежде всего, недостатком надежных экспериментальных данных, полученных на одних и тех же образцах методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, ограниченностью той информации, которую получают на основе анализа одного или нескольких дифракционных пиков, что характерно для подавляющего большинства проведенных ранее исследований. Хотя методика полнопрофильного анализа использовалась в литературе для исследования ряда графитоподобных структур, широкого применения она до сих пор не нашла.

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:

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

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 наши расчеты показывают, что положение этой линии значительно зависит от ее ширины, т.е. от количества слоев, составляющих ОКР (рис.15.1, табл.1).

Таблица 1.

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

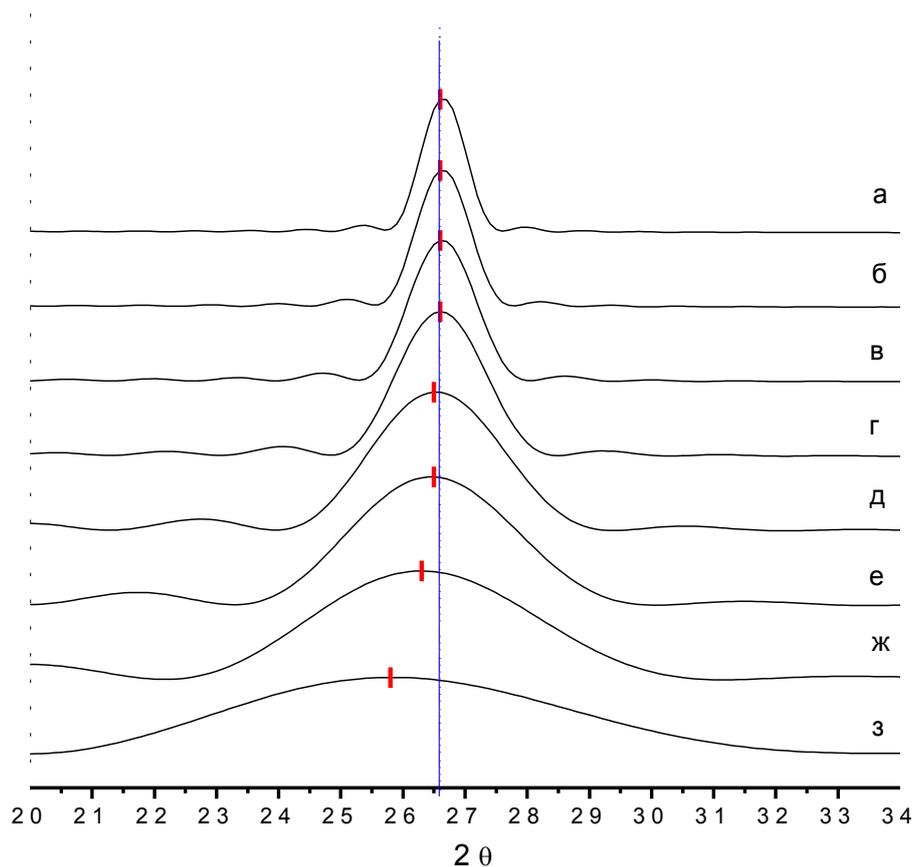


Рис.15.1. Положение дифракционной линии 002 графита в зависимости от количества слоев: **а)** $N = 30$; **б)** $N = 25$; **в)** $N = 20$; **г)** $N = 15$; **д)** $N = 10$; **е)** $N = 8$; **ж)** $N = 6$; **з)** $N = 4$.

Из данных табл.1 и рис.15.1 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, который пропорционален d^2 . При количестве слоев $N < 15$ дифракционные линии типа $00l$ сильно уширяются. Фактор Лоренца сильно 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. Очевидно, что такого рода поправки должны учитываться при исследовании любых нанокристаллических материалов, если мы хотим корректно определить положение дифракционного пика и, соответственно, межплоскостное расстояние. Поправка тем заметнее, чем ближе пик к нулю. Смещение дифракционных пиков в стороны ближних углов при очень маленьких размерах частиц – один из тех дифракционных эффектов, которые возникают только при исследовании нанообъектов. Такие «маленькие» подробности очень часто упускаются из виду при исследовании наноматериалов и приводят к ошибочным заключениям (например, к выводу об увеличении параметра решетки с уменьшением размера частиц).

Влияние дефектов чередования слоев на дифракционные картины графитоподобных структур

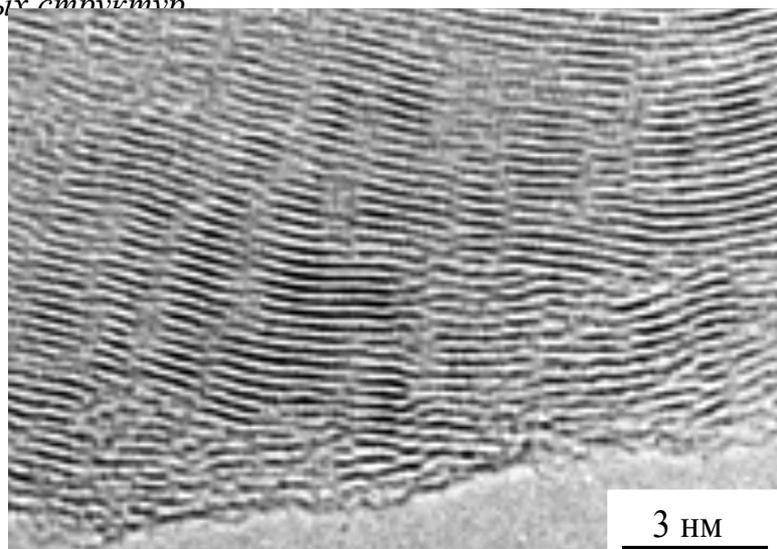


Рис.15.2. Микрофотография частицы волокнистого углерода.

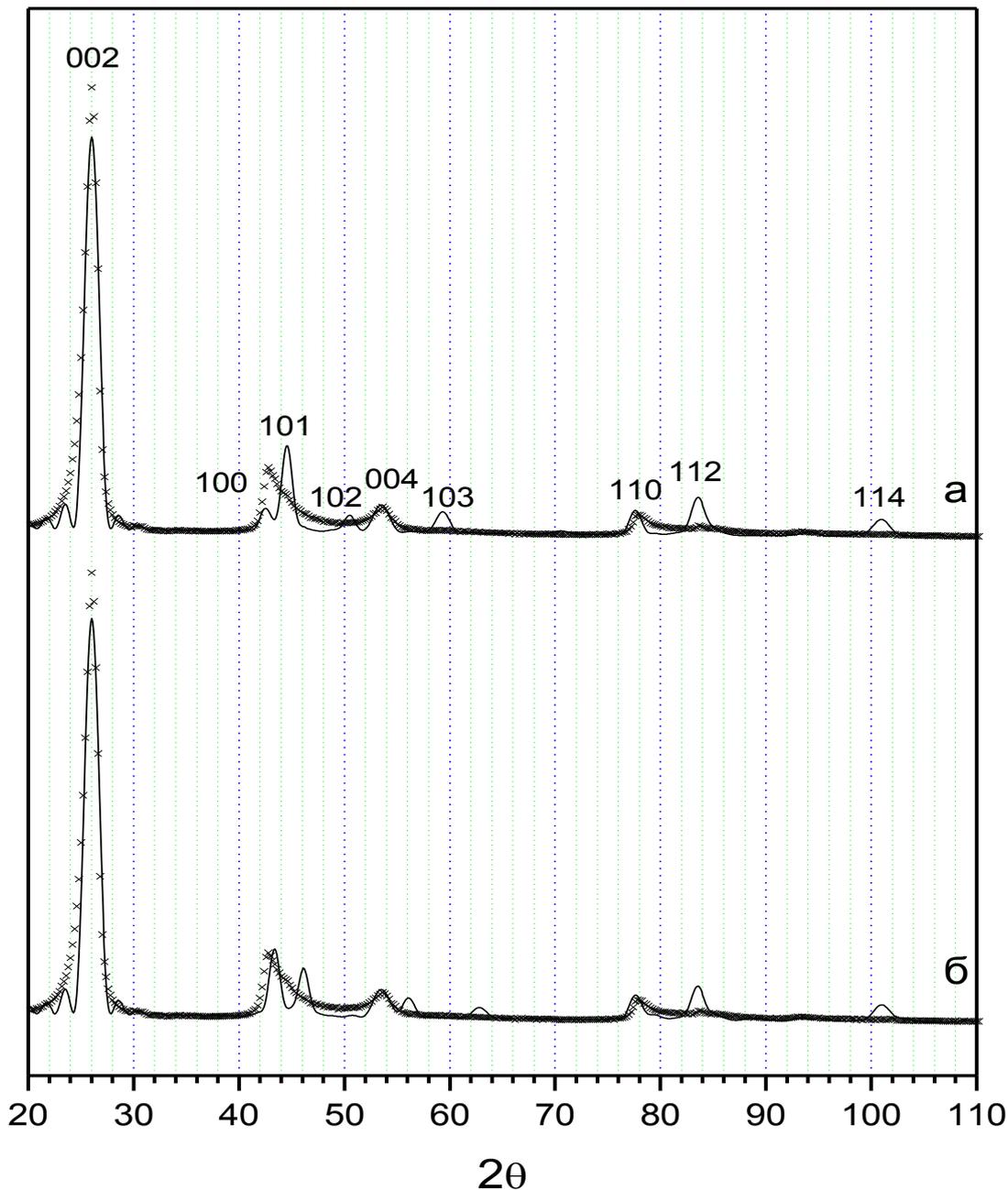


Рис.15.3. Сравнение экспериментальной дифракционной картины волокнистого углерода (×) и дифракционных картин, рассчитанных на основе модели структуры графита: **а)** 2H политип; **б)** 3R политип.

На рис.15.2 приведена микрофотография образца волокнистого углерода, а на рис. 3. – модельные 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 АВАВ..., а 3R политип – последовательность типа АВСАВС... .

Структура слоев А, В, С одинакова с точностью до вектора смещения. В 2Н 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: $P_{12}^{11} = P_{21}^{11} = 1$. Следовательно, $P_{11}^{11} = P_{22}^{11} = 0$. 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 $W_1^{11} = 1$, $P_{11}^{11} = 1$.

На экспериментальной рентгенограмме (рис.15.3) 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.

Далее были исследованы рентгенограммы от модельных одномерно разупорядоченных структур. Мы оставили появление двух способов наложения равновероятным, как в 2Н политипе, но теперь после одного способа наложения не всегда идет другой способ наложения, т.е. $P_{12}^{11} \neq 1, P_{21}^{11} \neq 1$ и, следовательно, $P_{11}^{11} \neq 0, P_{22}^{11} \neq 0$. Таким образом, наряду с фрагментами типа АВ АВ... будут появляться фрагменты типа АВ СА ВС... Из шести параметров $W_1^{11}, W_2^{11}, P_{11}^{11}, P_{12}^{11}, P_{21}^{11}, P_{22}^{11}$ только два являются независимыми. Будем изменять P_{22}^{11} при $W_2^{11} = 0.5$. Чем больше будет значение параметров P_{22}^{11} , тем больше будет фрагментов типа АВ СА ВС... и они будут становиться более протяженными. Таким образом, такая одномерно разупорядоченная структура будет представлять собой микрогетерогенную смесь 2Н 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 2Н политипом. На рис.15.4 приведены модельные дифракционные картины, соответствующие последовательному переходу от 2Н к 3R политипу. При значении $P_{22}^{111} = 0.6$ (рис.15.5) мы имеем лучшее соответствие с экспериментом в области углов $40-50^\circ$ по 2θ (рефлексы 100 , 101 2Н 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.

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.15.6,15.7). 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.15.6). С ростом величины деформаций II рода характерно возрастание ширины линий для тех же рефлексов (рис.15.7). Причем для дальних дифракционных линий характерно более быстрое уменьшение интенсивности или возрастание ширины по сравнению с ближними линиями. Дифракционные картины при достаточно больших величинах накапливающихся и ненакапливающихся отклонений абсолютно идентичны (ср. рис.15.6е и 15.7е), что и следовало ожидать, т.к. в обоих предельных случаях получается практически равномерное распределение отклонений.

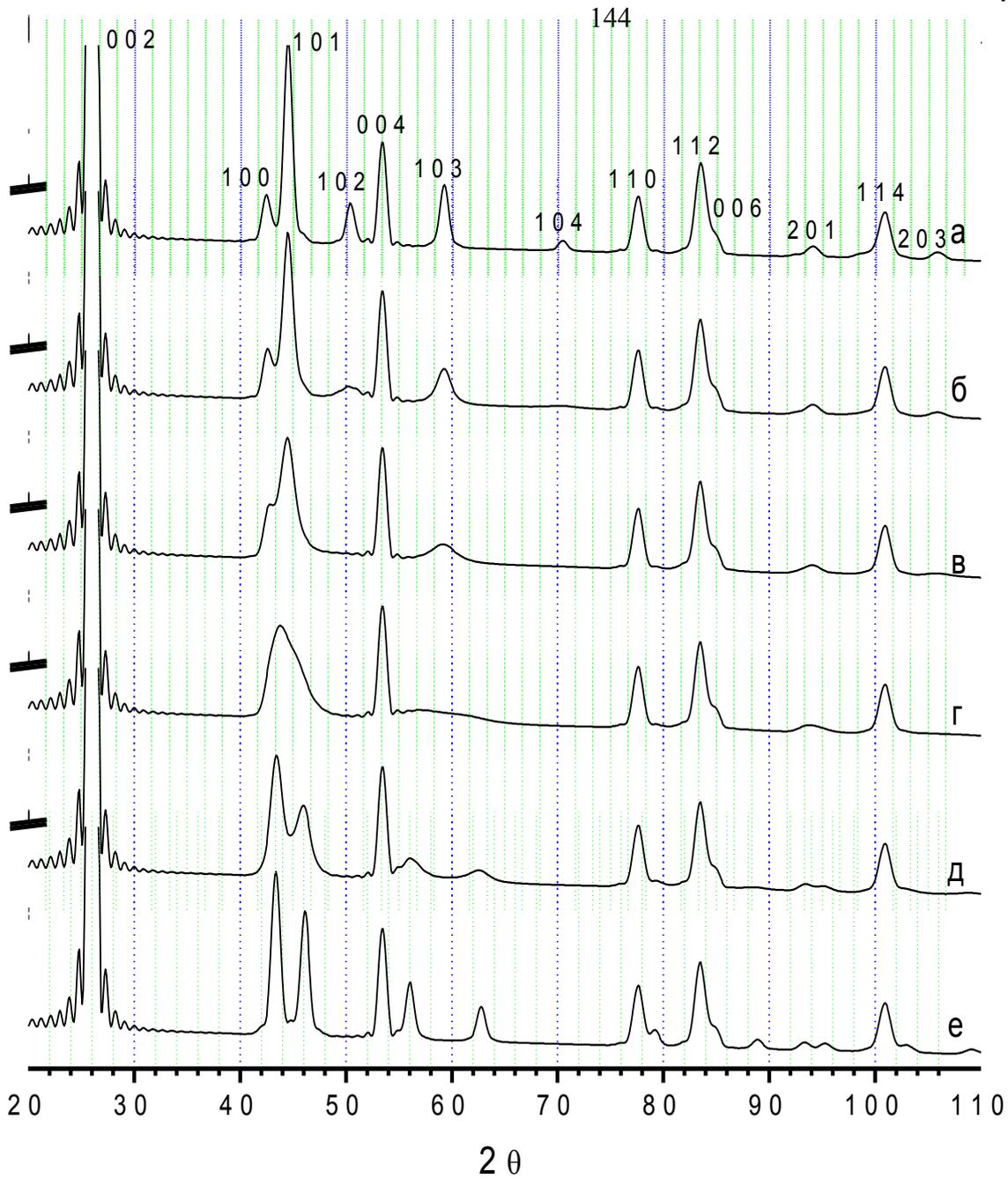


Рис.15.4. Дифракционные картины, рассчитанные для графитоподобного углерода.

Последовательный переход от 2H к 3R политипу графита, $W_2^{111} = 0.5$: **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)** $P_{22}^{111} = 1$.

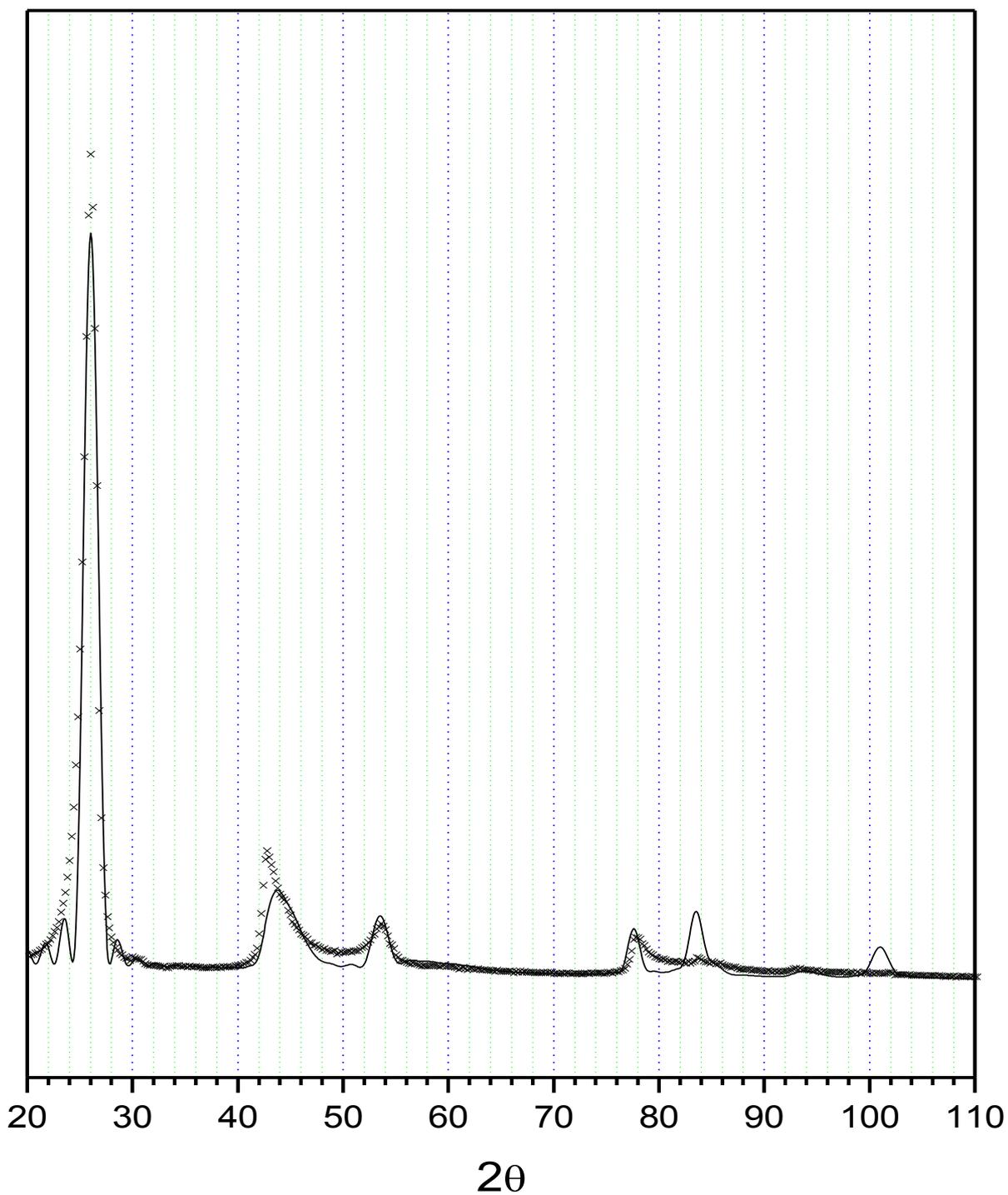


Рис.15.5. Сравнение экспериментальной дифракционной картины волокнистого углерода(\times) и дифракционной картины, рассчитанной на основе модели чередующихся доменов с 2H и 3R упаковками ($W_2^{11} = 0.5, P_{22}^{111} = 0.6$).

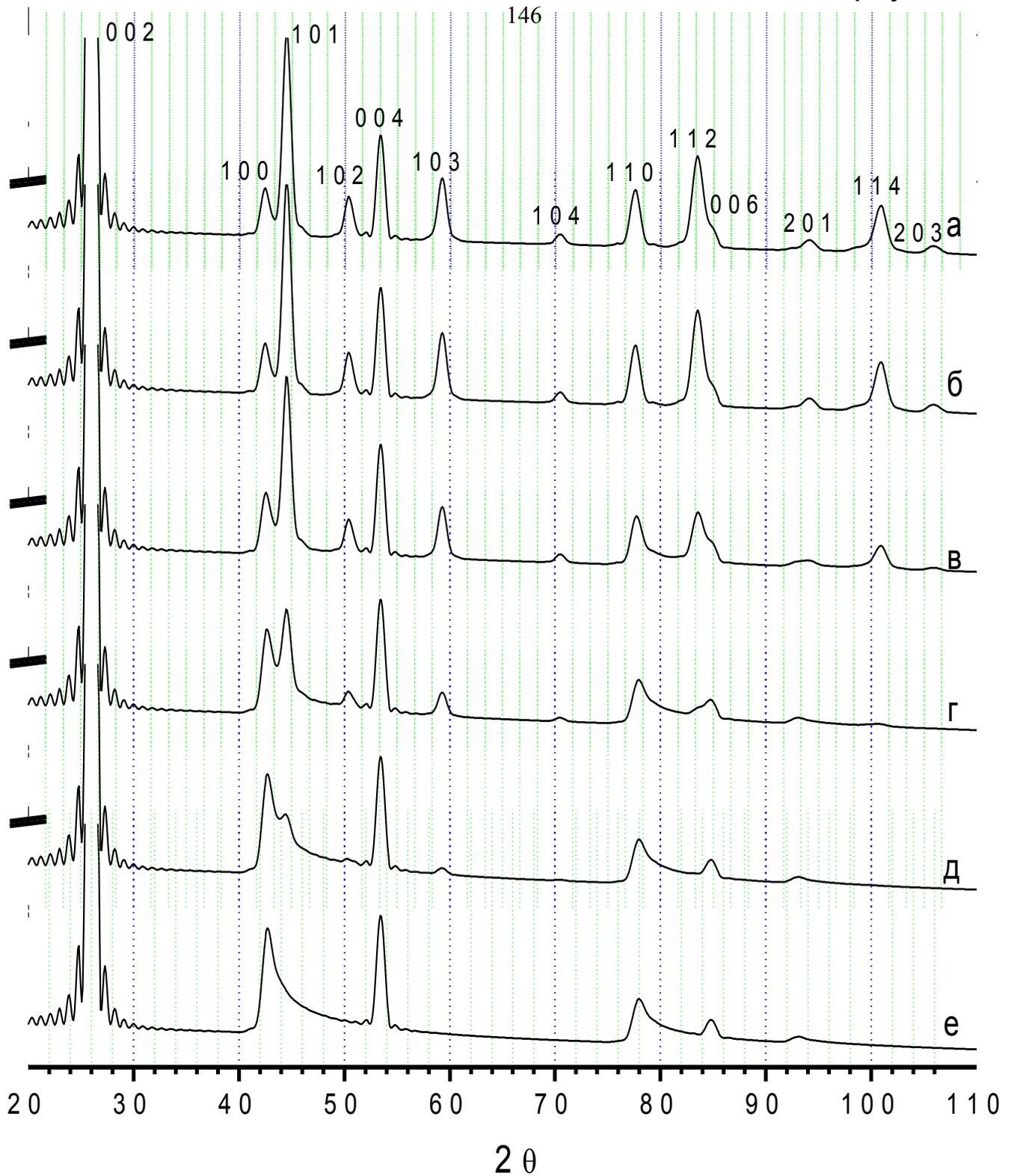


Рис.15.6. Дифракционные картины, рассчитанные на основе модели структуры 2H политипа графита с ненакапливающимися отклонениями слоев от идеальных положений: **а)** $\sigma = 0$; **б)** $\sigma = 0.01$; **в)** $\sigma = 0.1$; **г)** $\sigma = 0.2$; **д)** $\sigma = 0.3$; **е)** $\sigma = 0.5$.

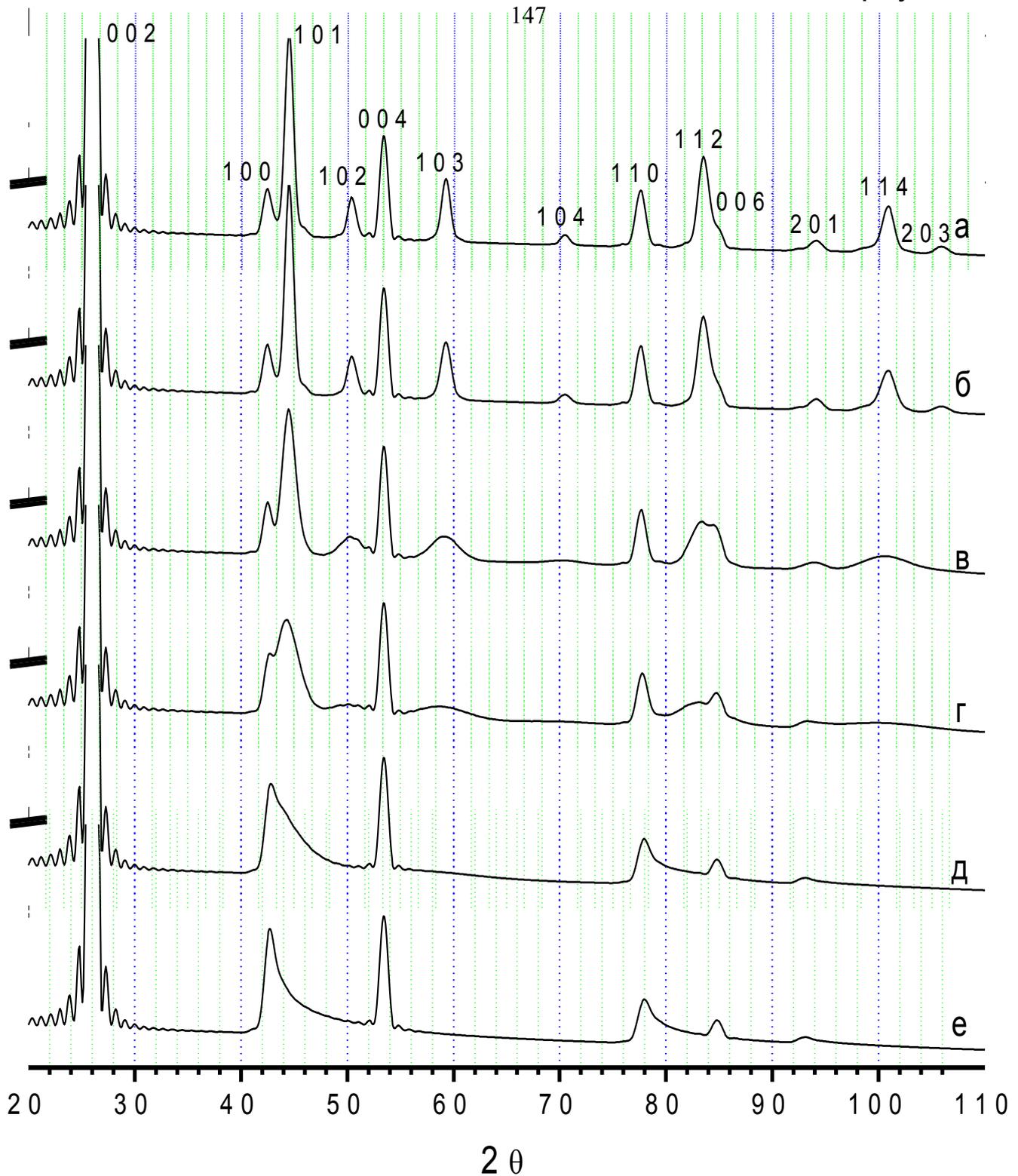


Рис.15.7. Дифракционные картины, рассчитанные на основе модели структуры 2H политипа графита с накапливающимися отклонениями слоев от идеальных положений: **а)** $\sigma = 0$; **б)** $\sigma = 0.01$; **в)** $\sigma = 0.05$; **г)** $\sigma = 0.1$; **д)** $\sigma = 0.2$; **е)** $\sigma = 0.5$.

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 и известно по литературным данным.

Модель структуры волокнистого углерода.

Окончательная модель представляет собой турбостратную 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. 15.8). На экспериментальной рентгенограмме линия 002 несколько асимметрична. Нормальное распределение по количеству слоев (рис. 8а) дает худшее соответствие рассчитанной дифракционной линии 002 и экспериментальной в области ближних углов по сравнению с логнормальным распределением (рис. 15.8б). 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.15.9). 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.

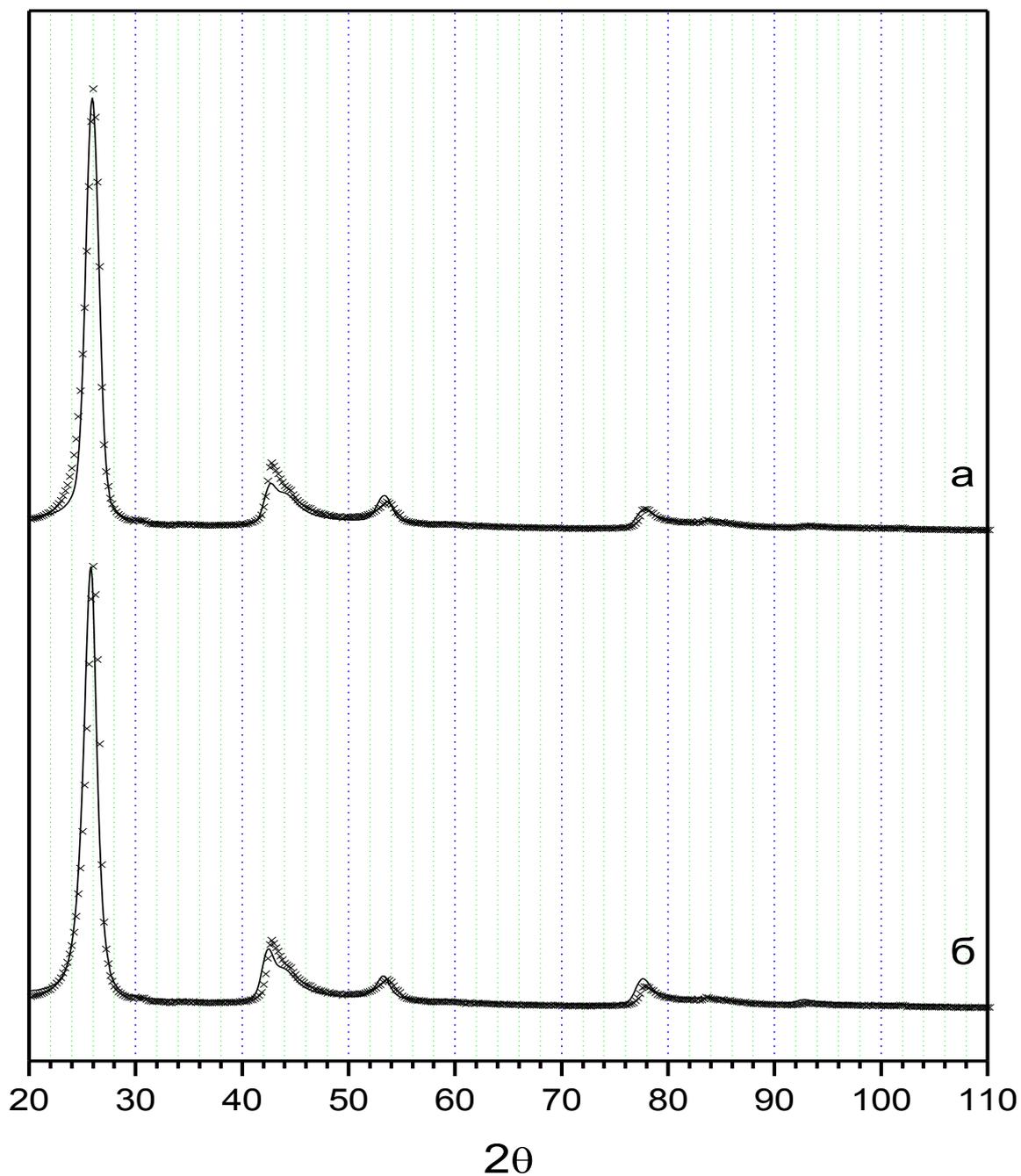


Рис.15.8. Сравнение экспериментальной (×) и теоретических дифракционных картин, рассчитанных на основе модели структуры графита с беспорядком в чередовании слоев и случайными отклонениями от идеальных положений:

а) нормальное распределение по количеству слоев: $\bar{N} = 15, \sigma = 5$;

б) логнормальное распределение по количеству слоев: $\bar{N} = 15, N_p = 10$ (Rp=6%).

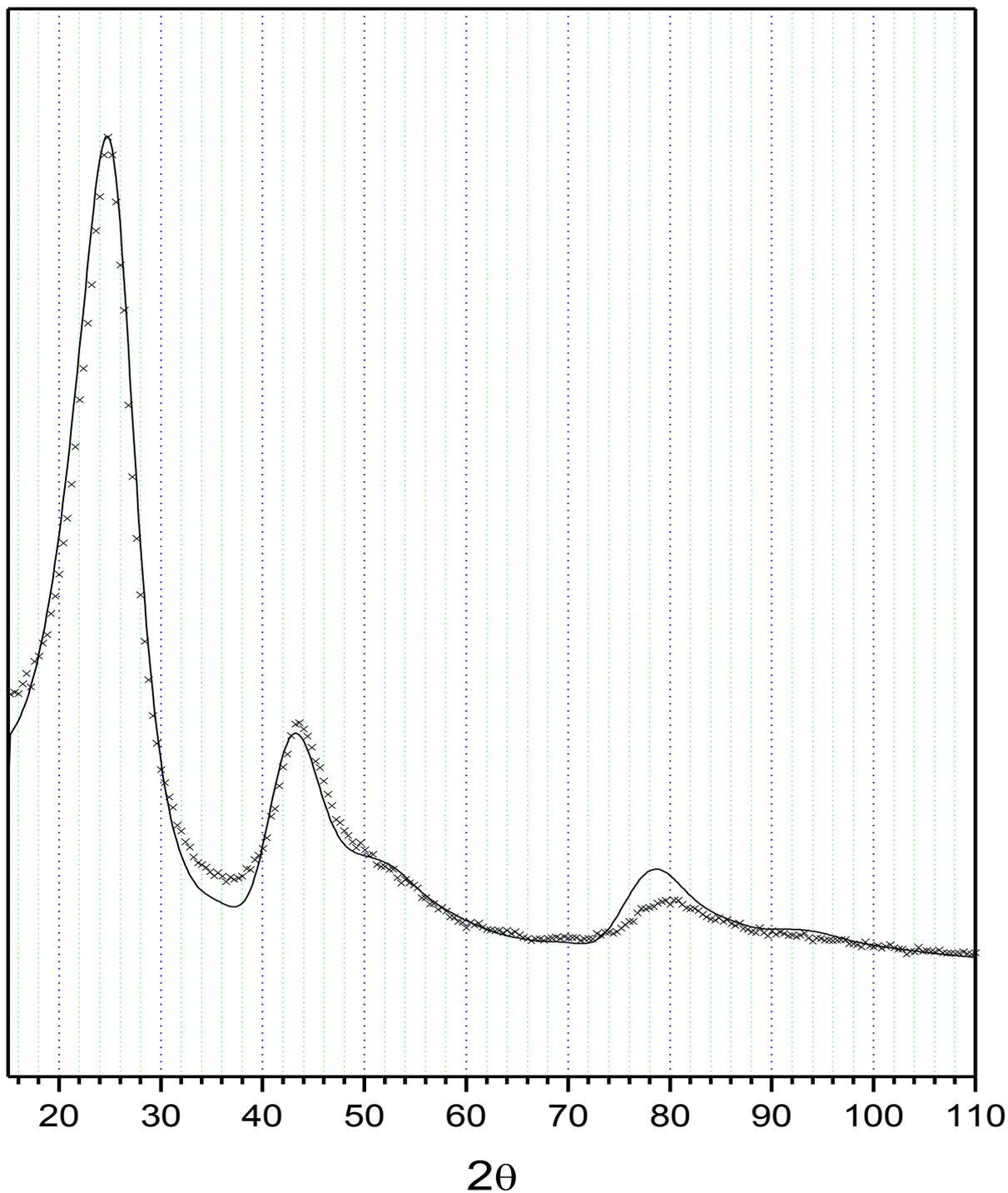


Рис.15.9. Сравнение экспериментальной дифракционной картины волокнистого углерода(\times) и дифракционной картины, рассчитанной на основе модели структуры графита с беспорядком в чередовании слоев и случайными отклонениями от идеальных положений, $\bar{N} = 3$.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 672 с.
2. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН. 1998. 200 с.
3. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука. 1986. 367 с.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд. МГУ. 2003. 288 с.
5. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах //Физика металлов и металловедение.-1999.-Т.88,№1.-С.50-73.
6. Уваров Н.Ф., Болдырев В.Н.. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем //Успехи химии.-2001.-Т.70, №4.-С.307-329.
7. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Гос. Изд. Физ.-мат. лит. 1961. 604 с.
8. Иверонова В.и., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд. МГУ. 1978. 277 с.
11. Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешаннослойных минералов.-М.: Наука,1976.-252с.
12. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос. 2000. 272 с.
13. Цыбуля С.В., Черепанова С.В. «Введение в структурный анализ нанокристаллов». Учебное пособие. 2009. НГУ. 92 с.
14. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат. 1977. 264 с.
15. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповник В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат. 1984. 224 с.
16. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. Киев : Наукова думка. 1985. 246 с.
17. Суздаев И.П., Суздаев П.И.. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства //Успехи химии.-2001.-Т.70, №3.-С.203-
18. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. Металлические наносистемы в катализе //Успехи химии.-2001.-Т.70, №2.-С.167-181.