

УДК 681.785.553/557

ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА РЕНТГЕНОВСКОМ ДИФРАКТОМЕТРЕ «ДИФРЕЙ»

© Э. Л. Дзидзигури¹, Е. Н. Сидорова¹, С. Н. Архипов²

Статья поступила 24 июля 2012 г.

Рассчитаны истинные физические уширения β рентгеновских максимумов интенсивности, снятых на дифрактометре «Дифрей». Проведено сравнение величины β и размеров ОКР с аналогичными параметрами, полученными на дифрактометре Rigaku, и данными электронной микроскопии. Исследования показали адекватность структурных параметров, рассчитанных из рентгеновских максимумов интенсивности, снятых на дифрактометрах «Дифрей» и Rigaku, и их соответствие физическому состоянию исследуемого материала.

Ключевые слова: рентгеновский дифрактометр; истинное физическое уширение; область когерентного рассеяния.

Методы структурной рентгенографии широко используются в различных областях науки для изучения тон-

кой структуры материалов. Особенно востребованным рентгеноструктурный анализ стал в связи с активным исследованием наноматериалов.

Микронапряжения, малая величина областей когерентного рассеяния (ОКР), а также наличие в кри-

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия; e-mail: avrore@gmail.com

² ЗАО «Научные приборы», Санкт-Петербург, Россия.

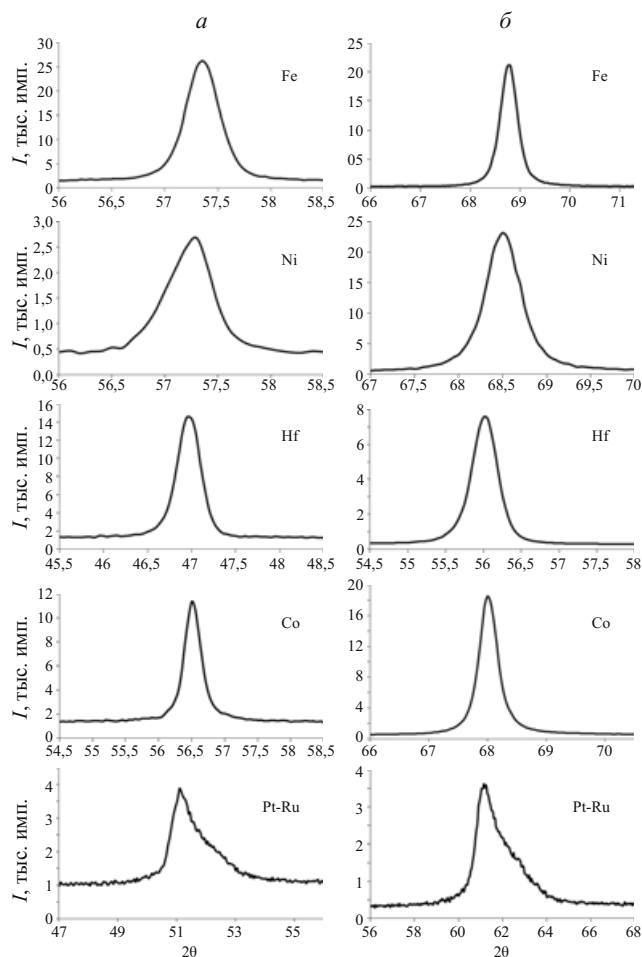


Рис. 1. Малоугловые максимумы интенсивности нанопорошков Fe; Ni; Co; Hf и Pt – Ru, полученные на рентгеновских дифрактометрах Rigaku (а) и «Дифрей» (б)

сталлах дефектов кристаллического строения приводят к уширению экспериментальных линий. Ширина каждой рентгеновского максимума B состоит из двух частей: инструментального (или геометрического) уширения b , зависящего от геометрии съемки, расходимости пучка, размера фокуса трубки и других параметров неидеальности измерительного прибора, и физического уширения β , определяемого факторами несовершенства структуры, т.е. дисперсностью, микроискажениями, дефектами упаковки. Корректное определение β дает возможность правильного вычисления размеров и распределения ОКР, величины микроискажений решетки, характера распределения и плотности дислокаций.

Однако выделение истинного физического уширения из общей ширины рентгеновской линии является прецизионной и довольно трудоемкой задачей. При этом объективных критериев оценки истинности рассчитанной величины β не существует, например, в случае измерения периода решетки можно сравнить полученные данные с табличными значениями. В таком случае необходимо сравнивать результаты экспериментов, полученные на аналогичных приборах, или значения одних и тех же физических величин,

измеренных независимыми методами. Еще лучше, если имеется возможность сопоставить и те, и другие результаты.

В связи с этим цель данного исследования — рассчитать истинные физические уширения рентгеновских максимумов интенсивности, снятых на дифрактометре «Дифрей», и сравнить результаты с данными, полученными на дифрактометре Rigaku, а также электронной микроскопией.

В качестве объектов исследования выбраны нанопорошки металлов с различными кристаллическими решетками, полученные разными методами, а также один образец сплава.

Нанопорошки железа (ОЦК) и никеля (ГЦК) получены методом химического диспергирования, который заключается в осаждении при комнатной температуре из растворов солей гидроксидов металлов и их последующем восстановлении до металлического состояния при температуре 450 °С для железа и 320 °С для никеля в течение 60 мин.

Нанопорошок Co (ГЦК) получен в струйном плазменном реакторе при использовании в качестве генератора термической плазмы электродугового плазматрона мощностью 20 кВт. В качестве плазмообразующего газа использовалась азото-водородная смесь, металлосодержащего сырья — гидроксид кобальта.

Нанопорошки гафния (ГПУ) были получены методом магнетермического восстановления. Процесс проводился при температурах 820 °С в течение 30 мин при введении 120 % металла-восстановителя.

Нанокompозиты системы С – Pt – Ru синтезированы в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила и соединений металлов платиновой группы. В этой системе образуется сплав на основе платины с решеткой ГЦК.

Структурные исследования проводились при комнатной температуре на рентгеновских дифрактометрах Rigaku на FeK_{α} - и CuK_{α} -излучении в пошаговом режиме и «Дифрей» с одновременной регистрацией импульсов в интервале углов 55°. На обоих приборах фокусировка осуществлялась по схеме Брегга – Brentано. Величина истинного физического уширения β определялась для всех образцов двумя независимыми методами: аппроксимации и Фурье-анализа [1, 2]. В качестве эталона для расчетов использовалась на дифрактометре Rigaku отожженная пластина меди, на дифрактометре «Дифрей» — порошок оксида алюминия.

По результатам рентгеноструктурного анализа на основании анализа уширений дифракционных профилей был рассчитан средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) $D_{\text{рент}}$ по формуле Селякова – Шеррера.

Для определения средних размеров частиц $D_{\text{эл}}$ образцы были исследованы методами электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) на приборе EM-430ST (Philips, Голландия), просвечива-

Таблица 1. Истинные физические уширения β максимумов интенсивности нанопорошков металлов, снятых на рентгеновских дифрактометрах Rigaku и «Дифрей»

Материал нанопорошка	β , «Дифрей», град		β , Rigaku, град	
	Метод аппроксимации	Метод Фурье-анализа	Метод аппроксимации	Метод Фурье-анализа
Fe	0,1969	0,2075	0,2129	0,2196
Ni	0,2785	0,2684	0,3029	0,3002
Co	0,1929	0,1815	—	0,1875
Hf	0,1929	0,2254	0,2183	0,2216
Pt – Ru	0,8804	0,8949	0,7928	0,8407

Таблица 2. Средние размеры частиц и ОКР нанопорошков

Нанопорошок	$D_{эл}$, нм	$D_{рентг}$, нм
Fe	115	54
Ni	75	40
Co	92	63
Hf	80	51
Pt – Ru	6	14

ющем электронном микроскопе (ПЭМ) EM-301 фирмы Philips и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Samscan.

На рис. 1 представлены рентгенограммы, полученные на рентгеновских дифрактометрах Rigaku и «Дифрей».

В табл. 1 приведены результаты расчетов истинных физических уширений максимумов интенсивности. Как видно из полученных данных, значения β , определенные для пиков, снятых на различных дифрактометрах, хорошо совпадают.

В предыдущих исследованиях проведен расчет размеров частиц по данным электронной микроскопии и получены размеры ОКР, рассчитанные по истинным физическим уширениям максимумов интенсивности, снятых на дифрактометре Rigaku. Результаты представлены в табл. 2.

Из сравнения величин $D_{эл}$ и $D_{рентг}$ следует, что каждая частица нанопорошков Fe, Ni, Co и Hf состоит в среднем из нескольких ОКР. Данный результат требует подтверждения адекватности реальному состоянию материала.

Размеры частиц определялись прямым методом — растровой электронной микроскопией. Диаметры ОКР вычислялись из данных рентгеновской дифрактометрии, что является косвенным определением размерных характеристик и нуждается в подтверждении прямым методом. Единственным способом оценки размеров ОКР прямым методом является электронная микроскопия высокого разрешения. Далее приведены результаты РЭМ и ВРЭМ исследования и их сравнение.

На рис. 2, а приведена РЭМ-микротография нанопорошка железа. Этот материал имеет форму частиц, близкую к сферической, которые, соединяясь, образуют пространственные пористые структуры. Каждая частица связана с несколькими соседями кон-

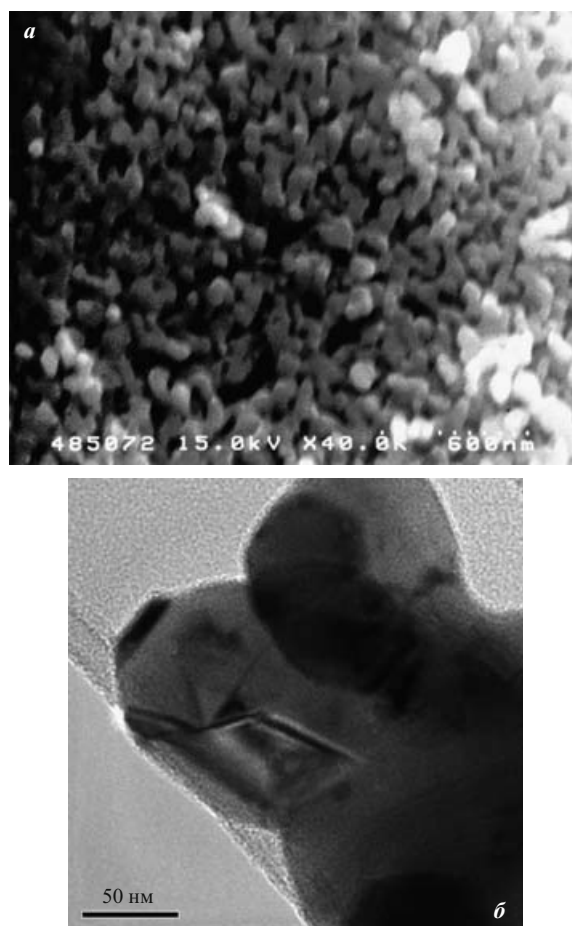


Рис. 2. Микрофотографии нанопорошков Fe: а, б — РЭМ- и ВРЭМ-изображения соответственно

тактными перешейками, образуются также небольшие плотные агрегаты. Размер вещества и пор в нанопорошке примерно одинаковый.

Как видно из электронных микрофотографий высокого разрешения (рис. 2, б), в наночастицах железа наблюдается множественное двойникование, в результате чего частица содержит в себе несколько областей когерентного рассеяния.

На рис. 3, а представлена РЭМ-микротография нанопорошка никеля. Как видно из рисунка, отдельные частицы порошка имеют неправильную форму, близкую к сферической. Частицы контактируют друг с другом, образуя агрегаты. Последние имеют различные размеры и, в свою очередь, собраны в довольно

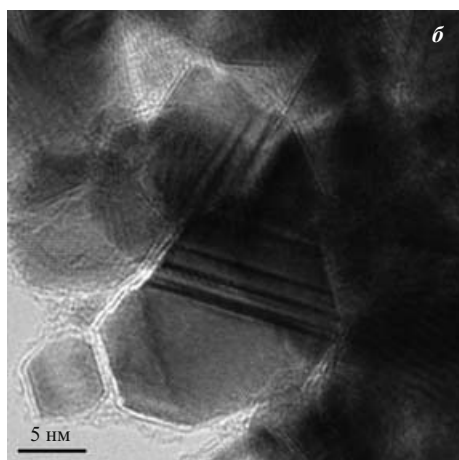
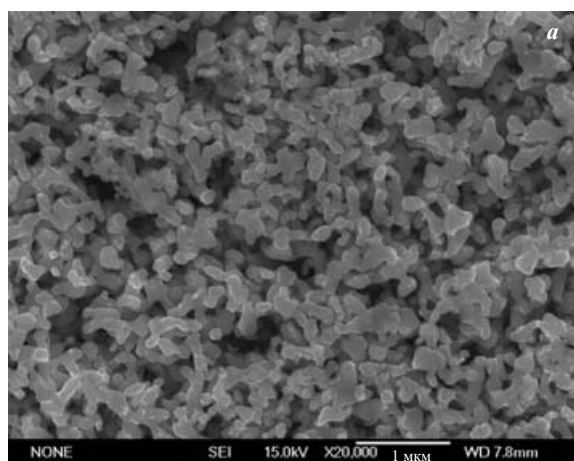


Рис. 3. Микрофотографии нанопорошка Ni, полученные при температуре 320 °С

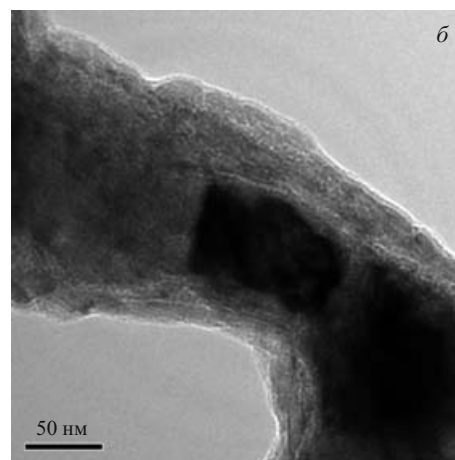
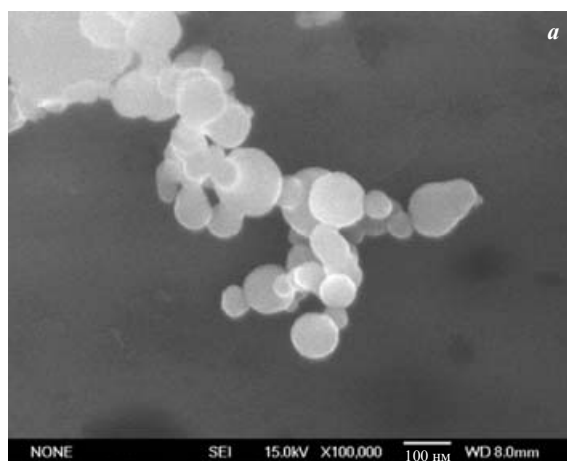


Рис. 4. Микрофотографии нанопорошков Co: *а, б* — РЭМ- и ВРЭМ-изображения соответственно

«рыхлую» пространственную структуру. Размеры частиц и пор в материале примерно одинаковы.

Исследования на электронном микроскопе высокого разрешения (рис. 3, *б*) показали, что частицы имеют плоскости двойникования, в результате частица разбивается на несколько областей когерентного рассеяния.

РЭМ-микрофотография нанопорошка кобальта представлена на рис. 4, *а*. Форма наночастиц кобальта близка к сферической. Частицы собраны в цепочки и неплотные агрегаты. Каждая частица контактирует с несколькими соседями. В результате исследования материала на электронном микроскопе высокого разрешения обнаружено, что на поверхности частиц находится аморфная пленка (рис. 4, *б*), имеющая толщину до 30 нм.

Обычно в виде аморфной пленки на поверхности наночастиц металлов образуются оксиды. Независимо от природы данного образования они увеличивают размер частиц, измеренных по РЭМ-микрофотографиям. Размер ОКР определяется величиной кристаллической фазы. Предположительно на рис. 4, *б* это темные области. Из полученных результатов следует, что размеры частиц и ОКР в данном образце должны значительно различаться.

Результаты электронно-микроскопических исследований нанопорошка гафния представлены на рис. 5. Как показало изучение РЭМ-изображения нанопорошков гафния (рис. 5, *а*), материал состоит из частиц двух фракций: мелкой и крупной с размерами соответственно 80 и 500 нм. Наночастицы мелкой фракции имеют огранку, их форма близка к сферической.

Микрофотографии, полученные на электронном микроскопе высокого разрешения, представлены на рис. 5, *б*. Результаты данного исследования показывают, что крупные частицы наноструктурированы, размер зерен в них составляет 40 – 50 нм. Таким образом, средний размер ОКР, определенный методом рентгеновской дифрактометрии, соответствует частицам как мелкой, так и крупной фракции материала.

Микрофотографии образцов С – Pt – Ru представлены на рис. 6. Металлические наночастицы размером менее 10 нм имеют округлую форму и инкапсулированы в полимерную матрицу. Также на микрофотографиях встречаются крупные темные образования размером порядка 60 – 90 нм. Наиболее вероятно, что это агрегаты частиц металлической фазы.

В данном образце размеры частиц оказались меньше величины ОКР, что физически невозможно. Данный результат объясняется тем, что при расчете

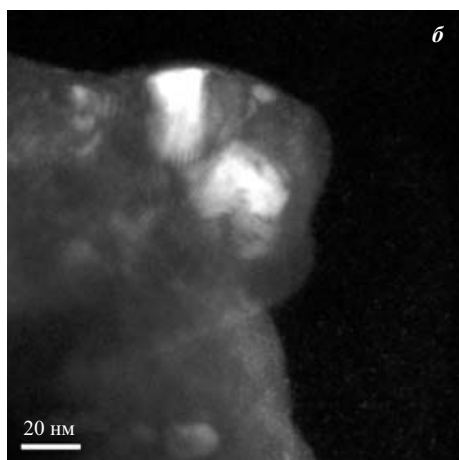
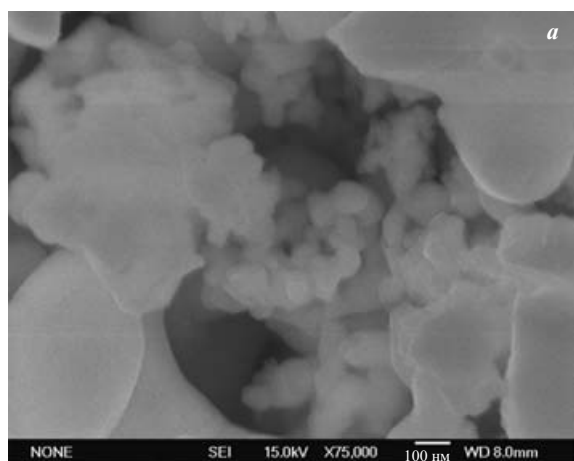


Рис. 5. Микрофотографии агрегатов в нанопорошках гафния: *a, б* — РЭМ- и ВРЭМ-изображения соответственно

$D_{эл}$ анализировались только частицы мелкой фракции. Крупные агрегаты не обрабатывались, поскольку идентифицировать отдельные частицы в них не представляется возможным. При рентгеновских исследованиях информация анализируется со всего объема материала, в том числе и с крупных частиц. Таким образом, из совокупности полученных данных можно заключить, что частицы мелкой фракции металлической фазы нанопорошков С – Pt – Ru состоят из одной ОКР.

Таким образом, данные электронной микроскопии подтверждают результаты расчетов ОКР во всех исследованных нанопорошках. В результате расчетов установлено, что значения истинного физического

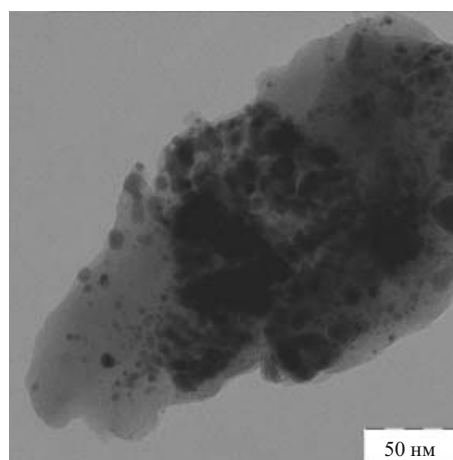
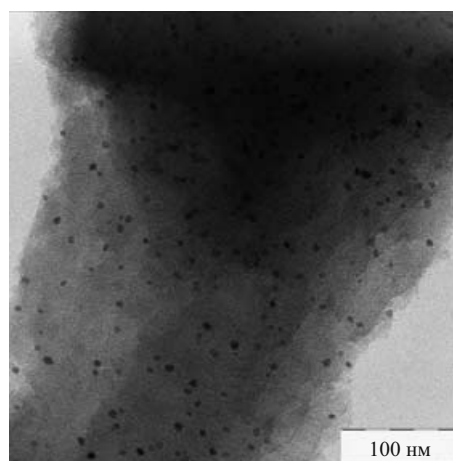


Рис. 6. ПЭМ-микрофотографии нанокompозита системы С – Pt – Ru

уширения рентгеновских максимумов интенсивности, снятых на дифрактометре «Дифрей», соответствуют величине данной характеристики, полученной на дифрактометре Rigaku, и адекватны физическому состоянию исследуемого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уманский Л. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н. и др. Кристаллография, рентгенография, электронная микроскопия. — М.: Металлургия, 1982. — 632 с.
2. Рябошапка К. П. Физика рассеяния рентгеновских лучей деформированными кристаллами. — Киев: Наукова думка, 1993. — 408 с.