УДК 538.97

**ПРИМЕНЕНИЕ ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ И РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**А.А. Набережнов**

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург)*

*alex.nabereznov@mail.ioffe.ru*

*В докладе рассматриваются вопросы, связанные с использованием дифракционных методов для исследования нанокомпозитных материалов на основе нанопористых матриц. На конкретных примерах показано какую информацию можно получить из анализа дифратограмм и какие подходы следует использовать при интерпретации полученных результатов. Рассмотрены не только основные источники возможных ошибок при проведении измерений и при их обработке, но и методы их устранения.*

**APPLICATION OF NEUTRON AND X-RAYS DIFFRACTION FOR DIAGNOSTIC AND STUDIES OF NANOCOMPOSITE MATERIALS**

**A.A. Naberezhnov**

*Ioffe Institute (St.-Petersburg)*

*alex.nabereznov@mail.ioffe.ru*

*This lecture is devoted to application of diffraction methods for the study of nanocomposite materials based on nanoporous matrices. Some examples show what kind of information can be obtained from the analysis of diffraction patterns and what approaches should be used at interpretation of obtained results. It is considered not only the main sources of possible errors at measurements and at their fitting, but also the methods for their elimination.*

**ВВЕДЕНИЕ**

Одним из наиболее динамично развивающих направлений современной прикладной и фундаментальной физики является создание и исследование свойств наноструктурированных материалов. В настоящее время экспериментально и теоретически доказано, что изменение характерных размеров объекта от масштаба микрометров к нанометрам приводит к значительной модификации физических и структурных свойств ультрадиспергированных веществ. Можно сформулировать ряд критериев, когда можно ожидать подобные изменения свойств, в частности:

- количество атомов в поверхностном слое (слоях) наночастицы становится сравнимым с общим числом атомов во всем объеме этой частицы;

- размер наночастицы оказывается сравнимым (или меньше) корреляционной длины соответствующего взаимодействия (сегнетоэлектрического, магнитного и т.п.), характеризующего кооперативные эффекты, наблюдаемые в данном материале;

- появляется развитый интерфейс между соседними частицами и/или между частицами и матрицей, в которой эти наночастицы находятся.

Безусловно можно сформулировать и другие критерии, но, на мой взгляд, приведенные выше

являются наиболее важными.

Существуют различные методы получения наноструктурированных веществ, но в докладе будут рассмотрены только нанокомпозитные материалы (НКМ) на основе природных и искусственных пористых матриц, а в качестве метода исследования будет рассматриваться только порошковая дифракция.

**1. АНАЛИЗ ДИФРАКТОГРАММ.**

Перейдем теперь непосредственно к вопросу: «Какую информацию о наночастицах можно получить из анализа экспериментальных дифрактограмм?». Естественно будет полагать, что функция разрешения использованного прибора нам известна, так как наблюдаемые пики являются сверткой функции разрешения и брэгговского рассеяния от исследуемого образца.

В качестве примера дифракции нейтронов на наноструктурированных материалах рассмотрим дифрактограмму для НКМ на основе пористого стекла со средним диаметром пор 7 нм (PG7) [1], содержащего свинец, введенный из расплава под давлением, приведена на рис.1. На рис.1 хорошо видно упругие пики, соответствующие структуре свинца, и диффузный фон (серая сплошная линия), соответствующий рассеянию на материале матрицы - аморфном SiO2. Отметим, что фон структурирован в широкие пики, что отражает наличие областей локального упорядочения SiO2 в матрице. Упругие пики от свинца уширены по сравнению с функцией разрешения дифрактометра. Согласно теории дифракции, причиной такого уширения могут быть два фактора: размерный эффект и наличие внутренних напряжений в наночастицах. Уширение, связанное с размерным эффектом (с размером кристаллитов), описывается функцией Лоренца и пропорционально 1/*cosΘ*, величина уширения, которое вносят напряжения задается функцией Гаусса и пропорциональна *tgΘ*. Таким образом, можно разделить эти два эффекта: для определения размера частиц рассматривать уширение пиков с малыми брэгговскими углами, когда вклад *tgΘ* будет минимален, а при расчете напряжений рассматривать дифракционные пики на больших углах (~ 80º).

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| *Рис. 1*. Дифракционный спектр (точки) рассеяния нейтронов на НКМ PG7+Pb и подгонка (черная жирная линия) при 300 К. Линия внизу – невязка между экспериментом и подгонкой. Вертикальные линии – положения упругих пиков. Рисунок из работы [1]. | *Рис. 2*. Зависимость полной ширины на полувысоте (FWHM) для упругих пиков в НКМ PG7+Pb для различных семейств отражений. Пики тина (hhh) обозначены черными треугольниками. Рисунок из работы [1]. |

Чаще всего для определения дифракционного размера частиц используется метод Холла-Вильямсона (1) [2 – 4]:

, (1)

где *λ* – длина волны излучения в ангстремах; *B* – уширение (ширина на полувысоте) пика, которая определяется с учетом функции, описывающей форму максимума и с учетом функции разрешения (пример см. в [3, 4]); *D* – дифракционный размер частицы; *η* – величина внутренних напряжений; *Θ* – значение брэгговского угла, k – параметр формы, обычно он ~ 0.9. Таким образом из анализа ширин пиков мы можем определить и величину дифракционного размера наночастиц и наличие (величину) внутренних напряжений. Сразу отметим, что понятие «дифракционный размер» является некой усредненной по объему характеристикой **областей когерентного рассеяния** (в нашем случае нейтронов) и может быть существенно больше характерных средних размеров пор, если последние образуют сложную многосвязную 3D систему, что, например, характерно для нанопористых стекол. В этом случае нанокристаллит формируется сразу в нескольких соседних граничащих порах и параметр *D* оказывается существенно больше среднего диаметра пор, что неоднократно и наблюдалось экспериментально [5, 6]. На размер наночастиц в порах оказывают влияние смачиваемость стенок матрицы, метод приготовления наночастиц в порах и другие параметры. Так, например, размер частиц ртути, которая не смачивает стекло, введенной под давлением в PG7 составляет 7 нм [7], т.е. соответствует среднему диаметру пор. В случае НКМ PG7+Pb (рис. 2) наблюдается существенная разница в ширинах пиков для отражений типа (hhh) по сравнению с другими семействами. Это означает, что в направлении [111] размер наночастиц свинца несколько больше, т.е. есть эти наночастицы вытянуты вдоль направления [111]. Действительно, дифракционные размеры, определенные из анализа спектров, составили: вдоль [111] – 150(3) Å, перпендикулярно этой оси 96(3) Å [1].

 Исключительно информативными являются исследования температурной эволюции дифракционных спектров НКМ. Во-первых, коэффициенты теплового расширения наноструктурированных материалов часто принципиально отличаются от таковых для соответствующих массивных образцов. Во-вторых, анализ температурных зависимостей интенсивности позволяет получить информацию об особенностях тепловых колебаний в материалах, находящихся в условиях ограниченной геометрии, и об изменениях фононных спектров этих материалов.

 Теперь обратимся к некоторому дополнительному анализу фона на дифрактограммах. Ранее уже было сказано, что этот фон в основном определяется матрицей, в наноканалы которой вводятся материалы, но это не всегда так. При изучении процессов «плавления-кристаллизации» НКМ PG7+Se [8] было обнаружено (рис. 3), что диффузный фон (кривая a) сильно отличается по форме от фона, характерного для пористого стекла (кривая с). При дальнейшем анализе выяснилось, что положения дополнительных аномалий, указанных стрелками на кривой а, отлично совпадают с положениями пиков в диффузном рассеянии на аморфном селене [9].

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| *Рис. 3* Кривая a) – диффузный фон для НКМ PG7+Se, вычисленный методом экстраполяции по точкам, в которых вклад упругих пиков от селена пренебрежимо мал. Кривая с) – диффузный фон от пустого стекла. Кривая b) – спектр от аморфного Se. Рисунок из работы [8]. | *Рис. 4* Температурная зависимость масштабного фактора при обработке дифракционных спектров. Величина фактора пропорциональна количеству кристаллической фазы селена в НКМ PG7+Se. Рисунок из работы [8]. |

На рис. 4 приведена температурная зависимость масштабного фактора, полученная при обработке спектров. Величина этого фактора пропорциональна количеству кристаллической фазы в нанокомпозите. Из рисунка хорошо видно, что при нагреве от низких температур объем аморфной фазы растет, и только при температуре ~ 40 °С начинает возрастать вклад кристаллической фазы. Таким образом детальный анализ диффузного фона оказался весьма полезен при изучении процесса плавления селена, находящегося в условиях искусственно ограниченной геометрии.

**2. ФОРМА ЛИНИИ УПРУГИХ ПИКОВ.**

При исследованиях ряда НКМ с помощью дифракции нейтронов, а особенно синхротронного излучения, часто наблюдается асимметричная форма линии упругих отражений с резким подъемом слева от максимума и с очень затянутым «хвостом» справа при бóльших углах дифракции, особенно часто это встречается для образцов на основе канальных наноматриц, в которых наночастицы синтезируются с помощью химических реакций. В частности, установлено, что возможно появление наночастиц в порах в виде нанолент и/или наностержней. Профиль напоминает зуб пилы (saw-tooth) и обусловлен двумерной периодичностью структуры и характерен для дифракции на углеродных нанотрубках [10], слоях графита или на тонких слоях адсорбатов на графите [11, 12]. Теория рассеяния на двумерных объектах хорошо представлена в работе [13]. Помимо формы линии для двумерных структур характерна и еще одна особенность: максимум дифракционного пика смещается от Брэгговского положения в сторону больших углов рассеяния 2θ. Этот эффект смещения (сдвиг Уоррена [14]) приводит к некоему «эффективному» параметру элементарной ячейки, который меньше, чем истинный параметр, соответствующий трехмерной решетке. Для идеальной двумерной решетки величина этого сдвига вычисляется по формуле (2)

, (2)

где Δ – сдвиг Уоррена, θ – угол рассеяния, L – характерный размер двумерной решетки, λ – длина волны падающего излучения.

Вопросы, связанные с учетом влияния этого сдвига на определение размеров наночастиц, рассмотрены, например, в работах [15, 16].

Есть еще один важный вопрос, возникающий в основном в случае изготовления образцов на основе порошков молекулярных сит. В основном заполнение таких матриц происходит из водного раствора и всегда остается не до конца решенной проблема присутствия вклада массивного материала. В то же время присутствие массива может существенно измерить макроскопические свойства НКМ [17]. Не всегда примесь массива можно определить, используя дополнительные методы, например, дифференциальную калориметрию. В этих случаях может помочь дополнительный анализ формы линии с привлечением простых математических соображений. Необходимыми условиями являются знание инструментальной формы линии используемого прибора и хотя бы один упругий пик с хорошей статистикой. Полагая, что рассеяние на массивном материале полностью описывается инструментальной функцией, достаточно проанализировать искажения формы линии наблюдаемого в эксперименте упругого пика от НКМ. Для этого достаточно определить все моменты (дисперсию, анизотропию и эксцесс) для экспериментально полученного распределения интенсивности от угла рассеяния и сравнить их с ожидаемыми для массивного материала. Как показывает проведенное нами моделирование [18] для функции разрешения и отклика от НКМ, описываемых либо гауссианом, либо лоренцианом или войтианом, даже при размере наночастиц около 80 нм 10 % вклад от массивного материала становится экспериментально обнаружимым из дифракционного спектра. Такая информация существенно облегчает дальнейшую обработку дифракционных спектров методом полнопрофильного анализа [19].

**3. МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ.**

При исследовании НКМ больший интерес вызывает информация об особенностях внутренне-

го устройства нанокомпозитов, в том числе о пространственной организации наночастиц в исследуемых образцах и об их фрактальных характеристиках. Кроме того, малоугловое рассеяние нейтронов (SANS [20]) или рентгеновского излучения (SAXS [21]) дает независимые данные о размерах наночастиц в нанопористых матрицах. Для интенсивности рассеяния нейтронов на пористых системах можно написать следующее выражение [22]:

 , (3)

где *Vp* — общий объем пор, *np* — их плотность (число на единицу объема), *ρp* и *ρs* — плотности длин рассеяния (для нейтронов) для пор и матрицы, *P*(*Q*) — форм-фактор для пор (или частиц в матрице), а *S*(*Q*) — структурный фактор, который определяется пространственным упорядочением пор и описывает интерференционные эффекты от рассеяния на контрасте пора−матрица, Q – переданный импульс. Величина *P*(*Q*) может быть рассчитана для частиц (пор) различной формы [22], но в области малых *Q* выполняется следующее общее условие:

 , (4)

где *Rg* — радиус гирации (среднеквадратичный радиус инерции) рассеивающей частицы. Следует отметить, что при *QRg* ≤ 1 (т. е. в области Гинье) величина *S*(*Q*) ≈ 1, и все рассеяние определяется множителем *P*(*Q*). При больших *Q*, в частности в области Порода, где выполняется условие *QRg* ≥ 1, интенсивность рассеяния имеет вид:

*I*(*Q*) ∼ *S*(*Q*) ∼ *SQ*−(6−*D*)*,* (5)

где *D* — фрактальная размерность, а *S* — полная площадь интерфейса между двумя фазами. В частном случае гладкой поверхности *D* = 2, тогда *I*(*Q*) ∼ *Q*−4, такое асимптотическое поведение носит название закона Порода [23]. Таким образом, определив показатель степени в выражении (5) из анализа данных SANS, можно получить информацию о фрактальной размерности и типе (массовый или поверхностный) фрактала [24].

 Следует обратить внимание, что в разности (ρp – ρs)2 в формуле (3) величины ρ – это плотности длин рассеяния соответствующих веществ, т.е. если поры заполнены несколькими материалами, то в формуле (3) появится несколько слагаемых, и эти разности (контраст) для атомов разного сорта будут иметь разные значения. Кроме того, эта разность не зависит от того в каком состоянии находится соответствующая фракция: в аморфном или в кристаллическом. Таким образом из совместного анализа данных по дифракции и SANS (SAXS) можно определить какая часть внедренного в поле материала находится в кристаллическом состоянии, а какая в аморфном.

 **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Использование дифракционных методов позволяет получить важную информацию о структуре, размерах, внутреннем устройстве материалов, внедренных в пористые матрицы, а также о наличии (или отсутствии) упругих напряжений и о состоянии интерфейса «матрица-введенные материал». Стоит отметить, что в случае дифракции нейтронов эта информация является усредненной (интегральной) по всему объему образца. Кроме того, надо также учитывать, что глубина проникновения рентгеновского излучения составляет несколько микрон, поэтому полученная информация скорее относится к поверхностному слою образца. В случае рентгеновского излучения следует использовать тонкие образцы и лучше работать в геометрии на прохождение. Не надо также забывать, что рентгеновское излучение имеет высокую энергию и в случае поглощения в НКМ может приводить к существенной модификации введенного в поры материала вплоть до его плавления при достаточно малых размерах наночастиц.

***Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 19-02-00760.***

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. I.V. Golosovsky, R.G. Delaplane, A.A. Naberezhnov, Y.A. Kumzerov. Thermal motions in lead confined within porous glass // Phys. Rev. B. – 2004 – V. 69.- P. 132301-1 – 132301-4
2. G.K.Williamson, W.H. Hall. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram // Acta Metallurgica. - 1953. - V. 1. - Pp. 22–31.
3. V.D. Mote, Y. Purushotham and B.N. Dole. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles // Journal of Theoretical and Applied Physics – 2012 – V. 6(6) – Pp.1-8
4. Y. T. Prabhu, K. V. Rao, V. S. S. Kumar, B. S. Kumari. X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation // World Journal of Nano Science and Engineering – 2014 – V. 4 – Pp. 21-28
5. А.И. Бескровный, С.Г. Василовский, С.Б. Вахрушев, Д.А. Курдюков, О.И. Зворыкина, Н.М. Окунева, M.Tovar, E.Rysiakiewicz-Pasek, P.Jaguś. Температурные зависимости параметра порядка для нитрита натрия, внедренного в пористые стекла и опалы // Физика Твердого Тела – 2010 – Т.52 (5) – Сс. 1021-1025
6. A.A. Набережнов, П.Ю. Ванина, A.A. Сысоева, A. Ciźman, E. Rysiakiewicz-Pasek, A. Hoser. Влияние ограниченной геометрии на структуру и фазовые переходы в наночастицах нитрата калия // Физика Твердого Тела – 2018 – Т. 60(3) – Сс. 439-442
7. Yu.A. Kumzerov, A.A. Nabereznov, B.N. Savenko, and S.B. Vakhrushev. Freezing and melting of mercury in porous glass // Phys. Rev. B – 1995 – V. 52(7) – Pp. 4772-4774
8. I. V. Golosovsky, O. P. Smirnov, R. G. Delaplane, A. Wannberg, Y. A. Kibalin, and A. Naberezhnov, S. B. Vakhrushev. Atomic motion in Se nanoparticles embedded into a porous glass matrix // Eur. Phys. J. B -2006 – V.54 – Pp. 211-216
9. P. Jóvári, R. G. Delaplane, L. Pusztai. Structural models of amorphous selenium // Phys. Rev. B – 2003 – V. 67 – Pp. 172201-1 – 172201-4
10. D. Reznik, C. H. Olk, D. A. Neumann and J. R. D. Copley. X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles // Phys. Rev. B. – 1995 – V. 52 – Pp. 116–125.
11. J. K. Kjems, L. Passell and H. Taub, J. G. Dash and A. D. Novaco. Neutron scattering study of nitrogen adsorbed on basal-plane-oriented graphite. // Phys. Rev. B – 1976 – V.13 – Pp. 1446–1462.
12. P. W. Stephens, P. A. Heiney, R. J. Birgeneau, P. M. Horn, D. E. Moncton and G. S. Brown. High-resolution x-ray scattering study of the commensurate-incommensurate transition of monolayer Kr on graphite. // Phys. Rev. B – 1984 – V.29 – Pp. 3512–3532.
13. D. Yang and R. F. Frindt. Powder x-ray diffraction of two-dimensional materials.// J. Appl. Phys*.* - 1996 – V.79 – Pp. 2377–2385.
14. B. E. Warren. X-ray diffraction in random layer lattices. // Phys. Rev*.* – 1941 – V. 59 – Pp. 693–698.
15. A. Cervellino, C. Giannini, A. Guagliardi and M. Ladisa. Nanoparticle size distribution estimation by a full-pattern powder diffraction analysis. // Phys. Rev. B – 2005 – V. 72 – Pp. 035412–1–9.
16. I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, E. Elkaim, D.A. Kurdyukov, and Y.A. Kumzerov. Structure of MnO nanoparticles embedded into channel-type matrices // Eur. Phys. J. B – 2005 – V. 47 – Pp. 55–62
17. А.А. Набережнов, Е.В. Стукова, О.А. Алексеева, С.А. Новикова, A. Franz. Эффекты, связанные с ограниченной геометрией, в нанокомпозитах на основе мезопористых матриц 2*D*-SBA-15 и 3*D*-SBA-15, содержащих наночастицы нитрита натрия // Журнал Технической Физики – 2019 – Т. 89(12) – Сс.1964-1969
18. О.А. Алексеева, А.А. Набережнов. Алгоритм предварительного анализа дифракционных спектров для нанокомпозитных материалов с примесью массивной компоненты // Журнал Технической Физики – в печати
19. https://www.ill.eu/sites/fullprof/
20. F. Cousin. Small angle neutron scattering // Eur. Phys. J Web of Conferences – 2015 –V. 104 - 01004 (49 pp)
21. A. Guinier, G. Fournet. Small-angle scattering of X-rays // New York, John Wiley& Sons Inc, 1955, 268 p.
22. J. D.F. Ramsay. Surface and pore structure characterization by neutron scattering techniques // Advances in Colloid and Interface Science -1998 –V. 76-77 – Pp. 13-37
23. G. Porod. Die Röentgenkleinwinkeistreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen //Kolloidn Zh – 1951 - V. 124 – Pp**.**  83 -114
24. Р. Жульен. Фрактальные агрегаты // Успехи Физических Наук – 1989 – Т.157(2) – Сс. 339-357