

УДК 539.261:537.533.35

UDC 539.261:537.533.35

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

STUDY OF NANOCOMPOSITE STRUCTURE OF MATERIALS WITH X-RAY METHOD

Бородин Юрий Викторович
к.т.н., доцент

Borodin Yury Viktorovich
Cand.Tech.Sci., assistant professor

Мышкин Вячеслав Федорович
д.ф.-м.н., доцент

Myshkin Viacheslav Fedorovich
Dr.Sci.Phys.Math., assistant professor

Томский национальный исследовательский политехнический университет, Томск, Россия

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Хан Валерий Алексеевич
д.т.н.
Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск, Россия

Khan Valery Alekseevich
Dr.Sci.Tech.
Institute of Atmospheric Optics SB RAS, Tomsk, Russia

В настоящей работе сделано отличающееся от ранее принятых описание структуры атомного и нанокomпозиционного (НК) уровней кристаллических материалов

In the present work description of the structure of atomic and nanocomposite (NC) levels of crystalline materials which differs from the previously accepted is done

Ключевые слова: НАНОКОМПОЗИЦИОННАЯ СТРУКТУРА, ПРОТОНИРОВАНИЕ, СВЕРХРЕШЕТКА, НАНОПОЛИМЕР, РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Keywords: NANOCOMPOSITE STRUCTURE, PROTONATION, SUPERLATTICE, NANOPOLYMER

Принято считать, что в процессе образования электронного кристалла происходит нанокomпозиционный (НК) рост решетчатых структур из выделенных первичных структур нанополимеров (ПСНП), содержащих протоны. Каждый из НК уровней рассматривается как структура аperiодически расположенных ПСНП и их блоков с нарастанием релаксируемой деформации. Для этого необходимо разделять объем электронного кристалла на существенно отличающиеся по физическим свойствам области. При этом инвариантно расслаивающиеся области между ПСНП и блоками ПСНП в НК модели выделяются как содержащие протон квантовые сверхрешетки. Это приводит к трактовке картины рассеяния рентгеновских лучей, существенно отличающейся от классического описания взаимодействия рентгеновского излучения с атомами вещества. Для адекватного описания различных структурных уровней НК материалов требуется модификация кинематической теории дифракции от электронных кристаллов,

позволяющая количественно описывать любой тип дифракции ПСНП простых веществ.

Цель исследования - вывести формулу кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей на ПСНП для определения формы и размеров ПСНП.

Главной задачей, решаемой структурными методами, является определение максимумов функции электронной плотности, то есть определение в пределах элементарной ячейки усредненной периодической решетки. Это достигается расчетом структурных амплитуд и сравнением с экспериментально измеренными интенсивностями дифракционных максимумов. В действительности существует много причин, не позволяющих точно определить интенсивность рассеяния для любого положения кристалла. При совершенных экспериментальных условиях дифракционный пик представляет собой распределение интенсивности в некотором объеме пространства, а не в точке. При измерениях определяется лишь некоторая средняя максимальная величина. Кроме того, все кристаллы состоят из большого количества крупных разориентированных блоков, и формула для расчета интегральной интенсивности не позволяет использовать размеры их больше 10^{-4} мм. Вычисляют небольшие интегральные интенсивности дифракционных максимумов, обусловленных небольшими размерами кристаллитов, конечной шириной максимумов, хаотическим расположением рассеивающих центров, большой сходимостью пучка.

Для нахождения интегральной интенсивности используют приближения кинематической и динамической теорий отражения. При расчете теоретической интенсивности от поликристаллических веществ используют модель мозаичного кристалла, состоящего из мелких (10^{-4} мм) не ориентированных и бездефектных блоков. При больших размерах кристаллов нельзя пренебрегать взаимодействием падающих и рассеянных волн и используют динамическую теорию [1, 2, 4, 5]. В случае средних блоков ис-

пользуют кинематическую теорию с поправками на "поглощение за счет дифракции" (экстинкции). Структурные первичные исследования обычно проводят на кристаллах к идеально мозаичным и при изучении структуры основываются на данных кинематической теории. Выражения интегральных интенсивностей в кинематической и динамической теориях соответственно имеют вид:

$$I = I_0 \frac{e^2}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \frac{\lambda^3}{V_{\text{я}}^2} |F|^2 A(\theta), \quad (1)$$

$$I = I_0 \frac{8}{3\pi} \frac{e^2}{m c^2} \frac{1 + \cos 2\theta}{2 \sin 2\theta} \frac{\lambda^2}{V_{\text{я}}} |F|, \quad (2)$$

где λ -длина рассеяния, $V_{\text{я}}$ -объем рассеяния, F-функция атомного рассеяния, I_0 -интенсивность нулевого пучка, e-заряд электрона, m-масса электрона, θ -угол дифракционного пика.

Кристаллы, несмотря на многие ухищрения, дают экспериментальные значения интегральных интенсивностей, существенно отличающихся для кинематической и динамической теорий. В поликристаллах хорошее согласие наблюдается для слабых рефлексов, рассчитанных по кинематической теории. В этих материалах намного больше плоскостей с более плотной упаковкой атомов, характеризующихся большими значениями интенсивности рассеяния. Поэтому расчет интегральных интенсивностей при дифракции на кристаллах необходимо проводить, базируясь на несколько иных принципах описания вещества.

Рассмотрим факторы, влияющие на интегральную интенсивность дифрагированного рентгеновского пучка в кристаллах. В рамках как кинематической, так и динамической модели считается, что рассеяние происходит от бесконечного ряда плоскостей с непрерывной и слабо меняющейся электронной плотностью. В электронных кристаллах по НК модели полагается суперпозиция областей с повышенной электронной плотностью. Размеры и форма этих областей не могут быть описаны теми видами эле-

ментарных ячеек, которые используются при расчете интегральной интенсивности дифракционных максимумов.

На рис. 1 приведены графики: угловой зависимости отношения интегральных интенсивностей по кинематической теории (а) и интенсивность дифракционного максимума при рассеянии на поликристаллическом алюминии (б).

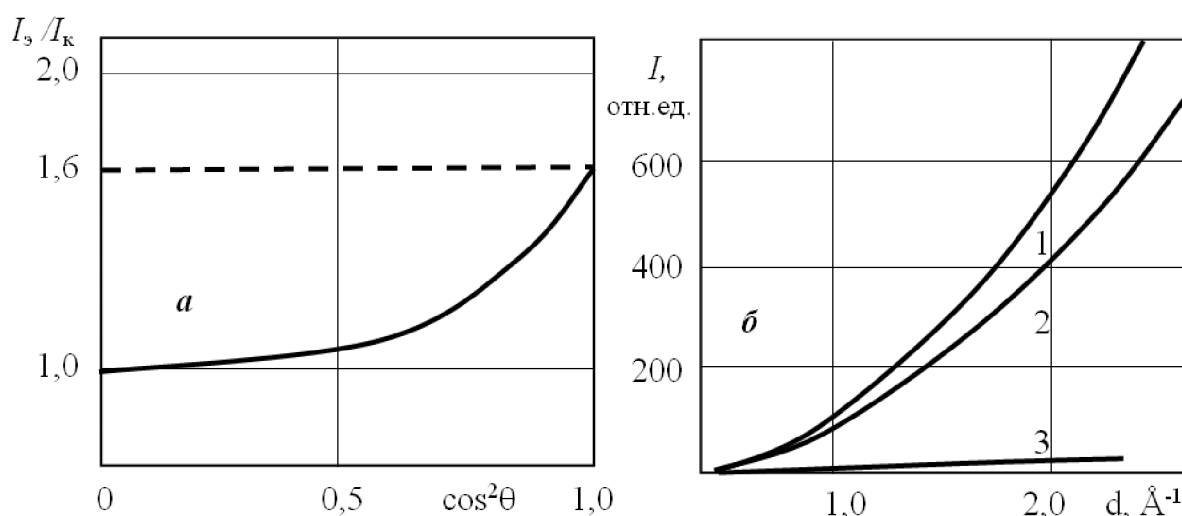


Рис. 1. Угловая зависимость отношения интегральных интенсивностей по кинематической теории (а) и интенсивность дифракционного максимума поликристаллического Al (б) по кинематической (1), динамической (3) теориям и экспериментальная (2).

Видно, рис. 1а, что все экспериментальные значения интегральной интенсивности рассеяния для поликристаллического алюминия хорошо ложатся на теоретическую кривую, рассчитанную из выражения (1), когда в качестве рассеивающего объема используется объем ПСНП. Величина отношения I_s/I_k на рис. 1а изменяется от 1,0 до 1,618 (золотое сечение - τ).

На рис. 1 б приведены зависимости интегральных интенсивностей дифракционных максимумов, рассчитанных в рамках кинематической (1) и динамической (3) теорий. Экспериментальная кривая (2), как видно из рис. 1 б, лежит ближе к кривой (1). Считается, что рассеяние в поликри-

сталлических материалах лучше описывается кинематической теорией рассеяния, в монокристаллах - динамической.

Это подтверждает предположение о наличии большого числа различных по объему центров рассеяния и необходимости введения минимального рассеивающего объема, с помощью которого можно моделировать объем поликристалла. В динамической модели рассеяния построение макрообъема вещества из одного элементарного объема, трансформируемого на бесконечность, без дефектов, практически невозможно. Поэтому использование положений теории динамического рассеяния крайне ограничено на практике.

Из анализа различных теорий рассеяния следует, что, используя простую модифицированную кинематическую модель рассеяния рентгеновских лучей и определяя межплоскостное расстояние максимально плотноупакованной атомной плоскости, можно определить форму и размеры ПСНП индивидуальных веществ. Величина интенсивности по кинематической теории обратно пропорциональна квадрату элементарного объема вещества. Если в качестве такого объема использовать не объем элементарной ячейки бесконечной кристаллической решетки, а объем ПСНП, то значения отношений теоретических и экспериментальных интенсивностей совпадет. Объем ПСНП находится из выражения:

$$V_{\text{ПСНП}} = V_{\text{Э.Я.}} \sqrt{\tau} . \quad (3)$$

Согласно НК модели строения кристаллов [7, 8] в качестве ПСНП выбраны недеформированные куб, тетраэдр и октаэдр. Величины ребер этих многогранников могут быть выражены следующим образом:

$$A_{\text{ПСНП}} = \left(V_{\text{Э.Я.}} \sqrt{\tau} \right)^{1/3} K^{-1/3} , \quad (4)$$

где $K_{\text{куб}} = 1$, $K_{\text{октаэдр}} = 0,64714$, $K_{\text{тетраэдр}} = 0,1179$, $\tau = 1,618$ - величина золотого сечения.

Исходя из того, что объем элементарной ячейки не используется в настоящей модели, необходимо использовать лишь экспериментально определяемую величину межплоскостного расстояния наиболее плотно упакованной плоскости:

$$d_{\text{ПСНП}} = d_{\text{max}} N^{0,5} \tau^{1/6} K^{-1/3}, \quad (5)$$

где d - межплоскостное расстояние наиболее интенсивной линии, $N = H^2 + K^2 + L^2$ - сумма квадратов индексов этой плоскости.

Выбор формы ПСНП обусловлен координационным числом данного вещества. Железо может существовать в виде куба и октаэдра, соответственно имея координацию 12 и 6 для γ и α модификаций. Кроме размеров ребер ПСНП приводятся величины τ -числа показывающего насколько правильно упакованы ПСНП для ряда веществ. Существенно, что наиболее близкое значение к идеальному $\tau = 1,618$ имеет решетка водорода. По-видимому, наличие протонной решетки с идеальным соотношением осей является необходимым фактором стабилизации наиболее плотноупакованных структур типа Co, As, Re.

Анализ ряда редкоземельных элементов свидетельствует о том, что размеры октаэдрического ПСНП в ряду Ce-Lu нарушается в случае Eu и Yb, имеющих кубические ПСНП. Весь ряд имеет четкую тенденцию к уменьшению величины τ . Полный анализ и использование параметров простых веществ периодической таблицы элементов необходим при исследовании любых явлений, протекающих в твердых телах.

Таким образом, исходя из НК модели строения кристаллов, как организации бесконечного набора ПСНП, выведена формула кинематической теории рассеяния на ПСНП, количественно описывающая любой тип дифракции. Используя методику определения размеров ПСНП по величине межплоскостного расстояния максимально плотноупакованной плоскости,

авторам проведены расчеты размеров блоков индивидуальных веществ по периодической таблице элементов.

Список литературы

1. Китайгородский А.И. Теория структурного анализа. М.: Наука, 1957. - 284 с.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. - 604 с.
3. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: ИЛ, 1950. - 572 с.
4. Липсон Г. , Кокрен В. Определение структуры кристаллов. М.: ИЛ, 1950.- 572 с.
5. Каули Дж. Физика дифракции. М.: Мир, 1979. - 431 с.
6. Сергеев А.Н., Ремнев Г.Е., Руднев С.В. и др. Тонкослойное протонно-ионное модифицирование. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1993. - 418 с.
7. Сергеев А.Н., Руднев С.В. ICS моделирование роста и деформации кристаллов минералов. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1994. - 210 с.
8. Бородин Ю.В., Гусельников М.Э., Сергеев А.Н. Наноконпозиционные структуры в тонком слое. – Томск: Изд. ТПУ, 2007. – 106 с.