



*Химический факультет*  
*Наноматериалы*



*Дифракционные методы  
исследований наноматериалов.*

*Автор: доц. Баян Е.М.*

# Дифракционные методы

- совокупность методов исследования атомного строения вещества, использующих дифракцию пучка фотонов, электронов или нейтронов, рассеиваемого исследуемым объектом

**Рентгеноструктурный анализ** позволяет определять координаты атомов в трёхмерном пространстве кристаллических веществ

**Газовая электронография** определяют геометрию свободных молекул в газах

**Нейтронография**, в основе которой лежит рассеяние нейтронов на ядрах атомов, в отличие от первых двух методов, где используется рассеяние на электронных оболочках,

Прочие методы

# Рентгеноструктурный анализ

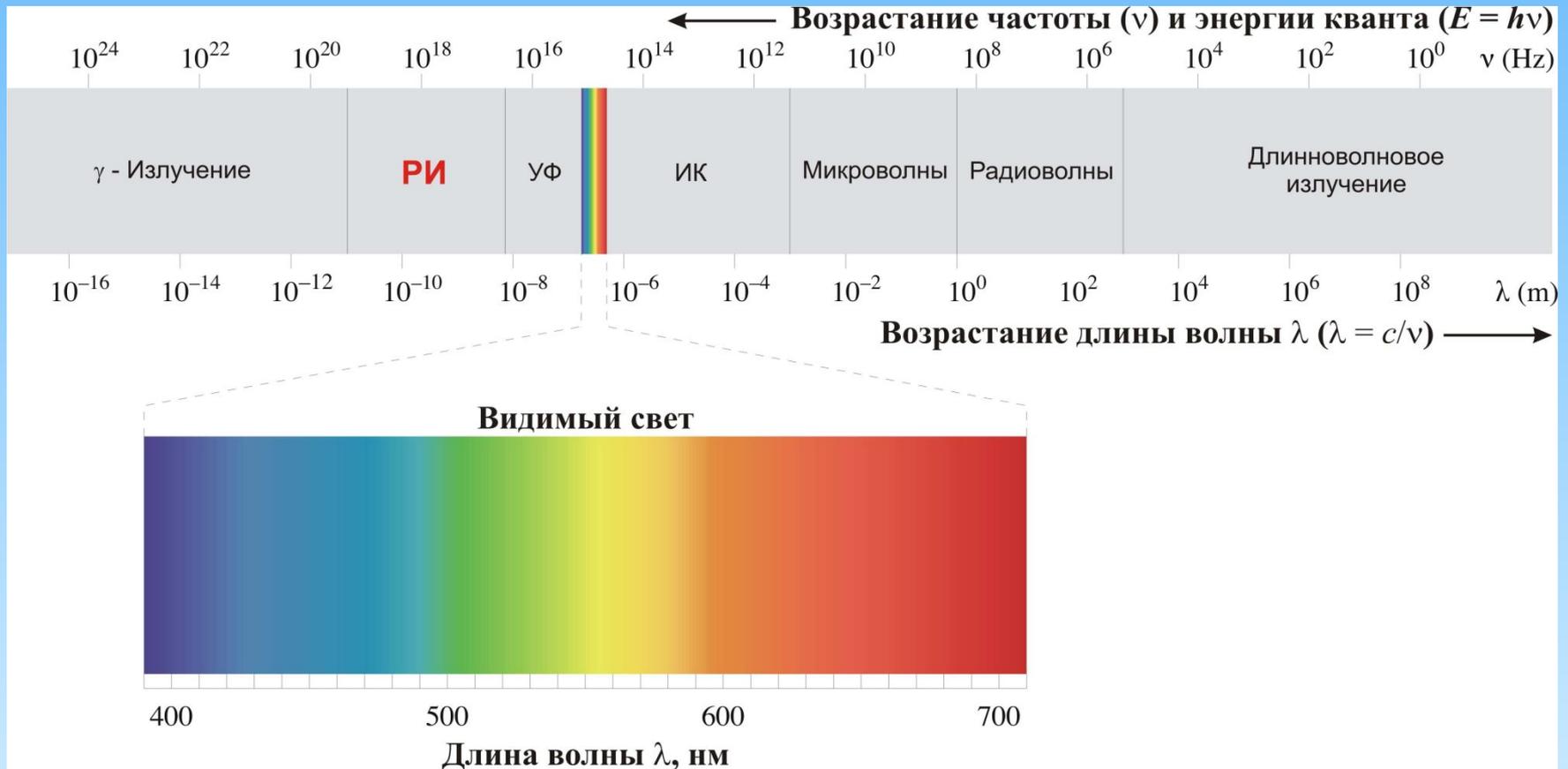
- один из дифракционных методов исследования структуры вещества.

**Основа: явление дифракции рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решётке**

**Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, её размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла.**

# Рентгеновское излучение (РИ)

**РИ (X-Rays)** – электромагнитное излучение с длиной волны  $5 \cdot 10^{-2} - 10^2$  А. ( $E = 250$  кэВ –  $100$  эВ).



# Рентгеновское излучение

Энергия связи электронов на низшей ( $K$ ) оболочке атомов:

H: 13.6 эВ, Be: 115.6 эВ, **Cu: 8.983 кэВ**

Например, для Cu  $K$ -серии:

	Cu $K$
$\lambda_{\alpha_1}$	= 1.5406 Å
$\lambda_{\alpha_2}$	= 1.5444 Å
$\lambda_{\beta_1}$	= 1.3930 Å
$\lambda_{\alpha}$	= 1.5418 Å

## Выводы:

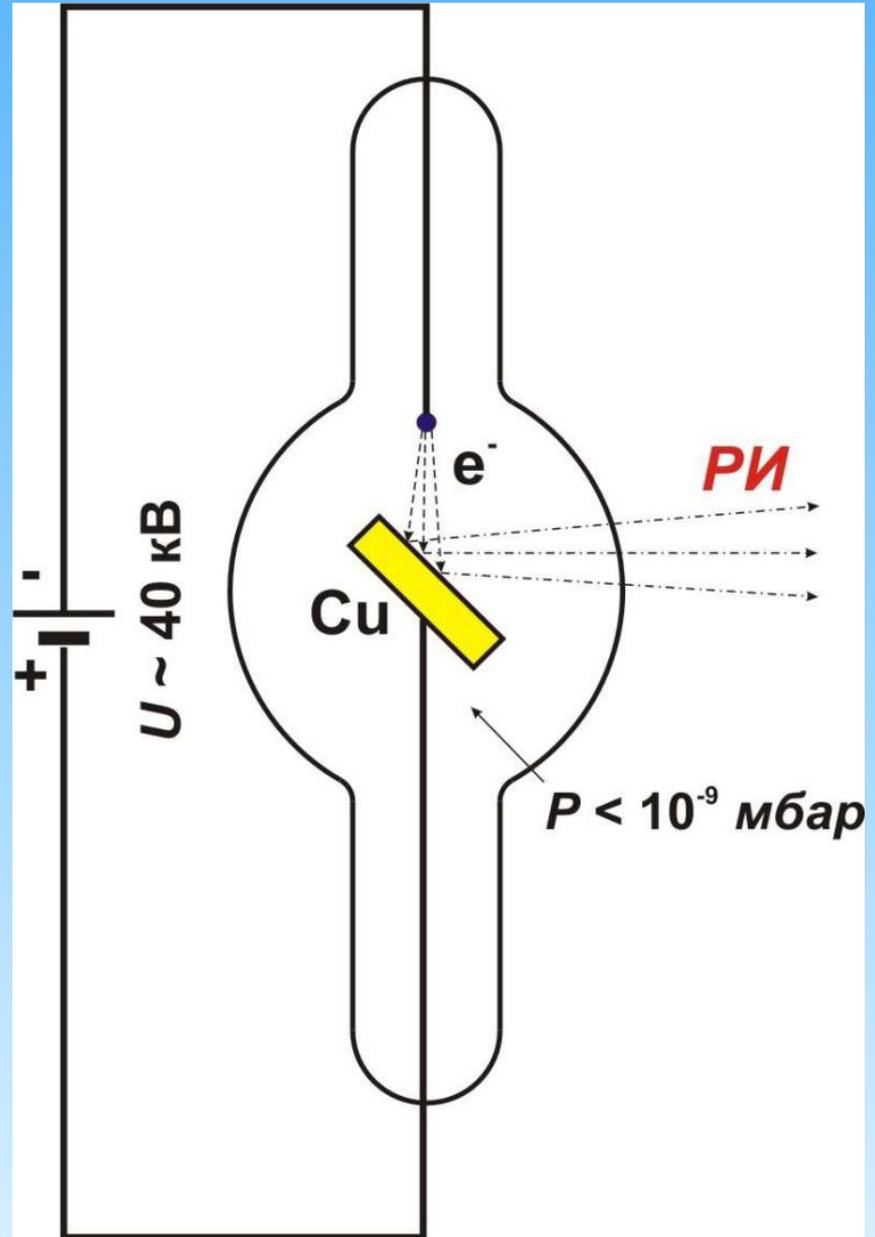
1. РИ – коротковолновое (0.05 – 100 Å) ЭМ излучение.
2. РИ возникает при переходах во внутренних оболочках атомов (характеристическое РИ)

# Источники РИ

## Источники РИ:

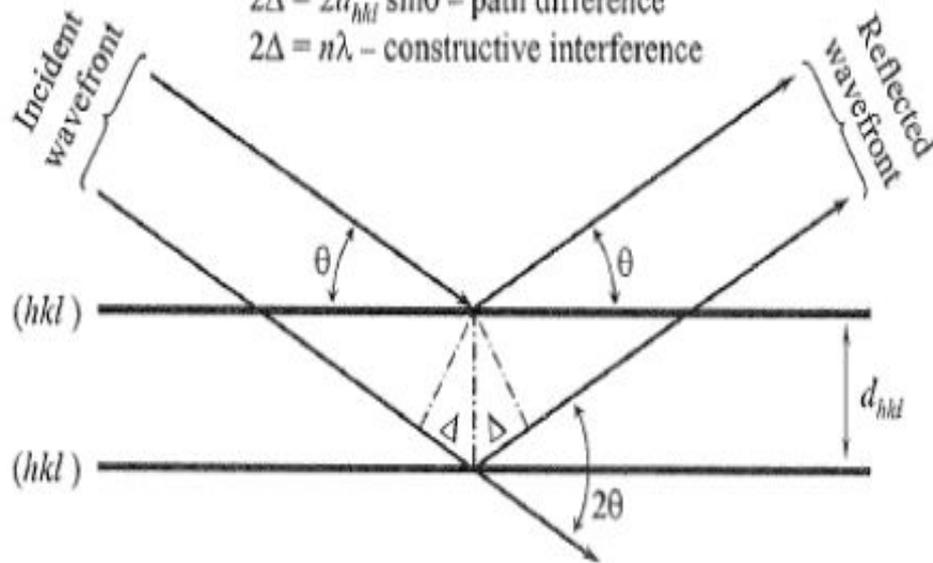
- рентгеновская трубка,
- синхротрон,
- ИЗОТОПЫ, ...

Рентгеновская трубка  
(Cu - анод)



# Дифракция РИ на поликристаллической пробе

$\theta, 2\theta$  – Bragg angles  
 $2\Delta = 2d_{hkl} \sin\theta$  – path difference  
 $2\Delta = n\lambda$  – constructive interference

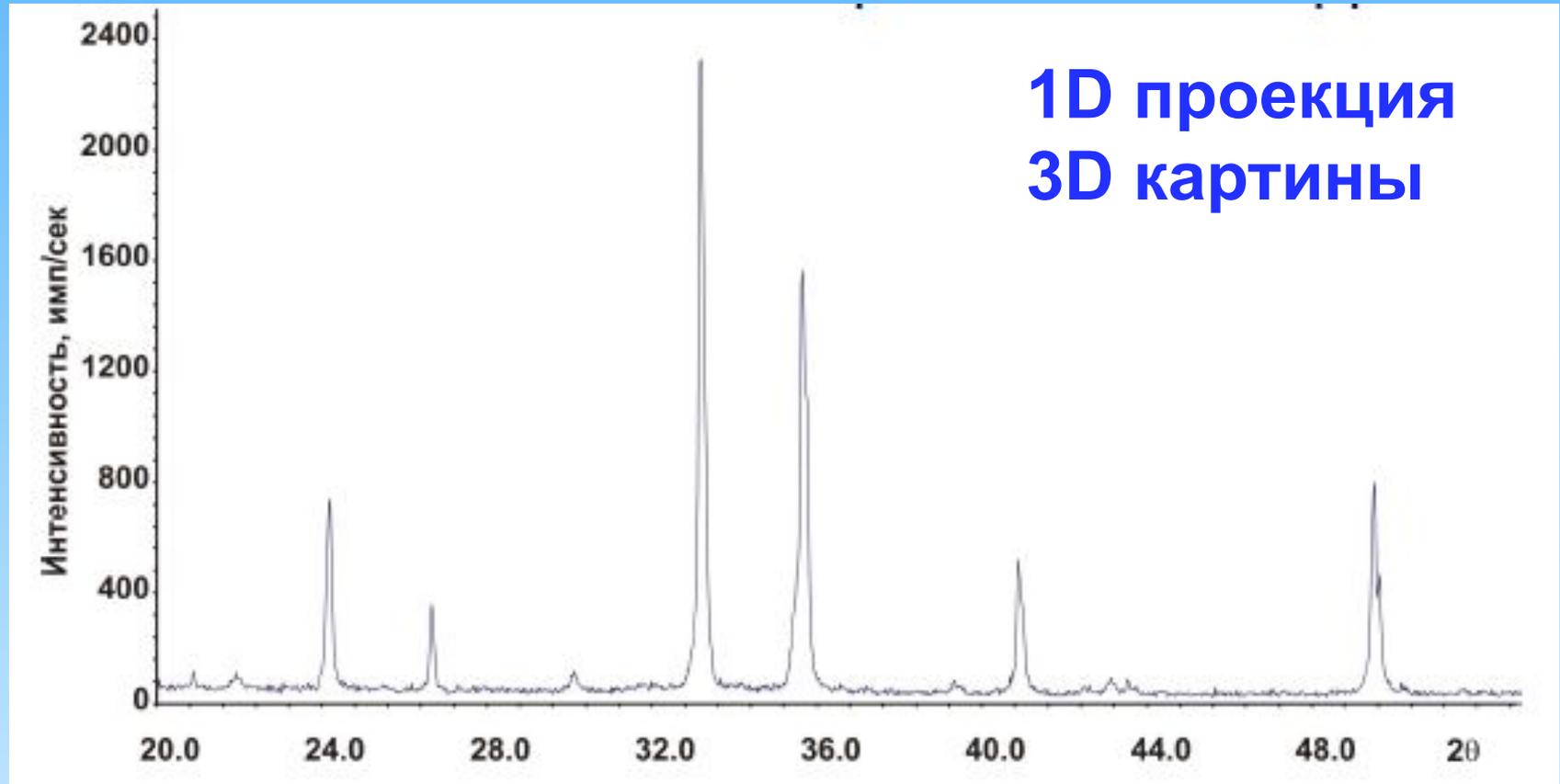


## Закон Брегга-Вульфа:

1. Дифракцию можно рассматривать как отражение от кристаллографических плоскостей
2. Положение максимумов (рефлексов) выражается следующим образом:

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

# Дифракция РИ на поликристаллической пробе



**Порошковая рентгенограмма**

**Дифракционный угол  $2\theta$ ;**

**Интенсивность (имп., имп./сек, отн.ед. и пр.)**

# Рентгенография

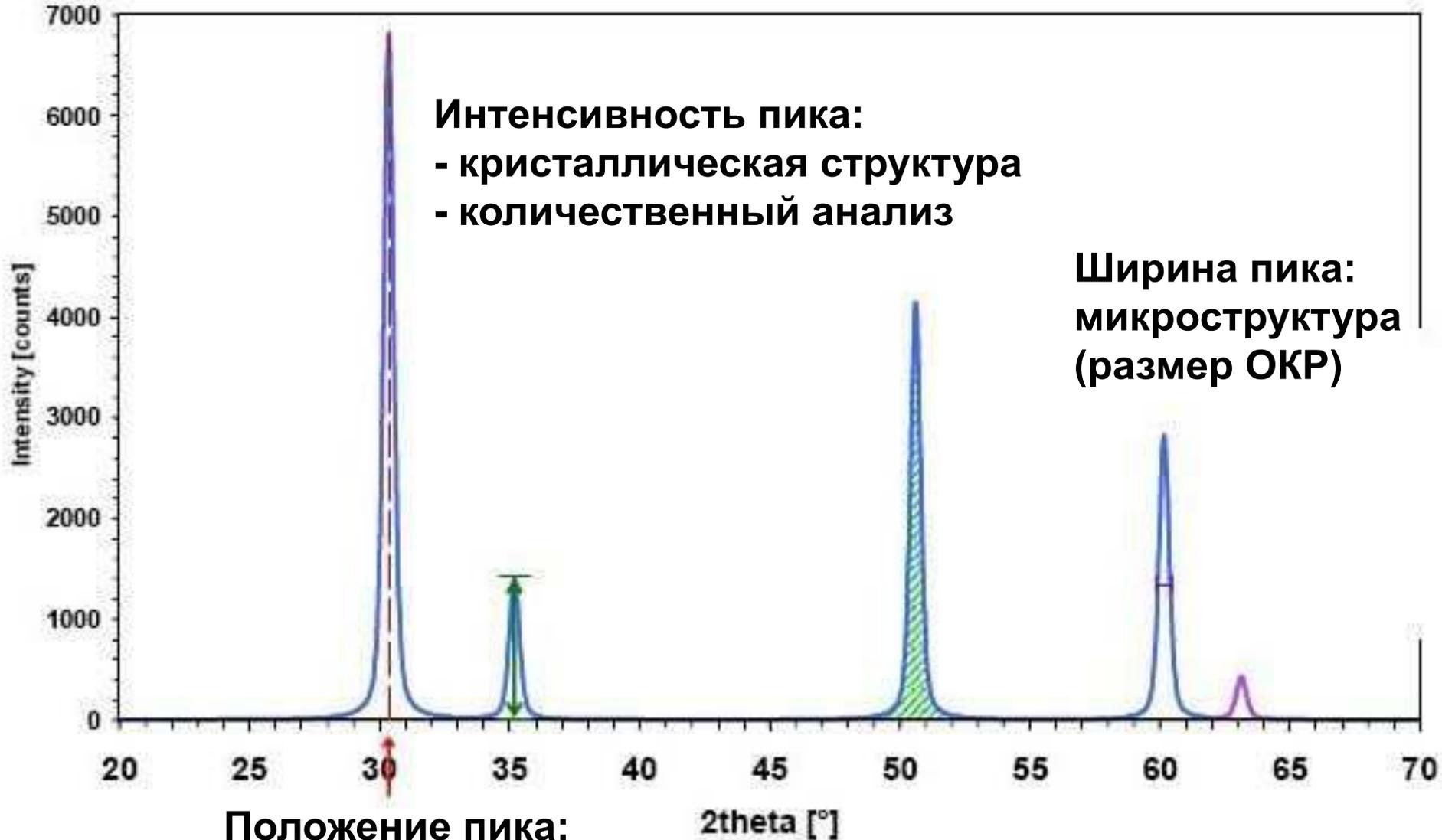
Взаимодействие рентгеновских лучей с кристаллами, частицами металлов, молекулами ведет к их рассеиванию. Из начального пучка лучей с длиной волны  $\lambda \sim 0,5-5 \text{ \AA}$  возникают вторичные лучи с той же длиной волны, направление и интенсивность которых связаны со строением рассеивающего объекта.

Интенсивность дифрагированного луча зависит также от размеров и формы объекта.

# Рентгенография

- Рентгенография наноструктурных материалов позволяет по уширению рентгеновских пиков достаточно надежно определить размеры зерен при величинах **2- 100 нм.**
- Уменьшение размера зерен и увеличение микродеформаций приводят к уширению рентгеновских пиков.
- Степень уширения оценивается по полуширине пика или с помощью отношения интегральной интенсивности рентгеновского пика к его высоте (интегральная ширина).

# Порошковая рентгенограмма



# Определение размеров ОКР

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) можно рассчитать с помощью уравнения

**Debye-Scherrer** по формуле:  $D_{cp} = k \cdot \lambda / (\beta^* \cos \theta)$

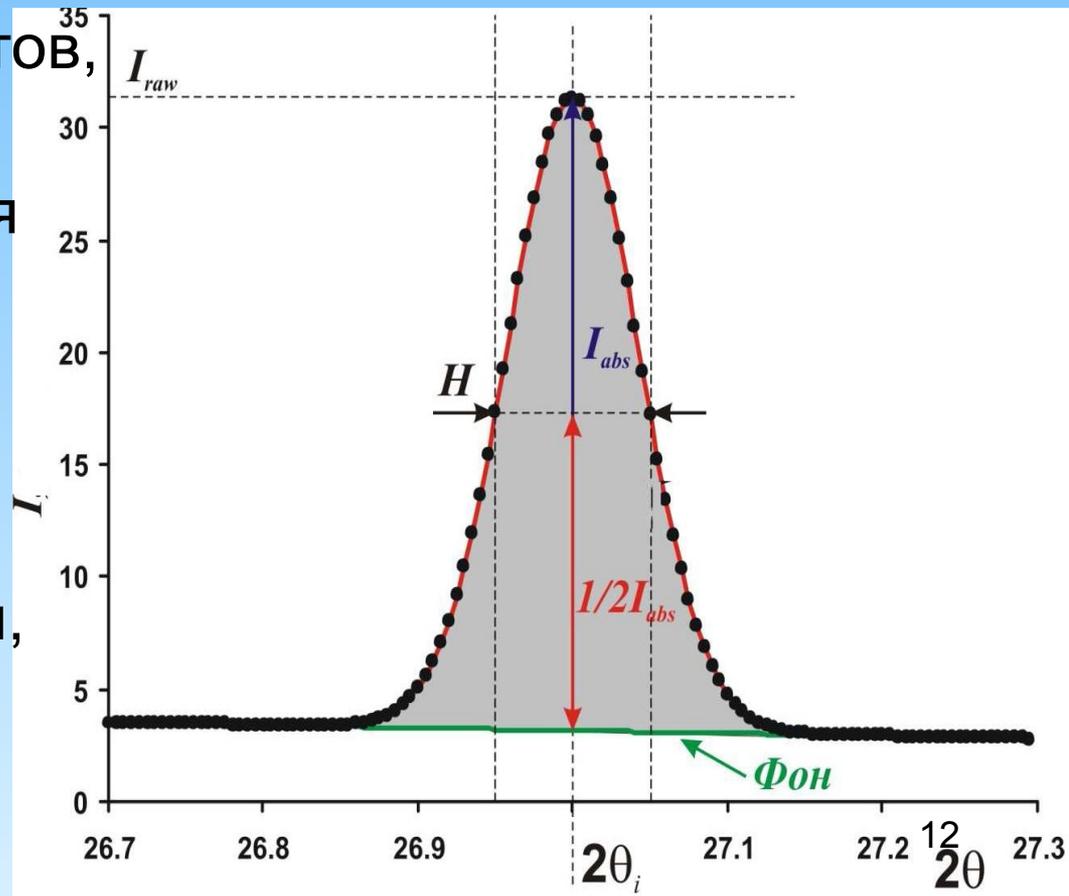
где  $D_{cp}$  - усредненный по объему размер кристаллитов,

$K$  - безразмерный коэф-нт формы частиц (постоянная Шеррера) 0,9 для сферы;

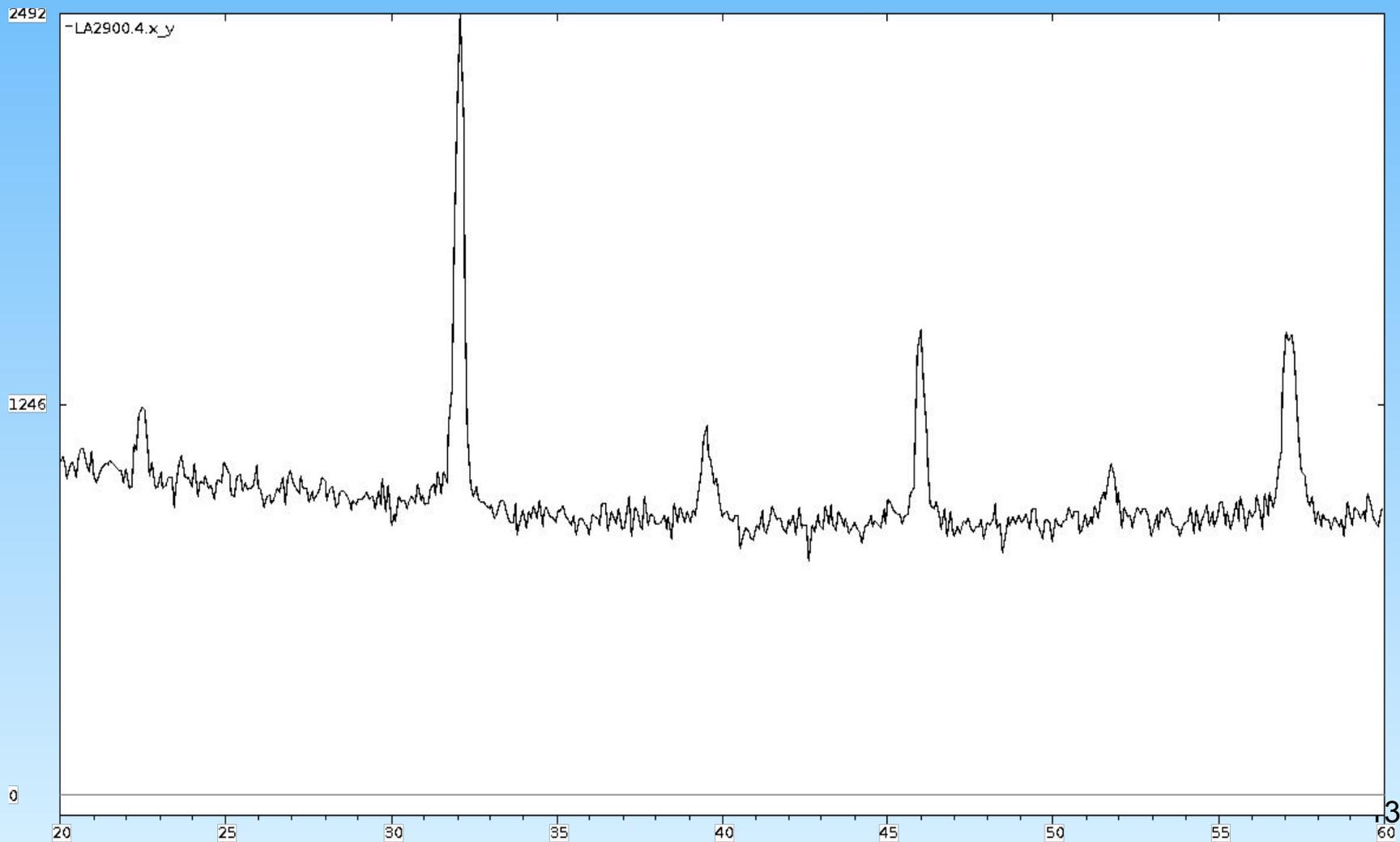
$\Delta_{1/2}$  - полуширина физического профиля рефлекса,

$\lambda$  - длина волны излучения,

$\theta$  - угол дифракции.



# Дифракционная картина $\text{LaMnO}_3$ , полученного золь-гель технологией, прокаленного при $T = 900^\circ\text{C}$ .



# Определение размеров ОКР

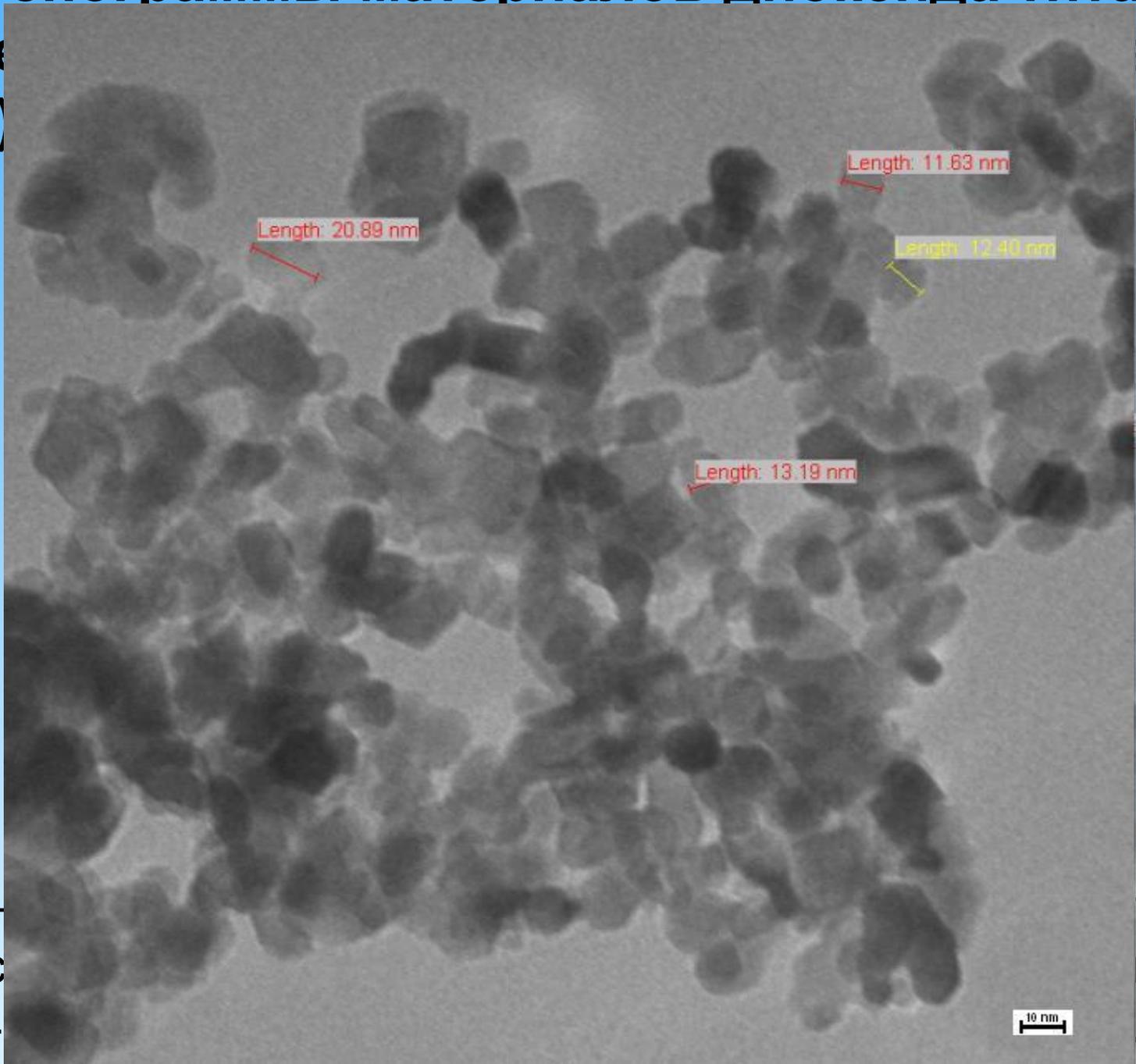
$$D_{\text{ср}} = k \cdot \lambda / (\beta^* \cos \theta),$$

Границы применимости уравнения **Debye-Scherrer**: неприменима для кристаллов, размеры которых больше 100 нм.

**Факторы, влияющие на уширение пиков на дифрактограммах:**

1. инструментальное уширение
2. уширение из-за размеров кристаллитов
3. другие (искажения и дефекты кристаллической решетки, дислокации, дефекты упаковки, микронапряжения, границы зерен, химическая разнородность и пр.)

# Рентгенограммы материалов диоксида титана, полученные методом (3, 4) (4).

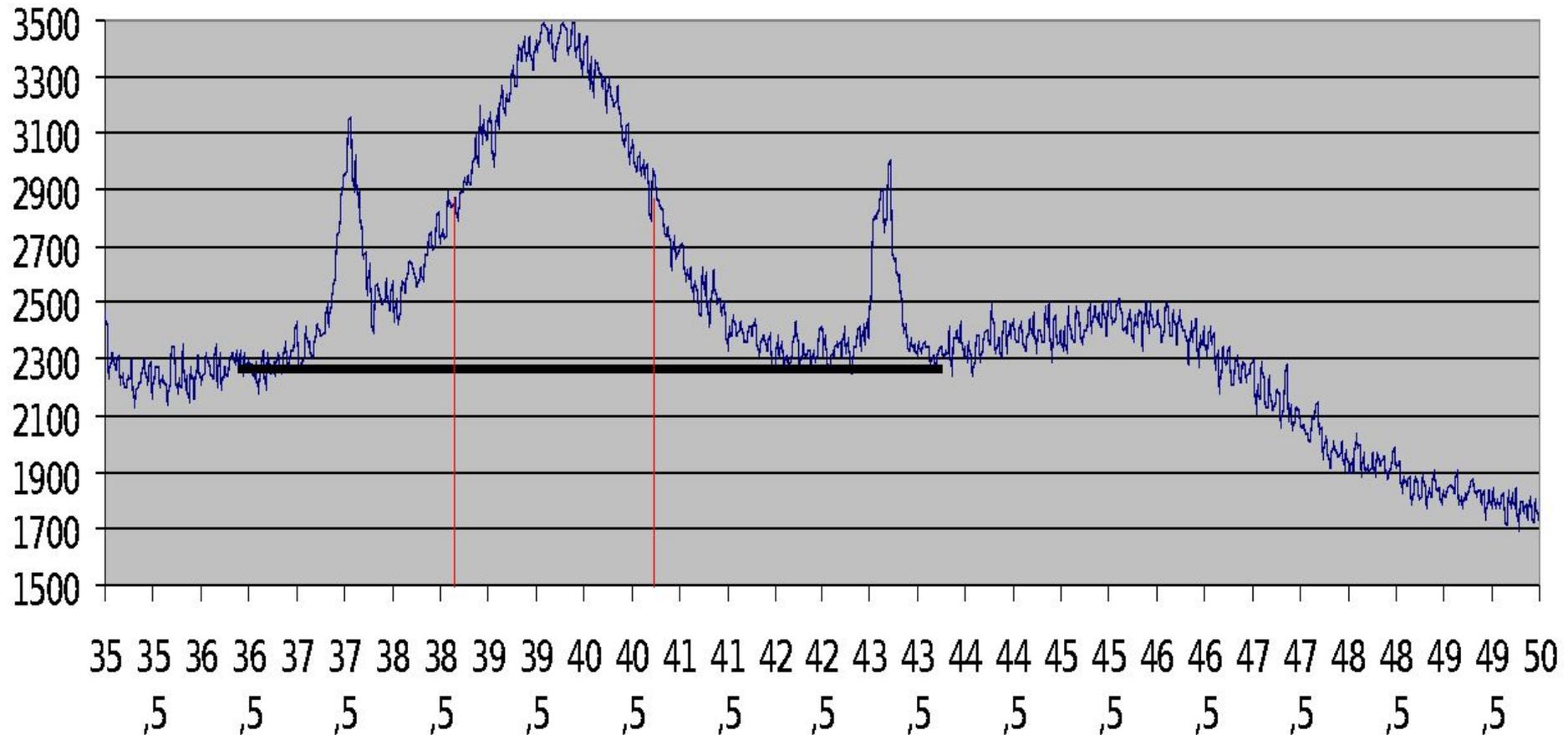


Средн  
вычис  
22, 14

ТОВ,  
ЮТ  
15

# Наночастицы платины на углеродном носителе, размер – 4,2 нм

**LMPt 11\_02**



**Вопрос: на рентгенограмме нет пиков – что это значит?**



**Вопрос: на рентгенограмме нет пиков – что это значит?**

**общий термин**

**“рентгеноаморфный образец”**

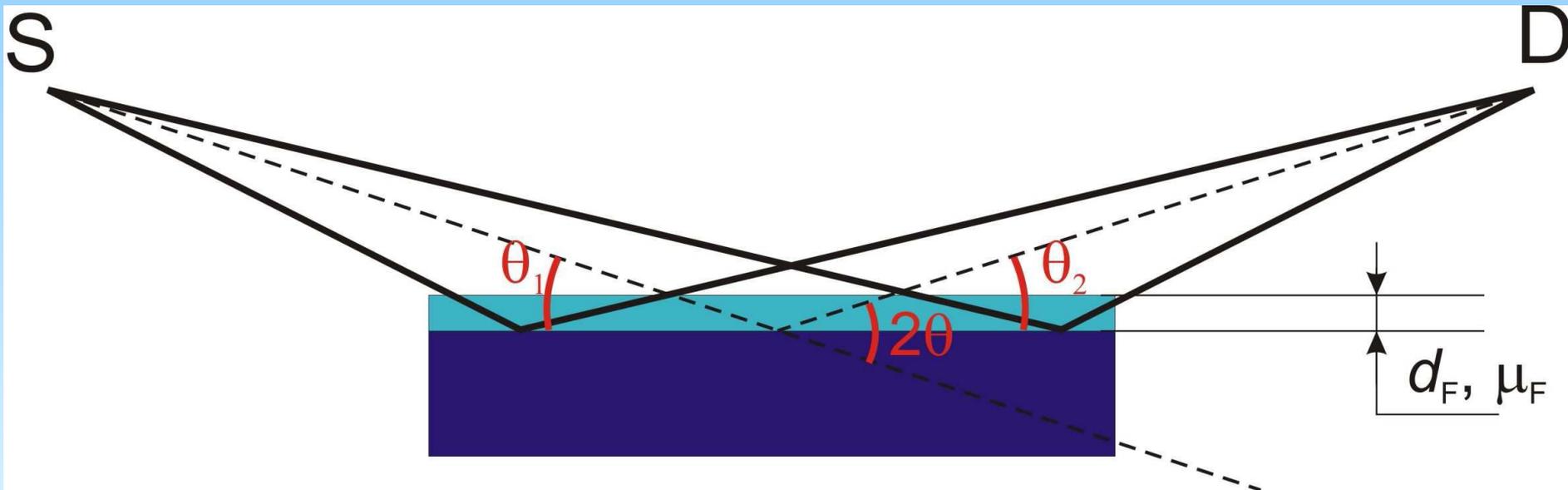
**Две возможности:**

- 1) образец – аморфный (нет дальнего порядка)**
- 2) “эффективный размер частиц” очень мал (~3 нм и меньше)**

# Рентгенография тонких пленок

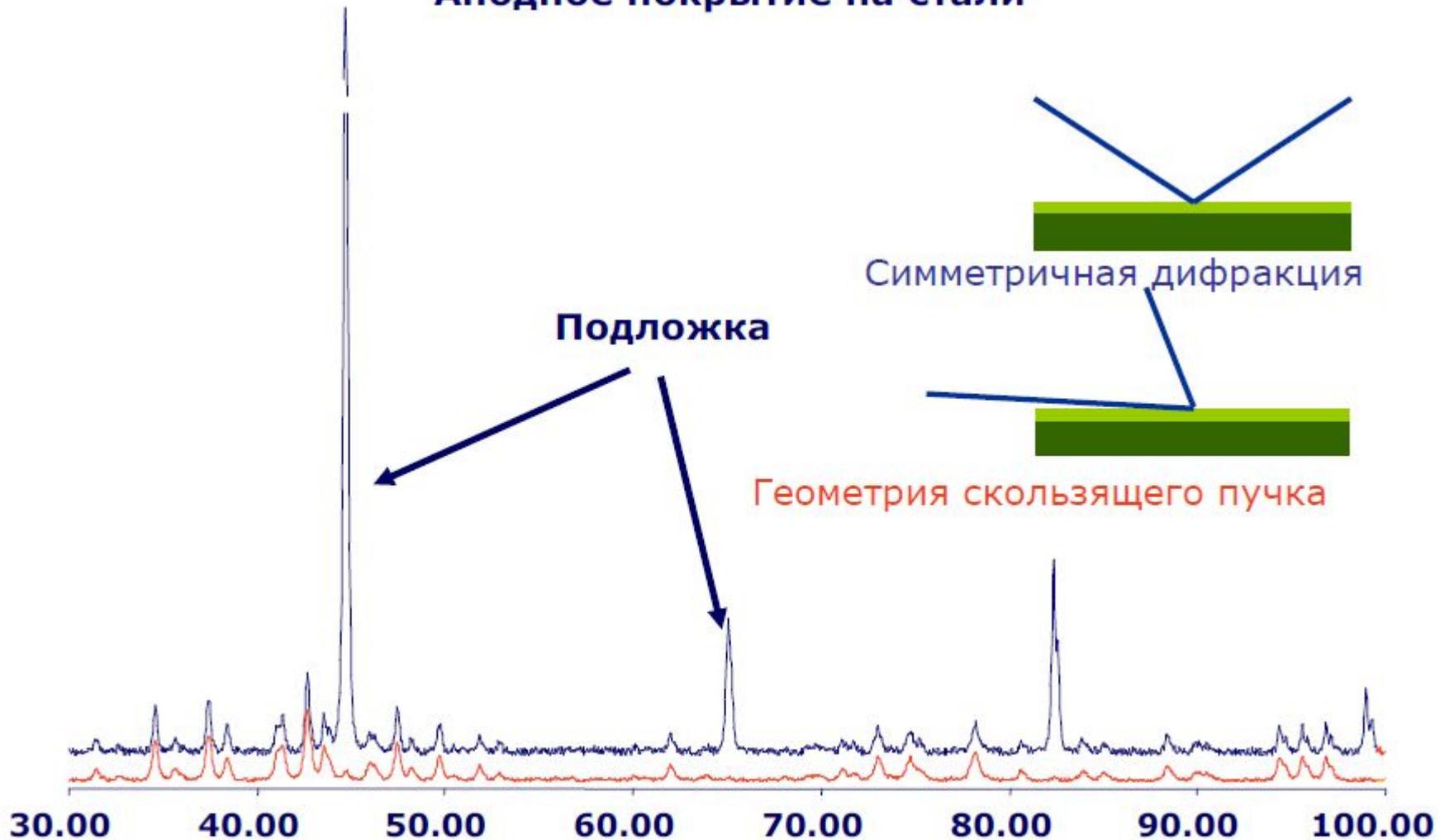
## Особенности пленок

- Не «бесконечно поглощающие слои»
- Значительное текстурирование (эпитаксиальные пленки)
- Аморфизация пленок
- влияние подложки



# Рентгенография тонких пленок

Анодное покрытие на стали



Подложка

Симметричная дифракция

Геометрия скользящего пучка

Подавление рефлексов подложки при использовании  
геометрии скользящего пучка

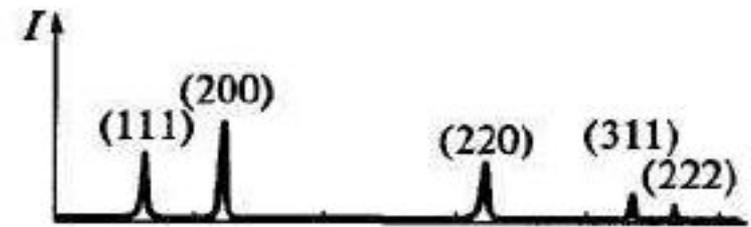
# Рентгенография тонких пленок

## Особенности пленок: текстурирование

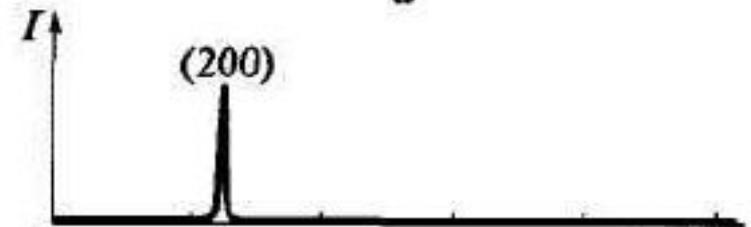
Рентгенограммы порошка нитрида титана TiN (а) и пленок TiN, полученных химическим осаждением



при соотношении исходных компонентов  $M(\text{TiCl}_4)/M(\text{NH}_3) = 0,87$  (б, в), 0,17 (г) и температуре осаждения  $T = 1100$  (б), 1200 (в), 1400 (г) °C



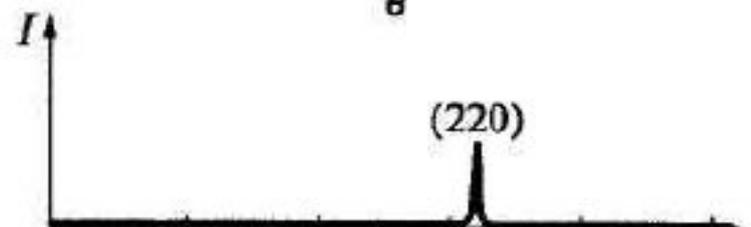
а



б



в



г

30 40 50 60 70 80  
2θ, град

# Рентгенография тонких пленок

---

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

---



НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
СТАНДАРТ  
РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р  
8.698—  
2010

---

Государственная система обеспечения единства  
измерений

## РАЗМЕРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОЧАСТИЦ И ТОНКИХ ПЛЕНОК

Методика выполнения измерений с помощью  
малоуглового рентгеновского дифрактометра

# Дифракционные методы исследований

- 1. Дифракционные методы применимы к исследованию практически любых объектов в конденсированном состоянии.**
- 2. Тонкие пленки обычно изучают при малых углах падения первичного пучка: при больших углах рассеяния это позволяет увеличить интенсивность, при малых – исследовать эффекты полного внешнего отражения и дифракции на сверхрешетках.**
- 3. Для дисперсных систем рассеяние в области малых углов несет в себе информацию о размерах, форме и упорядочении частиц.**

# Нейтроннография

- Нейтрон - частица, подходящая по своим свойствам для анализа различных материалов.
- Ядерные реакторы дают тепловые нейтроны с максимальной энергией 0,06 эВ, которой соответствует волна де Бройля, соизмеримая с величинами межатомных расстояний. На этом и основан метод структурной нейтроннографии.
- Соизмеримость энергии тепловых нейтронов с тепловыми колебаниями атомов и групп молекул используют для анализа в нейтронной спектроскопии, а наличие магнитного момента является основой магнитной нейтроннографии.

***Спасибо за внимание !***

**Баян Екатерина Михайловна,  
ekbayan@sfedu.ru**