

# Об использовании рентгенодифракционных методов для исследования пористых металлов

И. А. Касаткин

*Ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования», Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9. E-mail: [xrd@spbu.ru](mailto:xrd@spbu.ru)*

Рентгенодифракционные методы исследования (РДМИ) чувствительны к структурно-текстурным особенностям строения кристаллических материалов, проявляющимся в диапазоне размеров от атомарного до (приблизительно) 100 нм. Таким образом, возможности характеристики пористой структуры ограничиваются микро- и мезопористыми (по классификации IUPAC) материалами.

Все РДМИ можно разделить на две группы :

- 1) чувствительные к атомной структуре вещества вне зависимости от наличия или отсутствия в них неоднородностей, в частности пор;
- 2) чувствительные к присутствию неоднородностей (пор) и позволяющие получать количественные характеристики пористой структуры.

Первая группа включает в себя, помимо прочего, методы рентгеноструктурного анализа (РСА), позволяющие расшифровывать атомную структуру (координаты атомов в элементарной ячейке) при исследовании микроскопических монокристаллических образцов. В РЦ РДМИ имеется все необходимое для проведения такого рода исследований, однако, по-видимому, это направление не представляется актуальным в силу того, что структуры металлов и большинства интерметаллических соединений хорошо известны.

Другой традиционной областью применения РДМИ является качественный и количественный фазовый анализ (РФА), проводимый с использованием поликристаллических (порошковых, керамических и т.п.) образцов. Образцы представляют собой пластины или порошковые, либо монокристаллические, покрытия

(вкл. осажденные суспензии) с визуально ровной поверхностью для исследования на отражение или прохождение в геометрии Брега-Брентано или цилиндрические препараты (например, металлическая проволока или заполненные порошком стеклянные капилляры) для исследования на прохождение в геометрии Дебая-Шеррера.

РФА подразумевает экспериментальную регистрацию дифракционной картины при помощи специализированных рентгеновских аппаратов – дифрактометров – и ее обработку с целью получения набора межплоскостных расстояний, характерных и уникальных для каждой структуры. Эти данные затем сравниваются с эталонными данными, имеющимися в постоянно обновляемых базах данных (по аналогии с базами данных отпечатков пальцев или компьютерных вирусов).

С использованием подробных данных об атомной структуре (также имеющихся в специальных БД) может проводиться полуколичественный РФА, позволяющий с высокой чувствительностью выявлять тренды изменения соотношения различных фаз в сериях образцов. Для проведения истинно количественного анализа с получением абсолютных концентраций фаз необходимо приготовление и исследование эталонных смесей фаз с известными концентрациями для построения калибровочных кривых.

Предел обнаружения и точность количественного РФА составляет 0,1 % и зависит от экспериментальных факторов: количества исследуемого вещества, экспозиции и т.д.

Продолжительность стандартного эксперимента вместе с последующей обработкой обычно составляет около 1 часа, однако она может быть понижена в разы без существенной потери надежности определений в случаях отсутствия необходимости регистрации полной дифракционной картины.

РЦ РДМИ располагает полным комплексом аппаратного и программного обеспечения РФА, включающим дифрактометры Bruker D2 PHASER и D8 DISCOVER, Rigaku MiniFlex II и ULTIMA IV, оснащенные рентгеновскими трубками с Co и Cu анодами, позволяющими исследовать образцы любого химического состава.

Высоко- и низкотемпературные приставки к дифрактометрам позволяют исследовать материалы в диапазоне температур от -180 °С до 1500 °С на воздухе, однако предъявляют специальные требования к подготовке образцов. Планируется приобретение оборудования, позволяющего проводить исследования в контролируемых атмосферах, а также в потоках газов (*in situ*).

Кроме того, при помощи данных, получаемых при РФА, возможен прецизионный расчет геометрических параметров элементарной ячейки кристаллических материалов любой симметрии, что позволяет определять концентрации структурных примесей (допантов, активаторов и т.п.) на основе известных зависимостей.

Наконец, порошковые дифракционные данные позволяют проводить полные расшифровки кристаллических структур или прецизионное уточнение отдельных структурных параметров при помощи метода Ритвельда.

Приведем примеры использования РФА в области синтеза пористых металлических покрытий.

Авторы [1] использовали электрохимическое осаждение цинка на поверхности меди с последующим образованием Cu-Zn сплавов за счет диффузии при повышенных температурах. Сплавы были впоследствии подвергнуты избирательному травлению, приведшему к полному удалению цинка и образованию пористого слоя толщиной 1-3 мкм и размером пор 10-30 нм. На каждом этапе синтеза образцы подвергались РФА с целью контроля фазового состава (рисунок 1).

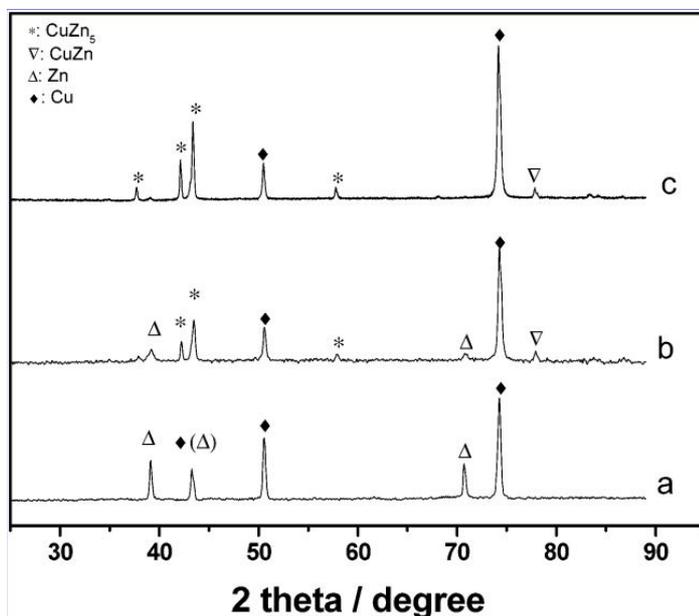


Рисунок 1 [1] Дифракционные картины образцов а) до термического воздействия, б) 2 ч. при 100 °С, в) 2 ч. при 150 °С

На рентгенограммах, показанных на рисунке 1, отчетливо видны рефлекссы, принадлежащие различным интерметаллическим соединениям –  $\text{CuZn}$  и  $\text{CuZn}_5$ . После

травления образцов на рентгенограммах (не показаны) оставались только рефлексы, соответствующие меди, чем подтвердилось полное удаление цинка.

Авторы [2] исследовали эволюцию микроструктуры сплава Ag-Au при избирательном травлении с последующим образованием нанопористого Au. На рисунке 2 показана эволюция дифракционной картины в окрестности дифракционного пика  $311$  со временем обработки.

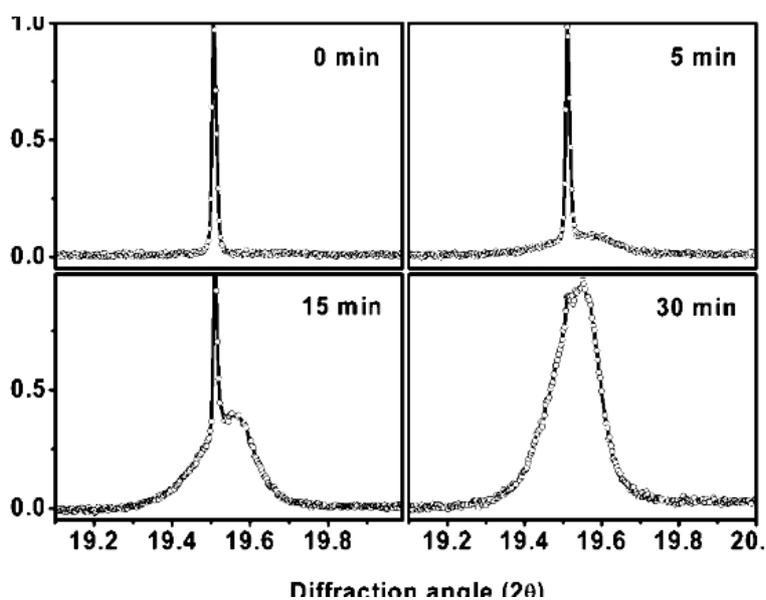


Рисунок 2 [2] Изменение профиля дифракционного пика  $311$  в процессе образования нанопористого золота.

На рисунке 2 видно резкое изменение характера дифракционной картины при переходе от массивного материала (узкий пик) к наноструктурированному. По соотношению интенсивностей рефлексов (количественный РФА) можно судить о глубине (полноте) протекания процесса. Отчетливо заметно также смещение более широкого пика, соответствующего нанопористому Au, в сторону больших углов по отношению к исходному пику сплава Ag-Au. Эффект связан с уменьшением параметра элементарной ячейки (п.э.я.). В простых высокосимметричных структурах, таких как структуры металлов, между концентрацией структурных примесей и п.э.я. имеется линейная зависимость – закон Вегарда. Асимметрия пика может быть объяснена одновременным присутствием наноразмерных областей с различными п.э.я. [3]. Характерно, что по завершении процесса материал гомогенизируется (пик вновь становится симметричным) и происходит укрупнение структурных элементов, фиксируемое по уменьшению ширины рефлексов, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии – рисунок 3 [3].

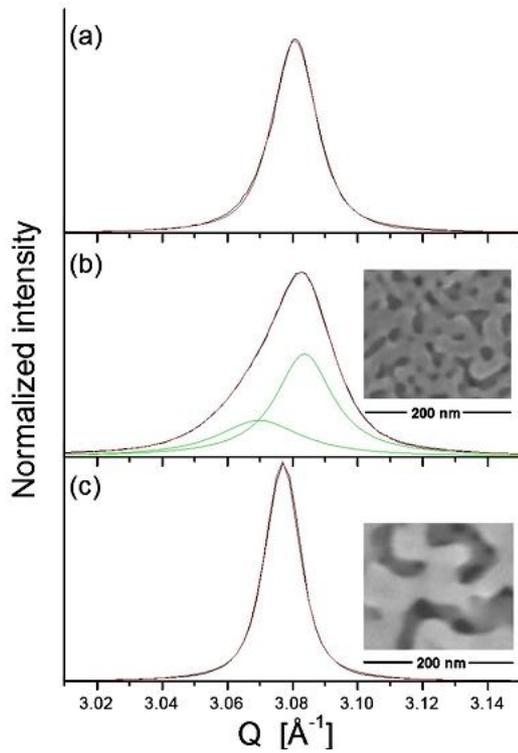


Рисунок 3 [3] Изменение распределения дифракционной интенсивности в окрестности рефлекса  $200$  сплава Ag-Au в процессе избирательного травления.

Кроме того, анализ профилей дифракционных рефлексов позволяет получать количественную информацию о таких микроструктурных параметрах, как средняя когерентная длина (размер областей когерентного рассеяния, ОКР, «мозаичных блоков», «кристаллитов» и т.п.), функция распределения кристаллитов по размерам и микронапряжения. На рисунке 4 [2] показано изменение со временем ширины (FWHM) рефлексов  $311$  и  $400$  и рассчитанные по этим данным кривые изменения среднеквадратичных микронапряжений и когерентной длины (микроблочность).

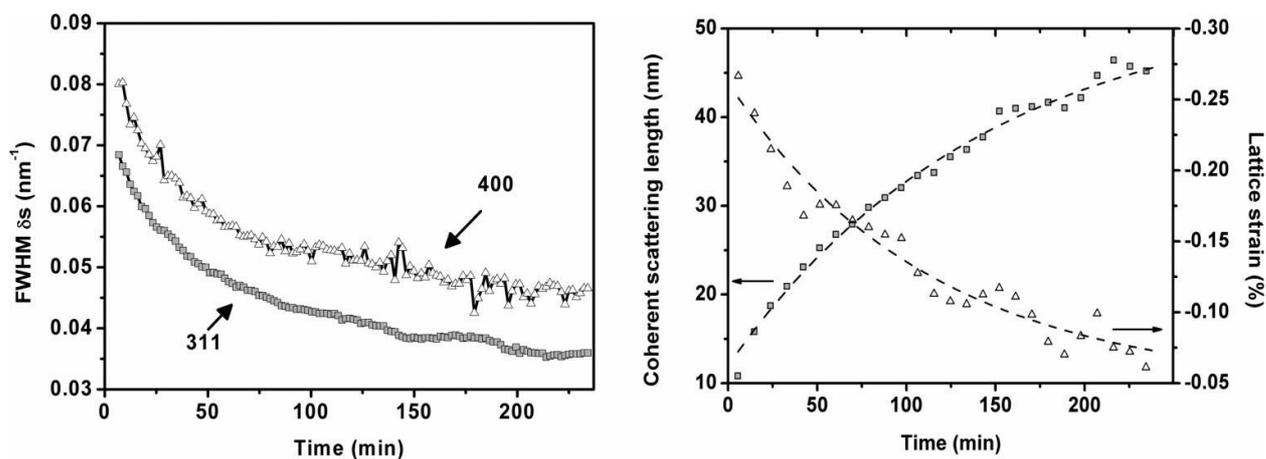


Рисунок 4 [2] Изменения ширины рефлексов 311 и 400 со временем и рассчитанные по этим данным кривые изменения среднеквадратичных микронапряжений и когерентной длины.

Вообще, для разделения влияния микроблочности и микронапряжений на характеристики профилей дифракционных рефлексов обычно используется тот факт, что эти эффекты приводят к различному изменению ширины пиков с углом дифракции. Авторы [2] использовали для такого разделения классический метод Вильямсона-Холла.

Теории и модели, позволяющие проводить расчеты микроструктурных параметров на основании изучения профилей рефлексов, достаточно хорошо разработаны. Наиболее современные из них учитывают не только ширину рефлекса, но требуют анализа его полного профиля или полного профиля всей рентгенограммы. В таких случаях удается полностью охарактеризовать даже полимодальные функции распределения кристаллитов по размерам.

На рисунке 5 [4] показаны участки дифракционной картины нанопористого композитного материала Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используемого в промышленности в качестве катализатора для синтеза метанола.

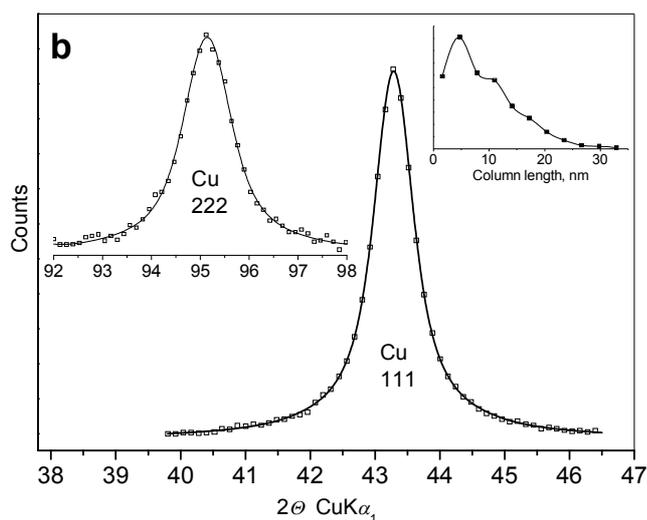


Рисунок 5 [4] Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) профили дифракционных рефлексов  $111$  и  $222$  меди в отработанном катализаторе. В правом верхнем углу рисунка – функция распределения кристаллитов по размерам.

В общем случае, кроме геометрического наноструктурирования, к возрастанию микронапряжений и уменьшению размеров ОКР (когерентной длины) может приводить возрастание концентрации дефектов в частицах (или зернах) металла при сохранении их размера. В этом состоит причина часто фиксируемого в экспериментах несовпадения размера ОКР и размера структурных элементов гетерогенных систем (частиц), измеряемого в электронной микроскопии. Для разделения этих эффектов необходимо привлечение данных других методов, в частности – дифракционных, таких как малоугловое рентгеновское рассеяние (см. ниже). Весьма плодотворным может оказаться совместный анализ данных электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Существует хорошо разработанная для высокосимметричных структур теория [5], позволяющая оценивать концентрацию двойниковых границ и ошибок упаковки по стандартным дифракционным данным. В литературе имеются многочисленные примеры ее применения и уточнения [6].

Анизотропия микронапряжений, фиксируемая по различному изменению профилей рефлексов от различных плоских сеток кристаллов, несет информацию о дислокационной структуре: концентрации и преимущественной ориентации дислокаций [7, 8]. В последние годы стало доступно программное обеспечение, позволяющее учитывать перечисленные эффекты при моделировании полных порошковых дифракционных профилей в широких угловых интервалах – рисунок 6.

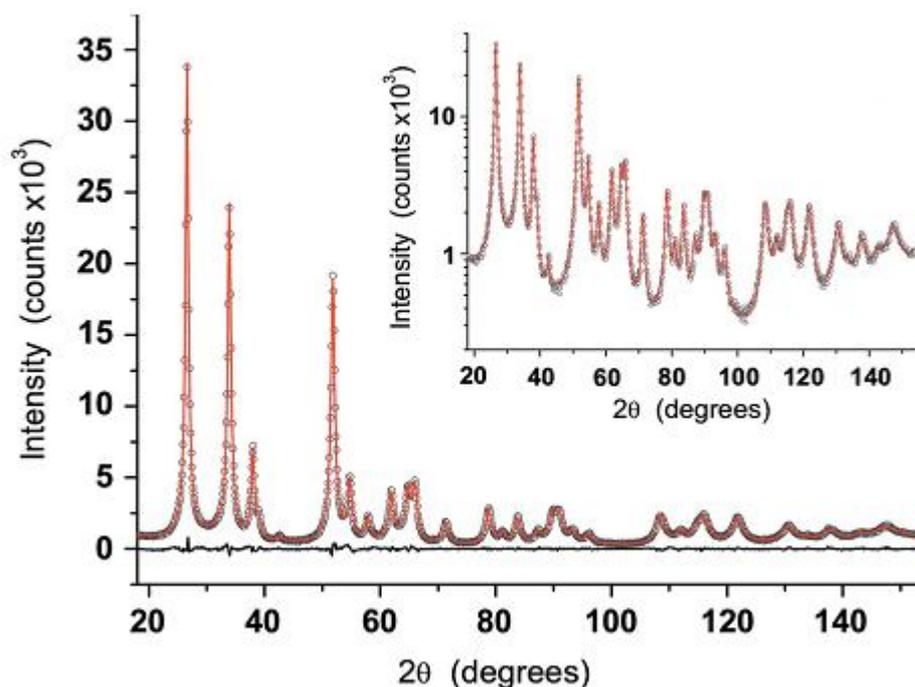


Рисунок 6 [9] Экспериментальная (точки) и рассчитанная (линия) рентгенограммы SnO<sub>2</sub> с учетом микроструктурных особенностей.

Среди методов второй группы (по грубой классификации, приведенной в начале этого обзора) значительную роль при изучении наногетерогенных композитных и пористых систем играет метод малоуглового рентгеновского рассеяния (Small Angle X-ray Scattering, SAXS). В отличие от неоднородностей атомного масштаба, приводящих к дифракции излучения под большими углами, рассеяние на более крупномасштабных неоднородностях фиксируется на небольших (менее 5°) углах отклонения от первичного пучка. Несмотря на более низкую разрешающую способность метода по сравнению с широкоугловым рассеянием, его очевидными преимуществами являются: широкое разнообразие природы исследуемых образцов, широкий диапазон размеров исследуемых фракций, слабая чувствительность метода к фазе, в которой находится вещество.

В случае пористых систем метод позволяет получить информацию о среднем размере пор и функции их распределения по размерам, а также выявлять и характеризовать пространственное упорядочение неоднородностей. В последнем случае возникают малоугловые брэгговские пики, и анализ дифракционной картины по сути ничем не отличается от стандартного, применяемого при изучении широкоугольного рассеяния – [10].

В случае полностью разупорядоченных гетерогенных систем картина рассеяния принципиально иная и интерпретируется в рамках специальных теорий. На рисунке 7 [3] сравниваются результаты, полученные с использованием SAXS и сканирующей электронной микроскопии.

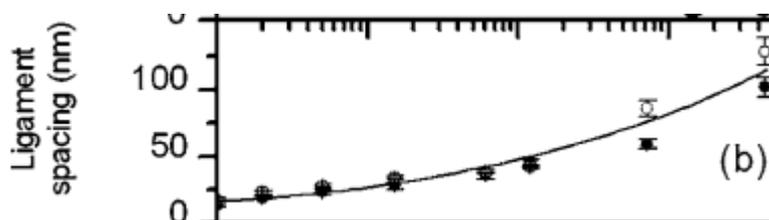


Рисунок 7 [3] Среднее расстояние между стенками пор в процессе избирательного травления сплава по данным сканирующей электронной микроскопии (заполненные символы) и SAXS (открытые символы).

Доступна также информация о морфологии частиц (пор), однако для ее получения необходимо моделирование. Моделирование облегчается при наличии предварительных сведений, полученных, например, из электронной микроскопии. Несомненным преимуществом SAXS перед ЭМ является получение усредненной информации по сравнительно большому объему материала.

В связи с низкой интенсивностью полезного сигнала (особенно для слабо рассеивающих нано-объектов) эксперименты по малоугловому рассеянию обычно проводятся с использованием синхротронных источников излучения и вакуумированных камер. Однако в литературе имеются отдельные примеры использования для подобных целей лабораторного дифрактометра Bruker D8 DISCOVER (аналогичного имеющемуся в РЦ РДМИ) – [11]. Стоит отметить, что компанией Bruker AXS выпускается специализированный прибор NANOSTAR, специально разработанный для SAXS и GISAXS (Grazing Incidence SAXS).

Упомянутая техника дифракции под скользящими углами, GID (Grazing Incidence Diffraction), в отличие от других РДМИ, является поверхностно-чувствительным методом и позволяет изучать сверхтонкие слои на поверхностях субстратов, причем глубина проникновения излучения может варьироваться, что дает возможность считывать информацию послойно вглубь образца [12]. В последние десятилетия метод массово

применяется для исследования тонких пленок, эпитаксиальных слоев и т.п. С использованием GID возможно проведение исследований, аналогичных описанным выше – количественный и качественный РФА, изучение дефектной субструктуры, уточнение структурных параметров. Однако в экспериментах по дифракции под скользящими углами необходимо использование строго параллельных рентгеновских пучков, получаемых при помощи «зеркал Гёбеля». Такими оптическими элементами оснащен имеющийся в распоряжении РЦ РДМИ дифрактометр Bruker D8 DISCOVER.

### Литература

- [1] F. Jia, C. Yu, K. Deng, L. Zhang, Nanoporous Metal (Cu, Ag, Au) Films with High Surface Area: General Fabrication and Preliminary Electrochemical Performance, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 8424-8431
- [2] S. Van Petegem, S. Brandstetter, R. Maass, A.M. Hodge, B.S. El-Dasher, J. Biener, B. Schmitt, C. Borca, H. Van Swygenhoven, On the Microstructure of Nanoporous Gold: An X-ray Diffraction Study, *Nano Letters*, **2009**, 9, 1158-1163
- [3] E. J. Schofield, B. Ingham, A. Turnbull, M.F. Toney, M.P. Ryan, Strain development in nanoporous metallic foils formed by dealloying, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 043118
- [4] I. Kasatkin, M. Behrens, R. Schlögl, Microstructural evolution of industrial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during its deactivation in methanol synthesis reaction (*in preparation*)
- [5] Warren, B.E., X-ray Diffraction (New York: Dover Publications), 1990
- [6] L. Velterop, R. Delhez, Th. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer, D. Reefman, X-ray diffraction analysis of stacking and twin faults in f.c.c. metals: a revision and allowance for texture and non-uniform fault probabilities, *J. Appl. Cryst.*, **2000**, 33, 296-306
- [7] T. Ungar, Dislocation model of strain anisotropy, *Powder Diffraction*, **2008**, 23, 125-132
- [8] M. Leoni, J. Martinez-Garcia, P. Scardi, Dislocation effects in powder diffraction, *J. Appl. Cryst.*, **2007**, 40, 719–724
- [9] Leoni, M., Confente, T. & Scardi, P. (2006). *Z. Kristallogr. Suppl.* 23, 249–254

[10] [http://www.bruker-axs.com/uploads/media/Application\\_Report\\_XRD\\_13\\_D2\\_PHASER\\_DOC-R88-EXS013\\_en\\_high.pdf](http://www.bruker-axs.com/uploads/media/Application_Report_XRD_13_D2_PHASER_DOC-R88-EXS013_en_high.pdf)

[11] S Hazra, Morphology and structure of gold–lithium niobate thin film: A laboratory source X-ray scattering study, *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, 253, 2154–2157

[12] A.L. Golovin, R.M. Imamov, S.A. Stepanov, Experimental study of x-ray diffraction under specular reflection conditions, *Acta Cryst. A*, 1984, 40,225