ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ДЕБАЯ-ШЕРРЕРА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРІВ НАНОКРИСТАЛІВ

Мороз М.В.[1], Мислінчук В.О.[2], Нечипорук Б.Д.[2], Рудик Б.П.[1], Татарин Б.А.[3]

[1]*Національний університет водного господарства і природокористування, вул. Соборна, 11, Рівне, 33000, Україна*

[2]*Рівненський державний гуманітарний університет, вул. Пластова, 31, м. Рівне, 33000, Україна, bodya-54@ukr.net*

[3]*Волинський національний університе́т і́мені Ле́сі Украї́нки, пр. Волі, 13, м. Луцьк, 43025, Україна*

В даний час за допомогою нанотехнологій створюють інтегровані мікромеханічні пристрої і нанороботи, нову елементну базу електроніки і комп'ютерної техніки, нові матеріали, ефективні каталізатори, медичні препарати і інструменти, тощо. Фізико-хімічні властивості нанооб'єктів суттєво залежать від розмірів наночастинок, які визначають співвідношення атомів, що знаходяться на поверхні і в об'ємі нанокристалів. Тому визначення розмірів нанокристалів є актуальною задачею для нанотехнологій. Розміри наночастинок визначають за допомогою електронної мікроскопії, оптичними і рентгенівськими методами [1-3].

При прецизійному визначенні параметрів елементарної комірки кристалів використовують екстраполяційні методи, ідея використання яких полягає в наступному. Для визначення міжплощинних відстаней використовується рівняння Вульфа – Брегга [4]:

$$2\,d\sin\theta = \lambda \qquad (1).$$

Якщо знайти диференціал від правої і лівої частини і перейти до приростів, то отримаємо:

$$2\,\Delta d\sin\theta + 2\,d\,\Delta\theta\cos\theta = 0 \qquad (2)$$

$$\Delta d\sin\theta = -\,d\,\Delta\theta\cos\theta \qquad (3)$$

$$\Delta d/d = -\,\Delta\theta\,\mathrm{ctg}\theta \qquad (4)$$

З рівняння (4) слідує, що відносна похибка тим менша, чим кут θ ближчий до 90^0. Це означає, що для точного визначення параметрів елементарної комірки необхідно використовувати рефлекси для яких кути 2θ близькі до 180^0, але на практиці рентгенівські дифрактограми можуть не мати таких рефлексів. Тому на практиці визначають параметри елементарної комірки з наявних рефлексів і будують їх залежність від екстраполяційної функції, яка в свою чергу залежить від кута θ. Найкращою такою функцією є функція запропонована Райлі, Нельсоном, Тейлором і Сінклером, яка лінійна в широкому діапазоні кутів θ [5]:

$$f(\theta) = \tfrac{1}{2}\,(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta). \qquad (5)$$

Для визначення розмірів нанокристалів використовують формулу Дебая – Шеррера [6]:

$$D = 0{,}89\lambda/(\beta\cos\theta), \qquad (5)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β – півширина рефлексу; θ – кут дифракції. З експериментальних дифрактограм отримують значення кута θ і півширини β. Зрозуміло, що в експериментальне значення півширини входить інструментальна частина. Тому фізичне значення півширини обчислюють за формулою

$$\beta = (\beta^2_1 - \beta^2_2)^{1/2}, \qquad (6)$$

де β_1 – експериментальне значення півширини рентгенівського рефлексу; β_2 – інструментальне значення півширини рентгенівського рефлексу. Інструментальне значення півширини рентгенівських рефлексів визначають на основі аналізу рентгенівських дифрактограм еталонних зразків, які були отримані за таких самих умов. В якості таких еталонних зразків ми використали порошки кремнію і Al_2O_3.

В формулі Дебая – Шеррера довжина хвилі стала величина, півширина рефлексу визначається різницею кутів близьких до θ, а тому можна вважати, що похибка вимірювання розмірів нанокристалів суттєво залежить від значення кута θ. Знайшовши диференціал від правої і лівої частини формули Дебая – Шеррера і перейшовши до приростів, отримаємо:

$$\Delta D = (0{,}89\lambda/\beta)\,(\Delta\theta\,\sin\theta/\cos^2\theta) \qquad (7)$$

Поділивши рівняння (7) на рівняння (5) отримаємо:

$$\Delta D/D = \Delta\theta\,\mathrm{tg}\theta \qquad (8)$$

З формули (8) видно, що відносна похибка визначення розмірів нанокристалів з використання формули Дебая – Шеррера прямо пропорційна тангенсу кута θ.

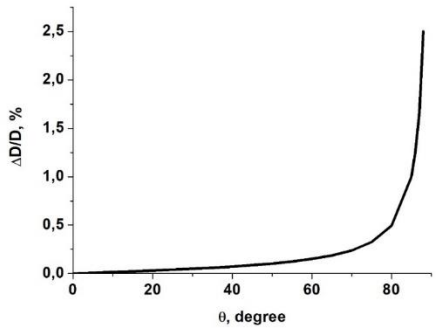

Рис. 1. Залежність відносної похибки розміру від кута дифракції.

Це означає, що відносна похибка прямує до нуля при наближенні кута θ до нуля, тобто більш точні значення розміру можна отримати використовуючи рефлекси з малими значеннями кута 2θ. На Рис. 1 показана залежність відносної похибки розміру нанокристалу ΔD/D в відсотках від кута θ, розрахована за допомогою формули (8). При розрахунках використали значення $\Delta\theta = 0{,}05^0$. Видно, що при зміні кута θ від 0 до 60^0 відносна похибка не перевищує 0,25%.

При прецизійному визначенні параметрів елементарної комірки проводять екстраполяцію до кута $\theta = 90^0$, бо похибка пропорційна ctgθ. При визначенні розміру нанокристалів необхідно проводити екстраполяцію до кута $\theta = 0^0$, бо похибка пропорційна tgθ. Виникає проблема в виборі екстраполяційної функції. Функція Райлі, Нельсона, Тейлора і Сінклера дорівнює нулю при значенні кута $\theta = 90^0$ і прямує до нескінченості при наближенні до кута $\theta = 0^0$, а екстраполяційна функція для визначення розміру повинна дорівнювати нулю при $\theta = 0^0$ прямувати до нескінченості при наближенні до кута $\theta = 90^0$. Крім того функція Райлі, Нельсона, Тейлора і Сінклера, як вказувалося раніше, лінійна в широкому діапазоні кутів θ. Так, як обернена функція до лінійної функції також лінійна, то на думку авторів в якості екстраполяційної функції для визначення розміру можна використати функцію обернену до функції Райлі, Нельсона, Тейлора і Сінклера:

$$\varphi(\theta) = 1/f(\theta) = 2/(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta). \qquad (9)$$

Цей метод був використаний для визначення розмірів нанокристалів PbS, отриманих електролітичним методом, методика отримання і дослідження фізичних властивостей яких детально описана в нашій робот [6]. На рис. 2 показана дифрактограма цього зразка, на якій вказані індекси Міллера рефлексів сульфіду свинцю. Використавши формулу Дебая-Шеррера ми визначили розміри для цих шести рефлексів і знайшли їх середнє арифметичне значення 25,6 нм.

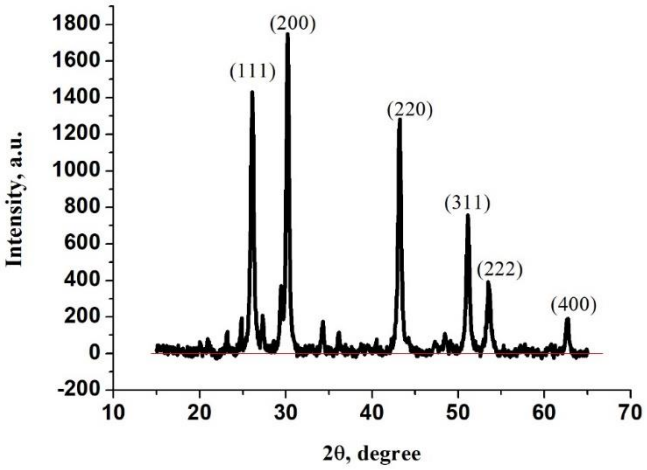

Рис. 2. Дифрактограма зразка PbS, отриманого електолітичним методом за температури 98^0 С.

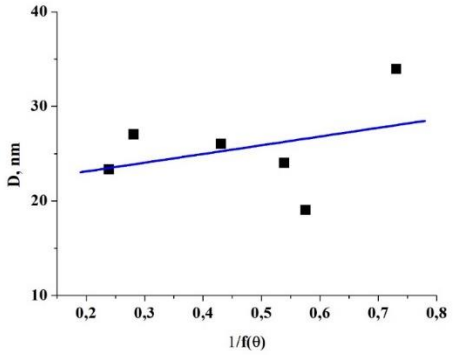

Рис. 3. Залежність розміру нанокристалів від екстраполяційної функції.

На Рис. 3. Показано використання методу екстраполяції до визначення розміру нанокристалів сульфіду свинцю. В результаті отримали значення розмірів нанокристалів PbS для нашого зразка 21,3 нм.

Такий метод уточнення розмірів наночастинок з використанням методу Дебая-Шеррера дає можливість зменшити вплив систематичних похибок, але його можна використовувати лише за умови, що збільшення півширини рентгенівських рефлексів обумовлено лише «розмірним ефектом».

Список літератури

1. Основи нанофізики і нанотехнологій [Текст]: Електронний підручник : рек. МОНУ / В.В. Погосов, Г.В. Корніч, Є.В. Васютін, К.В. Пугіна, В.І. Киприч. - Запоріжжя. : ЗНТУ, 2008. - 630 с.
2. НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ, НАНОПРИСТРОЇ/ Боровий М.О., Куницький Ю.А., Каленик О.О., Овсієнко І.В., Цареградська Т.Л. – Київ: «Інтерсервіс», 2015. – 350 с.
3. Введение в нанотехнологии : текст лекций / А.И. Грабченко, Л.И. Пупань, Л.Л. Товажнянский. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2012. – 288 с.
4. В.И. Лисойван, Измерение параметров элементарной ячейки на однокристальном спект рометре (Новосибирск: Наука: 1982) (V.I. Lisoyvan, Izmerenie parametrov elementarnoy yacheiki na odnokristal'nom spektrometre (Novosibirsk: Nauka: 1982))
5. Г. Липсон, Г.Стипл Интерпретация порошковых рентгенограмм М.: Мир, 1972, 386 с.
6. N.V. Mazur, A.V. Lysytsya, M.V. Moroz, B.D. Nechyporuk, B.P. Rudyk, V.M. Dzhagan, O.A. Kapush, M.Ya. Valakh, V.O. Yukhymchuk Physics and Chemistry of Solid State, V. 24 (2), P. 262-268 (2023)