

Определение вклада массивной компоненты из анализа искажений формы линии дифракционных спектров для нанокompозитных материалов

© О.А. Алексеева,^{1,2} А.А. Набережнов,³ Georges-Ivo Ekosse⁴

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634050 Томск, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

⁴ University of Venda, University Road, 0950 Thohoyandou, South Africa
e-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 10 марта 2022 г.

В окончательной редакции 10 марта 2022 г.

Принято к публикации 17 мая 2022 г.

Путем анализа искажений упругих линий дифракционных спектров с привлечением высших центральных моментов распределения проведена оценка чувствительности разработанной методики к наличию примеси массивной компоненты в нанокompозитных материалах. Рассмотрены случаи для основных типов инструментальных функций разрешения дифрактометров и функций, описывающих отклик от материалов, внедренных в поровое пространство наноматриц типа SBA-15, MCM-41, MCM-48 и т.п.

Ключевые слова: пористые матрицы, дифракция, функция разрешения, нанокompозитные материалы, форма линии упругих пиков, высшие центральные моменты распределения.

DOI: 10.21883/JTF.2022.09.52939.50-22

Введение

Молекулярные сита типа SBA-15, MCM-41, MCM-48 и т.п. [1–3] представляют собой мелкозернистые порошки с характерным размером гранул до нескольких микрометров, а система нанометровых каналов реализуется уже на уровне внутренней структуры каждой из гранул. Естественно, при изготовлении нанокompозитных материалов (НКМ) на основе молекулярных сит, а также других матриц с каналами (порами) нанометрового масштаба (пористые стекла, искусственные опалы, хризотилловые асбесты и др. [4,5]) часто возникает вопрос о качестве полученных НКМ: в первую очередь о возможной примеси массивного материала. Действительно, при заполнении порового пространства матриц вводимым материалом, особенно при внедрении его из водного раствора, вероятность появления вклада массивной компоненты не мала, так как она может появляться из-за кристаллизации не в порах, а в свободном пространстве между гранулами молекулярных сит или в крупномасштабных дефектах самих матриц в случае пористых стекол, опалов и хризотилловых асбестов. Такая примесь может существенно изменять свойства НКМ в целом, поэтому уже на этапе приготовления нанокompозитов желательно иметь возможность оценить вклад массивной компоненты. Кроме того, в

нанокompозитах возможно существование и примеси аморфной фазы [6,7], которую достаточно тяжело выделить в дифракционных спектрах из-за присутствия большого фона от самой нанопористой матрицы. Таким образом, проведение предварительного анализа качества образца еще на стадии его изготовления и/или отработки технологии изготовления становится весьма важной, причем желательно проводить эту процедуру достаточно оперативно. С этой точки зрения, дифракция рентгеновского излучения или нейтронов является одним из наиболее доступных и информативных методов проведения такого предварительного анализа структуры НКМ. В предыдущей работе [8] мы рассмотрели искажения формы линии упругих пиков для смеси массивной и наноструктурированной фракций в случаях, когда инструментальное разрешение дифрактометра и отклик от НКМ описывались одинаковыми функциями (гауссианом, лоренцианом или войтианом), проанализировав изменения дисперсии, асимметрии и эксцесса [9], наблюдаемые при разном соотношении фракций и для различных характерных размеров наночастиц, внедренных в поровое пространство матриц. Целью настоящей работы было рассмотрение перекрестных вариантов, т.е. случаев, когда функции для описания профилей упругих отражений для массивной и наноструктурированной фазы различаются.

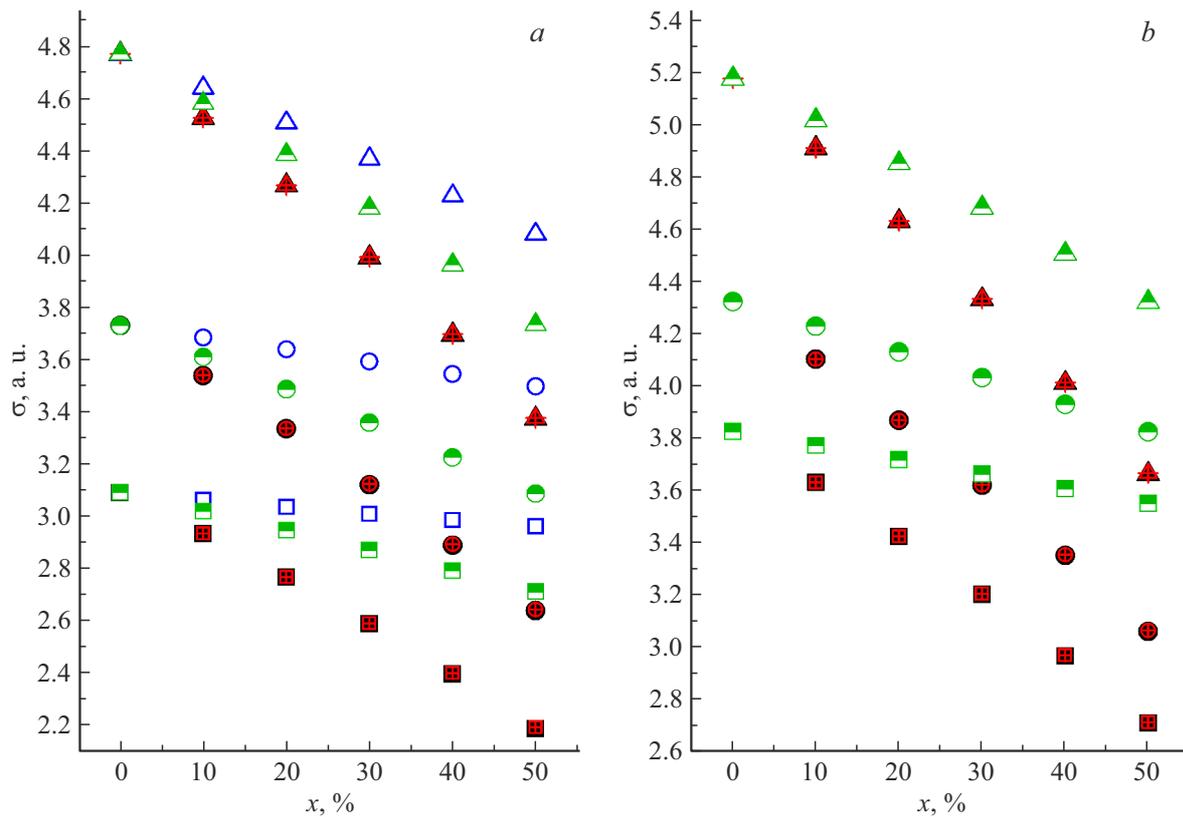


Рис. 1. Изменение дисперсии (σ) для брэгговского рефлекса при увеличении процентного содержания фазы массивного материала в образце (x) в случае различных сочетаний форм линий нанопазы и массива: наноструктурированная фаза описывается либо псевдovoйтганом (*a*) либо лоренцианом (*b*); массивная — гауссианом (черные закрашенные символы), квадрированным лоренцианом (красные символы (в онлайн версии)). Наполовину закрашенные зеленые символы (в онлайн версии) в обоих случаях соответствуют случаю одинаковой формы линии. Квадраты соответствуют размеру частиц 80 nm, круги — 40 nm, треугольники — 20 nm.

1. Начальные условия

Основные исходные формулы, использованные при расчетах, и стартовые параметры изложены в статье [8], поэтому здесь мы только напомним основные положения и суть самого подхода, примененного при проведении моделирования. В настоящей работе в качестве примера мы использовали, как и в [8], установочные параметры нейтронного дифрактометра высокого разрешения FIREPOD E9 (Helmholtz Zentrum Berlin, Германия). При описании экспериментально наблюдаемой формы линии упругого отражения и инструментального разрешения использовались следующие функции: гауссиан (1), лоренциан (2), квадрированный лоренциан (3) и псевдovoйтган (4):

$$G(x) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\frac{H}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} x^2\right), \quad (1)$$

$$L(x) = \frac{2}{\pi H \left(1 + \frac{4}{H^2} x^2\right)}, \quad (2)$$

$$SqL(x) = \frac{4\sqrt{\sqrt{2}-1}}{\pi H \left(1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H^2} x^2\right)^2}, \quad (3)$$

$$pV(x) = pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x). \quad (4)$$

Здесь во всех функциях параметр параметр H представляет собой ширину упругого пика на полувысоте. Параметр $0 \leq \eta \leq 1$ в формуле (4) соответствует относительному вкладу лоренциана. Все вышеуказанные функции нормированы на единицу.

Были проанализированы следующие варианты сочетаний функций, описывающих вклад массивной и наноструктурированной фракций:

- 1) наноструктурированная фаза описывается псевдovoйтганом (4), а массивная фракция либо гауссианом (1), либо лоренцианом (2), либо квадрированным лоренцианом (3);
- 2) наноструктурированная фаза описывается лоренцианом (2), а массивная фракция либо гауссианом (1), либо квадрированным лоренцианом (3);
- 3) наноструктурированная фаза описывается квадрированным лоренцианом (3), а примесь массивного материала гауссианом (1).

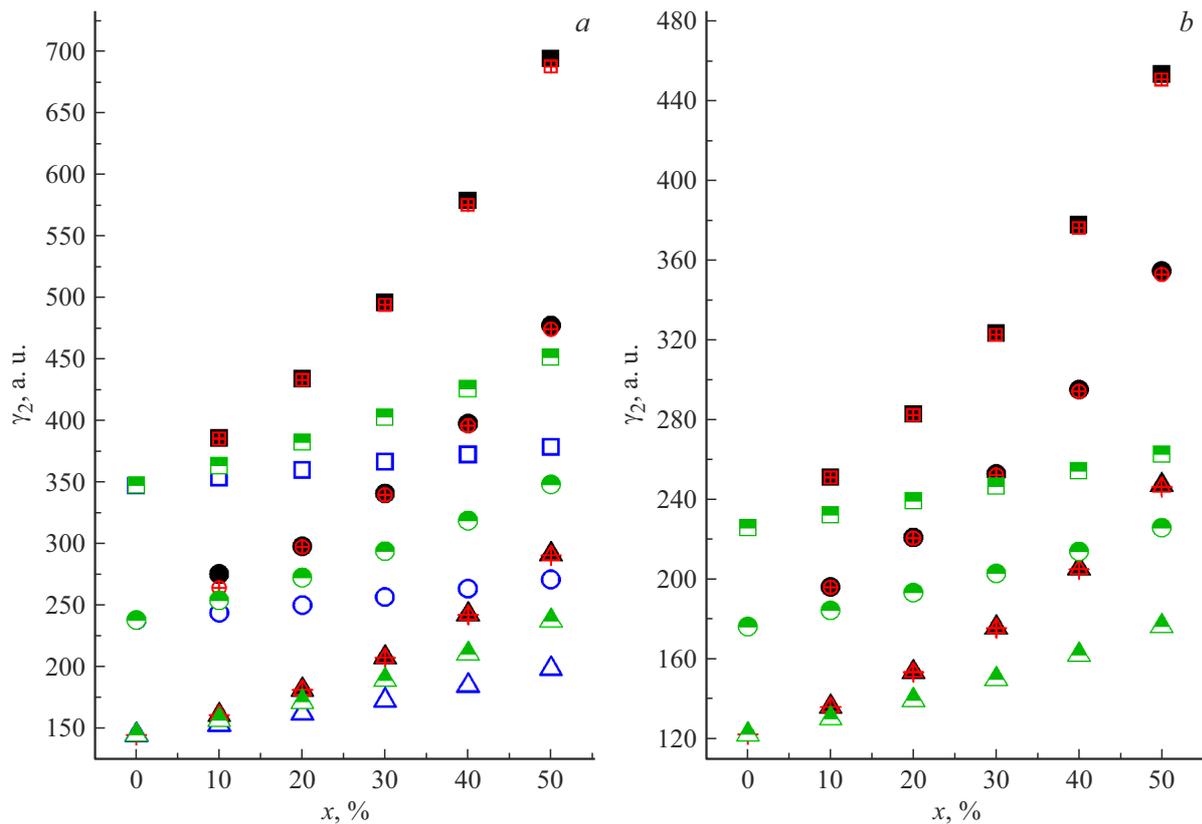


Рис. 2. Изменение коэффициента эксцесса (γ_2) брэгговского рефлекса с увеличением процентного содержания фазы массивного материала в образце (x) в случае различных сочетаний форм линий нанопазы и массива: наноструктурированная фаза описывается псевдодвойтианом (*a*), лоренцианом (*b*); массивная — гауссианом (черные закрашенные символы), квадрированным лоренцианом (красные перечеркнутые символы (в онлайн версии)), лоренцианом (синие пустые символы (в онлайн версии)). Зеленые наполовину закрашенные символы (в онлайн версии) в обоих случаях соответствуют случаю одинаковой формы линии. Квадраты соответствуют размеру частиц 80 nm, круги — 40 nm, треугольники — 20 nm.

В случае массивной фракции параметр H принимался равным ширине функции инструментального разрешения, рассчитаному по формуле Кальотти [10]:

$$H_{instr}^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W. \quad (5)$$

Здесь параметры U, V, W брались для функции инструментального разрешения нейтронного дифрактометра высокого разрешения FIREPOD E9 (Helmholtz Zentrum Berlin, Германия).

Для наноструктурированной фазы параметр H рассчитывался как суммарный вклад от инструментального разрешения и уширения упругого пика из-за размерного эффекта по формуле Дебая–Шеррера:

$$H_{size} = \frac{k\lambda}{d \cos \theta}, \quad (6)$$

в которой коэффициент k полагался равным единице, d — средний дифракционный размер наночастиц, 2θ — положение брэгговского рефлекса.

Суммирование вкладов инструментального и размерного уширений осуществлялось по следующим формулам:

— в случае гауссиана

$$H_G^2 = H_{instr}^2 + H_{size}^2, \quad (7)$$

— для лоренциана и квадрированного лоренциана

$$H_L = H_{instr} + H_{size}, \quad (8)$$

— в случае псевдодвойтиана [11]:

$$H_{pV}^5 = H_G^5 + 2.69269H_G^4H_L + 2.42843H_G^3H_L^2 + 4.47163H_G^2H_L^3 + 0.07842H_GH_L^4 + H_L^5, \quad (9)$$

$$\eta = 1.36603 \frac{H_L}{H_{pV}} - 0.47719 \left(\frac{H_L}{H_{pV}} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{H_L}{H_{pV}} \right)^3. \quad (10)$$

Дисперсия σ , коэффициент асимметрии γ_1 и коэффициент эксцесса γ_2 рассчитывались через центральные моменты 2, 3 и 4 порядков μ_2, μ_3, μ_4 по формулам [9]:

$$\sigma = \sqrt{\mu_2},$$

$$\gamma_1 = \frac{\mu_3}{\sigma^3},$$

$$\gamma_2 = \frac{\mu_4}{\sigma^4} - 3.$$

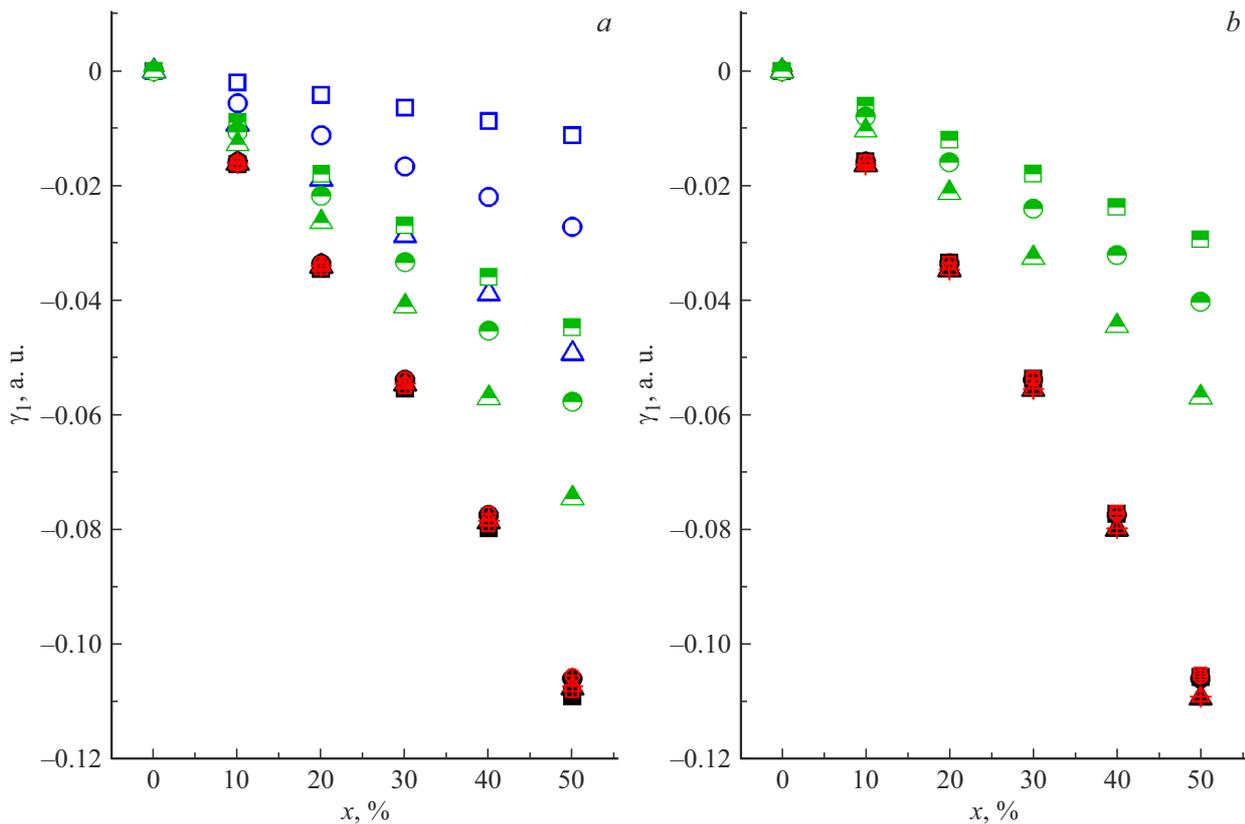


Рис. 3. Изменение коэффициента асимметрии (γ_1) брэгговского рефлекса с увеличением процентного содержания фазы массивного материала в образце (x) в случае различных сочетаний форм линий нанопазы и массива: наноструктурированная фаза описывается псевдолойтомом (*a*), лоренцианом (*b*); массивная — гауссианом (черные закрашенные символы), квадратурным лоренцианом (красные перечеркнутые символы (в онлайн версии)), лоренцианом (синие пустые символы (в онлайн версии)). Наполовину закрашенные зеленые символы (в онлайн версии) в обоих случаях соответствуют случаю одинаковой формы линии. Квадраты соответствуют размеру частиц 80 nm, круги — 40 nm, треугольники — 20 nm.

2. Результаты моделирования и обсуждение

На рис. 1–3 представлены результаты расчетов зависимостей параметров σ (рис. 1), γ_2 (рис. 2) и γ_1 (рис. 3) от процентного содержания примеси фазы массивного материала x . Рис. 1, *a*–3, *a* соответствуют варианту, когда наноструктурированная фаза описывается псевдолойтомом, а массивная — различными видами профилей (гауссиан, лоренциан, квадратурный лоренциан, а также для сравнения добавлены зависимости для псевдолойтмана из статьи [8]). На рис. 1, *b*–3, *b* отклик от наночастиц описывается лоренцианом, а массивная фракция — гауссианом, квадратурным лоренцианом и лоренцианом. На всех рисунках ошибка расчета не превышает размера символов. Как и в работе [8], зависимости рассчитаны для случаев, когда параметры ячейки наноструктурированной и массивной фазы совпадают и для случая, когда они отличаются, но, поскольку зависимости дисперсии и коэффициента эксцесса от разности параметров ячейки во всех рассмотренных случаях не обнаружено и результаты совпадают в пределах погреш-

ности, то, чтобы избежать „загромождения“ рисунков, результаты для случая разных параметров ячейки не приведены.

Из приведенных зависимостей можно сделать следующие выводы:

- с увеличением процентного содержания массивного материала дисперсия уменьшается;
- коэффициент эксцесса при увеличении содержания массивной фракции растет;
- в случае различных параметров ячейки наноструктурированной и массивной фаз величина коэффициента асимметрии γ_1 по модулю растет при увеличении содержания массивной фазы.

Таким образом, все закономерности, отмеченные в работе [8] для случая одинаковых функций (гауссиан, лоренциан, псевдолойтман) вкладов от массивного и наноструктурированного материалов, соблюдаются и для случаев, когда эти функции отличаются. В то же время следует отметить некоторые особенности, в частности, если функции, описывающие вклады от массива и наночастиц сильно различаются по скорости спада „хвостов“ (например, в случае сочетания, когда массив

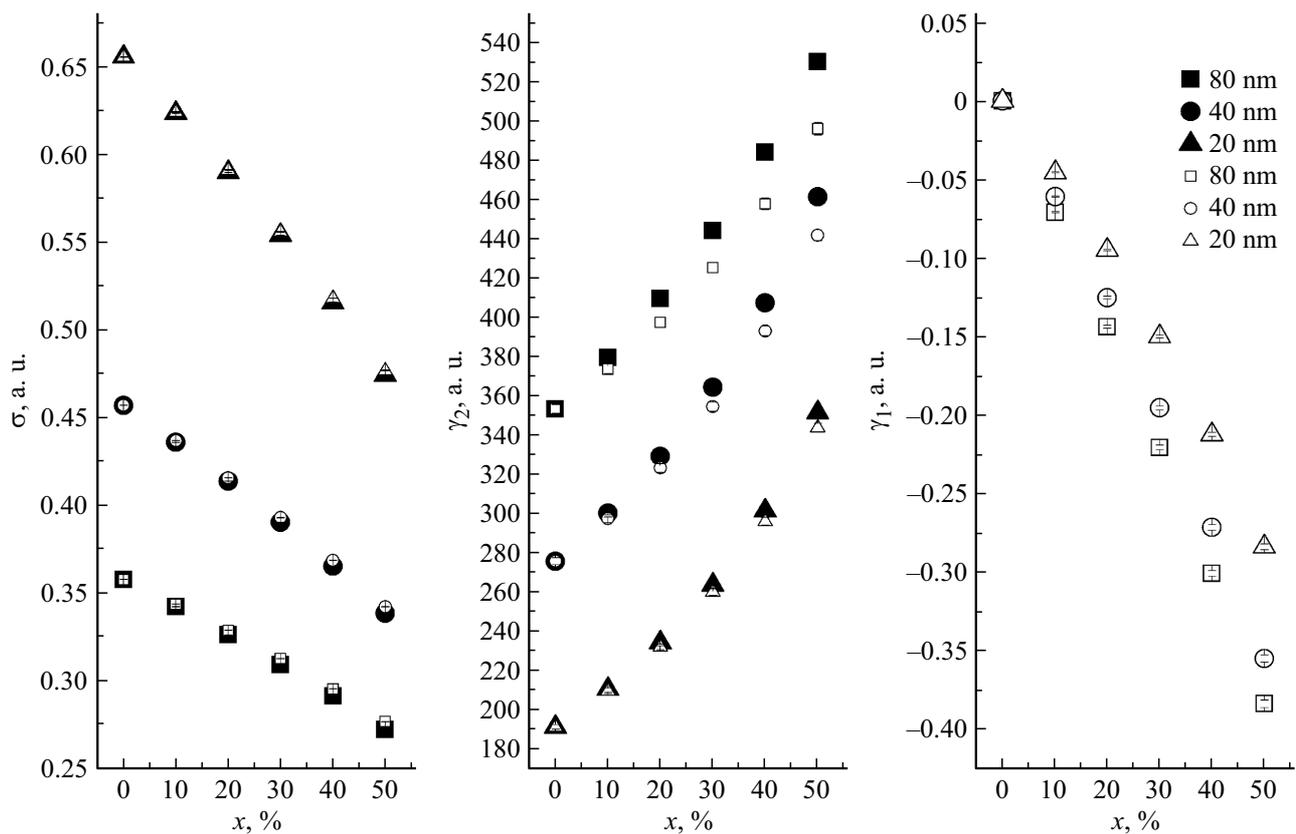


Рис. 4. Зависимости параметров σ , γ_1 и γ_2 от процентного содержания фазы массивного материала в образце (x) в случае сочетания профилей линии массив–гауссиан, нанозафа–квадрированный лоренциан при различных размерах частиц и различного соотношения параметров решетки массива и наноструктурированной фазы (черные символы — параметры решетки одинаковы, пустые символы — параметры решетки массива и нанозафы отличаются).

описывается гауссианом или квадратированным лоренцианом, а наноструктурированная фаза — псевдойтианом или лоренцианом), то разница между значениями σ , γ_1 и γ_2 при различных концентрациях массивной фракции становится существенно больше, чем для случая одинаковых профилей линии. Отметим, что в этом случае для коэффициента асимметрии исчезает зависимость от дифракционного размера частиц. Таким образом, предложенный метод позволяет выделять вклад примеси массивного материала еще надежнее.

Для случая, когда массив описывается лоренцианом, а наноструктурированная фаза — псевдойтианом, наблюдается обратная ситуация: разница между значениями параметров искажения линии при разных значениях x становится несколько меньше, чем в случае одинаковой формы линии, однако по-прежнему позволяет применять разработанный алгоритм. Для сочетания функций профилей, близких по характеру спада хвостов (например, массив описывается гауссианом, а нанозафа — квадратированным лоренцианом), наблюдаются все закономерности, характерные для случая гауссовой формы линии массива и нанозафы, рассмотренного в предыдущей работе. Зависимости параметров σ , γ_1 и γ_2 приведены на рис. 4.

3. Устойчивость алгоритма к уровню фона

Реальная экспериментальная дифрактограмма всегда содержит некий фон, и отношение „сигнал–фон“ влияет на точность определения параметров, описывающих форму линии сигнала. В данном разделе мы рассмотрим влияние этого отношения на величину ошибки в определении дисперсии σ для двух наиболее неблагоприятных случаев. В обоих случаях наноструктурированная фаза описывается гауссианом, а примесь массивной фракции составляет 10% и описывается либо войтианом (*a*), либо квадратированным лоренцианом (*b*). В обоих случаях размер наночастиц при моделировании составлял 80 nm (т.е. уширение из-за размерного эффекта невелико), а параметры элементарной ячейки одинаковы. Модельные спектры модулировались „белым шумом“: пример полученного спектра приведен на рис. 5.

Отношение амплитуды „сигнал–шум“ варьировалось в пределах от 0 до 60%. Результаты приведенного моделирования (значения для дисперсии σ упругого пика) представлены на рис. 6, *a* для сочетания функций гауссиан+войтиан и на рис. 6, *b* для пары гауссиан+квадрированный лоренциан. Черные квадраты соот-

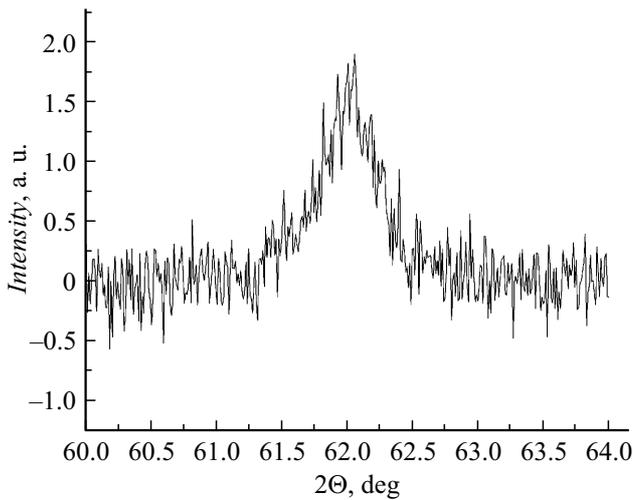


Рис. 5. Пример сигнала от упругого пика, описываемого сочетанием гауссиана и войтиана и модулированного „белым шумом“. Отношение амплитуд шум — сигнал составляет 60%.

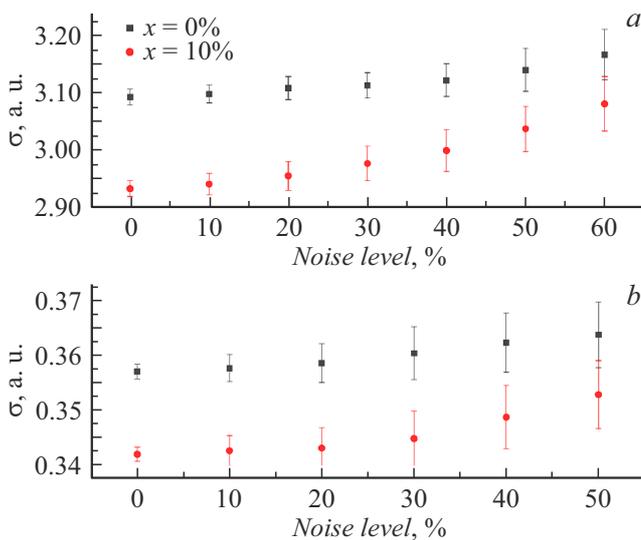


Рис. 6. Зависимости значений дисперсии σ при увеличении уровня шума для случаев чистой наноструктурированной фазы ($x = 0\%$) и для НКМ, в котором 10% примеси массивной фракции ($x = 10\%$), для разных сочетаний профильных функций массива и наноструктурированной фазы: *a* — гауссиан+войтиан, *b* — гауссиан+квадрированный лоренциан.

ветствуют случаю отсутствия примеси массивного материала, а красные окружности (в онлайн версии) — НКМ, в котором есть 10% массивной фазы. Приведенные ошибки соответствуют доверительному интервалу в три стандартных отклонения.

Из рис. 6 хорошо видно, что при добавлении шума увеличиваются не только значения параметров дисперсии σ для упругого пика, но и коридоры трех стандартных ошибок этих параметров. В случае, когда эти интервалы для значений σ при $x = 0$ и 10% перекрываются, можно говорить, что с помощью данного

метода нельзя надежно выделить присутствие примеси массивного материала, равной 10%. Легко видеть, что для сочетания профильных функций гауссиан + войтиан этот порог соответствует уровню шума около 60%, а для сочетания гауссиан + квадрированный лоренциан он чуть меньше 50%. Таким образом, показано, что предложенный метод работает и при довольно плохом соотношении шум/сигнал.

Заключение

Проанализировано влияние примеси массивной фазы на искажение формы линии упругих пиков для нанокompозитных материалов на основе пористых наноматриц для основных функций, описывающих дифракционные пики нанокompозитных материалов с учетом функции инструментального разрешения. Показано, что использование высших центральных моментов распределения позволяет определить вклад массивной фракции с точностью до 5–10%, причем предложенный алгоритм не требует проведения полномасштабного профильного анализа. Данный алгоритм хорошо работает даже при плохом соотношении шум/сигнал: показано, что устойчивость сохраняется и в случае, когда отношение шум/сигнал достигает 60%.

Финансирование работы

О.А. Алексеева благодарит грант RFBR-BRICS № 19-52-80019 за частичную финансовую поддержку проведения работ по данной тематике.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck. *Lett. Nature*, **359**, 710 (1992). DOI: 10.1038/359710a0
- [2] M. Grün, I. Lauer, K. Unger. *Adv. Mater.*, **9**, 254 (1997). DOI: 10.1002/adma.19970090317
- [3] W. Zhao, Q. Li. *Chem. Mater.*, **15**, 4160 (2003). DOI: 10.1021/cm034570k
- [4] Yu. Kumzerov, S. Vakhrushev. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, ed. H.S. Nalwa (American Scientific Publishers, 2004), v. VII, p. 811.
- [5] В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, Л.С. Парфеньева, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович, И.А. Смирнов, А. Ежовский, Я. Муха, Х. Мисерек. *ФТТ*, **39** (2), 392 (1997). [V.N. Bogomolov, D.A. Kurdyukov, L.S. Parfen'eva, A.V. Prokof'ev, S.M. Samoilovich, I.A. Smirnov, A. Jezowski, J. Mucha, H. Misiorek. *Phys. Solid State*, **39** (2), 341 (1997). DOI: 10.1134/1.1129776]
- [6] I.V. Golosovsky, O.P. Smirnov, R.G. Delaplane, A. Wannberg, Y.A. Kibalin, A.A. Naberezhnov, S.B. Vakhrushev. *Eur. Phys. J.*, **B54**, 211 (2006). DOI: 10.1140/epjb/e2006-00446-8

- [7] A.A. Naberezhnov, S.A. Borisov, A.V. Fokin, A.Kh. Islamov, A.I. Kuklin, Yu.A. Kumzerov. *Nanosystems: Phys., Chem., Mathem.*, **11** (6), 690 (2020). DOI: 10.17586/2220-8054-2020-11-6-690-697
- [8] О.А. Алексеева, А.А. Набережнов. *ЖТФ*, **92** (1), 155 (2022). DOI: 10.21883/ЖТФ.2022.01.51866.208-21
- [9] Г. Крамер. *Математические методы статистики* (Мир, М., 1975)
- [10] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci. *Nucl. Instrum.*, **3**, 223 (1958). DOI: 10.1016/0369-643X(58)90029-X
- [11] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings. *J. Appl. Cryst.*, **20**, 79 (1987). DOI: 10.1107/S0021889887087090