

УДК 535.858+548.285 +548.734

DOI: 10.15372/KhUR20160207

Определение локальной структуры наноматериалов. Сравнение методов EXAFS и PDF

Э. М. МОРОЗ

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: emoroz@catalysis.ru*

Аннотация

Проведен сравнительный анализ двух методов изучения фазового состава и локальной структуры (межатомных расстояний и координационных чисел) материалов, в том числе наноматериалов, – методов EXAFS и PDF. Рассмотрены их недостатки и достоинства.

Ключевые слова: локальная структура, радиальное распределение атомов, EXAFS, PDF-методы

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные материалы привлекают все большее внимание исследователей благодаря инновационным характеристикам и высокому потенциалу применения в различных областях науки и техники. Практический интерес к ним связан с возможностью изменения известных свойств массивных материалов при переходе их в наноструктурированное состояние, что часто обусловлено изменением ближнего порядка атомов кристаллических компонентов малых частиц (локальной структуры) либо структурой их аморфных составляющих.

Катализу отводится ключевая роль в решении будущих проблем, касающихся основных вопросов энергетики, защиты окружающей среды и химии. В последнее время появилось новое поколение катализаторов – нанокатализаторы, которые состоят из стабилизированных носителем наночастиц металлов или оксидов размером менее 10 нм. Они обладают высокой активностью и селективностью и применяются в области нефтепереработки, фармацевтики, в топливных элементах и т. д.

Структурная аттестация наноматериалов, в частности нанокатализаторов, необходима для оптимизации условий синтеза с целью получения требуемых функциональных свойств. Один из важных моментов аттестации – установление фазового состава и структурных особенностей фаз, характеризующих наноматериал. Для получения информации о фазовом составе и структуре наиболее широко применяются рентгенографические методы, основанные на анализе положений, профилей и интенсивностей брэгговских дифракционных пиков. Однако, хотя различные варианты полнопрофильного анализа и изучение субструктурных характеристик гармоническим анализом профиля отдельных максимумов дают значительную информацию об усредненной атомной и реальной структуре материалов, в случае наносистем их применение проблематично. Это обусловлено высокой дисперсностью фаз, составляющих наноматериалы и, следовательно, спецификой их дифракционной картины (большое уширение дифракционных пиков и слияние их с фоном). Кроме того, перечисленные методы малоинформативны при изучении изменений в локальной структуре,

т. е. в ближайшем окружении атомов. Исследование фазового состава и локальной структуры наносистем требует учета специфики рассеяния рентгеновских лучей на объектах малого размера. В настоящее время этой теме посвящен ряд обзоров [1–3].

Необходимую информацию о параметрах локальной структуры – межатомных расстояниях (МР) и координационных числах (КЧ) – можно получить двумя методами: при изучении дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (ДТСРСП), т. е. методом EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) [4], либо рентгенографическим методом радиального распределения электронной плотности (РРЭП) [5], который в зарубежной литературе называется методом анализа парной функции распределения – PDF-метод (Atomic Pair Distribution Function) [6, 7].

В задачи данной статьи не входит анализ публикаций о различных специальных методах, которые используют данные о тонкой структуре спектров поглощения XAFS (EXAFS, XANES, NEXAFS) и чье применение дает хорошие результаты [8–13]. К сожалению, практически нет работ по изучению структур с одновременным использованием рентгенографических (PDF, РРЭП) и спектральных (XAFS) методов, хотя в работе [14] показано, что эти методы взаимодополняющие.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ возможностей методов EXAFS и PDF для исследования локальной структуры и фазового состава наноматериалов, в частности катализаторов.

ОСНОВЫ МЕТОДОВ EXAFS И PDF

Метод EXAFS

Метод EXAFS – рентгеноспектральный метод, основанный на анализе ДТСРСП химического элемента. Еще в 1950-х годах в работах по рентгеноспектральному анализу спектров поглощения [15] было показано, что ДТСРСП определяется, в первую очередь, элементарным составом и геометрией расположения атомов ближайшего окружения по отношению к поглощающему атому. Первое теоретическое обоснование этой идеи было

предложено еще в 1931 г. Кронигом [16]. Структурная информация об исследуемом веществе содержится в колебаниях коэффициента поглощения, которые накладываются на монотонно убывающую функцию энергии [17]. Осциллирующая часть коэффициента поглощения, нормированная на атомное поглощение, определяется соотношением

$$\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0(k))/\mu_0(k) \quad (1)$$

где $\mu(k) = \ln I/I_0$ (I_0 и I – интенсивности рентгеновского пучка до и после поглощения в исследуемом образце соответственно; $\mu(k)$ – атомный коэффициент поглощения; k – модуль волнового вектора фотоэлектрона. Базовое выражение, описывающее амплитуду вероятности EXAFS-осцилляций для ионизации s-оболочки неполяризованным излучением в одноэлектронном приближении при учете однократного рассеяния, имеет следующий вид:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{1}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin(2kR_j + \phi_j(k)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\nu(k)} \quad (2)$$

где $f_j(k, \pi)$ – амплитуда рассеяния назад атомом j для электрона с волновым вектором k ; R – расстояние до атома j ; $\phi(k)$ – фазовый сдвиг, образующийся из-за интерференции первичной электронной волны и отраженной от атома j ; $\nu(k)$ – длина свободного пробега фотоэлектрона, зависящая от его модуля волнового вектора k .

Экспоненциальные члены уравнения вводятся для учета тепловых колебаний рассеивающих атомов и неупругого взаимодействия выбитого электрона с атомами окружения. Если пренебречь экспоненциальными членами и фазовым сдвигом, то для атома, окруженного одной сферой, формула (2) имеет вид

$$\chi(k) = \frac{N_j |f_j(k, \pi)|}{kR_j^2} \sin(2kR_j) \quad (3)$$

Отсюда следует, что осцилляции $\chi(k)$ ДТСРСП представляют собой синусоидальную функцию с периодом π/R_j . Определить значение R_j можно путем Фурье-преобразования уравнения (3). Получаем выражение для функции радиального распределения атомов в виде интегрального уравнения:

$$\rho(R) = N_j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_j(k, \pi)}{kR_j^2} \sin(2kR_j) e^{2ikR} dk \quad (4)$$

Наличие члена $1/R_j^2$, убывающего по мере увеличения R , приводит к тому, что при суммировании учитываются лишь ближайшие атомы окружения.

Определяемыми структурными параметрами в EXAFS-спектроскопии являются межатомные расстояния (погрешность 0.5–1 %), координационные числа (погрешность 20 %) и фактор Дебая–Валлера (погрешность 10^{-3} Å). В этом методе для расчетов кривых радиального распределения атомов (РРА) используются компьютерные программы [17, 18]. Для анализа кривых РРА применяют либо метод сравнения с эталоном, либо метод моделирования. Наиболее точную информацию о параметрах структуры исследуемого объекта можно получить, используя метод моделирования (подгонки) спектра тонкой структуры исследуемого материала и предполагаемой модели.

Метод PDF

Метод PDF – рентгенографический метод, основанный на интегральном анализе кривой рассеяния рентгеновских лучей в широком интервале углов. Известно соотношение между интенсивностью когерентного рассеяния и электронной плотностью, которое в сферических координатах выражено уравнением:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 2r / \pi \int_{-\infty}^{\infty} s i(s) \sin(sr) ds \quad (5)$$

где r – межатомное расстояние; $\rho_0 = dN_a/M$ – средняя атомная плотность в единице объема (d – пикнометрическая плотность; N_a – число Авогадро; M – молекулярная масса); $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$ – вектор обратного пространства; θ – угол Вульфа–Брэгга; λ – длина волны излучения; $i(s)$ – интенсивность когерентного рассеяния, $i(s) = J(s)/Nf^2(s) - 1$, где $J(s)$ – нормированная на электроны измеренная интенсивность рассеяния; N – число атомов, участвующих в рассеянии; $f(s)$ – атомный фактор рассеяния. Экспериментальные интенсивности должны быть исправлены на фон, поляризацию, некогерентное (комптоновское) рассеяние и приведены к электронным единицам. Величина $4\pi r(r)r^2 dr$ определяет число атомов (электронов) в сферическом слое, заключенном между сферами радиусов r и $r + dr$. Функцию $\rho(r)$ называют радиальной

функцией распределения. Методики эксперимента и расчета, применяемые в ИК СО РАН, описаны в [5], в других организациях – в [19, 20].

Точность метода в основном зависит от правильности нормировки экспериментальной кривой интенсивности рассеяния, измеряемой обычно с точностью 2–3 %. Межатомные расстояния получают с точностью ± 0.5 %, площади координационных пиков (по ним рассчитывают координационные числа) ± 5 %. Программа расчета кривых PDF приведена в работе [21].

Максимумы кривой PDF при нормировке на электроны представляют собой максимумы электронной плотности. По этим пикам определяют параметры структуры вещества: равновесные межатомные расстояния r и координационные числа Z . Из площадей координационных пиков S координационные числа получают по формулам: $S = n_a k_a^2 Z_{aa}$ и $S = n_a k_a k_b Z_{ab}$ в случае одноименных и разноименных атомов соответственно (n_a – количество атомов в эффективной молекуле, k_a – число электронов в атоме). Кроме того, по расстоянию, начиная с которого кривая $\rho(r)$ перестает осциллировать вокруг параболы, можно судить о размере области когерентного рассеяния (ОКР) в материале [22].

Анализ проводится путем сравнения экспериментальных кривых PDF с модельными, построенными по известным структурным данным для предполагаемых в изучаемом образце фаз или кластеров. Такое сравнение может уточнить не только фазовый состав (в том числе наноматериалов), но и выявить локальные особенности структур этих фаз. Зная точный химический состав образца, можно предположить, какие соединения входят в него в виде отдельных фаз. Из известных структурных данных для каждой из таких структур проводится расчет межатомных расстояний и координационных чисел. Обычно используются структурные данные, размещенные в различных картотеках по структурам, например ICSD/Retrieve [23], и в справочниках (например, в справочнике Пирсона по кристаллографическим данным интерметаллических фаз [24]). Расчет межатомных расстояний и координационных чисел проводится по программе ICSD/Retrieve [23].

Далее, определив необходимые значения эффективного количества электронов k_a для каждого атома (иона), производится расчет площадей координационных пиков.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ EXAFS И PDF

Очевидно, что физические основы рассматриваемых методов разные. Используя разный экспериментальный материал, они оба практически с одинаковой погрешностью дают одну и ту же информацию о локальной структуре: значения межатомных расстояний (МР) и координационных чисел (КЧ). Однако каждый из методов обладает своими недостатками и преимуществами.

Преимущества и недостатки EXAFS

Среди **преимуществ метода EXAFS** можно отметить следующие.

1. Метод селективен и обладает большой чувствительностью. В формировании ДТСРСП участвуют атомы ближайшего окружения, расположенные на расстоянии до 3–5 Å, т. е. атомы, находящиеся в первых двух–трех координационных сферах. Независимость ДТСРСП (или EXAFS) от дальнего порядка структуры позволяет использовать ее как средство изучения ближайшего окружения различных объектов любой сложности и любого агрегатного состояния. По кривой распределения атомов (РРА), получаемой методом EXAFS, можно получить данные только о расстоянии между исследуемым и остальными атомами.

2. В многокомпонентных системах по EXAFS-спектрам, исследуя края поглощения различных элементов, можно анализировать по отдельности характер окружения атомов каждого вида.

3. Можно рассматривать два различных расстояния для объема и поверхности частиц [14].

Недостатки метода EXAFS связаны с рядом условий, которые необходимо соблюдать при обработке спектров.

1. Исправлять значения межатомных расстояний на фазовый сдвиг, зависящий от химической природы рассеивающего атома и фактора обратного рассеяния. Фазовый сдвиг

возникает при рассеянии назад фотоэлектрона на атомах окружения поглощающего атома. В свою очередь, фактор обратного рассеяния зависит от потенциала ионизации. Кроме того, на амплитуду EXAFS-осцилляций существенно влияют фактор Дебая–Валлера, эффект многократного рассеяния и ряд других факторов, в том числе и экспериментальных (источник излучения, параметры используемого монохроматора, детекторов и т. д.).

2. При обработке EXAFS-спектров способом сравнения с модельным объектом необходимо соблюсти химическую трансферабельность – возможность переноса отдельных свойств атомов при переходе от одного типа молекулы, в которую входит атом в эталоне, к другому типу молекулы, в которую входит атом исследуемого материала. Необходимо понять, является ли трансферабельным фазовый сдвиг, учет которого важен для определения истинного межатомного расстояния. В этом случае предъявляются определенные требования к модельному соединению: оно должно быть известной структуры и содержать те же центральный и рассеивающие химические элементы, что у исследуемого объекта. Важен также одинаковый тип связи модельного и исследуемого соединения. Соблюдение этих условий зачастую проблематично, поэтому наиболее точной информацией о параметрах исследуемого объекта обеспечивает метод моделирования (подгонки) спектра тонкой структуры исследуемого материала и предполагаемой модели.

3. При определении КЧ надо учитывать, что наиболее достоверные данные получают из первой координационной сферы. На дальних сферах сказывается процесс многократного рассеяния, который приводит к потере информации. Эффективные КЧ получают умножением истинного КЧ на количество (долю) атомов, находящихся в рассматриваемом состоянии. Поскольку эти величины заранее не известны, при подгонке необходимо построить непротиворечивую модель объекта, соответствующую экспериментальной кривой РРА. Отнесение пиков кривой РРА к соответствующему сорту атомов, как правило, предположительно, поэтому модель, рассчитываемая этим методом, не должна противоречить данным других методов.

Преимущества и недостатки PDF

Метод PDF имеет следующие преимущества.

1. В отличие от EXAFS, в этом методе получают абсолютные значения межатомных расстояний (по положению координационного пика, КП) и КЧ (по площадям КП).

2. В отличие от EXAFS, используют данные для нескольких координационных сфер, т. е. его можно применять для определения фазового состава материалов при размерах кристаллитов менее 2 нм (не по набору межплоскостных расстояний, как при обычном РФА, а по специфическому набору МР и КЧ, свойственному структурному типу и фазовому составу). По характерному уменьшению площадей КП на кривых РРА для различных координационных сфер можно оценивать размеры кристаллитов [5], в то время как в случае РФА для этого привлекаются значения ширины дифракционных пиков.

3. С использованием модельных кривых, в том числе парциальных, можно выявлять наличие дефектов в различных фрагментах структуры [5].

4. По закономерному уменьшению площадей КП можно оценивать размеры области когерентного рассеяния [22].

5. Моделирование кривой PDF, характеризующей набор расстояний на любой поверхности носителя, и моделирование структуры нанесенного компонента позволяет рассматривать структурный аспект формирования наночастиц на матрице [25].

К недостаткам метода PDF нужно отнести отсутствие селективности: в определенный координационный пик входят все межатомные расстояния, независимо от принадлежности к различным атомам, т. е. МР сортируются только по величине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обоих методах не делается предположений о периодичности структуры, поэтому их можно применять для любых материалов, в том числе для аморфных и кристаллических. При этом для получения и расчета экспериментальных кривых РРА не требуется никаких предположений о структуре исследуемо-

го вещества. В случае метода PDF при построении модельных кривых проводят учет ложных пиков из-за обрыва ряда Фурье по специальной методике [26]. Это открывает перспективы для применения метода PDF при исследовании и хорошо окристаллизованных материалов, в том числе с известным химическим составом и неизвестной структурой, с целью установления наиболее часто встречающихся межатомных расстояний, т. е. иметь одномерную функцию Паттерсона. В случае EXAFS применяют функцию окна, которая уменьшает амплитуду ложных пиков до 1 % [27].

Область применения EXAFS-спектроскопии: исследование отдельных составляющих сложных многокомпонентных систем, таких как биологические объекты, минералы, катализаторы, сложные оксиды, аморфные металлические стекла, полиядерные комплексы, интеркалированные соединения на основе графита и т. д.

Область применения PDF-метода более ограничена из-за отсутствия селективности и меньшей чувствительности. Для повышения селективности этого метода используют эффект аномального рассеяния рентгеновских лучей – метод DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) [28], который сочетает в одном эксперименте рентгеновскую дифракцию и спектроскопию поглощения. В этом методе структурную информацию о дальнем порядке, содержащуюся в дифракционных картинах в широкой области углов дифракции, дополняет рентгеновская спектроскопия поглощения, чувствительная к химическому составу и локальной структуре. Суть метода заключается в измерении зависимости интенсивности дифракционных рефлексов от энергии падающего излучения, как в области до края поглощения определенного химического элемента, так и за его порогом ионизации (область XANES). Анализируя характер изменения интенсивности индивидуального рефлекса или группы рефлексов на дифракционной картине от энергии излучения, можно получить информацию о локальном окружении резонансно рассеивающего атома в определенной кристаллографической позиции. По существу, метод DAFS сочетает в себе и EXAFS, и PDF. Проведение эксперимента в

DAFS возможно только с использованием синхротронного излучения [9].

Исследования *in situ* позволяют наблюдать поведение системы непосредственно в ходе процесса. При использовании метода PDF можно проследить изменения фазового состава и локальной структуры для систем любого химического состава и дисперсности, а в случае EXAFS – исследовать материалы с малым содержанием интересующего элемента (например, промышленно важные наночастицы катализаторы), поскольку в нем заложена высокая чувствительность по концентрации исследуемого элемента и малая чувствительность по отношению к остальным компонентам изучаемого объекта.

Для получения полной информации о фазовом составе и локальной структуре наноматериалов целесообразно совместное применение обоих методов.

Работа выполнена в рамках проекта базового бюджетного финансирования (проект № V.44.1.17).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Billinge S. J. L. // *Z. Kristallogr.* 2007. Suppl. 26. P. 17.
- 2 Scardi P., Leoni M., Dong Y. // *Newsletter.* 2000. Vol. 24. P. 23.
- 3 Planson A. // *Appl. Crystallogr.* 2003. Vol. 36. P. 146.
- 4 Кочубей Д. И. // EXAFS-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: Наука, 1992. 145 с.
- 5 Мороз Э. М. // *Усп. химии.* 2011. Т. 80, № 4. С. 315–331.
- 6 Wojtek Dmowski, Takeshi Egami, Karen E. Swider-Lyons, Wen-Fu Yan, Sheng Dai and Steven H. Overbury // *Z. Kristallogr.* 2007. Vol. 222. P. 617–624.
- 7 Gubicza J. and Ungar T. // *Z. Kristallogr.* Vol. 222. P. 567–579.
- 8 Кочубей Д. И., Бабанов Ю. А., Замираев К. И., Ведринский Р. В., Крайзман В. Л., Кулипанов Г. Н., Малалов Л. Н., Скринский А. Н., Федоров В. К., Хельмер Б. Ю., Шуваев А. Т. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1988. С. 303.
- 9 Фетисов Г. В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры вещества. М.: Физматлит, 2007. С. 672.
- 10 Ведринский Р. В., Гегузин И. И. Рентгеновские спектры и поглощения твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 184.
- 11 Chantler C. T., Han S.-W., Seidler G. T., Stern E. A., Cohen J. D., Guha S. and Yang J. // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 92. P. 801.
- 12 Filipponi A. // *J. Phys. Condens. Matter.* 2001. Vol. 13. P. R23.
- 13 Soldatov A. V., Ivanchenko T. S., Kovtun A. P., Longa S. D., Bianconi A. // *Phys. Rev.* 1995. Vol. 52. P. 11757.
- 14 Мороз Э. М., Кривенцов В. В., Кочубей Д. И. // *ЖСХ.* 2010. Т. 50. С. 1082.
- 15 Вайнштейн Э. Е. Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах. М.: Изд-во АН СССР, 1950. 392 с.
- 16 Kronig R. L. // *Z. Physik.* 1931. Bd. 70. S. 317.
- 17 Gurman S. J., Binsted N., Ross I. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1984. Vol. 17. P. 143.
- 17a Gurman S. J., Binsted N., Ross I. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1986. Vol. 19. P. 184.
- 18 Mustre J., Yacoby Y., Stern E. A., Rehr J. J. // *Phys. Rev. B.* 1990. Vol. 42. P. 10843.
- 19 Egami T. *Local Structure from Diffraction.* NY: Plenum, 1998.
- 20 Billinge S. J. L. // *Z. Kristallogr.* 2007. Suppl. 26. P. 17.
- 21 V. Petkov // *Appl. Cryst.* 22 (1989) 387.
- 22 Колосов П. Е., Мороз Э. М. // *Кинетика и катализ.* 1995. Т. 36, № 3. С. 337–341.
- 23 Картоотека ICSD for WWW, Copyright by (FIZ). Karlsruhe. 2007.
- 24 Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases: in 3 v. / P. Villars, L. D. Calvert (Eds.). 3d printing. Metals Park, Ohio: Am. Soc. Metals, 1989. Vol. 1–3.
- 25 Pakharukova V. P., Moroz E. M., Kriventsov V. V., Larina T. V., Boronin A. I., Dolgikh L. Yu., Strizhak P. E. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113 (51). P. 21368–21375.
- 26 Pakharukova V. P., Moroz E. M., Zyuzin D. A. // *J. Struct. Chem.* 2010. Vol. 51. P. 274–280.
- 27 Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел. EXAFS-спектроскопия. / Г. М. Жидомиров. Новосибирск: Наука, 1988. С. 180.
- 28 Stragier H., Cross J. O., Rehr J. J., Sorensen L. B., Bouldin C. E., and Woicik J. C. // *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 69. P. 3064.