# Выявление особенностей строения поверхности наноразмерных металлических частиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния

В. Г. Додонов, Ю. А. Захаров, В. М. Пугачев, О. В. Васильева

Дан анализ причин возникновения характерных искажений функций распределения частиц по размерам, рассчитанных по кривым малоуглового рентгеновского рассеяния для наноразмерных порошков переходных металлов и их взаимных бинарных систем. Установлено, что аномальные отрицательные участки функций распределения есть результат присутствия на поверхности частиц металла тонкой наноразмерной (оксидной или гидроксидной) оболочки электронная (рассеивающая) плотность которой меньше, чем электронная плотность ядра. Показано, что анализ интенсивности и положения аномального минимума и максимума функции распределения позволяет сделать определенные предположения о структуре дифрагирующих частиц, оценить размер ядра, толщину и относительную плотность внешней оболочки. Данные выводы следуют из результатов компьютерного моделирования рассеяния неоднородными частицами и убедительно подтверждается анализом ряда экспериментальных результатов.

**Ключевые слова:** малоугловое рентгеновское рассеяние, функции распределения частиц по размерам, метод регуляризации, наноразмерные порошки металлов, система ядро-оболочка.

#### Введение

Получение и всестороннее исследование структуры и свойств наноразмерных порошков переходных металлов и их взаимных систем является одним из приоритетных направлений современного материаловедения. Сфера применения этих материалов постоянно расширяется. Они используются в таких областях как электроника, медицина, химическая промышленность и катализ, машиностроение, авиационная и космическая техника и многих других. Соответственно, развиваются и методы их исследования. Важной задачей, возникающей при изучении таких объектов, является количественная оценка размеров входящих в их состав наночастиц, выявление особенностей их внутреннего строения и состояния поверхности. Данная задача важна как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, в частности, количественная оценка структурных параметров необходима для установления оптимальных технологических режимов синтеза наноразмерных частиц (НРЧ) металла и для аттестации наноматериалов, получаемых на их основе.

Одним из немногих методов, позволяющих получать такого рода информацию, является малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР). Методы извлечения структурной информации из кривых МУРР, весьма разнообразны [1]. Применительно к полидисперсным неорганическим материалам (в частности, таким, как наноразмерные металлические порошки), наиболее ценными с точки зрения информативности являются, на наш взгляд, развитые во второй половине XX века численные алгоритмы расчета функций распределения частиц (неоднородностей) по размерам. При использовании этих алгоритмов обычно предполагается, что исследуемый объект представляет собой ансамбль идеально однородных изолированных (независимо рассеивающих) частиц заданной формы (чаще всего сферической) с резкими фазовыми границами. Очевидно, ни одно из этих условий для большинства аэродисперсных систем, в частности, металлических нанопорошков, в должной мере не выполняется. Несоответствие строения реальных дифрагирующих объектов простым моделям ведёт к различного рода искажениям результатов, получаемых из МУРР с помощью

стандартных методик и допущений. Например, значения функции распределения частиц по размерам на некоторых участках могут оказаться отрицательными, что формально не имеет физического смысла. С точки зрения исследователя такие явления зачастую расцениваются как некое "зло", указывающее лишь на непригодность используемого подхода (модели, методики расчета), и к тому же способное поставить под сомнение другие результаты, получаемые тем же путем для аналогичных систем. С другой стороны, очевидно, что появление специфических искажений, связанных с неточностью модели, по сути, указывает на какие-то особенности строения исследуемого объекта, а значит, анализ таких "искажений", в принципе, может служить основой для выявления этих особенностей.

#### Теоретические предпосылки исследования

Основы метода МУРР были заложены в середине XX века в работах А. Гинье [2], П. Дебая, Б. Уоррена, Г. Порода, О. Кратки и ряда других ученых. Фундаментальный подход к описанию интенсивности малоугловой рентгеновской дифракции неоднородными изотропными системами, основанный на представлении о корреляционной функции  $\gamma(r)$  был развит в работах П. Дебая и А. Буше. В [3] дана классическая вероятностная трактовка этой функции для случая идеальной двухфазной системы с резкими фазовыми границами и показано, что интенсивность малоуглового рассеяния I(s) может быть непосредственно выражена через корреляционную функцию  $\gamma(r)$ :

$$I(s) = 4\pi \left\langle \rho^2 \right\rangle V \int_0^\infty \gamma(r) \, r^2 \, \frac{\sin sr}{sr} \, dr, \tag{1}$$

где 
$$s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$
 — длина вектора рассеяния,  $\lambda$  —

длина волны,  $2\theta$  — угол рассеяния),  $\langle \rho^2 \rangle$  — среднее значение квадрата рассеивающей (электронной) плотности в системе, r — расстояние в прямом пространстве (пространстве дифрагирующего объекта). Соответственно, функция  $\gamma(r)$  может быть рассчитана по зависимости I(s), полученной из малоуглового эксперимента, с помощью преобразования, обратного (1).

Анализ функции  $\gamma(r)$  позволил авторам [3] указать на важную особенность поведения кривой интенсивности МУРР — асимптотический характер ее убывания при больших значениях s:

$$I(s) \approx \frac{2\pi}{s \to \infty} \rho^2 S$$

$$\lim_{s\to\infty}I(s)s^4\to k={\rm const}, \eqno(2)$$
 где  $S$  — общая поверхность границы раздела фаз в

где S — общая поверхность границы раздела фаз в рассеивающей системе. Ранее эта закономерность (независимо от Дебая и Буше) была выявлена Породом [4-6] и получила впоследствии название "закон Порода", который должен выполняться независимо от вида дисперсной структуры и степени компактности для любой "идеально двухфазной" системы, то есть системы двух идеально однородных фаз с бесконечным градиентом плотности на границах раздела. Постоянная k известна в малоугловом рассеянии как константа Порода.

Однако ряд авторов (прежде всего, Р. Хоземанн [7]) выразили сомнения в том, что закон Порода будет выполняться для реальных систем, поскольку, строго говоря, во всех практически случаях межфазные границы должны иметь конечную ширину, и, кроме того, любое вещество с точки зрения атомарного строения не может считаться абсолютно однородным. Примечательно, что поначалу эта работа была облечена в негативную форму, в форму критики представления об идеально двухфазных системах с резкими фазовыми границами [7 – 9]. Вопрос зачастую ставился лишь о том, как можно исключить из малоуглового рассеяния влияние упомянутых выше "вредных" факторов. Конструктивное исследование данной проблемы было предпринято во второй половине XX в. в связи с растущим интересом к анализу блочной структуры полимеров и сополимеров — объектов, для которых упомянутые выше нарушения "идеальности", связанные с атомными флуктуациями плотности и наличием диффузных межфазных границ, могли быть весьма существенны. Вопрос, касающийся отклонения хода кривых МУРР от асимптотического закона (2), был активно исследован Руландом в начале семидесятых годов XX в. [10]. Главный качественный вывод, сделанный Руландом, заключался в следующем: наличие на границе раздела фаз переходного слоя промежуточной плотности всегда приводит к отрицательным отклонениям от закона Порода, то есть, к более быстрому, чем  $s^{-4}$ , убыванию функции I(s). Характер этих отклонений зависит от толщины межфазной границы и от структуры переходного слоя, то есть, от вида градиента плотности в нём (линейный, s-образный и т. д.).

В последующие десятилетия (вплоть до настоящего времени) в научной литературе появилось множество работ, в которых, в частности, проводили оценку ширины границ доменов в аморфно-кристаллических полимерах, а также, предпринимались

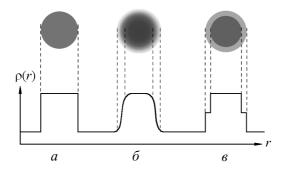


Рис. 1. Схематичные профили распределения рассеивающей плотности в частице: a — идеальнодвухфазная система;  $\delta$  — система с диффузными межфазными границами;  $\epsilon$  — ядро-оболочка с фиксированными значениями рассеивающих плотностей (идеально трехфазная система).

попытки анализа характера изменения плотности в пределах этих границ [11 – 16 и др.]. В силу понятной специфики исследуемых объектов (кристаллические и аморфно-кристаллические полимеры, сополимеры, иономеры) авторы этих работ, опирающиеся в своих исследованиях на результаты, полученные Руландом, рассматривали неидеальные межфазные границы как некий переходный слой диффузионной природы (рис. 16). В таком виде задача сводилась к решению известного дифференциального уравнения Фика. Согласно [11], профиль распределения плотности в дифрагирующем объекте с конечной шириной межфазных границ может быть задан с помощью свёртки "идеальной" функции плотности  $\rho_{id}(r)$  со сглаживающими функциями h(x) разных типов (Гауссовой, прямоугольной и т.д.):

$$\tilde{\rho} = \rho_{id} * h. \tag{3}$$

При таком подходе действие сглаживающих функций выражается в умножении интенсивности МУРР для *идеальной* двухфазной системы  $I_{id}(s)$  на квадрат Фурье-трансформанты функции h(r) - H(s):

$$I(s) = I_{id}(s)I_h(s), \quad I_h(s) = |H(s)|^2.$$
 (4)

Таким образом, в интенсивности малоуглового рассеяния I(s) псевдо-двухфазной системой с диффузными межфазными границами наряду с "идеальной" интенсивностью  $I_{id}(s)$  можно, согласно [11], выделить компоненту, обусловленную рассеянием на границе раздела фаз  $I_h(s)$ . Очевидно, вместо асимптотики (2) можно записать выражение:

$$\lim_{s \to \infty} I(s)s^4 = \lim_{s \to \infty} I_{id}(s)s^4 |H(s)|^2 =$$

$$= \operatorname{const} \cdot |H(s)|^2. \tag{5}$$

Заметим, что применительно ко многим неорганическим материалам, в частности, к нанопорошкам металлов, более простым (а в ряде случаев, на наш взгляд, и более физически обоснованным) представляется подход, при котором можно рассматривать не диффузионную границу раздела фаз, а слой конечной толщины и практически постоянной плотности (рис. 1в), представляющий собой, например, оксидную плёнку (оболочку) на поверхности металлической частицы. Строго говоря, такая система является "идеально трехфазной", однако третья фаза здесь играет лишь роль тонкой границы между двумя основными фазами — металлической частицей и "матрицей" (воздухом, вакуумом или иной дисперсионной средой с более низкой, чем оболочка, рассеивающей плотностью). Из общих соображений ясно, что в этом случае в малоугловом рассеянии также должны наблюдаться отрицательные отклонения от закона Порода.

# Проявление эффекта межфазных границ при анализе полидисперсных объектов

Прежде чем перейти к вопросу о влиянии вышеописанных отклонений на результаты, получаемые нами для полидисперсных систем нанопорошков металлов, отметим некоторые принципиальные моменты методики математической обработки экспериментальных данных малоуглового рассеяния, имеющие прямое отношение к настоящей работе.

Поиск функции распределения по профилю кривой малоуглового рассеяния I(s) связан с решением интегрального уравнения Фредгольма I-го рода:

$$I(s) \propto \int_{0}^{\infty} m(R)i_{0}(sR)D_{m}(R)dR, \tag{6}$$

где  $D_m(R)$  — массовая функция распределения частиц по размерам,  $i_0(sR)$  — формфактор, функция m(R) связывает характерный размер R с массой (объёмом) частицы (например, для сферических частиц  $m(R) \sim 4/3\pi\,R^3$ ).

Уравнение (6) может быть решено численно методом регуляризации Тихонова [17 – 19]. При этом минимизируется функционал, содержащий два условия: соответствие решения по точности исходным данным  $\left\|AD-I\right\|_{I}^{2}$  и "стабилизатор"  $\Omega[D]$ , задающий требование гладкости и ограниченности искомой функции распределения  $D_{m}(r)$ :

$$\Phi_{\alpha}[D] = ||AD - I||_{I}^{2} + \alpha\Omega[D]. \tag{7}$$

Применяемый нами в обычной практике вычислительный алгоритм заключается в следующем. Для

каждой экспериментальной точки  $I(s_i)$  интеграл в правой части (6) записывается в виде интегральной суммы. В результате получается система  $n \times m$  линейных алгебраических уравнений, в которую отдельные точки функции распределения входят в качестве неизвестных:

$$\sum_{i=1}^{m} a_{ij} x_j = y_i; i = 1, 2, ..., n; j = 1, 2, ..., m,$$
 (8)

где  $x_j = D_m(R_j)$ ,  $y_i = I(s_i)$ ,  $a_{ij} = m(R_j) i_0(s_iR_j) \Delta R_j$ ; n — число экспериментальных точек  $I(s_i)$ , m — число точек  $D_m(R_j)$ . Далее, взяв дискретный аналог функционала (7), дифференцируя его последовательно по всем  $x_j$  и полагая результат равным нулю для  $j=1,2,\ldots,m$ , переходим к его уравнению Эйлера, представляющему собой регуляризованную систему линейных нормальных уравнений вида

$$\left(\sum_{k=1}^{n} a_{ik} a_{jk} + \alpha c_{ij}\right) x_{j} = \sum_{k=1}^{n} a_{ik} y_{k},$$
 (9)

откуда может быть найден искомый вектор  $\{x_i\}$ .

Решение этой задачи в малоугловом рассеянии зачастую осложняется влиянием ряда дополнительных факторов, таких как концентрационный, проявляющийся в зависимости интенсивности МУРР от расположения частиц в пространстве, характера их взаимодействия и степени агрегации [20], а также, рассмотренный выше фактор отклонения исследуемой системы от идеально двухфазной. Нужно сказать, что "строгое" решение интегрального уравнения (6) для реальных дисперсных систем с учетом перечисленных факторов — задача чрезвычайно сложная и, вообще говоря, вряд ли выполнимая. Альтернативный путь заключается в том, чтобы каким-то образом (причем, не только качественно, но и количественно) интерпретировать результаты "нестрогих" решений, полученных в однородном приближении для неидеальных систем.

Заметим, что если толщина поверхностных межфазных границ во много раз меньше размеров самих частиц, то рассеяние на неоднородностях этих двух видов (самих частицах и "границах"), будет сосредоточено в разных областях обратного пространства. В этом случае при численном решении уравнения (6) с использованием вышеописанного алгоритма легко перейти к однородному приближению, просто исключив из расчета участок кривой I(s), который наиболее подвержен соответствующим искажениям. Однако, как показывают наши исследования, не менее интересными оказываются результаты расчета  $D_m(R)$ , полученные по всей кривой малоуглового рассеяния (включая участки, заведомо

искаженные), особенно, в тех случаях, когда размеры частиц сопоставимы с толщиной межфазных границ. Похожая ситуация и с другими факторами, обуславливающими отклонения от "идеальности", такими как агрегация или проявление внутренней структуры частиц [20, 21].

На практике расчет функций распределения по размерам неоднородностей чаще всего выполняется в приближении однородных независимо рассеивающих сферических частиц, то есть, предполагается что  $i_0(sR)$  — формфактор однородной сферы:

$$i_0(sR) = \Phi^2(sR),$$

$$\Phi(sR) = \frac{J_{3/2}(sR)}{(sR)^{3/2}} = \frac{3(\sin sR - sR\cos sR)}{(sR)^3}.$$
 (10)

Понятно, что если исследуемая система не является "идеально двухфазной" и "бесконечно разбавленной", полученную функцию  $D_m(d)$  (d=2R), строго говоря, уже нельзя называть "функцией распределения частиц по размерам". Она представляет собой некую более сложную функцию, определенным образом отражающую как размеры частиц, так и другие особенности структуры дифрагирующего объекта. Вероятно, формально её можно рассматривать как результат трехкратного дифференцирования корреляционной функции Дебая и Буше, поскольку, как известно, [1, 22]:

$$D_m(d) \propto -r^3 \frac{d}{dr} \left[ \frac{1}{r} \cdot \frac{d^2 \gamma(r)}{dr^2} \right]_{r=2R=d}.$$
 (11)

При этом функция, стоящая в левой части выражения (11), строго говоря, имеет смысл функции распределения по размерам лишь для ансамбля однородных изолированных сферических частиц.

Цель настоящей работы — установить, как и насколько сильно наличие межфазных границ на поверхности дифрагирующих частиц, будет влиять на вид функции  $D_m(d)$ , рассчитанной в *однородном* приближении по кривой малоуглового рассеяния согласно вышеописанному алгоритму.

#### Результаты компьютерной симуляции

Из общих соображений ясно, что рассмотренные выше "отрицательные отклонения" от так называемого закона Порода, по сути — есть результат дифракции на относительно тонких (но всё же имеющих конечную толщину) межфазных границах. Проанализируем с этой точки зрения поведение интенсивности рассеяния, опираясь на результаты ряда модельных расчетов.

#### Монодисперсная система

Рассмотрим сферическую частицу с радиальносимметричным распределением плотности, заданную посредством нескольких концентрических сфер (рис. 2a). Амплитуду рассеяния такой частицей можно записать с помощью сферических функций Бесселя как суперпозицию вида:

$$A(s) = \frac{4}{3} \pi \sum_{i=1}^{n} r_i^3 \left( \rho_i - \rho_{i+1} \right) \Phi(s, r_i), \tag{12}$$

$$\Phi(s,r) = \frac{J_{3/2}(sr)}{(sr)^{3/2}}, r_1, r_2, r_3, ..., r_n$$
 — радиусы кон-

центрических сфер,  $\rho_1$  — плотность внутреннего шара,  $\rho_2, \rho_3, \ldots, \rho_n$  — плотности слоёв,  $\rho_{n+1} = \rho_0$  — плотность внешней среды (матрицы). Для частицы с единственным слоем, играющим роль "оболочки" (рис.  $2\delta$ ), будем иметь:

$$A(s) = \frac{4}{3}\pi \left[ r_1^3(\rho_1 - \rho_2)\Phi(s, r_1) + r_2^3(\rho_2 - \rho_0)\Phi(s, r_2) \right],$$

$$A(s) = \frac{4}{3}\pi \left[ (R - 2t)^3(\rho_1 - \rho_2)\Phi(s, R - 2t) + r_2^3(\rho_2 - \rho_0)\Phi(s, R) \right],$$
(13)

где R— внешний радиус частицы; 2t— толщина слоя;  $\rho_1, \rho_2$ — плотности "внутреннего ядра" и "оболочки", соответственно;  $\rho_0$  — плотность внешней среды (матрицы). На рис. 3 в координатах Порода показано, как выглядит интенсивность рассеяния такой частицей при разных значениях толщины (a) и относительной плотности  $(\delta)$  внешнего слоя. Видно, что при  $t \neq 0$  в интенсивности рассеяния появляется медленно осциллирующая компонента. Она обуслов-

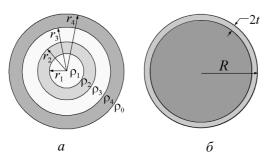


Рис. 2. Модели сферических частиц с радиальносимметричным распределением плотности: a внутренний шар радиуса  $r_1$  и плотностью  $\rho_1$  и несколькими концентрическими слоями разной плотности;  $\delta$  — частица с одним дополнительным внешним слоем толщиной 2t.

лена биениями, возникающими при сложении двух псевдо-периодических функций  $\Phi(s,R)$  и  $\Phi(s,R-2t)$  с близкими псевдо-периодами. При t << R зависимость, определяющую частоту и амплитуду этих колебаний интенсивности, можно в первом приближении выразить непосредственно через толщину поверхностной оболочки:

$$B(s) \approx 1 - b\sin^2 st. \tag{14}$$

Функция B(s) (на рис. 3 она показана точечной линией) имеет первый минимум при  $s_0 = \frac{\pi}{2t}$ , множитель b определяет амплитуду осцилляций, вызванных дифракцией на поверхностном слое (рис. 36), и зависит от разностей рассеивающих плотностей на границах раздела фаз:

$$b = 4\Delta \rho_{12} \Delta \rho_{20}$$
.

Таким образом, вместо асимптотики (2), справедливой для однородной частицы (рис. 3a1), интенсивность рассеяния для частицы с оболочкой конечной толщины 2t имеет асимптотику:

$$\lim_{s \to \infty} I(s)s^4 \approx k \left(1 - b\sin^2 st\right). \tag{15}$$

Ясно, то при 
$$\rho_2 = \frac{\rho_1 + \rho_0}{2}$$
 амплитуда рассеяния

переходным слоем максимальна, и отклонения от асимптотики Порода выражены в наибольшей степени (рис. 3a). Поскольку в этом случае b=1, можно записать:

$$\lim_{s \to \infty} I(s)s^4 \approx k \cos^2 st.$$

Если оболочка имеет плотность большую, чем плотность ядра, и большую, чем плотность дисперсионной среды ( $\rho_1 < \rho_2 > \rho_0$ ), множитель b становится отрицательным ( $\Delta \rho_{12} < 0$ ), и возникают симметричные относительно идеальной асимптотики (2) положительные отклонения от закона Порода (рис. 4). Понятно, что в этом случае интенсивность дифракции оболочкой может быть сколь угодно велика, так как формально величина  $\rho_2$  здесь ничем не ограничена. Заметим, что, в отличие от подхода, основанного на размывании межфазных границ с помощью сглаживающих функций [11], здесь строгое выражение для интенсивности нельзя по аналогии с (4) заменить произведением:  $I(s) = I_{id}(s) \cdot B(s)$ , понимая под  $I_{id}(s)$ интенсивность рассеяния "идеально однородной частицей", поскольку параметры последней (размер и рассеивающая способность) неопределённы. Действительно, наличие слоя промежуточной плотности приводит к уменьшению интенсивности

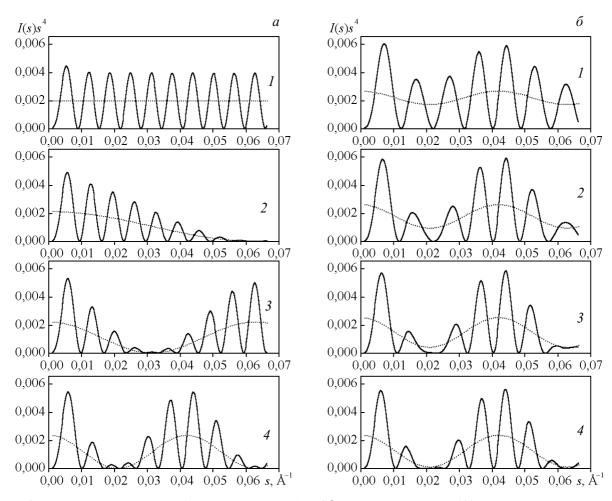


Рис. 3. Интенсивность рассеяния сферической частицей (рис. 26) с внешним диаметром 100 нм при разных значениях толщины и относительной плотности «оболочки». Плотность внутреннего ядра  $\rho_1$  = 1, плотность дисперсионной среды  $\rho_0$  = 0; a — плотность оболочки  $\rho_2$  = const = 0,5, значения толщины оболочки (2t): 1-2t=0 (бесконечно тонкая граница, закон Порода); 2-2t=5 нм; 3-2t=10 нм; 4-2t=15 нм; 6 — толщина оболочки 2t=15 нм, плотности 2t=15 нм; 2t=

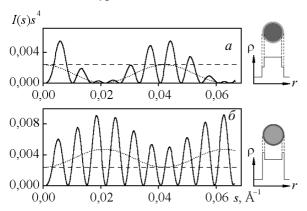


Рис. 4. Симметричные отрицательные (а) и положительные (б) отклонения интенсивности МУРР от асимптотики Порода (горизонтальная пунктирная линия) для модели типа "ядро — оболочка" в зависимости от профиля рассеивающей плотности (схематично показан справа).

МУРР в целом, что происходит не только из-за частичного снижения контраста, но и закономерного уменьшения радиуса инерции частицы. По этой же причине максимумы I(s) оказываются несколько смещенными. При относительно небольших значениях t и плотности переходного слоя  $(\rho_1 + \rho_0)/2$  положение максимумов точной I(s) для двухфазной частицы и максимумов I(s) для однородной частицы радиуса (R-t) неплохо совпадают, и приближенное выражение для интенсивности рассеяния можно было бы записать в виде:

$$I(s,R,t) = \left[ \frac{4}{3} \pi (R-t)^3 \Phi(s,R-t) \right]^2 \cos^2 st. \quad (16)$$

Однако практическое значение формулы (16) невелико: при существующем уровне вычислительной

техники целесообразнее применять точные выражения (12), (13), позволяющие непосредственно варьировать значения рассеивающих плотностей, и, при необходимости, моделировать более сложные радиально симметричные структуры, задавая количество и толщину слоев без каких-либо ограничений (рис. 2a). Все приведенные ниже результаты, связанные с расчетом ядра интегрального оператора (6), получены нами с использованием общей формулы (12).

## Полидисперсная система

Даже незначительный разброс по размерам частиц приводит к практически полному исчезновению осцилляций третьего и более высоких порядков. В результате при t << r поведение функции рассеяния в области наибольших длин s определяется только видом асимптотической функции (15), то есть, по сути, — дифракцией на тонкой поверхностной оболочке (рис. 5*a* при  $s > 0.02 \text{ Å}^{-1}$ ). Решение интегрального уравнения полидисперсности (6), с использованием "заведомо искажённой" I(s) дает весьма своеобразный результат: восстановленная функция распределения  $D_m(d)$  в целом мало отличается от истинной, но имеет аномальный отрицательный участок (минимум) слева от основного максимума (рис. 56, кривая 3). Для частиц с оболочкой, плотность которой больше, чем плотность ядра, наблюдаемое положительное отклонение функции  $I(s)s^4$  (при соответствующей нормировке) является, в сущности, зеркальным отражением отрицательного отклонения относительно горизонтальной асимптотической линии  $k s^4$ , отвечающей бесконечно тонкой межфазной границе: сравн. кривые 1-3 на рис. 5a при  $s > 0,02 \ {\rm \AA}^{-1}$ . Поэтому возникающий при расчете по однородным сферам отрицательный начальный участок функции  $D_m(d)$  в первом приближении можно рассматривать как "перевернутое" (отражённое относительно оси абсцисс) распределение по толщине поверхностного слоя (рис. 56, кривые 1-3при d < 50 нм). Модельные расчеты показывают, что величина  $d_0$  — положение минимума (или, соответственно, максимума) данного распределения позволяет приблизительно оценить толщину поверхностной оболочки 2t:

$$2t \approx d_0 \delta, \quad \delta \approx 0.57.$$
 (17)

Эмпирический коэффициент  $\delta$  учитывает в первом приближении несоответствие заложенной в ядро уравнения (6) *сферической* модели и *пластиичатой*, по сути, морфологии поверхностного слоя ( $\delta$ —есть отношение положений главных максимумов функций  $I(s)s^4$  для пластинок толщины  $d_0$  и для одно-

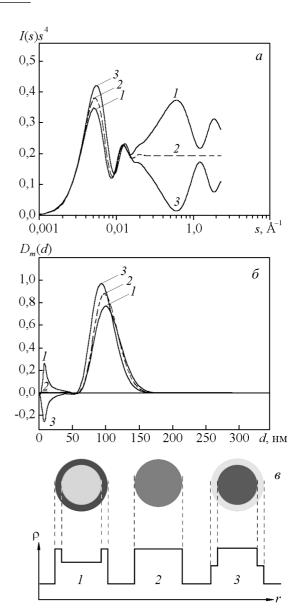


Рис. 5. Моделирование МУРР для полидисперсной системы сферических частиц типа "ядро – оболочка" (симметричные положительные и отрицательные отклонения от асимптотики Порода): a — кривые интенсивности МУРР, представленные в координатах Порода;  $\delta$  — функции распределения частиц по размерам, восстановленные по этим кривым методом регуляризации;  $\delta$  — соответствующие профили рассеивающей плотности (схема).

родных сфер с *таким же* диаметром  $d_0$ ). Важно подчеркнуть, что положительные отклонения от "идеально двухфазной" асимптотики k  $s^4$  могут быть связаны не только с *поверхностным слоем* большей плотности, но также с присутствием в системе неоднородностей какой-либо иной природы: поры, вкрапления другой фазы внутри дифрагирующих частиц, шеро-

ховатость поверхности или просто отдельная фракция частиц соответствующего размера. Однако наблюдаемые отрицательные отклонения *однозначно* указывают на наличие межфазных границ с промежуточным значением рассеивающей плотности.

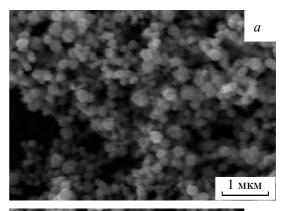
# Надатомная структура наноразмерных порошков металлов

Теоретические выводы, сделанные выше на основании компьютерных моделей, убедительно подтверждаются анализом многочисленных экспериментальных результатов, полученных нами для реальных объектов — нанодисперсных порошков переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cu) и их взаимных бинарных систем [23 – 30]. Многолетние исследования фазового состава, структуры и физико-химических свойств этих материалов, а также, условий проведения синтеза, позволили нам, в частности, сделать следующий вывод: проведение синтеза в кислородной атмосфере (на воздухе) ведет к формированию наноразмерных металлических частиц, поверхность которых покрыта весьма тонкой (1-5 нм) оксидной плёнкой, играющей роль протектора, препятствующего процессу дальнейшего (более глубокого) окисления металла. Из общих теоретических соображений и результатов компьютерного моделирования следует, что появление даже относительно тонкой оболочки на поверхности частиц определенным образом должно влиять на картину МУРР. Приведём здесь лишь некоторые экспериментальные свидетельства того, как изменение структуры поверхности отражается на результатах расчета функций распределения частиц по размерам в однородном приближении по данным МУРР.

# Методика эксперимента

Образцы наноразмерных частиц (НРЧ) синтезированы путем восстановления гидроксидов, осажденных из водных растворов хлоридов соответствующих металлов, в сильнощелочной среде при  $85-95\,^{\circ}$ С. В качестве восстановителя использовали гидразингидрат в количествах, на порядок превышающих стехиометрические.

Более детальное описание методики синтеза, позволяющей варьировать размеры получаемых НРЧ, приведено в [24, 28, 29]. Полученные нанопорошки исследовали методами МУРР (установка КРМ-1), рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-3.0) в медном или железном характеристическом излучении, рентгенофлюоресцентного элементного анализа (РФлА) и растровой электронной микроскопии (рис. 6) (растровый сканирующий



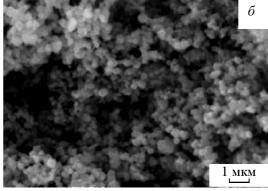


Рис. 6. Типичные электронно-микроскопические изображения НРЧ бинарных систем некоторых переходных металлов:  $a-{\rm Fe-Ni}$  [24],  $\delta-{\rm Fe-Co}$  [25].

электронный микроскоп JEOL JSM 6390). По кривым малоуглового рассеяния, согласно алгоритму, описанному выше в теоретической части настоящей работы, были рассчитаны массовые функции распределения частиц по размерам в приближении однородных сфер.

# Основные результаты

## Синтез на воздухе

Одним из ярких экспериментальных примеров, демонстрирующих хорошее согласие с результатами компьютерной симуляции, является исследование дисперсной структуры серии нанопорошков двойной системы никель-медь (1:1) различной дисперсности, синтезированных на воздухе. Из результатов, представленных на рис. 7a, 76, видно, что независимо от положения основного максимума функции распределения, слева от него всегда присутствует отчетливо выраженный аномальный отрицательный участок (минимум). Положение этого минимума для всех трех образцов (рис. 76) практически совпадает (4-5 нм). Это говорит о том, что толщина оксидного слоя, обра-

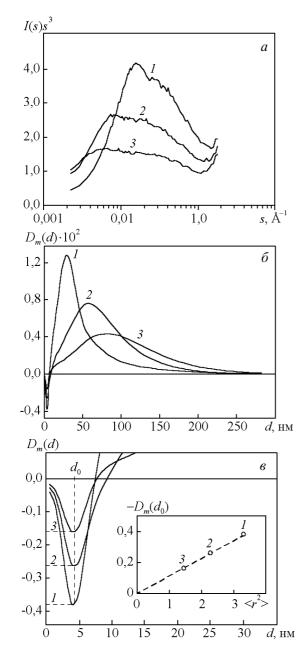


Рис. 7. Результаты МУРР для трех нанопорошков системы Cu — Ni с различной дисперсностью: a — экспериментальные кривые интенсивности МУРР, представленные в координатах Порода (коллимация щелевая);  $\delta$  — функции  $D_m(d)$  распределения частиц по размерам, восстановленные по этим кривым согласно [19]; s — начальный участок функций  $D_m(d)$  и зависимость интенсивности аномального монента функции распределения  $< r^2 >$  (функции нормированы на интенсивность первичного рентгеновского пучка).

зующегося на поверхности частиц, во всех трех случаях примерно одинакова — 2-3 нм ( $2t \approx d_0 \cdot 0,57$ ). Оксидная природа оболочки подтверждается тща-

тельными измерениями дифракционной картины в области больших углов, позволяющими выявить следовые количества фазы куприта (Cu<sub>2</sub>O) и оксида никеля (NiO), размеры кристаллитов которых, судя по уширению дифракционных линий, не превышают нескольких нанометров. Использование при решении (6) вместо формфактора однородной сферы модели "ядро – оболочка" с оптимальными параметрами (толщина и относительная плотность оболочки) позволяет получить функции распределения по внешним диаметрам частиц более правильной формы без аномальных "завалов" в область отрицательных значений. Толщину оболочки в первом приближении можно оценить по положению аномального минимума согласно (17), а её относительную плотность по соотношению рассеивающих плотностей фаз, предположительно входящих в состав ядра и оболочки. Примечательно также, что интенсивность аномального пика  $D_m(d_0)$ , как и следовало ожидать, прямо пропорциональна общей поверхности рассеивающих частиц в исследуемых образцах (дополнительный график на рис. 76), что ещё раз косвенно подтверждает правильность выбранной модели. Величину поверхности частиц, создающих наблюдаемое рассеяние, оценивали в данном случае (с точностью до постоянного множителя) по значению второго начального момента  $< r^2 >$  численной функции распределения рассчитанной для модели "ядро оболочка".

# Синтез в инертной атмосфере

Бесспорным на наш взгляд доказательством оксидной природы поверхностной оболочки, объясняющим в то же время причину специфических эффектов, наблюдаемых в МУРР, является тот факт, что наноразмерные частицы порошков металлов, синтезированные в инертной атмосфере  $(N_2)$  и затем погруженные в защитную среду (глицерин), характеризуются функцией  $D_m(d)$  без аномального отрицательного участка, то есть представляют собой системы, близкие к "идеально двухфазным". В качестве наглядного примера на рис. 8 показаны функции распределения для образцов Cu-Ni (9:1).

# Травление поверхности частиц

Кратковременная обработка образцов НРЧ металлов слабым раствором соляной кислоты с гексаметилентетрамином (ингибитором реакции взаимодействия металла с кислотой) приводит к исчезновению отрицательного участка, изначально присутствующего на функциях распределения для всех

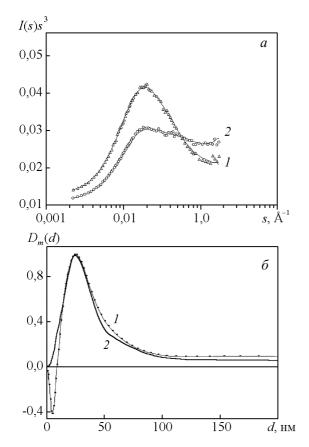


Рис. 8. Кривые малоуглового рассеяния (a) и функции распределения (b)  $D_m(d)$  для нанопорошков системы Cu-Ni, синтезированных на воздухе и в инертной атмосфере ( $N_2$ ) и погруженных в глицерин (функции  $D_m(d)$  нормированы по максимальному значению).

образцов, синтезированных на воздухе, что в рамках рассматриваемой модели можно интерпретировать как исчезновение либо существенное утончение оксидной плёнки. Одновременно, согласно данным РФлА, наблюдается уменьшение содержания кислорода в образцах [24]. Наблюдается также более или менее выраженное смещение положения главного максимума функции распределения в сторону меньших размеров. На рис. 9 представлены функции распределения по размерам для трех образцов НРЧ биметаллической системы Fe — Ni с разной дисперсностью, полученные до и после травления поверхности.

# Рентгенографический мониторинг дисперсной структуры порошков НРЧ

Изменения функций  $D_m(d)$ , которые удается выявить при старении (длительном хранении образцов на воздухе при комнатной температуре), на

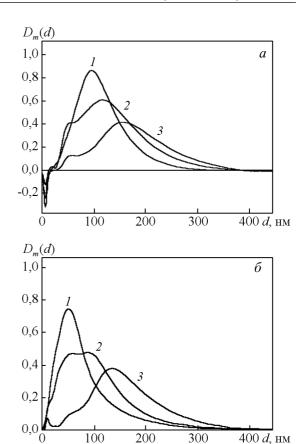


Рис. 9. Функции распределения  $D_m(d)$  для трех нанопорошков системы Fe – Ni с разной дисперсностью (1-3): a — исходные образцы;  $\delta$  — те же образцы после травления 5 % раствором HCl с ингибитором (гексаметилентетрамин).

первый взгляд, малосущественны. Тем не менее, в интересующей нас области они носят закономерный характер и логично объясняются с позиции модели "ядро – оболочка". Так, например, при общем качественном сходстве  $D_m(d)$  до и после старения (рис. 10*a*) для четырех образцов системы Fe – Со, содержащих 65-88 масс. % кобальта, отмечается усиление или смещение положения аномального отрицательного пика  $D_m(d)$  в область бо́льших размеров (рис. 106). Положение минимума  $D_m(d_0)$  варьируется для разных образцов от 7 до 10 нм, что соответствует толщине оксидного слоя 4-6 нм ( $2t \approx d_0 \cdot 0,57$ ). Отсутствие выраженных отрицательных значений функции  $D_m(d)$ для некоторых исходных образцов не обязательно означает, что в этих образцах на поверхности частиц нет островков оксидной пленки. Следует обратить внимание на явное сходство профилей характерных минимумов кривых распределения для исходных и состаренных образцов 3, 4 (рис. 10б). Скорее всего, в

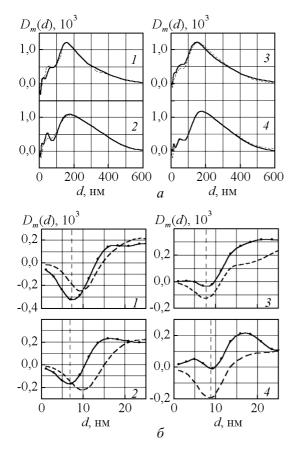


Рис. 10. Изменение функций распределения нанопорошков системы Fe-Co разных составов при старении на воздухе: a- общий вид функций распределения, b- начальный участок (область аномального минимума): b- 85 % Co, 14 месяцев; b- 75 % Co, 19 месяцев; b- 65 % Co, 21 месяц; b- 88 % Co, 12 месяцев. Сплошная линия — исходные, пунктир — состаренные образцы.

исходных образцах "отрицательные" отклонения, обусловленные оксидной оболочкой, компенсируются "положительным" вкладом неоднородностей соответствующих размеров (например, отдельных нанокристаллитов металла), которые также могут присутствовать в исследуемой системе. Углубление минимума, приводящее в итоге к появлению отрицательного "завала"  $D_m(d)$ , можно трактовать как увеличение площади окисленных участков поверхности частиц при старении. Примечательно, что независимо от времени старения, средняя толщина оксидной оболочки на поверхности частиц в сравнении с их размерами ничтожна и не превышает 6 нм. Аналогичные изменения функций  $D_m(d)$  наблюдаются также при старении и других биметаллических систем НРЧ (Fe – Ni, Cu – Ni). Согласно данным РФА и РФлА во всех исследуемых образцах нанопорошков НРЧ

биметаллов при старении на воздухе идет медленное, но закономерное накопление оксидных фаз.

#### Заключение

Наблюдаемые при исследовании дисперсной структуры наноразмерных порошков переходных металлов и их взаимных бинарных систем специфические отрицательные участки функций  $D_m(d)$  есть результат присутствия на поверхности НРЧ металла тонкой наноразмерной оболочки (как правило, оксидной или гидроксидной). При этом анализ положения аномального минимума и главного максимума функции распределения позволяет сделать не только качественные, но и количественные выводы о структуре дифрагирующих частиц, оценить размер ядра, толщину оболочки, а также величины относительной плотности последних. Данные выводы следуют не только из результатов компьютерного моделирования рассеяния неоднородными частицами, но и убедительно подтверждается анализом ряда экспериментальных результатов:

- 1) отсутствием характерных искажений функций  $D_m(d)$  для металлических нанопорошков, синтезированных в атмосфере инертного газа и погруженных в инертную среду;
- 2) исчезновением или уменьшением наблюдаемых искажений  $D_m(d)$  после обработки наночастиц металла слабым раствором соляной кислоты с ингибитором, что можно трактовать как полное или частичное растворение оксидной плёнки;
- 3) рентгенографическим мониторингом фазового состава и дисперсной структуры образцов НРЧ при хранении их на воздухе от 6 месяцев до 1,5 лет, который позволяет с одной стороны обнаружить постепенное накопление следовых количеств дисперсных оксидов металлов (РФА), а с другой стороны (МУРР), выявить закономерные изменения аномального минимума  $D_m(d)$ , указывающие на увеличение толщины и площади оксидной оболочки.

Конечно, дисперсная структура наноразмерных порошков переходных металлов и их взаимных бинарных систем слишком сложна для того, чтобы исчерпывающе быть описанной в рамках единственной простой модели "ядро – оболочка". Морфология этих объектов характеризуется многоуровневой структурой, основу которой составляют нанокристаллиты, формирующие прочные и довольно компактные поликристаллические агломераты первого уровня, которые, в свою очередь, организуются в более рыхлые агрегаты второго и более высокого уровня. Получаемый в итоге продукт — есть результат протекающих при синтезе НРЧ трудно контролируемых

стохастических неравновесных агрегационных процессов, что неизбежно должно отражаться на виде функции  $D_m(d)$ . Тем не менее, во всех рассмотренных случаях наблюдаемые в МУРР характерные эффекты, предположительно указывающие на изменение фазового состава и структуры поверхности НРЧ, успешно объясняются с позиции модели "ядро — оболочка" и полностью согласуются с результатами других физических методов (РФА, РФлА).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки  $P\Phi$ , госзадание № 2014/64.

# Литература

- 1. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986, 210 с.
- 2. Guinier A., Fournet G. Small Angle Scattering of X-rays. New York: Wiley, 1955, 268 p.
- 3. Debye P. Anderson H.R. and Brumberger H. Scattering by an Inhomogeneous Solid. II. The Correlation Function and Its Application. J. Appl. Phys., 1957, v. 28, no. 6, p. 679 683.
- Porod G. Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen. I. Teil // Kolloid Zeitschrift, 1951, v. 124, no. 2, p. 83 – 114.
- 5. Porod G. Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen. II. Teil. Kolloid Zeitschrift, 1952, v. 125, no. 1, p. 51 57.
- Porod G. Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen. II. Teil. Kolloid Zeitschrift, 1952, v. 125, no. 2, p. 108 – 122.
- Hosemann R., Bagchi S.N. Direct analysis of diffraction by matter. Amsterdam, The Netherlands: North-Holland Publishing Company, 1962, 734 p.
- 8. Vonk C.G., Kortleve G. X-ray small-angle scattering of bulk polyethylene. II. Analyses of the scattering curve. Kolloid Zeitschrift, 1967, v. 220, no. 1, p. 19 24.
- 9. Kortleve G., Vonk C.G. X-ray small-angle scattering of bulk polyethylene. III. Results. Kolloid-Zeitschrift, 1968, v. 225, no. 2, p. 124 131.
- 10. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from Porod's law. J. Appl. Cryst., 1971, v. 4, p. 70 73.
- Sieman U., Ruland W. Determination of width of the domain boundaries in polymer two-phase system by X-ray small angle scattering. J. Colloid and Polymer Science, 1982, v. 260, no. 11, p. 999 – 1010.
- 12. Vonk C.G. Investigation of non-ideal two-phase polymer structures by small-angle X-ray scattering. J. Appl. Crystallogr., 1973, v. 6, Part 2, p. 81 86.
- Baldrian J., Pleštil J., Jbtamberg J. Small-angle X-ray scattering from macroporous polymers: styrene divinylbenzene copolymers, cellulose in the bead form. Collection Czecheslov. Chem. Commun, 1976, v. 41, p. 3555 – 3562.

- 14. Koberstein J.T., Morra B., Stein R.S. The determination of diffuse-boundary thicknesses of polymers by small-angle X-ray scattering. Journal of Applied Crystallography, 1980, v. 13, no. 1, p. 34 45.
- Koberstein J. T., Stein R.S. Small-angle X-ray studies of microdomain structure in segmented polyurethane elastomers. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1983, v. 21, p. 1439 – 1472.
- Wlochowicz A., Ślusarczyk C., Strobin G., Dems A.. Smallangle X-ray investigation of defined multiblock (b-styrenebisphenol a carbonate) copolymers. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1988, v. 156, no. 2537, p. 69 – 77.
- 17. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1985, 288 с.
- Svergun D.I., Semenyuk A.v. and Feigin L.A. Small-anglescattering-data treatment by the regularization method. Acta Cryst, 1988, v. A44, p. 244 – 250.
- 19. Dodonov V.G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data. Z. Kristallogr. Supplied issue, 1991, no. 4, p. 102.
- 20. Додонов В.Г. Применение малоуглового рассеяния для анализа агрегационных явлений в полидисперсных системах. Кластерные материалы. Сб. докладов I Всес. конференции, Ижевск: ИПИ, 1991, с. 70 75.
- 21. Додонов В.Г., Долгополов Н.И. Использование функций радиального распределения атомов для анализа структуры малых частиц. Кристаллография, 1994, т. 39, № 3, с. 402 405.
- 22. Renouprez A. et Imelik B. Etude des Systemes a Trois phases par Diffusion Centrale des Rayons X. J. Appl. Cryst., 1973, v. 6, p. 105 113.
- 23. Захаров Ю.А., Попова А.Н., Пугачев В.М, Додонов В.Г., Колмыков Р.П. Синтез и свойства наноразмерных порошков металлов группы железа и их взаимных систем. Перспективные материалы, 2008, Спецвыпуск № 6, т. 1, с. 249 254.
- 24. Захаров Ю.А., Пугачев В.М, Додонов В.Г., Попова А.Н. Наноразмерные порошки системы железо-никель. Перспективные материалы, 2010, № 3, с. 60 71.
- 25. Попова А.Н., Захаров Ю.А., Пугачев В.М, Додонов В.Г. Плотность наноразмерных порошков систем железокобальт и железо-никель. Перспективные материалы, 2011, Специальный выпуск № 13 (2), т. 1, с. 699 704.
- 26. Захаров Ю.А., Пугачев В.М, Додонов В.Г., Попова А.Н. Наноразмерные порошки системы железо-кобальт. Свиридовские чтения: сб. статей. Минск: БГУ, 2010, вып. 6, с. 24 32.
- 27. Пугачев В.М, Додонов В.Г., Захаров Ю.А., Колмыков Р.П., Васильева О.В., Шипкова Ю.В. Фазовый состав и некоторые свойства наноразмерных порошков Ni Co и Ni Cu. Перспективные материалы, 2011, Специальный выпуск № 13, с. 156 163.
- 28. Пугачев В.М., Захаров Ю.А., Васильева О.В., Карпушкина Ю.В., Додонов В.Г., Мальцев И.Ю. Получение и окисление нанокристаллических порошков никель-медь. Труды международной научнотехнич. конфер. "Современные металлические мате-

- риалы и технологии". Санкт-Петербург: Изд. С-ПбГУ, 2011, с. 267 269.
- Zaharov Yu.A., Pugachev V.M., Dodonov V.G., Popova A.N., Kolmykov R.P., Rostovtsev G.A., Vasiljeva O.V., Zyuzyukina E.N., Ivanov A.V., Prosvirin I.P. Nanosize powders of transition metals binary systems. J. of Physics: Conference Series, 2012, v. 345, p. 12024 – 12031.
- 30. Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Кривенцов В.В., Попова А.Н., Толочко Б.П., Богомяков А.С., Додонов В.Г., Карпушкина Ю.В. Структура наноразмерных биметаллов Fe Со и Fe Ni. Известия РАН. Сер. физ, 2013, т. 77, № 2, с. 164 167.

### References

- Svergun D.I., Feigin L.A. Rentgenovskoe i neytronnoe malouglovoe rassejanije [X-ray and neutron small-angle scattering]. Moscow, Nauka Publ., 1986, 210 p.
- 2. Guinier A., Fournet G. Small angle scattering of X-rays. New York, Wiley, 1955, 268 p.
- 3. Debye P. Anderson H.R. and Brumberger H. Scattering by an inhomogeneous solid. II. The correlation function and its application. J. Appl. Phys., 1957, vol. 28, no 6, pp. 679 683.
- Porod G. Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden systemen. I. Teil. Kolloid Zeitschrift, 1951, vol. 124, no. 2, pp. 83 – 114.
- Porod G. Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen. II. Teil. Kolloid Zeitschrift, 1952, vol.125, no. 1, pp. 51 – 57.
- 6. Porod G. Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen. II. Teil. Kolloid Zeitschrift, 1952, vol.125, no. 2, pp. 108 122.
- R. Hosemann and S. N. Bagchi. Direct analysis of diffraction by matter. Amsterdam, The Netherlands, North-Holland Publishing Company, 1962, 734 p.
- 8. Vonk C. G., Kortleve G. X-ray small-angle scattering of bulk polyethylene. II. Analyses of the scattering curve. Kolloid Zeitschrift, 1967, vol. 220, no. 1, pp. 19 24.
- Kortleve G., Vonk C.G. X-ray small-angle scattering of bulk polyethylene. III. Results. Kolloid-Zeitschrift, 1968, vol. 225, no. 2, pp. 124 – 131.
- 10. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from Porod's law. J. Appl. Cryst., 1971, vol. 4, pp. 70 73.
- Sieman U., Ruland W. Determination of width of the domain boundaries in polymer two-phase system by X-ray small angle scattering. J. Colloid and Polymer Science, 1982, vol. 260, no. 11, pp. 999 – 1010.
- 12. Vonk C.G. Investigation of non-ideal two-phase polymer structures by small-angle X-ray scattering. J. Appl. Crystallogr., 1973, vol. 6, Part 2, pp. 81 86.
- Baldrian J., Pleštil J., Štamberg J. Small-angle X-ray scattering from macroporous polymers: styrene divinylbenzene copolymers, cellulose in the bead form. Collection Czecheslov. Chem. Commun, 1976, vol. 41, pp. 3555 – 3562.
- Koberstein J.T., Morra B., Stein R.S. The determination of diffuse-boundary thicknesses of polymers by small-

- angle X-ray scattering. Journal of Applied Crystallography, 1980, vol. 13, no. 1, pp. 34 45.
- 15. Koberstein J.T., Stein R.S. Small-angle X-ray studies of microdomain structure in segmented polyurethane elastomers. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1983, vol. 21, pp. 1439 1472.
- 16. Wlochowicz A., Љlusarczyk C., Strobin G., Dems A. Small-angle X-ray investigation of defined multiblock (b-styrene-bisphenol a carbonate) copolymers. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1988, vol. 156, no. 2537, pp. 69 77.
- Tikhonov A.N., Arsenin V,Ya. Metody reshenija necorrectnyh zadach [Methods of ill-posed tasks solution]. Moscow, Nauka Publ., 1985, 288 p.
- Svergun D.I., Semenyuk A.V., Feigin L.A. Small-anglescattering-data treatment by the regularization method. Acta Cryst, 1988, vol. A44, pp. 244 – 250.
- 19. Dodonov V.G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data. Z. Kristallogr. Supplied issue, 1991, no. 4, p. 102.
- 20. Dodonov V.G. *Primenenije malouglovogo rassejania dlja analiza agregacionnykh javlenij v polidispersnykh sistemakh* [Application of small-angle scattering for aggregation phenomena analysis in polydispersed systems]. Proc. I All-Russia Conf. Cluster materials, Izhevsk: IPI Publ., 1991, pp. 70 75.
- 21. Dodonov V.G., Dolgopolov N.I. Ispol'zovanije funccij radialnogo raspredelenija atomov dlja analiza structury malykh chastits [Radial distribution function using for the small particles structure analysis]. *Kristallografija Crystallography*, 1994, vol. 39, no. 3, pp. 402 405.
- 22. Renouprez A., Imelik B. Etude des systemes a trois phases par diffusion centrale des rayons X. J. Appl. Cryst., 1973, vol. 6, pp. 105 113.
- 23. Zakharov Yu.A., Popova A.N., Pugachev V.M., Dodonov V.G., Kolmykov R.P. Sintez i svojstva nanorazmernyh poroshkov metallov gruppy zheleza i ih vzaimnyh sistem [Synthesis and properties of nanosized powders of iron group metals and their mutual systems]. *Perspectivnyje materialy Advanced materials* (in Rus), 2008, special issue 6, vol. 1, pp. 249 254.
- 24. Zakharov Yu.A., Pugachev V.M., Dodonov V.G., Popova A.N. Nanorazmernyje poroshki sistemy zhelezonikel' [Nano-size powders of iron-nickel system]. *Perspectivnyje materialy Advanced materials* (in Rus), 2010, no. 3, pp. 60 71.
- 25. Popova A.N., Zakharov Yu.A., Pugachev V.M., Dodonov V.G. Plotnost' nanrazmernyh poroshkov sistem zhelezo-kobalt i zhelezo-nikel [Density of nano-size powders of iron-cobalt and iron-nickel systems]. Perspectivnyje materialy — Advanced materials (in Rus), 2011, no. 13(2), vol. 1, pp. 699 – 704.
- 26. Zakharov Yu.A., Pugachev V.M., Dodonov V.G., Popova A.N. Nanorazmernyje poroshki sistemy zhelezokobalt [Nano-size powders of iron-cobalt system]. Sviridovskije chtenija: sb. statej. Minsk: BGU, 2010, vyp. 6, pp. 24 – 32.
- 27. Pugachev V.M., Dodonov V.G., Zakharov Yu.A., Kolmykov R.P., Vasil'jeva O.V., Shipkova Yu.V. Fazovyj

- sostav i nekotoryje svojstva nanorazmernyh poroshkov Ni-Co i Ni-Cu [Phase composition and several properties of nano-size powders of Ni-Co and Ni-Cu]. *Perspectivnyje materialy Advanced materials* (in Rus), 2011, no. 4, pp. 156 163.
- 28. Pugachev V.M., Zakharov Yu.A., Vasil'jeva O.V., Karposhkina Yu.V., Dodonov V.G., Maltsev I.Yu. *Poluchenije i okislenije nanokristallicheskih poroshkov nikel'-med'* [Synthesis and oxidation of nano-crystalline nickel-copper powders]. Proc. Int. Conf. Advanced metal materials and technologies. St-Petersburg State University Publ., 2011, pp. 267 269.
- Zaharov Yu.A., Pugachev V.M., Dodonov V.G., Popova A.N., Kolmykov R.P., Rostovtsev G.A., Vasiljeva O.V. etc. Nanosize powders of transition metals binary systems. J. of Physics: Conference Series, 2012, vol. 345, pp. 12024-12031.
- 30. Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Popova A.N., Dodonov V.G., Karpushkina Y.V., Tolochko B.P., Bogomyakov A.S., Kriventsov V.V. Structure of nanosize bimetals Fe-Co and Fe-Ni. *Izvestiya RAN. Ser. Fizicheskaya Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2013, vol. 77, no. 2, pp. 142 145.

Статья поступила в редакцию 25.11.2015 г.

**Додонов Вадим Георгиевич** — Кемеровский государственный университет (650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6), кандидат физико-математических наук, инженер, специалист по малоугловому рентгеновскому рассеянию. E-mail: 233191@mail.ru.

Захаров Юрий Александрович — Кемеровский государственный университет (650043, Кемерово, ул. Красная, 6), профессор, заведующий кафедрой; Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН (650000, г. Кемерово, просп. Советский, 18), доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией; специалист в области физико-химии наноразмерных материалов. E-mail: zaharov@kemsu.ru.

**Пугачев Валерий Михайлович** — Кемеровский госуниверситет (650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6), кандидат химических наук, доцент, специалист по рентгеноструктурному анализу. E-mail: vm1707@mail.ru.

**Васильева Олеся Владимировна** — Кемеровский госуниверситет, кафедра химии твердого тела (650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6), кандидат химических наук, инженер, специалист по синтезу наноразмерных металлических порошков. E-mail: olema2315@yandex.ru.

# Determination of surface structure peculiarities of nanosize metal particles by small-angle X-ray scattering

V. G. Dodonov, Yu. A. Zakharov, V. M. Pugachev, O. V. Vasiljeva

The causes of typical distortions of the functions of particle size distribution obtained from the small angle X-ray scattering curves are examined in present paper on the example of nano-size powders of transition metals and their mutual binary systems. It is established that the anomalous negative values of particle size distribution function are the result of presence on the metal particles surface of a thin nanosize shell (oxide or hydroxide) whose electronic (scattering) density is less than the electron density of the core. It is shown that the analysis of the intensity and position of the anomalous minimum and maximum of the particle size distribution function allows to make certain assumptions on the structure of diffraction particles to estimate size of the core, thickness of the shell and their relative density. These conclusions follow from the results of computer simulation of the scattering of inhomogeneous particles and convincingly confirmed by the analysis of a wide range of experimental data.

**Keywords:** small-angle X-ray scattering, particle size distribution functions, regularization technique, nano-size metal powders, core-shell system.

**Zakharov Yury** — Kemerovo State University (650043, Kemerovo, Krasnaya, 6), head of department of Chemistry of Solids, professor; Institute of Coal-chemistry and Material Science of Siberian Brunch of Russian Academy of Science, head of laboratory; DrSci (Chem), corresponding member of RAS, specialist in the brunch of physics-chemistry of nano-size materials. E-mail: zaharov@kemsu.ru.

**Dodonov Vadim** — Kemerovo State University (650043, Kemerovo, Krasnaya, 6), department of Chemistry of Solids, PhD (phys-math), engineer, specialist in small-angle X-ray scattering. E-mail: 233191@mail.ru.

**Pugachev Valerii** — Kemerovo State University (650043, Kemerovo, Krasnaya, 6), department of Chemistry of Solids, PhD (chem), associate professor, specialist in X-ray diffraction structure analysis. E-mail: vm1707@mail.ru.

Vasiljeva Olesya — Kemerovo State University (650043, Kemerovo, Krasnaya, 6), department of Chemistry of Solids, PhD (chem), engineer, specialist in synthesis of nano-size metal powders. E-mail: olema2315@yandex.ru.