

УДК 542.86 (045)

Завадська М. В.

Національний авіаційний університет, Київ

## МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗА ДАНИМИ РЕНТГЕНОГРАМ МЕТОДОМ РІТВЕЛЬДА

*Дослідження можливостей сучасних програмних продуктів з рентгенівської дифракції для інтерпретації деяких структурних особливостей оксидних систем на прикладі діоксид манганової*

У зв'язку із розвитком обчислювальних методів набуває все більшого значення проблема інтерпретації структури оксидних матеріалів, що сприяє новому рівню їх розуміння. Рентгенівські методи традиційно вважаються одними з основних інструментів дослідження будови кристалічних твердих речовин.

Кожна кристалічна речовина характеризується атомним складом, кристалічною і розташуванням атомів в елементарній комірці, саме тому вона має специфічну рентгенівську дифракційну картину. Дифрактограми для відомих кристалічних структур можуть бути розраховані як теоретично так і отримані експериментально з допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Рентгеноструктурний аналіз – метод дослідження структури речовини, в основі якого лежить явище дифракції рентгенівського випромінювання на тривимірних кристалічних ґратках [4].

На стрічці самописа в дифрактометрі фіксується крива залежності інтенсивності дифракційного піку від кута відображення  $2\theta$ . Відбиття рентгенівського променя від паралельних кристалічних площин відбувається тільки при певному значенні кута падіння  $\theta$ , пов'язаного з довжиною хвилі падаючого випромінювання  $\lambda$  і міжплощинною відстанню  $d$  за законом Брегга. Рівняння Вульфа-Брегга:

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

де  $d$  — міжплощинні відстані в кристалічній решітці;  $\theta$  — кут між падаючим на кристал рентгенівським променем і відповідною системою атомних площин (кут ковзання);  $n = 1, 2, 3, \dots$  — порядок відбиття.

Дозволяє визначити міжплощинні відстані  $d$  в кристалі оскільки  $\lambda$  (довжина хвилі) зазвичай відома, а кути  $\theta$  вимірюються експериментально [1].

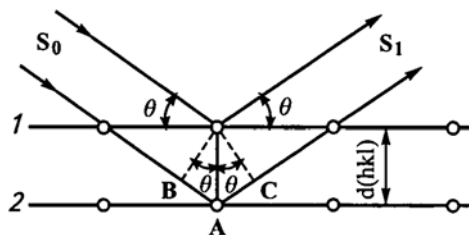


Рис.1 Схема ілюстрації моделі дифракції за законом Брегга

Для оцінки розміру кристалітів (визначення розмірів блоків когерентного розсіювання) використовують рівняння Шеррера (кристалітів):

$$L = k\lambda / \beta \cos Q_m$$

де  $L$  — розмір кристалітів;  $\beta$  — кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), яке, зазвичай, визначається як ширина

максимуму на половині його висоти після попереднього вирахування фонового розсіювання;  $k$  — коефіцієнт, що залежить від форми зони кореляції (якщо форма не відома, то  $k = 0,9$ ).

Типова рентгенограма являє собою криву залежності інтенсивності дифракційного піку від кута відображення  $2\theta$ .

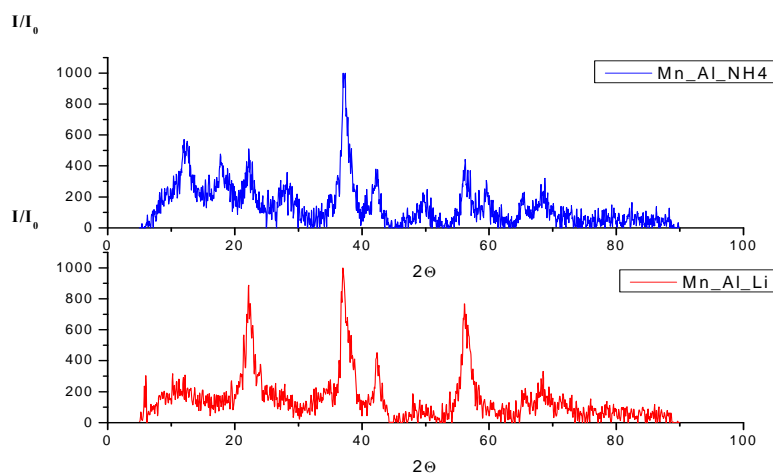


Рис. 2. Рентгенограма допованого діоксидманганового зразка, одержаного з тринарного електроліту системи Mn-Al-Li у порівнянні із зразком системи Mn-Al-NH<sub>4</sub>

Як об'єкт дослідження використовували одержаний електрохімічно в присутності домішок катіонів Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> діоксид мангану. Діоксид мангану (MnO<sub>2</sub>) - речовина темно-сірого кольору. Діоксид мангану як такий може утворювати 5 поліморфних модифікацій: α-, β-, γ- (ε-), δ-, та λ- MnO<sub>2</sub>, а також декілька споріднених структур, що відповідають природним мінералам (псиломелан, піролюзит, романкіт, тодоркіт тощо). Перші три модифікації належать до тунельних структур з каналами різного розміру, δ-MnO<sub>2</sub> — до шаруватої структури (яка є граничним випадком тунельної структури), а λ-MnO<sub>2</sub> – до структурного типу шпінелі [3].

Знаючи атомну будову даної речовини, можна оптимізувати атомний параметр для того, щоб змодельувати структуру. Найбільш використовуваний метод називається метод Рітвельда. Метод Рітвельда використовує метод найменших квадратів для уточнення і наближення теоретичної лінії всього профілю дифрактограми до її експериментально поміряного профілю [2].

Необхідні кроки для успішного вирішення структури:

1. Отримання однофазного зразка .

2. Знімання рентгенівського спектру високої якості.

3. Ідентифікування.

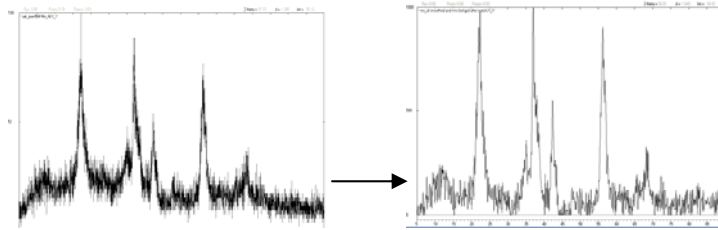
4. Визначення просторової групи.

5. Пошук моделі кристалічної структури (рішення).

6. Уточнення структури методом Рітвельда.

Проблема розшифровки рентгенограм сьогодні вирішується за допомогою обчислювальних методів, наприклад, моделюванням теоретичної рентгенограми за вихідними даними можливих фазових станів у досліджуваному зразку.

Вихідна рентгенограма має достатньо високе співвідношення сигнал/шум, а також не лінійне фонове випромінювання. Для того, щоб підготувати експериментальну рентгенограму для фазового аналізу програмою Powder Cell for Windows v 2.3 (<http://www.iucr.ac.uk>, Стр: 149 programmed by Werner Kraus & Gert Nolze (BAM Berlin), Federal Institute for Materials Research and Testing, Lab. BAM-I.33: X-Ray Structure and Phase Analysis, e-mail: w.kraus@bam.de), використаємо спочатку програму Origin для того, щоб відняти фонове випромінювання (не лінійність фонові кривої як правило пов'язана із наявністю аморфної фази), а також згладити її.



Порівняння теоретичної та експериментально отриманої рентгенограм, як показано на рис.3, дозволяє зробити висновки про відповідність або невідповідність обраної моделі структури реальній структурі сполуки. Використовуючи

базу даних Powder Diffraction File (PDF) Міжнародного центру дифракційних даних - the International Centre for Diffraction Data@ (ICDD@), проводимо пошук основних фаз, що утворюють рефлекси на рентгенограмі.

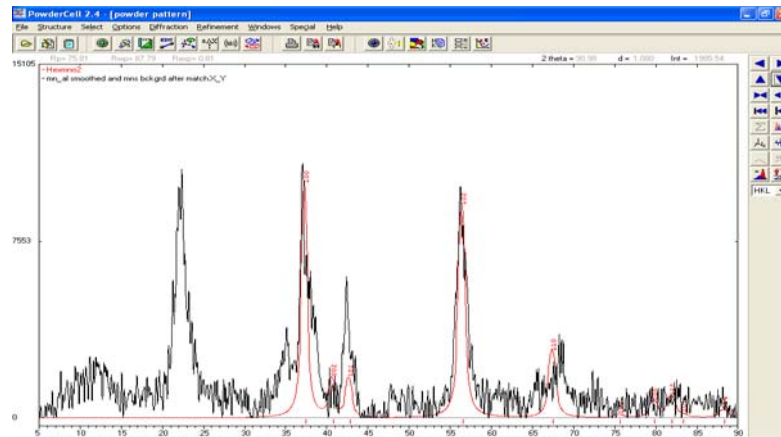


Рис.3. Вікно програми Powder Cell

### ВИСНОВКИ

1. Рентгенівська дифракція є важливим інструментом дослідження структури оксидних матеріалів.
2. На прикладі програми Powder Cell розглянуто можливості сучасних програмних продуктів і виявлено їх переваги порівняно із традиційними методами рентгенофазового аналізу.
3. Апробовано методологію інтерпретації експериментальних даних рентгенівської дифракції за допомогою методу Рітвельда і виявлено послідовність операції обробки, що дозволяють забезпечити достовірний аналіз.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Alexander J. Blake, William Clegg.* Crystal Structure Analysis. Principles and Practice. Second Edition.// INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY. Oxford University Press. - 2009. – P. 251-263.
2. *Пуцаровский Д.Ю.* Рентгенография минералов – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000 – 272-280.
3. *G.V. Sokolsky, N.D. Ivanova, S.V. Ivanov, Ye.I. Boldyrev, N.D. Rubtsova, O.V. Kobulyanskaya.* Nanostructured and disordered oxides of manganese obtained by electrochemical doping technique // NAU Proceeding. — 2008. — N2. — P. 111-114.
4. *Солодовников С.Ф.* Основные термины и понятия структурной кристаллографии и кристаллохимии (словарь-пособие). Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2005. 79 с.