

**Rentgenowska metoda badania  
struktury materiałów amorficznych  
i nanokrystalicznych**

*Pamięci Rodziców*

*Składam szczególne wyrazy podziękowania Prof. dr. hab. Eugeniuszowi Łągiewce za wprowadzenie mnie w tajniki sztuki eksperymentu fizycznego i badań naukowych, a także za nieocenione inspiracje badawcze oraz pomocne rady.*

*Serdecznie dziękuję Koleżankom i Kolegom z Instytutu Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego za współpracę i dyskusję.*

Małgorzata Karolus

**Rentgenowska metoda  
badania struktury  
materiałów amorficznych  
i nanokrystalicznych**



Uniwersytet Śląski



OFICyna WYDAWNICZA

Katowice 2011

Redaktor serii Nauka o Materiałach:  
Lucjan Pająk

Recenzent:  
Tadeusz Bóld

Publikacja sfinansowana ze środków Uniwersytetu Śląskiego

© 2011 by Uniwersytet Śląski w Katowicach  
Wszelkie prawa zastrzeżone

**ISBN 978-83-60743-47-8**

Wydawca:  
Oficyna Wydawnicza Wacław Walasek  
Katowice, ul. Mieszka I 15  
wacek@oficynaww.pl

Projekt okładki:  
Michał Motłoch

Wydanie I

Publikacja będzie dostępna – po wyczerpaniu nakładu – w wersji internetowej:  
Śląska Biblioteka Cyfrowa  
[www.sbc.org.pl](http://www.sbc.org.pl)

## Spis treści

Wykaz symboli i skrótów oraz nazewnictwo przyjęte w pracy .....	7
Wstęp .....	11
1. Klasyfikacja materiałów pod względem uporządkowania krystalicznego ..	15
1.1. Materiały nanokrystaliczne .....	16
1.2. Materiały amorficzne – modele .....	18
1.3. Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów nanokrystalicznych i amorficznych .....	20
2. Wybrane metody badań materiałów amorficznych i nanokrystalicznych ..	24
2.1. Metody bezpośrednie – analiza dyfuzyjnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego .....	25
2.1.1. Analiza funkcji RDF .....	25
2.1.2. Analiza funkcji PDF .....	32
2.1.3. Analiza subtelnej struktury widma absorpcji promieniowania rentgenowskiego (EXAFS) .....	35
2.1.4. Mikroskopia elektronowa .....	37
2.1.5. Analiza Rietvelda .....	40
2.2. Metody pośrednie .....	44
2.2.1. Metody magnetyczne .....	44
2.2.1.1. Efekt wzmocnienia miękkich właściwości magnetycznych (ESMP) .....	44
2.2.1.2. Relaksacje strukturalne (RS) .....	47
2.2.2. Metody analizy termicznej (DSC) .....	48
3. Porównanie zalet i wad wybranych metod badań .....	50
4. „Metoda łączona” – teza, cel, założenia pracy .....	54
5. „Metoda łączona” w analizie budowy materiałów nieuporządkowanych ...	56
6. Metodyka badań .....	58
6.1. Pomiary dyfuzyjnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego w geometrii Bragga-Brentano (B-B) .....	58
6.2. Pomiary dyfuzyjnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego w geometrii Stałego Kąta Padania (SKP) .....	59
6.3. Analiza obrazów rozpraszania promieniowania rentgenowskiego ....	59

7. Materiał badań .....	60
7.1. Magnetyczne stopy typu Fe-B-Nb .....	60
7.2. Warstwy gradientowe Si-N .....	64
7.3. Elektrolitycznie osadzone stopy Ni-Mo .....	65
8. Wyniki badań i dyskusja .....	67
8.1. Wyniki badań stopów Fe-B-Nb .....	67
8.1.1. „Metoda łączona” w badaniach stopów wykazujących dyfuzyjny charakter rozpraszania promieniowania rentgenowskiego .....	70
8.1.2. „Metoda łączona” w badaniach stopów po krystalizacji .....	82
8.1.3. Wpływ zmian strukturalnych stopów na zmiany ich właściwości magnetycznych .....	87
8.1.4. Podsumowanie .....	91
8.2. Wyniki badań gradientowych warstw Si-N .....	92
8.2.1. „Metoda łączona” w badaniach gradientowych warstw wykazujących dyfuzyjny charakter rozpraszania promieniowania rentgenowskiego .....	95
8.2.2. Podsumowanie .....	105
8.3. Wyniki badań nanokrystalicznych stopów Ni-Mo .....	106
8.3.1. „Metoda łączona” w badaniach nanokrystalicznych stopów Ni-Mo .....	108
8.3.2. Podsumowanie .....	115
9. Omówienie wyników badań – uwagi końcowe .....	116
10. Wnioski .....	120
Literatura .....	122
Summary .....	129
Резюме .....	130

## Wstęp

Współczesna nauka o materiałach i inżynieria materiałowa coraz częściej zajmują się materiałami o nieuporządkowanej strukturze krystalicznej w obszarach materiału o różnych wielkościach. W zależności od wielkości tych obszarów rozróżnia się materiały amorficzne, nanokrystaliczne, mikro- i makrokrystaliczne. Opracowane metody badań materiałów mikrokrystalicznych i makrokrystalicznych dają szereg informacji o ich budowie poprzez porównanie ich obrazów dyfrakcyjnych z dyfraktogramami wzorcowymi. W przypadku jednak, gdy stopień uporządkowania krystalicznego leży w dolnym zakresie uporządkowania charakteryzującego materiały nanokrystaliczne lub w stanie charakteryzującym materiały amorficzne, wiele z dotychczas stosowanych metod jest zawodnych. Przy braku linii dyfrakcyjnych nie jest możliwe stwierdzenie, jaka jest wewnętrzna budowa atomowa takich materiałów i czy faktycznie jest ona pozbawiona jakiegokolwiek porządku. Stąd pojawia się potrzeba określenia, za pomocą jakich metod można badać takie materiały i czy możliwe jest wypracowanie spójnej metody i koncepcji, która pozwoliłaby na przeprowadzenie ich charakterystyki strukturalnej. Odpowiedzi na te pytania wydają się ważne zarówno z naukowego punktu widzenia, czyli poszukiwania uniwersalnego sposobu opisu budowy materiałów, jak i dla praktyki, której wiedza na te tematy jest niezbędna z uwagi na poszerzające się dzisiaj zastosowania materiałów nieuporządkowanych w przemyśle, medycynie i innych działach gospodarki. Inżynieria materiałowa i nauka o materiałach stoją więc dziś przed zadaniem znalezienia (a przynajmniej – poszukiwania) odpowiedniej metody badania materiałów o małych obszarach uporządkowania atomowego, która umożliwiłaby uzyskanie szczegółowych informacji na temat budowy tych materiałów.

Opracowanie metody badania materiałów o małych obszarach uporządkowania krystalicznego wymaga rozwiązania kilku problemów. Należą do nich między innymi: nieadekwatność klasycznych metod badania materiałów krystalicznych do badania materiałów wykazujących dyfuzyjny charakter rozpraszania promieniowania rentgenowskiego, różnorodność modeli opisu budowy tych materiałów oraz brak terminologii jednoznacznie opisującej parametry strukturalne.

Powyższe problemy szczegółowo omówiono w kolejnych rozdziałach pracy: rozdział 1. – „Klasyfikacja materiałów pod względem uporządkowania krystalicznego”, rozdziały 2. i 3. – „Wybrane metody badań materiałów amorficznych i nanokrysta-



licznych” i „Porównanie tych metod”. W tym miejscu należy jednak szczególnie zasygnalizować niektóre z poruszonych dalej zagadnień.

Po pierwsze, większość ze znanych metod badania budowy atomowej materiałów została opracowana dla określania struktury krystalicznej (np. metody rentgenowskie, dyfrakcja elektronowa) i nie zawsze mogą być one wykorzystane do badania innych materiałów. W odniesieniu do metod rentgenowskich trzeba stwierdzić, że materiały o małych obszarach uporządkowania nie mogą być badane klasycznymi metodami dyfrakcji promieni rentgenowskich lub elektronów ze względu na brak charakterystycznych refleksów dyfrakcyjnych typowych dla materiałów o dużych obszarach uporządkowania.

Po drugie, nawet jeśli zastosuje się klasyczne metody analizy rozpraszania dyfuzyjnego (np. RDF, PDF), wyniki badań nie są wystarczające. Obraz dyfrakcyjny takich materiałów – zwany obrazem dyfuzyjnego rozpraszania – charakteryzuje się oscylacyjną zmianą natężenia zmniejszającą się w funkcji kąta  $2\theta$ . Analiza tego obrazu pozwala na określenie tylko niektórych parametrów budowy materiałów, tj. tych, które związane są z istnieniem w nich uporządkowania bliskiego zasięgu – promieni sfer koordynacyjnych, liczby atomów na sferach. Okazuje się jednak, że te parametry nie wystarczają do określenia charakteru uporządkowania atomowego w tych obszarach, gdyż dają tylko sferyczny model rozkładu atomów w materiale. Taka analiza nie pozwala więc na przedstawienie pełnej charakterystyki budowy wewnętrznej tych materiałów i opisanie związku ich budowy z właściwościami.

Po trzecie, w związku z faktem, iż budowa materiałów nie musi być jednorodna w całej objętości, pojawia się problem różnorodnego podejścia do możliwości interpretacji obrazu dyfuzyjnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego. Chodzi tu o odpowiedź na pytanie, czy w analizie rozpraszania dyfuzyjnego wyłącznie zasadne jest analizowanie uporządkowania globalnego, tzn. uśrednionego po całej objętości materiału, czy też możliwe jest uwzględnienie lokalnego opisu uporządkowania w materiale. W związku z tym należy zastanowić się, czy można równocześnie (podczas jednego cyklu analizy) rozważać różne modele budowy (model wielofazowy), czy tylko jeden – uśredniony.

Po czwarte, pojawia się pytanie, czy do wszystkich rodzajów materiałów wykazujących dyfuzyjny charakter rozpraszania promieniowania rentgenowskiego można stosować jedną i tę samą procedurę badawczą i analityczną. Przykładowo, materiały gradientowe i cienkie warstwy charakteryzują się dużą niejednorodnością chemiczną i strukturalną, a przy tym – dodatkowo – mogą wykazywać zarówno dyfrakcyjny, jak i dyfuzyjny charakter rozpraszania czy to promieni rentgenowskich, czy elektronów.

Na koniec trzeba stwierdzić, iż konieczne jest rozwiązanie nie mniej ważnego problemu terminologii (nomenklatury) stosowanej do opisu budowy materiałów wykazujących dyfuzyjny charakter obrazu rozpraszania promieniowania rentgenowskiego.

W niniejszej pracy sformułowano nową propozycję metody analizy materiałów wykazujących dyfuzyjny charakter rozpraszania promieniowania rentgenowskiego,



nazwaną „metodą łączoną”. Metodę tę przetestowano na przykładzie stopów otrzymywanych różnymi metodami: Fe-B-Nb (*melt-spinning*), Ni-Mo (elektroosadzanie), a także – na przykładzie gradientowych warstw Si-N (osadzanie magnetronowe). Metoda ta polega na połączeniu znanych i dotychczas stosowanych analiz funkcji RDF i PDF z analizą Rietvelda obrazów rozpraszania promieniowania rentgenowskiego otrzymanych techniką Bragga-Brentano lub stałego kąta padania (SKP).

W „metodzie łączonej”, otrzymane z analizy funkcji RDF i PDF wartości promieni i liczb koordynacyjnych, porównane następnie z wielkościami promieni i liczb koordynacyjnych typowymi dla znanych struktur krystalicznych, decydują o wyborze hipotetycznej „komórki elementarnej”, którą następnie można zastosować w procedurze Rietvelda do udokładniania struktury.

Spośród różnych modeli opisu budowy materiałów nieuporządkowanych (wykazujących dyfuzyjny charakter rozpraszania promieniowania rentgenowskiego) wybrano mikrokystaliczny model Cargilla (zob. rozdz. 4. i nast.). Konsekwencją tego wyboru jest możliwość zastosowania odpowiedniej terminologii. Przyjęta w pracy terminologia opiera się na analogii do podstawowych parametrów i definicji stosowanych w opisie zagadnień strukturalnych materiałów krystalicznych. Stąd – aby przyjęte oznaczenia były intuicyjnie zrozumiałe – zastosowano znane z opisu materiałów krystalicznych nazwy i definicje, opatrując je cudzysłowem. W pracy używa się więc sformułowań: „liczba koordynacyjna”, „sfera koordynacyjna”, „komórka elementarna”, „stałe sieciowe”, „wielkości krystalitów” (opis definicji zob. w: „Wykaz symboli i skrótów oraz nazewnictwo przyjęte w pracy”). Przyjęto, że dla niewielkiego rozmiaru klastrów („krystalitów”) opisanych w wybranym modelu „komórki elementarnej” można wprowadzić znaczne poszerzenie linii dyfrakcyjnych poprzez zastosowanie odpowiednio dużych wartości parametrów  $U$ ,  $V$ ,  $W$  definiujących szerokość połówkową refleksów (*Full Width Half Maximum* – FWHM). Do otrzymanego w ten sposób teoretycznego obrazu dyfuzyjnego rozpraszania można zastosować metodę Rietvelda umożliwiającą jego dopasowanie do eksperymentalnie zmierzonego rozpraszania dyfuzyjnego. W toku tego dopasowania można zmieniać początkowe parametry budowy materiału, uzyskując w efekcie najlepszą zgodność teoretycznego i eksperymentalnego obrazu dyfuzyjnego rozpraszania. W końcowym etapie obliczeń można – wykorzystując wyniki analizy Rietvelda – określić charakterystyczne parametry budowy materiału, takie jak: parametry hipotetycznej „komórki elementarnej”, pozycje atomów, „wielkość krystalitów” i inne. Analiza zmian tych „wielkości” może umożliwić poszukiwanie korelacji pomiędzy „budową” materiałów amorficznych i nanokystalicznych oraz ich właściwościami.

Zaproponowana w pracy „metoda łączona” została poddana weryfikacji na przykładzie analizy nanokystalicznych elektrolitycznie osadzanych stopów Ni-Mo wykazujących obecność silnie poszerzonych refleksów dyfrakcyjnych. Dla tych stopów przeprowadzono porównanie wartości niektórych parametrów struktury otrzymanych za pomocą zaproponowanej „metody łączonej” z wynikami otrzymanymi przy zastosowaniu klasycznych metod badania materiałów krystalicznych (anali-

za Rietvelda, pomiar wielkości krystalitów zgodnie z procedurą Williamsona-Halla, precyzyjny pomiar stałych sieciowych przy zastosowaniu ekstrapolacyjnej metody Nelsona-Rileya).

Nowością pracy jest ponadto wykorzystanie funkcji PDF i „metody łączonej” do analizy obrazów dyfuzyjnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego otrzymanych techniką SKP. Analiza takich obrazów jest konieczna w przypadku materiałów gradientowych, a więc takich, w których uporządkowanie zmienia się wraz z głębokością wnikania promieniowania rentgenowskiego. Obecne wyposażenie dyfraktometrów rentgenowskich pozwala na rejestrację takiego promieniowania rentgenowskiego dla poszczególnych nieuporządkowanych warstw w materiale gradientowym. Dzięki temu można, stosując „metodę łączoną”, określić charakter zmian w budowie materiałów o dyfuzyjnym charakterze rozpraszania podobnie jak w materiałach krystalicznych. W dalszej perspektywie otwiera to również możliwości badania budowy materiałów cienkowarstwowych wykazujących dyfuzyjny charakter rozpraszania promieniowania rentgenowskiego.

## **The X-ray structure analysis of amorphous and nanocrystalline materials**

### **S u m m a r y**

In this work the new method of the amorphous and nanocrystalline materials structure analysis, called "combined method" was formulated. The method was tested on different kind of materials: Fe-B-Nb (obtained by melt-spinning), Ni-Mo (electrodeposited alloys) and Si-N gradient thin layers. The "combined method" consists in comparing the results obtained by well-known methods of analysis as PDF, RDF and Rietveld refinement. The X-ray diffraction patterns were measured using the Bragg-Brentano (B-B) technique and Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXD).

In the "combined method" the values of radii and number of coordination spheres were compared to the theoretical values calculated for typical crystalline structures. Then, the hypothetical "unit cell" of the analysed material might be chosen for the Rietveld refinement.

The analysis shows that the "combined method" might describe and analyse areas with different type of order and determine structure of the hypothetical "unit cell" by calculation such parameters like "unit cell parameters" and "crystalline size". The "combined method" confirmed the presence of the relaxed amorphous phase in the Fe-B-Nb type alloys. The changes of the structure parameters responsible for improving the magnetic properties, during the annealing process might be analysed.

The proposed "combined method" was verified on the electrodeposited Ni-Mo alloys characterised by the diffraction patterns typical for nanocrystalline state. The verification was performed by comparing the results of both methods: "combined method" and the classical methods like: the Williamson-Hall theory (for crystalline size determination) and the Nelson-Riley extrapolation method (for unit cell parameter determination).



## Рентгеновский метод исследования структуры аморфических и нанокристаллических материалов

### Резюме

В представленной работе сформулировано предложение нового метода анализа материалов, в которых рассеивание рентгеновского излучения имеет диффузионный характер. Метод названный „комбинированным”, использовано для исследования нескольких сплавов полученных разными техниками: Fe-B-Nb (*melt-spinning*), Ni-Mo (электроосаждение), а также градиентные слои Si-N (магнетронное осаждение).

Метод основан на комбинации известного и используемого часто анализа функции RDF и PDF с анализом Rietvelda. При его помощи исследовано картины рассеивания рентгеновского излучения полученные техниками „Bragga-Brentano” или техникой неизменного угла падения (SKP).

В „комбинированном методе” полученные из анализа функций RDF и PDF величины радиусов и чисел координации, сравнённые с величинами радиусов и чисел координации типичными для известных кристаллических структур, являются главными параметрами, на основе которых выбирается гипотетическая „элементарная ячейка”, которую можно в дальнейшем использовать в процедуре Rietvelda для спрецизирования структуры.

Показано, что „комбинированный метод” позволяет разделить картины полученные при разных типах упорядочения и в дальнейшем проводить отдельный их анализ при использовании значений таких параметров как: „постоянные решетки”, размеры „кристаллитов”, объёмная доля, упорядочения данного типа определённая при помощи модели хипотетической „элементарной ячейки”.

При помощи этого метода дополнительно подтверждено существование в сплавах типа Fe-B-Nb так называемой релаксированной аморфической фазы; определено также её параметры структуры и их изменения во время термической обработки, которые являются причиной улучшения мягких магнитных свайств.

Представленный в работе „комбинированный метод” верифицировано на примере анализа нанокристаллических электроосаждённых сплавов Ni-Mo в которых дифракционные рефлексы были значительно расширены. Для этих сплавов проведено сравнение величин параметров структуры, полученных при помощи представленного „комбинированного метода” и при помощи классических методов исследования кристаллических материалов (определение величины кристаллитов при помощи процедуры Williamsona-Halla, прецизионное измерение постоянных решётки при использовании метода экстраполяции Nelsona-Rileya).