

# ПРО ВИКОРИСТАННЯ МОДЕЛЬНИХ ДИФРАКЦІЙНИХ ПРОФІЛІВ ДЛЯ АНАЛІЗУ МІКРОСТРУКТУРИ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ЗА ДАНИМИ ПОРОШКОВОЇ ДИФРАКТОМЕТРІЇ

О.І. Оранська, Ю.І. Горніков, В.М.Гунько, А.В.Бричка

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
Вул. Генерала Наумова, 17, Київ, Україна, e-mail: el.oranska@gmail.com*

*Вивчення мікроструктури нанокристалічних речовин методом порошкової дифрактометрії за фізичним розширенням дифракційних ліній передбачає врахування дифракційних даних стандартних полікристалічних речовин, бажано, однієї природи із досліджуваними з розміром кристалітів, що перевищує 100 нм. У випадках відсутності таких стандартів вдаються до використання існуючої залежності ширини дифракційних піків від кута дифракції для наявного еталону або побудови теоретичних еталонних/інструментальних профілів через параметри колімації рентгенівських променів.*

*У даній роботі проведено порівняльне дослідження мікроструктури нанокристалічних оксидів титану (анатаз), олова, заліза (магнетит), синтезованих різними способами, за допомогою декількох методів аналізу порошкових дифрактограм. Для оцінки середнього розміру кристалітів досліджуваних оксидів обрано метод Шерера з графічним способом визначення ширини інструментального профілю і врахуванням впливу дублетного випромінювання. Для побудови функцій розподілу кристалітів за розміром і визначення через них середнього розміру кристалітів використано методи профільного аналізу дифракційних спектрів, такі як метод повно профільного моделювання порошкових дифрактограм (WPPM) і метод хорд. За визначеними для стандартного зразку, полікристалічного кремнію, параметрами колімації рентгенівських променів на обладнанні, що використовувалось, і функцією псевдо Войгта, яка найкраще описує профіль рентгенівської лінії, змодельовано інструментальні дифракційні профілі оксидів титану, олова, заліза. На їх основі побудовано функції розподілу кристалітів за розміром за методом WPPM і методом хорд.*

*Знайдено, що значення середнього розміру кристалітів, одержані методами Шерера, WPPM і хорд, для кожного з оксидів відрізняються в межах одного порядку величини. Так, для оксиду титану це значення знаходиться в межах 12 – 18 нм, для оксиду олова в межах 7 – 10 нм, для оксиду заліза в межах 9 – 12 нм. Аналіз функцій розподілу кристалітів за розміром і значень середнього розміру кристалітів даних оксидів показав доцільність використання різних методів вивчення мікроструктури для уточнення дійсного характеру розподілу кристалітів за розміром і встановлення його зв'язку з умовами і способом синтезу.*

**Ключові слова:** *нанокристалічні оксиди, порошкова дифрактометрія, інструментальний профіль, функція розподілу кристалітів за розміром.*

## Вступ

Створення матеріалів на основі нанокристалічних речовин потребує надійного визначення і контролю їх розмірних характеристик, від чого залежать їх хімічні і фізичні властивості. До таких матеріалів, зокрема, відносяться порошкові композити на основі

дисперсного кремнезему і нанокристалічних оксидів перехідних і рідкісноземельних металів [1 – 5]. Такі композити знаходять застосування в адсорбції, каталізі, оптоелектроніці, медицині, тощо.

Як відомо одним з основних методів визначення мікроструктури кристалічних речовин є метод порошкової дифрактометрії, перевагою якого над електронною мікроскопією є статистично значимий результат. Розрахунок середнього розміру кристалітів і функції розподілу кристалітів за розміром базується на явищі фізичного розширення дифракційних ліній через розмір областей когерентного розсіяння (ОКР), менший за 100 нм, та наявність дефектів і деформацій кристалічної ґратки [6 – 8]. В існуючих на даний час методиках обов'язково враховуються еталонні/інструментальні дифракційні профілі або інструментальна ширина дифракційних ліній та, за наявності, дублетний характер  $K_{\alpha}$  лінії рентгенівського випромінювання. Інструментальні дифракційні профілі можна одержати декількома шляхами. В одному випадку використовують експериментальні дифракційні дані для полікристалічного зразку однієї природи з досліджуванним з розміром кристалітів, більшим за 100 нм, за однакових умов колімації рентгенівських променів для досліджуваного і еталонного зразків. Якщо для розрахунків необхідна лише інструментальна ширина, її величину можна отримати із апроксимаційної залежності ширини піків еталонного зразку від кута дифракції. В цьому випадку для дослідження нанокристалічних речовин може бути використаний еталонний зразок іншої природи [9 – 11]. Другим сучасним шляхом є моделювання інструментального дифракційного профілю з використанням математичних функцій типу Гауса, Лоренца або складніших, параметри яких визначаються експериментально для еталонного зразку в однакових умовах колімації рентгенівських променів для еталонного і досліджуваного [12, 13]. Якщо використовується  $K_{\alpha 1\alpha 2}$  випромінювання, то в обох випадках повинна виконуватись процедура виділення  $K_{\alpha 1}$  складової із дифракційного профілю досліджуваного і стандартного зразків.

### Методи аналізу мікроструктури нанокристалічних речовин за даними порошкової дифрактометрії

У роботі [14] запропонована автоматизована методика розрахунку середнього розміру кристалітів,  $D_{кр}$ , за методом Шерера [9] з використанням усередненої кутової залежності ширини дифракційних ліній ряду полікристалічних стандартних зразків та графічного способу виділення  $K_{\alpha 1}$  складової з дифракційного профілю [15, 16].

Так, рівняння Шерера записується

$$D_{кр} = k\lambda / \beta \cos(\theta), \quad (1)$$

де  $\lambda$  – довжина  $K_{\alpha 1}$  хвилі рентгенівського випромінювання,  $\beta$  – фізичне розширення лінії за рахунок нанорозмірності кристалітів,  $\theta$  – кут дифракції,  $k$  – коефіцієнт, що залежить від форми кристалітів і близький за величиною до 1.

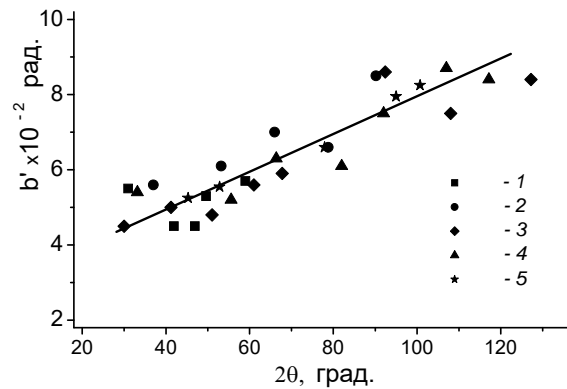
Ширина дифракційної лінії  $B$ , інструментальна ширина  $b$  і розширення  $\beta$  пов'язані співвідношенням:

$$B = b\beta / \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)F(x)dx, \quad (2)$$

де  $f(x)$  і  $F(x)$  функції, що описують інструментальний профіль від стандартного зразку і експериментальний профіль від досліджуваного зразку, відповідно. В залежності від типу функцій  $f(x)$  і  $F(x)$  величина розширення  $\beta$  приймає простий вираз.  $\beta = B - b$  у випадку функції Лоренца,  $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$  у випадку функції Гауса і  $\beta = \frac{1}{2}((B - b) + \sqrt{B^2 - b^2})$  у

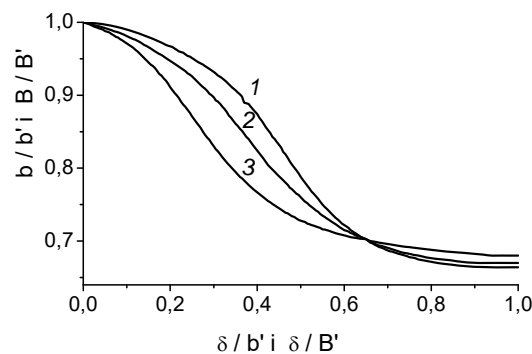
випадку змішаних функцій. Величини  $B$  і  $b$  визначаються як відношення інтегральної інтенсивності до її максимального значення для обраної дифракційної лінії досліджуваного і стандартного зразку.

У разі дублетного  $K_{\alpha 1\alpha 2}$  випромінювання замість величин  $B$  і  $b$  одержують  $B'$  і  $b'$ .  $B'$  визначається відношенням інтегральної і максимальної інтенсивності дифракційного піку, а  $b'$  знаходиться з усередненої кутової залежності ширини дифракційних ліній ряду еталонних зразків (Si, SiO<sub>2</sub>, NaCl, LiF, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в положенні тієї дифракційної лінії досліджуваного зразку, за розширенням якої визначається середній розмір кристалітів (рис. 1).



**Рис. 1.** Залежність інструментальної ширини  $b'$  від кута дифракції для ряду стандартних зразків: 1 – SiO<sub>2</sub>, 2 – NaCl, 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 – Si, 5 – LiF

Перехід від значень  $B'$  і  $b'$  до  $B$  і  $b$  здійснюється графічним способом з використанням залежностей  $b/b'$  ( $B/B'$ ) від  $\delta/b'$  ( $\delta/B'$ ), де  $\delta = (\lambda_{\alpha 1} - \lambda_{\alpha 2}) \text{tg} \theta / \lambda_{\alpha 1}$  між дублетна відстань (рис. 2).



**Рис. 2.** Графік для визначення  $B$  і  $b$  в залежності від типу функції  $f(x)$  і  $F(x)$ : функція Гауса (1), функція Лоренца (2, 3)

В сучасних методах аналізу дифракційних даних побудова інструментальних дифракційних профілів проводиться шляхом моделювання профілів математичними

функціями. В багатьох випадках використовують функцію псевдо Войгта, що є сумою вкладів функції Гауса і функції Лоренца:

$$pV(2\theta) = (1 - \eta)\sqrt{\pi \ln 2} \exp(-\ln 2 (2\theta - 2\theta_{Bragg})/\sigma)^2 + (\eta/\pi\sigma)(1/(1+((2\theta - 2\theta_{Bragg})/\sigma)^2)). \quad (3)$$

з параметрами  $\sigma$  і  $\eta$ , які відповідають половині ширини дифракційної лінії і вкладу функції Лоренца до загального профілю. Вони пов'язані з параметрами колімації  $W$ ,  $V$ ,  $U$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  залежностями від кута дифракції наступним чином [17]:

$$2\sigma = FWHM, FWHM^2 = W + V \tan(\theta) + U \tan^2(\theta), \eta = a + b\theta + c\theta^2, \quad (4)$$

де FWHM визначається як ширина лінії на половині її висоти.

Колімаційні параметри є сталими величинами за обраної колімації рентгенівських променів на обладнанні, що використовується, і мають однакові значення для  $K_{\alpha 1}$  і  $K_{\alpha 2}$  складових рентгенівського випромінювання.

В програмному пакеті РМ2К [18], в якому реалізовано метод повно профільного моделювання порошкових дифрактограм (WPPM, Whole Powder Pattern Modeling) [19, 20], виконується розрахунок параметрів  $W$ ,  $V$ ,  $U$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  за дифракційними даними стандартного зразку. Зазначені параметри можуть бути використані для побудови інструментальних профілів для будь яких кристалічних речовин.

В разі дублетного випромінювання  $K_{\alpha 1\alpha 2}$ , коли інтенсивність  $K_{\alpha 1}$  лінії вдвічі більша за інтенсивність  $K_{\alpha 2}$ , інструментальний профіль записується:

$$pV(2\theta_{K_{\alpha 1}K_{\alpha 2}}) = pV(2\theta_{K_{\alpha 1}}) + 0.5 pV(2\theta_{K_{\alpha 2}}). \quad (5)$$

Отриманий таким чином інструментальний профіль в методі WPPM використовується для побудови функцій розподілу кристалітів за розміром.

За теорією дифракції співвідношення, що пов'язує дифракційний профіль досліджуваного зразку  $h(x)$  з інструментальним профілем  $f(y)$  і профілем, що описує розширення лінії за рахунок нанорозмірності кристалітів і мікродоформації  $g(x - y)$ , в загальному вигляді записується:

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x - y)dy. \quad (6)$$

В методі WPPM рівняння вирішується за допомогою зворотного Фур'є перетворення і в кінцевому вигляді пов'язує експериментальний дифракційний профіль з функцією розподілу кристалітів за розміром. Особливістю методу є побудова функцій розподілу певних типів і форми кристалітів, як, наприклад, логнормального розподілу кристалітів  $g(D)$  сферичної форми:

$$g(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-1/2\left(\frac{\ln D - \mu}{\sigma}\right)^2\right] \quad (7)$$

Параметри  $\mu$  і  $\sigma$  цієї функції уточнюються разом з параметрами кристалічної ґратки речовини і інтенсивністю дифракції. Середній розмір кристалітів  $D_{np}$  і його середньоквадратичне відхилення  $s.d.$  в цьому випадку визначаються аналітично через параметри логнормального розподілу:

$$D_{np} = \exp^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}}, \text{ s. d.} = \sqrt{\exp^{2\mu + \sigma^2} (\exp^{\sigma^2} - 1)}. \quad (8)$$

На відміну від методу WPPM в методі хорд, описаному в роботах [21, 22], пропонується побудова функції розподілу кристалітів за розміром без припущення характеру розподілу. Із виразу (6) знаходиться профіль розширення дифракційної лінії  $g(x-y)$ . При позначенні його, як  $i(s)$ , де  $s$  - хвильовий вектор, дифракційний профіль розширення записується через інтерференційну функцію і розподіл за розміром колонок довжиною  $D$ :

$$i(s) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} D \frac{\sin^2(\pi s D)}{(\pi s D)} g(D) dD, \quad (9)$$

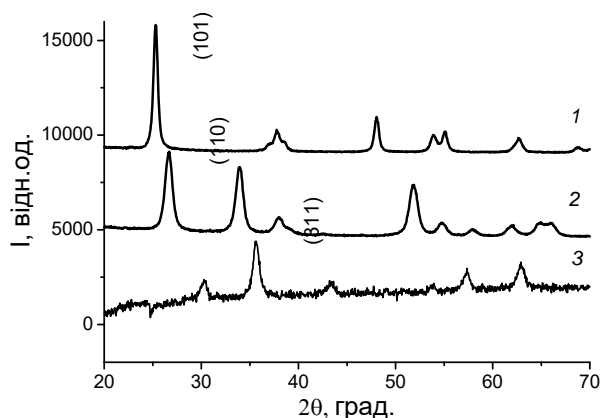
де  $g(D)$  можна розглядати як функцію розподілу кристалітів за розміром.

Для рішення рівняння (9) відносно  $g(D)$  в роботі [23] використовується метод регуляризації [24]. Середній розмір кристалітів в даному випадку визначається безпосередньо за максимальним значенням одержаної функції. До переваг даного методу відноситься можливість виявлення особливостей розподілу кристалітів або частинок за розміром.

Як видно з виразу (6) в обох методах побудови функцій розподілу кристалітів за розміром використовуються інструментальні профілі.

### Результати та обговорення

В даній роботі проведено порівняльний аналіз середнього розміру кристалітів і функцій розподілу кристалітів за розміром оксидів титану (анатаз), олова, заліза (магнетит), за умовами синтезу яких передбачається утворення їх у нанокристалічному стані. Оксид титану (анатаз) вироблено фірмою Millennium Inorganic Chemicals, оксид олова синтезовано шляхом осадження солі олова з наступним відпалом на повітрі при 600°C, оксид заліза (магнетит) одержано шляхом спів осадження солей заліза. Дифрактограми даних зразків зображені на рис.3. Видно, що дифракційні лінії розширені по різному у різних оксидів. Так, найбільша ширина піків у оксиду олова, найменша у оксиду титану

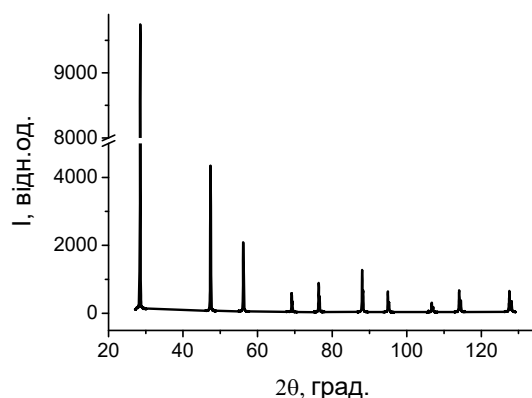


**Рис. 3.** Дифрактограми нанокристалічних оксидів: титану (1), олова (2), заліза (3)

Обчислення середнього розміру кристалітів даних оксидів проведено за формулою Шерера з використанням описаної в [14] методики по найбільш інтенсивним

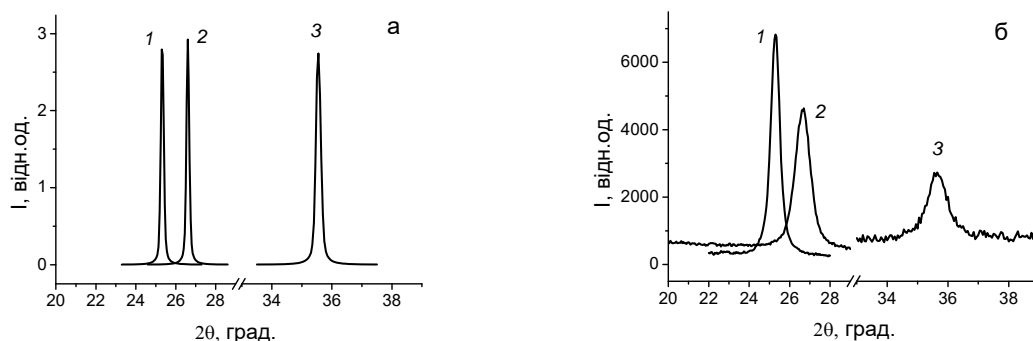
дифракційним лініям з індексами Міллера (101) анатазу, (110) оксиду олова, (311) магнетиту. Його значення складають 18, 10, 12 нм для  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , відповідно.

Для побудови функцій розподілу кристалітів за розміром досліджуваних оксидів інструментальні профілі були змодельовані на основі встановлених параметрів колімації  $W$ ,  $V$ ,  $U$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Вони були розраховані для стандартних умов зйомки на дифрактометрі типу ДРОН з фокусуванням рентгенівських променів за Бреггом-Брентано і використанням дублетного  $\text{CuK}_{\alpha 1\alpha 2}$  випромінювання. За стандартний зразок було взято полікристалічний кремній, отриманий шляхом механічного помолу монокристалу кремнію з середнім розміром кристалітів, що перевищує 100 нм. Для даного стандарту була здійснена зйомка окремих дифракційних піків в кутовому інтервалі 20-100 град з кроком 0.02 град і експозицією в точці 5 с (рис. 4).



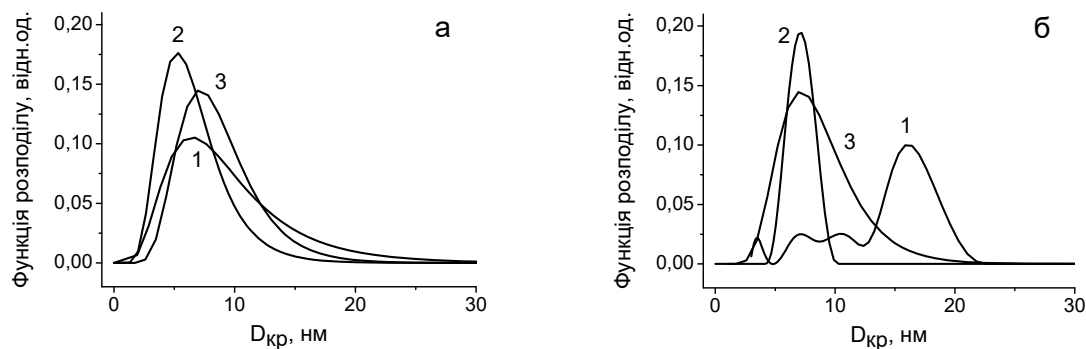
**Рис. 4.** Дифракційні профілі еталонного зразку Si за однакових умов колімації рентгенівських променів для стандартного і досліджуваного зразків

Отримані за програмою РМ2К значення  $W$ ,  $V$ ,  $U$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  були використані для визначення параметрів  $\sigma$  і  $\eta$  функції псевдо-Войгта і побудови інструментальних профілів досліджуваних оксидів. Розраховані таким чином інструментальні профілі та експериментальні дані для ліній (101) анатазу, (110) оксиду олова і (311) магнетиту зображено на рис. 5.



**Рис. 5.** Інструментальні (а) і експериментальні (б) профілі ліній (101) анатазу (1), (110) оксиду олова (2) і (311) магнетиту (3)

Функції розподілу кристалітів за розміром для досліджуваних оксидів за дифракційними даними були побудовані з використанням обох методів, описаних вище. Вони зображені на рис. 6. Одержані через функції розподілу значення середнього розміру кристалітів наведені в таблиці.



**Рис. 6.** Функції розподілу кристалітів за розміром за методом WPPM (а) і методом хорд (б) для анатазу (1), оксиду олова (2) і магнетиту (3)

**Таблиця.** Середній розмір кристалітів досліджуваних оксидів, визначений за різними методами

Зразок	За методом Шерера, нм	За методом WPPM, нм	За методом хорд, нм
TiO <sub>2</sub> анатаз	18	12	16
SnO <sub>2</sub>	10	7	8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> магнетит	12	9	10

Видно, що середній розмір кристалітів, отриманий за рівнянням Шерера, має значення, більші за ті, що знайдені із функцій розподілу кристалітів за розміром, для всіх досліджуваних оксидів. Але для кожного оксиду вони мають однаковий порядок величини. Найменший розмір кристалітів має оксид олова, 7 – 10 нм, найбільший оксид титану (анатаз), 9 – 18 нм, проміжний оксид заліза, 9 – 12 нм. Таким же чином змінюється і середньоквадратичне відхилення *s. d.* (рівняння 8) для логнормального розподілу (метод WPPM). Тобто, найменше значення *s. d.* спостерігається у оксиду олова, найбільше у оксиду титану, середнє у оксиду заліза. Аналіз функцій розподілу, отриманих за методом хорд, вказує на відмінність у формі розподілу кристалітів за розміром для різних оксидів. Видно, що тільки розподіл кристалітів оксиду заліза наближається до логнормального. Розподіл кристалітів за розміром у оксидів олова і титану близький до нормального, що описується функцією Гауса. Додаткові максимуми при значеннях  $D_{кр}$  7 і 11 нм для оксиду титану пов'язані з особливостями алгоритму розрахунку. Таким чином порівняння функцій розподілу, побудованих за двома методами, може привести до уточнення дійсного характеру розподілу кристалітів за розміром.

## Висновки

На основі аналізу мікроструктури нанокристалічних оксидів титану (анатаз), олова, заліза (магнетит), синтезованих за різними методиками, було показано, як шляхом моделювання дифракційних профілів з використанням функції псевдо-Войгта і параметрів колімації рентгенівських променів на обладнанні, що використовується, побудувати

інструментальні дифракційні профілі для нанокристалічних речовин у разі відсутності стандартних зразків однієї природи з досліджуваними речовинами.

Показано, що середній розмір кристалітів, визначений за різними методами - Шерера, через функції розподілу за розміром WPPM і хорд, для досліджуваних оксидів титану, олова і заліза відрізняються лише в межах одного порядку величини.

Показано, що при використанні декількох методів побудови функцій розподілу кристалітів за розміром можна уточнювати дійсний тип розподілу. Дані функції можуть бути використані також для встановлення зв'язку між умовами синтезу і властивостями нанокристалічних речовин з характером розподілу кристалітів за розміром.

## Література

1. *Bogatyrov V., Borysenko M., Gaeva M. et.al.* Synthesis of nanocomposites  $M_xO_y/SiO_2$ : chemical modification of silica with acetylacetonates of iron and cerium // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т.5, Вип.2. – С. 425-433.
2. *Богатырев В.М., Борисенко Л.И., Оранская Е.И., Галабурда М.В.* Наноккомпозиты  $M_xO_y/SiO_2$  на основе пирогенного кремнезема и ацетатов Ni, Mn, Cu, Zn, Mg // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2009. – Вип. 15. – С. 294-302.
3. *Bogatyrev V.M., Gun'ko V.M., Galaburda M.V. et. al.* Synthesis and characterization of  $Fe_2O_3/SiO_2$  nanocomposites // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – V.338. – P. 376-388.
4. *Sulim I.Y., Borysenko M.V., Korduban O.M., Gun'ko V.M.* Influence of silica morphology on characteristics of grafted nanozirconia // Appl. Surf. Sci. – 2009. – V. 255. – P. 7818-7824.
5. *Борисенко Н.В., Фролова Е.К., Борисенко Л.И. и др.* Золь-гель синтез и оптические свойства кварцевых стекол, легированных переходными металлами // Поверхность. – 2013. – Вып. 5(20). – С. 174–181.
6. *Warren B. E.* X-ray Diffraction. – Reading: Addison-Wesley Publishing Co., 1969. – 381 p.
7. *Klug H. P., Alexander L. E.* X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. 2nd ed. – NY: Wiley, 1974. – 992p.
8. *Langford J. I., Lou'er D.* Powder diffraction // Rep. Prog. Phys. – 1996. – V. 59. – P. 131–234.
9. *Scherrer P.* Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // Nachr. Ges. Wiss. Gottingen. – 1918. – V. 26. – P. 98–100.
10. *Williamson G. K., Hall W. H.* X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram // Acta Metall. – 1953. – V. 1. – P. 22–31.
11. *Warren B. E., Averbach B. L.* The separation cold-work distortion and particle size broadening in x-ray patterns // J. Appl. Phys. – 1952. – V. 23. – P. 497–512.
12. *Young R.A. (Eds.)* The Rietveld Method. – Oxford: Oxford University Press, 1993. – 298p.
13. *Mittemeijer E.J., Scardi P. (Eds.)* Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. – 554p.
14. *Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В.* Автоматизированная методика определения средних раз-меров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Заводск.лаборат. – 1994. – Т. 60, № 1. – С. 28.
15. *Тейлор А.* Рентгеновская металлография. – Москва: Металлургия, 1965. – 664с.
16. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электроннооптический анализ. – Москва: Металлургия, 1970. – 368с.
17. *Caglioti G., Paoletti A., Ricci F. P.* Choice of collimators for crystal spectrometer for neutron diffraction // Nucl. Instrum. – 1958. – V.3. – P.223-234.

18. *Leoni M., Confente T., Scardi P.* PM2K: a flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling // *Z. Kristallogr. Suppl.* – 2006. – V. 23. – P. 249-254.
19. *Scardi P., Leoni M., Dong Y.H.* “Whole diffraction pattern-fitting of polycrystalline *fcc* materials based on microstructure // *Eur. Phys. J. B.* – 2000. – V. 18. – P.23-30.
20. *Scardi P., Leoni M.* Whole powder pattern modeling // *Acta Crystall. A.* – 2002. – V. 58. – P. 190-200.
21. *Popović S., Skoko Z.* X-ray diffraction broadening analysis // *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* – 2015. – V. 34. – P. 39-49.
22. *De Avillez R.R., Abrantes F.G., Letichevsky S.* On the intrinsic limits of the convolution method to obtain the crystallite size distribution from nanopowders diffraction // *Mater. Res.* – 2018. –V. 21. e20170980.
23. *Gun’ko V.M., Oranska O.I., Paientko V.V., Sulym I.Ya.* Particulate morphology of nanostructured materials // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2020. – Т. 11, № 3. – С. 368-378.
24. *Provencher S.W.* A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations // *Comp. Phys. Comm.* – 1982. – V. 27. – P. 213-227.

## References

1. Bogatyrov V., Borysenko M., Gaeva M., Oranska O., Cherniavska T., Poddenezhny E. Synthesis of nanocomposites  $M_xO_y/SiO_2$ : chemical modification of silica with acetylacetonates of iron and cerium. *Nanosyst. Nanomater. Nanotech.* 2007. **5**(2): 425.
2. Bogatyrov V., Borysenko L., Oranska O., Galaburda M. Nanocomposites  $M_xO_y/SiO_2$  based on fumed silica and Ni, Mn, Cu, Zn, Mg acetates. *Him.Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2009. **15**: 294. [In Russian].
3. Bogatyrev V.M., Gun’ko V.M., Galaburda M.V., Borysenko M.V., Pokrovsky V.A., Oranska O.I., Sergeev V.S., Polshin E.V., Korduban O.M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J. Synthesis and characterization of  $Fe_2O_3/SiO_2$  nanocomposites. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. **338**: 376.
4. Sulim I.Y., Borysenko M.V., Korduban O.M., Gun’ko V.M. Influence of silica morphology on characteristics of grafted nanozirconia. *Appl. Surf. Sci.* 2009. **255**: 7818.
5. Borysenko M.V., Frolova E.K., Borysenko L.I., Sulim I.Y., Galaburda M.V., Bogatyrev V.M. Sol-gel synthesis and optical properties of quartz glasses alloyed by transition metals. *Poverhnost.* 2013. **5**: 174. [In Russian].
6. Warren B. E. *X-ray Diffraction.* (Reading: Addison-Wesley Publishing Co., 1969).
7. Klug H. P., Alexander L. E. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials.* 2nd ed. (NY: Wiley, 1974).
8. Langford J. I., Louer D. Powder diffraction. *Rep. Prog. Phys.* 1996. **59**: 131.
9. Scherrer P. Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen.* 1918. **26**: 98.
10. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.* 1953. **1**: 22.
11. Warren B. E., Averbach B. L. The separation cold-work distortion and particle size broadening in x-ray patterns. *J. Appl. Phys.* 1952. **23**: 497.
12. Young R.A. ( Eds.). *The Rietveld Method.* (Oxford: Oxford University Press, 1993).
13. Mittemeijer E.J., Scardi P. (Eds.). *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials.* – (Berlin,Heidelberg: Springer-Verlag, 2004).
14. Oranska O.I., Gornikov Yu.I., Fesenko T.V. Automated method for determining the average crystallite sizes of polycrystalline solids. *Zavodsk. Laborat.* 1994. **60**: 28.[In Russian].

15. Teilor A. *X-ray metallography*. (Moscow: Metallurgy, 1965). [In Russian].
16. Gorelik S.S., Rastorguev L.N., Skakov Yu.A. *X-ray diffraction and electron microscopy analysis*. (Moscow: Metallurgy, 1970). [In Russian].
17. Caglioti G., Paoletti A., Ricci F. P. Choice of collimators for crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nucl. Instrum.* 1958. **3**: 223.
18. Leoni M., Confente T., Scardi P. PM2K: a flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling. *Z. Kristallogr. Suppl.* 2006. **23**: 249.
19. Scardi P., Leoni M., Dong Y.H. Whole diffraction pattern-fitting of polycrystalline *fcc* materials based on microstructure. *Eur. Phys. J. B.* 2000. **18**: 23.
20. Scardi P., Leoni M. Whole powder pattern modeling. *Acta Crystall. A.* 2002. **58**: 190.
21. Popović S., Skoko Z. X-ray diffraction broadening analysis. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 2015. **34**: 39.
22. De Avillez R.R., Abrantes F.G., Letichevsky S. On the intrinsic limits of the convolution method to obtain the crystallite size distribution from nanopowders diffraction. *Mater. Res.* 2018. **21**: e20170980.
23. Gun'ko V.M., Oranska O.I., Paientko V.V., Sulym I.Ya. Particulate morphology of nanostructured materials. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2020. **11**(3): 368.
24. Provencher S.W. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Comp. Phys. Comm.* 1982. **27**: 213.

## **ON THE USE OF MODEL DIFFRACTION PROFILES IN THE MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF NANOCRYSTALLINE METAL OXIDES BASED ON POWDER X-RAY DIFFRACTION DATA**

**O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, V.M. Gun'ko, A.V. Brichka**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National academy of science of Ukraine,  
17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, e-mail: [el.oranska@gmail.com](mailto:el.oranska@gmail.com)*

*The study of the microstructure of nanocrystalline substances by the method of powder diffractometry based on the physical broadening of diffraction lines involves the use of diffraction data of standard polycrystalline samples, preferably, one nature with the test samples with the size of crystallites exceeding 100 nm. In the absence of such standards, researchers resort to the existing dependence of the width of diffraction peaks on the angle of diffraction for the standard sample or the construction of theoretical instrumental profiles due to the collimation parameters of x-rays used.*

*In this paper a comparative study of the microstructure of nanocrystalline titanium oxide (anatase), tin oxide iron oxide (magnetite), synthesized in various ways, using several methods of analysis of powder diffractograms, was carried out. To evaluate the average crystallite sizes of the studied oxides, the Scherrer equation with a graphical method of determining the width of instrumental profile and the influence of doublet radiation was chosen. Methods of profile analysis of diffraction spectra, such as a method of whole profile modeling of powder diffractograms (WPPM) and the chord method, were used to construct crystallite size distribution functions and determine the average size of crystallites of the oxides. Modeling of instrumental diffraction profiles of titanium, tin and iron oxides was performed using X-rays collimation parameters determined using a polycrystalline silicon as standard and pseudo-Voigt function, which best describes the form of diffraction peak. The crystallite size distribution*

*functions were constructed by means of WPPM and chords methods based on the instrumental profiles.*

*It has been found that the values of average size of the crystallites, obtained by the methods of Sherer, WPPM and chords, differ within the one order of magnitude for each oxide. Thus, for titanium oxide this value is within 12-18 nm, for tin oxide within 7-10 nm, the iron oxide of iron within 9-12 nm. Analysis of size crystallite distribution functions and average sizes of the crystallites of the studied oxides showed the advisability of using different methods of studying microstructure to clarify the true type of the size crystallites distribution and establish its connection with the conditions and the synthesis method.*

**Keywords:** *nanocrystalline oxides, powder diffractometry, instrumental profile, crystal size distribution function.*