

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН



SATBAYEV
UNIVERSITY

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова
Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

Радикқызы Амина

Исследование структурных параметров углеродных наноматериалов
методом рентгеновской спектроскопии

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Специальность 6В07109 – Инженерная физика и материаловедение

Алматы 2023

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

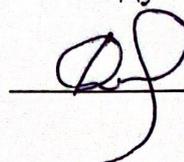
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»



ДОПУЩЕНА К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой «МНиИФ»
PhD


К.К. Кудайбергенов
«26» мая 2023 г.

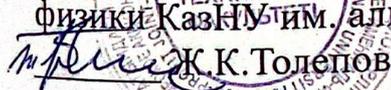
ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: «Исследование структурных параметров углеродных наноматериалов методом рентгеновской спектроскопии»

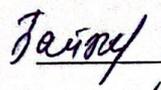
по специальности 6В07109 – «Инженерная физика и материаловедение»

Выполнила

Радикқызы Амина

Рецензент
PhD, старший преподаватель кафедры
физики твердого тела и нелинейной
физики КазНУ им. аль-Фараби

Ж.К. Толепов
«30» мая 2023 г.

Научный руководитель
К.ф-м.н., ассоциированный
профессор


Б.А. Байтимбетова
«25» мая 2023 г.

Алматы 2023

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И. Сатпаева

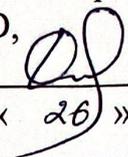
Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

Специальность 6В07109 – Инженерная физика и материаловедение

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
Материаловедение, нанотехнологии
и инженерная физика
PhD,


Кудайбергенов К.К.

« 26 » мая 2023 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающемуся: Радиккызы Амине

Тема: Исследование структурных параметров углеродных наноматериалов методом рентгеновской микроскопии

Утверждена приказом Ректора Университета № 408-П/Ө от « 23 » ноября 2022 г.

Срок сдачи законченной работы «31» мая 2023 г.

Исходные данные к дипломной работе: Работа посвящена исследованию структурных параметров углеродных наноматериалов методом рентгеновской микроскопии

Краткое содержание дипломной работы:

а) Основные методики исследования углеродных наноматериалов

б) Виды и применение наноматериалов

в) Исследование структурных характеристик углеродных наноматериалов

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

Рекомендуемая основная литература:

1 Paramita K., Shrabani D., Kartick C., Rashmi M., Prashant K. Functionalization of Carbon Nanostructures.

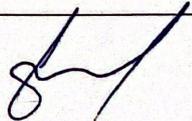
2 Воробьева А. И. Аппаратура и методы исследования углеродных нанотрубок

ГРАФИК
подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Литературный обзор	15.01.2023	нет
Экспериментальная часть	18.03.2023	нет
Результаты исследования и их обсуждение	14.04.2023	нет

Подписи

консультантов и нормоконтролёра на законченную дипломную работу с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименование разделов	Консультанты Ф.И.О. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролёр	к.ф-м.н., Бейсебаева А. С.	26.05.2023	

Научный руководитель

Байт

Байтимбетова Б.А.

Задание принял к исполнению обучающийся

Амила

Радикқызы А.

Дата

«26» мая 2023г.

АНДАТПА

Бұл дипломдық жұмыс графит ұнтақтарының құрылымдық параметрлерін рентгендік спектроскопия арқылы зерттеуге арналған. Бұл жұмыста графит ұнтақтарының құрылымдық параметрлері туралы ақпарат алу мақсатында тәжірибелер жүргізілді. Рентгендік спектроскопияның көмегімен көміртекті нанотүтіктердің құрылымдық параметрлерін есептеуге және табуға мүмкіндік беретін мәліметтер алынды.

Жұмыста көміртегі негізіндегі нанокұрылымдарды зерттеудің қолданыстағы әдістерінің теориялық сипаттамасы берілген. Тәжірибе нәтижелері зерттеудің процестері мен параметрлері, сондай-ақ ұнтақтардың құрылымдық сипаттамалары туралы терең түсінік алуға мүмкіндік берді. Дипломдық жұмыс аясында алынған мәліметтерді материалтану, электроника, энергетика сияқты ғылым мен техниканың әртүрлі салаларында қолдануға болады.

Түйін сөздер: көміртекті графит ұнтақтары, зерттеулер, көміртекті наноматериалдар, құрылымдық параметрлер.

Жұмыста 36 бет, 3 кесте, 34 сурет, 22 әдебиеттер тізімі қолданылды.

Жұмыстың мақсаты: құрылымдық сипаттамаларды зерттеу, ықтимал спектроскопия арқылы көміртекті наноматериалдардың кристалдық фазаларын сызықтық бағалау және идентификациялау.

АННОТАЦИЯ

Данная дипломная работа посвящена исследованию структурных параметров графитовых порошков методом рентгеновской спектроскопии. В работе были проведены эксперименты с целью достижения получения сведений о структурных параметрах графитовых порошков. С помощью рентгеновской спектроскопии были получены данные которые позволяют осуществить расчет и нахождение структурных параметров углеродных нанотрубок.

В работе представлены теоритические описания существующих методов исследования наноструктур на основе углерода. Результаты эксперимента позволили получить глубокое понимание процессов и параметров исследования, а также, структурных характеристик порошков. Полученные данные в рамках дипломной работы могут быть применены в различных областях науки и технологии, как материаловедение, электроника, энергетика.

Ключевые слова: углеродные графитовые порошки, исследование, углеродные наноматериалы, структурные параметры.

Работа содержит 36 с, 3 таблицы, 34 рисунков, 22 источников.

Цель работы изучение структурных характеристик, интенсивности линий и идентификация кристаллических фаз углеродных наноматериалов методом рентгеновской спектроскопии.

ANNOTATION

This thesis is devoted to the study of the structural parameters of graphite powders by X-ray spectroscopy. Experiments were carried out in this work in order to obtain information about the structural parameters of graphite powders. With the help of X-ray spectroscopy, data were obtained that make it possible to calculate and find the structural parameters of carbon nanopowders.

The paper presents theoretical descriptions of existing methods for studying nanostructures based on carbon. The results of the experiment made it possible to obtain a deep understanding of the processes and parameters of the study, as well as the structural characteristics of the powders. The data obtained within the framework of the thesis can be applied in various fields of science and technology, such as materials science, electronics, energy.

Key words: carbon graphite powders, research, carbon nanomaterials, structural parameters.

The work contains 36 pages, 3 tables, 34 figures, 22 sources.

Purpose of the work: study of structural characteristics, line evaluation and identification of crystalline phases of carbon nanomaterials by probable spectroscopy.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1 Литературный обзор	10
1.1 Современное состояние исследования структурных параметров наноматериалов	10
1.2 Виды наноматериалов	19
1.3 Применение наноматериалов	23
1.4 Изучение структурных и фазовых составов наноматериалов методом рентгеновской спектроскопии	25
2 Экспериментальная часть	28
2.1 Теория рентгеновской спектроскопии	28
2.2 Принцип работы рентгеновской спектроскопии	32
2.3 Снятие образцов рентгеновской спектроскопии	35
3 Результаты и обсуждение	39
3.1 Исследование морфологии методом сканирующей растровой микроскопии	39
3.2 Исследование структурных характеристик методом рентгеновской спектроскопии	40
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	47
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ	48
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	49

ВВЕДЕНИЕ

С появлением нанонауки и нанотехнологий в конце 1980-х годов интерес к ним перерос в одно из важнейших русел исследований в 21 веке. Дальнейшая модификация наноматериалов дает возможности управления их структурой при меньших масштабах. Благодаря таким данным появляется огромный потенциал для создания ряда новых наноматериалов с особыми свойствами. В настоящее время состояние эффективных наноматериалов определяется не только развитием новых методов синтеза и правильного тестирования физико-химических свойств, но и уровнем изучения структуры, поскольку структура является важной характеристикой, которая определяет свойства наноматериалов. Ключевым вопросом в данной сфере является – определение состава и структурные особенности составляющих фаз. Ученые тесно связывают нанотехнологии и наноматериалы с будущим. Широкое внедрение новых технологий, в просышленность достигается высоким уровнем разработки и синтеза, что возможно только с развитием методов исследования.

Актуальность. Развитием существующих методов и новыми способами исследования занимаются во многих лабораториях мира. На данный момент актуальными являются практические работы по их характеристике. Изучение наноматериалов и синтез новых материалов являются активной зоной научных исследований, которая так же затрагивает проблемы с аппаратным обеспечением, управлением и отображением полученной информации. Это вносит огромное значение в развитие в области измерительных приборов для изучения и исследования нанообъектов.

Целью данной дипломной работы является расширенное изучение углеродных структур методом рентгеноструктурного анализа.

1 Литературный обзор

1.1 Современное состояние исследования структурных параметров наноматериалов

Углерод является элементом, способным образовывать широкий спектр структур, часто с разными свойствами. Классическими примерами таких структур являются «твердый» алмаз и «мягкий графит». Список таких примеров вырос за последние десятилетия. Появились такие новые материалы как углеродные нанотрубки (УНТ), фуллерены, графен и вызвали большой резонанс в сфере науки и промышленности, поскольку они имеют выдающиеся свойства и множество сфер применения.

Естественные углеродные наноматериалы редко и мало встречаются в природе, большинство них синтезировано искусственно. Наличие углеродистых наноматериалов не зависит от природных запасов, в теории синтез может производиться в неограниченном количестве. Углерод – уникальный элемент, способный полимеризоваться на атомарном уровне, образуя продолжительные цепи. На внешнем электронном слое углерода четыре валентных электрона, они могут быть соединены одинарными, двойными или тройными ковалентными связями, так же с другими элементами. Данное свойство поясняется особенностью электронного строения.

Углеродные наноматериалы – это нульмерные углеродные аллотропы, которые получили большой резонанс по причине широкого спектра применения: материаловедение, энергетика, фотоэлектроника, биомедицина, биосенсор и т. д. Аллотропы углерода имеют кристаллическую фазу со связями, состоящими из sp^2 или sp^3 углерода.

В настоящее время существуют важные аспекты в сфере углеродных наноматериалов:

1. Синтез и потенциальное применение. Производство новых, эффективных продуктов и технологий;
2. Изучение структур наноматериалов и их усовершенствование.

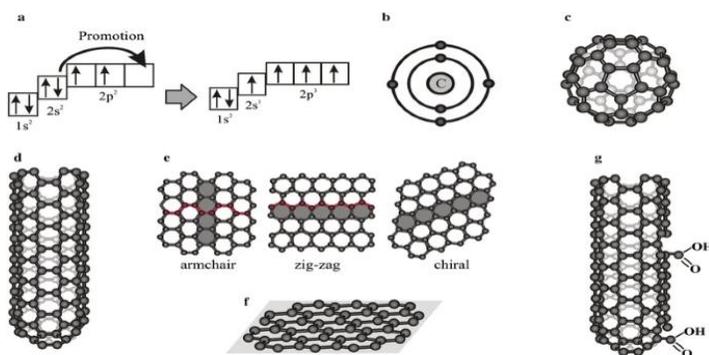


Рисунок 1 – Структура атома углерода и наночастиц на его основе [5]

Электронная конфигурация атома углерода до и после выдвижения одного s -электрона; б схематическое изображение структуры атома углерода с двумя электронными орбитами вокруг ядра и шестью электронами, распределенными по ним; с структура фуллерена C_{60} ; г структура одностенной нанотрубки; различные типы одностенных нанотрубок: кресло, зигзаг и хиральные; ф структура листа графена; г структура окисленной однослойной нанотрубки

По этим причинам углерод может существовать в разных молекулярных формах, имеющих различное строение и свойства. Такие формы называют «аллотропами» или аллотропными модификациями. Виды наноматериалов на основе углерода классифицируют исходя из его геометрической формы [1]. Углеродные наноструктуры могут иметь следующие формы: трубчатую, роговидную, сферическую или эллипсоидальную. Наноструктуры имеющие трубчатую форму называют нанотрубками, роговые частицы представляют собой нанорога, а сферы и эллипсоиды классифицируются как фуллерены.

Для получения структурных характеристик углеродных наноматериалов использовались различные методы с нанометровым пространственным разрешением: (растровая) сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), рентгеновская микроскопия и т. д. Сканирующие зондовые микроскопы дают трехмерное изображение, атомарный снимок поверхности, относятся к бесконтактным методам. Полученные снимки дают информацию о характере укладки углеродных слоев. Все перечисленные методы различны по чувствительности, принципу работы, рабочим диапазонам (разрешением).

Изучение структурных параметров углеродных наноматериалов является необходимым вопросом в области нанотехнологий и материаловедения. Для этого используются разные способы анализа, включая:

Сканирующую электронную микроскопию (SEM) - метод, который позволяет извлечь отображения плоскости материала с высокой разрешающей способностью. Участки шириной приблизительно от 1 см до 5 микрон возможно визуализировать в режиме сканирования с использованием обыкновенных методов СЭМ (увеличение от 20 до примерно 30 000 раз, пространственное разрешение от 50 до 100 нанометров). СЭМ также может выполнять разбор выбранных точек на образце; данный подход особенно нужен при качественном или полуколичественном нахождении химического состава, кристаллическая структура и ориентация кристаллов. С помощью SEM возможно изучать форму и размеры наноматериалов, вдобавок расценивать характер их поверхности. Сканирующий электронный микроскоп состоит из следующих конструкций: электронно-оптическая колонна (для фокусировки пучка и сканирования), блок электроники и управляющего компьютера (иногда колонна и блок электроники объединены), система откачки (для вакуума) (рисунок1).



Рисунок 2 – Внешний вид сканирующего электронного микроскопа [10]

Современные сканирующие электронные микроскопы (СЭМ) формируют изображения образцов в цифровом формате без использования окуляров. Компоненты СЭМ-колонны включают электронную пушку, которая генерирует пучок электронов, и набор электромагнитных катушек, которые фокусируют и ускоряют этот пучок. Также присутствует камера для образцов. Катод внутри пушки испускает электроны, которые проходят через систему электронной оптики и направляются к образцу. При сканировании пучком поверхности образца происходит эмиссия вторичных электронов, которые затем регистрируются детектором. Система сбора информации получает данные о координатах пучка на

образце и сигнале с детектора. При формировании изображения пучок электронов сканирует поверхность образца, построение изображения происходит пиксель за пикселем. Чем меньше диаметр электронного пучка, тем больше разрешение. Обычно диаметр пучка меньше 10 нанометров. Он определяется исходя от конструкции СЭМ и его настроек. Основа источника электронов явление эмиссии (испускания) электронов металлами в вакууме при высокой температуре или в мощном электрическом поле. Явление испускания электронов при нагреве носит наименование термоэлектронной эмиссии. Явление испускания электронов в сильном электрическом поле носит название автоэлектронной (полевой). Применяются как термоэмиссионные, так и автоэмиссионные источники (катоды).



Рисунок 3 – Схема СЭМ [11]

Элементы электронной оптики служат для изменения траектории электронов под действием электрического или магнитного поля. Линзы для электронов представляют собой системы из электродов, к ним приложено напряжение, катушки по которым течет ток. Меняя данные величины, можно изменить фокусное расстояние (оптическую силу) линзы. В СЭМ используется данный эффект.

Трансмиссионную (просвечивающую) электронную микроскопию (ТЭМ) - метод, что позволяет изучать структуру материала на уровне единичных атомов. С помощью ТЭМ можно узнать размеры и форму углеродных нанотрубок и графена, а также их кристаллическую структуру. Выделяется среди иных видов электронных микроскопов тем, что электронный пучок с энергией 50-200 кэВ просвечивает образец, разнородное поглощение электронов различными участками образца выдает двумерную картину распределения плотности прошедшего электронного потока. Если электронный луч проходит сквозь образец,

случается упругое (без утрат энергии) и неупругое (с потерями энергии) рассеивание электронов. Порция неупруго рассеянных электронов возрастает с ростом толщины образца. В режиме синхронной (одновременной) регистрации ПЭМ вклад неупруго рассеянных электронов отрицательно воздействует на качество изображения, так как возникают хроматические аберрации линз, используемых для увеличения предмета и формирования изображений. Сканирующая просвечивающая микроскопия (СПЭМ) меньше чувствительна к таким хроматическим аберрациям, поскольку для формирования и увеличения изображений подобные линзы не требуются. Это преимущество СПЭМ необходимо для визуализации толстых (>200 нм) образцов, зачастую встречающихся при анализе отказов. Метод ПЭМ применяют не только для получения сведений о структуре и химического анализа, но и для решения других задач. Одной из таких задач является определение температур плавления нанообъектов, когда электронный луч применяется для нагрева нанокристаллов, а точка плавления определяется по исчезновению электронной дифракционной картины. Так же можно определить механические и электрические параметры наноматериалов. Единственным минусом является трудоемкая подготовка образцов. В качестве фиксирующей плоскости используют флуоресцентные экраны, покрытые пленкой люминофора, фотопленку либо фотопластинку, либо приборы с зарядовой связью. Например, на слое люминофора образуется светящееся зримое изображение. Так как поток электронов сильно поглощается веществом, исследуемые образцы обязаны обладать очень маленькой толщиной, так называемые ультратонкие образцы. Ультратонким считается образец толщиной меньше 0,1 мкм. Для анализа толстых (1-3 мкм) срезов др. материалов применяют высоко- и сверхвысоковольтные ТЭМ с ускоряющими напряжениями соотв. 200-300 и 1000-3000 кВ. Это дает снизить энергетические потери электронов при просвечивании образцов и извлечь отчетливые изображения, свободные от хроматической аберрации. Устройство ПЭМ не имеет отличий с СЭМ, кроме наличия флуоресцентного экрана, на котором отображается увеличенное электронное изображение (постепенно вытесняется из употребления детекторами цифрового изображения).

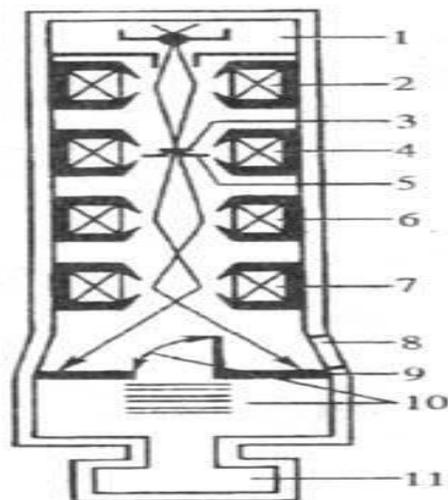


Рисунок 4 – Устройство трансмиссионного электронного микроскопа

1 - электронная пушка; 2 - конденсор; 3 - образец; 4, 5- объектив и его диафрагма; 6, 7- промежуточная и проекционная линзы; 8 -смотровое окно; 9 - люминесцентный экран; 10 - фотокамера с затвором; 11 - вакуумная система [13]

В отличие от СЭМ имеет лучшее разрешение (1-2 А), применяют не только для получения сведений о структуре и химического анализа, но и для решения других задач. Одной из таких задач является определение температур плавления нанообъектов, когда электронный луч применяется для нагрева нанокристаллов, а точка плавления определяется по исчезновению электронной дифракционной картины. Так же можно определить механические и электрические параметры наноматериалов. Единственным минусом является трудоемкая подготовка образцов. Технологией визуализации в просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) являются: дифракционный контраст, фазовый контраст и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ). В ПЭМ дифракционный контраст метод, который чувствителен к кристаллографическим изменениям и толщины исследуемого образца. Дифракционный контраст в изображении определяется исходя от кристаллографической ориентации относительно пучка. Эта характеристика используется для выявления дефектов в образце и границ различных компонентов. Метод фазового контраста дает сведения о межфазных слоях, величине толщины.

Растровая сканирующая микроскопия. Применяется для получения отображения плоскости объекта с высоким (до 0,4 нанометра) пространственным разрешением, вдобавок информации о составе, строении и некоторых прочих

свойствах приповерхностных слоёв. Суть метода является взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом. Принцип работы РЭМ схож с другими методами. Интенсивность электрического сигнала зависит от природы исследуемого образца и от топографии в области взаимодействия. В растровых электронных микроскопах (РЭМ; 2) электронный луч, сжатый магнитными линзами в тонкий (1-10 нм) зонд, сканирует поверхность образца, создавая на ней растр из нескольких тысяч параллельных линий. Возникающее при электронной бомбардировке поверхности вторичные излучения (вторичная эмиссия электронов, оже-электронная эмиссия и др.) фиксируются разными детекторами и преобразуются в видеосигналы, модулирующие электронный луч в ЭЛТ. Развертки лучей в колонне РЭМ и в ЭЛТ синхронны, поэтому на экране ЭЛТ появляется изображение, представляющее собой картину распределения интенсивности одного из вторичных излучений по сканируемой площади объекта.

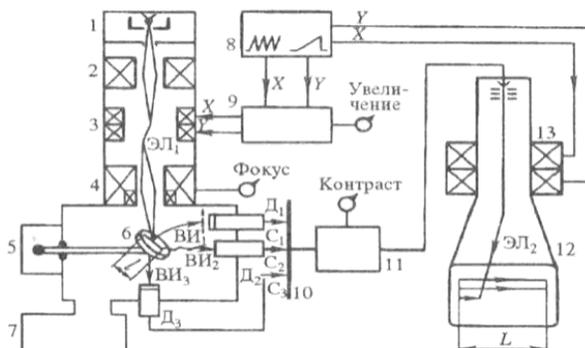


Рисунок 5 – Схема устройства РЭМ

1 - электронная пушка; 2 - конденсор; 3 - отклоняющая система; 4 - конечная линза с корректором астигматизма; 5 - объектный столик; 6 - образец; 7 - вакуумная система; 8 - генератор разверток; 9 - блок управления увеличением; 10 - селектор сигналов (для выбора регистрируемого вторичного излучения); 11 - видеоусилитель; 12,13 - ЭЛТ и ее отклоняющая система; ВИ1-ВИ3 - потоки вторичных излучений; С1 - С3 - электрич. сигналы; Д1-Д3 - детекторы; ЭЛ1, ЭЛ2 - электронные лучи; X, Y - направления сканирования (строчная и кадровая развертки) [13]

К образцу имеется ряд требований. Образец должен быть электропроводящий, для исключения помех за счет накопления заряда при исследовании.

Сканирующая туннельная микроскопия. Это способ исследования поверхности с нанометровым разрешением, в основе которого лежит фиксирование эффектов взаимодействия с поверхностью исследуемого образца.

Разновидностями являются сканирующая туннельная микроскопия и сканирующая атомно-силовая микроскопия. Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) достаточно прост. Тонкое металлическое острие, установленное на электромеханическом приводе (X, Y, Z-позиционере), служит зондом для исследования участков плоскости образца. Острие (зонд) подводится к поверхности на расстояние 10 \AA , между острием и образцом небольшого (от 0,01 до 10 В) напряжения смещения через вакуумный промежуток начинает протекать туннельный ток порядка $10\text{--}9 \text{ А}$. Электронные состояния (орбитали) локализованы на каждом атомном участке, при сканировании поверхности образца в направлении X и/или Y с одновременным измерением выходного сигнала в цепи Z можно получить картину поверхностной структуры на атомном уровне. Эта структура может быть отображена в двух режимах: измеряя туннельный ток и поддерживая расстояние от острия до поверхности образца или измеряя изменения в положении острия (то есть расстояние до поверхности образца) при постоянном туннельном токе (второй режим используется чаще). Три вида исследования: сканирование, туннелирование, локальное зондирование. Особенностью данного метода является отсутствие линз, так же возможность неразрушающего исследования.

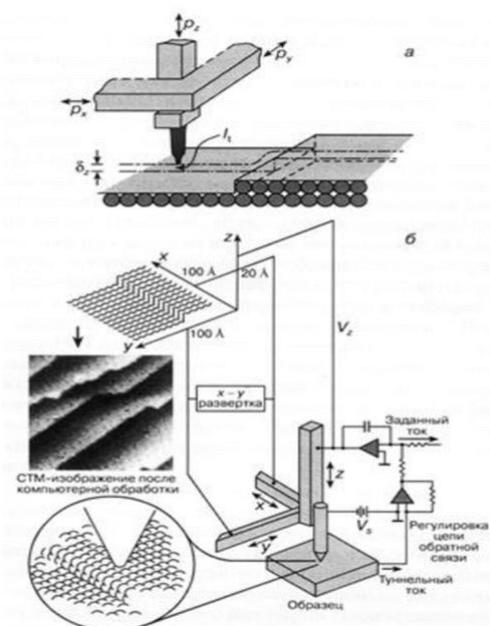


Рисунок 6 – Принцип действия СТМ

p_x, p_y, p_z – пьезоэлементы; d_z – туннельный вакуумный промежуток между острием-зондом и образцом; I_t – туннельный ток [14]

Туннельный ток, возникающий при приложении напряжения V_s , поддерживается постоянным за счет цепи обратной связи, которая управляет положением острия с помощью пьезоэлемента pz . Запись осциллограммы напряжения V_z в цепи обратной связи при одновременном воздействии пилообразного напряжения развертки вдоль осей x и y образует туннельное изображение, являющееся своего рода репликой поверхности образца.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) – основан на Ван-дер-Ваальсовских взаимодействиях зонда и поверхности образца. Принцип основан на взаимодействии сил атомных связей, действующих между атомами вещества. На малых расстояниях меж двумя атомами воздействуют силы отталкивания, а на больших – силы притяжения. Абсолютно подобные силы действуют и между любыми сближающимися телами. В сканирующем атомном силовом микроскопе подобными телами служат исследуемая поверхность и скользящее над нею острие. В приборе в качестве зонда применяется игла с площадью острия в один или несколько атомов, прикрепленная на кантилевере, который плавно скользит над поверхностью образца.

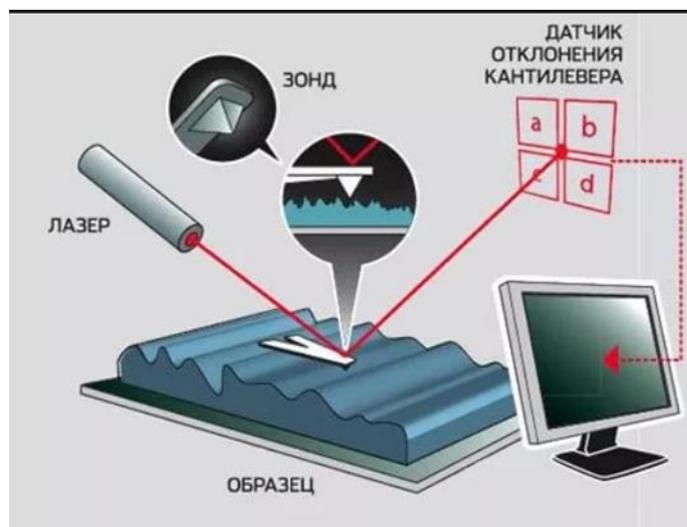


Рисунок 7 – Устройство АСМ [15]

На кончике кантилевера (над шипом) имеется зеркальная площадка, на нее падает и отражается луч лазера. При спуске и подъеме на неровностях поверхности, отраженный луч отклоняется, и это отклонение фиксируется фотодетектором, а сила, с которой шип притягивается к атомам фиксируется пьезодатчиком. Сведения фотодетектора и пьезодатчика применяются в системе обратной связи, она может обеспечивать, например, неизменную величину силу взаимодействия между микронзондом и поверхностью образца. Вследствие можно

строить объёмный рельеф поверхности образца в режиме настоящего времени. Разрешающая способность этого метода составляет примерно 0,1-1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали. Кантилевер (от англ. cantilever – консоль, балка) — это составная часть сканирующего зондового микроскопа, представляет собой объёмное прямоугольное основание, с выступающей из него балкой (собственно кантилевером). На нижней части кантилевера находится игла, взаимодействующая с образцом. Радиус острия иглы находится в промежутке 5—90 нм, лабораторных — от 1 нм.

Верхний край кантилевера над иглой представляется зеркальной для отражения лазерного луча. В определенных вариантах для усовершенствования отражающей способности кантилевера на него наносят тонкий слой алюминия. Кантилевером чаще всего представляет собой монокристалл кремния или нитрида кремния. Игла также может быть из кремния, нитрида кремния или алмаза.

1.2 Виды наноматериалов

Сфера нанонаук и нанотехнологий складывается из обширного спектра наноматериалов с многообразными физическими, химическими, механическими, оптическими, магнитными и биологическими особенностями и разной внутренней и внешней структурой. Всевозможные организации предложили порядком структур для классификации наноматериалов, целая слаженная на интернациональном уровне терминология еще не сформирована. Имеются две основные системы классификации всевозможных типов наноматериалов.

Классификация на основе размерности (рисунок 7) т. е 0D- все измерения на наноуровне; 1Д – два измерения на наноуровне, одно измерение на макроуровне, 2Д – одно измерение на наноуровне, два измерения на макроуровне, 3Д – никаких измерений на наноуровне, все измерения на макромасштабе. Большинство нульмерных материалов имеют сферическую форму; однако кубы и многоугольные формы с наноразмерами также относятся к этому классу. Двумерные наноматериалы имеют пластинчатую форму. Трёхмерные материалы обладают нанокристаллической структурой или предполагают наличие особенностей на наноуровне. Они могут состоять из нескольких расположений наноразмерных кристаллов, чаще всего в разных ориентациях.

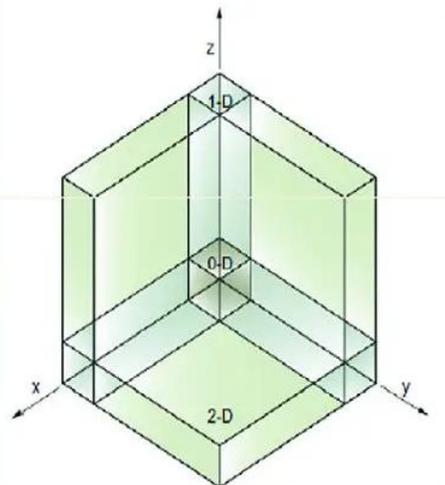


Рисунок 8 – Классификация на основе структурной размерности [16]

По химическому составу наноматериалы делятся на органические, неорганические и гибридные. Обычно органическими являются наноматериалы на основе углерода. В последнее время увеличилось количество исследований в области органических наноматериалов. Это объясняется возможностью применять наноматериалы в биомедицине. Органические наноматериалы обладают рядом преимуществ: высокая коллоидная стабильность, улучшенная диспергируемость и поверхностная реакционная способность. Неорганические наноматериалы – наноматериалы на основе металлов, оксидов металлов, керамики и т. д. Гибридные наноматериалы – смесь органики и неорганики. В результате получается наноматериал с уникальными свойствами и характеристиками, т. е. последствием объединения улучшаются физико-химические свойства.

Согласно Международной конференции по нанотехнологиям выделяют следующие виды наноматериалов: нанопористые структуры, наночастицы, нанотрубки и нановолокна, нанодисперсии (коллоиды), наноструктурированные поверхности и пленки, нанокристаллы и нанокластеры.

Всем знакомые алмаз и графит — также не что иное, как разные аллотропные формы углерода, но в структуре алмаза атомы углерода собраны в тетраэдры, графит складывается из плоских слоев, образованных шестиугольниками, а фуллерены — это шарообразные молекулы с замкнутой поверхностью. Они обладают интересными свойствами, такими как высокая прочность, низкая растворимость в воде и высокая степень симметрии, что делает их полезными для многих применений, включая наноэлектронику, катализ и медицину. Более действенный метод синтеза фуллеренов базируется на термическом разложении графита. Применяется как электролитический нагрев графитового электрода, так и лазерное облучение поверхности графита.

Распыление графита производится при пропускании через электроды переменного тока в атмосфере гелия.

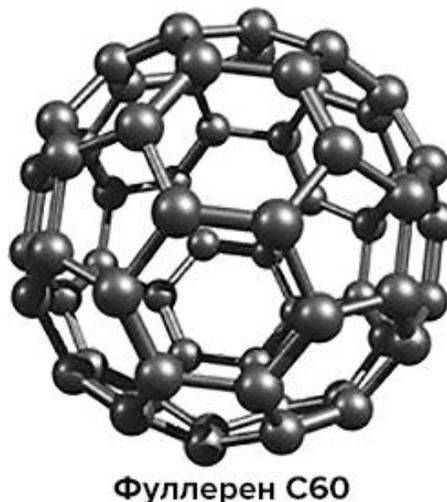


Рисунок 9 – Структура фуллерена [18]

Графен — это двумерный материал, состоящий из углерода, который обладает уникальными свойствами, такими как высокая прочность, гибкость, прозрачность и электропроводность. Графен обладает такой же структурой, как полупроводники, но является хорошим проводником, за счет высокой подвижности носителей заряда. Существует несколько способов синтеза графена, но самые используемые это: химический способ осаждения, этот метод основан на использовании химических реакций, чтобы получить графен из предшественников углерода, таких как окисленный графит (графен оксид) или карбоновые газы. Процесс включает обработку предшественника углерода различными химическими реагентами, что приводит к образованию графена. Следующий вид метод осаждения паровой фазы: Этот метод включает использование паров фазы углерода для роста монослоеного графена на подложке, такой как металлическая фольга или кремний.

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой цилиндрические трубки, сделанные из скрученных листов углеродного аллотропного графена с диаметром нанометрового порядка. Они могут быть одностенными (ОУНТ) диаметром меньше 1 нанометра (нм) или многостенными (МУНТ), состоящими из нескольких соединенных между собой нанотрубок, диаметры которых достигают больше 100 нм; их длина может достигать нескольких микрометров и даже миллиметров. УНТ считаются одним из самых прочных материалов, знакомых человеку. Углеродные нанотрубки обширно знамениты своей отличной электропроводностью, теплопроводимостью и исключительной прочностью на растяжение. Особенности

нанотрубок смотивировали ученых и компании проанализировать вероятность их использования в нескольких областях. Разные технологии синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) включают функционализацию, наполнение, легирование и химическую модификацию. Такие параметры, как структура, площадь поверхности, поверхностный заряд, распределение по размерам, химический состав поверхности и состояние агломерации, а также чистота образцов проявляют веское воздействие на реакционную способность углеродных нанотрубок.

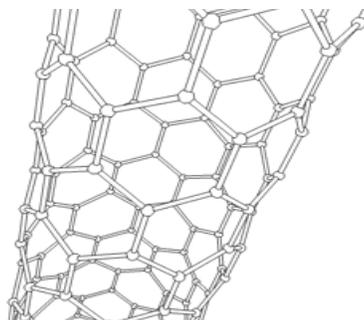


Рисунок 10 – Структура УНТ [17]

Нанокompозиты представляют собой смешанные наноматериалы, которые изготавливаются через смешивание полимеров с неорганическими твердыми веществами (от глины до оксидов) в нанометрическом масштабе. Композиты представляют собой искусственные или встречающиеся в природе твердые материалы, которые получаются, когда два или более разнообразных составляющих материала, каждый из которых обладает своей значительной характеристикой (физические или химические свойства), соединяются для создания нового вещества с отличными свойствами, чем у исходных материалов в определенной готовой структуре. С точки зрения механики нанокompозиты различаются от обычных композиционных материалов только высоким отношением плоскости к объему армирующей фазы и ее особенно высоким соотношением размеров. Это также изменяет то, как наночастицы связываются с сыпучим материалом. В результате композит может быть неоднократно улучшен в отношении применения.

Нановолокна — это материалы, состоящие из волокон с диаметром меньше 100 нанометров. Они могут быть созданы из различных материалов, включая полимеры, металлы, углеродные нанотрубки и другие. Нановолокна имеют уникальные свойства, такие как высокая прочность, устойчивость к коррозии, малый вес и высокая поверхностная площадь. Эти свойства делают нановолокна полезными для различных приложений, таких как фильтрация, усиление композитных материалов, катализ и биомедицинская технология. Диаметры

нановолокон определяются типом используемого полимера и метода производства. Все полимерные нановолокна уникальны своим огромным отношением площади поверхности к объему, высочайшей пористостью, видимый механической прочностью и гибкостью в функционализации по сравнению с их аналогами из микроволокон. Существует несколько способов синтеза, несколько из них: электропрядение-метод основан на использовании электрического поля для вытягивания тонких волокон из полимерной массы. В этом процессе полимер расплавляется и вытягивается через микроскопическое отверстие при наличии высокого напряжения; электроплетение: этот метод также использует электрическое поле, но вместо того, чтобы вытягивать волокна, он формирует их путем накопления заряда на жидкой поверхности полимера.

Нанопроволоки обуславливаются как любой наноструктурированный материал в виде проволоки диаметром от 10 до 100 нм. Преимущественно видимой особенностью нанопроволок является то, что их отношение длины к ширине превышает 1000. Из-за этой огромной разницы в отношении длины к диаметру нанопроволоки часто называют квазиодномерными материалами, что обеспечивает нужное пространство для квантовых измерений. эффекты удержания, их также именуют «квантовыми проводами». Нанопровода могут быть сделаны из самых различных материалов, начиная с кремния, германия, углерода и различных проводящих металлов. Важно отметить, что нанопроволоки различаются от нанотрубок тем, что нанотрубки полые, а нанопроволоки представляют собой твердые наноструктуры.

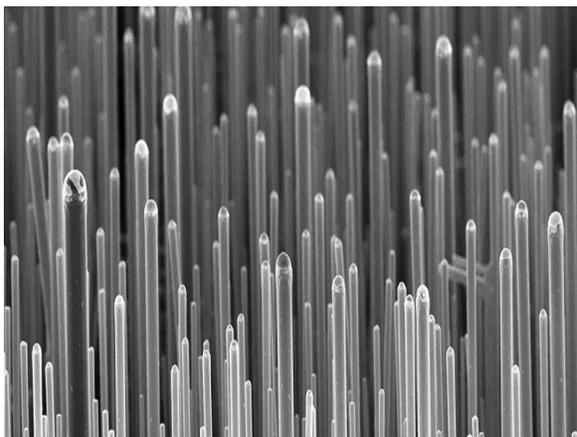


Рисунок 11 – Кремниевые нанопровода [17]

1.3 Применение наноматериалов

Нанотехнологии вносят огромный вклад в научно-технические и промышленные отрасли: информационные технологии, национальную

безопасность, медицину, транспорт, энергетику, безопасность пищевых продуктов, науку об окружающей среде и многие другие.

Значительные превосходства нанотехнологий состоят в том, что можно адаптировать структуры материалов в чрезвычайно маленьких масштабах для достижения нужных свойств, что значительно расширяет набор инструментов материаловедения. Используя нанотехнологии, материалы можно эффективно сделать прочнее, легче, больше реакционноспособными, на долгий срок, более подобными на сито или с лучшими электрическими проводниками, среди многих других свойств. Многочисленные обыденные торговые продукты в настоящее время презентуются на рынке и используются в повседневной жизни, в которых применяются наноматериалы и процессы:

- нанесение прозрачных нанополенок на очках, дисплеях компьютеров и фотоаппаратов, окнах и других поверхностях могут сделать их водоотталкивающими и грязеотталкивающими, антибликовыми, самоочищающимися, устойчивыми к ультрафиолетовому или инфракрасному свету, незапотевающими, противомикробными, устойчивыми к царапинам или электропроводящими;

- наноразмерные материалы активизируют создание моющих, прочных «умных тканей», которые оборудованы упругими наноразмерными датчиками и электроникой с возможностями прогноза состояния здоровья, улавливания солнечной энергии и сбора энергии при движении;

- облегчение видов транспорта может привести к экономии топлива, в настоящее время изготавливаются листы углеродных нанотрубок для применения в воздушных транспортных средствах следующего поколения;

Этот ряд можно бесконечно продолжать, но самыми преимущественными и основными являются следующие направления:

Электроника и ИТ-приложения. Нанотехнологии произвели прорыв в данной сфере, все это привело к производству быстрых, компактных и эффективных систем, которые могут хранить и переносить огромные объемы информации. Одним из основных являются транзисторы, которые обеспечивают все вычисления. В 2015 был представлен транзистор размером в 1 нм, то есть в скором времени сведения наших компьютеров будут храниться в крошечном чипе. Компьютеры и экраны дисплеев высокой четкости, в них используются квантовые точки (нульмерные наноматериалы), они обеспечивают яркие цвета. Гибкая и эластичная электроника.

Медицина. Наночастицы золота в качестве зондов для обнаружения целевых последовательностей нуклеиновых кислот, а наночастицы золота также изучают в качестве возможного средства лечения рака и других заболеваний. наночастицы могут быть специально разработаны таким образом, чтобы доставлять

лекарственные средства точно в нужное место в организме. Это может улучшить эффективность лекарственных средств и уменьшить побочные эффекты. Наночастицы могут быть использованы для создания нанобиодатчиков, которые могут обнаруживать определенные химические или биологические свойства в организме. Это может помочь в диагностике и лечении заболеваний. Можно создать новые материалы, моделирующие кристаллическую минеральную структуру человеческой кости, или использовать их в качестве реставрационной смолы в стоматологии. Ученые отыскивают методы выращивания непростых тканей с целью однажды вырастить человеческие органы для трансплантации. Ученые также изучают технологии применения графеновых нанолент для лечения травм спинного мозга; предшествующие изучения показывают, что нейроны неплохо растут на проводящей поверхности графена. Нанотехнологии могут быть использованы для создания более точных медицинских приборов, таких как сканеры и мониторы. В целом, нанотехнологии могут помочь в создании более точных, эффективных и инновационных методов диагностики, лечения и профилактики многих заболеваний, что может привести к улучшению здравоохранения и увеличению продолжительности жизни.

Энергетика. Самым ярким примером служат наноматериалы в составе солнечных панелей, для эффективного преобразования солнечной энергии в электрическую. Наноструктурные солнечные элементы могут быть меньше в цене в производстве и проще в установке, наночастицы могут быть использованы для увеличения поглощения света солнечной энергии и эффективности преобразования этой энергии в электрический ток. наноматериалы могут быть использованы для создания материалов с более высокой теплоизоляцией и меньшей теплопроводностью, что может увеличить энергоэффективность зданий и устройств. Наноматериалы могут быть использованы для создания более точных и компактных механизмов в энергетических устройствах, таких как микроэлектромеханические системы и наноэлектромеханические системы. Нанотехнологии уже используются для разработки многих новых типов аккумуляторов, которые быстрее заряжаются, более эффективны, имеют меньший вес, имеют более высокую удельную мощность и дольше сохраняют электрический заряд.

1.4 Изучение структурных и фазовых составов наноматериалов методом рентгеновской спектроскопии

Метод рентгеновской спектроскопии является одним из наиболее распространенных методов анализа структурных и фазовых составов наноматериалов. Он позволяет определить кристаллическую структуру, размеры

кристаллов, содержание фаз, морфологию и распределение размеров частиц в наноматериалах.

Основой метода является рассеяние рентгеновских лучей на атомах вещества, которое приводит к интерференции волн и образованию дифракционной картины. По этой карте можно определить характеристики кристаллической решетки материала. Для исследования наноматериалов используются различные методы рентгеновской спектроскопии, в том числе рентгеновская дифрактометрия, рентгеновская флуоресценция и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Рентгеновская дифрактометрия (спектральный анализ) является наиболее распространенным методом для исследования кристаллической структуры материалов. Он основывается на регистрации дифракционных максимумов, которые возникают при рассеянии рентгеновских лучей на решетке материала. Из формы и интенсивности дифракционной картины можно определить кристаллическую структуру и размеры кристаллов. Существуют атомный и молекулярный анализ.

Рентгеновская флуоресценция позволяет определить содержание химических элементов в материале. При облучении материала рентгеновскими лучами происходит возбуждение электронов в атомах, которые затем испускают рентгеновские лучи, соответствующие энергии переходов. По спектру испускания рентгеновских лучей можно определить состав материала. Во время облучения атом переходит в возбужденное состояние, которое сопровождается переходом электронов на более высокие квантовые уровни. В таком состоянии атом находится не так много времени, примерно одну микросекунду, далее он переходит в нормальное состояние (основное состояние). При этом электроны с внешних оболочек либо перемещаются на образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона, либо энергия переходит другому электрону из внешних оболочек (оже-электрон). При том каждый атом испускает фотоэлектрон с энергией строго определённого значения, например железо при облучении рентгеновскими лучами испускает фотоны $K = 6,4$ кэВ. Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества. Так же можно провести исследование по интенсивности. Подготовка образцов не трудоемкая, они должны быть однородными. Металлы проходят шлифовку, порошки измельчаются и утрамбовываются. Сфера применения: определение тяжелых металлов в почвах, осадках, воде, аэрозолях, качественный и количественный анализ почв, минералов, горных пород, контроль качества сырья, измерение концентраций ценных металлов, определение загрязнений нефти и топлива, определение токсичных металлов в пищевых ингредиентах, элементный анализ, изучение картин, скульптур, для проведения анализа и экспертизы т. д.

Рентгеновская фотоэлектронная (эмиссионная) спектроскопия позволяет исследовать поверхностные слои материала и определить химический состав

поверхности. Она основывается на регистрации электронов, вылетающих из поверхности материала при облучении.

Данные анализы состоят из следующих процессов: подбор представительной пробы, отображающей средний состав рассматриваемого материала или местное распределение определяемых компонентов в материале; введение пробы в источник излучения, в котором случаются улетучивание твёрдых и жидких проб, диссоциация соединений и возбуждение атомов и ионов; преобразование их свечения в спектр и его регистрация (либо зрительное наблюдение) через спектральный прибор; расшифровка обретенных спектров с помощью таблиц и атласов спектральных линий элементов. Спектрограммы просматривают на измерительных микроскопах, компараторах, спектропроекторах.

2 Экспериментальная часть

2.1 Теория рентгеновской спектроскопии

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах в первый раз была представлена в 1912г. физиками М. Лауэ, В. Фридрихом и П. Сориентировав тонкий пучок рентгеновских лучей на неподвижный кристалл, они зарегистрировали на помещенной за кристаллом фотопластинке дифракционную картину, она состояла из большого количества закономерно находящихся пятен. Каждое пятно — отпечаток дифракционного луча, рассеянного кристаллом. Рентгенограмма, которую они получили была названа лауэграммой.

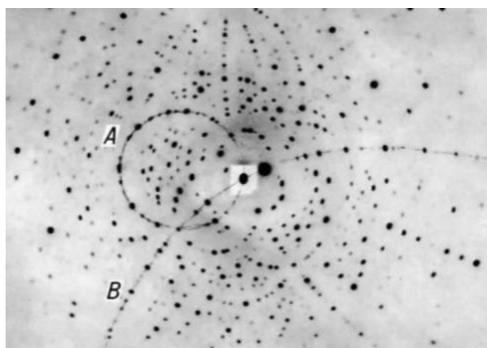


Рисунок 12 – Лауэграмма монокристалла берилла (тонкие линии-зональные кривые) [20]

Их работа позволила получить связь между длиной волны и параметрами элементарной ячейки (индексы Миллера), углы падающего и отраженного лучей.

$$\begin{aligned} a (\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h\lambda; \\ b (\cos\beta - \cos\beta_0) &= k\lambda; \\ c (\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= l\lambda \end{aligned} \quad (1)$$

h , k , l – целые числа (индексы Миллера). Для того чтобы получить дифракционный луч необходимо выполнение условий Лауэ (1), они требуют, чтобы в параллельных лучах разность хода между лучами, рассеянными атомами, отвечающими соседним узлам решётки, были равны целому числу длин волн. В 1913 году У. Л. Брэгг и одновременно с ним Г. В. Вульф предложили более ясную трактовку предыдущего условия. Они показали, что каждый луч можно рассмотреть, как отражение падающего луча. Позже физики П. Дебай и П. Шеррер положили начало исследованию кристаллических структур данным явлением.

Рентгеновские лучи – электромагнитное излучение, оно занимает место между гамма и ультрафиолетовыми лучами, в диапазоне от 10^{-12} до 10^{-5} см.

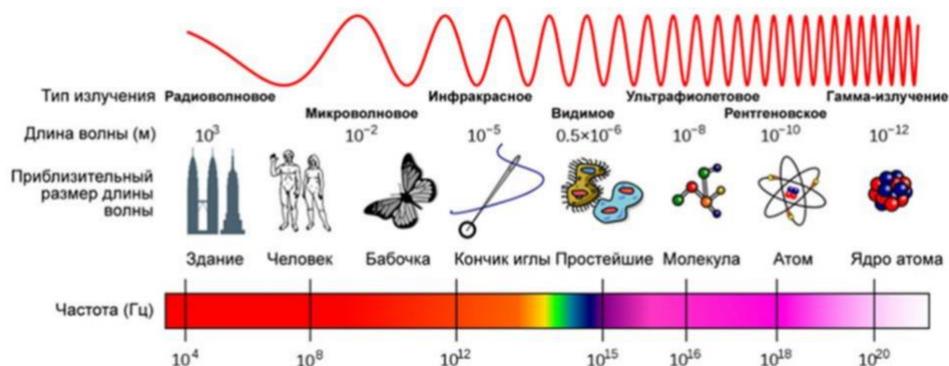


Рисунок 13 – Шкала электромагнитного излучения [21]

Дифракцией рентгеновских лучей называют рассеяние рентгеновских лучей кристаллами, при котором возникают вторичные волны такой же длины. Для исследования используют излучения с длиной волны 1 А, т. е. порядка размера атомов.

Рентгеновская спектроскопия используется для качественного и количественного анализа состава исследуемой поверхности, границ зерен, межфазных границ; дает сведения об изменении концентраций химических элементов по глубине; сведения о химической связи в соединениях, электронной структуры вещества, межатомные взаимодействия при изменении внешних факторов (температура, давление, ядерное излучение, пучок электронов, ионы и т. д). Данный метод дает множество возможностей по исследованию сверхтонких поверхностных слоев.

Рентгеновская спектроскопия относится к неразрушающим способам исследования, рентгеновское излучение служит для возбуждения фотоэлектрона, оно не создает повреждений на поверхности исследуемого материала, это относится и к органическим материалам. На исследование влияет предварительная обработка и подготовка образца, к примеру наличие остаточных газов на поверхности влияет на снижение интенсивности спектров. После исследования методом рентгеновской спектроскопии образец может быть использован для других методов исследования, так как РСА никак не влияет на структуру и поверхность образца. К минусам данного метода можно отнести низкую разрешающую способность. Толщина исследуемого образца напрямую зависит от средней длины пробега электрона в веществе. Так как выбитые электроны имеют разную кинетическую энергию.

Рентгеновская спектроскопия является методом разбора материалов, основанным на взаимодействии рентгеновских лучей с атомами и молекулами вещества. Ключевым принципом рентгеновской спектроскопии является то, что атомы и молекулы вещества, находящиеся в кристаллической решетке, способны рассеивать рентгеновские лучи. Это происходит вследствие электрического заряда ядер и электронов внутри атомов, которые взаимодействуют с рентгеновским излучением. При прохождении рентгеновских лучей сквозь кристалл, они испытывают дифракцию, т. изменение направления распространения. Это происходит из-за интерференции волн, которые рассеиваются атомами и молекулами вещества. В результате образуется дифракционная картина, которая позволяет установить расстояния между атомами в кристаллической решетке и их ориентацию.

Дифракционное изображение фиксируется на детекторе и преобразуется в рентгеновский спектр. Рентгеновский спектр представляет собой график зависимости интенсивности рассеянных лучей от их энергии. Рассматривая и изучая рентгеновский спектр, можно получить сведения о структуре и химическом составе вещества, а также о его кристаллической решетке. Одним из главных применений рентгеновской спектроскопии является изучение кристаллических материалов, таких как металлы, полупроводники, керамика и др. Также рентгеновская спектроскопия используется для анализа минералов, биологических молекул и других сложных органических и неорганических соединений.

Многие наноматериалы имеют кристаллическую структуру. Для нанокристаллов важны кубические ячейки и гексагональные. Для определения расстояния меж атомами применяют дифракцию рентгеновских лучей на атомной кристаллической решетке. Пучок направляют под углом на кристалл и крутят кристалл в большом диапазоне углов. Применяется условие Вульфа-Брегга для дифракционных максимумов (2):

$$2d\sin\alpha = m\lambda, \quad (2)$$

где d — межплоскостное расстояние, α — угол скольжения (брэгговский угол), m — порядок дифракционного максимума, λ — длина волны

Т. е это условие, определяющее расположение интерференционных максимумов рентгеновских лучей, рассеянных кристаллом без изменения длины волны

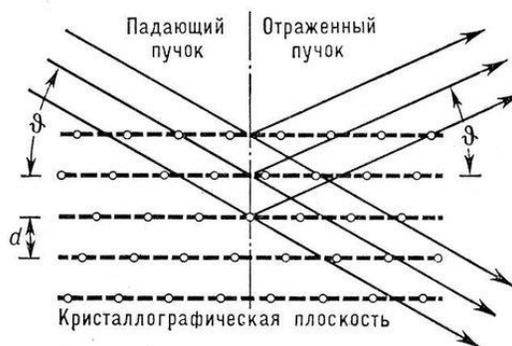


Рисунок 14 – Условие Вульфа-Брэгга [19]

Согласно теории Брэгга — Вульфа, максимумы появляются при отражении рентгеновских лучей от системы параллельных кристаллографических плоскостей, когда лучи, отражённые различными плоскостями этой системы, обладают разностью хода, которая равна целому числу длин волн. Явление дифракции происходит только на определенных углах, характеризуемых условием Брэггов-Вульфа. Физически явление дифракции выражается в происхождении на фотопластинке (либо в более поздних моделях – на датчике) симметрично размещенных максимумов рентгеновского излучения, комплекс которых сформировывает рентгенограмму либо рентгеновскую дифрактограмму (в случае представления дифракционной картины в виде зависимости $I(2\theta)$). Основной вывод: симметрия, наблюдаемая на рентгенограммах, абсолютно подходит симметрии исследуемых кристаллов.

При взаимодействии рентгеновского луча с твердым образцом возникает вторичное излучение: дифрагированное, флуоресцентное, просвечивающее, фотоэлектронное и т. д.

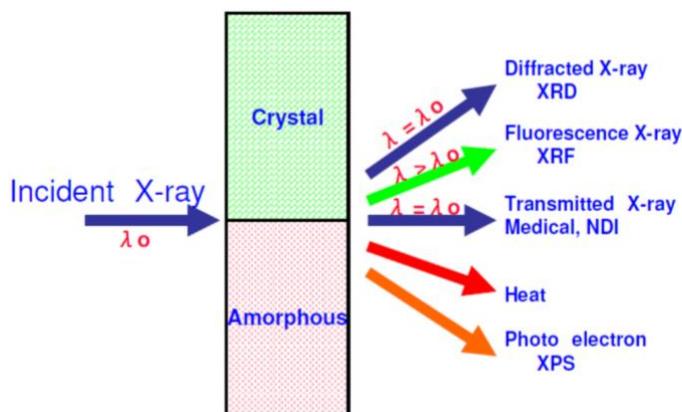


Рисунок 15 – Вторичные излучения (взаимодействие рентгеновского излучения с кристаллическими веществами) [21]

Т. е рентгеноструктурный анализ – дифракционный метод исследования образца, в его основе лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке. Исследование происходит с участием порошковых дифрактометров, они состоят из источника рентгеновского излучения (рентгеновская трубка), который связан высоковольтным генератором; рентгеновского гониометра, в него кладут исследуемый образец; детектора излучения и электрический измеритель рентгеновского устройства. Детектором служит счетчик квантов. На детекторе отображается последовательно дифракционные лучи, это происходит за счет движения детектора во время исследования. Рентгеновская трубка (источник рентгеновского излучения) – элемент, представляет собой вакуумный сосуд, который имеет три электрода: катод, накал катода и анод. Так же в рентгеновской камере находится коллиматор – он представляет собой систему щелей (отверстий), которые определяют направление и расходимость пучка. Или же вместо них могут быть установлены кристалл – монохроматор или поглощающие фильтры.

Рентгенограмма – это изображение объекта, которое получено путем взаимодействия рентгеновских лучей и поверхностью исследуемого образца. Распределение интенсивности этих лучей фиксируется на рентгенограмме. Т. е исследуемый образец в разных участках поглощает разное количество лучей. Дифракционные рентгенограммы бывают нескольких типов, это зависит от рода образца, характера излучения (непрерывный спектр или монохроматический), так же геометрических условий. Например, рентгенограмма качания (вращения) – рентгенограмма, полученная во время качания или вращения кристалла.

Расшифровка атомной структуры кристалла включает: постановку размеров и формы его элементарной ячейки; установление принадлежности кристалла к одной из 230 федоровских (открытых Е. Федоровым) групп симметрии кристаллов; координат базисных атомов структуры. Первый и отчасти второй вопрос возможно решить способами Лауэ и качания или вращения кристалла. Окончательно определить группу симметрии и положение базисных атомов сложноватых структур вероятно лишь с помощью трудного анализа и трудоёмкой математической обработки значений интенсивностей всех дифракционных отражений от данного кристалла.

2.2 Принцип работы рентгеновской спектроскопии

Устройство рентгеновской трубки, как было написано выше, трубка представляет собой вакуумный сосуд, который имеет анод и катод, они находятся в стеклянном или металлическом корпусе. Анод и катод подключают к источнику высокого напряжения.

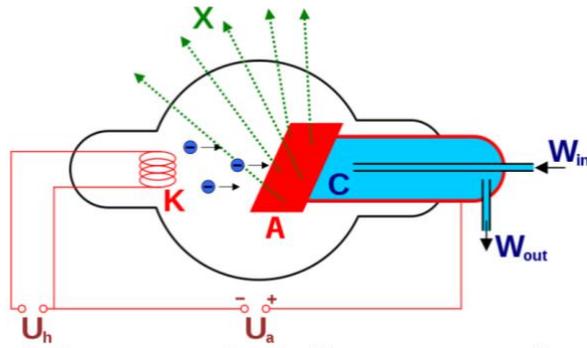


Рисунок 16 – Схема устройства рентгеновской трубки
 X – рентгеновские лучи, K – катод, A – анод, C – теплоотвод, U_h – напряжение накала катода, U_a – ускоряющее напряжение, W_{in} – впуск водяного охлаждения, W_{out} – выпуск водяного охлаждения [21]

При нагревании катод начинает испускать электроны, это называют термоэлектронной эмиссией. За счет большого напряжения между катодом и анодом (10-100кВ) поток электронов ускоряется, они приобретают большую энергию. Дальше поток электронов направляется к положительно заряженному аноду. Т. е резко тормозят и теряют большую часть своей энергии. Возникает тормозное излучение. Интенсивность такого излучения зависит от заряда ядра, поэтому используются материалы с высоким атомным номером. За исключением торможения электронов, синхронно выбиваются электроны из внутренних оболочек атомов анода. Вакантные места занимают другими электронами. Такой вид излучения называют характеристическим, он характерен для анода. Энергия характеристического излучения намного меньше энергии тормозного излучения. Во время торможения электронов 1% кинетической энергии идет на рентгеновское излучение, а 99% в тепло. Поэтому для избегания нагрева анода, применяют водное или масляное охлаждение. Можно так же управлять такими характеристиками как сила тока, напряжение, скорость, интервал. Рентгеновские трубки работают в режиме насыщения, т. е все электроны достигают анода.

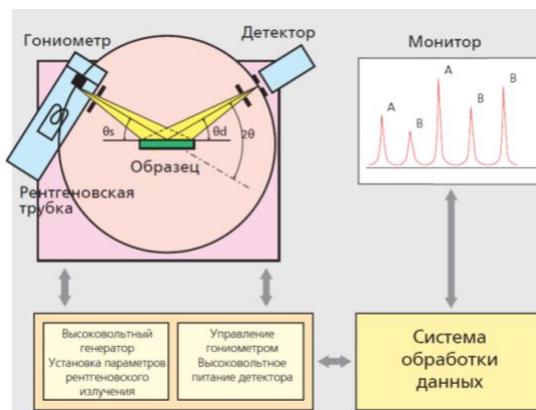


Рисунок 17 – Схема работы рентгеновского дифрактометра [21]

Рентгеновские лучи возникают вследствие ускорения заряженных частиц, либо при высокоэнергетических переходах в электронных оболочках атомов или молекул (характеристическое). По итогу, часть спектра, где четко видно широкий максимум с меньшей интенсивностью, меньшим длинам и с широким набором волн называется сплошной спектр. Два следующие за широким максимумом пика ($K\alpha$, $K\beta$) являются характерической частью. По итогу, особенность генерируемого рентгеновского излучения в том, что оно включает в себя широкий спектр длин волн (рисунок 17). Впрочем, намного удобнее заниматься с рентгеновскими дифрактограммами, приобретенными с помощью монохроматического излучения. Для выделения подобного излучения применяются монохроматоры и рентгеновские фильтры, представляющие собой материалы, умеющие ослаблять интенсивность β -волн. Их поглощение характеризуют линейным (μ) или массовым (μ^*) коэффициентами. Для уменьшения расходимости пучка используют различные оптические щели.

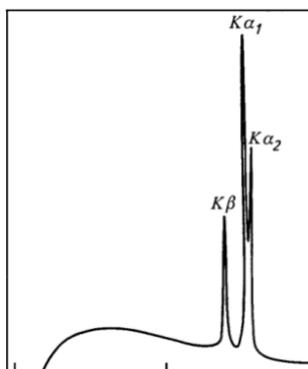


Рисунок 18 – Спектр интенсивности луча, выходящего из трубки [21]

В держатель устанавливается порошкообразный либо твердый кристаллический образец. Важным требованием к образцу является плоская поверхность. Гониометр вызывает одновременный поворот рентгеновской трубки и детектора. По итогу происходит прохождение углом 2θ определённого заданного диапазона. Обычно используется не угол 2θ трубки и датчика, а их сумма 2θ . Конечным результатом проведенного исследования является получение данных 2θ и I.

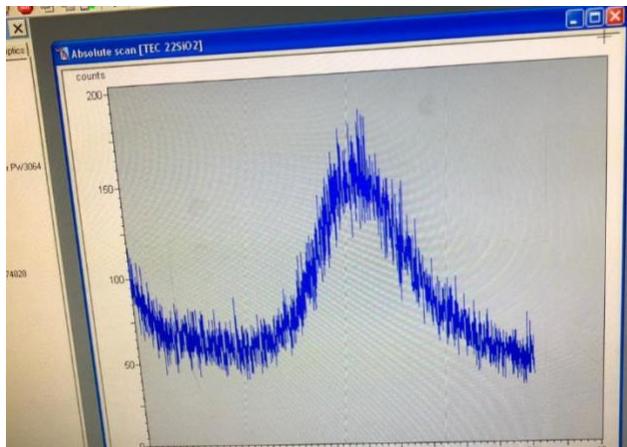


Рисунок 19 – Пример получения дифрактограммы

2.3 Снятие образцов методом рентгеновской спектроскопии



Рисунок 20 – Дифрактометр XPERT

Дифрактометр X'PERT PRO представляет собой модульно-конструктивное устройство, предназначенное для научных исследований и аналитического контроля в промышленности. Благодаря широкому спектру доступных конфигураций и дополнительных устройств, этот прибор обладает универсальностью, способной решать широкий спектр задач, связанных с порошковой рентгеновской дифрактометрией. Краткое описание:

- варианты гониометров: $\theta - \theta$ и $\theta - 2\theta$;
- вертикальные и горизонтальные, нормального и высокого разрешения;
- возможность установки высокоразрешающего рентгеновского зеркала и монохроматора;
- использование уникальных рентгеновских трубок;
- применение быстродействующих детекторов.

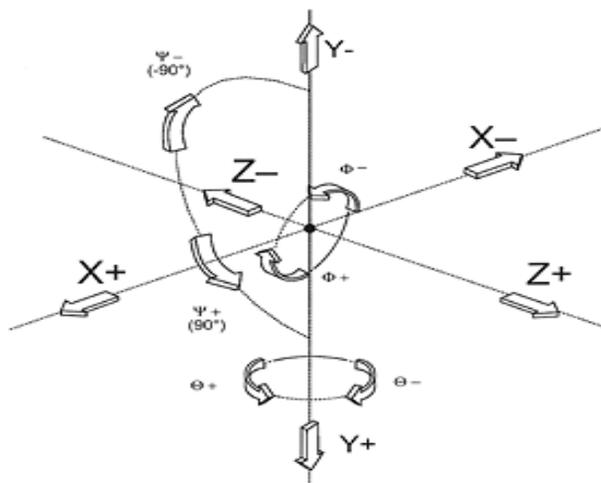


Рисунок 21 – Схема вращения гониометра [22]

Существуют две модели дифрактометров X'PERT PRO. В многоцелевой модели дифрактометра "MPD" (Multi-Purpose Diffractometer) используется гониометр нормального разрешения, выполненный для работы по оптической оси, расположенной как в вертикальной, так и в горизонтальной плоскости. В модели многоцелевого дифрактометра исследовательского типа "MRD" (Multi-Purpose Research Diffractometer) используется только горизонтальный гониометр высокого разрешения.

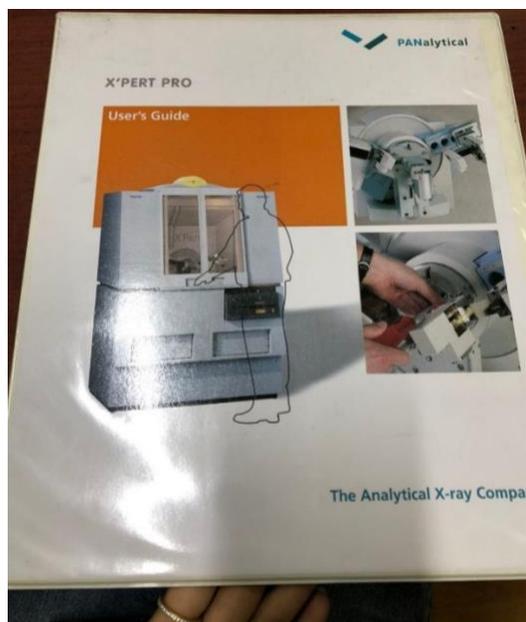


Рисунок 22 – Справочник использования

Перед выполнением исследования был изучен справочник для пользователей данного спектрометра.

Эксперимент был проведен на модели "MPD". Для проведения эксперимента использовали одноименное приложение для ввода некоторых характеристик, таких как сила тока и напряжение, так же можно менять скорость, интервал, углы. Изменением напряжения и силы тока можно изменить просвечивающую силу.



Рисунок 23 – Заданные параметры силы тока и напряжения

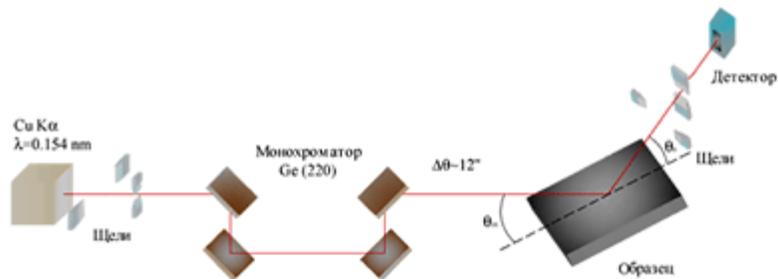


Рисунок 24– Схема установки [22]

Для выяснения кристаллических фаз, содержащихся в материале, применяют базу данных эталонов, когда-либо испытательно или теоретически полученных. В данной лаборатории используют базу данных International Centre for Diffraction Data (ICDD). Это база сведений в формате PDF (Powder Diffraction File). Содержит более 50000 экспериментальных порошковых дифрактограмм и ~300000 расчетных дифрактограмм по всем классам соединений. Так же, имеются программы поиска и фазового анализа с использованием этой базы данных. Данная база содержит информацию о химическом составе, размеры элементарной ячейки кристалла, сведения о том, как проводилось исследование и как происходил синтез вещества, физические свойства. Так же показывает степень достоверности информации.

Количественный анализ основан на характеристике дифрактограмм, а именно максимумов интенсивности на оси 2тетта. Положение этих линий определяется: параметрами элементарной ячейки, положением образца, симметрией решетки. Интенсивность определяется: содержанием фазы, типом и положением атомов в решетке, характером взаимодействия излучения с поверхностью образца.

Если расшифровывать их вручную, то берутся самые интенсивные пики, рассматривают их углы, затем берутся справочники (каталог дифрактограмм) и ищут чему они соответствуют. Это долгий и трудоемкий процесс. Но мы, искали информацию по базе данных, что облегчило работу. Далее при получении данных мы отсеяли некоторые результаты, которые не подходили нам по химическому составу, так как изначально мы знали, что мы исследуем. Дальше происходит обработка данных, она может занять несколько дней по времени. Комбинация пиков показывает структуру данного вещества. В итоговом счете структура все указывается. Для начала экспериментальной работы образцы были исследованы СЭМ на наноразмерность.

3 Результаты и обсуждение

3.1 Исследование морфологии методом сканирующей растровой микроскопии

На микрофотографиях (рисунок 25-27 видно, что структура образцов состоит из текстурированного слоя (sp^3 -связи) графита толщиной от 200 нм до 512,96 нм. Значения углов между пластинами являются основными и доказательствами кристаллитов с гексагональной структурой графита. В образце также присутствуют поликристаллические виды углерода и муаровые полосы, которые соответствуют наложению нескольких нанопластинок.

В образце наблюдается медь, кремний и алюминий в небольшом количестве за счет зольности графита.

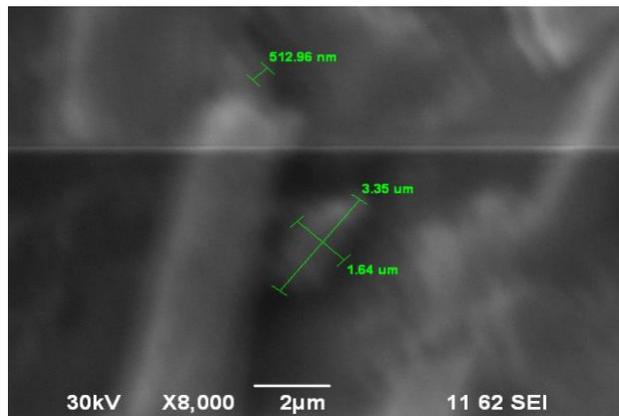


Рисунок 25 – Снимок графитового порошка (синтез 30 минут)

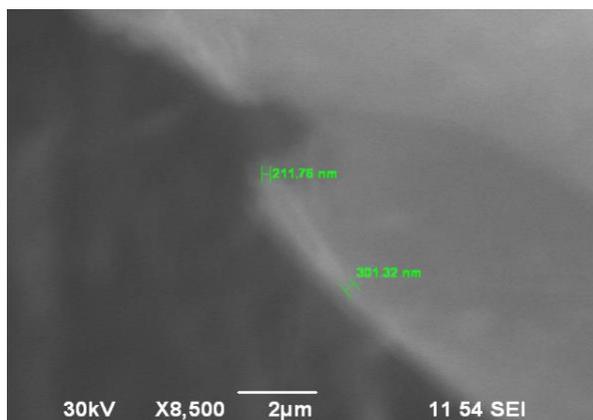


Рисунок 26 – Снимок графитового порошка (время синтеза 40 минут)

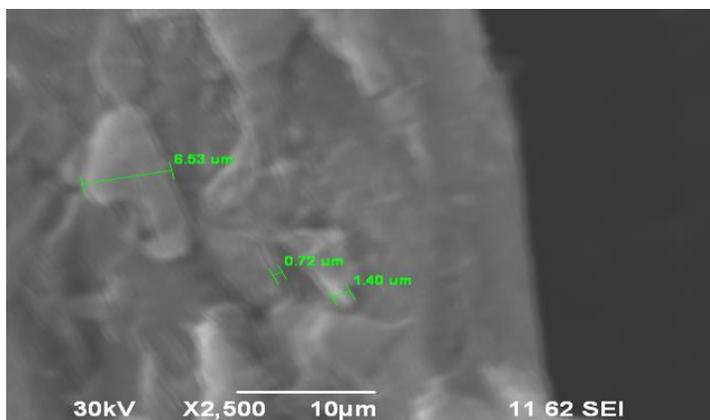


Рисунок 27 – Снимок графитового порошка (время синтеза 50 минут)

По снимкам можно сделать вывод: поверхность чешуйчатая и слоистая. Синтез проходил не равномерно.

3.2 Исследование структурных характеристик методом рентгеновской спектроскопии

В данной дипломной работе мы проводили исследование на рентгено-дифракционном спектрометре PHILIPS XPERT PRO MRD, исследовали образцы графитовых порошков, полученные одним способом, но с разными значениями выдержки.

На рентгенограмме от углеродного порошка наблюдаются дифракционные линии соответствующие рентгенографитовой фазе рисунки 30,32 и 34. Одна из них с максимумом в области $2\theta=26,77^{\circ}$ с интенсивности $I=243560,7$ относится к графитированному углероду с межплоскостным расстоянием $d=0,000804$, которые можно отнести к углероду гексагональной сингонии (рисунок 33).



Рисунок 28 - Образец 1 графитовый порошок, время получения 30 минут

Таблица 1 – Расчеты, сделанные по уравнению Вульфа-Брэгга, по значениям максимальных значений отклонения

n	$2s\sin\alpha$	l	d
420	350,1545	0,154178	0,184932
443	590,0613	0,154178	0,115752
1115	672,7048	0,154178	0,255548
1168	500,7432	0,154178	0,359625
1173	623,0555	0,154178	0,290264
1220	1617,252	0,154178	0,116307
1239	2006,206	0,154178	0,095218
1247	2718,924	0,154178	0,070712
1258	17283,82	0,154178	0,011222
1262	54875,84	0,154178	0,003546
1264	98977,59	0,154178	0,001969
1270	243560,7	0,154178	0,000804
2923	10432,82	0,154178	0,043197

Существует эталонная таблица пиков, значений межплоскостного расстояния, по которым можно определить индексы Миллера.

Кристаллографические индексы			Межплоскостное расстояние, нм
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	
0	0	2	0,33480
1	0	0	0,21270
1	0	1	0,20270
1	0	2	0,17950
0	0	4	0,16740
1	0	3	0,15398
1	0	4	0,13154
1	1	0	0,12280
1	1	2	0,11529
1	0	5	0,11333
0	0	6	0,11160
2	0	1	0,10503
1	1	4	0,09902
3	0	3	0,09601
1	0	7	0,08724
0	0	8	0,08370
2	0	5	0,08328
1	1	6	0,08259
2	1	1	0,07982

Рисунок 29 – Таблица эталонов

Исходя из полученных данных строим таблицу в приложении ORIGIN и по таблице определяем индексы Миллера графита в содержании порошка

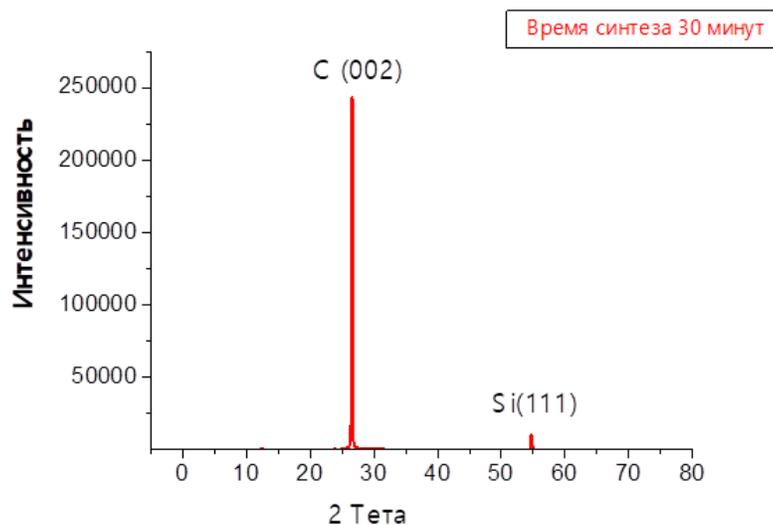


Рисунок 30 – График содержания графита и кремния в образце 1



Рисунок 31 – Графитовый порошок время выдержки 40 минут

Таблица 2 – Расчеты, сделанные по уравнению Вульфа-Брэгга, по значениям максимальных значений отклонения

n	2sina	l	d
442	12,4884	0,154178	5,456798
1177	25,004	0,154178	7,257539
1219	25,7144	0,154178	7,308861
1267	26,5304	0,154178	7,363007
1273	26,6324	0,154178	7,369542

Максимумами в области углов $2\theta=26,53^{\circ}$ с интенсивности $I=1827614$ и $d=7,363007$ относятся к рентгенкристаллической фазе, которая присутствует в образце в значительном количестве графита (рисунок 32).

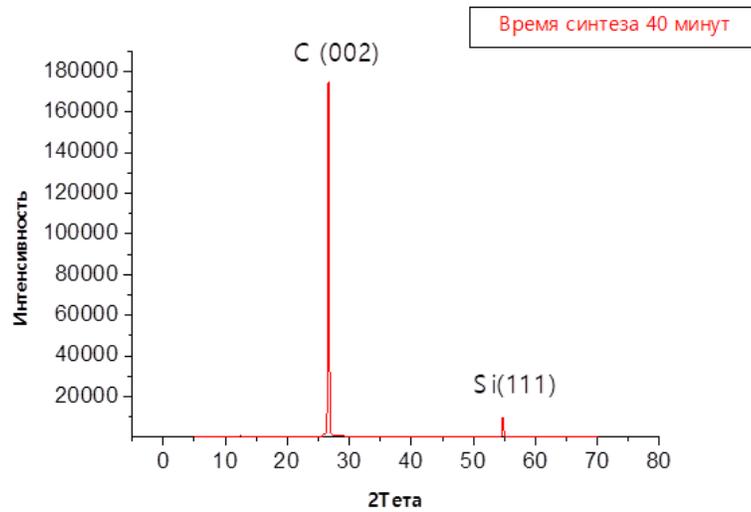


Рисунок 32 – График содержания углерода и кремния в порошке

Образец 3, время синтеза 50 минут

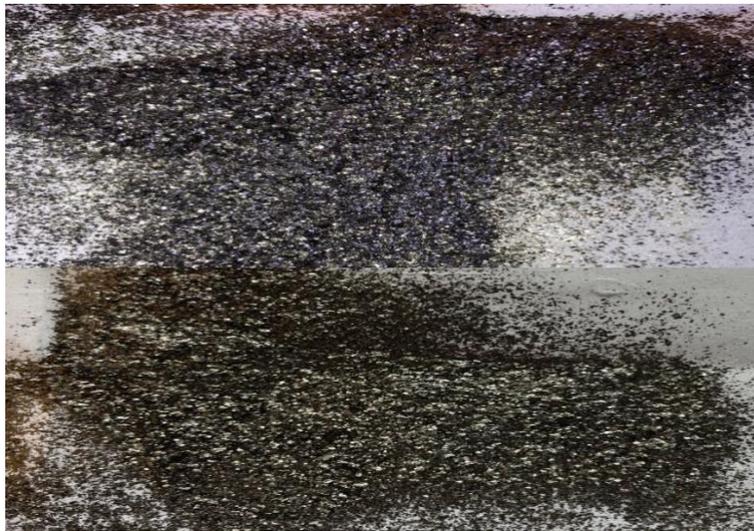


Рисунок 33 – Графитовый порошок, время синтеза 50 минут

Таблица 3 - Расчеты, сделанные по уравнению Вульфа-Брэгга, по значениям максимальных значений отклонения

n	2sina	l	d
439	12,4544	0,154178	5,434557
1118	23,9974	0,154178	7,182903
1264	2 6,4794	0,154178	7,359721
1271	26,5984	0,154178	7,367369
2923	54,6824	0,154178	8,241451

На рисунке 34 показано, рентгеновский спектр максимумами в области углов $2\theta=26,59^\circ$ с интенсивности $I=267215$ и $d=7,367369$ относятся к кристаллической фазе, которая имеет интенсивный пик гексагональной сингонии графитового углерода в большом количестве.

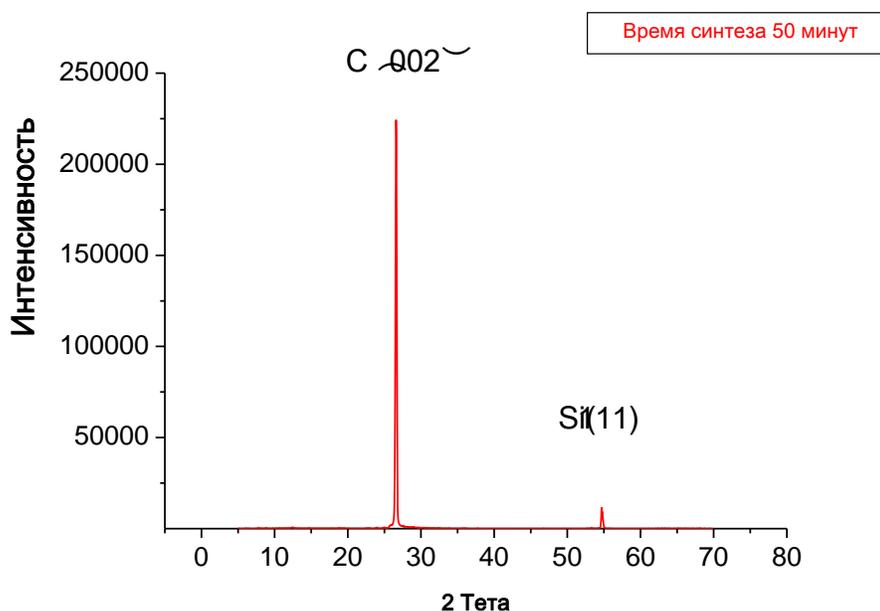


Рисунок 34 – График содержания углерода и кремния в порошке (синтез 50 минут)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сканирующей растровой микроскопии установлено, что структура образцов состоит из текстурованного слоя (sp^3 -связи) графита толщиной от 200 нм до 512,96 нм и поликристаллических видов углерода, муаровых полос и нанопластинок.

Изучена теория рентгеновской спектроскопии. Подготовлены образы к снятию. Проведены измерения на рентгено-дифракционном спектрометре PHILIPS XPERT PRO MRD.

Методом рентгеновской спектроскопии исследовано углеродные порошки (30 минут -50 минут). Построены графики с экспериментальными данными с использованием программного пакета ORIGIN. Полученные графики интерпретированы рентгенометрическими картотеками ASTM. На образцах наблюдаются дифракционные линии максимумами в области углов $2\theta=26^0$ с большой интенсивности к графитированному углероду, которые можно отнести к углероду гексагональной сингонии.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

УНТ – углеродные нанотрубки

ОУНТ- однослойные (одностепенные) углеродные нанотрубки

МУНТ- многослойные (многостепенные) углеродные нанотрубки

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ТЭМ – трансмиссионная электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Isya F.A., Teguh E., Hastuti S. The Structural Characteristics of Carbon Nanoparticles Produced by Arc Discharge in Toluene Without Added Catalyst or Gases // Электронная версия на сайте https://catalog.lib.kyushu-u.ac.jp/opac_download_md/4068622/Pages_417-428.pdf
- 2 Lay Y. Carbon Nanostructures 2015 // Электронная версия на сайте <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/carbon-nanostructures>
- 3 Губарева А. А., Крючков М. В. // Электронная версия на сайте <https://cyberleninka.ru/article/n/izuchenie-metodov-issledovaniya-uglerodnyh-nanotrubok/viewer>
- 4 F. Rappaport, A. Boussac X Ray Spectroscopy 2013 // Электронная версия на сайте <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/x-ray-spectroscopy#:~:text=X%2Dray%20spectroscopy%20is%20a,and%20reach%20higher%20energy%20levels>.
- 5 <https://chembioagro.springeropen.com/articles/10.1186/s40538-016-0070-8/figures/1>
- 6 Olga Z., Gunter N. Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications // Электронная версия на сайте <https://chembioagro.springeropen.com/articles/10.1186/s40538-016-0070-8>
- 7 Paramita K., Shrabani D., Kartick C., Rashmi M., Prashant K. Functionalization of Carbon Nanostructures // Электронная версия на сайте <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/fullerene-synthesis>
- 8 Shihu S., Tao Y., Wensheng Y., Qinghua L., Shiqiang W. X-ray absorption fine structure spectroscopy in nanomaterials 2015 // Электронная версия на сайте <https://sci-hub.se/https://link.springer.com/article/10.1007/s40843-015-0043-4>
- 9 Воробьева А. И. Аппаратура и методы исследования углеродных нанотрубок // Электронная версия на сайте <https://libeldoc.bsuir.by/bitstream/123456789/6479/2/261208.pdf>
- 10 <https://tescan.ru/primenenie/akademiya-teskan/korotko-o-sem/>
- 11 Лабораторные работы по теме «Сканирующая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ»
- 12 Практическая электронная растровая микроскопия. Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. М., 1978. 2. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. М., Мир, 1984.
- 13 <https://www.microsystemy.ru/info/articles/elektronnaya-mikroskopiya/>
- 14 https://bstudy.net/814925/meditsina/skaniruyuschiy_tunnelnyy_mikroskop
- 15 <https://fenlin.ru/video/Jya5Y9egiq4>

- 16 https://studiousguy.com/nanomaterials-types-examples/#Types_of_Nanomaterials
- 17 https://studiousguy.com/nanomaterials-types-examples/#Types_of_Nanomaterials
- 18 <https://biomolecula.ru/articles/fullereny-neozhidannye-biologicheskie-svoistva-uglerodnykh-nanochastits>
- 19 <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/001/600.htm>
- 20 https://www.ibmc.msk.ru/content/Education/w-o_pass/ММoB/11.pdf
- 21 Лабораторная работа исследование состава перспективных электротехнических материалов с помощью метода рентгеновской дифрактометрии
- 22 http://ipmckp.ru/ru/equipment/philips_xpert

ОТЗЫВ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на дипломную работу
(наименование вида работы)

Радикқызы Амина
(Ф.И.О. обучающегося)
)

6B07109 – «Инженерная физика и материаловедение»
(шифр и наименование ОП)

Тема: «Исследование структурных параметров углеродных наноматериалов методом рентгеновской спектроскопии»

Метод рентгеновской спектроскопии является одним из наиболее распространенных методов анализа структурных и фазовых составов наноматериалов. Рентгеновская дифрактометрия является наиболее распространенным методом для исследования кристаллической структуры материалов. Он основывается на регистрации дифракционных максимумов, которые возникают при рассеянии рентгеновских лучей на решетке материала. Из формы и интенсивности дифракционной картины можно определить кристаллическую структуру и размеры кристаллов исследуемых материалов. Методом рентгеновской дифрактометрии (PHILIPS XPERT PRO MRD) исследованы углеродные порошки и построены графики с использованием программного пакета ORIGIN. На образцах наблюдаются дифракционные линии максимумами в области углов $2\theta=26^{\circ}$ с большой интенсивности к графитированному наноуглероду, которые можно отнести к углероду гексагональной сингонии.

В связи с этим, исследования, выполненные в диссертации Радикқызы Амина., представляются весьма актуальными и перспективными как в научном плане, так и в плане практического применения и она успешно справилась с поставленной задачей. Работа в целом выполнена на высоком современном и научном уровне.

По объему выполненных исследований, их актуальности, научной значимости дипломная работа Радикқызы Амина, удовлетворяет всем требованиям, и студент заслуживает высокой оценки.

Студент отнесся к порученной тематике добросовестно. В целом работа Радикқызы Амина удовлетворяет всем требованиям и заслуживает рейтинговой системе – 95 баллов (А) оценки «отлично»

Научный руководитель

Канд. физ-мат. наук, ассоц. проф.

Байт Байтимбетова Б. А.
(подпись)

«25» май 2023 г.

РЕЦЕНЗИЯ

на дипломную работу
(наименование вида работы)

Радикқызы Амина
(Ф.И.О. обучающегося)

6B07109 – «Инженерная физика и материаловедение»
(шифр и наименование ОП)

На тему: «Исследование структурных параметров углеродных наноматериалов методом
рентгеновской спектроскопии спектроскопии»

Выполнено:

- а) графическая часть на 27 листах
б) пояснительная записка на 50 страницах

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Расчеты и вводная часть в дипломной работе выполнены в полном размере. Все
расчеты соответствуют теме дипломной работы. Автор представил исследование,
посвященное изучению структурных параметров углеродных наноматериалов с
использованием спектроскопии. Работа представляет собой хорошо структурированный и
подробный анализ, который включает в себя описание методики, экспериментальные
данные, анализ результатов и обсуждение полученных выводов.

Замечания: можно расширить обсуждения, чтобы более подробно описать связь
между структурными параметрами углеродных наноматериалов и их свойствами. В
работе следует более детально описать процедуры обработки и анализа данных.

Оценка работы

Дипломная работа оценивается по рейтинговой системе – 95 баллов (А) оценки
«отлично», а дипломант Радикқызы А. рекомендуется к присвоению квалификации
бакалавра по специальности 6B07109 «Инженерная физика и материаловедение».

Рецензент

PhD, старший преподаватель кафедры
физики твердого тела и нелинейной физики

КазНУ им. аль-Фараби
(должность, уч. степень, звание)


(подпись)

Толепов Ж.К.

«30» мая 2023 г.

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Радикқызы Амина

Тип работы: Дипломная работа

Название работы: Исследование структурных параметров углеродных наноматериалов методом рентгеновской спектроскопии

Научный руководитель: Байтимбетова Б. А.

Коэффициент Подобия 1: 0.5

Коэффициент Подобия 2: 0.2

Микропробелы: 0.7

Знаки из здругих алфавитов: 5

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- Обоснование:

Дата

29.05.2023



Заведующий кафедрой

Кудайбергенов К.К.