

На правах рукописи



ХАДИЕВ АЗАТ РАВИЛЕВИЧ

**МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОНТРОЛЯ
СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СПИРАЛЬНЫХ НАНОТРУБОК
ПО КАРТИНАМ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ**

Специальность 05.11.13 –
«Приборы и методы контроля природной среды, веществ,
материалов и изделий»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ» на кафедре Нанотехнологий в электронике.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Пашин Дмитрий Михайлович

Официальные
оппоненты: **Окотруб Александр Владимирович,**
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБУН «Институт неорганической химии им.
А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук», заведующий отделом
химии функциональных материалов
Хантимеров Сергей Мансурович,
кандидат физико-математических наук, ФГБУН
«Казанский физико-технический институт им.
Е.К. Завойского Казанского научного центра
Российской академии наук», лаборатория физики
углеродных наноструктур и композитных систем,
научный сотрудник

Ведущая
организация: **ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»**

Защита состоится «26» декабря 2016 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета Д 212.079.09 при ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ» (КНИТУ-КАИ) по адресу: 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 31/7, ауд. 301.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке КНИТУ-КАИ и на официальном сайте КНИТУ-КАИ www.kai.ru.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим присылать по адресу: 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 10, КНИТУ-КАИ, на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.079.09,
кандидат технических наук



Денисов Евгений Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Нанотрубки являются одним из наиболее перспективных материалов для применения в электронике, композиционных материалах, энергетике и медицине. Малые размеры и уникальные физические и электрические свойства открывают им широкие области использования, которые, в то же время, определяются различными параметрами исходного сырья. Например, структура однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) существенным образом влияет на ее электрические свойства, и, соответственно, разброс их структурных параметров для применений в электронных устройствах должен быть сведен к допустимому минимуму. Более того, проблема отбора трубок с заданными параметрами структуры на сегодняшний день является одним из главных факторов, тормозящих развитие наноэлектроники, основанной на применении нанотрубок. В других областях промышленности, в частности, в области композиционных материалов разброс параметров исходного трубчатого сырья может быть существенно выше. В данном случае параметрами, в большей степени влияющими на свойства полученного композиционного изделия, являются размеры и свойства поверхности трубок. Таким образом, активное использование нанотрубок требует развития методов контроля структуры, определяющей их свойства, что на данный момент является одной из актуальных задач, стоящей перед различными отраслями промышленности.

Наряду с коаксиальными трубками, свойства которых уже исследуются в течение нескольких десятилетий, существуют спиральные нанотрубки (СНТ), исследованием свойств которых ученые занялись относительно недавно. Предполагается, что уникальная топология СНТ, представляющей собой свернутый в рулон слой ее плоского аналога, позволит получить совмещение свойств аналога и многослойной трубки. Для углеродных СНТ, например, такими свойствами являются высокая подвижность носителей заряда в графене и высокая прочность многослойных трубок. Другой интересной особенностью спиральной геометрии является возможность контролируемого внедрения

атомов в межслоевое пространство трубки с целью получения желаемых свойств. Реализация такой технологии на основе коаксиальных трубок представляется проблематичной вследствие сопротивления замкнутых коаксиальных цилиндров расширению. Таким образом, уникальная топология структуры СНТ позволяет определить области их перспективного применения: наноэлектроника, суперконденсаторы и батареи, хранение водородного топлива.

Из существующих и широко распространенных методов контроля структуры нанотрубок (сканирующая зондовая микроскопия и спектроскопия, рентгеновская дифракция, оптическая спектроскопия) следует выделить методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), с помощью которых были впервые обнаружены нанотрубки и была исследована их структура. Возможности данного метода позволяют определять широкий круг структурных параметров отдельной трубки с высокой точностью, а последние достижения в области разработки наноманипуляторов сделали возможным одновременный анализ структуры и свойств нанотрубки непосредственно в колонне ПЭМ.

Проблемам электронно-микроскопического анализа структуры нанотрубок посвящены работы многих ученых, среди которых следует отметить исследователей Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (Б. Б. Звягин, Г. С. Грицаенко, Р. В. Боярская, А. И. Горшков, Н. Д. Самохин, К. Е. Фролова), Института кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН (Н. А. Киселев, А. С. Кумсков, В. Г. Жигалина), Казанского национального исследовательского технического университета им. А. Н. Туполева (З. Я. Халитов, Д. Н. Валеева, И. К. Насыров, Д. М. Пашин), Антверпенского университета (С. Амелинкс, Б. Девуа, А. Бароне, Г. Ван Танделоо, К. Б. Чжан), Университета Нотр-Дам де Намюр (А. А. Лукас, Ф. Ламбин), Университета Северной Каролины в Чапел-Хилл (Л.-Ч. Кин, Х. Дениз, А. Дербакова). Однако необходимо заметить, что большинство работ по анализу и контролю структуры СНТ методами ПЭМ зачастую посвящены исследованиям исключительно хризотила и углеродных трубок, а сам структурный анализ проводится на качественном геометрическом уровне. Кроме этого, отсутствуют

дифракционные критерии отличия цилиндрических спиральных трубок от коаксиальных. В такой ситуации исследователи действуют в рамках понятий «хиральный-ахиральный», не определяя основной характер цилиндрической решетки: коаксиальный или спиральный – а структура, как было сказано выше, может ключевым образом влиять на свойства трубок. Таким образом, в данной области имеется ряд метрологических проблем, которые требуют своего решения, в частности, необходима разработка методики идентификации и контроля структуры СНТ, основанной на достоверной (количественной), а не качественной модели объекта измерений.

Разработка подобной методики возможна в рамках классического подхода к структурному анализу, основанного на достоверной структурной модели трубки и теории дифракции на ней. Представляемая диссертационная работа посвящена разработке такой методики.

Объектом исследования являются методы и средства дифракционного контроля структурных параметров СНТ.

Предметом исследования является контроль структурных параметров СНТ по картинам дифракции электронов с выделенной области.

Целью настоящей работы является разработка методики идентификации и контроля структурных параметров СНТ по картине дифракции электронов в ПЭМ, обладающей меньшими методическими погрешностями по сравнению с активно используемыми.

Научная задача диссертации – теоретическое обоснование метода идентификации и анализа структуры СНТ по картинам дифракции электронов, основанное на рассмотрении дифракции в кинематическом приближении Фраунгофера на достоверной структурной модели СНТ.

Решение поставленной научной задачи и достижение цели диссертационной работы проводилось по следующим основным направлениям:

1. Сравнительный анализ существующих методов контроля структурных параметров нанотрубок и способов описания их структуры, определение их достоинств и недостатков. Обоснование выбора метода ПЭМ как наиболее

перспективного, позволяющего осуществлять контроль широкого спектра структурных параметров СНТ. Выявление необходимости повышения достоверности метода путем использования количественного подхода к рассмотрению дифракции на СНТ.

2. Разработка структурной модели СНТ произвольного химического состава и симметрии слоя, необходимой для рассмотрения дифракции и разработки соответствующей методики контроля структурных параметров, обладающей меньшими методическими погрешностями.

3. Рассмотрение дифракции на СНТ и разработка программных средств для моделирования дифракции. Анализ влияния структурных параметров СНТ на экспериментальную дифракционную картину на основе как математического исследования, так и численного моделирования дифракционных профилей.

4. Разработка методики идентификации и контроля структурных параметров СНТ, обладающей меньшими методическими погрешностями, на основе выводов математической модели дифракции и существующих методических наработок в области коаксиальных и конусных трубок. Апробация разработанной методики при анализе экспериментальных ПЭМ изображений и дифракционных картин нанотрубок WS₂.

Методы исследований. При решении поставленных задач были использованы математический аппарат Фурье и бесселевых функций, электронно-микроскопические методы экспериментального анализа, программные пакеты по анализу и обработке изображений (*ImageJ, Surfer*).

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем.

1. Впервые разработана модель структуры цилиндрической СНТ произвольной симметрии слоя и угла хиральности на основе плоской косоугольной элементарной ячейки, необходимая для рассмотрения дифракции и разработки соответствующей методики дифракционного контроля структурных параметров, обладающей меньшими методическими погрешностями. Модель не предполагает использование рекурсивной процедуры и основана на применении известных структурных параметров

плоского аналога трубки (графит – углеродная трубка, тунгстенит – WS_2 трубка, и т.д.) с целью построения ее структуры, что увеличивает область применимости модели для структурного анализа широкого класса трубок.

2. Впервые рассмотрена дифракция на разработанных моделях СНТ с произвольным углом хиральности в рамках кинематического приближения дифракции Фраунгофера. Впервые проведен анализ особенностей дифракционной картины от таких трубок; выработаны новые дифракционные критерии их дифференциальной диагностики в смеси с коаксиальными и впервые получены формулы для расчета структурных параметров СНТ из экспериментальных данных.

3. Разработана методика идентификации и контроля структурных параметров СНТ, обладающая меньшими методическими погрешностями. Впервые предлагается идентифицировать СНТ в смеси с коаксиальными на основе так называемого эффекта «конусного» расщепления. Впервые показано, что точность измерения угловых структурных параметров нанотрубок зависит от области дифрактограммы; предложены формулы для расчета этих параметров в различных областях.

Основные положения, выносимые на защиту:

- модель структуры цилиндрической СНТ произвольного химического состава и угла хиральности, необходимая для разработки достоверной методики идентификации и контроля структуры СНТ;

- модель дифракции на СНТ как основа для разработки дифракционных критериев для идентификации и контроля их структуры;

- разработанные программные средства, используемые для математического моделирования картин дифракции электронов для сравнительного анализа с экспериментальными данными;

- методика идентификации и контроля структуры СНТ по картинам дифракции электронов, обладающая меньшими методическими погрешностями, разработанная на основе предложенной теории дифракции, а

также существующих методических наработок в области коаксиальных и конусных трубок.

Обоснованность и достоверность результатов определяется корректностью используемых математических методов и структурных моделей, их адекватностью реальным физическим объектам; соответствием данных экспериментов теоретическим и расчетным результатам; соответствии полученных результатов результатам, представленным в литературных источниках.

Теоретическая и практическая значимость.

Разработанные структурные модели и описание дифракционных явлений представляют самостоятельный интерес для развития фундаментальных представлений о цилиндрических структурах. Дальнейшее использование полученных результатов предполагается в двух основных направлениях: структурный анализ и контроль нанотрубчатого материала в широком круге фундаментальных и прикладных исследований и в качестве научной базы для разработки метрологического обеспечения исследований, разработок, и технологических процессов на основе нанотрубок. Развитый теоретический задел может быть также использован при разработке дифракционных методов анализа структуры СНТ, отличных от электронно-микроскопического, таких как дифракция нейтронов и рентгеновских лучей. Одним из важных применений разработанной методики является возможность аналитического контроля полученного трубчатого сырья с целью выделения и отбора трубок с заданным типом структуры для дальнейших применений. Разработанный программный комплекс по расчету интенсивности дифракции может найти применение при моделировании экспериментальных дифракционных картин СНТ в широком круге задач, в том числе с целью дополнительной оценки соответствия предложенной структурной модели экспериментальным данным.

Реализация результатов работы. Теоретические и практические результаты были использованы в совместных научных разработках с группой профессора Решефа Тенне в Институте имени Вайцмана (Израиль); при проведении НИР по анализу ОУНТ, синтезированных компанией OCSiAl RUS,

в Центре нанотехнологий Республики Татарстан. Исследования, представленные в диссертации, были поддержаны грантом для молодых ученых от компании ОПТЭК в 2012-2013 году и грантом правительства республики Татарстан «Алгарыш» в категории «Проектные группы» (проект «Исследования по технической диагностике материалов, полученных в результате применения нанотехнологий»). Диссертационная работа также была выполнена при поддержке задания №11.34.214/К на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих семинарах и конференциях: Международная молодежная научная конференция «XX Туполевские чтения», Казань (2012 г.); Международная конференция немецкого физического общества DPG Spring Meeting 2014 (Стендовый доклад), Дрезден (2014 г.); Международная конференция в рамках Совещания по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах, Санкт-Петербург (2014 г.); XXXIII Научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова, Нижний Новгород (2014 г.); Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века», Казань (2014 г.), объединенный семинар Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН по материалам диссертации (6.02.2015), Международная научная конференция «State of the art trends in fundamental and applied research of nano-objects – STRANN-2016», Санкт-Петербург (2016 г.), Международная школа-конференция «Fundamental Crystallography with application to Electron Crystallography» (Стендовый доклад), Антверпен, Бельгия (2016 г.).

Публикации. Основные научные и практические результаты диссертационной работы опубликованы в 11 работах, в том числе в 7 статьях (из них – 2 статьи в рецензируемом журнале, рекомендованном ВАК, 5 статей в журналах из международной реферативной базы Scopus), 4 – в сборниках материалов международных и всероссийских конференций.

Личный вклад автора является определяющим. Модели структуры и дифракции были разработаны совместно с Халитовым З.Я, Валеевой Д.Н. и Пашиным Д.М. Разработка методики идентификации и контроля структурных параметров трубок и ее апробация проводились лично автором. Программы для моделирования дифракции были созданы автором самостоятельно. Часть экспериментального материала, представленного в диссертации, была получена автором самостоятельно на просвечивающем микроскопе Zeiss Libra 120 в ЦКП «Прикладные нанотехнологии» КНИТУ-КАИ.

Соответствие диссертации научной специальности. Диссертация соответствует специальности 05.11.13 «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий». Разработанные модели структуры СНТ и дифракции, а также следующие из них выводы, относятся к п. 1 «Научное обоснование новых и усовершенствование существующих методов аналитического и неразрушающего контроля природной среды, веществ, материалов и изделий», разработанная методика идентификации и контроля СНТ и ее внедрение соответствует п. 3 «Разработка, внедрение и испытания приборов, средств и систем контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, имеющих лучшие характеристики по сравнению с прототипами» паспорта специальности.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы одного приложения. Работа изложена на 165 страницах текста и содержит 45 рисунков, 13 таблиц. Список литературы включает 192 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель, объект, предмет и основные задачи квалификационной работы, определена научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Также во введении описываются основные защищаемые положения, реализация результатов работы, апробация и публикации по теме диссертации, приведена структура диссертации.

В первой главе проводится обзор способов описания структуры нанотрубок, а также сравнительный анализ методов контроля их структурных параметров. К основным структурным параметрам трубки, подлежащих определению и контролю, относятся угол хиральности ε_c , межслоевое расстояние d , начальный радиус ρ_0 (или диаметр d_t) трубки, параметры решетки слоя a и b , угол конусности ε_b .

В первом разделе главы представлены основные подходы к описанию структуры трубок, анализируются их достоинства и недостатки. Существующие модели структуры СНТ характеризуются выраженной неточностью (модель Ягодзинского и Кунце), сложностью использования в дифракционном структурном анализе (модель, развитая на основе рекуррентной процедуры, предложенная А.Н. Еняшиным и Г. Сейфертом) и ограниченной областью применимости (модель, развитая на основе прямоугольных ячеек и приближения малых углов хиральности, предложенная И.К. Насыровым, Д.М. Пашиным, З.Я. Халитовым и Д.М. Валеевой).

В остальных разделах главы рассматриваются наиболее распространенные методы контроля структурных параметров нанотрубок; анализируются возможности таких методов, как сканирующая зондовая микроскопия и спектроскопия, ПЭМ и микродифракция электронов, дифракция рентгеновских лучей, оптическая спектроскопия. Среди представленных методов лишь ПЭМ позволяет проводить контроль наиболее широкого диапазона структурных параметров трубки. Ключевой особенностью метода, позволившей ему занять лидирующие позиции в области метрологии нанотрубок, является возможность реализации режима микродифракции электронов. В указанном режиме работы микроскопа исследуется Фурье-образ нанотрубки в так называемом обратном пространстве, в результате исследования геометрии которого можно определять структурные параметры трубок с высокой точностью. Однако в результате анализа литературных источников установлено, что в большинстве работ применение ПЭМ для целей дифракционного контроля структуры СНТ основано на качественном,

геометрическом подходе; также не выработаны достоверные критерии отличия цилиндрических СНТ от коаксиальных. Таким образом, дальнейшее улучшение метрологических характеристик указанного метода в области контроля структуры СНТ требует разработки количественных моделей, описывающих объект измерения с высокой точностью. В результате выявлена насущная необходимость в разработке достоверной структурной модели СНТ, свободной от вышеуказанных недостатков, и соответствующей модели дифракции на ней как основы дифракционного метода контроля параметров трубки.

Вторая глава посвящена разработке модели структуры СНТ произвольной симметрии слоя и угла хиральности на основе примитивных плоских косоугольных элементарных ячеек и разверток ее слоев. Координаты атомов многослойной СНТ выражаются в цилиндрических координатах $\{\rho, \varphi, z\}$ и получаются путем переноса структуры слоя плоского аналога трубки на спиральную поверхность. Формируемая таким образом трубка является плотноупакованной и монохиральной по определению. Указанная взаимосвязь исключает возможность возникновения неупорядоченного взаимного расположения слоев, т.е. любая СНТ является упорядоченной. Характер «сворачивания» плоского слоя в рулон определяется углом хиральности трубки ε_c и ее начальным радиусом ρ_0 , а изменение указанных параметров приводит к упорядоченному изменению межслоевых сдвигов. Изменение ε_c в основном приводит к повороту развертки, то есть к взаимному смещению витков в продольном направлении нанотрубки, в то время как изменение ρ_0 – к смещению границ витков, то есть к взаимному смещению витков в азимутальном направлении. Нанотрубки, соответствующие различным значениям этих параметров, образуют политипные модификации СНТ: продольные и азимутальные соответственно. Если длина каждого витка СНТ и его шаг содержат целые числа элементарных ячеек, то такая нанотрубка называется ортогональной. Необходимым условием ортогональности СНТ является равенство генератора \mathbf{r}_{sp} решетки некоторому ее вектору

$\mathbf{r}_{sp} = \pm s\mathbf{a} + p\mathbf{b}$, где s и p – целые числа, являющиеся компонентами генератора, \mathbf{a} и \mathbf{b} – базисные вектора решетки развертки, верхний знак в выражении соответствует левовинтовым трубкам, нижний – правовинтовым. Указанное условие выполняется при

$$\sin \varepsilon_c = \frac{sa \sin \gamma}{2\pi d}, \quad \sin(\gamma \mp \varepsilon_c) = \frac{pb \sin \gamma}{2\pi d}, \quad (1)$$

где γ – угол между базисными векторами \mathbf{a} и \mathbf{b} . Достаточным условием ортогональности спиральной решетки является

$$s_0 = s \left(\frac{\rho_0}{d} + \frac{1}{2} \right), \quad p_0 = p \left(\frac{\rho_0}{d} + \frac{1}{2} \right), \quad (2)$$

где s_0 и p_0 – целые числа. Таким образом, ортогональная решетка образуется в случае удовлетворения угла хиральности условиям (1) и если начальный радиус решетки равен полуцелому числу параметров d . В частном случае четных s и p целочисленность параметров s_0 и p_0 также обеспечивается при кратной решетке, начальный радиус которой кратен d . В случае отклонения угла хиральности ε_c от угла, определяемого условиями (1), на величину $\Delta\varepsilon$ формируется продольно-моноклинный политип, а в случае отклонения ρ_0 от условий (2) на величину $\Delta\rho_0$ образуется азимутально-моноклинный политип.

В главе разработаны структурные модели СНТ трех указанных политипов: ортогонального, азимутально- и продольно-моноклинного. Представленные структурные модели СНТ являются достоверным отображением реального физического объекта, они необходимы для количественного рассмотрения дифракции и разработки соответствующей методики контроля структурных параметров, обладающей меньшими методическими погрешностями.

Третья глава посвящена разработке модели дифракции на СНТ с использованием кинематического приближения дифракции Фраунгофера. Рассмотрение ограничено случаем правовинтовых трубок, структура слоя которых имеет прямоугольную элементарную ячейку. Такой подход упрощает рассмотрение

особенностей обратного пространства трубок, а его результаты применимы во всех случаях, где возможен выбор прямоугольной элементарной ячейки в слое, а таковы большинство нанотрубок (углеродные, WS₂ нанотрубки и т.д.). В таком случае координаты атомов ортогональной, азимутально-моноклинной и продольно-моноклинной СНТ могут быть представлены единой формулой:

$$\begin{cases} \rho_{mnvj} = \sqrt{\rho_{0m}'^2 + 2\tau[(bv + y_j)\cos \varepsilon'_c - (an + x_j)\sin \varepsilon'_c]} + z_j \\ \varphi_{mnvj} = \frac{1}{\tau} \left\{ \sqrt{\rho_{0m}'^2 + 2\tau[(bv + y_j)\cos \varepsilon'_c - (an + x_j)\sin \varepsilon'_c]} - \rho_m' \right\}, \\ z_{mnvj} = z_{0m}' + (bv + y_j)\sin \varepsilon'_c + (an + x_j)\cos \varepsilon'_c \end{cases} \quad (3)$$

$$\varepsilon'_c = \varepsilon_c + \Delta\varepsilon, \quad \rho_m' = \rho_0' + md = \rho_0 + \Delta\rho_0 + md = d(m_0 - 0,5) + \Delta\rho_0 + md,$$

$$\xi_m' = \xi_m + 2\pi\Delta\rho_0 m, \quad \xi_m = 2\pi\rho_0 m + \pi m^2 d, \quad P_m = p \left(m_0 + \frac{m-1}{2} \right) m,$$

$$z_{0m}' = P_m b \sin \varepsilon'_c, \quad \rho_{0m}' = \sqrt{\rho_0'^2 + 2\tau\xi_{0m}'}, \quad \sin \varepsilon_c = \frac{sa}{2\pi d}, \quad \cos \varepsilon_c = \frac{pb}{2\pi d},$$

где m – номер витка СНТ, $0 \leq m \leq (M - 1)$, M – общее количество слоев в трубке, m_0 – целое число, определяющее начальный радиус СНТ; n – номер спирально-винтовой линии, ν – номер узла на этой линии, j – номер атома в элементарной ячейке, x_j, y_j, z_j – координаты j -го атома в элементарной ячейке.

Амплитуда дифракции на СНТ (3) в цилиндрической системе координат $\{R, \varphi^*, z^*\}$, направления осей которой совпадают с системой $\{\rho, \varphi, z\}$, выражается формулой:

$$A(R, \varphi^*, z^*) = \sum_{m,n,\nu,j} f_j(R^*) \exp(2\pi i z_{mnvj} z^*) \exp[2\pi i R \rho_{mnvj} \cos(\varphi_{mnvj} - \varphi^*)]. \quad (4)$$

Квадрат модуля амплитуды (4) описывает распределение интенсивности дифракции в обратном пространстве $\{R, \varphi^*, z^*\}$ СНТ с заданными в (3) структурными параметрами. Экспериментальная дифракционная картина (рисунок 1, б) представляет собой сечение обратного пространства СНТ практически плоской сферой Эвальда электронного луча (рисунок 1, а). Анализ положения максимумов интенсивности (рефлексов) на экспериментальной картине позволяет делать выводы о структуре СНТ.

Для определения геометрии обратного пространства СНТ (3) были рассмотрены условия максимума амплитуды дифракции (4) в случае решетки, в узлах которой находятся точечные объекты с единичной рассеивающей способностью. Анализ проводился как на основе математического исследования, так и численного моделирования дифракционных профилей. Исследование условий максимума сумм по n и ν , проведенное в разделе 3.2 главы, позволило обнаружить, что все рефлекссы дифракционной картины расположены на слоевых линиях (рисунок 1, а, б). Координаты границ ненулевых значений интенсивности на указанных слоевых линиях с индексами hk определяются выражениями (5). Представленные формулы позволяют проводить контроль структурных параметров a , b и ε_c СНТ путем измерения соответствующих координат на экспериментальной дифракционной картине и последующего расчета по указанным формулам.

$$z_{hk}^* = \frac{h}{a} \cos \varepsilon'_c + \frac{k}{b} \sin \varepsilon'_c, R_{hk} \approx \left| \frac{k}{b} \cos \varepsilon'_c - \frac{h}{a} \sin \varepsilon'_c \right|, R_{hk}^* = \sqrt{R_{hk}^2 + z_{hk}^{*2}} = \sqrt{\left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{h}{a}\right)^2}, \quad (5)$$

где R_{hk}^* - модуль вектора обратного пространства до границы слоевой линии hk (положение максимума интенсивности) (рисунок 1, б).

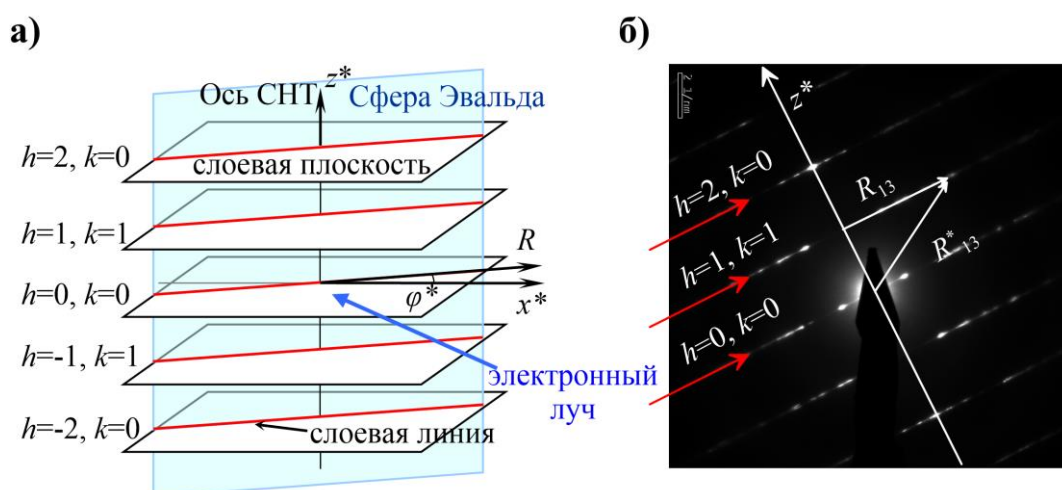


Рисунок 1 – (а) Слоевые плоскости СНТ, их пересечение со сферой Эвальда и соответствующие слоевые линии (красные), (б) экспериментальная картина дифракции электронов ахиральной WS_2 нанотрубки, на которой красными стрелками отмечены слоевые линии

Анализ условий максимума сумм по m амплитуды дифракции, проведенный в разделах 3.3, 3.4, 3.5, позволил обнаружить, что образование выраженных диффузных hkl и четких $h0l$ рефлексов происходит при наличии у СНТ определенных структурных параметров, удовлетворяющих структурным условиям максимума дифракции. При таких условиях четкие и диффузные узлы имеют форму спиралей или окружностей. Были определены параметры спиралей узлов, их количество и угловое расстояние между ними. В случае отклонения структуры от этих условий наблюдается существенная деградация спиралей узлов.

В результате анализа интенсивности базальных рефлексов $00l$, проведенного в разделе 3.5, было обнаружено, что расстояние между ними обратно пропорционально параметру d (6), что может быть использовано для определения указанной величины.

$$R_{00l} = \frac{l}{d} \quad (6)$$

Профиль интенсивности базальных рефлексов имеет выраженные осцилляции, частота которых увеличивается с ростом числа слоев M в трубке и ее начального радиуса ρ_0 СНТ. Ширина базального рефлекса, в свою очередь, уменьшается с ростом M . Указанные особенности позволяют использовать их в качестве дополнительного критерия верификации предложенной модели при сравнении модельных профилей интенсивности с экспериментальными. Интенсивность базальных рефлексов СНТ, в отличие от коаксиальных, имеет выраженную азимутальную зависимость.

В четвертой главе рассматривается разработанная методика идентификации и контроля структуры СНТ, проводится ее апробация при анализе экспериментальных дифракционных картин СНТ WS_2 .

В первом разделе главы излагается суть методики, в соответствии с которой предлагается следующая методическая последовательность идентификации и контроля структурных параметров СНТ по ПЭМ-изображениям и картинам дифракции электронов:

1. *Анализ ПЭМ-изображения образца.* Анализ ПЭМ-изображений образца, полученных в классическом светлопольном режиме, служит для его предварительной оценки и выбора областей анализа. После выбора интересующей трубки происходит регистрация ее ПЭМ-изображения, по которому с помощью прилагаемого к микроскопу программного обеспечения определяются начальный радиус ρ_0 и межслоевое расстояние d . Для повышения точности определения указанных параметров их измерение следует проводить вдоль поперечных сечений трубки в нескольких местах. Тогда наиболее вероятным значением будет являться их среднее значение, а погрешность измерения будет определяться их средним квадратическим отклонением.

2. *Индексация дифракционной картины.* Индексацию дифракционной картины предлагается проводить с помощью выражений (5) и (6), определяющих координаты границ ненулевых значений интенсивности слоевых линий и базальных рефлексов в системе $\{R, z^*\}$.

3. *Идентификация структурного типа нанотрубки по ее дифракционной картине.* Достоверная идентификация СНТ, имеющих конусную структуру, возможна по двум дифракционным критериям. Первый критерий заключается в наличии расщепления базальных рефлексов $00l$, которое пропорционально синусу угла конусности. Однако при малых значениях угла конусности регистрация и измерение расщепления $00l$ рефлексов является трудной задачей. В случаях малых ε_b предлагается использовать многократное расщепление диффузных рефлексов в качестве дифракционного критерия отличия конусных СНТ, которое более заметно на экспериментальной картине.

Для идентификации цилиндрических СНТ предлагается использовать азимутальную зависимость базальных рефлексов, которая отсутствует у коаксиальных.

4. *Измерение угла хиральности.* Дифракция на СНТ имеет много общего с дифракцией на коаксиальных, что позволяет использовать часть методических разработок, развитых для коаксиальных структур. В частности, допускается

измерение угла хиральности по координатам слоевых линий z_{hk}^* . В результате анализа было обнаружено, что точность определение угловых параметров СНТ (ε_c и ε_b) зависит от области расположения слоевой линии, координаты которой используются в расчетах. Было теоретически доказано, что точность определения указанных параметров возрастает, если для их измерения использовать слоевые линии, которые ближе всего расположены к оси R (направлению, перпендикулярному оси трубки). Показано, что использование в расчетах угла хиральности координат слоевых линий z_{02}^* и $z_{1\bar{1}}^*$ вместо активно используемых z_{20}^* и z_{11}^* , которые расположены далеко от оси R , позволяет уменьшить методическую погрешность измерения в 2-2,5 в зависимости от угла хиральности. На основе вышеописанных положений предложена методика измерения угла хиральности и расчета его погрешности.

5. *Измерение угла конусности.* Вместо широко известного метода определения угла конусности по расщеплению базальных рефлексов предлагается использовать многократное «конусное» расщепление диффузных рефлексов. Было показано, что использование в расчетах координат диффузных рефлексов приводит к уменьшению методической погрешности примерно в 3 раза. Метод основан на измерении угла хиральности «конусно» расщепленных компонентов серии диффузных рефлексов и последующего расчета по предложенным формулам.

6. *Измерение параметров a и b и межслоевого расстояния d .* Измерение указанных параметров, в отличие от углов конусности и хиральности, не свободно от погрешности калибровки микроскопа. Вследствие того, что зачастую исследователи не задаются вопросом определения a и b , полагая, что они соответствуют параметрам плоского аналога, предлагается использовать эти параметры в качестве внутреннего стандарта длины на дифракционной картине СНТ и с заданной точностью определять параметр d , который имеет тенденцию меняться.

С учетом данных положений была предложена методика определения параметра d по расстоянию между соответствующими базальными рефлексами в соответствии с (6), основанная на коррекции калибровки микроскопа с

помощью внутреннего стандарта (параметра a или b), представлен способ расчета погрешности указанного измерения.

7. *Моделирование дифракционной картины с помощью разработанных программ и сравнение полученных данных с экспериментом.* Разработан пакет программ, позволяющих моделировать интенсивность дифракции на слоевых плоскостях, слоевых линиях и на плоскости $\{R, \varphi^*\}$, являющейся образом экспериментальной дифракционной картины. Программный пакет позволяет моделировать распределение интенсивности дифракции при заданных параметрах структуры, определяемых в каждом конкретном случае вышеуказанными способами. Путем сравнения модельных профилей интенсивности с экспериментальными можно проводить дополнительную верификацию принятой структурной модели

Апробация предложенной методики осуществлялась во втором разделе главы путем анализа серии экспериментальных ПЭМ-изображений и дифракционных картин СНТ WS_2 . В результате использования методики определялся полный набор структурных параметров, подлежащих контролю, рассчитывалась погрешность соответствующих измерений. Сравнительный анализ экспериментальных и модельных профилей интенсивности дифракции базальных $00l$ и четких $h0l$ рефлексов отражал хорошее соответствие предложенной структурной модели экспериментальным данным. С использованием выводов разработанной модели дифракции и компьютерного моделирования был объяснен эффект образования выраженных четких $h0l$ рефлексов на экспериментальной дифракционной картине. Было показано, что последние образуются в случае, когда параметры структуры СНТ соответствуют структурным условиям максимума амплитуды дифракции.

В заключении представлены основные результаты и выводы по работе.

В приложении представлены акты внедрения результатов работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По результатам сравнительного анализа наиболее распространенных методов контроля структуры нанотрубок было показано, что методы ПЭМ являются наиболее перспективными, позволяющими проводить контроль широкого класса структурных параметров нанотрубок. Было показано, что дальнейшее развитие методов контроля СНТ должно быть основано не на качественном, а на количественном подходе, требующим рассмотрения дифракции на достоверных структурных моделях СНТ.

2. Разработаны модели структуры многослойных СНТ ортогональной, азимутально- и продольно-моноклинной политипных модификаций на основе примитивных плоских косоугольных элементарных ячеек и индексов хиральности, выраженных в единицах таких ячеек, необходимых для разработки дифракционного метода контроля структурных параметров, обладающего меньшими методическими погрешностями.

3. Рассмотрена дифракция на разработанных моделях СНТ в рамках кинематического приближения дифракции Фраунгофера. Проведен анализ особенностей распределения интенсивности дифракции в обратном пространстве СНТ на основе как математического исследования, так и численного моделирования дифракционных профилей. Установлено, что дифракция на коаксиальных нанотрубках и СНТ имеет как сходство, так и различия. Рефлексы обеих структур расположены на слоевых линиях; путем измерения их координат на экспериментальной дифракционной картине и расчета можно проводить контроль структурных параметров a , b и ε_c .

Показано, что образование выраженных диффузных hkl и четких $h0l$ рефлексов происходит при наличии у СНТ определенных соотношений структурных параметров, задаваемых структурными условиями максимума дифракции. Четкие и диффузные узлы в этом случае имеют форму витков спиралей или окружностей. При отклонении структуры от данных условий наблюдается ухудшение условий дифракции и, как следствие, исчезновение выраженных

спиралей-узлов. В результате, распределение интенсивности дифракции на слоевой плоскости имеет вид диффузного «ореола» (diffuse «coronae») – яркого кольца, формируемого границей ненулевых значений интенсивности, начиная с которого происходит постепенный спад интенсивности при росте R . Указанные структурные условия могут быть использованы как дополнительный критерий верификации предложенной структурной модели трубки.

Базальные рефлексы $00l$ многослойной СНТ не имеют структурных условий максимума дифракции и формируются при любых значениях структурных параметров. Расстояние между ближайшими рефлексами обратно пропорционально межслоевому расстоянию d в трубке. Профиль интенсивности базальных рефлексов имеет специфические осцилляции, частота которых зависит как от количества слоев в трубке, так и от ее внутреннего радиуса. Эти осцилляции могут быть использованы в качестве дополнительного параметра, используемого при контроле структуры трубки, позволяющего верифицировать предложенную структурную модель путем моделирования профилей интенсивности и их сопоставления с экспериментом. Показано, что интенсивность базальных рефлексов СНТ, в отличие от коаксиальных, имеет азимутальную зависимость.

4. Разработана методика идентификации и контроля структурных параметров СНТ, обладающая меньшими методическими погрешностями, на основе теории дифракции, а также существующих наработок в области метрологии коаксиальных и конусных трубок.

В качестве дифракционных критериев идентификации спирально-конусных трубок, наряду с ранее применявшимся расщеплением базальных рефлексов $00l$, предложены азимутальная зависимость интенсивности базальных рефлексов и расщепление диффузных рефлексов hkl в «конусные» серии, что отсутствует в коаксиальных структурах. Вследствие того, что расщепление диффузных рефлексов наблюдается даже в случае малых углов конусности, указанный способ идентификации обладает повышенной достоверностью. Контроль азимутальной зависимости базальных рефлексов позволяет идентифицировать даже цилиндрические СНТ.

Разработанная методика контроля структуры СНТ базируется на измерении расстояний до соответствующих слоевых линий, их начальных точек и базальных рефлексов по картине дифракции электронов и последующем расчете по предложенным формулам. На примере нанотрубок WS_2 показано, что использование предложенного способа определения угла хиральности приводит к уменьшению методической погрешности измерений в 2 – 2,5 раза, а использование предложенного способа измерения угла конусности – к уменьшению погрешности примерно в 3 раза, по сравнению с существующими методами.

С использованием разработанной теории дифракции и программных средств по ее моделированию объяснена причина возникновения четких рефлексов $20l$ на экспериментальной дифракционной картине СНТ WS_2 . Показано, что проведение достоверных модельных расчетов интенсивности дифракции требует учета погрешности определения структурных параметров нанотрубки.

Апробация методики проведена в рамках сотрудничества с научной группой профессора Решефа Тенне (Институт имени Вайцмана, Израиль) при анализе экспериментальных ПЭМ-изображений и дифракционных картин нанотрубок WS_2 . Модельные расчеты подтвердили соответствие предложенных структурных моделей экспериментальным данным. Результаты диссертационной работы также использовались при выполнении НИР по анализу ОУНТ фирмы OCSiAl RUS в Центре нанотехнологий республики Татарстан. Исследования, представленные в диссертации, были поддержаны грантом для молодых ученых от компании ОПТЭК в 2012-2013 году и грантом правительства Республики Татарстан «Алгарыш» в категории «Проектные группы» (проект «Исследования по технической диагностике материалов, полученных в результате применения нанотехнологий»). Диссертационная работа также была выполнена при поддержке задания №11.34.214/К на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности.

**СПИСОК РАБОТ, ОТРАЖАЮЩИХ
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Хадиев А.Р. Моделирование дифракции на спиральных нанотрубках. I. Четкие рефлексы / Д.М. Пашин, З.Я. Халитов, А.Р. Хадиев // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2013. – № 4. – С. 73-80.

2. Хадиев А.Р. Структура отдельных частиц в углеродных дендритах / М.П. Данилаев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 15. – С. 9-12.

Публикации в иностранных изданиях, входящих в базу данных Scopus:

3. Khadiev A. The quantitative theory of diffraction by spiral nanotubes / O. Figovsky [et al.] // Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8. – № 1. – P. 41-50.

4. Khadiev A. Electron diffraction patterns from scroll nanotubes: interpretation peculiarities / Z. Khalitov, A. Khadiev, D. Pashin // Journal of Applied Crystallography. – 2015. – Vol. 48. – № 1. – P. 29-36.

5. Khadiev A. Structure of ordered coaxial and scroll nanotubes: general approach / Z. Khalitov [et al.] // Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances. – 2016. – Vol. 72. – № 1. – P. 36-49.

6. Khadiev A. Complementary XRD, TEM, TGA studies of carbon nanotube raw soot / A. Khadiev [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1748. – P. 20008-1 – 20008-5.

7. Khadiev A. Quantitative theory of diffraction by ordered coaxial nanotubes: reciprocal lattice and diffraction pattern indexing [Electronic resource] / Z. Khalitov [et al.] // Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances. – 2016. – Vol. 72. – № 6. – Mode of access: <http://journals.iucr.org/a/issues/2016/06/00/td5034/td5034.pdf>

Материалы и сборники трудов научно-технических конференций:

8. Хадиев А.Р. Определение структуры спиральных нанотрубок методом дифракции электронов / А. Р. Хадиев // Материалы Международной

молодежной научной конференции «XX Туполевские чтения». – Казань, 2012. – Т. IV. – С. 462-464.

9. Хадиев А.Р. Структура и дифракция на спиральных нанотрубках произвольного химического состава / А.Р. Хадиев, З.Я. Халитов, Д.М. Пашин // Сборник тезисов Совещания и Молодежной конференции по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (РНСИ-КС-2014). – СПб., 2014. – С. 161.

10. Хадиев А.Р. Особенности структуры и дифракции на спиральных нанотрубках произвольного химического состава на примере нанотрубок WS_2 / З.Я. Халитов, А.Р. Хадиев, Д.М. Пашин // Тезисы докладов конференции «XXXIII научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова». – Н. Новгород, 2014. – С. 51-53.

11. Хадиев А.Р. Особенности структуры и дифракции на спиральных нанотрубках произвольного химического состава на примере нанотрубок WS_2 / З.Я. Халитов, А.Р. Хадиев, Д.М. Пашин // Сборник тезисов Всероссийской школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 2014. – С. 339.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 1,39. Тираж 100. Заказ А66

Издательство КНИТУ-КАИ

420111, Казань, К. Маркса, 10

