

ВСЕРОССИЙСКИЙ КОНКУРС ДОСТИЖЕНИЙ ТАЛАНТЛИВОЙ МОЛОДЁЖИ
«НАЦИОНАЛЬНОЕ ДОСТОЯНИЕ РОССИИ»

Направление: Физика

Тема: Нанотехнологические исследования поверхности материалов методами рентгеновской дифрактометрии и атомно-силовой микроскопии на примере графита

Соискатель: Георгий Цидаев Батразович

Научные руководители: Дзеранова Алета Лаврентьевна, канд.пед.наук, учитель высшей категории ; Магкоев Тамерлан Таймуразович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики конденсированного состояния СОГУ

Место выполнения работы: лаборатория нанотехнологий физико-технического факультета СОГУ

Аннотация

Целью работы является изучение свойств рентгеновской дифракции на примере графита.

Объект исследования: Физические основы рентгеновской дифракции

Предмет исследования: Изучение структуры графита с помощью рентгеновского дифрактометра.

Новизна работы: проведены нанотехнологические исследования поверхности материалов методами рентгеновской дифрактометрии и атомно-силовой микроскопии на примере графита. С применением этих прибора с высокой точностью определена атомная структура объема и поверхности исследуемого образца графита, которая гексагональной симметрии. Полученные результаты свидетельствует о возможности высокоточного определения структуры, как объема, так и поверхности и других кристаллических материалов.

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Общая характеристика рентгеновского дифрактометра	
1.1. Физические основы рентгеновской дифракции.....	5
1.2. Строение рентгеновского дифрактометра.....	7
 Глава 2. Практическая часть работы	
2.1. Постановка эксперимента.....	10
Заключение.....	18
Список используемой литературы.....	19
Приложения.....	20

Введение

Актуальность работы заключается в ответе на запрос современной науки и промышленности в комплексном, многоуровневом анализе структуры и поверхности функциональных материалов нанотехнологическими исследованиями. На примере графита демонстрируется эффективный подход, сочетающий методы, чувствительные к объемным и поверхностным свойствам. Получаемые результаты имеют значение как для фундаментального понимания связи между объемной структурой и морфологией поверхности, так и для прикладных задач в области новых материалов и нанотехнологий. Для исследования образца графита использованы современные установки по рентгеноструктурному анализу Shimadzu XRD-7000 и атомно-силовой микроскопии Интегра-Аура (NT-MDT), обладающие рядом уникальных особенностей

Целью работы является изучение свойств рентгеновской дифракции на примере графита.

Объект исследования: Физические основы рентгеновской дифракции

Предмет исследования: Изучение структуры графита с помощью рентгеновского дифрактометра.

В соответствии с объектом, предметом и целью исследования были поставлены **следующие задачи:**

1. Проанализировать существующие теоретические и опытно - экспериментальные исследования в области рентгеновской дифракции.

2. Исследовать строение графита с помощью дифрактометра

Для решения поставленных задач использовались методы **исследования:**

1. Теоретические: анализ специальной физической литературы по исследуемой проблеме.

2. Эмпирические: эксперимент, анализ продуктов деятельности, фотографии.

Практическая значимость работы: полученные результаты свидетельствует о возможности высокоточного определения структуры, как объема, так и поверхности и других кристаллических материалов. Применение двух независимых высокоточных современных методов исследования позволяет получение более точной и однозначной информации по изучению свойств наноматериалов.

1.1. Физические основы Рентгеновской дифракции

Рентгеновская трубка — электровакуумный прибор, предназначенный для генерации рентгеновского излучения.

Принцип действия и устройство. Излучающий элемент представляет собой вакуумный сосуд с тремя электродами: катодом, накалом катода и анодом. Рентгеновские лучи возникают при сильном ускорении заряженных частиц (тормозное излучение), либо при высокоэнергетических переходах в электронных оболочках атомов (характеристическое излучение) [1]. Оба эффекта используются в рентгеновских трубках. Основными конструктивными элементами таких трубок являются металлические катод и анод (ранее называвшийся также антикатодом). В рентгеновских трубках электроны, испущенные катодом, ускоряются под действием разности электрических потенциалов между анодом и катодом (при этом рентгеновские лучи не испускаются, так как ускорение слишком мало) и ударяются об анод, где происходит их резкое торможение. При этом за счёт тормозного излучения происходит генерация излучения рентгеновского диапазона, и одновременно выбиваются электроны из внутренних электронных оболочек атомов анода. Пустые места в оболочках занимают другими электронами атома. При этом испускается рентгеновское излучение с характерным для материала анода спектром энергий (характеристическое излучение, частоты определяются законом

Мозли: где Z — атомный номер элемента анода, A и B — константы для определённого значения главного квантового числа n электронной оболочки). В настоящее время аноды изготавливаются главным образом из керамики, причём та их часть, куда ударяют электроны, — из молибдена или меди [источник не указан 901 день].

В процессе ускорения-торможения лишь около 1% кинетической энергии электрона идёт на рентгеновское излучение, 99% энергии превращается в тепло. Чтобы предотвратить перегрев анода, в мощных рентгеновских трубках применяют водное охлаждение и вращающийся анод.

Энергия генерируемых фотонов лежит в области рентгеновского диапазона (длина волны $0,05 \div 0,2$ нм).

Дифракция рентгеновских лучей. Самым общим случаем дифракции электромагнитных волн является дифракция в среде с трехмерным распределением неоднородностей. Когда система неоднородностей имеет правильный периодический характер, среда представляет собой пространственную решетку, и дифракционная картина сравнительно легко может быть рассчитана. На практике такую ситуацию мы имеем в случае дифракции рентгеновских лучей в кристаллах.

Рентгеновские лучи, падающие на кристалл, рассеиваются электронами атома. Каждый электрон атома становится источником сферической электромагнитной волны. Частота этих волн равна частоте первичного рентгеновского излучения, их вызвавшего (т.к. колебания электронов являются вынужденными колебаниями). Таким образом, после встречи, скажем, плоской рентгеновской волны с атомами кристалла в пространство посылаются вторичные волны уже во всех направлениях, атомы «рассеивают» упавшее на них рентгеновское излучение. Волны, рассеянные различными атомами, интерферируют между собой, в результате чего в одних направлениях они гасят друг друга, а в других усиливают. Для данной задачи нет надобности в полном анализе явления рассеяния рентгеновских лучей решеткой кристалла, нас интересуют лишь условия, при которых получаются дифракционные максимумы.

Макс фон Лауэ (нем. Max von Laue; 9 октября 1879, Кобленц, Германская империя — 24 апреля 1960, Западный Берлин) — немецкий физик, лауреат Нобелевской премии по физике в 1914 году «за открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах».

После окончания школы в 1898 году, фон Лауэ служил один год в армии по призыву. Затем поступил в Страсбургский университет, где приступил к изучению математики, физики и химии. Вскоре фон Лауэ перешёл в Гёттингенский университет, после этого провёл один семестр в Мюнхенском университете и затем перешёл учиться в Берлин, под руководством Макса Планка. В 1903 году защитил диссертацию по теории интерференции на параллельных пластинках и стал в 1905 году ассистентом у Макса Планка. После защиты второй диссертации в 1906 году занялся теорией относительности и при помощи оптических опытов получил в 1907 году важные экспериментальные подтверждения релятивистского правила экспериментальные подтверждения релятивистского правила сложения скоростей. В 1909 году получает в Мюнхенском университете место приват-доцента теоретической физики.

В 1910 году женился на Магдалене Деген. В 1912 году фон Лауэ переходит в Цюрих. Там он предсказал дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах, что было экспериментально подтверждено двумя его студентами — Фридрихом и Книпингом. Таким образом был подтверждён волновой характер рентгеновского излучения. Кроме того при помощи этого метода удалось выяснить структуру многих кристаллов. За эти достижения

Макс фон Лауэ получил в 1914 году Нобелевскую премию по физике.

В 1919 году возвращается в Берлин, где дорабатывает свою первоначальную «геометрическую теорию» интерференции рентгеновских лучей до так называемой «динамической теории». В 1921 году получает памятную медаль Адольфа фон Байера и в 1932 году медаль имени Макса Планка. Во время нацизма он выступает в защиту Эйнштейна и т. н. «еврейской физики», за что его досрочно отправляют в 1943 году на пенсию. После войны он подвергается интернированию в Англии и пишет в это время «Историю Физики».

После окончания войны он активно участвует в восстановлении немецкой научной отрасли. Основывает «Немецкое физическое общество в британской оккупационной зоне» и участвует в восстановлении «Сообщества немецких физических обществ», в основании «Федеративного физико-технического учреждения» в городе Брауншвейг, а также «Немецкого исследовательского сообщества» (главного распределителя исследовательских грантов ФРГ). В 1951 году фон Лауэ становится директором института Фрица Габера общества Макса Планка в Западном Берлине (район Далем). Кроме того он был почётным членом Свободного университета Берлина, от которого он получил звание почётного доктора в 1958 году Институт имени Лауэ — Ланжевена в Гренобле носит его имя. Незадолго до смерти его именем была названа гимназия в городе Кобленц.

Фон Лауэ был страстным автомобилистом и любил ездить на больших скоростях. Несмотря на это, ни разу, до несчастного случая, в котором он погиб, он не попадал в аварию. 8 апреля 1960 году по пути в лабораторию он наехал на своей машине на мотоциклиста, который получил водительские права за два дня до этого. Мотоциклист погиб на месте, а машина фон Лауэ упала со скоростного шоссе. Несмотря на то, что фон Лауэ остался жив после аварии, от полученных ранений он скончался 24 апреля 1960 года.

Лауэграмма — рентгенограмма, содержащая дифракционное изображение монокристалла, полученная методом Лауэ.

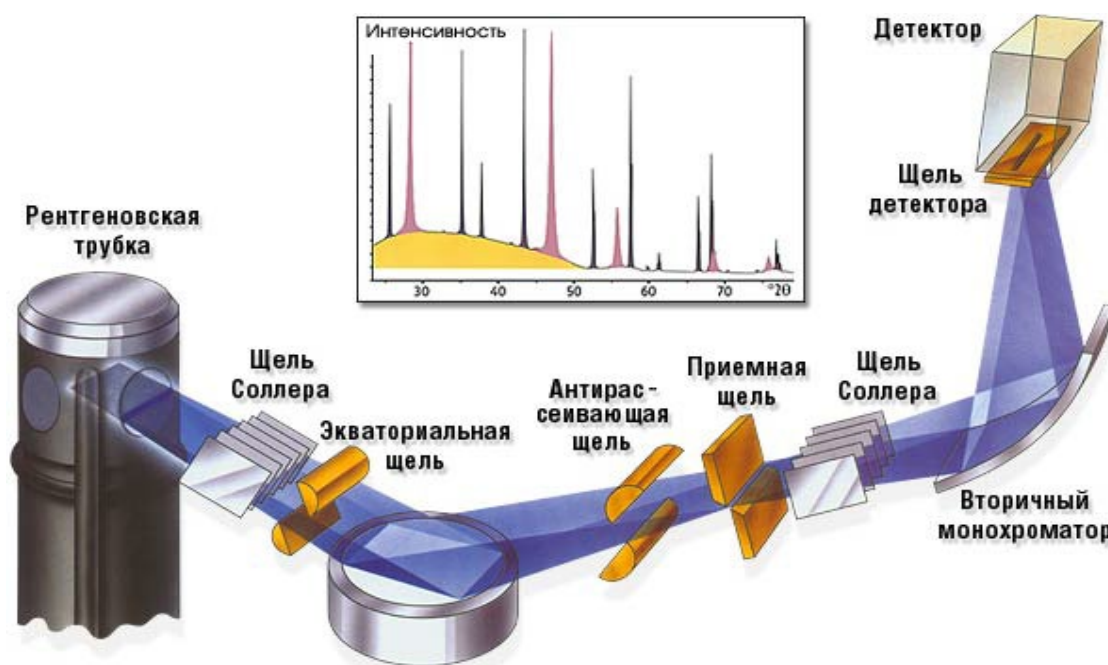
Дифракционные максимумы на лауэграмме лежат на кривых второго порядка (зональных кривых), вершины которых лежат в точке пересечения прямого пучка рентгеновских лучей с фотопленкой.

1.2. Строение рентгеновского дифрактометра

.Рентгеновская трубка— электровакуумный прибор, предназначенный для генерации рентгеновского излучения. Излучающий элемент представляет собой вакуумный сосуд с тремя электродами: катодом, накалом катода и анодом.

. Катод (от греч. κάθodos — ход вниз; возвращение) — электрод некоторого прибора, присоединённый к отрицательному полюсу источника тока.

Ано́д (др.-греч. ἄνοδος — движение вверх) — электрод некоторого прибора, присоединённый к положительному полюсу источника питания. Электрический потенциал анода положителен по отношению к потенциалу катода (кроме гальванических элементов).



Р
ис.1.

Как же
выглядит

кристаллическая решетка графита?

Графит – материал, которым пользовались для создания рисунков и надписей еще 4000 лет назад. Его название происходит от древнегреческого слова «графос» – «писать».

Месторождения графита расположены там, где залежи каменного угля или битумов подверглись действию высоких температур (при выходе лавы на поверхность). Кристаллическая решетка минерала состоит из атомов углерода. Но связи между слоями слабые, поэтому при соприкосновении материала с любой поверхностью остается темно-серый след из микроскопических чешуек. Добыча натурального минерала достаточно затратна: на некоторых месторождениях в породе содержится 6–10% графита. Современные технологии позволяют синтезировать материал, по многим параметрам превосходящий натуральный.

Свойства графита. Низкая твердость минерала объясняется слабыми связями между атомными слоями: ему присвоен всего 1 балл по шкале Мооса (твердость алмаза, другой аллотропной формы углерода, оценена в 10 баллов).

Полезные свойства графита, используемые в промышленности:

-Электропроводность. От большинства металлов минерал отличается тем, что при повышении температуры его электропроводность возрастает. По этому показателю он в 2,5 раза превосходит ртуть. Теплопроводность минерала составляет 3,55 Вт*град/см, коэффициент теплопроводности – 0,041. Материал проводит тепло лучше меди.

-Инертность. Большинство агрессивных кислот, щелочей и солей не растворяют графит. Материал интенсивно окисляется на воздухе при температуре выше 750 К.

-Термостойкость. Минерал способен выдерживать значительные колебания температуры. Он не плавится, но при температуре 3900 К и давлении 0,9–1 атм переходит из твердого состояния в газообразное (сублимирует).

-Механическая прочность материала увеличивается при повышении температуры до 2700 К, затем начинает понижаться.

Из-за того, что связи между атомами в слое гораздо прочнее, чем между слоями, некоторые свойства графита (электропроводность, теплопроводность) носят анизотропный характер: в направлении, перпендикулярном атомным слоям, сопротивление в несколько раз выше, а теплопроводность ниже, чем в параллельном.

Искусственный графит отличается от натурального тем, что при синтезе можно получить материал с заранее заданными параметрами. Кроме того, его изготавливают из отходов производства: каменноугольного пека и нефтяного кокса.

Анизотропность свойств присуща искусственному графиту полученному методом экструзии. Более новая технология: изостатическое прессование, – позволяет изготовить материал с изотропными свойствами и низким коэффициентом трения. Если плотность графита, синтезированного по методу экструзии, составляет 2,0–2,23 г/см³, то аналогичный показатель для изостатического рекристаллизованного графита может, в зависимости от марки, варьироваться от 1,85 до 5 г/см³. Из такого материала производят крупногабаритные заготовки (длиной свыше 1000 мм, диаметром более 500 мм) для изготовления литейных форм и деталей, обладающих антифрикционными свойствами.

Существует возможность синтеза материала с разной величиной зерна:

500–3000 мкм – крупнозернистый графит, марка ЭГ, ГЭ;

150–500 мкм – среднезернистый, марки ППГ, ВПГ, В-1;

30–50 мкм – мелкозернистый, марки МПГ, МГ, АРВ;

30–150 мкм – мелкозернистый изотропный, марка МИГ-1;

1–30 мкм – тонкозернистый, марка МИГ-2 и изостатические графиты.

Искусственный графит широко применяется во всех отраслях промышленности. К примеру, из крупнозернистого материала делают электроды. Мелкозернистый конструкционный графит марок АРВ, МГ используют при изготовлении фасонных изделий сложной формы. Применение искусственного графита позволяет достичь высочайшей точности при изготовлении различных деталей и производить технику, соответствующую стандартам XXI века.

Используя вышеуказанные модели, сделаны прогнозы магнетосопротивления при температурах значительно выше 350 °С, а именно при 375 °С, 400 °С, 425 °С и 450 °С. Эти прогнозы дают представление о поведении материала при более высоких температурах, которые

трудно достичь в стандартных лабораторных условиях. Полученные результаты свидетельствуют о том, что по мере повышения температуры выше 350 °С прогнозируемые значения магнетосопротивления продолжают следовать ожидаемой тенденции, демонстрируя способность моделей экстраполировать данные за пределы экспериментально доступных данных.

2.1 Постановка эксперимента

Рентгеновская дифрактометрия

Эксперимент проходил на физико-техническом факультете СОГУ «в центре коллективного пользования физики и технологий нано структур» под руководством Магкоева Т.Т. Исследуемую пробу получали путём извлечения грифеля из простого карандаша после чего грифель измельчался в агатовой ступке до очень мелкого порошка, далее порошок прессовался в таблетку под давлением ~ 3 тонны.



Рис.2. Пресс для прессовки пробы в таблетку



Рис.3. Рентгеновская трубка, столик, детектор

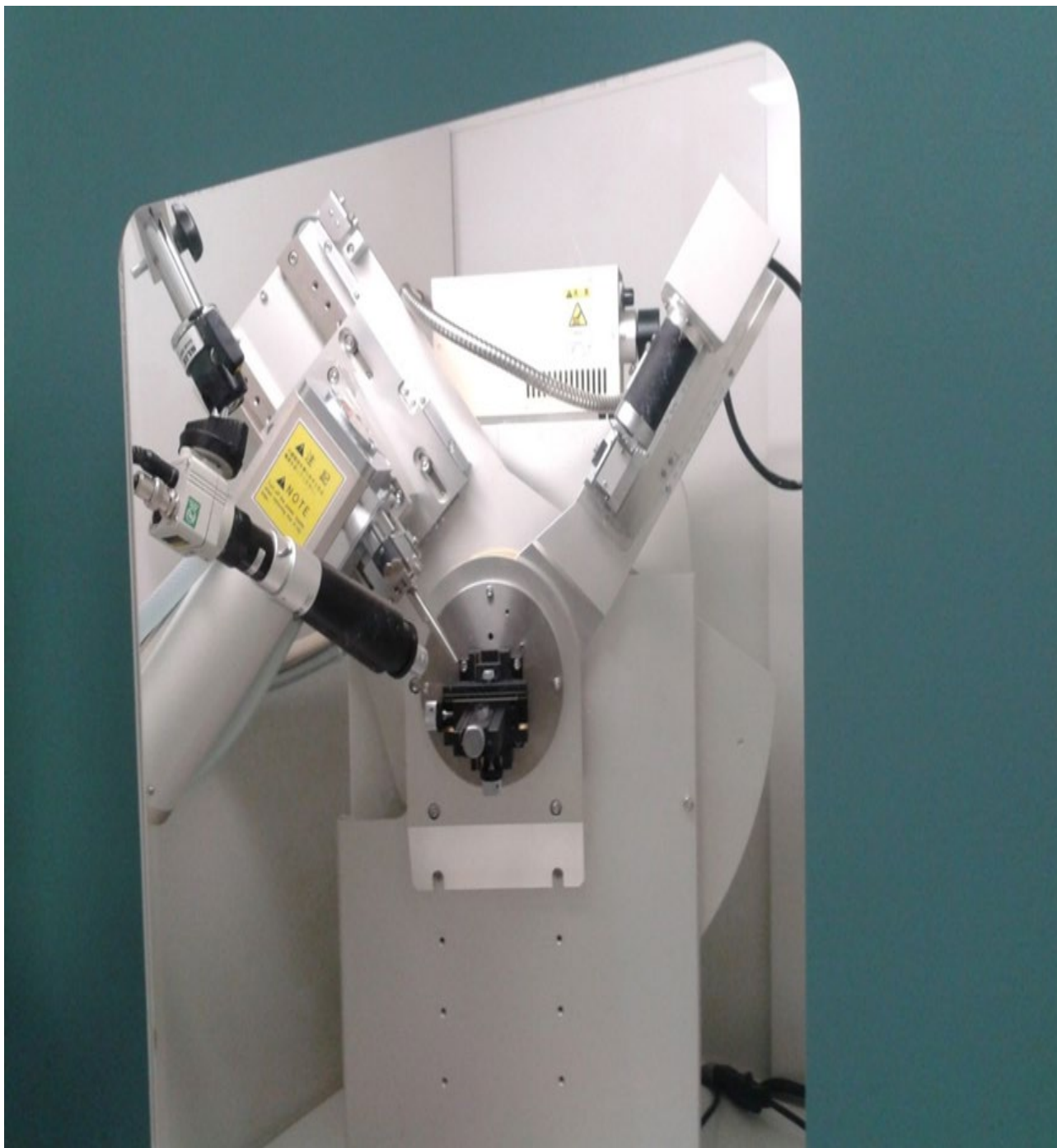


Рис.4. Рентгеновский дифрактометр



Рис.5.Агатовая Ступка для измельчения графита

Изображенная на рис. 6 дифрактограмма состоит из ряда дифракционных рефлексов при значениях двойного угла рассеивания 23, 25 и 55 градусов. Наиболее интенсивный дифракционный рефлекс наблюдается при 25 градусов, который соответствует гексагональной (шестиугольной) структуре базовой плоскости (1000) углерода (графита). Два других рефлекса при 23 и 55 градусов соответствуют боковым плоскостям (111) графита. Таким образом несмотря на то, что исследуется не монокристаллический кристалл, а порошок, тем не менее рентгеновская дифрактометрия позволяет определить атомную структуру мельчайших кристалликов (пылинок), из которых состоит порошок. Это указывает на высокую чувствительность рентгеновской дифрактометрии к атомной структуре как массивных кристаллов, так и мельчайших кристаллитов.

Наш продукт обладает тем преимуществом, что позволяет установить атомную структуру кристаллической решетки дисперсного порошка графита и монокристалла с высокой степенью точности на уровне сотых доле углового градуса. Преимуществом является возможность динамической реализации мониторинга структуры кристаллической решетки в результате

внешних воздействий, приводящих, в частности, к плавлению исследуемого материала, формированию соответствующих неоднородных структур, тонких пленок и наноразмерных структур. Решающее влияние на современную технику и технологию проявится в возможности разработки принципиально новых наноматериалов и технологий производств элементной базы устройств широкого практического применения, в частности, в нанoeлектронике, металлургической и химической промышленности, гетерогенном катализе, солнечной энергетике.

Для определения структуры графита, образец устанавливался на юстированный столик рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000, на который направлялся рентгеновский луч, генерируемый антикатодом, изготовленным из меди. После того как на кристалле графита происходила дифракция рентгеновских лучей, они регистрировались с помощью рентгеновского детектора. Сигнал при этом регистрировался цифровой системой. Соответствующий спектр рентгеновской дифракции приведен на рисунке 1.

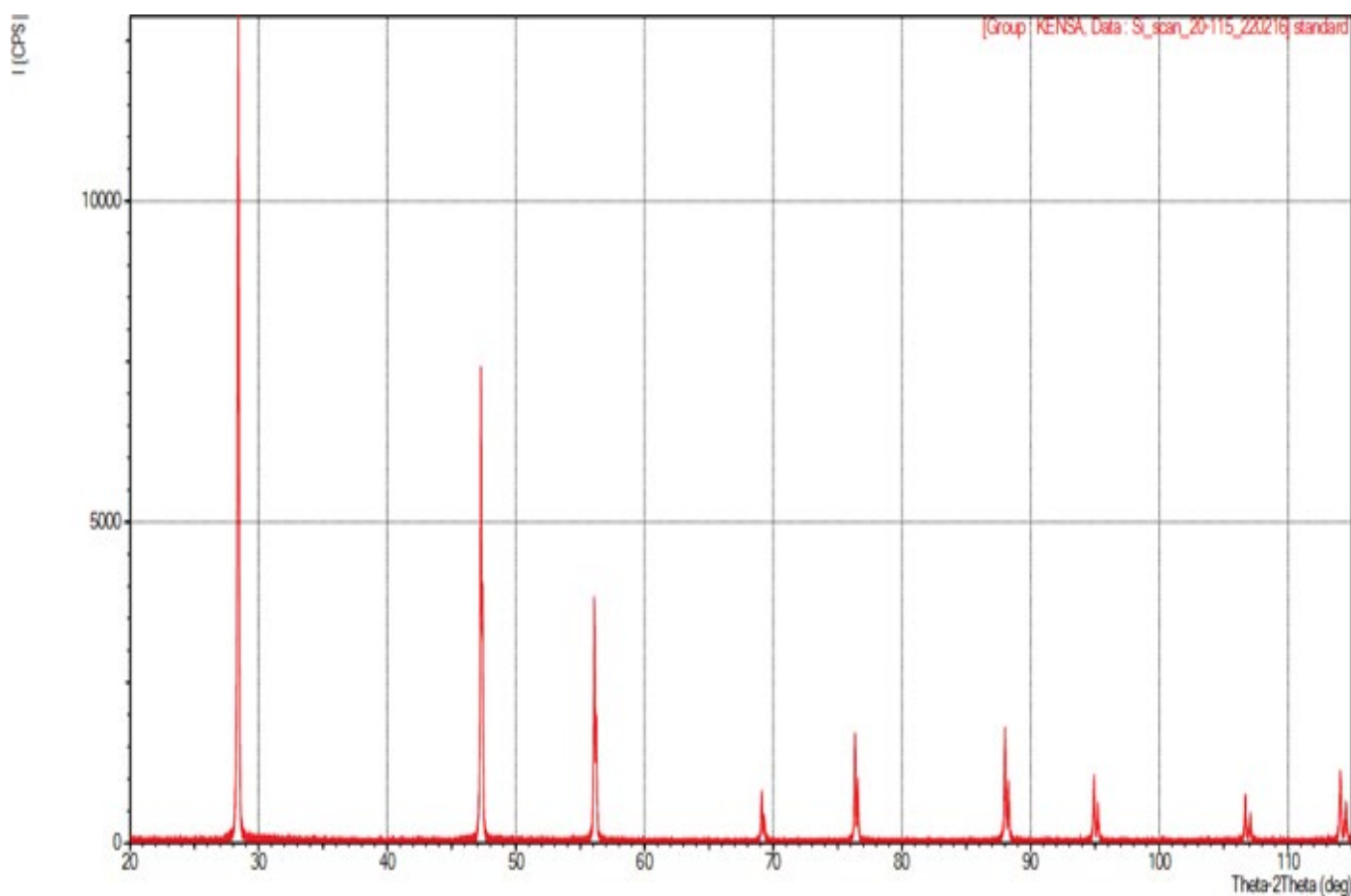


Рис. 6. Рентгеновский спектр графита

Приведенный спектр представляет собой зависимость интенсивности дифрагированного луча от угла отклонения.

В результате автоматической обработки спектра, предусмотренной на дифрактометре Shimadzu XRD-7000, получены значения углов дифракции, которые приведены в таблице.

Номер пика	2θ , град (стандартное)	2θ , град (измеренное)
1	28,445	28,441
2	47,303	47,298
3	56,122	56,112
4	69,132	69,119
5	76,379	76,367
6	88,029	88,019
7	94,951	94,941
8	114,094	114,089

Сопоставление значений этих углов с реперными точками, характерными для графита, указывают на то, что исследованной нами образец имеет гексагональную атомную структуру $C(1000)$.

Атомно-силовая микроскопия

Исследования проведены с помощью атомно-силового микроскопа Интегра-Аура, блок-схема которого приведена на Рис. 7.



Рис. 7. Блок схема вакуумного атомно-силового микроскопа Интгерна-Аура

Интегра-Аура — это сканирующий зондовый микроскоп для проведения экспериментов на воздухе, в условиях контролируемой атмосферы, в условиях низкого вакуума; идеально подходит как для однопроходных, так и для многопроходных методик и измерения слабых сил (электрических, магнитных, механических и т.д.). В вакууме повышается добротность колебаний кантилевера, а значит, увеличивается чувствительность при измерении слабых сил между зондом и образцом. При этом переход от атмосферного давления к вакууму 10-2 Торр обеспечивает почти десятикратное возрастание добротности; для этого требуется всего несколько минут работы системы откачки. При дальнейшем увеличении вакуума значение добротности быстро выходит на плато.

На Рис. 8 приведено изображение поверхности высокоориентированного пиролитического графита с атомарным разрешением: а. метод постоянного тока, б. метод постоянной высоты [e1]

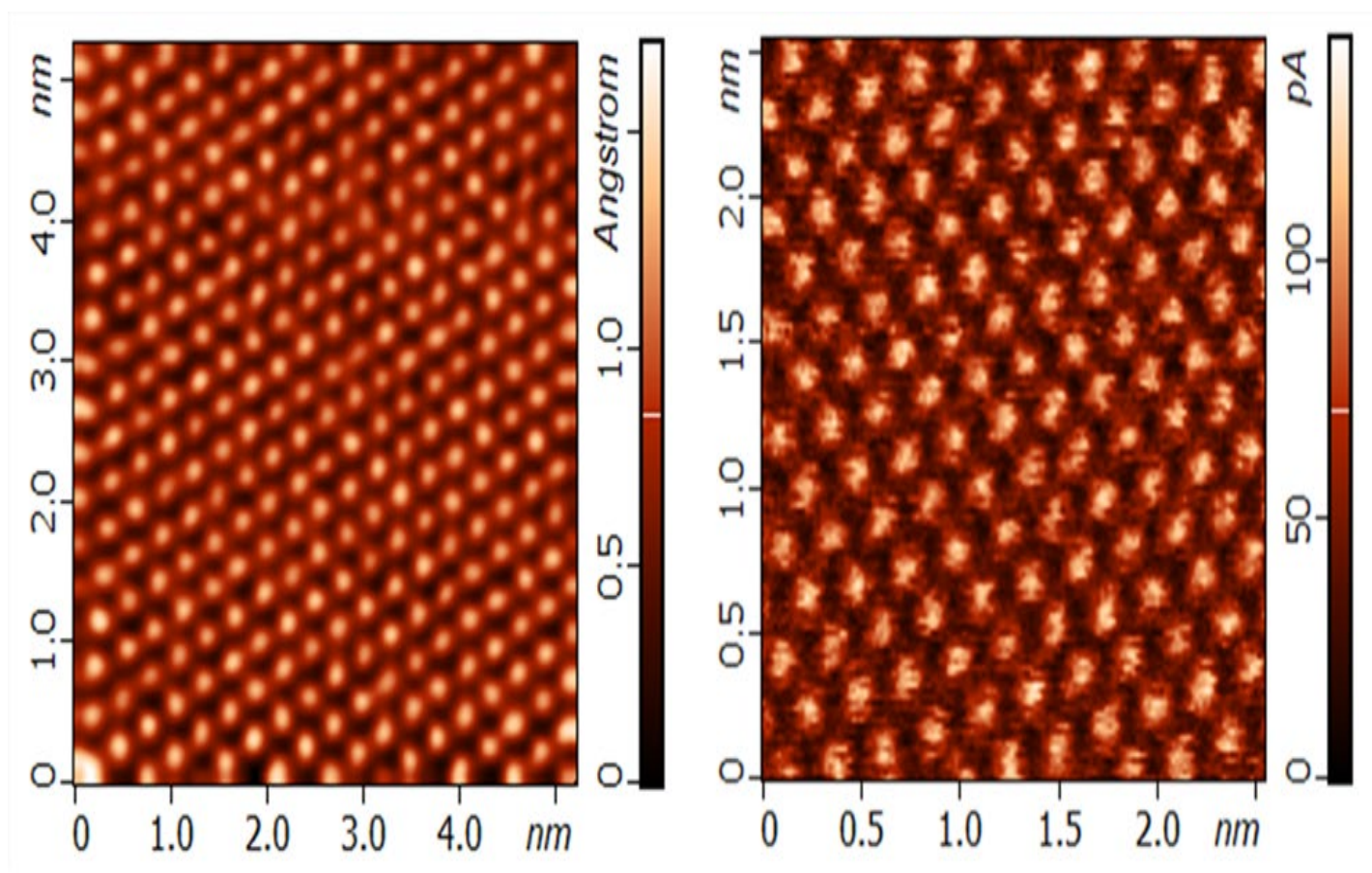


Рис. 8. изображение поверхности высокоориентированного пиролитического графита с атомарным разрешением: а. метод постоянного тока, б. метод постоянной высоты [e1]

Как видно из атомно силового изображения поверхности графита, имеется атомное упорядочение поверхности, при котором атомы углерода занимают положения гексагональной кристаллической решетки. Как видно из сопоставления двух изображений, данная симметрия поверхности сохраняется независимо от режима сканирования атомно-силового микроскопа Интегра-Аура. Максимальная высота сканируемой поверхности, как видно из Рис. 8, составляет 4 нанометра, что свидетельствует о высокой чувствительности данной прибора к исследования наноразмерных объектов (нанотехнологий). Наблюдаемая гексагональная симметрия согласуется с вышеприведенными результатами рентгеновской дифрактометрии. Проведенное исследование сочетанием двух методов – рентгеновской дифрактометрии и атомно-силовой микроскопии – повышает надежность получаемых результатов.

Заключение

В результате проведенной работы показано, что сочетание рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии эффективно применяется для установления атомной структуры, как объема, так и поверхности, материалов различного типа. Показаны физические принципы методов и технические особенности используемых приборов. Для исследования образца графита использованы современные установки по рентгеноструктурному анализу Shimadzu XRD-7000 и атомно-силовой микроскопии Интегра-Аура (NT-MDT), обладающие рядом уникальных особенностей. С применением этих прибора с высокой точностью определена атомная структура объема и поверхности исследуемого образца графита, которая гексагональной симметрии. Полученные результаты свидетельствует о возможности высокоточного определения структуры, как объема, так и поверхности и других кристаллических материалов. Применение двух независимых высокоточных современных методов исследования позволяет получение более точной и однозначной информации по изучению свойств наноматериалов.

Список используемой литературы

1. Bernardo-Gusmão K., José R. Gregório J., Pergher S.B.C. Catalyzing reunions and chemical transformations: Selected works of the 22nd Brazilian Congress on Catalysis // *Catal. Today.* – 2026. – Vol. 463. P. 115582. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2025.115582>.

2. Solanki, B.S.; Lim, H.; Yoon, S.J.; Ham, H.C.; Park, H.S.; Lee, H.E; Lee, S.H. Recent advancement of non-noble metal catalysts for hydrogen production by NH₃ decomposition. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2025, 207, 114974. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114974>.

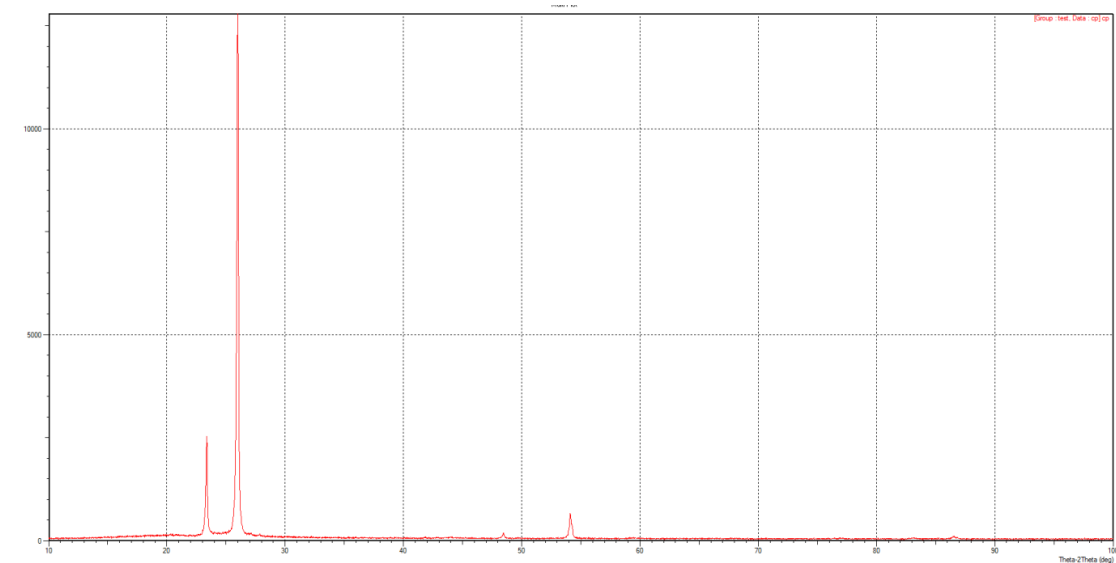
3. Cui, Y.; He, S.; Yang, J.; Gao, R.; Hu, K.; Chen X.; Xu, L.; Deng, C.; Lin, C.; Peng, S.; Zhang, C. Research progress of non-noble metal catalysts for carbon dioxide methanation. *Molecules.* 2024, 29, 374. <https://doi.org/10.3390/molecules29020374>.

4. Ren, Y.; Yang, Y.; Wei, M. Recent advances on heterogeneous non-noble metal catalysts toward selective hydrogenation reactions. *ACS Catalysis.* 2023, 13, 8902. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c01442>.

5. Liu, S.; Wang, Y.; Jiang, T.; Jin, S.; Sajid, M.; Zhang, Z.; Xu, J.; Fan, Y.; Wang, X.; Chen, J.; Liu, Z.; Zheng, X.; Zhang, K.; Nian, Q.; Zhu, Z.; Peng, Q.; Ahmad, T.; Li, K.; Chen, W. Non-noble metal high-entropy alloy-based catalytic electrode for long-life hydrogen gas batteries. *ACS Nano.* 2024, 18, 4240. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c09482>.

6. Khan, J.B.; Liang, Y.-C. Recent progress in non-noble metal catalysts for oxygen evolution reaction: A focus on transition and rare-earth elements. *Chem. Rec.* 2024, 24, e202400151. <https://doi.org/10.1002/tcr.202400151>.

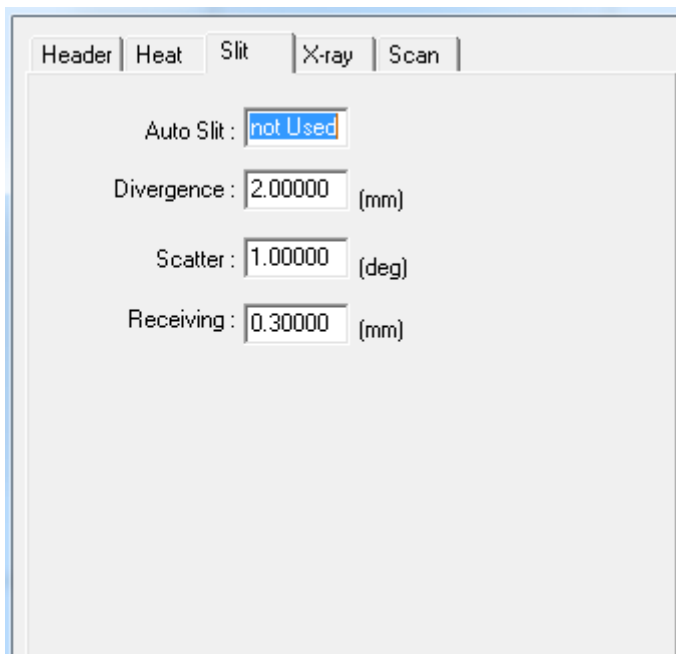
Приложения



Результаты исследования (рис.1)

По вертикали интенсивность излучения

По горизонтали градус наклона



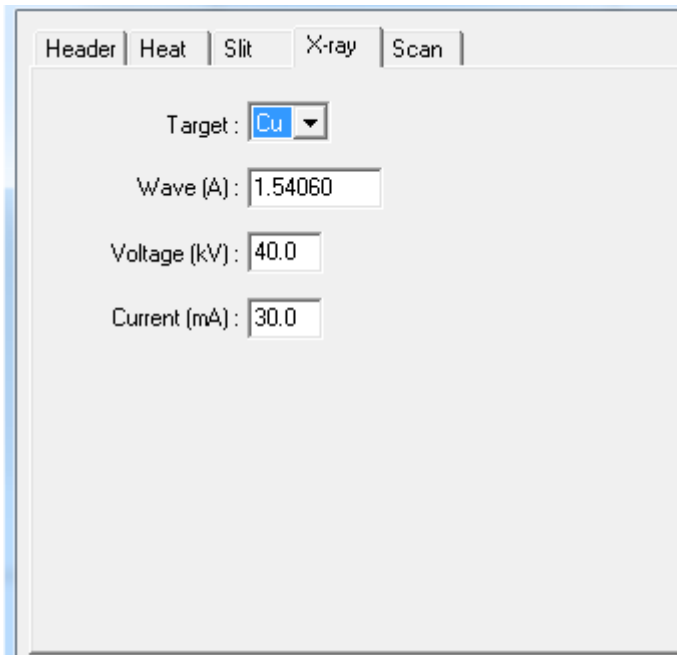
Параметры настройки рентгеновского пучка (рис.2)

1.авто шели не используются

2.расхождение

3.рассеивание

4.приём



параметры настройки рентгеновской трубки (рис.3)

- 1.цель
- 2.волна
- 3.напряжение
- 4.актуальный

The image shows a software window with a tabbed interface. The 'Scan' tab is selected. The parameters are as follows:

Parameter	Value
Goniometer	Horizontal
Scan Mode	Continuous Scan
Scan AXIS	Theta-2Theta
Range (deg)	10.0000 - 100.0000
Speed (deg/min)	8.0000
Pitch (deg)	0.0200
Preset Time (sec.)	0.15
Monochromator	No

параметры сканирования (рис.4)

1.гониометр (угломер) (горизонтальный)

2.режим сканирования (непрерывный)

3.сканирование Оси (тета2тета)

4.диапазон

5.скорость

6.шаг

7.заданное время

8.моногохроматор