

**Федеральное агентство
по техническому регулированию и метрологии**
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВНИИМС»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации МВИ

№ 702/07-09

Методика измерений параметров решетки углеродных нанотрубок типа «кресло» и «зигзаг»
при необходимости указывают объект и метод измерения

разработанная Казанским государственным техническим университетом им. А.Н. Туполева
наименование организации (предприятия) разработавшей МВИ

и регламентированная в документе «Методика измерений параметров решетки углеродных нанотрубок типа «кресло» и «зигзаг» методом рентгеноструктурного анализа»
обозначение и наименование документа

Аттестована в соответствии с **ГОСТ Р 8.563 «ГСИ. Методики выполнения измерений»**,
аттестация осуществлена по результатам Метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ в соответствии с п.6.4 ГОСТ Р 8.563
теоретическое или экспериментальное исследование МВИ и другие виды работ

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками приведенными в Приложении настоящего свидетельства.
Диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений)

и (или) характеристики составляющих погрешности (при необходимости нормативы контроля)

Зам. директора ФГУП «ВНИИМС»

В.Н. Яншин

Начальник отдела 702 ФГУП «ВНИИМС»

Д.В. Корнеев



«10» ноября 2009 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству об аттестации МВИ № 702/07-09

Определяемые параметры	Диапазоны значений, нм		Абсолютная погрешность измерений, нм
	«кресло»	«зигзаг»	
продольный параметр решетки	0,235 ÷ 0,25	0,415 ÷ 0,435	0,001 нм
круговой параметр решетки	0,415 ÷ 0,435	0,235 ÷ 0,25	
межслоевое расстояние	0,32 ÷ 0,34	0,32 ÷ 0,34	
продольный межслоевой сдвиг	0	0 ÷ 145	

Начальник отдела 702 ФГУП «ВНИИМС»


Д.В. Корнеев

«10» ноября 2009 г.

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. А.Н. ТУПОЛЕВА

СОГЛАСОВАНО

Руководитель Испытательного
Центра

УТВЕРЖДАЮ

Ректор КГТУ им. А.Н. Туполева


Горышков Ю.Ф.



**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ТИПА «КРЕСЛО» И «ЗИГЗАГ»
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

РАЗРАБОТЧИКИ:

Зав. отделом структурных
исследований НИИ НТМ
КГТУ им. А.Н. Туполева,
к. ф.-м. н.



Халитов З.Я.

Зав. экспериментальной
лабораторией НИИ НТМ
КГТУ им. А.Н. Туполева



Осин Ю.Н.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1 Назначение методики.....	3
2 Средства измерений, вспомогательные средства.....	3
2.1 Оборудование для подготовки образцов.....	3
2.2 Средства измерений.....	3
2.3 Источники приборных погрешностей.....	5
2.3.1 Немонохроматичность луча.....	5
2.3.2 Низкий уровень интенсивности экспериментальной дифракционной картины.....	5
2.3.3 Конечный размер фокуса рентгеновской трубки и неточность установки элементов тракта рентгеновского луча	5
3 Методика измерений.....	5
3.1 Определение измеряемых параметров.....	5
3.2 Оценка погрешности.....	8
4 Требования безопасности.....	9
5 Требования к квалификации операторов.....	9
6 Условия выполнения измерений.....	9
6.1 Требования к помещению.....	9
6.2 Требования к образцу.....	10
7 Подготовка к выполнению измерений.....	10
7.1 Подготовка образцов.....	10
7.2 Установка образца в дифрактометр.....	10
8 Выполнение измерений.....	10
9 Обработка результатов измерений.....	11
9.1 Определение межплоскостных расстояний.....	11
9.2 Индексирование рефлексов дифрактограммы.....	11
9.3 Вычисление измеряемых параметров.....	11
10 Оформление результатов измерений.....	11
11 Перечень используемых документов.....	12

Введение

Настоящая методика устанавливает порядок выполнения измерений по определению параметров цилиндрической решетки углеродных нанотрубок типа «кресло» и «зигзаг» в объемных образцах.

Методика выполнения измерений основана на методе рентгеноструктурного анализа. Физическим принципом, положенным в основу метода, является дифракция рентгеновских лучей на порошковых образцах нанотрубок [1-3]. Измеряемые параметры определяются путем вычисления с использованием экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний образца.

Измеряемыми параметрами являются:

- продольный параметр решетки (a);
- круговой параметр решетки (b);
- межслоевое расстояние d_{001} (в многослойных нанотрубках);
- продольный межслоевой сдвиг δz (в многослойных нанотрубках).

Таблица 1. Диапазоны значений величин измеряемых параметров углеродных нанотрубок типа «кресло» и «зигзаг».

Определяемые параметры	Диапазоны значений, нм	
	«кресло»	«зигзаг»
продольный параметр решетки	0,235 ÷ 0,25	0,415 ÷ 0,435
круговой параметр решетки	0,415 ÷ 0,435	0,235 ÷ 0,25
межслоевое расстояние	0,32 ÷ 0,34	0,32 ÷ 0,34
продольный межслоевой сдвиг	0	0 ÷ 145

Для реализации методики в полном объеме необходимы надежная регистрация минимальной совокупности рефлексов частного и общего положения: 001, двух любых рефлексов $h0l$ и $hk0$ и любого рефлекса типа $0k0$ и определение соответствующих им межплоскостных расстояний. При отсутствии возможности надежной регистрации части указанных рефлексов список измеряемых параметров будет реализован частично.

В случае образцов с преобладанием однослойных нанотрубок, либо нанотрубок с минимальным количеством слоев (2-3), возможно определение только продольного и кругового параметров решетки, так как данные нанотрубки не имеют параметров d_{001} и δz .

1. Назначение методики

Методика выполнения измерений может использоваться при проведении исследовательских и опытно-конструкторских работ с использованием углеродных нанотрубок, контроля качества и сертификации углеродных нанотрубок, а также материалов и изделий на их основе.

2. Средства измерений, вспомогательные средства

Для реализации данной методики необходимы как основное средство измерения рентгеновский дифрактометр общего назначения и набор вспомогательного оборудования для подготовки образцов.

2.1. Оборудование для подготовки образцов

Подготовка образца для исследования на рентгеновском дифрактометре является типовой и заключается в заполнении исследуемым образцом стандартной кюветы, входящей в комплект оборудования рентгеновского дифрактометра.

2.2. Средства измерений

Основное средство измерения – серийный дифрактометр рентгеновский общего назначения ДРОН-7 - представляет собой стационарный прибор. Могут использоваться

иные дифрактометры, не уступающие по техническим характеристикам (таблицы 2-5). Прибор состоит из рентгеновской трубки с высоковольтным источником питания, гониометра с держателем образца и детектором, электронных блоков управления, управляющей ЭВМ и специализированного программного обеспечения. Обработка и хранение дифрактограмм осуществляются с помощью поставляемого программного обеспечения, устанавливаемого на управляющую ЭВМ.

Таблица 2. Основные технические характеристики дифрактометра ДРОН-7

Рентгенооптическая схема	Брэгг-Брентано
Диапазон углов сканирования, 2θ °	- 100 + 165
Минимальный шаг сканирования, 2θ °	0.001
Точность позиционирования, 2θ и θ °	± 0.005
Транспортная скорость, °/мин	720
Скорость счета, имп/с	5×10^5
Потребляемая мощность, кВт	5.5
Питание, В/Гц	220/50
Габаритные размеры, мм	1100 x 1800 x 1050
Масса, кг	470
Установочная площадь, м ²	5

В комплект поставки входят:

- 1) гониометр с техническими характеристиками:

Таблица 3

Тип	горизонтальный
Радиус, мм	200
Коллимационные щели: Соллера, °	1,5 и 2,5
вертикальные, мм	0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0
горизонтальные, мм	0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0

- 2) держатель образца с вращением;
- 3) рентгеновская трубка 2,5БСВ-27 Cu с техническими характеристиками:

Таблица 4

Фокус (ширина x высота, мм)	1,6 x 10,0
Максимальное напряжение, кВ	60
Анодный ток, mA	< 60
Охлаждение	водяное

- 4) высоковольтный источник питания DF3 с техническими характеристиками:

Таблица 5

Мощность, кВт	3,5
Напряжение, кВ	0 - 60
Ток, mA	0 - 80
Стабильность, %	< 0,01

Питание, В	220 ± 10%, однофазное
Охлаждение	воздушное
Размеры, мм	130 x 480 x 560
Вес, кг	30

5) сцинтилляционный NaJ(Tl) детектор БДС-25-04.

2.3. Источники приборных погрешностей

Источниками приборных погрешностей при экспериментальном определении межплоскостных расстояний кристаллов с помощью рентгеновского дифрактометра являются:

2.3.1. Немонохроматичность луча. При использовании дублета $K_{\alpha 1-\alpha 2}$ каждая из указанных компонент дает свой набор дифракционных максимумов, что приводит к уширению линий и, в средней и дальней области углов, к их расщеплению. При использовании фильтров-монокроматоров исходное соотношение интенсивностей указанных компонент 2:1 изменяется, что приводит к систематической ошибке при определении углового положения рефлекса по его максимуму или центру тяжести.

Применением кристалла-монокроматора, практически полностью подавляющего $\alpha 2$ -компоненту, либо использованием синглетной β -линии уменьшается до пренебрежимо малой величины $\sim 0,001^0$.

2.3.2. Низкий уровень интенсивности экспериментальной дифракционной картины. При этом, вследствие квантовой природы процесса испускания рентгеновских квантов трубкой, имеют место статистические флуктуации дифракционного профиля, что приводит к случайной ошибке при определении углового положения рефлекса.

Увеличением времени экспозиции до достижения максимальной интенсивности дифрактограммы ~ 10000 импульсов данная ошибка сводится до пренебрежимо малой величины также $\sim 0,001^0$.

2.3.3. Конечный размер фокуса рентгеновской трубки и неточность установки элементов тракта рентгеновского луча: рентгеновская трубка, монокроматор, входные щели, механическая ось гониометра, щель перед детектором. Может приводить как к смещению максимума рефлекса, так и к его асимметрии, что, в свою очередь, будет приводить к систематической ошибке при определении углового положения рефлекса по его максимуму или центру тяжести.

Данная ошибка в совокупности с неточностью хода приводов держателя образца и детектора рентгеновского гониометра (суммарное значение) приводится фирмой-изготовителем в технических характеристиках рентгеновского дифрактометра: параметр – точность позиционирования = $\pm 0.005^0$.

3. Методика измерений

3.1. Определение измеряемых параметров

Параметры решетки являются универсальными характеристиками кристалла и определяются по набору межплоскостных расстояний, экспериментально измеряемых с помощью рентгеновского дифрактометра.

При выборе прямоугольной ячейки Бравэ в плоскости графенового слоя в соответствии с рис. 1, выражение для координат атомов многослойных углеродных нанотрубок типа «кресло» и «зигзаг» имеет вид:

$$\begin{cases} r_m = r_0 + md, & m = 0 \div M - 1 \\ \varphi_{mvj} = \frac{bv}{r_m} + \varepsilon_m + \frac{by_j}{r_m}, & v = 0 \div p_m - 1, \\ z_{mnj} = na + \Delta z_m + az_j, & n = 0 \div N - 1 \end{cases} \quad (1)$$

$$p_m = \frac{2\pi r_m}{b} = p_0 + mg, \quad p_0 = \frac{2\pi r_0}{b}, \quad g = \frac{2\pi d}{b},$$

где $\{r, \varphi, z\}$ - цилиндрическая система координат, m - номер цилиндра, n - номер узловой окружности на цилиндре, v - номер узла на узловой окружности, r_0 - радиус внутреннего цилиндра, r_m - радиус m -го цилиндра, j - номер атома в элементарной ячейке, φ_{mvj} - полярный угол j -го атома v -го узла на узловой окружности m -го цилиндра по отношению к некоторому общему для всех цилиндров началу, z_{mnj} - продольное положение j -го атома n -ой узловой окружности m -го цилиндра по отношению к началу самого внутреннего цилиндра, величины Δz_m и ε_m определяются из таблицы 6.

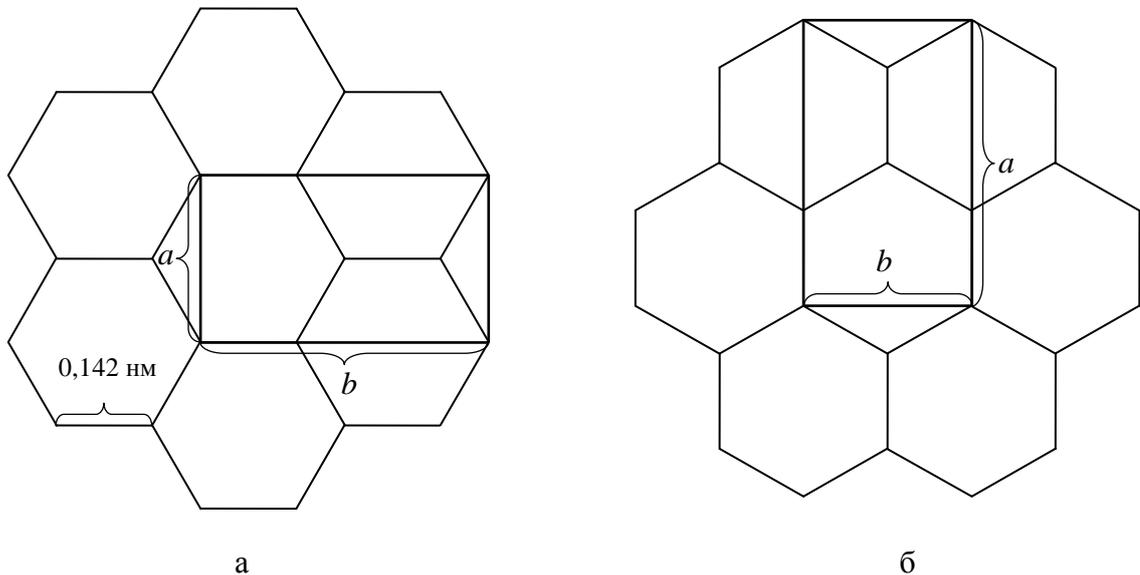


Рис. 1. Выбор элементарной ячейки и параметров решетки в слое нанотрубок (ось нанотрубки направлена вертикально) типа «кресло» (а) и «зигзаг» (б).

Координаты атомов в элементарных ячейках рассматриваемых структур приведены в таблице 7 в долях a и b .

Если ввести в обратном пространстве объекта цилиндрическую систему координат $\{R, \varphi^*, z^*\}$, направления осей которой совпадают с системой $\{r, \varphi, z\}$, то [1] все рефлексы располагаются на слоевых линиях плоского сечения обратного пространства, включающего ось нанотрубки, с координатами:

$$z^* = \frac{h}{a}, \quad (2)$$

где $h = 0; \pm 1; \pm 2; \dots$ - кристаллографический индекс. Экспериментально слоевые линии с рефлексами можно наблюдать в электронном микроскопе на картинах микродифракции электронов на отдельной нанотрубке при ее ориентации перпендикулярно к электронному лучу.

Как известно [1], рефлексы от цилиндрических кристаллов разделяются на два типа: четкие ($h0l$) и диффузные ($hk0, k \neq 0$). Интенсивность четких рефлексов $h0l$ от отдельной круговой углеродной нанотрубки (вдоль слоевых линий) для всех моделей таблицы 2 дается выражением [1]:

$$I_{h0l}(R) = \left| F_h(R^*) \right|^2 \left| \sum_{m=0}^{M-1} p_m \exp(2\pi i h \Delta z_m) J_0(2\pi R r_m) \right|^2,$$

где

$$F_h(R^*) = f(R^*) \sum_j \exp(2\pi i h z_j),$$

$f(R^*)$ – атомный фактор рассеяния углерода в точке обратного пространства с радиус-вектором $R^* = \sqrt{R^2 + z^{*2}}$.

Таблица 6. Значения азимутального (ε_m) и продольного (Δz_m) сдвигов политипных модификаций многослойных углеродных нанотрубок

Политипная модификация	Сдвиги слоев	
	ε_m	Δz_m
Тип «кресло»		
Однослойная моноклиная 1М	$\frac{b}{3r_m}$	0
Двухслойная ортогональная 2Ог	$\frac{b}{6r_m} [1 - (-1)^m]$	0
Тип «зигзаг»		
Однослойная моноклиная 1М	0	$\frac{a}{3}$
Двухслойная ортогональная 2Ог	0	$\frac{a}{6} [1 - (-1)^m]$

Структурные амплитуды нанотрубок обоих типов в случае нечетного h равны нулю, следовательно, четкие рефлексы политипов 1М и 2Ог будут иметь место только на четных слоевых линиях в точках [1]:

$$R_{h0l} = \frac{1}{d} \left| h \frac{\Delta z}{a} + l \right| \quad \text{и} \quad R_{h0l} = \frac{l}{2d}, \quad \text{соответственно.} \quad (3)$$

Таблица 7. Координаты атомов в элементарных ячейках нанотрубок типа «кресло» и «зигзаг»

j	«кресло»		«зигзаг»	
	y_j	z_j	y_j	z_j
1	0	0	0	0
2	1/3	0	0	1/3
3	1/2	1/2	1/2	1/2
4	5/6	1/2	1/2	5/6

Интенсивность диффузных рефлексов нанотрубки дается [1] выражением:

$$I_D^{hk}(R, \varphi^*) = 4f^2(R^*) \left| \sum_m E_m^{hk} \left\{ C_{hk} \cos[kp_m(\varepsilon_m - \varphi^*)] - S_{hk} \sin[kp_m(\varepsilon_m - \varphi^*)] \right\} \right|^2,$$

где $E_m^{hk} = i^{kp_m} p_m \exp(2\pi i h \Delta z_m) J_{kp_m}(2\pi R r_m)$, $k = \pm 1; \pm 2; \dots$ – кристаллографический индекс.

Величины C_{hk} и S_{hk} не равны нулю только при $(h+k)$ – четном. С учетом таблицы 7 их можно записать в виде

$$C_{hk} = \begin{cases} 2 \left(1 + \cos \frac{2\pi k}{3} \right) \\ 2 \left(1 + \cos \frac{2\pi h}{3} + i \sin \frac{2\pi h}{3} \right) \end{cases}, \quad S_{hk} = \begin{cases} 2 \sin \frac{2\pi k}{3}, & \text{"кресло"} \\ 0, & \text{"зигзаг"} \end{cases}.$$

Распределение максимумов интенсивности диффузных рефлексов в сечении обратного пространства, перпендикулярном оси нанотрубки, имеет спиральный характер [1]. Максимумы диффузных рефлексов, соответствующие начальным точкам спиральных линий, формируются главными максимумами функций Бесселя, которые, в свою очередь, расположены вблизи значений аргумента, равных их индексам (при этом индекс k берется по абсолютной величине):

$$k p_m \approx 2\pi R r_m \quad \Rightarrow \quad R_{hk0} \approx \frac{k}{b}. \quad (5)$$

Выражения (2), (3) и (5) позволяют вычислить измеряемые параметры по межплоскостным расстояниям совокупности рефлексов:

- круговой параметр решетки (b) вычисляется из межплоскостного расстояния d_{0k0} диффузного рефлекса $0k0$ по формуле:

$$b = k \cdot d_{0k0}; \quad (6)$$

- продольный параметр решетки a вычисляется из межплоскостных расстояний d_{0k0} и d_{hk0} диффузных рефлексов $0k0$ и $hk0$ по формуле:

$$a = \frac{h}{\sqrt{\left(\frac{1}{d_{hk0}}\right)^2 - \left(\frac{1}{d_{0k0}}\right)^2}}; \quad (7)$$

- межслоевой сдвиг δz вычисляется из межплоскостных расстояний d_{h0l} и d_{001} двух четких рефлексов $h0l$ и 001 дифракционной картины по формуле:

$$\delta z = \frac{a}{h} \left[\sqrt{\left(\frac{d_{001}}{d_{h0l}}\right)^2 - d_{001}^2 \left(\frac{h}{a}\right)^2} - l \right], \quad (8)$$

где параметр a вычисляется по формуле (7).

3.2. Оценка погрешности

Погрешности измеряемых параметров определяются на основе погрешности экспериментального измерения межплоскостных расстояний Δd , которая вычисляется дифференцированием уравнения Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \Rightarrow \quad d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \Rightarrow \quad |\Delta d| = d \cdot \Delta \theta \cdot \text{Ctg} \theta, \quad (9)$$

где погрешность $\Delta \theta$, в соответствии с пунктом 2.3 и таблице 2, равна точности позиционирования $\pm 0,005^\circ$. Принимая в соответствии с таблицей 1 наихудшие условия максимального межплоскостного расстояния и минимального θ и с учетом всех факторов, погрешность Δd считается не хуже $\pm 0,0002$ нм. Эта величина принимается за погрешность определения межслоевого расстояния d_{001} :

$$\Delta d_{001} = \Delta d \leq 0,0002 \text{ нм}. \quad (10)$$

Результирующая погрешность прочих измеряемых параметров определяется разложением в ряд до линейного члена выражений (6)-(8) по малому параметру, в качестве которого выступает погрешность Δd , и, соответственно, равна:

- круговой параметр решетки

$$\Delta b = k \cdot \Delta d \leq 0,001 \text{ нм}; \quad (11)$$

- продольный параметр решетки

$$\Delta a = h \cdot \Delta d \leq 0,001 \text{ нм}; \quad (12)$$

- продольный межслоевой сдвиг

$$\Delta \delta z = \frac{a}{h} \Delta d \leq 0,001 \text{ нм}. \quad (13)$$

Таблица 8. Диапазоны значений и погрешностей измеряемых параметров

Определяемые параметры	Диапазоны значений, нм		Погрешн., нм
	«кресло»	«зигзаг»	
продольный параметр решетки	0,235 ÷ 0,25	0,415 ÷ 0,435	≤ 0,001
круговой параметр решетки	0,415 ÷ 0,435	0,235 ÷ 0,25	≤ 0,001
межслоевое расстояние	0,32 ÷ 0,34	0,32 ÷ 0,34	≤ 0,0002
продольный межслоевой сдвиг	0	0 ÷ 145	≤ 0,001

4. Требования безопасности

Правила соблюдения техники безопасности соответствуют таковым для проведения работ на установках рентгеноструктурного анализа.

Рентгеновская трубка дифрактометра ДРОН-7 является источником, генерирующим рентгеновское излучение. К работе на дифрактометре ДРОН-7 допускаются лица, прошедшие специальный инструктаж по радиационной безопасности, сдавшие экзамен по радиационной безопасности, прошедшие медицинское освидетельствование, включенные в список персонала категории «А».

Источниками опасного напряжения являются источник бесперебойного питания, электрические цепи с переменным напряжением свыше 42 В, высоковольтный источник питания рентгеновской трубки.

Перед началом работы необходимо проверить заземление корпуса дифрактометра, электронных стоек управления. Сопротивление между зажимом заземления и любой, подлежащей защитному заземлению частью не должна превышать 0,1 Ом. Все токопроводящие части должны быть закрыты и недоступны для случайного прикосновения.

Первое включение рентгеновского луча должно проводиться с обязательным дозиметрическим контролем.

Конструкция дифрактометра обеспечивает защиту обслуживающего персонала от рассеянного рентгеновского излучения в соответствии с действующими «Нормами радиационной безопасности НРБ-99» и «Основными санитарными правилами работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП-ОРБ 99».

Конструкция рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 обеспечивает при всех условиях эксплуатации значение мощности эквивалентной дозы (экспозиционной дозы) рентгеновского излучения на расстоянии 0,1 м от поверхности защитных устройств дифрактометра до значений не более 0,1 мР/ч. Персонал, выполняющий измерения, должен быть обеспечен средствами индивидуального дозиметрического контроля.

5. Требования к квалификации операторов

К эксплуатации рентгеновского дифрактометра и проведению измерений допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинских противопоказаний, прошедшие специальный инструктаж по радиационной безопасности, сдавшие экзамен по радиационной безопасности, прошедшие медицинское освидетельствование, включенные в список персонала категории «А», ознакомленные с «Основными санитарными

правилами работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений», ОСПОРБ-99 и «Нормами радиационной безопасности» НРБ-99, изучившие Руководство по эксплуатации рентгеновского дифрактометра ДРОН-7, сдавшие экзамен на право работы на дифрактометре и прошедшие инструктаж.

6. Условия выполнения измерений

6.1. Требования к помещению

Помещение должно быть сухим и отапливаемым с естественным и искусственным освещением в соответствии с действующими нормами для лабораторных помещений.

Помещение с установленным рентгеновским дифрактометром следует оборудовать вытяжной вентиляцией и водопроводом.

Для обеспечения температуры воздуха в пределах от 18 °С до 23 °С и влажности до 80% рабочее помещение следует оборудовать кондиционером. Необходимо иметь источник бесперебойного питания с подключением к силовому электросчету с напряжением 220В.

Помещение должно иметь заземляющий контур, электрическое сопротивление которого должно быть не более 4 Ом.

При выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха 22±5 °С;
- атмосферное давление 84-106,7 кПа (690-800 мм рт. ст.);
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 23 °С;
- акустический шум не должен превышать 52 дБ;
- уровень механических вибраций в помещении не должен превышать пределов, указанных в инструкции по установке дифрактометра.

6.2. Требования к образцу

Образец для исследования должен быть подготовлен в соответствии с общими требованиями к порошковым образцам для исследований на рентгеновском дифрактометре по методу « θ -2 θ » [4].

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Подготовка образцов

Порошковый образец нанотрубок засыпают в стандартную кювету для порошковых образцов, входящую в комплект рентгеновского дифрактометра. Для закрепления образца в кювете нужно слегка «припрессовывать» его плоской шероховатой поверхностью.

Во избежание возникновения преимущественной ориентации поверхностных частиц при заполнении образцом кюветы не следует припрессовывать или «приглаживать» образец слишком сильно или пользоваться гладкой плоской поверхностью.

7.2. Установка образца в дифрактометр

Для установки образца на оси гониометра рентгеновского дифрактометра используются различные типы держателей. В комплект поставки дифрактометра ДРОН-7 входит стандартный держатель, обеспечивающий крепление кюветы с порошковым образцом и ее вращение в собственной плоскости в процессе съемки дифрактограммы, для обеспечения ее представительности. В комплект дифрактометра, также, входит значительное число кювет. Держатель устанавливается на гониометре согласно прилагающемуся к рентгеновскому дифрактометру техническому руководству по эксплуатации.

8. Выполнение измерений

Съемка дифрактограммы производится с помощью стандартной традиционной методики « θ - 2θ », изложенной в «Инструкции по эксплуатации» рентгеновского дифрактометра. Межплоскостные расстояния определяются автоматически с помощью программного обеспечения управляющей ЭВМ дифрактометра по положениям максимумов дифракционных пиков.

Регистрация дифрактограммы проводится в шаговом режиме с параметрами:

- угловой диапазон регистрации дифрактограммы $\approx 9^\circ \div 30^\circ \theta$;
- угловой шаг регистрации – $0,01^\circ \div 0,02^\circ \theta$;
- максимальная интенсивность дифрактограммы $\sim 10^4$ импульсов.

С целью обеспечения точности измерения межплоскостных расстояний поверку с помощью кварцевого эталона, входящего в комплект рентгеновского дифрактометра, проводят 1 раз в месяц, а также после любых ремонтов, замен и перестановок оборудования.

9. Обработка результатов измерений

9.1. Определение межплоскостных расстояний

Межплоскостные расстояния имеющих место на дифрактограмме рефлексов определяются с помощью программного обеспечения управляющей ЭВМ рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 автоматически.

9.2. Индексирование рефлексов дифрактограммы

Методика использует трехзначную систему индексации рефлексов, используемую для большинства кристаллических объектов.

Рефлексы дифракционной картины углеродных нанотрубок типа «кресло» и «зигзаг» делятся на две части: так называемые «четкие» рефлексы типа $h0l$ и «диффузные» рефлексы типа $hk0$ (включая $0k0$). Необходимо учитывать, что в случае преобладания однослойных нанотрубок, либо нанотрубок с минимальным количеством слоев на дифрактограмме будут отсутствовать рефлексы с $l \neq 0$.

Индексирование начинают с определения наиболее интенсивного рефлекса 001 дифрактограммы в соответствии с данными, приведенными в таблице 1.

Индексирование остальных рефлексов дифрактограммы производят методом подбора исходя из ориентировочных значений: «кресло»: $a = 0,246$ нм, $b = 0,426$ нм; «зигзаг»: $a = 0,426$ нм, $b = 0,246$ нм и формул:

$$d_{hk0} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2}}, \quad (14)$$

$$\begin{cases} d_{h0l} = \frac{d_{001}}{\sqrt{\left(h\frac{\delta z}{a} + l\right)^2 + d_{001}^2\left(\frac{h}{a}\right)^2}} \\ d_{h'0l'} = \frac{d_{001}}{\sqrt{\left(h'\frac{\delta z}{a} + l'\right)^2 + d_{001}^2\left(\frac{h'}{a}\right)^2}} \end{cases}, \quad (15)$$

исключая из последней системы величину δz .

9.3. Вычисление измеряемых параметров

Межслоевое расстояние d_{001} (в многослойных нанотрубках) равно межплоскостному расстоянию рефлекса 001 , измеренному в пункте 9.1.

Круговой параметр решетки (b), продольный параметр решетки a и межслоевой сдвиг δz вычисляются по формулам (6)-(8), соответственно.

10. Оформление результатов измерений

Результаты вносятся в таблицу и составляется Протокол измерений. Количество измерений соответствует количеству анализируемых образцов.

№ измерения	Дата выполнения измерений	Наименование образца	Межслоев. расстояние d_{001} , нм	Круговой параметр b , нм	Продольн. параметр a , нм	Межслоевой сдвиг δz , нм
1						
2						

Измерения выполнил:

Результаты проверил:

Приложение: полученная дифрактограмма в виде файла на оптическом или магнитном носителе.

11. Перечень используемых документов

[1] Галимов Э.Р., Халитов. З.Я. Моделирование дифракции на нанотрубках. Казань, изд. Казанского технического университета им. А.Н. Туполева, 2007 г., 146 с.

[2] Халитов. З.Я. Структура нанотрубок и ее исследование дифракционными методами. Проблемы нелинейного анализа в инженерных системах, 2008, вып. 1(29), т. 14, с. 41-57.

[3] Отчет ВТК при Дирекции федеральных целевых и региональных программ Республики Татарстан о НИР по теме «Разработка лабораторно-промышленных рецептур и методик по созданию наномодифицированных материалов с использованием углеродного наноструктурного материала ТУ 2166-001-02069289-2007, согласованных с промышленными предприятиями Республики Татарстан», этапы № 1, 2 (промежуточный), разделы 1.1, 1.3.

[4] Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982.



В. О. Е.	Иванов И.И.
Пр. М. У.	Иванов И.И.
И. С. На	Иванов И.И.
Гос. Зр	Иванов И.И.
Уни. Зр	Иванов И.И.
« 12 »	Иванов И.И.
Подпись	Иванов И.И.
Листов	2009