

**Практикум по структурному анализу реальных наноразмерных объектов**  
(кафедра физики и технологии наноструктур, III курс, весенний семестр 2014 г.)

**Задача 1.**

**Катализатор на носителе.**

Исследуемый объект – частицы платины нанометровых размеров, нанесенные на дисперсный углерод (сажу).

Задачи исследования:

- получить распределение частиц платины по размерам;
- охарактеризовать структурное несовершенство платины.

Все эти результаты существенны для функциональных характеристик материала (влияют на каталитическую активность).

Методы исследования:

- рентгеновская дифрактометрия (XRD);
- просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ).

Литература для подготовки:

С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова, «Введение в структурный анализ нанокристаллов. Учебное пособие, Гл.2. »

Порядок работы

**1. XRD (X-ray diffraction, рентгеновская дифрактометрия)**

- Подготовка образцов для съемки на дифрактометре D500 (особенности установки образцов в схеме Брегга-Брентано). Поместить порошок в специальный монокристаллический держатель так, чтобы наружная поверхность слоя порошка оказалась на уровне плоскости держателя, и плотность порошка в держателе была максимально возможной. Для этой цели использовать кварцевую пластинку для уплотнения порошка, все время подсыпая образец в центр кюветы. Установить образец в специализированный держатель образцов на гониометре дифрактометра.
- Параметры съемки: интервал углов  $2\theta$  - от 5 до 90 град, шаг 0.05град, время накопления в точке - 2с, рентгеновское излучение- Cu-K $\alpha$ .  
Войти на управляющем компьютере дифрактометра D500 в программу EDM и установить параметры съемки. Пример диалога показан ниже:

***Ввод данных для записи файла***

1. Набрать `edm sh`  $\Rightarrow$  ( $\downarrow$ )

После этого появляется табличка:

EDM options:		
[L = list file]	[F = change File]	[E = Edit samples]
[N = change Name]	[R = Reset flags]	[Q = Quit]

2. Стрелками  $\leftarrow$ ,  $\rightarrow$ ,  $\uparrow$  и  $\downarrow$  выбрать ***Edit samples*** (ввод параметров съемки) далее  $\Rightarrow$  ( $\downarrow$ ) - производится переход в ***Sample name*** (данные образца)

3. Набрать имя образца и его описание (*то что на конвертике с образцом*). Далее ⇒ (↵). При этом в строке **Sequence number** (последовательность номеров образцов) устанавливается текущий номер съемки и подсветка переходит на **Mode: Diffraction** (вид дифрактограммы)

4. Далее ⇒ (↵). Подсветка переходит на линию **Date file name** (имя файла, под которым записан образец)

5. Набрать имя файла – так, чтобы оно содержало наименование образца, указанное на исходной упаковке. Далее ⇒ (↵). Происходит подсветка **Rotation**.

6. Нажать клавишу (↔) несколько раз пока подсветка попадет внутрь таблицы:

Start (угол 2θ начала съемки)	End (2θ конца съемки)	Step шаг	Time время экспо- зиции	Psi	Mode	Type	Plot	Peak	Width	Yscale
10.0	80.0	0.05	2.0	<b>0.0</b>	<b>scan</b>	<b>std.</b>	<b>No</b>	<b>No</b>		

(жирным выделены параметр,ы не подлежащие изменению после заполнения таблицы)

7. Набрать значения **Start, End, Step, Time, Psi**.

При переходе подсветки в **Mode** подсветится **Step**. Нажать «пробел» - широкая нижняя клавиша – **step** заменится на **scan**.

8. Далее до конца строки нажать несколько раз (↔).

9. Далее ⇒ (↵) Подсветка перейдет Update file: Y (по умолчанию Yes). 10.

Далее ⇒ (↵). Попадаем на строку **Edit samples**. Далее ⇒ (↵).

После этого происходит возврат в меню EDM

EDM options:

[L = list file]	[F = change File]	[E = Edit samples]
[N = change Name]	[R = Reset flags]	[Q = Quit]

11. Выбрать **Quit** ⇒ (↵) - выходим в исходную директорию SH.

После выхода из программы EDM перейти в программу DCM:

#### Запуск съемки

1. набрать **dcm sh** Далее ⇒ (↵) – переходим в **Reset goniometr (Y/N:d:N)** (возврат гониометра в исходное положение, после двоеточия стоит N – это значит “нет” по умолчанию)

2. Далее ⇒ (↵) переходим в **Measure “measured” sample (Y/N: d:N)** (измеренный образец? по умолчанию стоит “нет”)

3. Далее ⇒ (↵) – переходим в **Starting new measurement file** (начать измерение нового файла) – при этом возможны несколько опций

**Options are:** (возможные опции)

**U – Unattended operation;** (автоматический режим, во время которого нет возможности работать с компьютером; по окончании съемки файл записывается автоматически)

**T = time slot operation** (в этом режиме по окончании съемки аппарат будет давать сигнал; для записи снятого файла необходимо набрать **dcm** и далее ⇒ (↵); во время этого режима можно работать с компьютером)

**M = Measure and store in Daco-MP RAM disk memory**

**V = Verify command file and do not measure**

**Enter your choice**(введите свой выбор)

4. **Выбрать T** или **U** и далее  $\Rightarrow$  ( $\downarrow$ ). После этого компьютер пролистывает файлы, записанные в вашем командном файле .cmd

5. После чего подает **сигнал** далее  $\Rightarrow$  ( $\downarrow$ ).

Гониометр выходит на угол, который вы задали и съемка началась!

- **Обработка дифрактограмм:**  
Под контролем руководителя войти в программу Diffrac AT и с помощью опций выделить из экспериментальной дифрактограммы излучение  $\text{Cu-K}\alpha_2$ , затем с помощью опции calculation определить межплоскостные расстояния, интегральную интенсивность и угловую ширину каждого рефлекса и записать это в лабораторную тетрадь. Записать на дискету экспериментальный NAME.raw файл.
- **Фазовый анализ:**  
Под контролем руководителя войти в программу Match, вызвать из дискеты экспериментальный файл и, используя опцию Start search-match process, попытаться определить фазовый состав образца. В случае неудачи войти в опцию search и выбором из таблицы Менделеева атомов образца вызвать набор карточек возможных фазовых состояний для выбранного набора атомов. Совпадение штрих-диаграммы карточки с положением всех экспериментальных рефлексов будет означать идентификацию фазового состава образца.  
Скопировать диаграмму дифрактограммы со штрих-диаграммой установленной фазы на принтер и включить эту диаграмму в отчет по лабораторной работе.

## **Задача 2.**

**Измерение параметров решетки, размера кристаллитов и определения уровня неоднородности состава в нанокристаллитах карбида кремния SiC.**

Исследуемый объект – пластинка графита с синтезированной на ней пленкой поликристаллического карбида кремния.

Задачи исследования:

- установить с помощью программы Match симметрию решетки карбида кремния и определить параметры ячейки;
- получить распределение частиц SiC по размерам;
- охарактеризовать структурное несовершенство SiC.

Методы исследования:

- рентгеновская дифрактометрия (XRD),
- сканирующая электронная микроскопия (SEM).

1. В соответствии с «порядком работы», описанным для Задачи 1, получить дифракционный спектр фазы карбида кремния и провести соответствующую обработку.
2. Провести анализ дифрактограммы на наличие нанокристаллов и механических напряжений: используя подход Вильямсона и Холла (см. методическое пособие, стр.22) и графическое решение уравнения зависимости ширины рефлексов от размера и

напряжений, определить средний размер (и возможно форму) нанокристаллитов и уровень неоднородности фазового состава.

**3. Сопоставить данные сканирующей SEM и XRD о размерах кристаллитов.**

4. Используя измеренные межплоскостные расстояния  $d(hkl)$ , вычислить параметры ячейки карбида кремния.

Литература для подготовки:

1. С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова, «Введение в структурный анализ нанокристаллов. Учебное пособие, Гл.2. »

2. С.С.Горелик, Ю.А.Скаков, Л.Н.Расторгуев « Рентгенографический и электроннооптический анализ», работа №8 - «Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки и межплоскостных расстояний» (методическое пособие для прецизионного определения параметров ячейки будет выдано при выполнении лабораторной работы).

### **Задача 3.**

**Прецизионное измерение параметров решетки и уровня напряжений в пластинке платины.**

Исследуемый объект – пластинка платины, отожженная при  $T=800$  С.

Задачи исследования:

- установить с помощью программы Match симметрию решетки платины и определить параметры ячейки;

- охарактеризовать структурное несовершенство пластинки платины, полученной расплескиванием исходной платиновой проволоки.

Методы исследования:

- рентгеновская дифрактометрия (XRD).

1. В соответствии с «порядком работы», описанным для Задачи 1, получить дифракционный спектр пластинки Pt, и провести соответствующую обработку спектра.

2. Провести анализ тестовой дифрактограммы пластинки платины, полученной расплескиванием исходной платиновой проволоки, на наличие механических напряжений:

- используя подход Вильямсона и Холла (см. методическое пособие, стр.22) и графическое решение уравнения зависимости ширины рефлексов от размера и напряжений, определить средний размер (и возможно форму) кристаллитов и уровень локальных напряжений  $\Delta d/d$ .

3. Используя измеренные межплоскостные расстояния  $d(hkl)$  вычислить параметры ячейки пластинки платины, отожженной при 800 С.

Литература для подготовки:

1. С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова, «Введение в структурный анализ нанокристаллов. Учебное пособие, Гл.2. »

2. С.С.Горелик, Ю.А.Скаков, Л.Н.Расторгуев « Рентгенографический и электроннооптический анализ», работа №8 - «Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки и межплоскостных расстояний» (методическое пособие для прецизионного определения параметров ячейки будет выдано при выполнении лабораторной работы).

### **Задача 3.**

**Оценка структурного состояния коньячного дуба, измерение размеров мицелл целлюлозы в дубе и измерение параметров моноклинной решетки целлюлозы.**

Исследуемый объект – пластинка древесины дуба.

#### Задачи исследования:

- с помощью методического пособия ознакомиться со структурой древесины;
- получить дифрактограммы пластинки коньячного дуба вдоль волокон роста и перпендикулярно волокнам роста;
- охарактеризовать структурное состояние дуба, измерить размер мицелл целлюлозы дуба и параметры моноклинной ячейки целлюлозы.

#### Методы исследования:

- рентгеновская дифрактометрия (XRD);
- сканирующая электронная микроскопия (SEM).

1. В соответствии с «порядком работы», описанным для Задачи 1, получить дифракционный спектр пластинки дуба вдоль и перпендикулярно волокнам роста.
2. Используя программу Diffrac AT провести анализ полученных дифрактограмм на угловое положение и угловую полуширину отражений от мицелл целлюлозы. Из положений и полуширин дифракционных рефлексов с помощью уравнения Шеррера оценить размер мицелл и параметры ячейки в плоскости перпендикулярной оси роста древесины.
3. Сопоставить данные SEM и XRD о характерных размерах фрагментов образца.

#### Литература для подготовки:

1. С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова, «Введение в структурный анализ нанокристаллов. Учебное пособие, Гл.2. »
2. И.М.Шмытько, Н.Т.Коновалов, Н.В «Структурные аспекты строения древесины дуба и его компонентов» - статья в журнале «Материаловедение».

**Рекомендуется строить файл с результатами выполнения задачи в формате научной статьи: Experimental, Results, Discussion, List of References.**

В итоговом файле должны быть представлены в графической форме все полученные данные. Все результаты расчетов необходимо приводить с оценкой соответствующих погрешностей. Для всех используемых при обработке и обсуждении результатов сведений необходимо указать ссылки на источники.