

Рябова Валентина Игоревна

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
НАНОСТРУКТУРАМИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 01.04.01. – Приборы и методы экспериментальной физики
01.04.07. – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Ижевск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Удмуртский государственный университет»

- Научный руководитель:** **Шабанова Ирина Николаевна**,
доктор физико-математических наук,
профессор
- Научный консультант:** **Сапожников Геннадий Вячеславович**,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник, научно-
учебная лаборатория Физики поверхности
ФГБОУ ВПО «УДГУ»
- Официальные оппоненты:** **Терехов Владимир Андреевич**,
доктор физико-математических наук,
профессор,
ФГБОУ ВПО «Воронежский
государственный университет»
- Когай Владимир Ян-Сунович**,
кандидат физико-математических наук,
научный сотрудник,
Институт механики УрО РАН
- Ведущая организация:** ФГБОУ ВПО "Ижевский государственный
технический университет имени
М.Т.Калашникова"

Защита состоится «27» декабря 2013 года в 12-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.275.03 при ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет» по адресу: 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет» по адресу: 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д.1.

Автореферат разослан 26 ноября 2013 года.

Автореферат размещен на официальном сайте Минобрнауки РФ <http://www.mon.gov.ru> и ФГБОУ ВПО «УДГУ» http://www.v4.udsu.ru/science/avtoref_2011_03.ru «26» ноября 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук,
доцент

П.Н. Крылов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Исследовательские работы последних лет, открыли важную роль нанотехнологий в различных областях науки и техники.

Одна из основных, существующих в настоящее время гипотез формирования наноструктур определенной формы, основана на взаимодействии между атомами, т.е. на зависимости структуры наноматериалов от содержания исходных компонентов в смеси и их межатомного взаимодействия.

Удивительно то, что такой мощный по информативности метод, как рентгеноэлектронная спектроскопия, который как раз предназначен для исследования электронной структуры атомов, находящихся в поверхностных слоях, еще недостаточно применяется в исследованиях наноструктур и наноструктурированных, особенно, полимерных, материалах.

В настоящее время «обязательными» методами исследования и тестирования наноструктур считаются просвечивающая электронная микроскопия, электронная дифракция и Рамановская спектроскопия. Исследования металл/углеродных наноструктур с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии находятся в начале пути.

Высокая активность наноструктур дает возможность использовать их для модифицирования материалов в сверхмалых дозах (менее сотых процента). Вместе с тем механизм такого влияния наноструктур на структуру и свойства материала еще до конца не выяснен. Поэтому в данной работе приведены соответствующие объяснения и предложения, подтвержденные экспериментальными результатами автора, на примере металлических и полимерных композиций.

Цель работы

Развитие метода РЭС для исследования химической связи атомов, их ближнего окружения в наномодифицированных материалах.

В соответствии с поставленной целью решались **следующие задачи:**

1. Расширение области применения метода РЭС для исследований наномодифицирования материалов металл/углеродными наноструктурами, развитие методики эксперимента.
2. Разработка модели, описывающей связь параметров мультиплетного расщепления $Me3s$ спектра с химическим строением наномодифицированных композиционных материалов.
3. Разработка методики применения метода РЭС для изучения функционализации металл/углеродных наноструктур sp и d элементами.
4. Рентгеноэлектронное исследование наномодифицированных металлических и полимерных композиционных материалов.

Объектами исследований являлись:

1. Образцы чугуна, полученные методом центробежного литья, нелегированные и модифицированные присадками алюминия.
2. Образцы стали 08X18H10T и нержавеющей немагнитной стали 08X21Г11АН6, модифицированной наноструктурами.

3. Полимерные материалы, модифицированные металл/углеродными наноструктурами функционализированными Ag, Zn.

Образцы для исследования предоставлены Научно-исследовательским институтом металлургических технологий г. Ижевска и Научно-образовательным центром химической физики и мезоскопии Удмуртского научного центра Уральского отделения РАН.

Научная новизна

Разработана методика применения метода РЭС для изучения изменения химического строения и улучшения эксплуатационных характеристик исследуемых наномодифицированных материалов. В результате получены новые научные результаты:

1. Впервые для исследования наномодифицированных чугунов, получаемых методом центробежного литья, применен метод РЭС с использованием 100 см рентгеноэлектронного магнитного спектрометра, показавший образование гибридных связей $3d(\text{Fe})$ и $3p(\text{Al})$ электронов и кластеров C-C с шаровидной формой графита и sp^3 -гибридизацией валентных электронов.
2. Модифицирование стали фуллереном при сплавлении показало образование углеродных наноструктур в матрице металла, приводящее к упрочнению стали.
3. Разработана модель, описывающая связь параметров мультиплетного расщепления $Me3s$ спектра с химическим строением наномодифицированных композиционных материалов.
4. Повышение плотности состояний у E_f в спектре валентной полосы наномодифицированного полимерного покрытия приводит к росту его электропроводности.

Научная и практическая значимость работы:

1. Расширена область применения метода РЭС для изучения природы улучшения характеристик чугунов и сталей при их наномодифицировании.
2. Полученные результаты рентгеноэлектронных исследований наномодифицированных чугунов и сталей указывают направление дальнейшего развития технологии их получения.
3. Изучен механизм влияния наномодифицирования эпоксиполимерных покрытий для повышения их эксплуатационных характеристик.
4. Метод рентгеноэлектронной спектроскопии может быть использован для контроля за процессом получения новых материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработан метод рентгеноэлектронной спектроскопии для изучения природы улучшения эксплуатационных свойств металлических и полимерных материалов при их модифицировании наноструктурами.
2. Высокая прочность наномодифицированных чугунов объясняется образованием гибридной химической связи $Fe3d$ и $Al3p$ электронов и шаровидной формы графита с sp^3 гибридизацией валентных электронов.

3. Проведено рентгеноэлектронное изучение функционализации химическими sp или Me группировками металл/углеродных наноструктур для повышения активности их поверхности, применяемых для модифицирования материалов.
4. Модифицирование полимерных покрытий, применяемых в нанoeлектронике, медь/углеродными функционализированными серебром наноструктурами изменяет их химическую структуру и увеличивает электропроводность на порядок.
5. Применение разработанной методики метода РЭС для контроля за процессом получения новых материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Апробация работы

Материалы диссертации были доложены и обсуждены на 5 конференциях и 3 выставках: Молодежный инновационный форум Приволжского федерального округа, Ульяновск, 2009 г.; Всероссийская выставка научно-технического творчества молодежи (НТТМ - 2009), Москва, 2009 г.; VIII выставка-сессия инновационных проектов республиканского молодежного форума, Ижевск, 2009 г.; Российская научная конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь. РЭСХС-2010», Новосибирск, 2010 г.; Второй международный междисциплинарный симпозиум «Физика низкоммерных систем и поверхностей» Low Dimensional Systems (LDS-2)», Ростов-на-Дону – п. Лоо, 2010 г.; 10 Международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, 2010 г.; II-я Молодежная школа-конференция «Современные проблемы металловедения», Абхазия, 2011 г.; 4 Международная конференция «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии», Ижевск, 2013 г.

Личный вклад автора

Лично автором получены спектры исследуемых материалов, проведена их обработка, объяснения и выводы выполнены совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 5 тезисов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, двух глав, заключения и библиографического списка, включающего 91 источник. Работа изложена на 120 страницах, содержит 37 рисунков и 11 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении отмечается актуальность выбора темы исследования, определена цель работы, сформулированы задачи, решаемые в диссертации. Выделены основные результаты, показана их научная новизна и практическая ценность, приводятся основные положения, защищаемые в работе, излагается структура диссертации.

Глава 1 «Развитие метода РЭС для исследования наномодифицированных композиционных материалов».

В разделе 1 «Метод РЭС» дается обзор возможностей и преимуществ метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) [3].

Раздел 2 «Отечественные магнитные электронные спектрометры с двойной фокусировкой»

В ИФМ и ФТИ УрО РАН разработаны и созданы первые отечественные рентгеноэлектронные магнитные 30-см спектрометры с автоматизированной системой управления [6,7,9] по основным параметрам не уступающие лучшим зарубежным спектрометрам с монохроматорами (аппаратурное уширение – 0.1 эВ, светосила – 0.1%), а по оснащению технологическими приставками значительно превосходящими их. Магнитные электронные спектрометры имеют преимущества по сравнению с электростатическими: высокую контрастность; фокусную плоскость, что позволяет исследовать широкую энергетическую область одновременно; допускают различные воздействия на образец во время получения спектра, так как вакуумная камера конструктивно отделена от энергоанализатора. В рентгеноэлектронных магнитных спектрометрах имеется жесткая связь между ориентацией оси симметрии фокусирующего поля и поверхности образца, что позволяет располагать исследуемую поверхность образца в горизонтальной плоскости и проводить его изучение как в твердом, так и в жидком состоянии в течение длительного времени в рамках одного эксперимента.

Часть работ проводилась в Удмуртском государственном университете совместно с ФТИ УрО РАН на созданном уникальном 100-см электронном магнитном спектрометре, предназначенном для исследований и анализа сверхтонких поверхностных слоев твердых и жидких образцов с малой интенсивностью возбужденных электронов в пределах от максимальной глубины анализируемого слоя, соответствующей длине свободного пробега электронов, до моноатомных слоев и отдельных атомов, адсорбированных на поверхности.



Большой радиус циклотронной орбиты обеспечивает большую чувствительность прибора, которая пропорциональна квадрату радиуса, и позволяет вести исследования малых доз излучения при быстропротекающих процессах.

Рисунок 1 - 100 см магнитный электронный спектрометр

Раздел 3 «Развитие методики проведения эксперимента»

Известно [3], что если облучаемый рентгеновским излучением образец является проводником, то между образцом и материалом спектрометра устанавливается электрическое равновесие (уровни Ферми выравниваются). Для таких образцов естественно было взять уровень Ферми материала за нуль отсчета кинетической энергии электрона.

Для непроводящих образцов учесть эффект зарядки можно с помощью внутреннего или внешнего эталона [4]. Способом нейтрализации заряда в настоящей работе является облучение образца медленными электронами, источником которых может быть катод, расположенный вблизи образца.

С целью изучения химической связи, sp-гибридизации валентных электронов и ближнего окружения атомов углерода необходимо было интерпретировать C1s спектр, т.е. разложить его на составляющие. Для этого исследовались эталоны – углеродные составляющие: C-C (sp²) – графит, C-C (sp³) – алмаз или фуллерен, C-H – углеводороды. Параметры спектров приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Параметры C1s спектров эталонных образцов

	E ₀	E _{sat} , эВ	ΔE=E _{sat} -E ₀ эВ	FWHM, эВ	I ₀ /I _{сателита} Δ=10%
C-H	285.0±0.1	292.0±1.0	6-7	2.0±0.1	10
C-C (sp ²)	284.3±0.1	306.0±1.0	22	1.8±0.1	10
C-C (sp ³)	286.1±0.1	313.0±1.0	27	1.8±0.1	15

Далее, чтобы по параметрам C1s спектра идентифицировать исследуемые наноструктуры, необходимо было изучить C1s спектры наносистем с известной структурой: однослойные и многослойные нанотрубки, фуллерены [11].

Таблица 2 - Изучение C1s спектров эталонных наноструктур

Фуллерены	Однослойные нанотрубки	Многослойные нанотрубки
C-C (sp ³)	C-C (sp ²): (sp ³)=2:1	C-C (sp ²): (sp ³)≥2:1

Как можно видеть из рисунка 2, 3 и таблицы 1 во всех C1s спектрах эталонных образцов наблюдается сателлитная структура, обусловленная различными эффектами, такими как shake-up процессами, возникновением плазмонов [1]. Поэтому калибровка спектров в исследуемых образцах проводилась с использованием сателлитной структуры.

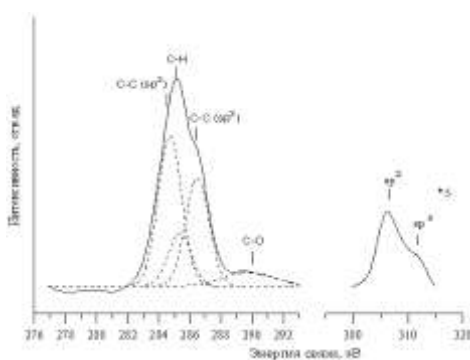


Рисунок 2 - C1s спектр углеродных однослойных нанотрубок

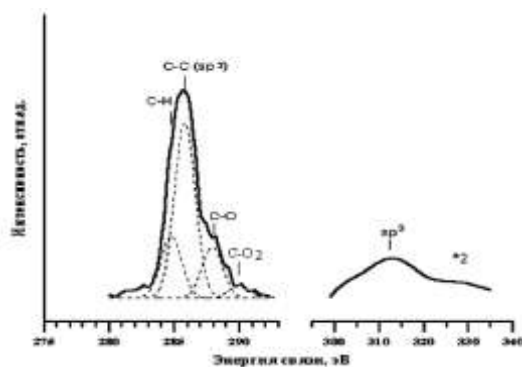


Рисунок 3 - C1s спектр фуллерена C₆₀

Исследовались внутренние электронные C1s и O1s уровни. Фон вычитался по стандартной методике, предложенной Ширли [1]. Максимальная ошибка в определении контрастности электронных спектров при этом составила не более 5%. Разложение спектров на составляющие проводилось программами, основанными на методе наименьших квадратов (Graf4win, XPSPEAK41). В программу для разложения C1s спектров включали энергетическое положение, ширину составляющих спектра и их интенсивности. Разложение осуществлялось функцией Гаусса с максимальным приближением огибающей к экспериментальной кривой. Точность в определении положения максимумов составляет 0,1 эВ.

Исследовалась зависимость роста металл/углеродных наноструктур от содержания компонентов и заполнения d-оболочки металла. Показано: увеличение содержания 3d-металлов приводит к росту C-C связей с sp^2 и sp^3 -гибридизацией валентных электронов, характеризующих наноструктуры; рост наноструктур зависит от заполнения d-оболочки металла. С увеличением заполнения d-оболочки при переходе от Mn, Fe к Co и Ni относительное число C-C связей увеличивается.

Таким образом, для применения метода РЭС при исследовании наномодифицированных материалов установлены: способ устранения эффектов зарядки поверхности и тип материала подложки; оптимальные режимы съемки спектров; методика идентификации C1s-спектров исследуемых образцов с использованием эталонных образцов; калибровка спектров проводилась по спутниковой структуре; определение по спутниковой структуре типа гибридизации валентных s, p-электронов атомов углерода металл/углеродных наноструктур; зависимость роста наноструктур от содержания компонента и заполнения d-оболочки металла.

Разработанная методика позволяет осуществлять разложение исследуемого C1s спектра на составляющие, определяющие химическую связь, тип гибридизации валентных электронов, ближнее окружение атомов углерода.

Раздел 4 «Связь параметров мультиплетного расщепления Me3s спектров с изменением в структуре и химической связи модифицированных материалов»

Для изучения химической связи металлов использовался $Me3s$ спектр исследуемых материалов.

Известно, что теория Ван-Флека описывает связь параметров мультиплетного расщепления $Me3s$ -спектров с атомным магнитным моментом в металлах и взаимодействие $3s$ - $3d$ оболочек: относительная интенсивность максимумов мультиплета I_1 и I_2 коррелирует с величиной атомного магнитного момента $I_2/I_1=S/(S+1)$, где S - спиновое квантовое число.

Расстояние между пиками определяет энергию обменного взаимодействия: $\Delta=(2S+1)I_{SD}$, где I_{SD} - внутриатомный обменный интеграл между $3s$ и $3d$ -электронам, зависящий от перекрытия $3d$ - и $3s$ - оболочек.

Магнитный момент атомов определяется из выражения: $\mu_S=2\mu_B\sqrt{(S+1)S}$, где μ_B – магнетон Бора, S – спиновый момент неспаренных $3d$ -электронов.

На основе этой теории, с использованием данных полученных методом РЭС разработана модель, описывающая связь параметров мультиплетного расщепления $Me3s$ спектров с изменением структуры и химической связи атомов наномодифицированных материалов. Так, зная число некомпенсированных d -электронов и значение интеграла обменного взаимодействия $3s$ - $3d$ оболочек, определяем изменение расстояния между ближайшими атомами d и sp -элементов и их химической связи (локализацию или гибридизацию d -электронов), т.е. изменение в ближнем окружении атомов изучаемых материалов.

Следовательно, наличие изменений в форме $3s$ -спектров дает информацию об изменениях в структуре модифицированных материалов.

В качестве примера в таблице 3 приведены параметры $3s$ -спектров в массивных образцах и наноструктурах.

Таблица 3 - Параметры мультиплетного расщепления $3s$ -спектров в эталонах и наноструктурах

образец	I_2/I_1	Δ , eV	μ_{Co}	μ_{Ni}	μ_{Cu}
$Ni3s_{\text{массив}}$	0.15	4.3		0.5	
$Ni3s_{\text{нанострук.}}$	0.32	3		1.8	
$Co3s_{\text{массив}}$	0.29	4.6	1.6		
$Co3s_{\text{нанострук}}$	0.48	5,4	2.3		
$Cu3s_{\text{нанострук}}$	0.24	3,5			1.5

Проведенные исследования показали, что:

1. Атомный магнитный момент на $3d$ -металле в наноструктурах увеличивается по сравнению с атомным магнитным моментом в массивных образцах этих металлов за счет увеличения числа некомпенсированных d -элементов из-за увеличения степени ковалентности связи атомов металл и углерода.

Появление в спектре $Cu3s$ мультиплетного расщепления свидетельствует о возникновении некомпенсированных d электронов на атомах Cu и, следовательно, магнитного момента.

2. Разработанная модель, связывающая параметры мультиплетного расщепления 3s-спектров со спиновым состоянием, изменением химической связи была использована при исследовании химического строения наномодифицированных материалов.

Раздел 5 «Механизм роста наноформ»

По полученным нами рентгеноэлектронным данным с использованием литературных расчетов наиболее подходящей моделью роста металл/углеродных наноструктур является следующая:

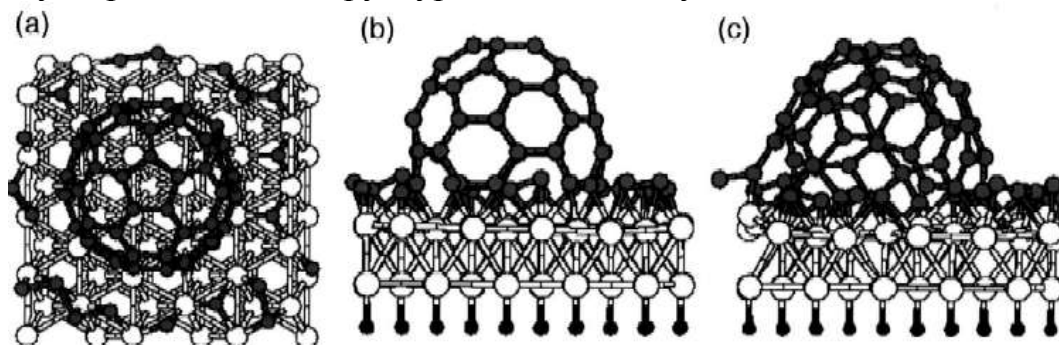


Рисунок – 4 Модель роста металл/углеродных наноструктур

Наноформы в присутствии солей или окислов металлов растут из металлических частиц с внедренными в нее атомами С, которые высаживаются на поверхность в виде островков выпуклой структуры фуллеритоподобного типа с sp^3 гибридизацией, который служит центром образования наноструктур с размерами и формой, определяемой переходным металлом. В основе исследований формирования наноструктур определенной формы и их свойств лежит концепция изучения межатомного взаимодействия исходных компонентов, образование гибридной химической связи d-электронов атомов металла с p-электронами атомов sp-элемента.

Образование прочной ковалентной связи диктует направление роста структуры наноформы.

Таким образом, в основе исследований наномодифицирования материалов лежит концепция изучения межатомного взаимодействия исходных компонентов, образование гибридной химической связи d-электронов атомов металла с p-электронами атомов sp-элемента.

Раздел 6 «Механизм наномодифицирования материалов»

Одной из наиболее сложных задач при модифицировании композиционных материалов является введение нанодобавок в композитный материал с равномерным распределением добавки в объеме материала. Для равномерного распределения наночастиц в объеме материала на данный момент широко распространенным и стандартным методом является получение тонкодисперсных суспензий и коллоидных растворов наночастиц в различных средах. Для получения тонкодисперсных суспензий в настоящей работе использовался метод ультразвукового воздействия.

Получение тонкодисперсных суспензий на основе металл/углеродных наноструктур включает три последовательных этапа:

- предварительную обработку порошков металл/углеродных наноструктур, в механической ступке с целью разрушения крупных агломератов частиц;
- механохимическую активацию компонентов суспензии, в результате которой осуществляется взаимодействие полимера с наноструктурами;
- ультразвуковую обработку, способствующую полному и равномерному диспергированию частиц наноструктур по объему дисперсионной среды.

Раздел 7 «Рентгеноэлектронное изучение функционализации никель/углеродных наноструктур атомами sp-групп»

Так как поверхность наноструктур имеет низкую реакционную способность в качестве связующего звена между поверхностью наноструктур и окружающими молекулами среды при наномодифицировании используется функционализация поверхности наноструктур, т.е. присоединение к ней определенных химических группировок sp или d-элементов, образующих ковалентную связь с атомами на поверхности наноструктур, что приводит к повышению активности их поверхности, необходимой для наномодифицирования материалов.

На образование ковалентной связи атомов функциональных sp-групп и атомов на поверхности наноструктур влияют электроотрицательность атомов компонентов и близость их ковалентных радиусов. Поэтому образуются, например, связи атомов фосфора с атомами металла и атомов азота с атомами углерода.

Целью проводимых исследований является изучение механизма функционализации поверхности металл/углеродных наноструктур и влияния функциональных групп на изменение свойств наноструктур.

Таблица 4 – Сравнение параметры мультиплетного расщепления 3s спектров в наноструктурах и функционализированных наноструктурах

образец	I_2/I_1	Δ , eV	μ_{Ni} μ_B	μ_{Cu} μ_B	μ_{Fe} μ_B
Ni3s _{массив}	0.15	4.3	0.5		
Ni3s _{нано}	0.32	3,0	1.8		
Ni3s _{нано} (P)	0.6	3.6	3.0		
Ni3s _{нано} (P*2)	0.6	3.6	3.0		
Cu3s _{нано}	0.2	3,6		1.3	
Cu3s _{нано} (P)	0.4	3,6		2.0	
Cu3s _{нано} (P*2)	0.4	3,6		2.0	
Fe3s _{массив}	0.42	3.9			2.2
Fe3s _{нано} (P)	0.5	4.0			2.5
Fe3s _{нано} (P*2)	0.6	4.0			3.2

где I_2/I_1 – отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления; Δ - энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в 3s- спектрах чистых металлов Fe, Cu, Ni и наноструктур Fe, Ni, Cu.

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучалась функционализация металл/углеродных наноструктур (Me, Cu, Ni, Fe) атомами sp-элементов, влияние функционализации на изменение атомного магнитного момента металла.

Для изучения образования ковалентной связи между атомами металл/углеродных наноструктур и sp-элементами функциональных групп было проведено исследование рентгеноэлектронных Me3s спектров в которых параметры мультиплетного расщепления коррелируют с числом нескомпенсированных d-электронов атомов металлов и его спиновым магнитным моментом, т.е. дают информацию об изменении степени ковалентности в химической связи.

Полученные данные свидетельствуют об увеличении степени ковалентности между атомами металла и sp-элемента (P).

Глава 2 «Исследование наномодифицированных композиционных материалов».

Раздел 1 «Образование наноструктур в чугунах»

Вопрос о механизмах модифицирования чугунов и причинах образования в них упрочняющих фаз является одним из актуальнейших в практике получения новых материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. Несмотря на огромное число теоретических и экспериментальных работ по изучению наночастиц до сих пор нет единой картины, позволяющей объяснить структуру и свойства получаемых образцов чугунов. Объектами исследований являлись образцы чугуна, полученные методом центробежного литья: не модифицированные и модифицированные присадками алюминия.

Исследовались спектры внутренних уровней Fe2p, Al2p, C1s, O1s [5]. Контроль чистоты поверхности осуществлялся по спектрам C1s и O1s.

На рисунке 4 приведены спектры C1s-уровня углерода в обычном чугуне и модифицированном. В таблице 5 указаны значения энергий связи электронов исследуемых образцов чугунов.

Таблица 5 - Значение энергий связи электронов внутренних уровней

Вещество	Значение энергии уровня (эВ)	Значение энергии уровня C1s
Графит	-	284,4±0,2
Чугун	708,8±0,3	284,2±0,2
Модифицированный чугун	708,1±0,3	286,2±0,2

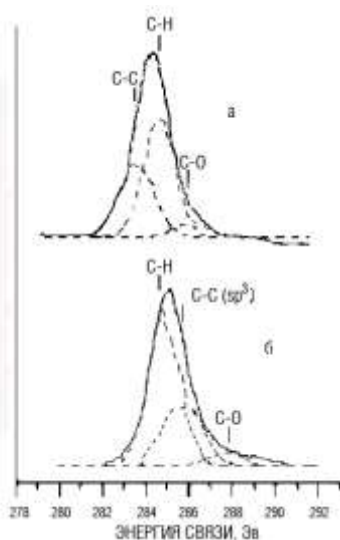


Рисунок 5 - Спектры C1s в обычном (а) и модифицированном чугунае (б)

Спектры сдвинуты по отношению друг к другу на 1,7 эВ. Значение энергии C1s-уровня в обычном чугунае близко к значению энергии соответствующей линии в спектре Fe₃C и C-C связи в графите, следовательно, связи между углеродом и железом в этих соединениях близки по характеру. Значение энергий C1s-уровня в модифицированном чугунае совпадает с энергией C1s-уровня для алмаза. Следовательно, в модифицированном чугунае атомы углерода образуют алмазоподобную структуру с sp³-гибридизацией валентных электронов.

Важная роль в формировании структуры чугунов отводится высокоуглеродистой фазе. Помимо двух известных видов высокоуглеродистой фазы – графита и цементита, в системе Fe-Al-C появляются особые формы существования углерода в сплавах: шаровидная форма графита и фаза Fe-Al. Атомы алюминия вступают во взаимодействие с атомами углерода и адсорбируются, прежде всего, на торцах кристаллов, где имеются свободные связи. В результате этого тормозится процесс разрастания пластин графита вдоль базисных плоскостей, замедляется процесс графитизации и создаются условия наращивания кристалла в поперечном направлении и образование компактных (шаровидных) включений графита. Полученные выводы так же подтверждаются данными оптической микроскопии.

В процессе производства модифицированного чугуна методом центробежного литья с легированием алюминием осуществляются прямые связи Fe-Al и C-C с sp³-гибридизацией валентных электронов, что приводит к появлению в электронных спектрах новых элементов структуры по сравнению с обычными чугунами, где присутствуют связи Fe-Si и C-C с sp² гибрилизацией валентных электронов. Улучшение прочностных свойств алюминиевых чугунов обусловлено именно тем обстоятельством, что межатомное взаимодействие Fe-Al является более сильным по сравнению с Fe-Si, т.к. образуются гибрилизированные связи 3d(Fe) и 3p(Al) и наличием C-C шаровидной формы графита [10].

Раздел 2 «Изучение наномодифицирования стали»

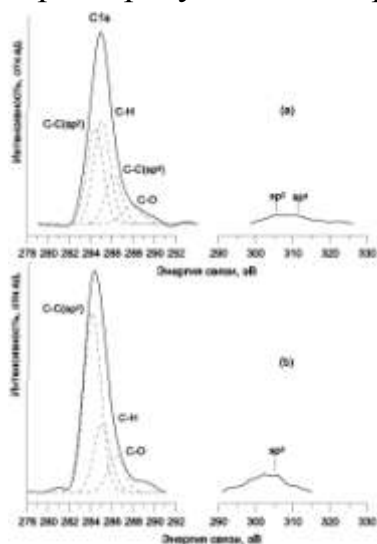
В настоящей работе методом РЭС исследовались образцы, изготовленные из порошка железа, модифицированного фуллеренами или графитом. Образцы готовились двумя способами: сплавлением и прессованием. Модифицирование проводилось с целью получения

наноуглеродных структур в матрице металлов для изменения прочностных свойств материала.

Рентгеноэлектронное исследование проводилось с целью изучения изменения в ближнем окружении атомов углерода образцов, полученных различными способами. Разработанная методика идентификации C1s спектров по сателлитной структуре была успешно использована для исследования углеродных наноструктур в матрице железа.

Были получены спектры C1s, O1s и Fe2p. Спектры O1s показали, что на поверхности образцов присутствует большое количество адсорбированного кислорода и окислов железа. Спектры Fe2p также показывают, что на поверхности образцов находится слой окисленного железа. В процессе проведения эксперимента сдвига спектров не наблюдалось.

На рисунке 6а представлен рентгеноэлектронный спектр C1s-линии, полученный с поверхности образца модифицированного фуллереном и приготовленного сплавлением. В высокоэнергетической области наблюдаются два сателлита, по энергиям связи характерные для sp^2 (306,0 эВ) и sp^3 (313,0 эВ) гибридизации валентных электронов атомов углерода. На расстояниях ~ 22 и ~ 27 эВ в спектре C1s присутствуют составляющие, характерные для C-C (sp^2) и C-C (sp^3) связей. Отношение интенсивности основного максимума C-C (sp^2) к интенсивности основного максимума C-C (sp^3) связей составляет ~ 2 , что характерно для углеродных наноструктур. Кроме них в спектре присутствуют составляющие C-H и C-O связей, характеризующие поверхностные загрязнения.



На рисунке 6б представлен C1s спектр, полученный с поверхности образца модифицированного графитом и приготовленного сплавлением, без его нагрева в камере спектрометра. В высокоэнергетической области наблюдается сателлит с энергией связи $\sim 306,0$ эВ, характерный для sp^2 гибридизации валентных электронов атомов углерода. Следовательно, на расстоянии ~ 22 эВ в спектре C1s присутствует составляющая, характерная для C-C связей с sp^2 гибридизацией. Также в спектре имеются составляющие, характерные для C-H и C-O связей.

Рисунок 6 - Рентгеноэлектронные C1s спектры, после разложения спектров на составляющие (а) и (б)

Рентгеноэлектронные исследования образцов, полученных прессованием, показали, что C1s спектры не имеют сателлитов и малоинтенсивны. Следовательно, на поверхности этих образцов присутствуют только углеводородные загрязнения. Таким образом, на поверхности образцов, изготовленных из смеси порошка железа со смесью

фуллеренов C_{60}/C_{70} , подвергнутых сплавлению присутствуют углеродные наноструктуры. На поверхности образцов, изготовленных из смеси порошка железа с порошком графита, также подвергнутых сплавлению, присутствуют графитоподобные структуры.

Раздел 3 «Исследование наноструктур, полученных из смеси металлургической пыли и полимерного сырья»

Проведено также рентгеноэлектронное исследование смесей металлсодержащих веществ из отходов металлургического производства и полимерного сырья. Показано, что при взаимодействии полимерного сырья с металлургической пылью возможно восстановление металла. Наличие восстановленного металла приводит к образованию углеродных металлсодержащих наноструктур.

Рентгеноэлектронное исследование возможности применения металлургической пыли для получения углеродных наноструктур, где обязательным компонентом, участвующим в процессе их формирования, является соединение металла, показало, что одним из важных факторов является способность металла восстанавливаться при определенных температурах. В результате взаимодействия полимера с металлургической пылью (Ni) происходит восстановление металла, образуются как sp^2 , так и sp^3 гибридные структуры, что свидетельствует об образовании углеродных наноструктур.

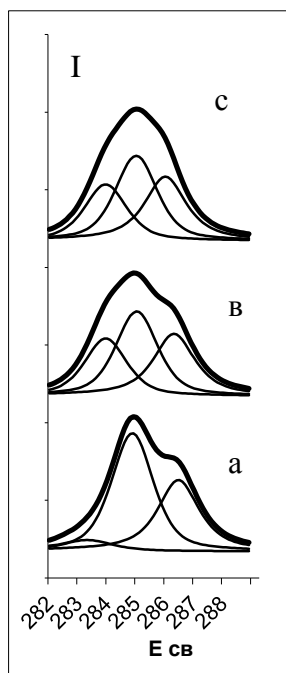
В результате взаимодействия полимера с металлургической пылью (Fe) восстановления железа до чистого металла не произошло, однако в спектре $C1s$ присутствует составляющая с sp^2 гибридизацией электронов, что свидетельствует об образовании графитоподобных структур.

Таким образом, рентгеноэлектронное исследование образцов, полученных нагревом смеси металлической пыли и полимерного сырья показало, что восстановление металлов наблюдается только в никельсодержащей пыли. Для восстановления Ni из Ni-O для наночастиц требуются невысокие температуры [11].

Раздел 4 «Модифицирование полимерных покрытий функционализированными медь/углеродными наноструктурами»

В настоящей работе изучалось образование химической связи между атомами компонентов полимерных материалов, модифицированных сверхмалым количеством (0,005%) металл/углеродных наноструктур, функционализированных серебром или цинком, с целью улучшения теплофизических и электрических свойств.

Исследовались спектры внутренних уровней: $C1s$, $Ag3d$, $Ag3p$, а так же спектры валентных полос изучаемых образцов: медь/углеродные наноструктуры; медь/углеродные наноструктуры, содержащие серебро; полимерный материал, содержащий серебро и модифицированный сверхмалым количеством медь/углеродных наноструктур; эталонные образцы. Исследование проведено при комнатной температуре и при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Спектр $C1s$ (рисунок 7) медь/углеродных наноструктур состоит из трех составляющих: $C-Cu$ (283 эВ), $C-H$ (285 эВ), $C-O$ (287 эВ). Рост максимума $Me-C$ в спектре (с), (в) указывает на связь атомов серебра с атомами углерода. Обращает на себя внимание подобие спектров полимера и модификатора.

Для изучения межатомного взаимодействия между исходными компонентами, образования химической связи $d-p$ -электронов проведено изучение параметров мультиплетного расщепления $Cu3s$ и $Ag4s$ спектров.

Анализ параметров мультиплетного расщепления спектров $Cu3s$ и $Ag4s$ показал наличие атомных магнитных моментов на атомах меди ($1,6 \mu B$, $\Delta = 2,5$ эВ) и серебра ($2,2 \mu B$, $\Delta = 2,0$ эВ). Расстояние между мультиплетами $Cu3s$ -спектра нефункционализированных наноструктур равно 3,5 эВ.

Рисунок 7 - Спектры $C1s$: а - спектр $C1s$ медь/углеродных наноструктур, в - спектр $C1s$ медь/углеродных наноструктур, функционализированных серебром, с - спектр $C1s$ полимерного композита

Уменьшение расстояния между мультиплетами в функционализированных наноструктурах по сравнению с нефункционализированными указывает на усиление химической связи d -электронов меди и p -электронов углерода и образование прочной ковалентной связи.

Появление магнитного момента на атомах серебра связано с образованием нескомпенсированных d -электронов на атомах серебра и вовлечением d -электронов атомов серебра в ковалентную связь с атомами углерода наноструктуры (рост максимума $Me-C$ (283 эВ) в спектре $C1s$).

Спектр $Ag3d$, исследуемого полимерного композита, состоит из двух составляющих: $Ag-C$ с ковалентной составляющей атомов компонентов, а на расстоянии 7 эВ от него – менее интенсивная вторая составляющая, соответствующая ионной химической связи серебра с углеродом и кислородом.

Спектры валентных полос наноструктур, функционализированных серебром, и исследуемого наномодифицированного полимерного покрытия представлены на рисунке 8. Приведенные результаты подтверждают данные, представленные ранее.

Рост дополнительного максимума у E_f по сравнению с чистым серебром указывает на гибридизацию $Ag4d5s$ электронов с $2p$ -электронами углерода в наноструктуре (рисунок 8а) и полимерном материале (рисунок 8в), аналогично, форме валентной полосы Ag_2O (рисунок 8с).

Форма и интенсивность валентной полосы на расстоянии более 7 эВ связана с наличием составляющей $Ag-C-O$, что подтверждается совпадением

их с максимумами в валентной полосе графита и расчетами плотности состояний кислорода.

Повышение плотности состояний у E_f приводит к росту электропроводности, аналогично тому, что наблюдается для ковалентных систем, например Ag_2O , который используется для повышения проводимости стекол. Данные по измерению электросопротивления показали, что при добавлении 0,005 % металл/углеродных наноструктур в полимер электросопротивление уменьшается с 10^{-4} до 10^{-5} Ом/см².

При замене серебра на цинк электропроводность не изменяется.

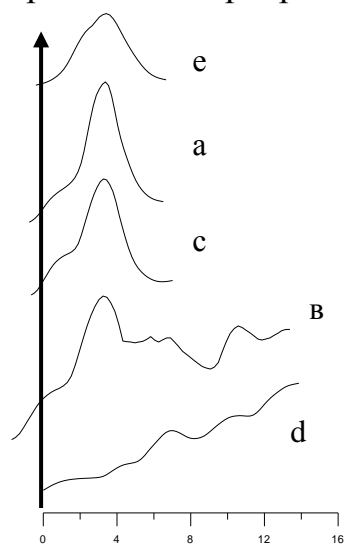


Рисунок 8 - Спектры валентных полос:

a - спектр валентной полосы наноструктур, функционализированных серебром;

b - спектр валентной полосы полимерного композита;

c - спектр валентной полосы Ag_2O ;

d - спектр валентной полосы графита;

e - спектр валентной полосы чистого серебра.

Проведено рентгеноэлектронное изучение содержания наноструктур и их активности на модифицирование полимера (поликарбоната). Показано изменение структуры полимера при содержании модификатора от 10^{-2} до 10^{-4} %. Структура модифицированного полимера подстраивается под структуру наноформы (модификатора), что приводит к изменению эксплуатационных свойств полимера.

В заключении сформулированы основные выводы и результаты диссертационной работы.

Основные результаты и выводы

1. Расширена область применения метода РЭС для исследований наномодифицированных материалов металл/углеродными наноструктурами:

1.1 развита методика проведения эксперимента;

1.2 отработана методика идентификации $C1s$ -спектров исследуемых образцов с использованием эталонных образцов: графита, алмаза и углеводородов для изучения наномодифицирования металлических и полимерных материалов.

2. Разработана модель, описывающая связь параметров мультиплетного расщепления $Me3s$ спектра с химическим строением наномодифицированных композиционных материалов:

2.1 расстояние между максимумами мультиплетов даёт информацию об изменении расстояния между ближайшими атомами в d и sp -элементах и их химической связи (изменение локализации и гибридизации электронов);

2.2 параметры мультиплетного расщепления $Me3s$ спектров определяют изменения в ближнем окружении атомов и структуре исследуемого материала.

3. Разработана методика применения метода РЭС для изучения функционализации металл/углеродных наноструктур атомами sp и d элементов:

3.1 образование прочной ковалентной связи атомов на поверхности металл/углеродных наноструктур, функционализированными азотом и фосфором, приводит к повышению активности поверхности наноструктур, необходимой для эффективного модифицирования материалов;

3.2 образование прочной ковалентной химической связи атомов функциональных sp -групп и наноструктур определяют значения их ковалентных радиусов;

3.3 метод рентгеноэлектронной спектроскопии может быть использован для контроля качества функционализации наноструктур.

4. Показана определяющая роль электронной структуры в улучшении свойств модифицированных чугунов. Прочность модифицированных чугунов объясняется образованием гибридизированных связей $3d(Fe)$ и $3p(Al)$ и наличием кластеров $C-C$ с алмазоподобной sp^3 -гибридизацией валентных электронов.

5. Изучение рентгеноэлектронных медь/углеродных наноструктур, функционализированных серебром и модифицированных ими полимеров показало что:

5.1 рост дополнительного максимума на E_f по сравнению с чистым серебром в спектрах валентных полос указывает на гибридизацию $Ag4d5s$ электронов с $2p$ -электронами углерода в полимерном материале, что приводит к росту его электропроводности;

5.2 по данным измерения электропроводности, при добавлении 0,005 % металл/углеродных наноструктур в полимер электросопротивление уменьшается с 10^{-4} до 10^{-5} Ом/см²;

5.3 изменение структуры полимера при содержании модификатора от 10^{-2} до 10^{-4} % показывает подстраивание структуры полимера под структуру наномодификатора.

Результаты рентгеноэлектронных исследований наномодифицированных материалов указывают направление дальнейшего развития технологии получения новых материалов. Метод рентгеноэлектронной спектроскопии может быть использован для контроля за процессом получения новых чугунов и сталей с повышенными эксплуатационными характеристиками.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. В.И. Рябова, Г.И. Сапожников, И.Н. Шабанова, Н.С. Теребова. Рентгеноэлектронное исследование наноструктур в модифицированных чугунах и сталях // Известия РАН. Серия Физическая. - 2011. - Т. 75, № 8, с. 1126-1129.
2. V. I. Ryabova, G. V. Sapozhnikov, I. N. Shabanova, N. S. Terebova. X-Ray Photoelectron Investigation of Nanostructures in Modified Cast Irons and Steels // BULLETIN OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES: PHYSICS. - 2011. - Т. 75, № 8, с. 1126-1129.
3. Шабанова И.Н., Кодолов В.И., Теребова Н.С., Рябова В.И., Сапожников Г.В., Обухов А.В. Рентгеноэлектронное исследование влияния сверхмалых добавок металл/углеродных наноструктур на степень модифицирования поликарбоната // Химическая физика и мезоскопия. – 2013 – т. 15, №4, с. 570-575.
4. В. И. Рябова, Г. В. Сапожников, И. Н. Шабанова. Рентгеноэлектронное исследование природы упрочнения наномодифицированных чугунов и сталей // Материалы 10 Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», С-Петербург, 2010, т. 3, с. 313-315.
5. В. И. Рябова, Г. В. Сапожников. Исследование новых промышленных материалов на уникальном сверхчувствительном электронном спектрометре (на примере синтетического чугуна "Синтегаль") // Сб. аннот. проектов / УлГТУ, Ульяновск. центр трансфера технологий. - Ульяновск : УлГТУ, 2009, с.176-177.
6. В. И. Рябова, Г. В. Сапожников, И. Н. Шабанова. Исследование межатомного взаимодействия в промышленных образцах наномодифицированных металлов // Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь. РЭСХС - 2010 : 20 Всерос. науч. конф., 24 - 27 мая 2010 г., Новосибирск : тезисы докладов / Ин-т катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Ин-т неорган. химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосиб. гос. ун-т. - Новосибирск, 2010. - Посвящается памяти многолет. Пред. Оргкомитетов конф. акад. В. И. Нефедова, с. 222.
7. В. И. Рябова, Г. В. Сапожников, И. Н. Шабанова. Рентгеноэлектронное исследование промышленных образцов модифицированных чугунов и сталей // Физика низкоразмерных систем: международный симпозиум, 3-8 сентября 2010 г., Ростов-на-Дону - пос. Лоо, Россия, с. 206.
8. И. Н. Шабанова, В. И. Кодолов, Н. С. Теребова, Рябова В.И. Рентгеноэлектронное исследование влияния структуры полимеров на степень их модифицирования металл/углеродными наноструктурами // От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии: 4 Междунар. конф., Ижевск, 3-5 апр. 2013 г. : тез. докл. / под общ. ред. В. И. Кодолова. - Ижевск : Изд-во ИжГТУ, 2013. - с. 109.
9. И. Н. Шабанова, В. И. Кодолов, Н. С. Теребова, Рябова В.И. Рентгеноэлектронное исследование влияния содержания металл/углеродных наноструктур и их активности на модифицирование полимеров // От

наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии: 4 Междунар. конф., Ижевск, 3-5 апр. 2013 г. : тез. докл. / под общ. ред. В. И. Кодолова. - Ижевск : Изд-во ИжГТУ, 2013. - с. 110.

Литература:

1. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. // под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987. – 600 с.
2. В. Г. Брагин, И. Н. Шабанова, В. А. Трапезников Технологические приспособления в электронном магнитном спектрометре // Приборы и техника эксперимента. – 1984. – № 6. – с. 188-190.
3. Зигбан К. и др. Электронная спектроскопия. – М.: Мир, 1971. - 493с.
4. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. – М.: Химия, 1984. – 255 с.
5. В.И. Рябова, Г.В. Сапожников, И.Н. Шабанова, Н.С. Теребова Рентгеноэлектронное исследование наноструктур в модифицированных чугунах и сталях// Известия академии РАН, сер.Физическая, 2011, т.75, №8, с. 1126-1129.
6. В. А. Трапезников, А. В. Евстафьев, С. И. Ключников, В. Л. Кузнецов, Ф. Б. Максютков, Ю. Ф. Пономарев, В. П. Сапожников, О. Б. Соколов, И. Н. Шабанова Создание бета спектрометра с двойной фокусировкой в поперечном магнитном поле с автокомпенсацией вариаций внешних магнитных полей (электронный магнитный спектрометр) / ВНИИЦентр. – М., 1974. –136 с.
7. Трапезников В.А., Ефименко А.И., Евстафьев А.В. и др. Автоматизированный электронный магнитный спектрометр. - ВНИИЦентр. - М., 1975. - № Б430326. – 176 с.
8. В.А. Трапезников, А.В.Евстафьев, В.П.Сапожников, И.Н.Шабанова, О.И.Ключников, Ф.Б.Максютков, В.Л.Кузнецов, О.Б.Соколов Электронный магнитный спектрометр// ФММ, 1973, 36, с. 1293-1308.
9. Шабанова И.Н., Сапожников В.П., Баянкин В.Я., Брагин В.Г. «Энергоанализатор рентгеноэлектронного магнитного спектрометра». // ПТЭ. – 1975. - № 5. - с. 38-39.
10. Shabanova I.N., Kormilets V.I., Terebova N.S. «XPS-studies of the electronic structure of Fe-X (X = Al, Si, P, Ge, Sn) systems» // Journal of Electron Spectroscopy and Related Fenomena. 2001. V.114-116. P. 609.
11. I.N. Shabanova, L.G. Makarova, N.S. Terebova , V.I. Ladyanov , R.M. Nikonova “X-ray photoelectron investigation of carbon nanostructures in iron matrix”// Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 156–158 (2007) P. 191–194.

Сдано в производство 22.11.2013.

Формат 60x84 1/16. Печать офсетная. Усл.печ.л.1,2.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии ООО «Буква».

426057, г. Ижевск, ул. Пастухова, 45-41.