

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина»

Физико-технологический институт
Кафедра физических методов и приборов контроля качества

На правах рукописи

БАХМУТОВА Анастасия Сергеевна

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА МЕТЕОРИТНОМ МЕТАЛЛЕ

1.3.8 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук, старший научный
сотрудник,

Гроховский Виктор Иосифович

Екатеринбург – 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1 Литературный обзор	10
1.1 Основные свойства углеродных нанотрубок и гематитовых нанопроволок	10
1.1.1 Строение и свойства углеродных нанотрубок	10
1.1.2 Методы синтеза и механизмы образования углеродных нанотрубок	11
1.1.3 Методы исследования углеродных нанотрубок: растровая и просвечивающая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия.....	15
1.2 Свойства наноксидов железа	19
1.2.1 Механизм образования оксидных нанопроволок	22
1.1.3 Методы изучения оксидных нанопроволок: рамановская спектроскопия	25
1.3 Общие сведения о метеоритах: классификация и основные типы	27
1.3.1 Минералы и структурные особенности железных метеоритов и палласитов	30
1.3.2 Изменения структуры метеоритного вещества при нагревании и при окислении	36
1.4 Аллотропные модификации углерода в метеоритах: микро- и наноалмазы, фуллерены, углеродные кольца, углеродные нанотрубки	38
1.5 Краткие выводы	39
Глава 2 Объекты и методы исследования	40
2.1. Подготовка образцов для исследований	40
2.2. Методы синтеза наноматериалов	44
2.2.1. Очистка образцов	46
2.3. Методы исследования образцов.....	47
2.4. Краткие выводы	48
Глава 3 Синтез углеродных нанотрубок и гематитовых нанопроволок на различных структурных составляющих метеорита	49

3.1 Зависимость адсорбционных свойств поверхности от структурного состава и способа подготовки	50
3.2 Получение оксидных наноматериалов. Морфологические свойства	51
3.3 Морфология и свойства частиц, сформировавшихся на однофазных Fe-содержащих подложках	55
3.3.1 Морфология и структура частиц, полученных на поверхности α -(Fe, Ni) с содержанием Ni 5,5-7,7 вес. %	56
3.3.2 Морфология наноструктур, полученных на поверхности однофазных сплавов искусственных сплавов.....	59
3.4 Морфология и свойства наноматериалов, синтезированных на поверхности двухфазных метеоритных сплавов.....	61
3.4.1 Морфология и структура наноматериалов, полученных на поверхности γ -(Fe, Ni) с содержанием Ni 20-45 вес. %	62
3.4.2 Морфология и свойства наноматериалов, синтезированных на поверхности плессита в метеорите	65
3.5 Краткие выводы	70
Глава 4 Синтез углеродных нанотрубок и гематитовых нанопроволок с использованием различных перкурсов	71
4.1 Особенности углеродных наночастиц, полученных методом каталитического пиролиза метанола	71
4.2 Возможные способы образования углеродных нанотрубок в межзвёздном пространстве и сравнение полученных в экспериментах структур с известными углеродными структурами в метеоритах	75
4.3 Краткие выводы	76
Глава 5 Механизм формирования наноструктурных материалов на поверхности железных метеоритов.....	77
5.1 Влияние окисления поверхности на синтез углеродных нанотрубок	77
5.2 Механизм образования углеродных нанотрубок и гематитовых нанопроволок на метеоритном металле. Управление направленного синтеза в соотношении долей УНТ и гематитовых нанопроволок.....	78
5.3 Краткие выводы	79

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	80
Список условных обозначений и сокращений.....	82
Список использованных источников.....	83
Список публикаций по теме диссертации.....	91

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Исследование возможности синтеза и поиска наноструктур в веществе внеземного происхождения вызывает интерес исследователей с тех пор как: были найдены углеродные кольца и фуллерены в метеорите Allende [1, 2], позже в нём были найдены углеродные нанотрубки (УНТ) [3], были найдены фуллерены в метеорите класса урейлитов Almahata Sitta [4], в углистых хондритах были обнаружены графитные висеры [5], на поверхности внеземных тел, например, астероида Итокава [6] были обнаружены железные нановисеры. Также метеоритах были обнаружены магнетитовые нановисеры и нанопластины, которые по мнению [7] были образованы осаждением из паровой фазы. По данным исследований [8, 9] микроалмазы в метеоритах могли образоваться в результате парофазного осаждения из углеводородов. Изучение углеродных молекул и путей их синтеза в метеоритном веществе рассматривается некоторыми исследователями с точки зрения пребиотических процессов образования хиральных молекул [10, 11]. Тема парофазного осаждения из углеводородов, а также образования углеродных нанотрубок (УНТ) в межзвёздном пространстве неоднократно поднималась на прошедшем в августе 2022 года съезде Метеоритного Общества [12, 13].

В настоящей работе экспериментально демонстрируется возможность реализации таких процессов с использованием вещества метеоритов в качестве подложки для синтеза. Известно, что структура метеоритов является уникальной, сформированной в течение миллионов лет [14]. Металлические фазы присутствуют во всех типах метеоритов и демонстрируют структуры, не имеющие аналогов среди земных образцов. Многие исследователи изучали каталитические возможности метеоритов [15, 16]. В рамках настоящего исследования метеориты являются катализаторами и подложкой для синтеза УНТ, углеродных наносвёртков и гематитовых нанопроволок. Наноматериалы в отличие от 3D объектов имеют структурные особенности, которые могут изменять их фононные спектры [17]. В работе исследовались рамановские спектры полученных наноматериалов и их отличия от спектров кристаллических 3D материалов.

Степень разработанности темы исследования

Процессы парофазного способа получения УНТ подробно описаны у [18, 19]. Для формирования УНТ методом химического парофазного осаждения требуются подложки, которые, во-первых, способны растворять в себе углерод, во-вторых, имеют наноструктуру, которая послужит зародышеобразователем для будущих трубок [19]. Известно, что в молекулярных облаках были обнаружены молекулы фуллерена [20]. Некоторые авторы моделируют спектры, которые соответствовали бы УНТ в условиях космического пространства [21]. Углеродные молекулы в космическом пространстве могут быть образованы двумя принципиально разными способами: путём последовательного образования sp^2 и/или sp^3 связей либо путём разрушения

более крупных молекул. Первый способ связывают с реакциями Фишера-Тропша на железоникелевых частицах [22]. Некоторые исследования показывают, что деструктивный способ образования вполне возможен в межзвёздном пространстве.

Процессы образования оксидных наноструктур на поверхности металлов и метеоритов изучены авторами [23], которые исследовали процессы кинетики роста нитевидных оксидов. Аксон [24] изучал кинетику окисления железного метеорита Каньон Дьябло. Авторы [25, 26] разрабатывали теории о механизме образования как гематитовых нанопроволок, так и двумерных структур на поверхности железа. Ряд исследований посвящены композитам МУНТ/гематит, где гематит был представлен в виде нанопорошка или [27] нанопроволоки [28]. Авторы указали на фотоэлектрические, люминесцентные и магнитные свойства композитов МУНТ/гематит.

Цель работы

Изучение влияния структуры и текстуры подложки из металла внеземного происхождения на синтез наноструктур и наночастиц при химическом парофазном осаждении углерода из разных источников, и сравнение каталитических свойств с искусственными сплавами аналогичного химического состава. Обоснование механизмов образования углеродных наноструктур в космическом пространстве.

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие **основные задачи**:

1. Исследовать структурные и морфологические особенности железоникелевых сплавов и железосодержащих минералов вещества метеоритов. Изучить структурные изменения, которые могут происходить в образцах под действием тепла в пределах температур синтеза (до 600°C).
2. Подобрать параметры синтеза углеродных нанотрубок и гематитовых нанопроволок на поверхности образцов железных метеоритов с разным содержанием никеля (Сихотэ-Алинь, Сеймчан, Чинге, искусственных сплавов метеоритного состава) методами каталитического пиролиза этанола и метанола. Определить оптимальное время эксперимента, концентрации прекурсоров. Выявить факторы, способствующие синтезу наноматериалов.
3. Выбрать методы анализа типов и структурного состава синтезированных наноматериалов. Исследовать синтезированные наночастицы. Определить их состав и морфологические особенности.
4. По спектрам рамановского рассеяния определить структурные особенности синтезированных 1D наноматериалов и их отличия от рамановских спектров 3D-аналогов.
5. Определить влияние структурного и химического состава подложки из метеоритного металла на рост наноматериалов и предложить механизмы их образования.

Объекты исследования

Исследовались основные морфологические особенности углеродных нанотрубок и оксидных нанопроволок, синтезированных на различных подложках. Исследовались

структурные особенности наноматериалов на основе спектров рамановского рассеяния. Определялось влияние исходной структуры подложки и способа её подготовки на структуру и морфологию полученных наноматериалов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые на поверхности метеоритного металла экспериментально были получены многослойные углеродные нанотрубки. Были определены условия для синтеза и влияние метеоритных минералов на рост наноматериалов. Показана определяющая роль рельефа поверхности и развитости межфазных границ на морфологию синтезируемых наноматериалов. Показано, что от исходных текстуры и структуры подложки зависят структурные особенности углеродных нанотрубок, проявляющиеся в их рамановских спектрах.

2. Определены структурные особенности гематитовых нанопроволок, синтезированных на поверхности метеоритов. Установлены отличия рамановских спектров гематитовых нанопроволок от спектра оксидных плёнок. Отмечено, что в наноструктурированном гематите происходит сдвиг частоты колебаний фононов в область низких частот.

3. Установлена возможность синтеза углеродных нанотрубок на поверхности метеоритов посредством каталитического пиролиза метанола как компонента межзвёздного газа. Предложены условия образования УНТ.

5. Показано, что для образования на поверхности метеоритного металла необходима высокая адсорбционная способность поверхности. Впервые отмечена возможность образования УНТ на подложке, содержащей оксидные нанопроволоки. Доказан корневой механизм роста УНТ.

Теоретическая и практическая значимость проведённых исследований

Теоретическая значимость работы состоит в том, что полученные в ней результаты, касающиеся образования нитевидных оксидов и углеродных нанотрубок из метанола имеют ценность для исследований подобных наноструктур в метеоритах. Кроме того, в работе обсуждается принципиальная возможность формирования наноструктур определённым методом в космическом пространстве. Анализ влияния структурного и элементного состава железоникелевых подложек на синтез наноматериалов позволяет определить какие исходные структуры нужно применять для получения материалов с заданными свойствами.

Методология и методы исследования

Синтез наноматериалов был осуществлён методом химического осаждения из газовой фазы. Исследование исходной структуры и химического состава используемых образцов проводилось методами оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Адсорбционные свойства исходных

подложек были исследованы методом измерения краевого угла смачивания. Синтезированные наноматериалы были исследованы методами растровой электронной микроскопии, локальной спектроскопии комбинационного рассеяния, локальной катодоллюминесценции.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса стандартных аттестованных методов исследования, надёжной статистикой экспериментов, применением современных методов обработки экспериментальных данных, согласованностью полученных результатов с работами других авторов, работающих в схожей области. Достоверность подтверждена публикациями в реферируемых научных журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science, докладами на крупных международных конференциях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Исходный структурный и фазовый состав железосодержащих минералов внеземного происхождения, используемых в качестве подложки, оказывает влияние на морфологию и свойства синтезированных наноматериалов. Определяющими факторами являются рельеф поверхности и развитость межфазных границ, при этом химический состав подложки не оказывает существенного влияния. Доказан корневой механизм формирования УНТ при синтезе на дисперсных плескитных структурах.

2. На поверхности метеоритного металла происходит синтез углеродных нанотрубок и образование аморфного углерода. При этом в качестве прекурсора могут служить одноатомные спирты, например, этанол и метанол. Использование метанола позволяет показать принципиальную возможность этих процессов в космическом пространстве.

3. В рамановских спектрах нитевидного гематита с диаметрами менее 20 нм преобладает смещение в область низких частот относительно спектров 3D-аналогов. Смещение вызвано размерными эффектами, ограничивающими длину свободного пробега фононов.

4. Процессы окисления метеоритного металла имеют значение при формировании углеродных нанотрубок методом парофазного синтеза. Предварительное окисление формирует на поверхности металла наноструктура, которая в дальнейшем облегчает улавливание подложкой молекул СО и ведёт к образованию разных форм углерода.

Апробация результатов

Материалы диссертационной были представлены и обсуждены на следующих конференциях и научных семинарах лично автором: The 81st Annual Meeting of The Meteoritical Society (July 20-27 2018, Moscow, Russia); V Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018 (11-18 мая 2018 г., Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург); VI Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2019 (20-24 мая 2019 г., Уральский Федеральный Университет,

Екатеринбург), X Всероссийская молодежная научная конференция "Минералы: строение, свойства, методы исследования" (27-31 мая 2019 г., Институт Геологии и Геохимии, Екатеринбург); The 82nd Annual Meeting of The Meteoritical Society (July 8-13 2019, Sapporo, Japan); VII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020 (18-22 мая 2020 г., Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург); XI Всероссийская молодежная научная конференция "Минералы: строение, свойства, методы исследования" (25-28 мая 2020 г., Институт Геологии и Геохимии, Екатеринбург); 14th International GeoRaman Conference (November 2-5 2020, Bilbao, Spain); VIII Международная молодёжная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021 (17-21 мая 2021 г., Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург); IX конференция молодых ученых с международным участием «Метеориты. Астероиды. Кометы» (25-28 августа 2021 г., Институт Геологии и Геохимии, Екатеринбург); 84th Annual Meeting of the Meteoritical Society (August 16-21 2021, Chicago, USA); IX Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2022 (16-20 мая 2022 г., Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург), The 85th Annual Meeting of The Meteoritical Society (August 14-19 2022, Glasgow, Scotland). На некоторых конференциях получены награды за лучшие доклады.

Публикации и личный вклад автора

По материалам диссертационной работы опубликовано 18 научных работ, в том числе 4 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ. Диссертационная работа выполнена с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» в рамках исследований, проводимых при частичной РФФИ (грант 19-32-90243).

Основные результаты работы были получены автором или при его непосредственном участии. Выбор направления исследований, формулировка цели и задач, обсуждение результатов проводились с научным руководителем к. т. н., профессором Гроховским Виктором Иосифовичем. Подготовка образцов сплавов Fe-Ni проводилась лично автором. Синтез наноматериалов проводился совместно с Р. В. Камаловым, исследования методами растровой электронной микроскопии проводились совместно с Г. А. Яковлевым и к. т. н. М. С. Карабаналовым, исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния проводились совместно с к. х. н. Е. А. Панкрушиной. Анализ и обработка результатов проводились лично автором.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Общий объем работы составляет 92 страниц, включая 40 рисунков, список литературы из 108 наименований.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Основные свойства углеродных нанотрубок и гематитовых нанопроволок

1.1.1 Строение и свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки (УНТ) – квазиодномерные полые углеродные нанокристаллы с аспектным отношением порядка 1000. По строению различают многослойные, двухслойные и однослойные УНТ. Однослойные углеродные нанотрубки выделяются простотой строения и малым числом дефектов, благодаря чему они нашли применение в электронике. Кроме того, ОУНТ применяются в качестве кантилевера для атомной силовой микроскопии [29]. Однослойные УНТ могут быть открытыми и закрытыми. Открытые УНТ состоят только из одной поверхности – боковой части, которая представляет собой свёрнутый в цилиндр слой графена. Закрытые состоят из двух поверхностей с разными свойствами: бокового слоя графена и закрытого торца, напоминающего половину молекулы фуллерена.

Известно [30], что сворачивание графена в нанотрубку может происходить под разными углами (θ). Этот угол характеризуется вектором хиральности и обозначается парой целых чисел (m, n). Графическое отображение векторов хиральности приведено на рисунке 1.1.

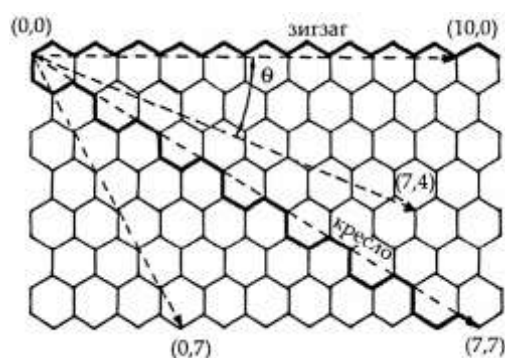


Рисунок 1.1 – Индексы и векторы хиральности для обозначения УНТ [30]

В зависимости от способа свёртывания выделяют три формы УНТ:

- ахиральные типа «кресло», где $\theta = 30^\circ$, $m = n$;
- ахиральные типа «зигзаг»: $\theta = 0$, $m = 0$ или $n = 0$;
- хиральные: $m \neq n \neq 0$, $0 < \theta < 30^\circ$.

Минимальный диаметр ОУНТ $\sim 0,4$ нм, что соответствует хиральностям (3,3), (5,0), (4,2). От хиральности и диаметра УНТ зависит её электропроводность. Металлическим типом проводимости обладают УНТ, для которых разность (nm) кратна трём, остальные УНТ являются полупроводниками [29].

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) имеют разнообразные формы и структуры, наиболее часто встречаемые разновидности представлены на рисунке 1.2. Чем больше слоев у МУНТ, тем менее правильной становится их форма, вплоть до того, что внешняя оболочка приобретает форму пятиугольника, тогда имеет место выпуклый изгиб поверхности МУНТ или семиугольника, тогда поверхность МУНТ вогнутая [31]. Это ведёт к тому, что МУНТ скручиваются между собой.

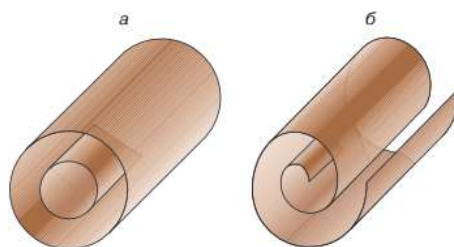


Рисунок 1.2 – Структуры МУНТ [31]: а – «русская матрёшка», б – свиток

Многослойные УНТ состоят из изохиральных (с одними и теми же индексами хиральности) ОУНТ, в основном, типа «зигзаг» и ахиральных. Рассчитано расстояние между двумя соседними слоями, оно составляет $0,355 \pm 0,009$ нм, больше, чем расстояние между слоёв графита [32].

Углеродные нанотрубки отличаются уникальной прочностью. Модуль Юнга углеродной нанотрубки в 2 раза больше, чем у углеродных волокон. Под действием напряжений, превышающих критические, УНТ перестраиваются.

1.1.2 Методы синтеза и механизмы образования углеродных нанотрубок

Разработано множество способов синтеза углеродных нанотрубок и нановолокна, которые условно можно поделить на две группы: различные методы испарения графита и разложение углеродосодержащих веществ. Существуют также комбинированные методы. Для рассмотрения некоторых из них, обратимся к авторам [33, 34]. Электродуговой способ – самый первый, которым начали получать УНТ. Как отмечает Раков, метод состоит в том, что графитовый электрод термически распыляют в плазме дугового разряда в атмосфере инертного газа (He) давлением 6-90 кПа. Разность потенциалов между электродами 10-35 В, сила тока 60-100 А, плотность тока \sim

150 А/см. При горении дуги происходит возгонка материала анода, он оседает на катоде, стенках камеры, образует осадок в приэлектродном пространстве и отдельных зонах камеры. УНТ извлекают из катодного осадка и всех других нелетучих продуктов. Получают столбчатые образования диаметром 50-250 нм, среди которых встречаются МУНТ. Для получения более чистого материала процесс синтеза производят в магнитном поле. Метод не получил промышленного распространения в силу большого количества управляющих параметров и применяется в лабораториях и научных центрах для синтеза бездефектных УНТ в малых количествах.

Способом лазерной абляции (испарения) графита получают ОУНТ в сверхмалых количествах для нужд нанoeлектроники. Суть метода заключается в том, что нагретую до 1200 °С в резистивной печи графитовую мишень лазером испаряют в среде инертного газа (Ar, He). Из углеродного пара, быстро охлаждаемого в потоке холодного инертного газа, образуются нанотрубки. Давление в испарительной камере – 65 кПа. В состав полученной сажи входят 30-35 % УНТ, ~ 20 % аморфного углерода, 12-15 % фуллеренов, 12-15 % углеводородов, 5-10 % графитных наночастиц, ~ 12 % примесей [33].

Синтез УНТ на основе разложения углеродосодержащих веществ может быть выполнен в CVD процессе (пиролиз углеродосодержащих веществ). Химическое паровозное осаждение или CVD (chemical vapor deposition) – название группы методов, включающих в себя осаждение твёрдого материала из газовой фазы. Метод основан на том, что прекурсорный газ, будучи доставленным в реакционную камеру, вступает в реакцию с нагретой подложкой. Результатом реакции является твёрдая фаза, осаждённая на подложке. Применительно к синтезу УНТ, этот метод является одним из наиболее доступных, так как не требует высоких температур и высокого вакуума. Хотя кристаллическая структура УНТ, выращенных дуговыми и лазерными методами, совершеннее, по соотношению выход/чистота УНТ CVD более предпочтителен. Подробнее метод CVD рассмотрен ниже [19], схема показана на рисунке 1.3. Процесс включает в себя пропускание паров углеводорода через реактор, в котором содержится каталитический материал при температуре 600-1200 °С, с последующим разложением углеводорода. УНТ растут на катализаторе, который охлаждается до комнатной температуры. Когда применяют жидкий углеводород (бензен, спирты), его нагревают в специальных колбах и подают в реакционную камеру. В случае твёрдого прекурсора его держат в низкотемпературной зоне реакционной камеры. Легколетучие прекурсоры помещают в высокотемпературную зону камеры. Катализаторы CVD-процесса также могут быть представлены различными вариантами: жидкости, газы, золи, твёрдые катализаторы или входить в состав подложки.

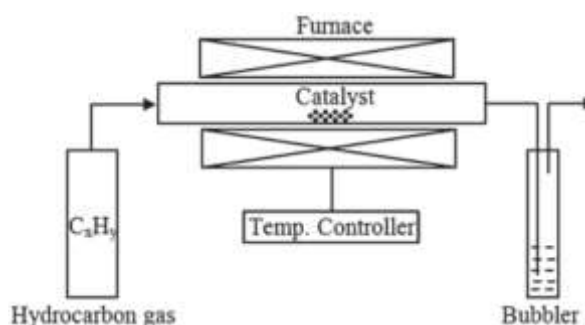
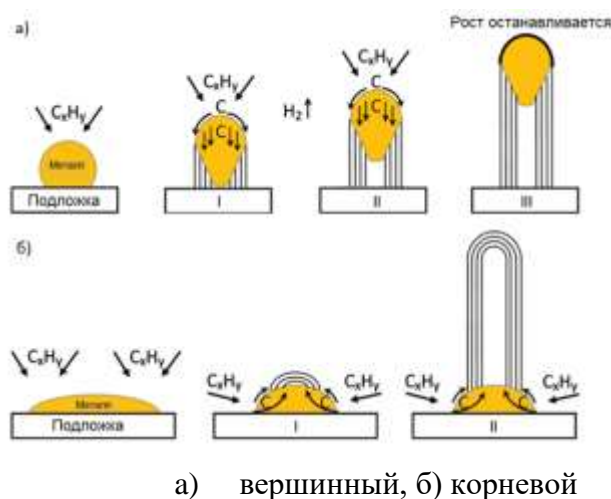


Рисунок 1.3 – Схема процесса паровозного осаждения (CVD) [19]

Для получения массивов вертикально-ориентированных УНТ существует разновидность CVD – плазменно-химическое осаждение из газовой фазы. Это процесс химического осаждения тонких плёнок из паровой фазы в вакууме с использованием высокочастотной плазмы. Синтез УНТ происходит в несколько этапов: этап откачки, этап активации, стадия роста. В качестве подложек в основном используют пластины кремния с нанесёнными на них плёнками металла. Рабочее давление 1 – 10 Торр. На первом этапе синтеза происходит заполнение камеры рабочей смесью газов, состоящей из аргона и аммиака. На этапе активации подаётся аммиак с большой скоростью до 210 см³/мин и зажигается плазма. На стадии роста в камеру подают углеродсодержащий газ, при этом продолжая подавать аммиак. На протяжении всех трёх этапов синтеза сохраняется постоянное давление газов в реакционной камере.

Как отмечено у [19], в CVD-процессе реакция образования УНТ протекает по механизму «карбидного цикла». Молекула газа-прекурсора, реагируя с металлическим катализатором, претерпевает последовательный отрыв молекул углеводорода, а углерод растворяется в металле, образуя карбид. В результате пересыщения, нерастворимый при данной температуре углерод выпадает в осадок и кристаллизуется в виде энергетически стабильной цилиндрической сетки. Процесс протекает вследствие диффузии углерода от одного участка частицы, в котором происходит растворение углерода, к другому, где происходит выпадение в осадок. Диффузия углерода протекает от области с высоким химическим потенциалом к области с низким под действием либо градиента температуры в частице (выше в области разложения прекурсора и ниже в области выпадения осадка), либо градиента концентрации атомов углерода в растворе. Рост УНТ может протекать по вершинному или по корневому механизму (рисунок 1.4). Вершинный механизм имеет место, когда взаимодействие катализатора и подложки слабое. Газ-прекурсор разлагается на верхней стороне металлической частицы, а углеродная нанотрубка кристаллизуется с нижней, отрывая при этом частицу от подложки (шаг 1 на рисунке 1.4 а). УНТ растёт пока углерод перемещается под действием градиента концентрации либо температуры и металл открыт для разложения прекурсора (шаг 2 на Рисунок 1.4а). Как только прекращается диффузия и вся частица покрывается углеродом рост прекращается (шаг 3 на рисунке 1.4а). В

итоге получаются УНТ с металлической частицей на её вершине. При корневом механизме частица металла остаётся на поверхности подложки, так как УНТ не может оторвать её. Первый углерод осаждается в виде полусферы, как наиболее энергетически выгодной структуры, далее из этой полусферы формируется бесшовный цилиндр. Прекурсор разлагается в периферийной области частицы, свободной от углерода. Выпавший в осадок углерод диффундирует вверх. В этом случае получают УНТ, укоренённые на частице металла.



а) вершинный, б) корневой

Рисунок 1.4 – Механизмы роста УНТ [19]

Зародышем для нанотрубки является металлическая наночастица. Бэйкер в 1989 [35] году писал о том, что размер и форма нанотрубки зависит от этой частицы. Нановискеры образуются при использовании частиц катализатора. При больших концентрациях катализатора образуются разветвлённые структуры – более 6 вискеров из одной частицы. Некоторые двухкомпонентные частицы катализатора вызывают рост углеродных трубок в двух направлениях. Рост сразу в нескольких направлениях из одной частицы – это достаточно редкое явление (рисунок 1.5).

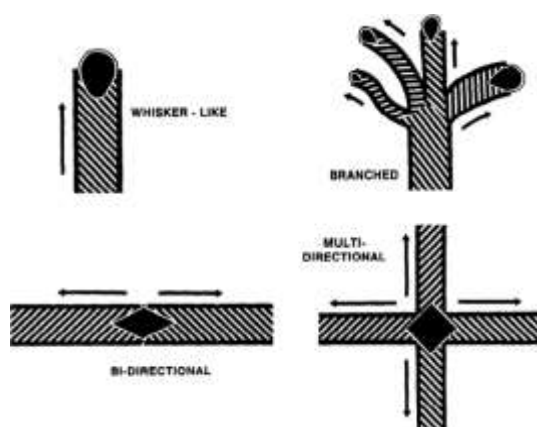


Рисунок 1.5 – Схематическое представление разных типов роста в углеродных нанотрубках [35]

1.1.3 Методы исследования углеродных нанотрубок: растровая и просвечивающая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия

Основным способом исследования морфологии углеродных нанотрубок является электронная микроскопия. Различают растровую (РЭМ) и просвечивающую (ПЭМ) электронную микроскопию. Принцип действия РЭМ основан на использовании эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом [36]. Взаимодействие пучка электронов с исследуемым образцом ведёт к генерации различных сигналов. Разрешение РЭМ ограничено диаметром зонда и областью генерации сигнала. Она имеет грушевидную форму, вследствие рассеяния электронов, проникающих внутрь образца. Расширение области взаимодействия с увеличением глубины ведёт к тому, что объекты, различимые микроскопом посредством отражённых, поглощённых и вторичных электронов всегда будут значительно больше диаметра зонда. При изучении УНТ используется сигнал, полученный от вторичных электронов, которые возникают вследствие взаимодействия первичного пучка с электронами внешних оболочек атома. Первичные электроны отдают часть своей энергии, ионизируя атомы образца, в результате образуются вторичные электроны, покидающие образец. Энергия их составляет менее 50 эВ. Небольшая глубина слоя, участвующего в образовании вторичных электронов позволяет получить изображение с более высоким разрешением, поскольку разрешающая способность определяется только диаметром зонда.

Внутренняя структура УНТ исследуется методами ПЭМ. Основное преимущество ПЭМ – высокая разрешающая способность, которая возможна из-за малой длины волны электронов, которая может достигать 0,025 Å, при этом максимальное разрешение составляет 1 Å [37]. Впервые МУНТ были исследованы методами ПЭМ высокого разрешения в 1991 г. Было показано, что расстояние между слоями в МУНТ составляет 0,34 нм [38].

Рамановская спектроскопия – это аналитическая технология, которая широко применяется для анализа и характеристики материалов, основанных на углероде. Физические свойства углеродных материалов находятся в строгой зависимости от гибридизации связей между атомами. Эти связи могут быть графитоподобными (sp^2), алмазоподобными (sp^3) либо их сочетание в различных пропорциях. Существует множество форм углерода с sp^2 связями с различной степенью графитового упорядочения, от монокристаллов графита, нанокристаллов до стеклоуглерода. Кроме того, существует аморфный углерод. Теоретически рамановская спектроскопия УНТ может предсказать морфологические характеристики, например, диаметр, а в случае однослойных УНТ их свойства проводимости. Прикладное применение рамановской

спектроскопии состоит в определении степени структурного упорядочения или присутствия загрязнений в УНТ [39].

Уникальные оптические и спектроскопические свойства, наблюдаемые в однослойных УНТ обусловлены преимущественно одномерным конфайнментом электронных и фононных состояний.

Рамановское рассеяние — это неупругое рассеяние света. В процессе рассеяния электрон переходит из валентной энергетической зоны в энергетическую зону проводимости, поглощая фотон, возбужденный электрон рассеивается, испуская (или поглощая) фононы, и электрон релаксирует в валентную зону, испуская фотон. Мы в основном наблюдаем рамановский спектр для рассеянного фотона, энергия которого меньше, чем у падающего фотона на величину энергии фонона. Измеряя интенсивность рассеянного света как функцию понижения частоты (потери энергии) рассеянного света, что и отображается в спектрах комбинационного рассеяния, мы получаем точное измерение фононных частот материала. Поскольку комбинационное рассеяние относится к неупругому рассеянию света, не только фононы, но и любые элементарные возбуждения (такие как магнон, плазмон и т. д.) могут быть вовлечены в процесс рассеяния, в котором элементарное возбуждение удовлетворяет закону сохранения энергии-импульса в процессе рассеяния [40].

Число излучаемых фононов до релаксации решетки может быть один, два и т. д., что мы называем соответственно однофононным, двухфононным и многофононным рамановскими процессами. Порядок события рассеяния определяется как его номер в последовательности всех событий рассеяния, включая упругое рассеяние на несовершенстве (например, дефекте или краю) кристалла. Процесс самого низкого порядка - это процесс комбинационного рассеяния первого порядка, который дает спектры комбинационного рассеяния, включающие однофононное излучение. В двумерном графите G-полоса на 1582 см^{-1} – единственный пик, соответствующий рамановскому рассеянию первого порядка. В отличие от графита, в спектре УНТ G-полоса состоит из множества пиков около 1580 см^{-1} , кроме того, радиальная дыхательная мода (РДМ) на более низких частотах тоже соответствует рамановскому рассеянию первого порядка (в случае однослойных УНТ). РДМ – это уникальная фононная мода, присущая только ОУНТ, наблюдение этой моды в рамановских спектрах свидетельствует о наличии ОУНТ в образце. РДМ представляет собой внеплоскостную фононную моду растяжения связи, при которой все атомы углерода когерентно движутся в радиальном направлении, а частота РДМ составляет около $100\text{--}500\text{ см}^{-1}$. Частота РДМ обратно пропорциональна диаметру УНТ и выражается как $\omega_{\text{RBM}}=C/d_t$, где $C = 248\text{ см}^{-1}$ для изолированной ОУНТ на SiO_2 субстрате, d_t – диаметр УНТ. Рамановские рассеяния второго порядка выражаются на спектре в виде D-полосы на 1350 см^{-1} и полосы G' на 2700 см^{-1} , которые соответствуют одно- и двухфононным процессам [40].

В отличие от спектра однослойных УНТ в спектрах многослойных УНТ отсутствует радиальная дыхательная мода. МУНТ состоит из концентрических графеновых пластин, свёрнутых в цилиндр с диаметром в десятки нанометров. Сигнал в области РДМ, полученный от УНТ с большим диаметром слишком слабый, а сигналы от большого количества внутренних трубок в структуре МУНТ уширяют пики. В связи с этим, применительно к МУНТ авторы рассматривают следующие полосы: G-пик $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$, который является модой первого порядка E_{2g} , D – пик $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$, и слабый пик D' $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$; к главным полосам второго порядка относятся $G' \sim 2450 \text{ см}^{-1}$, $\sim 2705 \text{ см}^{-1}$, (D+G) $\sim 2945 \text{ см}^{-1}$, 2G $\sim 3176 \text{ см}^{-1}$, 2D' $\sim 3244 \text{ см}^{-1}$ [39]. При описании колебательных мод, соответствующих МУНТ, за основу берутся колебательные моды, которые соответствуют графиту. Совершенный графит имеет только две полосы: полоса первого порядка G $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует тангенциальной составляющей колебаний вдоль графитового слоя – мода E_{2g} ; полоса второго порядка 2D (или G') в диапазоне 2600-2700 см^{-1} . Эти пики присутствуют и в спектрах УНТ. Нарушения в структуре ведёт к появлению D-полосы. Чем их больше, тем выше её интенсивность. Таким образом, по соотношению интенсивностей I_D/I_G можно оценить упорядоченность графитоподобной структуры. Для упорядоченных ОУНТ этот параметр намного меньше 1. D-полоса в ОУНТ возникает из-за того, что пластина графена, составляющая стенку УНТ имеет не плоскую, а цилиндрическую форму, кроме того искривление трубок повышает интенсивность D-полосы. В случае МУНТ неупорядоченность, ведущая к появлению D-полосы, может быть вызвана дефектностью упаковки одного слоя углерода, наличием многослойности или изгибом самой трубки. Пик G, являющийся в МУНТ графитоподобной тангенциальной модой, может разделяться на два пика: G и D' [41]. Чем выше соотношение интенсивностей I_D/I_G , и чем больше полуширина этих пиков, тем выше степень разупорядочения УНТ, причём полуширина пика G более чувствительна к степени разупорядочения [39; 42]. Кроме того, отношение I_D/I_G может быть параметром для контроля степени выравнивания в пучках МУНТ [43]. Описание главных полос спектра МУНТ и соответствующих им колебательных мод приведены в таблице 1.1, следует учесть, что морфология многослойных нанотрубок: слои, искривление, ведут к расщеплению основных полос, положения которых зависят от конкретного случая. На рисунке 1.6 приведены спектры, типичные для ОУНТ (а) и МУНТ (б). Так как РДМ (100-500) см^{-1} отсутствует или плохо различима для МУНТ авторы [44] приводят спектр начиная от 1000 см^{-1} .

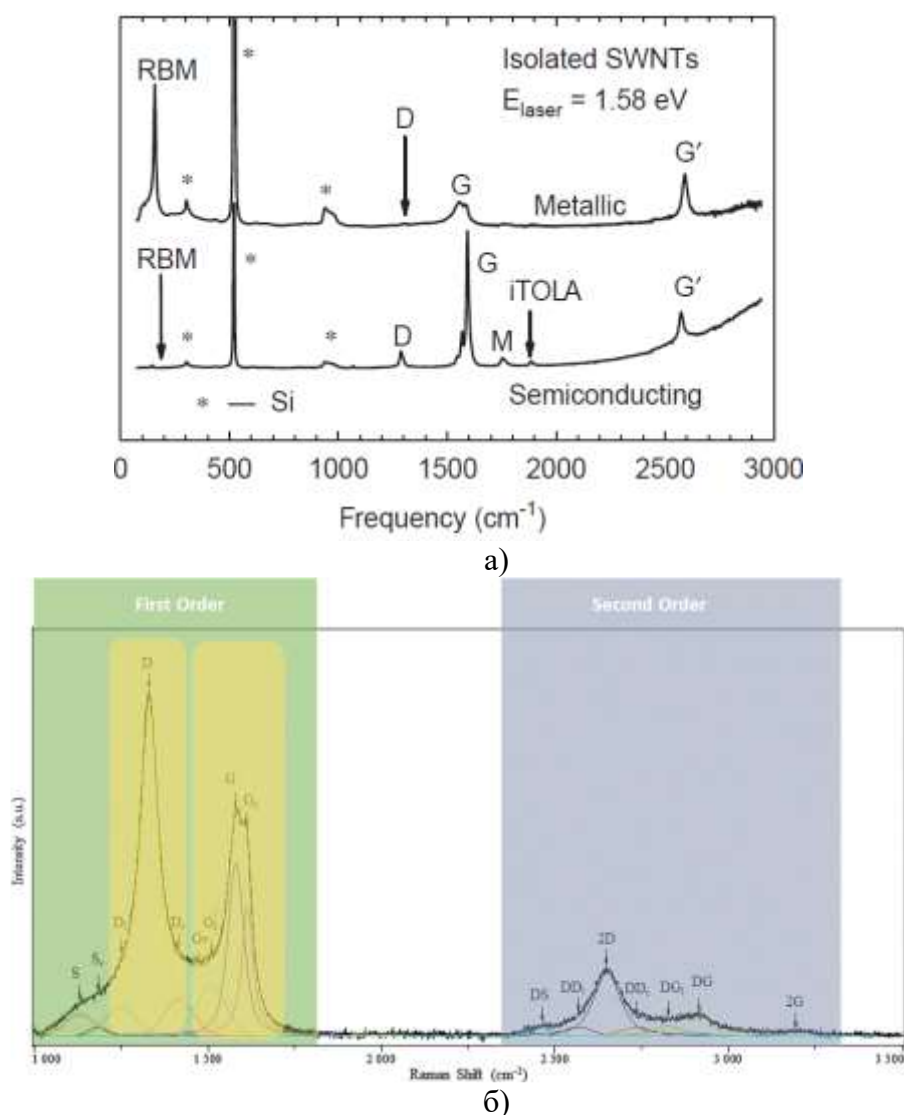


Рисунок 1.6 – Рамановский спектр УНТ: а) однослойные УНТ из [40]; б) многослойные УНТ из [45]

Таблица 1.1 – Описание полос спектра МУНТ [39, 43]

Полоса	Положение полосы, cm^{-1}	Колебательная мода	Описание полосы
D	1350	A_{1g}	неупорядоченность графита, вызвана однофононным рамановским рассеянием второго порядка
G	1570-1580	E_{2g}	тангенциальная составляющая графитоподобной моды
D'	1610-1620	E_{2g}	тангенциальная составляющая графитоподобной моды, вызванная неупорядоченностью структуры

G'	2400-2800	A _{1g}	гармоники второго порядка
D+G	2945	E _{2g}	
2G	3175		
2D	3245		

Степень аморфности/графитизации углеродного материала можно оценить по параметрам рамановского спектра. Присутствие в спектре G-полосы и дисперсия D и D' полос в сочетании с низкими значениями ширины линий (20-40 см⁻¹) свидетельствуют о высокой степени графитизации УНТ, то есть решётка таких УНТ близка к решётке идеального графита. Согласно [45] отношение интенсивностей I_D/I_G сильно коррелирует с L_a – размером кристаллитов, параллельных кристаллографической оси a (размер кристаллитов в поверхностном слое). Авторами [45] эмпирически выведено выражение (1.1):

$$L_a(\text{нм}) = 4,5R = 4,5 \cdot \frac{I_G}{I_D}. \quad (1.1)$$

При значении параметра L_a больше 20 нм в образце имеется графитный углерод, если $L_a = 10$ нм это полуграфитный углерод, при $L_a = 5$ нм и меньше в образце присутствует аморфный углерод.

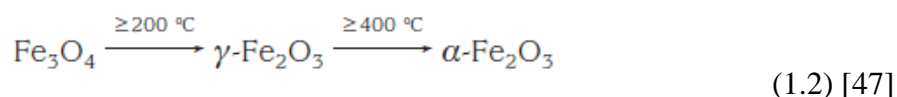
1.2 Свойства наноксидов железа

Одномерные и двумерные оксиды железа такие как нанопроволоки, нанопластины, нанохлопья, нанополосы широко изучаются с тех пор, как в 1950-х было обнаружено, что они образуются на поверхностях металлов при повышенной температуре в диапазоне от 300 до 700°C. Исследователи [46] установили, что они образуются на поверхностях переходных металлов, таких как платина, палладий, цинк, железо, никель.

Нанопроволоки имеют диаметр порядка 10 нм. В масштабе нанопроволок квантово-механические эффекты настолько значительны, что нанопроволоки иногда называют «квантовыми проволоками». Было разработано множество различных типов нанопроволок, включая металлические (например, Ni, Pt и Au), полупроводниковые (например, Si, InP и GaN) и изолирующие (например, SiO₂ и TiO₂) типы. На физические свойства нанопроволок влияют морфология нанопроволок, ширина запрещенной зоны, зависящая от диаметра, плотность носителей, состояние материала и так далее. Поскольку нанопроволоки часто имеют аспектное отношение (отношение длины к диаметру) 1000 и более, их часто называют одномерными (1-D) материалами. Нанопроволоки обладают уникальными проводящими свойствами, которые не наблюдаются у объемных материалов или в более крупных трехмерных конструкциях из этих

материалов. Электроны в нанопроволоках квантово ограничены, таким образом, занимают энергетические уровни, которые отличаются от традиционного континуума энергетических уровней или зон, встречающихся в объемных материалах.

Наиболее распространёнными и важными с точки зрения научных исследований являются такие оксиды железа как гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетит (Fe_3O_4). Гематит имеет гексагональную элементарную ячейку на основе анионной ГПУ-упаковки. Маггемит, как и гематит, представляет собой полностью окисленный полиморф оксида железа, в котором все железо находится в состоянии Fe^{3+} . Кристаллическая структура маггемита имеет 2 и 1/3 вакантных мест в своей элементарной ячейке. Если эти вакантные места распределены в кристаллической структуре хаотично, то маггемит обладает инверсной структурой шпинели, аналогичной магнетиту. Обратная кристаллическая структура шпинели является наиболее общим случаем для маггемита. Это важный промежуточный продукт образования гематита в результате окисления магнетита или дегидроксилирования предшественников гематита. Магнетит представляет собой ферромагнитный материал, который имеет важное значение для электрооптической промышленности. Найденный в природе магнетит определяет магнитное поведение горных пород. Как упоминалось выше, магнетит имеет инверсную кристаллическую структуру шпинели, где каждая элементарная ячейка состоит из 8 атомов Fe^{2+} , 16 атомов Fe^{3+} и 32 атомов O^{2-} . Это важный предшественник гематита в процессах термического превращения. Цикл превращений оксидов железа описывают реакцией (1.2) [47]:



Гематит – это самый стабильный оксид железа в нормальных условиях. Он может быть использован в области катализа из-за его низкой токсичности и достаточно узкой запрещенной зоны, особенно в случае одномерной структуры. Кроме того, наноструктурированный гематит находит широкое применение, например, в газовых датчиках, электродных материалах и магнитных записывающих носителях. Авторы [48] уделяют особое внимание наноструктурированному гематиту (нанопроволоки, наноплёнки, дендритные структуры), поскольку он помогает решить следующую проблему. Гематит является полупроводником с шириной запрещённой зоны 2,1 эВ, что позволяет ему поглощать значительную часть солнечного спектра. Оптическая глубина проникновения для гематита составляет около 0,5 мкм. Однако, перенос носителей заряда в гематите затруднён, так как длина диффузии фотогенерируемых дырок в гематите составляет 2-4 нм, что ведёт к рекомбинации электронно-дырочных пар в объёмном гематите. Таким образом, для достижения высокой внутренней квантовой эффективности толщина слоев гематита должна быть существенно меньше, чем требуется для поглощения достаточного количества падающего света. В случае двумерного и одномерного

гематита (нанопластины, нанопроволоки) эти условия выполняются. Авторы [48] отмечают следующие фотоэлектрические свойства наноразмерного гематита: плотность фототока $0,9 \text{ мА/см}^2$ для наностержней, $2,6 \text{ мА/см}^2$ для дендритной наноструктуры, и $0,35 \text{ мА/см}^2$ для нанопластин.

Авторы [49; 17] отмечают, что важным параметром для тонких пленок, малых частиц и других наногеомерий является боровский радиус экситона. Он указывает на расстояние, на котором электрон в зоне проводимости под действием кулоновских сил может взаимодействовать с дыркой в валентной зоне и образовывать с ней связанное состояние. Уменьшение размерности от 3D до 1D в GaAs и GaN может привести к значительным эффектам в электронном и оптическом поведении. Эффекты для тонких пленок гематита менее значительны, и их можно рассматривать как квази-двумерную систему, если толщина пленки намного меньше боровского радиуса экситона в материале, который называется областью сильного ограничения. Если толщина пленки сравнима с боровским радиусом экситона или немного превышает его, ее можно рассматривать как трехмерную систему, ограниченную больше в направлении толщины пленки. Это называется областью слабого удержания. Эти состояния можно назвать сильным и слабым электронным квантовым ограничением путем сравнения псевдорасширения электронов и дырок с размерностью частицы.

Исследователи [50; 17] отмечают, что толщина плёнки или размер частиц может влиять на оптические свойства полупроводника. Когда материал имеет квантовые ограничения, такие свойства, как ширина запрещенной зоны, положения краев зон, энергетические положения уровней дефектов и совместная плотность состояний, имеют тенденцию изменяться, и все это влияет на вероятность перехода для прямых переходов. Вероятность непрямых переходов может претерпевать еще большие изменения, так как на них также влияют свойства фононов, которые могут быть совершенно иными для низкоразмерных структур. На разные фононы можно воздействовать по-разному, это ведёт к тому, что в фононном спектре низкоразмерных структур могут присутствовать моды, которые подавлены для структур большего размера. Таким образом, для непрямого полупроводника полное оптическое квантовое ограничение будет комбинированным эффектом электронного квантового ограничения и колебательного квантового ограничения. Как отмечено в исследовании [17] размерные эффекты начинают оказывать влияния на оптические свойства при толщине плёнки от 20 нм и менее [51]. Вероятность первого прямого перехода начинает уменьшаться около 20 нм и достигает очень низких вероятностей перехода для самых тонких пленок, тогда как вероятность второго прямого перехода увеличивается примерно на такую же величину. Таким образом, оказывается, что для более тонких пленок вероятность поглощения более энергичных фотонов увеличивается за счет поглощения менее энергичных фотонов. Это поведение можно объяснить с помощью

электронного квантового ограничения в тонких пленках, уменьшается плотность состояний для самых нижних состояний зоны проводимости в центре зоны Бриллюэна. Авторы отметили, что при уменьшении размера плёнки от 20 до 4 нм наблюдается голубой сдвиг края полосы поглощения (смещение в высокочастотную область). То есть изменяется электронная структура низкоразмерного гематита путём изменения либо плотности состояний, либо орбитального перекрытия. Авторы также наблюдали, что вероятность поглощения для непрямого перехода при больших длинах волн становится менее вероятной для более тонких пленок. Вероятность непрямых переходов начинает уменьшаться для плёнок толщиной 20 нм и почти отсутствует для плёнок 5-6 нм. Авторы предполагают, что это следствие подавления фононов из-за пространственного ограничения в тончайших пленках. Вероятность перехода для первого прямого перехода также уменьшается с уменьшением толщины пленки и несколько увеличивается с увеличением энергии фотонов.

1.2.1 Механизм образования оксидных нанопроволок

Нанопроволоки и нанопластины, состоящие из оксидов железа, образуются в несколько этапов. Во-первых, происходит окисление поверхности. Бенар и Моро [52] исследовали механизм окисления сплавов Fe-Ni, содержание никеля в которых составляло от 5 до 30 %. Микроскопический анализ полированных поперечных срезов образцов, окисленных при температурах 700-1050 °C, химический и рентгеноструктурный анализы различных слоев окарины показали, что во время длительных выдержек происходит селективное окисление железа сплава. В результате образуется окарина, внешняя часть которой состоит только из слоев оксидов железа – α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ и FeO, а во внутренней части её образуется слой из обогащённых никелем металлических частиц, окружённых закисью железа (FeO). Этот слой отделяет металлическую основу от внешнего слоя окарины. Наиболее удалённые от основы металлические частицы близки по составу к чистому никелю.

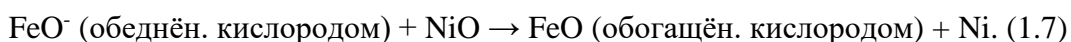
При окислении сплава химические реакции происходят в две стадии. На первой стадии идёт быстрое обогащение легирующим элементом поверхностной зоны сплава, прилегающей к внешней части окарины, и рост смешанного слоя. На второй стадии обогащение поверхности образца никелем замедляется из-за развития процесса окисления и увеличения толщины нарастающих на поверхности образца слоёв оксидов железа, образующих более эффективный барьер на пути поступления кислорода. При определённой температуре в каждом случае наступает динамическое равновесие, определяющее концентрацию никеля в обогащённом им сплаве. Показано, что в присутствии FeO окисел никеля NiO большей частью нестабилен.

Твёрдые растворы (Fe, Ni)O существуют только при малых концентрациях никеля и высоких температурах. Восстановление NiO может происходить разными способами (1.5, 1.6, 1.7):

– в твёрдой фазе по реакциям [52]:



– на поверхности раздела между сплавом и FeO, где благодаря отклонению состава последней от стехиометрического железно свободного диффундирует из металла в окисел (к внешней части окарины), а никель остаётся в металлической фазе вследствие процесса, схематически описываемого следующим образом:



Этот механизм восстановления проявляется не только на внешней металлической поверхности образца, но и на границах его зёрен в смешанном слое, где осуществляется контакт сплава с окислами, что, в частности, и обуславливает рост смешанного слоя.

При увеличении концентрации никеля до величин более 30 вес. % в сплавах на основе железа состав окарины заметно меняется. В ней появляются следующие фазы:

- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ во внешней части;
- соединения шпинельного типа, промежуточного по составу между магнетитом Fe_3O_4 и ферритом никеля NiFe_2O_4 ;
- NiO.

В тонких оксидных плёнках, содержащих <30 % Ni отсутствует NiO. В окислительной реакции с кислородом железо формирует три стабильных оксида: FeO, Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Исходя из фазовой диаграммы железо-кислород, вюстит (FeO) не формируется при температурах ниже 570°C, следовательно, при температурах ниже указанной окарина состоит из слоя Fe_3O_4 и слоя Fe_2O_3 , а при температурах выше 570°C из трёх слоёв, причём слой FeO находится ближе всего к металлу [53].

Как отмечено у авторов [12, 26] существовали три гипотезы формирования оксидных НП: (I) испарение и конденсация через процессы пар-жидкость-кристалл или пар-кристалл; (II) внутренняя диффузия вдоль центрального канала нанопроволоки с центром в ядре винтовой дислокации; (III) поверхностная диффузия вдоль стороны нанопроволок. Первая теория в настоящее время считается несостоятельной [12], третья теория вызывает меньше всего противоречий, однако не объясняет процесс зарождения будущей НП [26]. Последние исследования НП с помощью электронной микроскопии показали, что они являются одно- или двухкристалльными структурами, то есть не имеют полой трубы внутри. Начало роста НП инициируется сжимающими напряжениями, которые возникают между слоями разных оксидов железа. Как отметили авторы [53] при образовании НП структура окарины на поверхности железа

состоит из последовательных слоёв FeO, Fe₃O₄, α -Fe₂O₃, НП α -Fe₂O₃, где слой с НП является границей раздела оксида и воздуха/газа. Структура окалины, исследованная авторами [53] показана на рисунке 1.7. Все три оксида, из которых состоят слои имеют разный удельный объём. В процессе окисления происходят твердотельные превращения на границах раздела Fe₂O₃/Fe₃O₄, Fe₃O₄/FeO и FeO/Fe. Из-за компенсации различий в удельном объёме на границах между слоями возникают напряжения, которые могут сниматься посредством ряда механизмов, включая растрескивание и отслоение оксидных чешуек и пластическую деформацию оксида и металлической подложки. Рост именно НП связывают с возникновением и релаксацией напряжений между двумя верхними слоями окалины: магнетитом и гематитом. Толщина слоя магнетита увеличивается за счёт истощения слоя гематита, который составляет в итоге менее 400 нм. В связи с этим, все напряжения, накопленные в слое более толстого слоя магнетита релаксируют через более тонкий и содержащий меньший размер зерна слой гематита посредством зернограницной диффузии. Градиент диффузии ионов железа направлен из области с напряжениями (например, межфазная граница) в свободную область гематита в верхнем слое окалины. Таким образом, ионы железа посредством диффузии осаждаются на зёрнах гематита, где существующие зёрна служат «шаблоном» для зарождения нанопроволок.

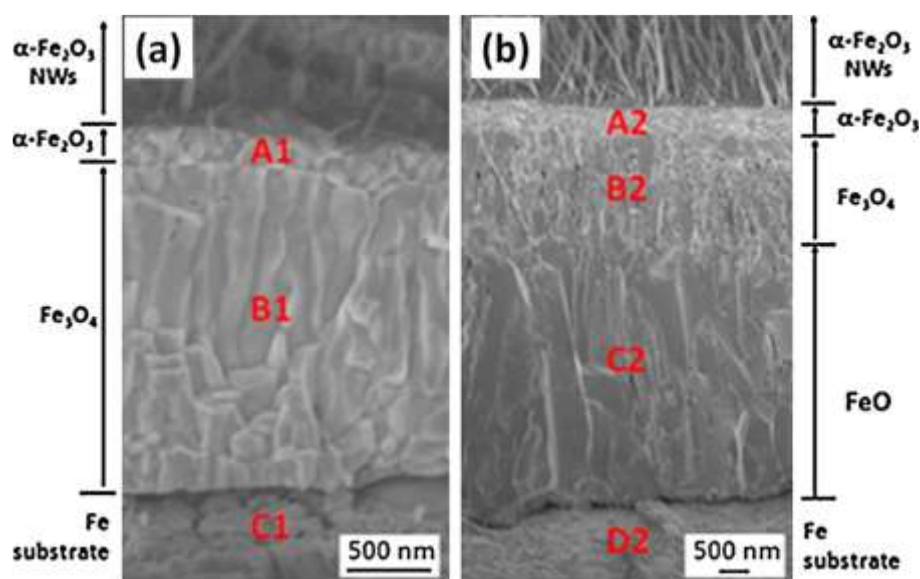


Рисунок 1.7 – СЭМ-изображения поперечного сечения окалины на поверхности железной подложки: а) – окисление при температуре 400°C; б) – окисление при температуре 600°C [53]

По поводу механизма образования нанопластин существует две теории. Первая – латеральный рост сформированных НП, второе – сращивание промежутков между несколькими разными НП. В любом случае, требуется, чтобы сначала были образованы НП. Эксперименты

показывают, что количество НП и нанопластин на поверхности металла зависит от времени, и нанопластины образуются скорее при большей длительности эксперимента [26].

1.1.3 Методы изучения оксидных нанопроволок: рамановская спектроскопия

Гематит является наиболее распространённым оксидом железа, однако, как отмечено ниже, процесс формирования оксидной плёнки на поверхности металла включает в себя стадии образования FeO и Fe₂O₃, кроме того, в образце может содержаться маггемит (γ -Fe₂O₃). В связи с этим, при исследовании оксидов железа принимают во внимание полосы спектра, вызванные присутствием магнетита, маггемита, гематита и намного реже вюстита или гётита.

Рамановская спектроскопия оксидов железа позволяет определить оксидную фазу, а также измерить степень кристалличности исследуемых материалов посредством наблюдения фононных мод. Кроме того, эта спектроскопия подходит для изучения плёнок, слишком тонких (<100 нм), чтобы их можно было легко изучить с помощью более традиционных методов определения характеристик кристаллов, например, рентгеновской дифракции (XRD). Спектроскопия комбинационного рассеяния обычно является предпочтительной при характеристике оксидных порошков и плёнок [47]. Оксиды железа могут трансформироваться в другие как под действием окружающей среды, так и во время измерения спектров под действием лазера. Положения пиков колебательных мод, соответствующих разным оксидам, могут перекрываться [56].

Неприводимые формы колебаний гематита в центре первой зоны Бриллюэна представлены уравнением (1.8) [47]:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u \quad (1.8)$$

Акустические моды A_{1u} и A_{2u} не проявляются в рамановском спектре, симметричные моды активны в оптическом диапазоне рамановской спектроскопии, антисимметричные моды активны в только инфракрасном диапазоне. Таким образом, существует семь спектральных характеристик, по которым определяют гематит (рисунок 1.8). Колебательная мода A_{1g} вызывает в рамановском спектре два пика: 225-229 см⁻¹ и 500 см⁻¹ [47; 55]. Оставшиеся пики вызваны E_g модами: 245-249 см⁻¹, 295 см⁻¹, 298-302 см⁻¹, 412-414 см⁻¹, 615 см⁻¹ (таблица 1.2). Кроме того авторы [5758] предполагают, что неупорядоченность в кристаллической решётке гематита может приводить к появлению в спектре пика 660 см⁻¹, который относится к разрешённой в инфракрасном диапазоне, но запрещённой в оптическом продольной оптической (LO) колебательной моде E_u . Как отмечалось ранее авторами [17; 58], фононное ограничение, вызванное снижением размерности гематита, изменяет его оптические свойства. Это выражается

в частотном сдвиге фононных мод, что на спектре отображается как сдвиг пиков, а также к уширению этих пиков.

Маггемит в своём спектре имеет три активные симметричные моды: A_{1g} при 700 см^{-1} , E_g при 511 см^{-1} и T_{2g} при 365 см^{-1} (таблица 1.2) Магнетит характеризуется следующими колебательными модами и рамановскими полосами (таблица 1.2): A_{1g} при 760 см^{-1} , и T_{1g} при 300 см^{-1} и 550 см^{-1} .

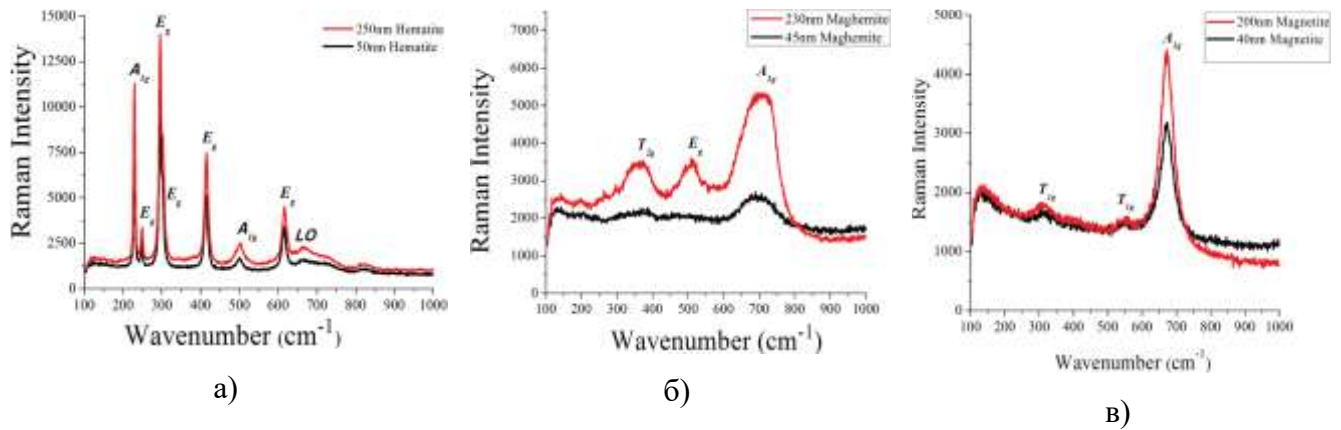


Рисунок 1.8 – Рамановские спектры, характерные для оксидов железа: а) – гематит; б) – маггемит; в) – магнетит [47]

Таблица 1.2 – Активные в рамановском спектре фононные моды 3D оксидов железа при 300 К по данным [47, 55, 56] (отмечены наиболее характерные полосы)

Оксид	Положение полосы, см^{-1} : [47, 55, 56]	Колебательная мода
гематит	229, 225	A_{1g}
гематит	249, 245	E_g
гематит	295, 294	E_g
гематит	302, 298	E_g
гематит	414, 412	E_g
гематит	500	A_{1g}
гематит	615, 612	E_g
гематит	660	$LO E_u$
маггемит	365, 350	T_{2g}
маггемит	511, 512	E_g
маггемит	700, 665	A_{1g}
маггемит	730 [56]	
магнетит	310	E_g

магнетит	554, 540	T _{2g}
магнетит	672, 670	A _{1g}
гетит	385	
вюстит	595	
ферригидрит	710	
лепидокрокит	250	

1.3 Общие сведения о метеоритах: классификация и основные типы

Метеориты – тела космического происхождения, упавшие на поверхности Земли и других крупных тел. Солнечной системы. Родительскими телами для метеоритов являются астероиды. Основная масса астероидов в Солнечной системе сосредоточена в главном поясе астероидов – области Солнечной Системы, расположенной между орбитами Юпитера и Марса. Но в 1898 г. Межпланетной пылью (interplanetary dust particle IDP) называют частицы размером менее 10 мкм, перемещающиеся в межпланетном пространстве.

Существует несколько способов классификации метеоритов. Изначально метеориты классифицировали по структурному и химическому составу. В самой упрощённой схеме выделяют три типа метеоритов: каменные, железные и железокаменные. Чтобы учесть структурные особенности выделили пять категорий: железные, две группы железокаменных (палласиты и мезосидериты) и две группы каменных (хондриты и ахондриты) [59]. В классификации по формированию метеоритов выделяют две группы дифференцированные и недифференцированные. Состав недифференцированных метеоритов очень слабо отличается от состава газопылевого облака, из которого была сформирована Солнечная Система, возраст вещества сравним с возрастом солнечной системы. Структуры недифференцированных метеоритов называют примитивными, что означает что с момента формирования вещество претерпело минимальные изменения. К недифференцированным метеоритам относят большинство хондритов и некоторые (примитивные) ахондриты. Дифференцированные метеориты включают железные, железокаменные и ахондриты. Вещество этих метеоритов претерпело химическое фракционирование, как правило, кристалложидкостное. Структура этих метеоритов сохранила историю процессов образования планетезималей, что позволяет лучше понимать, как были образованы Земля и Луна [60]. Дифференцирование метеоритов по типам происходило следующим образом: родительское тело с железным ядром и каменной корой было разрушено, в результате из ядра образовались родительские тела железных метеоритов, из мантии – родительские тела палласитов и мезосидеритов, а из коры образовались родительские тела ахондритов. Один из наиболее вероятных источников дифференцированных метеоритов с

учётом пертурбаций Земли и Марса – это астероиды с малым наклоном орбиты вблизи внутреннего края пояса астероидов [61]. Происхождение некоторых палласитов, например, Сеймчана, может быть несколько сложнее. Структура метеорита, состоящая из октаэдритной и палласитовой частей, указывает на то, что расплавленный металл попал в полустывший оливин [59].

Изотопная дихотомия между углистыми (carbonaceous CC) и неуглистыми (non-carbonaceous NC) метеоритами послужила основой ещё одной схеме классификации. Предполагают, что родительские тела происходят из двух различных областей, расположенных на ранних этапах развития внутри (NC) и снаружи (CC) орбиты Юпитера. Эти области оставались изолированными в течение нескольких первых миллионов лет существования Солнечной Системы. В дальнейшем в процессе формирования космических тел часть родительских тел CC метеоритов оказалась в поясе астероидов. Изотопная дихотомия была обнаружена не только для хондритов, но и для железных метеоритов. Авторами [62] было показано, что распределение изотопов молибдена $^{95}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$ и $^{94}\text{Mo}/^{96}\text{Mo}$ и изотопов вольфрама $^{182}\text{W}/^{184}\text{W}$ и $^{183}\text{W}/^{184}\text{W}$ для некоторых типов железных метеоритов (IIC, IID, IIF, IIIF, IVB) соответствует хондритам из CC группы, а для других типов железных метеоритов (IC, IIAB, IIIAB, IIIE, IVA) – метеоритам хондритам из NC группы. Кроме того, изотопный состав может указывать на время формирования ядра родительского тела, прошедшее после начала истории Солнечной системы. По мнению авторов, оно составляет ~2,2-2,8 млн. лет для CC железных метеоритов и ~0,3-1,8 млн. лет для NC железных метеоритов. Таким образом, наиболее актуальная на настоящий момент времени классификация учитывает как химический состав метеоритов, так и механизмы и область формирования родительских тел. Классификация представлена на рисунке 1.9. В данную схему включены только основные группы метеоритов и не включены негруппированные метеориты [59].

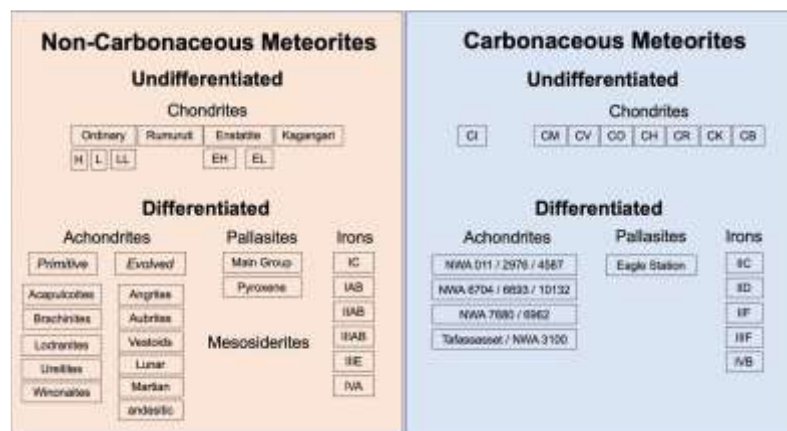


Рисунок 1.9 – Схема классификации метеоритов, учитывающая химический состав и процессы формирования метеоритов. В данную схему включены только основные группы метеоритов и не включены негруппированные метеориты. [59]

В настоящей работе используются метеориты, относящиеся к классу палласитов и железных метеоритов. Считают, что палласиты представляют образцы из границы между металлическим ядром и мантией некоторой малой планеты или астероида. Палласиты состоят в основном из Fe-Ni металла и оливина в почти равных массовых соотношениях. В некоторых палласитах оливин почти не встречается или редок. Термином палласит обычно определяют структуру метеорита. Для уточнения группы генетически родственных метеоритов, образовавшихся в похожих родительских телах и в похожих условиях, выделяют два подкласса: палласиты основной группы (PMG) для описания кластера основного состава, который представлен наибольшим количеством образцов, и палласиты Eagle Station. Они отличаются от основной группы изотопно-кислородным составом и составом металлов. Кроме того, выделяют подкласс пироксенсодержащих палласитов. Палласиты основной группы происходят из как минимум трёх разных родительских тел. По элементному составу металл палласитов основной группы близок к железным метеоритам класса ШАВ, что указывает на их общее происхождение. Структурный класс металла – средние октаэдриты с шириной камаситовых балок 0,5-0,3 мм. Кристаллы оливина обычно имеют размер 0,5-2 см. Акцессорные минералы, такие как шрейберзит, троилит и хромит, часто встречаются между оливином и железом. Авторы [63] предполагают, что в процессе формирования PMG палласитов твердый мантийный оливин был смешан с высокоразвитой жидкостью ШАВ типа. Температура этого металлического расплава была, вероятно, ~1600 К, что на ~400 К меньше, чем температура солидуса оливина в PMG палласитах. То есть, предполагают, подвижного маловязкого металлического расплава с кристаллическим оливином. К метеоритам этой группы относится исследуемый палласит Сеймчан.

В подкласс Eagle Station входят всего 3 метеорита. Они все состоят из фрагментированного оливина в железоникелевой матрице. Оливин содержит больше железа, а металл содержит больше никеля, чем у палласитов PMG. Элементный и изотопный состав металла близок к метеоритам класса ПФ. Метеориты, относящиеся к пироксеновым палласитам, содержат клинопироксен, который в небольших количествах выделяется в виде зёрен, граничащих с оливином, более крупных зёрен в железоникелевой матрице или в виде включений. Состав металла не относится ни к одному из известных классов железных метеоритов [64].

Химическая классификация железных метеоритов основана на содержании в них галлия, германия, золота и иридия. Предполагают, что метеориты из каждой химической группы имеют общее родительское тело. Все классы метеоритов указаны на Рисунок , ниже приведено описание только классов, в которые входят исследуемые в настоящей работе метеориты.

К группе ПАВ относят метеориты, относящиеся к гексаэдритам и грубейшим октаэдритам по структуре. В камасите содержится много линий Неймана, что означает, что родительское тело

этой группы метеоритов претерпело сильные ударные воздействия. Изучение переходных элементов в этих метеоритах позволило предположить, что родительское тело было сформировано в ядре астероида С-типа (родительское тело CM углистых хондритов). Метеорит Сихотэ-Алинь относится к этой группе.

К группе IVB относят метеориты с экстремально большим содержанием никеля, атакситы по структуре. Они содержат наименьшее количество Ga и Ge, и наибольшее количество сидерофильных тугоплавких элементов, таких как Ir, среди магматических железных метеоритов. Согласно авторам [65] метеориты этой группы были сформированы при высоких температурах. Во время процесса их формирования в протосолнечном облаке имели место процессы улетучивания/конденсации, что вызвало фракционирование тугоплавких сидерофильных элементов в металлических зёрнах. Родительское тело, вероятно, достигло внутренней температуры 1760 К или больше. Во время плавления, коалесценции и гомогенизации металла в исходном теле различные источники металлов смешивались, создавая наклонную структуру тугоплавких сидерофильных элементов, в которой содержание зависело от летучести. К группе IVB ранее относился атаксит Чинге, но позже его классификация была пересмотрена, и он был отнесён к несгруппированным железным метеоритам [66].

Несгруппированные железные метеориты имеют разные родительские тела. В эту группу попадают метеориты, состав которых не подходит ни под одну имеющуюся группу. В данной работе используются железный метеорит Чинге (атаксит) и Дронино (атаксит).

1.3.1 Минералы и структурные особенности железных метеоритов и палласитов

Травление ниталом (2-5% раствор азотной кислоты в этиловом спирте) также, как и растворами других кислот, позволяет наблюдать на полированной поверхности метеоритов различные структуры, образованные агрегатами камасита и тэнита. В 1907 г. Фаррингтон установил, что от содержания никеля в металле зависит ширина удлинённых выделений (балок) камасита [67]. По структурному составу железные метеориты подразделяются на октаэдриты, гексаэдриты, атакситы и аномальные метеориты. Каждая структура существует при определённом содержании никеля. Гексаэдриты имеют в составе менее 6 вес. % никеля, октаэдриты содержат от 7 до 15 вес. % Ni, а атакситы содержат более 15 % Ni. На рисунке 1.10 показана диаграмма состояния системы железо-никель в области ниже 900°C [68].

Показано, что при низких температурах и содержании никеля менее 5 вес.% железный метеорит состоит только из камасита. Гексаэдриты примечательны тем, что в них практически отсутствует тэнит. При травлении полированного образца проявляется рисунок в виде линий

неймана. Ширина полос камасита более 50 мм, плотность около $7,9 \text{ г/см}^3$. Структура гексаэдритов состоит из шестигранных кристаллов.

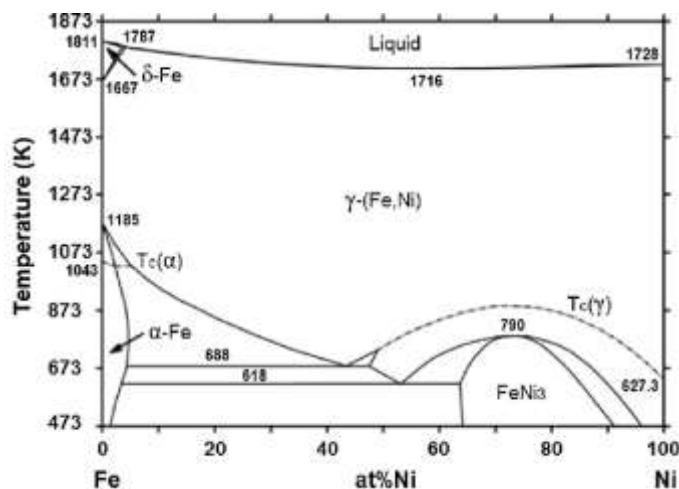


Рисунок 1.10 – Фазовая диаграмма состояния сплава железо-никель. Показаны области стабильного состояния для камасита, тэнита, и камасита+тэнита. Начало отсчёта горизонтальной оси соответствует 100% железа [68]

Октаэдриты – структурный класс метеоритов, в которых выражена октаэдрическая ориентация камасита. Различают 6 разновидностей октаэдритов в зависимости от размера камаситовых балок: грубейший (Ogg) 3,3-50 мм, грубый (Og) 1,3-3,3 мм, средний (Om) 0,5-1,3 мм, тонкий (Of) 0,2-0,5 мм, тончайший (Off) < 0,2 мм, плесситный (Opl) < 0,2 мм а также камаситовые иглы. Грубые, средние и тонкие октаэдриты при травлении проявляют видманштеттенову структуру [69]. Видманштеттенова структура – разновидность металлографической структуры сплавов, отличающаяся геометрически правильным расположением элементов структуры в виде пластин или игл внутри составляющих сплав кристаллических зёрен. Впервые была обнаружена У. Томсоном и А. Видманштеттенем в начале XIX в железном метеорите Храшчинский метеорит. Эта структура состоит из чередующихся ламелей камасита и тэнита [70]. Образование этой структуры происходит следующим образом. Камасит растёт в определённых местах на кубе тэнит, медленно изменяя решётку от гранецентрированной к объёмно-центрированной. На рисунке 1.11 показан процесс образования камасита. По мере того, как рост камаситовых пластин продолжается, усеченные углы, наконец, встречаются по всем трем осям на противоположных сторонах куба. Новая форма справа представляет собой восьмигранную дипирамидальную фигуру, состоящую из восьми равносторонних треугольников. Эта новая форма кристалла по-прежнему основана на кубе.

Восьмигранная фигура представляет собой октаэдр. Типичным представителем грубейшего октаэдрита является метеорит Сихотэ-Алинь.

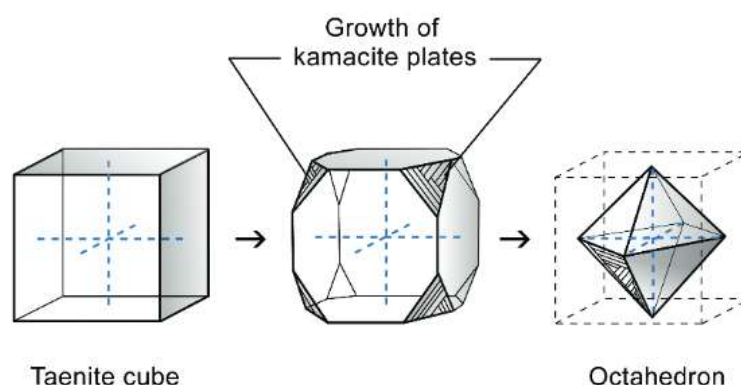


Рисунок 1.11 – Кубическая кристаллическая форма Fe-Ni меняется с шестигранной (тэнит) на восьмигранную (камасит) по мере увеличения доли никеля. Новые грани растут по углам шестигранника и заменяют грани куба [59]

В отличие от гексаэдритов и октаэдритов, атакситы после травления не проявляют структуры, различимой невооружённым глазом. Наименование этого структурного класса происходит от греческого «без структуры». Однако, на поверхности образцов присутствует микроскопическая структура из прорастаний тэнита и камасита, называемая дуплексным плесситом. В структуре атакситов присутствуют рассеянные камаситовые иглы, окружённые каймой из тэнита. Диаметр таких игл около 10 мкм. Кроме того, в атакситах встречаются хромиты. Содержание никеля в таких метеоритах более 16 вес. %.

Вторичные процессы такие, как отжиг, повторное плавление и закалка расплава, хрупкие и пластические деформации, появляющиеся в результате ударного метаморфизма, приводят к искажениям и изменению первичных структур железных метеоритов. Так как связь между такими процессами и соответствующими им метаморфическими структурами к настоящему времени не приведена в четкую систему классификации, метеориты с искаженными структурами зачастую относят к аномальным [71]. К аномальным структурам также относят дендритные, ячеистые структуры в сульфид-металлических закаленных сплавах в метеоритах.

Железные метеориты состоят в основном из железоникелевых сплавов с небольшими количествами других элементов в твёрдом растворе или в виде минеральных включений [71]. Ниже приведены описания минералов и структур, которые встречаются в железных метеоритах.

Камасит (α) – ферритное железо с содержанием никеля до 7,5 вес. %, также может содержать небольшое количество кобальта (Co) и углерода (C). Имеет объёмно-центрированную кристаллическую решётку. Атомы никеля замещают атомы железа в центральном положении.

Камасит в гексаэдриках содержит 5,0-5,5 вес. % Ni, но в некоторых случаях даже меньше, около 4 вес. %. Камасит в октаэдриках содержит 5,5 – 7,5 вес. % Ni, причём содержание никеля варьируется в зависимости от ширины камаситовых полос. Это связано с механизмом формирования камасита в результате охлаждения со скоростью приблизительно 2 °C/млн. лет. [72] Процесс не является равновесным, и в центре фазы предел растворимости Ni в камасите достигается при температуре 500 °C, а вблизи границы α - γ ниже 450 °C. В таком камасите атомы железа и никеля иногда заменяются атомами фосфора, содержание которого в камасите может быть до 0,06 вес. % [71]. Формируется камасит в виде крупных кристаллов, проявляется в виде широких полос или лучеподобных структур на поверхности метеоритов после травления, имеет металлический блеск, серого цвета, нет чёткой спайности. Средняя плотность камасита 8 г/см³, средняя твёрдость – 4 по шкале Мооса.

Линии Неймана – следы механической деформации, пластинчатые двойниковые ламели в камасите. Плоскость двойникования параллельна граням куба. Встречаются в октаэдриках, гексаэдриках и даже в атакситах, содержащих фазу камасита размером более 20-50 мкм в ширину [71]. Образуются в результате ударной механической деформации при столкновении родительских тел.

Аустенит с кубической гранецентрированной решёткой, содержащий более 25 % Ni в твёрдом растворе называют тэнитом (γ). В октаэдриках тэнит присутствует в виде ламелей, чередующихся с камаситовыми балками. В атакситах окружает включения камасита. Химический состав тэнита варьируется в пределах Ni (25-50 %), Co (0,3-0,8 %), C (0,05-0,5 %), P (0,05-1 %) [71]. Светло-серый или белый минерал с металлическим блеском. Твёрдость по шкале Мооса 5-5,5, плотность 7,8-8,22 г/см³. Гомогенная фаза тэнита образуется в процессе плавления-кристаллизации, но может так же образоваться в результате спекания и отжига в области тэнита (γ) диаграммы равновесия Fe-Ni.

Тэнит в октаэдриках представлен в виде трёх зон: тетратэнит, облачный тэнит, чистый тэнит в виде тонкого прораствания тетратэнита и неупорядоченного тэнита (Рисунок). Тетратэнит (γ'') – упорядоченный тэнит с содержанием никеля более 40 ат. %. Имеет тетрагональную кристаллическую решётку. Облачный тэнит состоит из островков тетратэнита в богатой железом матрице. Авторами [73] показано, что островки тетратэнита содержат около 48 ат. % Ni, а матрица содержит около 15-16 ат. % Ni. Формируется в результате спинодального распада при температуре $T < 450$ °C [74]. Размер островков тетратэнита уменьшается с отдалением от границы камасит-тетратэнит, вместе с тем уменьшается концентрация никеля в облачном тэните (рисунок 1.12). Диаметр островков вблизи внешнего тетратэнита может достигать 500 нм, а ближе к центру балки диаметр может уменьшаться до 10 нм [75].

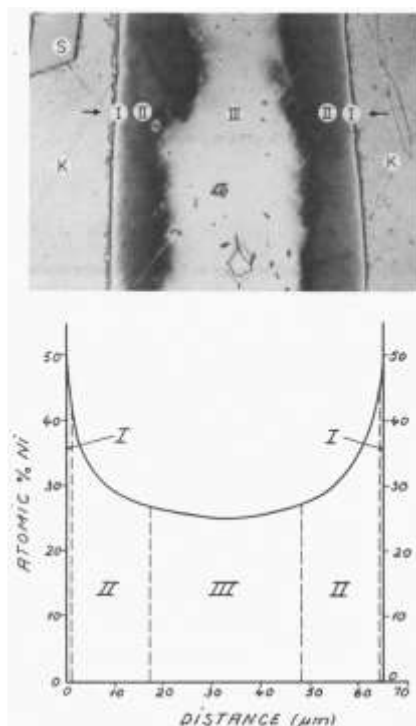


Рисунок 1.12 – Тэнит грубого октаэдрита в разрезе. Отмеченные зоны: внешняя чистая зона (I) (тетратэнит), облачный тэнит (II), внутренняя чистая зона (III) [75]

Плессит в метеоритах является смесью объемноцентрированного камасита, гранецентрированного тэнита и/или упорядоченного тетратэнита. В железных метеоритах существует несколько форм плессита. Микроструктура плессита зависит от локального содержания никеля. Формирование происходит при температурах, по крайней мере на 700 °C ниже температуры плавления и осуществляется посредством диффузионных и бездиффузионных превращений тэнита в камасит. Экспериментальное изучение формирования видманштеттовой структуры [71] показало, что камасит сначала формируется в виде дискретных образований на границах зёрен, затем при понижении температуры в виде видманштеттовой сетки. Измерение градиента концентрации Ni в тэните, образовавшегося в результате роста видманштеттовой структуры показало, что структура формируется при скоростях охлаждения 0,4-500 °C/млн. лет в температурном диапазоне 700-450 °C. Камасит не зарождается мгновенно, из-за трудности процесса зарождения имеет место значительное переохлаждение на 50-100 °C, формируется М-профиль – градиент концентрации Ni от границы зерна (~50 мас.%) к его центру (~10 мас.%). Размер камаситовых балок и концентрация Ni в них увеличиваются с понижением температуры. Размер зёрен тэнита уменьшается с понижением температуры, а концентрация Ni при этом сначала возрастает по всему зерну, а затем только по его границам, формируя М-профиль [71]. Плессит формируется в результате разложения метастабильного тэнита (γ) до мартенсита (α_2)

при температуре ниже стартовой температуры формирования мартенсита (M_s). Мартенсит в свою очередь разлагается на более мелкую $\alpha + \gamma$ структуру по реакции (1.9):



Наиболее часто встречающиеся в железных метеоритах типы плессита – это дуплексный и чёрный плессит. Они характеризованы как мартенситный плессит II типа с высоким содержанием никеля. Дуплексный плессит обычно содержит 12-18 вес. % Ni. Структура дуплексного плессита состоит из больших (200 нм) тетратэнитных фаз с {111} габитусными плоскостями параллельными плоскости {110} камасита, составляющего матрицу дуплексного плессита. Выделения тетратэнита наблюдаются вдоль исходных мартенситных реек или границ блоков, характерных для дуплексного плессита. Однако мелкие ориентированные выделения тетратэнита также присутствуют в исходных мартенситных решетчатых областях. В фазе камасита имеются субграницы, и сама фаза тетратэнита может распадаться до субмикроскопического масштаба. Таким образом, в атакситах дуплексный плессит представляет собой субмикроскопические прорастания камасита и тетратэнита [71, 77]. Чёрный плессит представляет собой отчётливую тонкую структуру из небольших пластинок камасита и игл тетратэнита (шириной около 20 нм). Содержит более 14 вес. % никеля. Из-за своей мелкозернистой структуры после травления в оптическом микроскопе имеет чёрный цвет. Был сформирован в результате распада мартенсита [77]. Встречается в метеорите Сеймчан.

Шрейберзит $(Fe, Ni)_3P$ – акцессорный минерал метеоритов с тетрагональной кристаллической решёткой. Встречается в основном в железных метеоритах и палласитах, но может встречаться и в мезосидеритах и некоторых хондритах. В отражённом свете шрейберзит белый или немного жёлтый с металлическим блеском. Содержание никеля в шрейберзите варьируется от 12 до 20 вес. % и коррелирует с размером включений. Чем меньше шрейберзит, тем выше в нём содержание никеля, причём фазы, окружающая шрейберзит, обеднены никелем. [78]. Твёрдость шрейберзита Н 800- 950, хрупкий. Шрейберзит в железных метеоритах выделяется по границам зёрен в камасите или по границам α и γ фаз в плессите и имеет форму лент. Рабдит – это морфологическая разновидность шрейберзита. Выделяется в виде тетрагональных призм размером 1-25 мкм в камасите, содержание никеля высокое 27-50 вес. % [71].

Троилит – сульфид железа с гексагональной кристаллической решёткой. Химическая формула троилита FeS для стехиометрического состава и $Fe_{1-x}S$ для нестехиометрического. Встречается в составе различных метеоритов, например, Сеймчан, Сихотэ-Алинь. Впервые обнаружен в метеорите Albareto в 1863 г. В составе земных пород встречается редко. Чистый троилит не ферромагнитен, в оптическом микроскопе имеет бронзовый цвет с зелёным оттенком [71]. В метеоритах троилит встречается в виде бесформенных конкреций, полос.

В палласитах главной группы основным компонентом силикатной части является оливин ($\text{Fo}_{88\pm 1}$) с примесью ортопироксена. Оливином называют непрерывный ряд твердых силикатных растворов $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ от форстерита (Mg_2SiO_4 , содержит <10 мол. % Fe_2SiO_4) до фаялита (Fe_2SiO_4 , содержит >90 мол. % Fe_2SiO_4). В палласитах представляет собой прозрачные вкрапленные зёрна от зелёного до жёлтого цвета, твёрдость по Моосу 6,5-7 [79]. Оливины в палласитах гомогенны, имеют угловатую форму и не сильно отличаются по составу в пределах одного метеорита. Содержание никеля в оливине в 1000 -10000 раз меньше, чем железа, такое состояние находится в равновесии с высоконикелевыми окружающими оливин металлическими фазами. По сравнению с земными оливинами, в оливинах из палласитов меньше никеля, однако небольшие <1 мм кристаллы в некоторых метеоритах могут иметь нетипично высокие содержания никеля и магния [80].

1.3.2 Изменения структуры метеоритного вещества при нагревании и при окислении

Метеоритное вещество претерпевает разные ударные и термические воздействия в процессе своего существования. Эксперименты, приведённые в настоящей работе, подвергают вещество нагреву до температур ниже 1000°C . Все эти воздействия могут менять структуру и свойства метеоритного вещества.

Как отмечает [24], после выдержке образца железного метеорита Canyon Diablo при температуре 1000°C в течение двух дней в образце остались тэнитовые полосы. Микроскопическое исследование показало, что первоначальные области камасита изменились на дуплексное расположение неровных кристаллов феррита и карбида. Автору удалось обнаружить границы γ -зерен, из которых при охлаждении образовался ферритокарбидный агрегат. После термообработки при 1000°C тэнит все еще сохранял четкую границу и в нём не образовалось новых границ γ -зерен; автор предполагает, что тэнит сохранил свою полную целостность при этой температуре. Сам тэнит характеризовался мелким выделением неметаллических примесей в центре и нечеткой игольчатой структурой по краям. Авторы [24] исследовали железный метеорит La Primitiva в диапазоне температур от 400 до 720°C , время выдержки в среднем составило 19 часов. В результате установлено, что рекристаллизация камасита $\alpha\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ происходит при температуре выше 500°C , а образование изотермического тэнита $\gamma\text{-Fe}(\text{Ni}, \text{Co})$ – при 720°C . Авторы [81] исследовали изменения в структуре метеорита Сеймчан вследствие отжига при температуре 700°C в течение 4 часов с последующим охлаждением в печи. После такого нагрева в образце наблюдался перекристаллизованный камасит на границе камасита с силикатами. На границе тэнита и камасита наблюдалась зернограницная диффузия. Кроме того, в образах больше не наблюдалось мартенситоподобных структур. Они выяснили, что и в

октаэдритной и в палласитной (содержащей оливины) части метеорита после эксперимента отсутствовала облачная зона, но градиент концентрации никеля в тэнитной балке, который неизменно сопутствует наличию облачной зоны в метеоритах, остался прежним.

Исследования, посвящённые окислению метеоритов, чаще всего относятся к земному выветриванию. Выветривание – это процесс изменения метеоритов и образования новых минералов под действием атмосферы. Изменения в структуре метеоритов вследствие выветривания зависят в первую очередь от времени, прошедшего с падения и от условий, в котором находился метеорит. Существует классификация по степени выветривания [82]. Она учитывает изменения в структуре метеорита и имеет 7 степеней:

- W0 – нет видимого окисления металла или сульфидов, бурое окрашивание в отражённом свете, свежие падения;
- W1 – малая оксидная каёмка вокруг металла и троилита, малоокисленные прожилки;
- W2 – умеренное окисление металла, изменено 20-60%;
- W3 – сильное окисление металла и троилита, изменено 60-95%;
- W4 – окисление металла и троилита >95%, нет изменения силикатов;
- W5 – изменение тёмных силикатов, в основном, вдоль трещин;
- W6 – замещения силикатов глинистыми минералами и оксидами.

Вследствие земного выветривания на поверхности метеоритов образуются, в основном оксиды и гидроксиды железа, такие как лепидокрокит (γ -FeOОН), гётит (FeOОН), маггемит (γ -Fe₂O₃), магнетит (Fe₃O₄). Магнетит может содержать Ni и некоторые другие элементы: Zn, Cu, Mn, V, Mg, Al, Cr, Ti. Как отмечают авторы [82], большая часть никеля остаётся в неизменном состоянии, но некоторая образует карбонаты и сульфаты.

Исследователи [83] использовали октаэдрит Гибсон в качестве электрода для окисления воды. Они выяснили, что этот метеорит подходит для этой цели, хотя и не имеет преимуществ перед традиционными электродами. Исследователи проводили эксперимент в течение 48 часов, в качестве электролита использовали раствор NaOH в деионизированной воде, метеорит использовали в качестве анода. Изначально на поверхности образца они обнаружили магнетит и маггемит, после эксперимента на образце появились гематит, лепидокрокит, кроме того, был обнаружен гидроксид никеля.

1.4 Аллотропные модификации углерода в метеоритах: микро- и наноалмазы, фуллерены, углеродные кольца, углеродные нанотрубки

Самыми ранними углеродными микрочастицами, найденными в метеоритах, являются микроалмазы. Исследователи [8] сообщают о существовании в метеоритах класса урейлитов микро- и наноалмазов, причём природа их образования до сих пор обсуждается. По одной из версий микроалмазы были образованы в результате ударного события при давлении более 15 ГПа, однако включения благородных газов указывают также на образование в результате парофазного осаждения из углеводородов. Рамановские спектры (рисунок 1.13) наноалмазов в метеоритах имеют характерный пик кристаллических алмазов 1333 см^{-1} , а также характерные для аморфного углерода широкий пик D 1356 см^{-1} , G 1555 см^{-1} , и пик нанографита G 1603 см^{-1} [84].

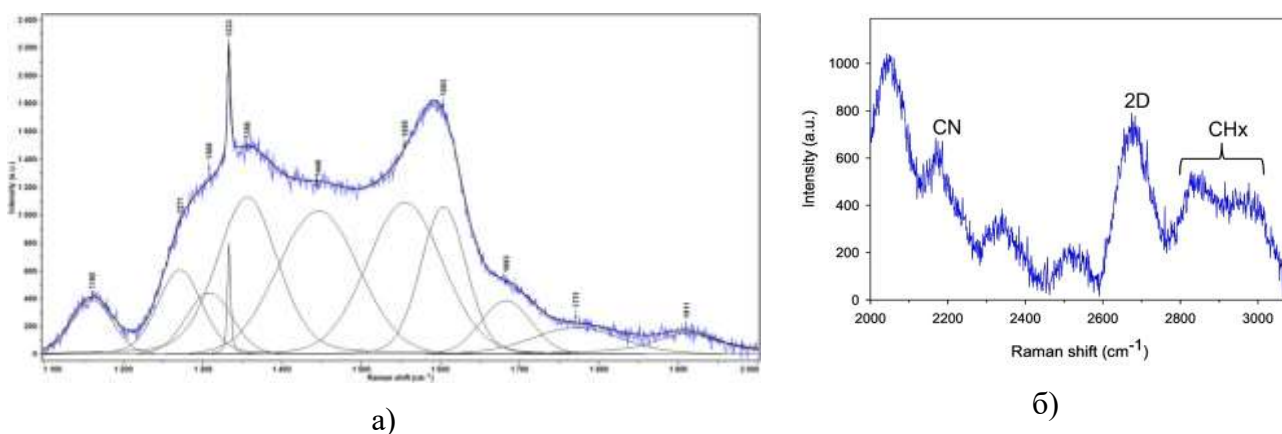


Рисунок 1.13 – Типичный рамановский спектр наноалмазов в метеорите Кароета [84]

В углистых хондритах были обнаружены углеродные наночастицы, в том числе червеподобные протяжённые диаметром около 200 нм [85]. В хондритах Murchison [86], Allende [3], были обнаружены фуллерены и многослойные углеродные нанотрубки. Наличие фуллеренов детектировали по спектрам рентгеновской дифракции, полученным в углистых зонах метеоритов. Авторы показали, что рамановская спектроскопия не подходит для получения информации о фуллеренах, так как линии спектра имели большое уширение и соответствовали аморфному графиту. Наличие МУНТ в метеорите Allende показали, используя ПЭМ высокого разрешения [3]. Показаны полые объекты, содержащие около 15 слоев, расстояние между которыми составляло 0,36 нм, что соответствовало типичному значению для МУНТ (рисунок 1.14). Авторы отмечают, что МУНТ были найдены внутри хондр, что указывает на то, что они были сформированы на раннем этапе солнечной системы, в процессах конденсации на частицах.

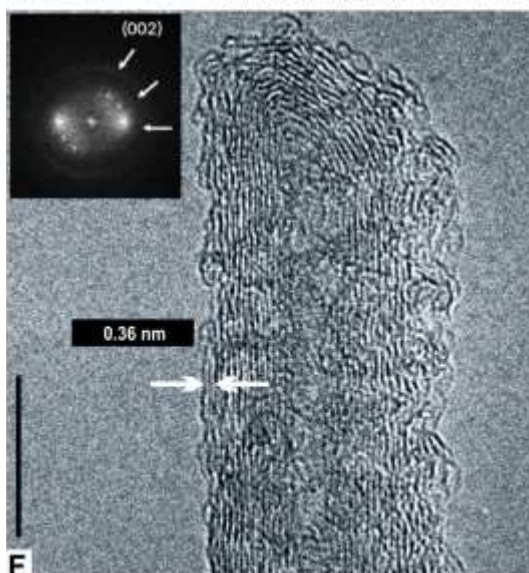


Рисунок 1.14 – ПЭМ-изображение МУНТ в метеорите Allende. Масштаб – 10 нм.

Показано межслойное расстояние [3]

1.5 Краткие выводы

На основе литературного обзора можно сделать следующие выводы:

1. УНТ могут быть синтезированы методом парофазного осаждения. Этим методом получают многослойные УНТ. В качестве катализаторов могут быть использованы частицы переходных металлов. Рамановские спектры МУНТ незначительно отличаются от спектров аморфного углерода.
2. Размерные эффекты в наноксидах железа проявляются при размере частиц менее 20 нм. Наночастицы могут быть использованы в фотоэлектронике.
3. Железные метеориты содержат ряд сплавов Fe-Ni с переменным составом и градиентом по концентрации. Особая, присущая только метеоритам структура – плессит может иметь субмикронные размеры.
4. В метеоритах были найдены углеродные наночастицы: фуллерены, УНТ, наноалмазы.

Глава 2 Объекты и методы исследования

В главе 2 рассмотрены вопросы синтеза наноматериалов на железоникелевых подложках и подложках, содержащих соединения железа и никеля. Описаны методики экспериментов, обоснован подбор параметров. Также представлены методы анализа наноматериалов.

2.1. Подготовка образцов для исследований

В данной работе были использованы фрагменты железных метеоритов Сихотэ-Алинь (грубый октаэдрит, ПАВ), Чинге (атаксит, несгруппированный). Фрагменты палласита Сеймчан можно разделить на содержащие силикатные включения (палласитные) и состоящие только из металла (октаэдритные). Образцы были получены из коллекции Метеоритной экспедиции Уральского федерального университета (УрФУ). Исследованные фрагменты были использованы в различных экспериментах, поэтому наименование и описание образцов представлены в Таблице 2.1.

Образцы метеоритов были распилены с помощью отрезных станков MAPC и Buehler с максимальной скоростью вращения 300 об/мин. Затем поверхности метеоритов были отшлифованы и отполированы на полировальном станке с использованием алмазных паст для приготовления аншлифов по стандартной методике подготовки металлографических образцов. Стандартное время травления образцов составляет около 30 секунд. Однако, серия проведённых экспериментов показала, что для достижения поставленных результатов требуется максимально развитая поверхность, поэтому последней стадией подготовки образцов к исследованию стало травление в нитале – 2 об. % растворе HNO_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Время травления составляло 15, 10, 5, 0 минут. Это изменило состав исходной поверхности, так как менее устойчивый к ниталу камасит был частично вытравлен с поверхности, что привело к образованию полостей в области плессита и к выявлению стенок из тэнита на образцах Чинге и Сеймчана. В образце метеорита Сихотэ-Алинь это привело к более выраженным кристаллам рабдита на поверхности камасита. Кроме того, за счёт частичного удаления низконикелевой фазы, содержание никеля в области плессита оказалось большим, чем в исходных образцах. На рисунке 2.1 показано изображение плессита в метеорите Сеймчан в зависимости от времени травления. Показано, что 5 минут достаточно для получения глубокого рельефа поверхности.

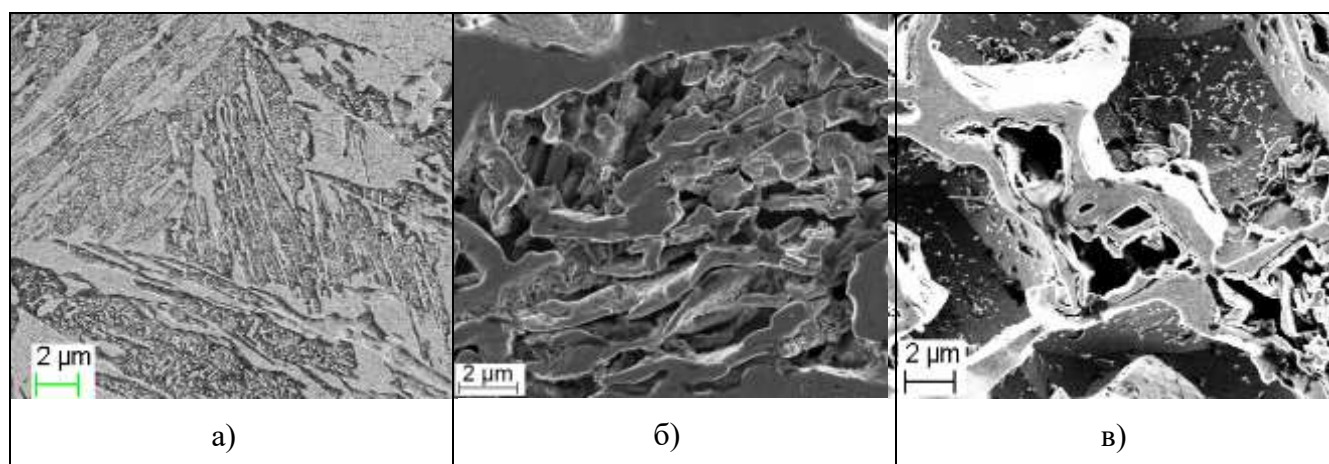


Рисунок 2.1 – РЭМ изображения плессита в метеорите Сеймчан после травления в течение: а) – ¼ минуты; б) – 5 минут; в) – 15 минут

Таблица 2.1 – Список использованных образцов с указанием подготовки образцов к эксперименту

Метеорит / сплав	Тип	Типичные структуры и минералы	Наименов. образца	Подготовка образца
Сеймчан	Палласит, структурный класс металлической части – октаэдрит	Камасит, тэнит, сетчатый плессит, чёрный плессит, мартенсито-подобная структура, шрейберзит, рабдит	S2	Полировка до 3 мкм, травление 2 % нитал, 30 секунд
			S9	Полировка до 0,06 мкм на коллоиде, травление в 1% нитале в течение 15, 10, 5, 0 минут
			S10	Полировка до 0,06 мкм на коллоиде, травление в 2% нитале в течение 5 минут + предварительное окисление для Sm5 и Sm6
			S11	
			Sm4	
			Sm5	
			Sm6	
			Sm3	Шлифовка с зернистостью 1500p, травление в нитале в течение 30 секунд
	Палласит	Оливин, камасит, плессит, тэнит, троилит, шрейберзит	SP	Полировка до 0,06 мкм на коллоиде, травление в 2% нитале в течение 5 минут

Чинге	Ungrouped iron, структурный класс – атаксит	Дуплексный плессит, камасит, тэнит, встречаются редкие включения сульфидов: троилит и добреелит	Чинге 1	Полировка до 0,06 мкм на коллоиде, травление в 2% нитале в течение 5 минут
			Чинге 2	
			Чинге 3	
			Чинге 4	
Сихотэ-Алинь	Железный ПАВ, структурный класс – грубейший октаэдрит	Камасит, рабдит, шрейберзит	С-А	Полировка до 0,06 мкм на коллоиде, травление в 2% нитале в течение 5 минут
Fe-Ni 7,7 вес. % Ni	-	ОЦК структура	FeNi7	Полировка до 0,06 мкм на коллоиде, травление в 2% нитале в течение 5 минут
Fe-Ni-Co 20 вес. % Ni, 1 вес. % Co	-	массивный мартенсит	FNC20-1	Полировка до 3 мкм, травление 2 % нитал, 30 секунд
			FNC20-2	Полировка до 0,06 мкм на коллоиде, травление в 2% нитале в течение 5 минут + предварительное окисление для FNC20-3
			FNC20-3	
Fe-Ni-Co 30 вес. % Ni, 1 вес. % Co			FNC30	Полировка до 0,06 мкм на коллоиде, травление в 2% нитале в течение 5 минут

Для сравнения природных внеземных сплавов с искусственными были подготовлены сплавы Fe-Ni-Co с содержанием Ni 20 вес. % и 30 вес. %. Образцы были подготовлены Иванченко С. В., ФТИ, УрФУ и Киряковым А. Н., ФТИ, УрФУ. Далее описаны операции приготовления сплавов. Для изготовления сплавов были использованы следующие металлические порошки:

порошок железный ПЖВ 2.71.28; порошок никелевый карбонильный ПНК-УТЗ; порошок кобальтовый. Химический состав порошков железа и никеля приведён в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Состав металлических порошков для изготовления искусственных сплавов

Порошок	Примеси, %	Чистота порошка, %
ПЖВ 2.71.28	Mn – 0,22 C – 0,02	99,52
	Si – 0,08 S – 0,01	
	P – 0,02 O ₂ – 0,13	
ПНК-УТЗ	Fe – 0,0011	99,92
	Si – 0,0005	
	S – 0,0005	
	C – 0,073	

Сплавление порошков происходило в электровакуумной печи СНВЭ 9/18. Целью являлось полное расплавление металлов и получение однородной структуры.

Порошки были загружены в тигли и тщательно перемешаны, после этого они помещались в печь и нагревались до 1700 °С. Нагрев происходил в вакууме $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па в несколько этапов:

- 1) нагрев до 65 °С со скоростью 700 °/час;
- 2) нагрев до 500 °С с последующей выдержкой длительностью 90 минут для обеспечения дегазации сплавляемых порошков, во избежание образования раковин и пузырей воздуха в сплавах;
- 3) нагрев до 1700 °С с последовательным уменьшением скорости нагрева от 2000 °/час до 1100 °/час, для снижения потребляемой мощности нагревательных элементов.

После этого тигли выдерживались в течение 120 минут при температуре 1700 °С. Остывание образцов происходило в печи с применением системы водного охлаждения. Сначала образцы были остужены с 1700 °С до 900 °С со скоростью 16000 °/час. Дальнейшее охлаждение до комнатной температуры осуществлялось в течение 4 часов. Фрагменты полученных сплавов были отшлифованы и отполированы по стандартной методике подготовки металлографических образцов, описанной выше.

Все используемые образцы были исследованы методами оптической микроскопии, после чего были выбраны зоны для анализа и отмечены на образце с помощью металлической иглы характерными символами. Так была осуществлена привязка к месту анализа в процессе всех экспериментов. Отметки были заметны и после образования на поверхности слоёв нового материала в результате синтеза.

2.2. Методы синтеза наноматериалов

Синтез наноматериалов выполнялся в автоматизированной установке роста углеродных нанотрубок «CVDompa» фирмы NanoDevice. Она позволяет проводить эксперименты в диапазоне температур 20-1200°C при давлениях от 40 мбар до атмосферного. Размер реакционной камеры: диаметр 80 мм, высота 58 мм. В установке предусмотрен запуск газов и парогазовых смесей с парами жидкости, содержащейся в специальном резервуаре с подогревом. Схема установки представлена на рисунке 2.2. Эксперименты по синтезу наноматериалов были выполнены при участии Камалова Р. В., ФТИ УрФУ.

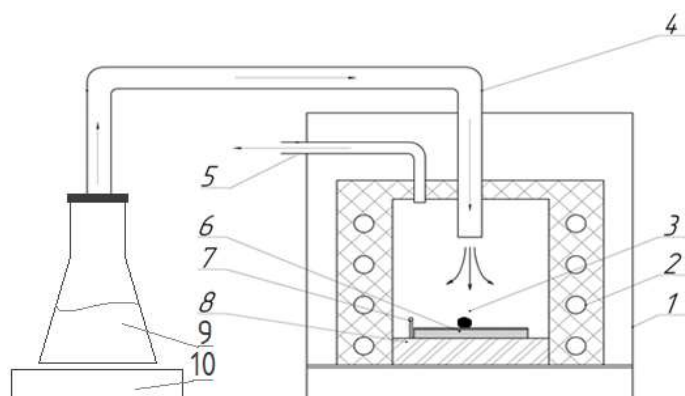


Рисунок 2.2 – Схема установки CVDompa: 1 – колпак, 2 – нагревательный элемент, 3 – реакционная камера, 4 – подача ПГС, 5 – откачка, 6 – подставка, 7 – термопара, 8 – керамическая подложка, 9 – колба с жидкостью для ПГС, 10 – нагревательный элемент для жидкости

Получение оксидных нанопроволок выполнялось методом гидротермического окисления. Образцы помещались в реакционную камеру, в которой создавалась разряженная атмосфера порядка 1 кПа, затем образцы нагревали до 600°C. Тем временем, в резервуаре (2) разогревалась до температуры 90°C дистиллированная вода. После чего парогазовую смесь воды и воздуха в соотношении пары/воздух 35/65 подавали в реакционную камеру с линейным повышением давления до 15 кПа в течение 10 минут. Этой операции подверглись образцы: Чинге 2, S10, Sm5, Sm6, FNC20-3.

Синтез углеродных нанотрубок выполняли методом каталитического пиролиза углеродосодержащих прекурсоров. В качестве них были использованы этанол (95 %) (C_2H_5OH), метанол (CH_3OH). Пиролиз осуществляли в кислороде воздуха, который подавали в реакционную камеру в составе парогазовой смеси. Этанол и метанол содержали в резервуаре (2), подогревая до температуры 62°C. При этом в резервуаре создавалась разряженная атмосфера и

эта температура соответствовала температуре кипения спирта. Графит помещали в реакционную камеру (1) вместе с исследуемым образцом.

Каталитический пиролиз этанола и метанола осуществлялся по следующей технологии. В реакционной камере при давлении 1 кПа образец нагревали до определённой температуры. После этого в реакционную камеру подавали ПГС этанола и воздуха в соотношении 40/60, линейно повышая давление до 15 кПа в течение t минут, таким образом контролируя количество прекурсора в реакционной камере. После этого атмосферу из рабочей камеры снова откачивали до 1 кПа и остужали образец до 400°C, так как при такой температуре начинается окисление углерода на воздухе, и известно [87], что УНТ стабильны при этой температуре. Были подобраны оптимальные параметры для синтеза УНТ на метеорите. При этом использовали октаэдритовую часть Сеймчан, так как он содержит в себе почти все структуры Fe-Ni, которые мы рассматриваем. Параметры серии экспериментов указаны в таблице 3.3, отмечены оптимальные параметры.

Таблица 3.3 – Параметры экспериментов по синтезу УНТ

Образец	Поверхность перед синтезом	Прекурсор	Время синтеза, t, мин
S2	12 класс шероховатости	этанол	5 минут
C-A			10 минут
S9	13-14 класс шероховатости + глубоко травленная		10 минут
S11			10 минут
Sm4			10 минут
Чинге 1			10 минут
Чинге 4			5 минут
SP			5 минут
FNC20-2			5 минут
FNC30			5 минут
Sm4	метанол	10 минут	
Sm3		9 класс шероховатости	10 минут
Sm5		Предварительно окислена, оксидные нанопроволоки	10 минут
Sm6	10 минут		
FNC20-3	этанол		10 минут

Известно [88], что в качестве подложки для синтеза углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза углеводородов и спиртов хорошо себя показала плёнка из таких металлов как Fe, Ni, Co. Как отмечают авторы [89], в процессе нагревания происходит агломерирование частиц металла в наноразмерные частицы, на которой с большой вероятностью образуются УНТ. Была подготовлена пластина для проверки принципиальной пригодности для синтеза унт условий: давления, температуры, соотношения прекурсор/газ носитель. На пластину титана методом магнетронного распыления в установке Quorum Q150T ES в течение 450 с наносили слой металлического никеля. При этом слой металла предположительно составлял 20 нм. Такую пластину помещали в реакционную камеру вместе с исследуемым образцом, что позволило затем сравнивать УНТ полученные на поверхности металлических образцов с теми, что были получены на поверхности металлических плёнок.

2.2.1. Очистка образцов

Отличительной особенностью экспериментов, приведённых в данной работе является то, что железоникелевый сплав является и подложкой, и катализатором. В работе [90] показано, что избыток катализатора подавляет рост УНТ. Когда частицы катализатора велики, из них может расти более одной трубки [90], например, частицы катализатора сложной формы могут формировать пучки нанотрубок. При дальнейшем увеличении количества и размера частиц катализатора ведёт к увеличению выхода сажи, содержащей аморфный углерод. В случае приведённых экспериментов это ведёт к образованию большого количества загрязнений. Необходима очистка.

Известно, что способы синтеза УНТ часто не позволяют исключить образование загрязняющих аморфных форм углерода. Таким образом, образуются формы углерода, имеющие связи, обусловленные sp^2 , и sp^3 гибридизацией.

Слой УНТ состоит из шестичленных колец графита, связи в слое обеспечены sp^2 гибридизацией. Аморфный углерод содержит оба типа гибридизации. В частности, по спектрам, которые зависят от электронной структуры молекул, определяют степень графитизации/аморфности, т.е. долю sp^2 -гибридизованного углерода. Earl [91] показал, что в состоянии sp^2 углерод образует более короткие и сильные связи, чем в состоянии sp^3 . Энергией связи обусловлена устойчивость разных форм углерода к окислению. Так, при окислении в воздухе выше температуры горения (в воздухе) 400°C формы углерода с более сильными связями (sp^2 -гибридизованные, графит, графен, УНТ) окисляются в течение более долгого времени и при больших температурах, чем формы углерода с более слабыми связями. Таким образом можно очищать образцы от менее стойких аморфных форм углерода.

Для очистки образцы помещали в рабочую камеру установки CVDomna, после чего нагревали их до температуры 420°C при давлении менее 1 кПа, после чего выключали форвакуумный насос. Происходило окисление образцов в воздухе. По истечении 5 минут насос снова включали и охлаждали образцы до 350°C при давлении менее 1 кПа.

2.3. Методы исследования образцов

Оптическая микроскопия аншлифов до синтеза была проведена на оптическом инвертированном микроскопе Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss) в Уральском федеральном университете. Изображения были получены в неполяризованном свете с увеличением 50х– 500х. На образцах были отмечены зоны анализа. Исследование структуры и химического состава образцов до синтеза было выполнено на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss Sigma VP с системой микрорентгеноспектрального анализа INCA Energy (EDS). Исследование адсорбционных свойств образцов было выполнено методом измерения краевого угла смачивания в ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы» Д. К. Кузнецовым. Угол был измерен методом лежащей капли. На горизонтально лежащий образец помещали каплю деионизированной воды комнатной температуры объемом 1 и 5 мкл, затем лежащая на поверхности образца капля фотографировалась цифровым фотоаппаратом Sony DSC – Н9 с размером ПЗС матрицы 1 x 2,5дюйма. Краевой угол смачивания θ рассчитывался по формуле 2.1:

$$\theta = \arccos \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2} \quad (2.1)$$

где θ – краевой угол смачивания, d – ширина основания капли, h – высота капли. Измерение параметров капли d и h производилось в векторном графическом редакторе Adobe Illustrator. Измерение краевого угла смачивания для каждого образца проводилось по 3 раза. Между измерениями капля с поверхности образца убиралась с помощью бумажной салфетки. При этом значение контактного угла смачивания $\theta < 90^\circ$ соответствует гидрофильному состоянию поверхности, в то время как $\theta > 90^\circ$ – гидрофобному.

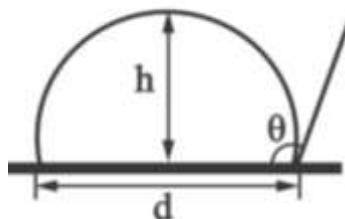


Рисунок 2.3 - Схема измерения краевого угла смачивания методом лежащей капли

Структурный и химический анализ синтезированных наноструктур был исследован методами РЭМ и рамановской спектроскопии. Исследование возможной люминесценции образцов было выполнено на детекторе катодолюминесценции, встроенном в Zeiss Sigma VP. Анализ спектров комбинационного рассеяния был выполнен в лаборатории ЦКП «Геоаналитик» с помощью спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution, оснащенного конфокальным микроскопом Olympus BX-FM, Ar-лазером (мощность лазера 5 мВт за объективом). Были использованы две волны возбуждения 514 и 488 нм, так как в некоторых случаях имела место люминесценция образцов. Использовался объектив Olympus 50× (числовая апертура = 0,7). Время накопления составило 20 – 30 с. Для регистрации спектров использовалась дифракционная решетка 600 штр/мм. Калибровка спектрометра проводилась по Релевской линии и эмиссионным линиям неоновой лампы. Латеральное разрешение составляло около 1-2 мкм. Спектры были обработаны путем подгонки кривых компонентов пиков с помощью функций Лоренца и Фойгта с использованием программы OriginPro 2021.

2.4. Краткие выводы

На основе обзора методик синтеза и анализа и экспериментальных установок можно сделать следующие выводы:

1. Анализ структуры образцов выполнен методами оптической микроскопии, РЭМ, EDS, Рамановской спектроскопии.
2. Анализ поверхностных свойств образцов выполнен методом измерения краевого угла смачивания.
3. Синтез наноматериалов производили методом парофазного осаждения углерода из этанола и метанола.

Глава 3 Синтез углеродных нанотрубок и гематитовых нанопроволок на различных структурных составляющих метеорита

В главе 3 проанализировано влияние структуры и строения метеоритной подложки на морфологию состав и структуру получаемых наноматериалов. Были выбраны однофазные области: α -(Fe, Ni) зоны (камасит), γ -(Fe, Ni) зоны (тэнит), а также искусственные сплавы γ -(Fe, Ni), двухфазные: $\alpha+\gamma$ (плессит) с различным размером и соотношением фаз. Кроме того, было изучено влияние неметаллических включений. На Рисунок 3.1 представлены оптические изображения железоникелевых минералов и текстур, используемых в исследованиях. В главе представлены данные, полученные в ходе каталитического пиролиза этанола и термического окисления. Эксперименты по синтезу проводились при одних и тех же параметрах температуры, давления и прекурсора. Для исследования зависимости от структурного и фазового состава подложки были использованы метеориты Сеймчан, Чинге, Сихотэ-Алинь. Было показано, что результат синтеза в большей мере зависит от структуры метеоритной подложки, чем от элементного состава.

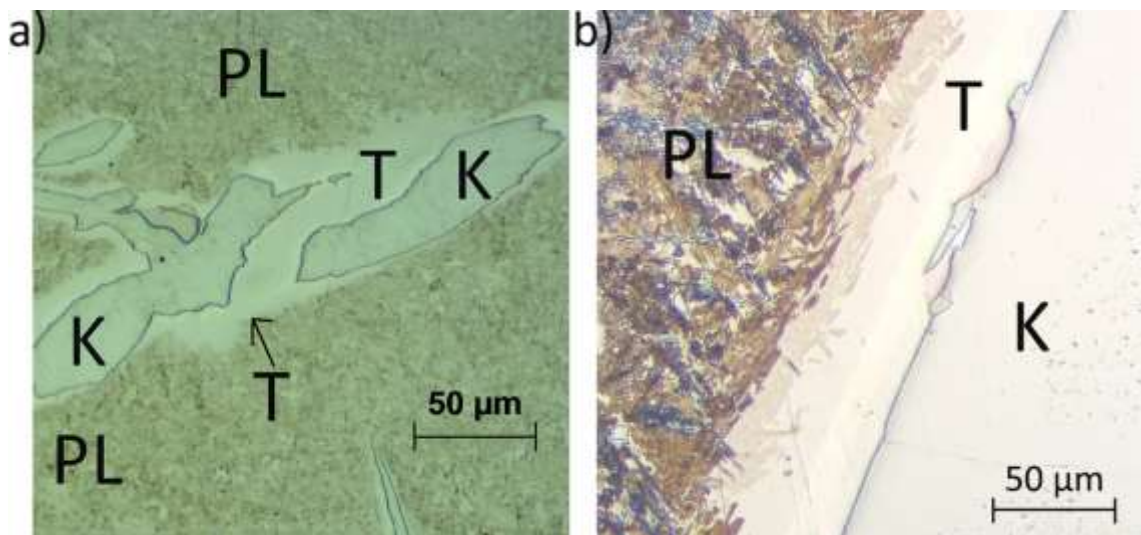


Рисунок 3.1 – Камасит, тэнит и плессит в метеоритах: а) – в атаксите (Чинге) присутствует дуплексный плессит, камасит представлен иглами, окружёнными тэнитом; б) – в октаэдрите (металлическая часть Сеймчана) наблюдается чёрный плессит, мартенситовидная структура, тэнит представлен тетратэнитом, переходящим в облачный тэнит, в камасите наблюдаются линии неймана и включения рабдита. Т – тэнит, К – камасит, PL – плессит

3.1 Зависимость адсорбционных свойств поверхности от структурного состава и способа подготовки

Исследователями [92] было показано, что вероятность синтеза наноматериалов на подложке зависит от состояния поверхности подложки. В этом случае влияние могут оказывать как структурные особенности вещества, так и способ подготовки. Состояние подложки может быть выражено в виде удельной поверхности. Это величина, выраженная отношением общей поверхности пористого тела к его объёму или массе. В зависимости от удельной поверхности могут изменяться поверхностная активность вещества его адсорбционная способность. Так как в исследовании применены различные материалы, измерение удельной поверхности напрямую является сложной задачей. Поэтому была измерена адсорбционная способность в виде способности к смачиваемости. Процесс измерения описан в главе 2. Для общей оценки подложек из метеоритного металла были выбраны образцы с разной дисперсностью. Образец метеорита Сихотэ-Алинь #1 содержал однофазный камасит $\alpha\text{-Fe (Ni, Co)}$ и включение шрейберзита $(\text{Fe, Ni})_3\text{P}$ (на рисунках 3.2 а и б включению соответствует правая капля). Образец метеорита Чинге #2 содержал субмикронной смесью двух фаз ($\alpha+\gamma$), ему соответствуют рисунки 3.2 в и г. Измерения показали (таблица 2.1) что в случае $\alpha+\gamma$ поверхность была слабо гидрофильной, а в случае $\alpha\text{-Fe (Ni, Co)}$ слабо гидрофобной.

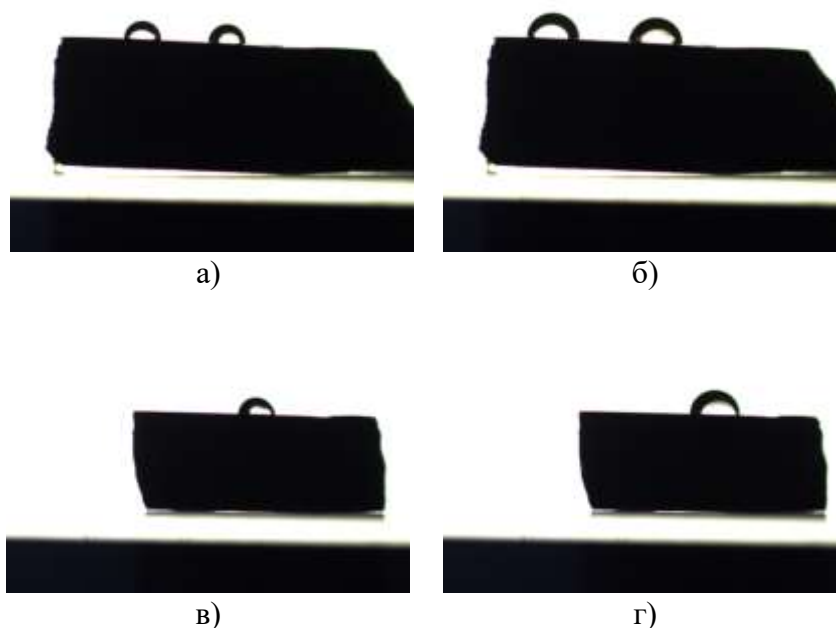


Рисунок 3.2 – Изображения капли объёмом (а) 1 мкл и (б) 5 мкл на поверхности образца #1. Левая капля – область $\alpha\text{-Fe (Ni, Co)}$, правая – $(\text{Fe, Ni})_3\text{P}$; объёмом (в) 1 мкл и (г) 5 мкл на поверхности образца #2

Таблица 2.1 – Результаты измерений контактных углов смачивания.

Образец, метеорит	Капля объёмом 1 мкл		Капля объёмом 5 мкл	
#1	$91^{\circ} \pm 5^{\circ}$ (камасит)	$91^{\circ} \pm 5^{\circ}$ (шрейберзит)	$88^{\circ} \pm 4^{\circ}$ (камасит)	$85^{\circ} \pm 4^{\circ}$ (шрейберзит)
#2	$86^{\circ} \pm 4^{\circ}$		$87^{\circ} \pm 4^{\circ}$	

3.2 Получение оксидных наноматериалов. Морфологические свойства

В главе 2 рассмотрен процесс получения наноматериалов на установке CVDomna. Показано, что синтез происходил в присутствии кислорода. Эксперименты показали, что при этом происходит частичное окисление поверхности образцов. В связи с этим была проведена серия экспериментов по окислению, чтобы изучить строение оксидов, полученных при 600°C и давлении воздуха 10 кПа в течение 10 минут на поверхности Fe-Ni сплавов. Рассмотрено окисление метеоритов: образцы Чинге 2, S10 и искусственного сплава FNC20-3 [94].

На поверхности образца метеорита Чинге 2 были выделены области, содержащие камаситовые иглы $\alpha\text{-Fe (Ni, Co)}$ и окружающий их тэнит $\gamma\text{-Fe (Ni, Co)}$. Смесь $(\alpha+\gamma)$ изучали вблизи этих областей. Методами РЭМ исследовали поверхность образца после термического окисления. На поверхности $\alpha\text{-Fe (Ni, Co)}$ и смеси $(\alpha+\gamma)$ были обнаружены оксидные нанопроволоки со средним диаметром 25 нм и аспектным отношением около 60 и и удлинённые плоские оксиды (нанопояса) шириной около 70 нм с аспектным отношением около 30 (рисунок 3.3 а, спектр на б). Методами рамановской спектроскопии и EDS исследовали химический и структурный состав наноматериалов на поверхности камасита. Подтвердили, что нанопроволоки и нанопояса на поверхности действительно образованы оксидами. В рамановских спектрах выделяются полосы, соответствующие колебательным модам гематита первого и второго порядка, в спектре присутствуют A_{1g} моды колебаний магнетита. Наблюдается небольшое смещение пиков влево около -3 см^{-1} , что указывает на отклонение от правильной структуры гематита либо на присутствие неоднородностей. Однако те смещения, какие имеют место при исследовании отдельно расположенных гематитовых НП [17; 57] не наблюдается.

На поверхности $\gamma\text{-Fe (Ni, Co)}$ были обнаружены нанопроволоки с малым аспектным отношением, около 7 (рисунок 3.3. в, спектр на г. Средние диаметры и ширина такие же как на рассмотренных ранее структурах. Их количество на единицу площади значительно меньше, чем на поверхностях камасита или плессита. Особых отличий в рамановском спектре нет, но пики магнетита здесь либо отсутствуют, либо их интенсивность слишком мала. Очевидно, что слой оксидов в виде плёнки (не наноструктурированный) вносит значительный (основной) вклад в

спектры, поскольку вид этих спектров в целом не меняется в зависимости от изменения аспектных отношений и плотности расположения наногематита, выявленных в СЭМ.

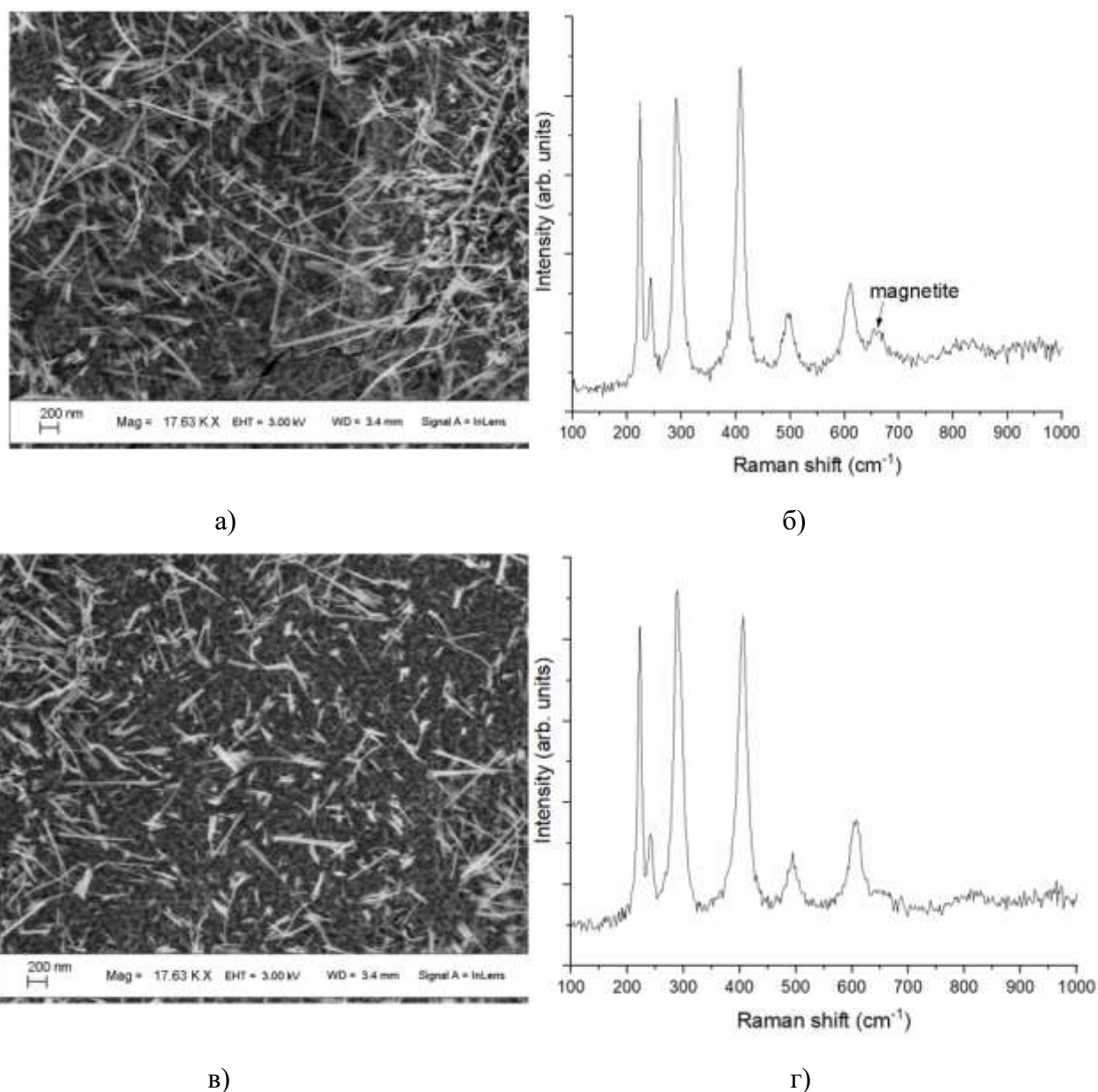
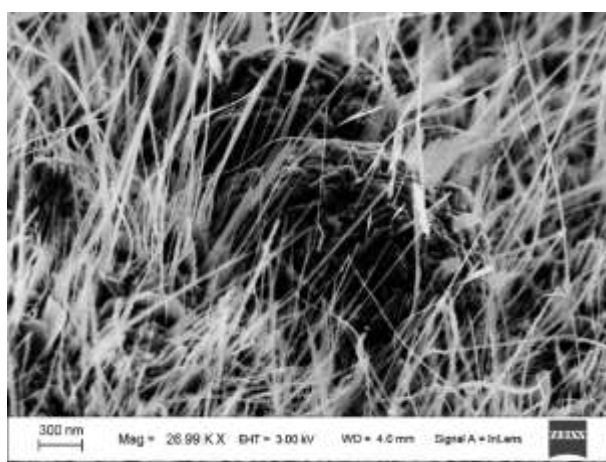


Рисунок 3.3 – Окисление метеорита Чинге: а) – нанопроволоки на поверхности α -Fe (Ni, Co); б) – рамановский спектр; в) – нанопроволоки на поверхности γ -Fe (Ni, Co); г) – рамановский спектр [94]

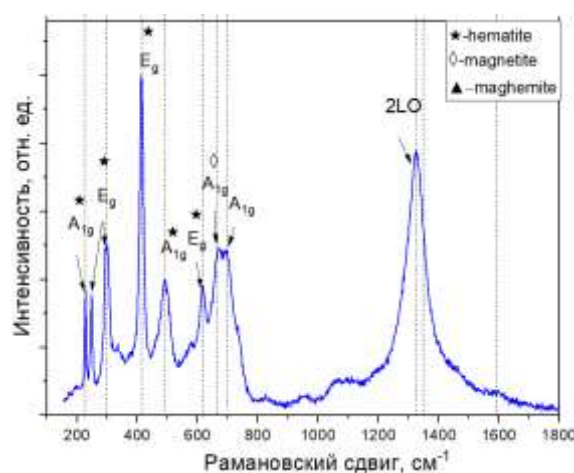
На поверхности образца метеорита Сеймчан S10 был исследован α -Fe (Ni, Co) и смесь (α + γ). На поверхности α -Fe (Ni, Co) сформированы длинные однонаправленные (перпендикулярно подложке) нанопроволоки с высоким аспектным отношением, кристалл фосфида остался неокисленным (рисунок 3.4 а). Рамановские спектры Сеймчана отличаются от спектров Чинге тем, что у S10 больше вклад магнетита и маггемита, кроме того, относительная интенсивность

пиков A_{1g} ниже, чем у пиков E_{2g} . Как показывает ряд исследований [47; 55] такой спектр больше характерен объёмному поликристаллическому гематиту. Были идентифицированы следующие полосы комбинационного рассеяния гематита (рисунок 3.4 б): $A_{1g} \sim 230 \text{ см}^{-1}$, $\sim 490 \text{ см}^{-1}$; $E_g \sim 245 \text{ см}^{-1}$, $\sim 295 \text{ см}^{-1}$, $\sim 415 \text{ см}^{-1}$, $\sim 615 \text{ см}^{-1}$; $LO \sim 667 \text{ см}^{-1}$ и широкий пик второго порядка $2LO \sim 1325 \text{ см}^{-1}$, пик первого порядка $2LO$ неразличим из-за вклада других фаз: магнетита и маггемита. Гематит является основной фазой на поверхности данного образца, поэтому мы для других фаз мы распознали только наиболее интенсивные моды. Идентифицированная мода магнетита - $A_{1g} \sim 665 \text{ см}^{-1}$. Идентифицированная полоса маггемита - 695 см^{-1} .

Отдельно был проведен анализ полосы $2LO$. Положение этого пика отличается от положения пика D из спектров УНТ всего на 20 см^{-1} , при полуширине всего в 74 см^{-1} . Мы не можем отличить их друг от друга на образцах, содержащих МУНТ, но мы можем оценить вклад полосы $2LO$, наблюдая спектр контрольного образца (содержащего только оксиды). На рисунке 4d показаны рамановские спектры поверхности Сеймчана S2. Моды, связанные с гематитом, отмечены ★, моды, связанные с маггемитом, отмечены ▲, а моды, связанные с магнетитом, отмечены ◇ [95].



а)



б)

Рисунок 3.4 – Окисление образца метеорита Сеймчан: а) – РЭМ изображение; б) – рамановский спектр [95]

Для того, чтобы проверить, возможно ли получение таких же результатов окисления на однофазных сплавах и исключить влияние соседних зон провели окисление искусственного однофазного сплава Fe-Ni-Co (FNC20-3) с составом $\sim 79 \text{ вес. \% Fe}$, $\sim 20 \text{ вес. \% Ni}$, $\sim 1 \text{ вес. \% Co}$ (при 600°). Нанопроволоки и нанопояса, полученные на его поверхности по исследованиям в РЭМ напоминали результат, полученный на поверхности тэнита в метеорите Чинге. Известно,

что слой оксидов на поверхности железа и сплавов с ним состоит из последовательных слоев FeO – Fe_3O_4 – Fe_2O_3 , которые имеют разный удельный объём. Это приводит к образованию механических напряжений и шелушению оксидной плёнки. Чешуйки верхнего слоя пленки отрываются от подложки, позволяя исследовать отдельно состав нижнего и верхнего слоев. Методами рамановской спектроскопии исследованы отшелушенные чешуйки пленки и поверхность под ними (рисунок 3.5). Показано, что чешуйки, и соответственно нанопроволоки на них состоят из гематита, а нижний слой из FeO и Fe_3O_4 .

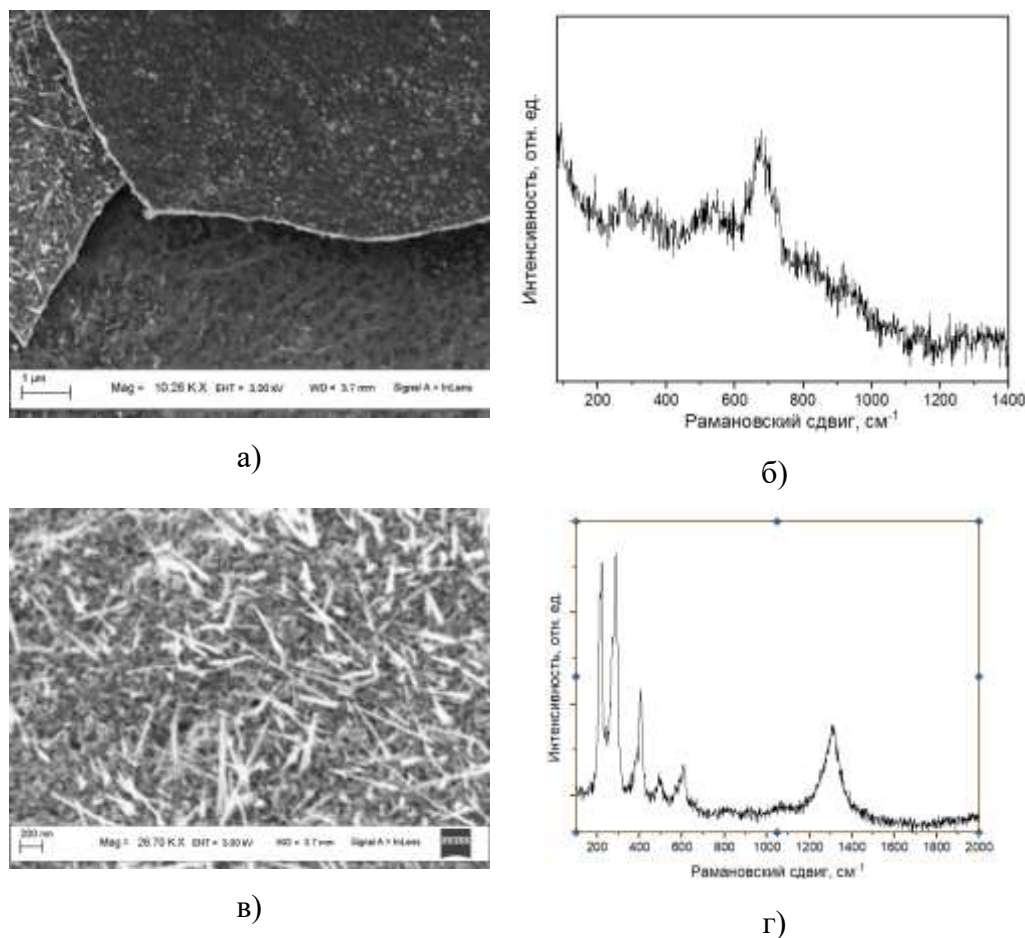
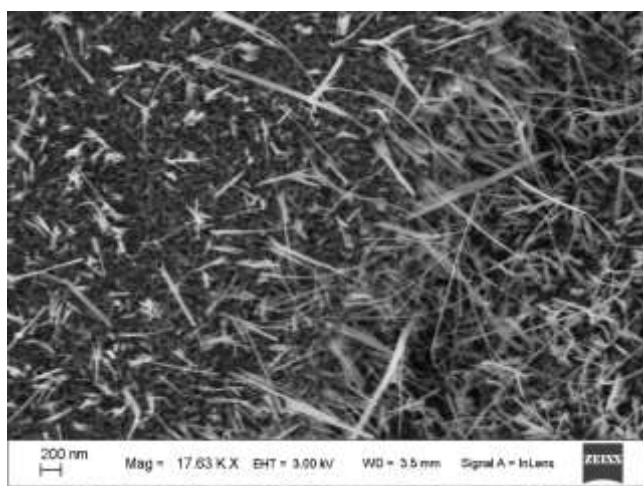


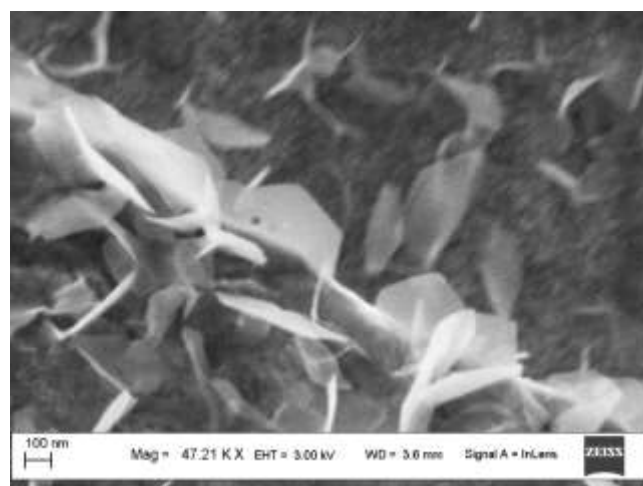
Рисунок 3.5 – Окисление сплава Fe-Ni-Co: а) – нижний слой оксидной плёнки; б) – её рамановский спектр; в) – верхний слой оксидной плёнки; г) – её рамановский спектр

Авторами [96] было показано, что при воздействии воды температурой 70°C и выше в течение нескольких минут на поверхности металла (авторы использовали свинец) образуются 2D и 3D оксидные наночастицы. Процесс был назван травление в горячей воде (hot water treatment). Был проведён подобный эксперимент с метеоритом Чинге. Температура воды была 100°C , время обработки 5 минут. На всей поверхности: и камасита, и плессита, и тэнита, были получены оксидные чешуйки. Толщину их нельзя оценить точно, приблизительно она составила 10 нм. Форма чешуек – правильные шестиугольники (рисунок 3.6 б), что соответствует направлению

роста кристалла гематита. То есть, после образования зародыша наночастицы происходил её равновесный рост в плоскости до почти 0,5 мкм. Таким образом, при окислении в воде при температуре 100°C на поверхности получили 2d структуры, чешуйки, в отличие от окисления в парах воды под низким давлением (10 кПа) и температуре 600°C, где были получены НП. Такую разницу в результатах окисления можно объяснить тем, что скорость диффузии в Fe_2O_3 в диапазоне температур 100-600°C изменялась не сильно, а скорость окисления при большей температуре оказалась выше. Это привело к практически равновесному образованию оксидов в случае 100°C, где скорость окисления соответствовала скорости диффузии атомов Fe^{3+} . В случае 600°C скорость окисления, нарастания друг на друга слоёв окарины, предположительно, оказалась значительно выше скорости диффузии в оксидах, что привело к образованию 1d объектов. Нанопояса и похожие на них наночешуйки образованы, вероятно, срастанием отдельных нанопроволок.



а) 600 °C, пары воды 10 кПа



б) 100 °C, вода нормальное давление

Рисунок 3.6 – Сравнение оксидов, полученных в разных условиях, на поверхности Чинге. Температуры подписаны

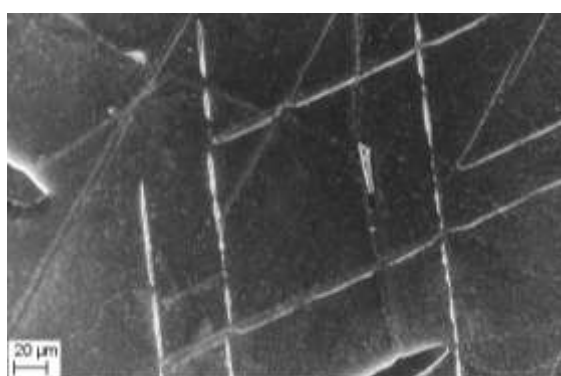
3.3 Морфология и свойства частиц, сформировавшихся на однофазных Fe-содержащих подложках

Были исследованы разные типы однофазных метеоритных подложек: α -Fe (Ni, Co), фосфиды $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$, оливин. Для сравнения были исследованы сплавы α -(Fe-Ni) с 7,7 вес. % Ni, Fe-Ni-Co с 20 и 30 вес. % Ni и 1 вес. % Ni, имевших структуру массивного мартенсита. Камасит α -Fe (Ni, Co) имел ОЦК, содержание никеля от 5,5 до 7 вес. % и размер зёрен от 2-3 см (грубый октаэдрит Сихотэ-Алинь) до 10-15 мкм (октаэдритная часть метеорита Сеймчан), в том числе был использован искусственный сплав α -(Fe, Ni) с со средним размером зёрен 10 мкм. Фосфиды

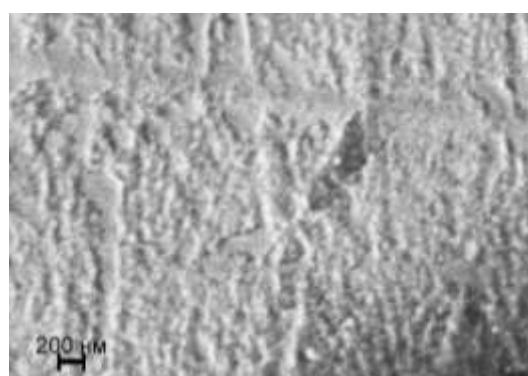
$(\text{Fe, Ni})_3\text{P}$ представлены в виде массивных кристаллических выделений в металле метеоритов (шрейберзит) и в виде кристаллов размером 20-50 мкм (рабдит), оливин представлен в виде округлых зерен размером порядка 1 см.

3.3.1 Морфология и структура частиц, полученных на поверхности α -(Fe, Ni) с содержанием Ni 5,5-7,7 вес. %

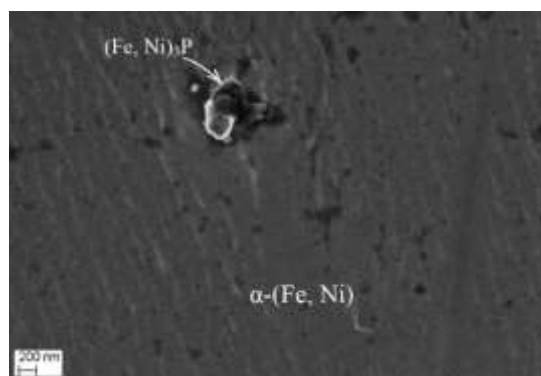
Камасит α -Fe, (Ni, Co) был представлен в образцах S2, S9, S11, C-A (подробные описания образцов приведены в главе 2). Методика подготовки поверхности образцов была различна, что позволяет отследить зависимость синтеза от неё в образцах одного и того же строения. Были получены образцы 12 класса шероховатости: S2, C-A [97] и 14 класса: S8, S9, S11 [98, 99]. На образцах 12 класса текстура состояла из царапин, а 14 класса имела лишь ямки травления. Кроме того, в результате травления в некоторых местах стали видны более чёткие линии деформации (линии неймана). На рисунке 3.7 приведены РЭМ изображения образцов разных классов.



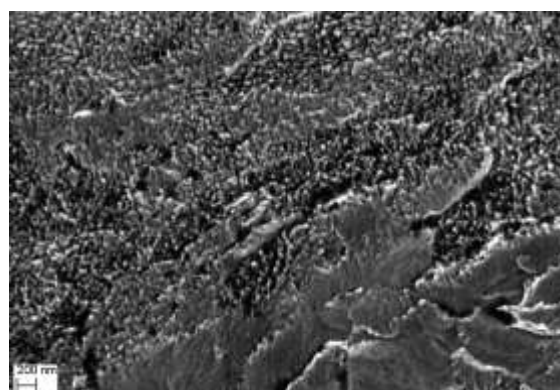
S9, линии неймана



S2



S9



C-A

Рисунок 3.7 – РЭМ изображения исследованных поверхностей α -Fe, (Ni, Co) на образцах метеоритов Сеймчан и Сихотэ-Алинь [99]

В результате экспериментов по каталитическому пиролизу этанола на поверхности исследуемых образцов были образованы углеродные и оксидные наноструктуры. В случае

образцов с исходной поверхностью 12 класса были получены углеродные червеподобные частицы толщиной около 150 нм с закрытым концом. После очистки методом отжига закрытые концы были удалены с частиц, открыв внутреннее строение – собой вложенные друг в друга слои, состоящие из углерода (рисунок 3.8 а). Толщина слоя варьировалась от 10 до 21 нм. Помимо червеподобных структур, которые представляли собой основную фазу синтезированных материалов, на поверхности были получены отдельные УНТ толщиной около 15 нм (рисунок 3.8 б) и оксиды железа. Оксидов никеля обнаружено не было. Примечательно, что состав подложки в образцах S2 и С-А отличался: 7 и 5,5 вес. % Ni соответственно, но различий в синтезированных структурах не наблюдалось.

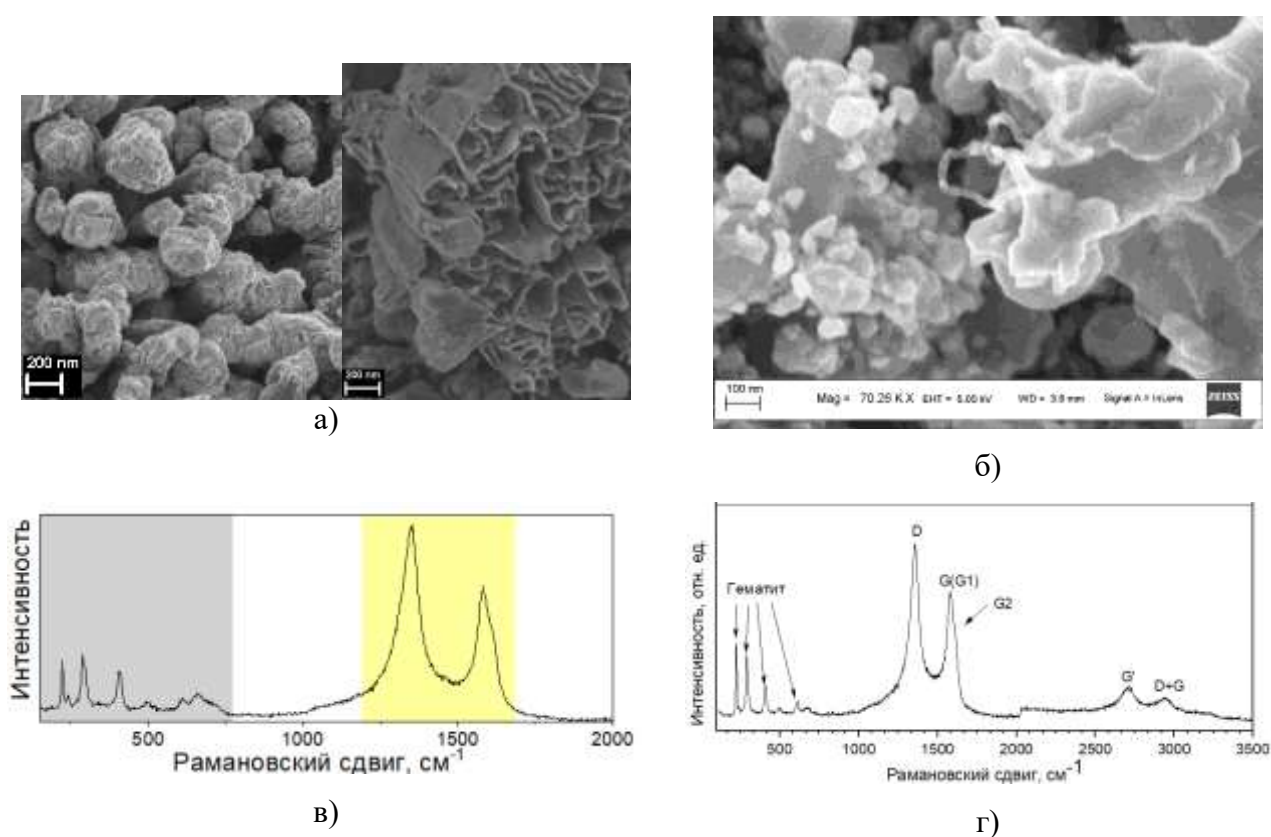


Рисунок 3.8 – РЭМ изображения червеподобных структур на поверхности α -Fe, (Ni, Co) 12 класса шероховатости [97]

Рельеф поверхности α -Fe, (Ni, Co) 14 класса шероховатости (S9, S11) был таким, что во время синтеза окисление образцов кислородом воздуха, произошло раньше, чем выделение из этанола посредством пиролиза монооксида углерода, необходимого для образования углеродных форм. В результате на поверхности образцов были обнаружены оксидные нанопроволоки, а на отдельных участках не было выявлено углерода на поверхности. Структуры, полученные на образцах S9 и S11 подобны (рисунок 3.9 б) [98, 99]. Результаты анализов образцов после синтеза

показывают, что на поверхности камасита были получены в основном аморфные формы углерода. Оксиды на поверхности имеют форму кристаллов диаметром около 80 нм. При больших длительностях эксперимента толщина слоев аморфного углерода составляет около 3 мкм, рабдиты, присутствующие в камасите не вносят изменений в структуру верхних слоев аморфного углерода. В условиях эксперимента имело место окисление, в результате чего можно наблюдать единичные оксидные нанопроволоки. По полученным РЭМ изображениям был измерен средний диаметр, который составил около 30 нм. Были получены рамановские спектры со структур, полученных на поверхности α -(Fe, Ni) во всех образцах. Установлено, что на поверхности образцов после синтеза присутствуют оксиды железа, в основном гематит и небольшие количества магнетита. В некоторых исследованных участках пики, соответствующие оксидам, имеют слабую интенсивность. Сравнение параметров пиков, соответствующих углероду не выявило значительных различий, обусловленных размером зерна исходной структуры или методикой подготовки поверхности. Спектры позволяют определить тип графитизации углеродного материала. Авторами [45] предложено определять его используя соотношение интенсивностей двух рамановских пиков, соответствующих углероду (I_D , I_G). Для этого нужно вычислить параметр решётки по формуле:

$$L_a = 4.5 \cdot (I_G/I_D)$$

Отношение I_G/I_D в случае синтеза на поверхности α -Fe, (Ni, Co) меньше 1, что означает слабую степень упорядоченности углерода. В таблице 3.1 приведены некоторые параметры углеродных пиков из рамановских спектров образцов α -Fe, (Ni, Co).

Таблица 3.1 – Некоторые параметры углеродных пиков из рамановских спектров

Образец	Интенсивности пиков G и D		Отношение интенсивностей G/D	Положение пика, нм		FWHM, нм	
	D	G		D	G	D	G
C-A	1	0,74	0,74	1349	1582	40,6	47,9
C-A	1	0,73	0,73	1349	1584	46	47,9
C-A	1	0,71	0,71	1352	1582	51,8	47,9
S9	1	0,87	0,87	1350	1604	135	42,2
S9	1	0,89	0,89	1367	1603	181,2	42,2
S9	1	0,95	0,95	1357	1598	93,9	42,2
S9	1	0,94	0,94	1362	1600	101,7	42,2
S2	1	0,76	0,76	1355	1577	47	46
S2	0,94	0,75	0,80	1354	1582	51	40,9
S2	0,95	0,8	0,84	1354	1582	51	46
S11	1,00	0,55	0,55	1350	1594	49,2	44,4

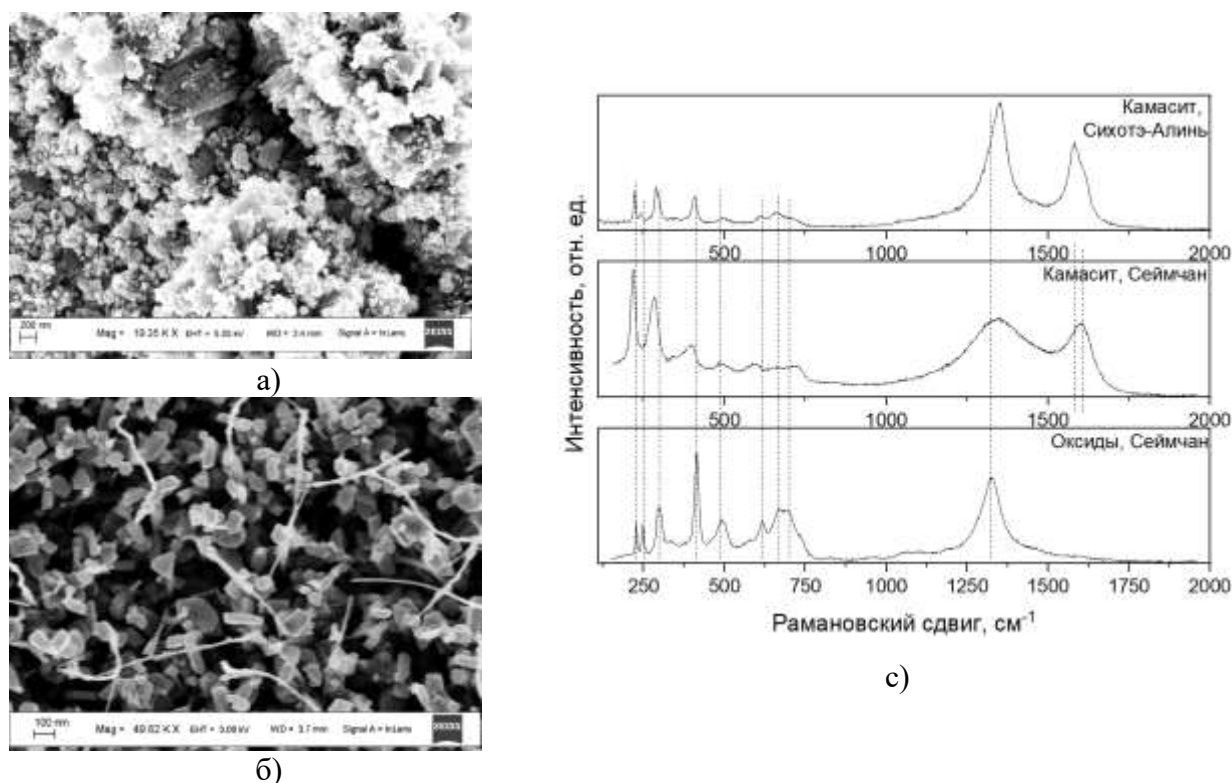


Рисунок 3.9 – Наноматериалы на α -Fe, (Ni, Co) после CVD: а) РЭМ поверхности Сихотэ-Алинь; б) РЭМ поверхности Сеймчан; в) – Рамановские спектры. Спектр оксидов представлен для сравнения

3.3.2 Морфология наноструктур, полученных на поверхности однофазных сплавов искусственных сплавов

Отдельно следует обсудить результаты, полученные на поверхности искусственных сплавов Fe-Ni-Co. Были использованы сплавы, содержащие 20 вес. % Ni и 30 вес. % Ni. Исследования методами EDS, оптической микроскопии и РЭМ показали, что образцы представляют собой однофазные сплавы с большим количеством межзёренных границ. Размеры зёрен составляли от 0,5 до 1 мкм. Химический состав образцов был однородным. В образцах были обнаружены тугоплавкие включения диаметром около 1-2 мкм, данные по которым не вошли в анализ влияния сплавов на синтез. Была проведена серия экспериментов по синтезу наноматериалов на полированных и травленных в течение 30 секунд образцах (FNC20-1, FNC30-1), на полированных и травленных в течение 5 минут образцах (FNC20-2, FNC30-2), на полированных, травленных в течение 5 минут, предварительно окисленных образцах (FNC20-3, FNC30-3). Изображения образцов до синтеза наноматериалов показаны на рисунке 3.10. Травление способствовало получению более развитой поверхности. Окисление образцов перед синтезом позволило получить поверхность с наноксидами, которые, возможно, имели значение при синтезе наноматериалов. В результате анализа образцов FNC20-1, FNC30-1 установлено, что

на поверхности образца с 30 вес. % Ni (FNC30-1) не было образовано углеродного покрытия. Количество углерода было ниже предела обнаружения методами EDS (или статистической ошибки). На образце с 20% содержанием Ni (образцов FNC20-1) был обнаружен углерод, его содержание в приповерхностном слое составляло до 8 вес. %. Стоит отметить, что синтез происходил в присутствии контрольного образца, на котором были обнаружены МУНТ.

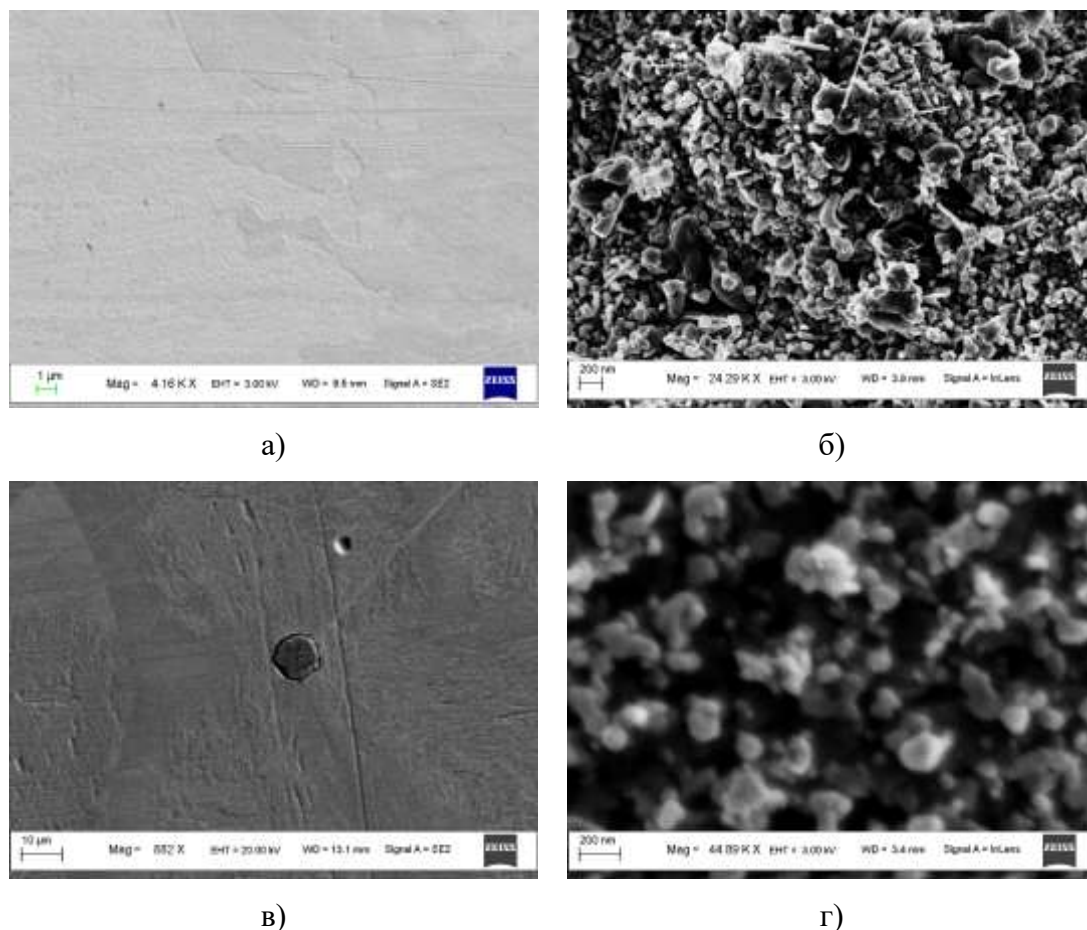


Рисунок 3.10 – РЭМ изображения образцов искусственных сплавов Fe-Ni-Co 20 и 30 вес. % Ni до и после синтеза: а) и б) – FNC20 до и после синтеза; в) и г) – FNC30 до и после синтеза

3.3.3 Морфология наноматериалов, синтезированных на поверхности фосфидов

Были исследованы фосфиды на поверхности образцов S9 и С-А. В этих образцах фосфиды были представлены в виде кристаллов с линейным размером около 2 мкм и в виде массивных выделений. Исследование поверхности фосфидов $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$ после синтеза показало, что они также, как и поверхность металла были подвергнуты окислению. Анализ спектроскопическими методами, такими как EDS и рамановская спектроскопия показали наличие на поверхности магнетита и небольшого количества гематита, на поверхности был обнаружен аморфный углерод. Исследование в РЭМ показало наличие нанолент гематита, синтезированных

перпендикулярно плоскости кристаллов фосфидов со средним диаметром около 15 нм (рисунок 3.11). На поверхности массивных выделений наблюдались лишь редкие нанопроволоки гематита. Средний диаметр нанопроволок, полученных на поверхности фосфидов был на 5 нм больше, чем на поверхности α -Fe (Ni, Co) (рисунок 3.11).

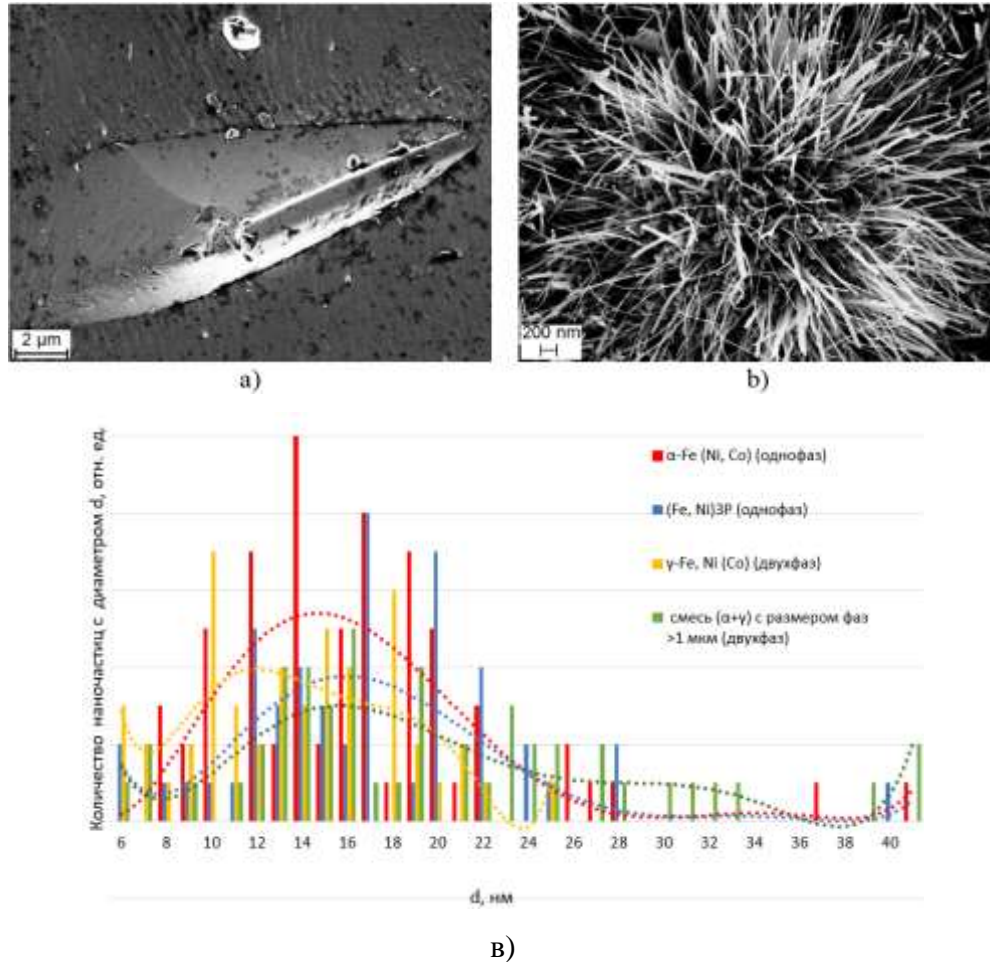


Рисунок 3.11 – Нитевидные оксиды на поверхности фосфидов: а) – РЭМ изображение синтезированных на поверхности кристалла фосфида; б) – РЭМ изображение нанолент, синтезированных на нем; в) – гистограмма со сравнением средних диаметров нитевидных оксидов, синтезированных на поверхностях однофазных и двухфазных метеоритных структур [99]

3.4 Морфология и свойства наноматериалов, синтезированных на поверхности двухфазных метеоритных сплавов

Двухфазные сплавы в метеоритах содержат большие количества фазовых переходов α - γ .

Углеродные нанотрубки представляют собой длинные цилиндрические структуры, состоящие из массива sp-гибридизированных атомов углерода. Здесь приведены данные по

спектрам, полученным на контрольном образце (описан в главе 2). С ними будут сравниваться остальные рамановские спектры углеродных нанотрубок (рисунок 3.12). Они содержат типичную для МУНТ широкую D-моду $\sim 1347 \text{ см}^{-1}$, вызванную нарушениями структуры. Эти нарушения вызваны кривизной нанотрубки, многослойностью укладки в МУНТ либо неоднородностями в углеродном цилиндрическом слое. Слева и справа от D-моды обнаружены боковые моды $S_D \sim 1208 \text{ см}^{-1}$ и $S_G \sim 1489 \text{ см}^{-1}$. Была обнаружена продольная тангенциальная G-мода $\sim 1577 \text{ см}^{-1}$. Эффекты нарушения симметрии, связанные с кривизной УНТ, приводят к различным силовым константам вдоль оси нанотрубки, вызывая расщепление G-моды. Таким образом на спектре появилась D'-мода $\sim 1606 \text{ см}^{-1}$. Примеси в МУНТ вызывают уширение мод. Отношение интенсивности I_D/I_G используется для оценки разупорядоченности МУНТ. Спектры также содержат моды второго порядка $2D \sim 2711 \text{ см}^{-1}$, $D+G \sim 2939 \text{ см}^{-1}$ и $2G \sim 3175 \text{ см}^{-1}$. В G-пике присутствует боковая мода S_G , вызванная нарушениями в структуре образца. D-моды и G-моды имеют большую полуширину, а отношение интенсивностей больше единицы. Это означает, что полученные нанотрубки неупорядочены, что подтверждает растровая электронная микроскопия [97].

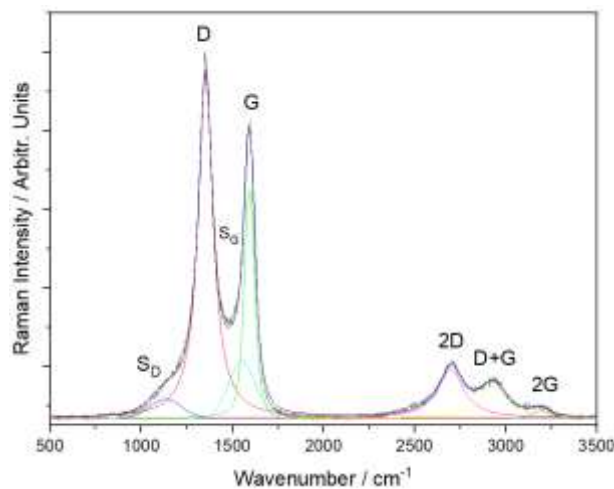


Рисунок 3.12 – Рамановский спектр контрольных МУНТ

3.4.1 Морфология и структура наноматериалов, полученных на поверхности γ -(Fe, Ni) с содержанием Ni 20-45 вес. %

γ' -Fe(Ni,Co) представлена в образцах метеоритов Сеймчан и Чинге S9, S11, Чинге 1, Чинге 3 и в образцах искусственных сплавов FNC20, FNC30 (описания структуры приведены в параграфе 2). Ширина полос, имеющих структуру γ -(Fe, Ni) в метеоритном металле составляет 1-2 мкм, содержание никеля варьировалось от 25 до 45 вес. %. По составу эти образцы можно

поделить на две группы: имеющие 25 вес. % Ni и имеющие 40-45 вес. % Ni. Искусственные образцы представляли собой сплавы с 20 вес. % Ni и 30 вес. % Ni. Травление привело к тому, что в образцах метеоритов менее устойчивая α -(Fe, Ni) фаза частично была удалена с верхних слоёв образцов, поэтому на α - γ границе была получена перпендикулярная плоскости образца поверхность высотой до 5 мкм. Состав фаз в исследованных образцах таков, что в одном случае мы получили градиент в γ фазе от 15 до 45 вес. % Ni, который высоконикелевой областью примыкал к 7,5 вес. % Ni α фазе (S9, S11), а в другом случае на α - γ границе был переход 7,5 – 45 вес. % Ni (Чинге 1, Чинге 3).

Анализ синтезированных материалов методами РЭМ показал, что на границе α - γ в первом случае (7,5 – 45 %) были получены тонкие нанопроволоки диаметром около 30 нм, параллельные друг другу и направленные перпендикулярно металлической поверхности. Аспектное отношение нанопроволок в среднем составляло 45. К областям, содержащим 45 вес. % никеля до синтеза примыкали зоны спинодального распада, которые отдельно не исследовались, так как после нагрева образцов зафиксировать исходную структуру не удавалось. Как утверждают авторы некоторых исследований, при нагревании до 500 °С, сверхструктура октаэдрита исчезает [93]. Авторы [81] показали, что после нагревания до 700 °С в образце метеорита Сеймчан отсутствует облачная зона. В случае перехода 7,5 – 25 % Ni на границе были образованы нанопроволоки со средним диаметром 20 нм. Направление роста также оказалось перпендикулярно поверхности. Эксперименты показывают, что в тех случаях, когда в образце присутствует градиент концентрации никеля, наибольшей длины достигают нанопроволоки, синтезированные на поверхности, содержащей наибольшее содержание Ni.

Анализ рамановских спектров, полученных на поверхности образцов невозможно провести относительно только углерода либо оксидов, образованных на поверхности. Положения некоторых пиков перекрываются, поэтому разложение происходило комплексно. Спектр представлен на рисунке 3а. Отношение интенсивностей первого пика гематита A_{lg} и углеродного G-пика $I_{A_{lg}}/I_G = 0,6-0,7$. Разложение пиков $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ показало, что они состояли из гематитовой моды $2LO \sim 1303 \text{ см}^{-1}$ с $FWHM = 300 \text{ см}^{-1}$, углеродной моды $D \sim 1606 \text{ см}^{-1}$ с $FWHM = 44 \text{ см}^{-1}$. Уширение углеродных D и G пиков означает что на поверхности присутствует аморфный углерод, а не МУНТ. Были идентифицированы гематитовые полосы: $A_{lg} \sim 215 \text{ см}^{-1}$, $\sim 495 \text{ см}^{-1}$ и $E_g \sim 280 \text{ см}^{-1}$, $\sim 395 \text{ см}^{-1}$. Широкая полоса при $\sim 700 \text{ см}^{-1}$ относится к комбинации мод магнетита и маггемита. Как видно из СЭМ-изображения, длина полученных нанопроволок составляет около 1 мкм, что сопоставимо с латеральным разрешением прибора, то есть присутствует дефект в виде конца нанопроволоки. Это может быть причиной значительного уширения полос. Исходя из анализа рамановских спектров и изображений, полученных методами РЭМ, было установлено, что полученные на образце нанопроволоки состоят из гематита. При изучении спектров

наноматериалов на поверхности γ -(Fe, Ni) с содержанием ~ 25 вес. % Ni также были обнаружены полосы гематита. Это полосы $A_{1g} \sim 215 \text{ см}^{-1}$, $\sim 485 \text{ см}^{-1}$ и $E_g \sim 280 \text{ см}^{-1}$, $\sim 400 \text{ см}^{-1}$, $\sim 600 \text{ см}^{-1}$. Полосы маггемита и магнетита слабые. Разложение пиков 2LO+D и G показало наличие 2LO вблизи 1324 см^{-1} , FWHM = 310 см^{-1} , D вблизи 1350 см^{-1} , FWHM = 146 см^{-1} . Область G состояла из $S_G \sim 1520 \text{ см}^{-1}$, FWHM = 143 см^{-1} , $G \sim 1589 \text{ см}^{-1}$, FWHM = 72 см^{-1} , и $D' \sim 1609 \text{ см}^{-1}$, FWHM = 62 см^{-1} . Присутствие этих соответствующих углероду пиков, вероятно, было обусловлено вкладом ближайших областей. В образцах метеоритов ширина зоны γ -(Fe, Ni) сопоставима с латеральным разрешением рамановского спектрографа. Следует отметить, что EDS-анализ поверхности в этой зоне показал наличие не более 16 вес. % углерода. На рисунке 3.13 изображены гематитовые нанопроволоки, полученные на тэните в метеоритах, их сравнение с окисленным образцом и рамановские спектры.

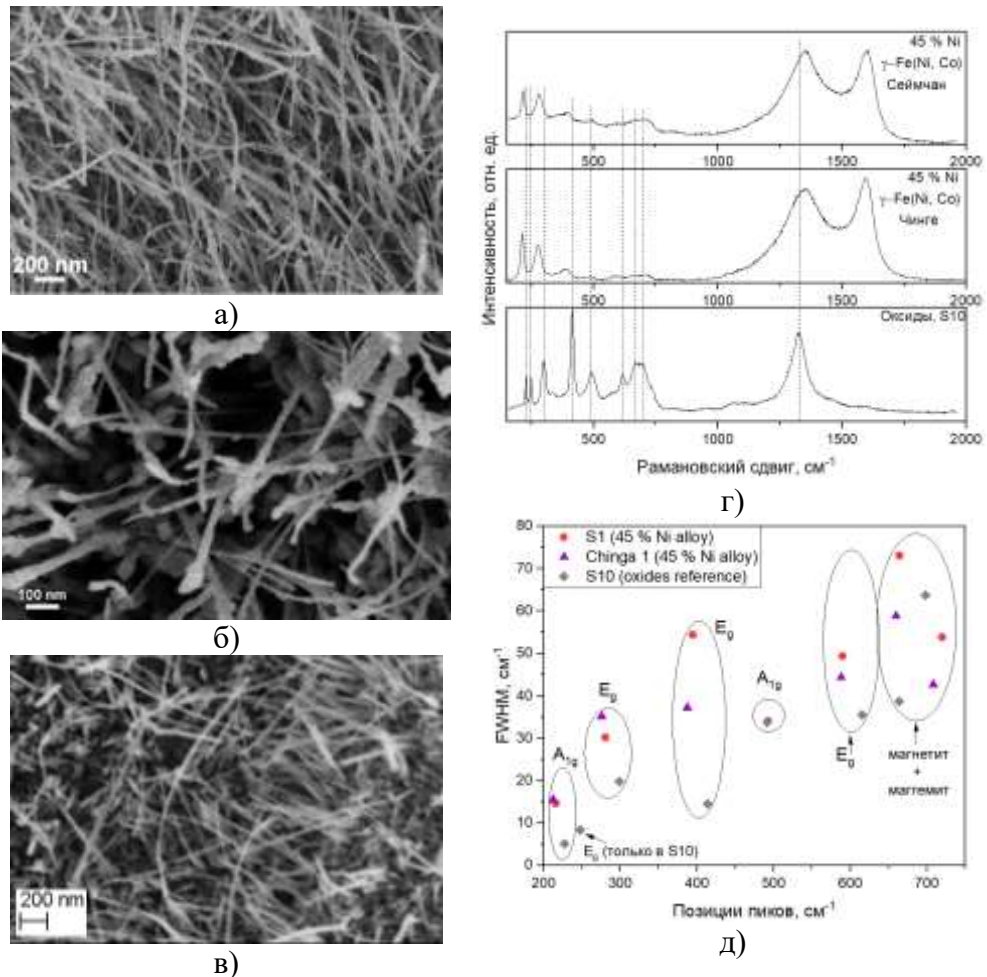


Рисунок 3.13 – РЭМ изображения и рамановские спектры продуктов синтеза на подложках γ -Fe(Ni,Co) и γ' -Fe(Ni,Co) а) – γ' -Fe(Ni,Co) метеорита Сеймчан; б) – γ' -Fe(Ni,Co) метеорита Чинге; в) – предварительно окисленный метеорит Сеймчан S10; г) – рамановские спектры; д) – соотношения между положением и полушириной рамановских пиков, нанопроволок \bullet \blacktriangle и 3D гематита \blacklozenge [32].

Показано, что полосы нанопроволок гематита смещены в сторону более низких частот по сравнению с со спектрами 3D материалов. Они имеют большее уширение, полоса $E_g \sim 245 \text{ см}^{-1}$ не идентифицирована, либо имеет меньшую интенсивность, чем $A_{1g} \sim 230 \text{ см}^{-1}$, в отличии от спектра 3D гематита, в спектре нанопроволок возрастает интенсивность мод A_{1g} и снижается интенсивность мод E_g . Было показано, что спектры тонких гематитовых нанопроволок со средним диаметром 20 нм состоят из трех различных полос при $\sim 215 \text{ см}^{-1}$, $\sim 275 \text{ см}^{-1}$, $\sim 385 \text{ см}^{-1}$ и широких малоинтенсивных полос в диапазоне от 450 см^{-1} до 800 см^{-1} (рисунок 3.13 д). С увеличением среднего диаметра нанопроволоки интенсивность полосы A_{1g} (500 см^{-1}) возрастает. Полученные данные согласуются с исследованиями [17], показавшими, что размерные эффекты оказывают влияние на колебания фононов при размере частиц менее 20 нм.

3.4.2 Морфология и свойства наноматериалов, синтезированных на поверхности плессита в метеорите

Плессит – уникальная структура, присущая метеоритам – смесь $(\alpha+\gamma)$ фаз. Существует несколько разновидностей плессита, который отличается по соотношению и размеру фаз. В образце S9 рассмотрена смесь $(\alpha+\gamma)$ с размером фаз $> 1 \text{ мкм}$, в образцах Чинге 1 и Чинге 3 рассмотрена смесь $(\alpha+\gamma)$ с размером фаз $0,1\text{-}1 \text{ мкм}$, в образце S9 рассмотрена смесь $(\alpha+\gamma)$ с размером фаз $< 1 \text{ мкм}$.

Изучение влияния областей плессита с размером фаз порядка 1 мкм в образце S9 на синтез наноматериалов показало, что на границах α и γ фаз в плессите из высоконикелевой фазы в направлении низконикелевой происходил направленный рост гематитовых нанопроволок. Здесь образец, помимо НП покрыт слоем аморфного углерода (рисунок 3.14). Анализ методами рамановской спектроскопии и рентгенодисперсной спектроскопии показывает довольно большое количество углерода. Соотношение интенсивности первой полосы A_{1g} гематита и G-моды углерода $I_{A1g}/I_G \sim 0.4$. Как и на поверхности тэнита, в полученных на плессите спектрах различимы только два пика гематита, остальные уширены и не поддаются корректной расшифровке. Разложение пиков 2LO+D и G показало, что существует полоса 2LO гематита при 1318 см^{-1} с FWHM = 216 см^{-1} , D-мода углерода при 1350 см^{-1} с FWHM = 138 см^{-1} , боковая мода SD при 1158 см^{-1} с FWHM = 243 см^{-1} , G-мода углерода при 1587 см^{-1} с FWHM = 90 см^{-1} , D'-мода углерода $\sim 1606 \text{ см}^{-1}$ с FWHM = 58 см^{-1} , и некоторая мода углерода при 1500 см^{-1} с FWHM = 182 см^{-1} . G-мода здесь шире, чем в спектрах нанопроволок на поверхности тэнита. Из спектров комбинационного рассеяния было выяснено, что нанопроволоки, полученные на поверхности плессита, не являются МУНТ. На поверхности плессита находятся гематитовые нанопроволоки.

Неупорядоченный рост нанопроволок соответствует неоднородности структуры, которая состояла из островков с различным содержанием Fe и Ni.

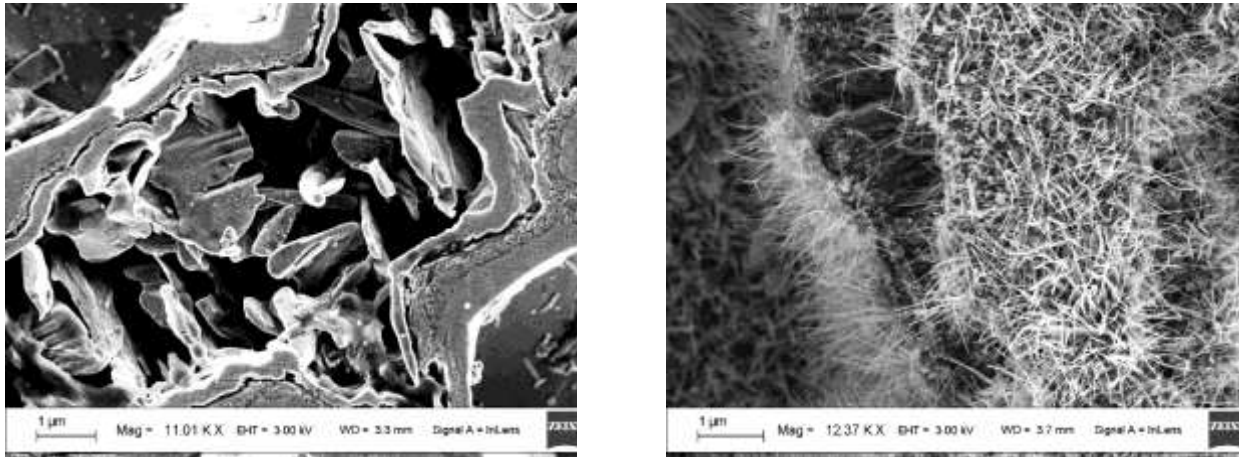


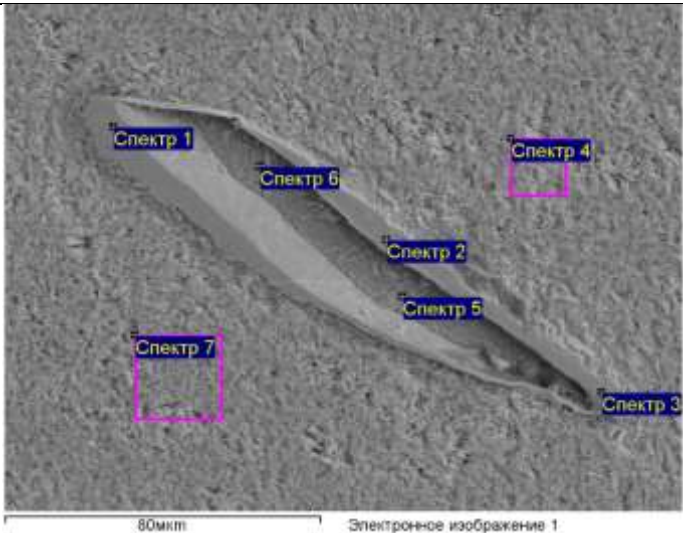
Рисунок 3.14 - Плессит в образце Сеймчан до (а) и после синтеза (б) Размер фаз порядка 1 мкм. Камасит был частично вытравлен. На рисунке (б) можно заметить частички аморфного углерода.

Изучение смеси ($\alpha+\gamma$) с размером фаз 0,1-1 мкм в образцах Чинге1 и Чинге 4 методами РЭМ и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии показало, что в используемых образцах содержание никеля было аномально высоким по сравнению с данными других авторов [95, 101]. Содержание никеля в дуплексном плессите составило около 40 вес. %. Это вероятно связано с тем, что низконикелевые фазы были удалены с приповерхностных слоев вследствие травления. В таблице 3.2 представлены результаты EDS-анализа поверхности метеорита Чинге в области, содержащей включение камасита. Содержание элементов указано в весовых % [102]. Из-за того, что размер фаз в плессите меньше пространственного разрешения детектора был измерен общий состав на участке.

Синтезированные на поверхности образца наноматериалы были изучены методами РЭМ и рамановской спектроскопии. Показано, что здесь были получены УНТ со средним диаметром 25 нм, кроме того, на отдельных участках можно наблюдать оксидные наностержни. со средним диаметром 20 нм (рисунок 3.15). В результате анализа рамановских спектров, полученных на поверхности дуплексного смеси ($\alpha+\gamma$) образцов Чинге 1 и Чинге 4, была выявлена слабая полоса A_{1g} магнетита $\sim 680 \text{ см}^{-1}$. Полосы маггемита не обнаружены. Полосы гематита были слабыми. Спектры имеют более узкие D и G пики по сравнению со спектрами Сеймчана S1. Так как гематитовых пиков в области спектра $100-700 \text{ см}^{-1}$ обнаружено не было, то при разложении мы приняли допущение, что мода 2LO отсутствует и спектры были обработаны без учёта этой моды. Средняя интенсивность D-моды углерода составляет 0,86 от интенсивности всей моды, а FWHM - 142 см^{-1} . Следовательно, предполагаем, что эти два пика являются D- и G-модами углерода и

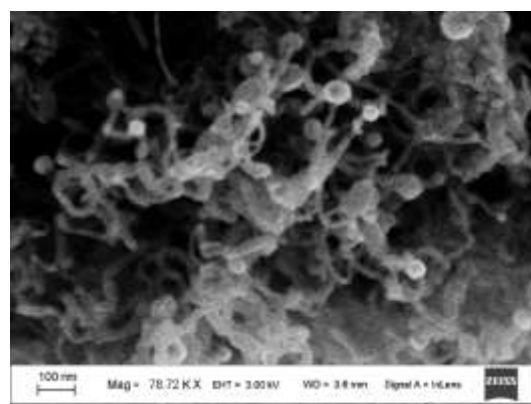
вызваны присутствием МУНТ на поверхности Чинге 1. Анализ EDS показал наличие 23 масс. % углерода. Согласно данным SEM, EDS и Рамановской спектроскопии, предполагаем, что на дуплексном плессите были синтезированы МУНТ и гематитовые нанопроволоки.

Таблица 3.2 – Концентрации элементов в поверхностных слоях образца метеорита Чинге. Результаты указаны в весовых %

Спектр	O, %	Fe, %	Co, %	Ni, %	Области анализа
Спектр 1 тэнит		74.05	0.00	25.95	
Спектр 2 тэнит		72.39	0.62	26.99	
Спектр 3 тэнит		73.99	0.00	26.01	
Спектр 4 плессит	2.28	59.82	0.00	37.90	
Спектр 5 камасит	0.00	91.27	0.88	7.85	
Спектр 6 камасит		92.05	1.29	6.66	
Спектр 7 плессит	2.49	56.96		40.54	



а)



б)

Рисунок 3.15 – РЭМ изображение смеси ($\alpha+\gamma$) с размером фаз 0,1-1 мкм: а) – исходная поверхность; б) – синтезированные МУНТ [95]

На поверхности смеси ($\alpha+\gamma$) с размером фаз $<0,1$ мкм были обнаружены МУНТ со средним диаметром 30 нм и довольно высоким аспектным отношением (выше 50) (рисунок 3.16). В рамановских спектрах присутствуют слабые пики оксидов. Есть горб, который относят к магнетиту и FeO. Вероятно, процесс окисления остановился до того, как начал формироваться слой гематита, так как весь кислород ушёл на реакцию пиролиза этанола и окисление других областей, а здесь превалировало образование карбидов в мелких островках тэнита с последующим ростом МУНТ. В пользу этого же утверждения говорит слабо выраженная полоса D' (по сравнению с другими спектрами), которая обусловлена окислительной средой синтеза УНТ. Доля аморфного углерода на поверхности тоже довольно большая. На рисунке ниже представлен спектр с чёрного плессита на Сеймчане.

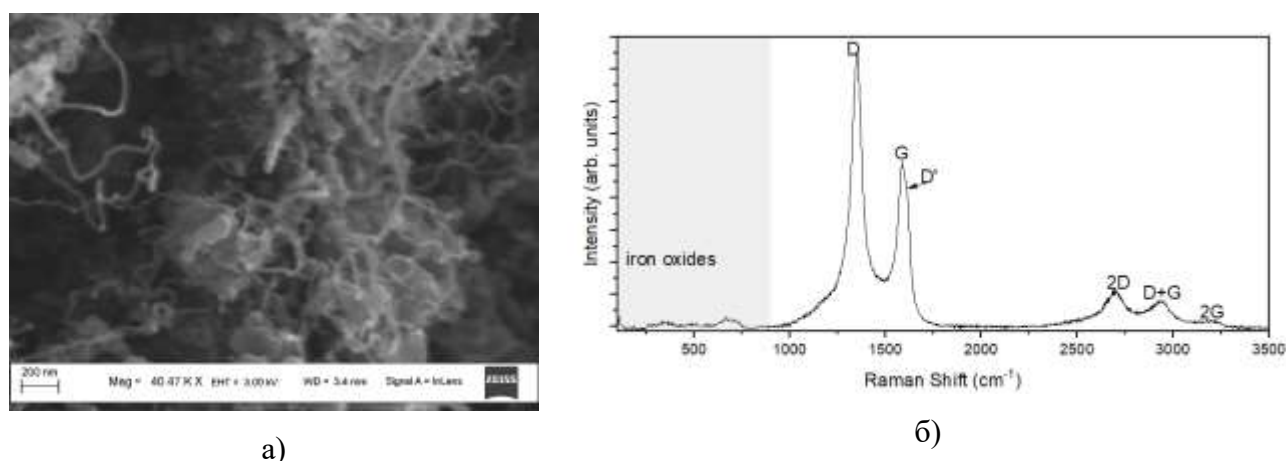


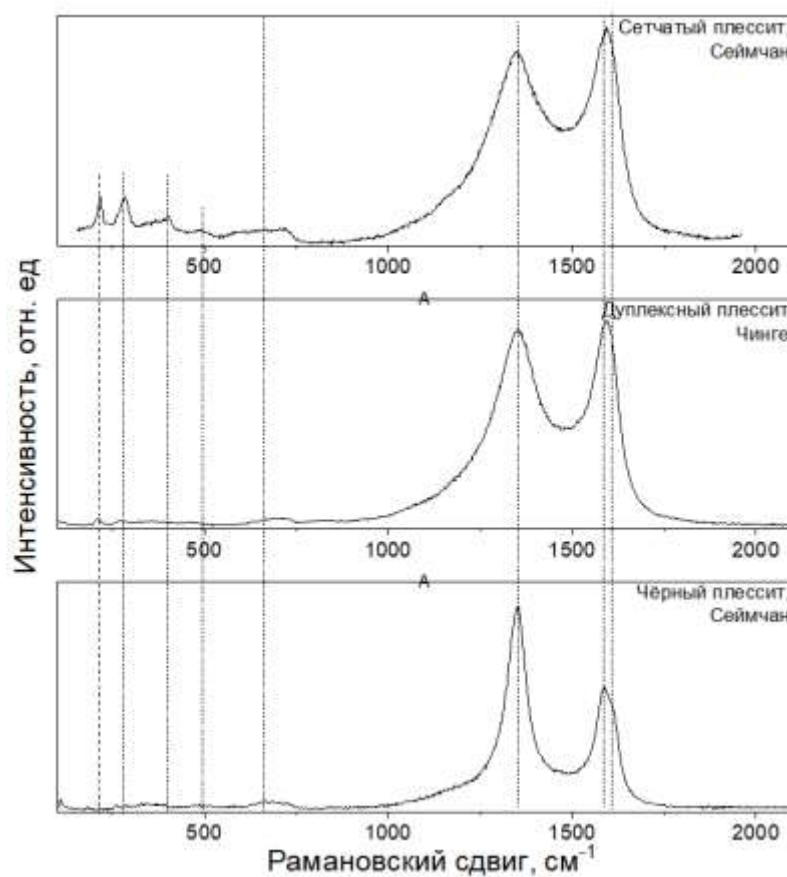
Рисунок 3.16 –МУНТ, полученные на поверхности смеси ($\alpha+\gamma$) с размером фаз $<0,1$: а) – РЭМ изображение; б) – рамановский спектр

В таблице 3.3 приведены параметры некоторых рамановских спектров наноматериалов, полученных на поверхности плессита. На рисунке 3.17 изображены сами рамановские спектры.

Таблица 2.3 – Параметры углеродных пиков рамановских спектров в образцах S9 и Чинге 1: x – положение, I – интенсивность, FWHM – полуширина на половине высоты [95]

Полос a	Область анализа											
	γ' -Fe(Ni,Co)				($\alpha+\gamma$) с размером фаз >1				($\alpha+\gamma$) с размером фаз $0,1-1$			
					мкм				мкм			
	x, cm^{-1}	I	FWHM, cm^{-1}	I_D/I_G	x, cm^{-1}	I	FWHM, cm^{-1}	I_D/I_G	x, cm^{-1}	I	FWHM, cm^{-1}	I_D/I_G
S _D	-	-	-	1,31	115	0.0	243	1,05	121	235	0.11	1,59

					8	4			7			
2LO	130 3	0.1 8	300		131 8	0.2 2	216		-	-	-	
D	135 1	0.6 7	147		135 0	0.5 0	138		135 2	0.8 6	142	
S _G	152 0	0.2 4	178		150 0	0.2 7	182		150 5	0.2 3	118	
G	159 8	0.5 1	86		158 7	0.4 8	90		157 8	0.5 4	60	
D'	160 6	0.1 4	44		160 6	0.2 7	58		160 7	0.5 3	45	

Рисунок 3.17 – Рамановские спектры исследованных ($\alpha+\gamma$) структур

3.5 Краткие выводы

На основании Главы 3 сделаны следующие выводы:

1. Изменение соотношения в химическом составе подложек не влияет на морфологию синтезируемых наноматериалов.
2. Текстура поверхности оказывает влияние на синтез. При использовании гладких подложек без выраженного рельефа не получают углеродные наноструктуры.
3. В процессе синтеза УНТ методом каталитического пиролиза этанола происходит окисление γ' структуры в метеорите. На ней образуются гематитовые нанопроволоки. Слой аморфного углерода маскирует 3D- оксиды, позволяя измерить рамановский спектр нанообъектов.
4. В рамановском спектре гематитовых нанопроволок в отличии от 3D гематита полосы колебательных мод смещены влево. Понижается интенсивность полос, соответствующих E_g относительно полос, соответствующих A_{1g} модам.
5. На поверхности смеси ($\alpha+\gamma$) с размером фаз менее 1 мкм и выраженным рельефом получены МУНТ.

Глава 4 Синтез углеродных нанотрубок и гематитовых нанопроволок с использованием различных перкурсоров

В предыдущей главе рассматривалась морфология наночастиц, синтезированных из этанола. В этой главе используется другой одноатомный спирт – метанол. Такой прекурсор был выбран из соображений, что это распространённые углеродосодержащие молекулы в межзвёздном пространстве. И хотя концентрации этих молекул в космосе не сравнимы с концентрациями, которые возможны в химических экспериментах, проведённые исследования можно считать моделированием многолетнего взаимодействия молекул и метеоритной подложки. Экспериментально показана возможность синтеза углеродных нанотрубок в условиях межзвёздного пространства.

4.1 Особенности углеродных наночастиц, полученных методом каталитического пиролиза метанола

В 2011 г. исследователи [103] предположили, что оптимальная температура для синтеза УНТ методом CVD 723-773 К, однако [12] показали, что в случае никелевого катализатора оптимальной температурой является 773-1073 К. Согласно авторам [104], создание таких температур в космосе возможно посредством радиоактивного или импактного (от столкновений) нагревания. В исследовании были определены условия, в которых возможен синтез углеродного нановолокна с использованием метанола в качестве источника углерода.

Высвобождение углерода из метанола в присутствии железа и никеля, согласно авторам [105] может осуществляться по следующим реакциям:



Была проведена серия экспериментов по синтезу МУНТ из метанола на установке CVDompa. Для установления температуры, при которой в предлагаемых условиях в принципе возможен синтез, использовали пластинки с никелевым катализатором, чтобы исключить фактор влияния подложки. Известно, что при температуре ниже 450°C и температуре выше 800°C из метанола не получается УНТ или углеродного нановолокна. Серия экспериментов с использованием катализатора включала следующие температуры: 450, 480, 500, 550, 600°C. Согласно экспериментам, оптимальной оказалась температура 480°C, однако при синтезе на образце метеорита Сеймчан такой температуры оказалось недостаточно. Серия экспериментов с использованием метеоритов включала температуры 480, 530, 550, 600°C. Однако получить УНТ так и не удалось. Установлено, что при синтезе МУНТ из этанола на поверхности метеоритов в

установке CVDomna имеет место окисление образца. Таким образом, температура должна быть достаточной для образования оксидных наностержней. Было проведено предварительное окисление образцов при температуре 600°C, на поверхности после него наблюдались гематитовые наностержни, как описывалось ранее в главе 3. В образцах наностержни наблюдались на поверхности камасита, на границах между камаситом и тэнитом, на поверхности плессита (и на границах фаз в нём) почти не было получено наностержней. На поверхности тэнита и высоконикелевых зон плессита были обнаружены следы термического травления (рисунок 4.1).

После термического окисления, вызвавшего в том числе термическое травление образца, был проведён синтез наноматериалов путём каталитического пиролиза метанола. В результате на поверхности камасита, который уже был покрыт гематитовыми наностержнями, были обнаружены частицы аморфного углерода и редкие оставшиеся наностержни гематита. На тэните также был обнаружен аморфный углерод. На поверхности чёрного плессита были получены МУНТ со средним диаметром около 50 нм (рисунок 4.2) [106]. Шаровидные частицы, видимые на концах трубок, могут являться частицами металла, который послужил зародышем для роста УНТ. В отличие от МУНТ, полученных посредством пиролиза этанола, эти МУНТ обладают вдвое большим диаметром и большим аспектным отношением. Такие МУНТ оказались более требовательными к подложке и обнаружить их удалось лишь в самых мелкодисперсных зонах плессита.

Рамановские спектры, полученные на этом образце, содержали полосы D и G, характерные для всех углеродных материалов. Интенсивность D-полосы оказалась выше, чем G-полосы, что означает неупорядоченность структуры полученных углеродных материалов. На спектрах с поверхности камасита содержались полосы, относящиеся к гематиту, что и наблюдалось в СЭМ. Спектр, полученный на поверхности тэнита имеет слабо выраженный пик магнетита, что означает начальный процесс окисления верхних слоёв образца. Выраженные полосы второго порядка G' и D+G наблюдаются в спектре с поверхности плессита. Согласно авторам [44; 39] это свидетельствует о присутствии в образце МУНТ. Уширение G и D полос свидетельствует о многослойности УНТ. Уширение полосы G, и его разделение на пики $G \sim 1580 \text{ см}^{-1}$ и $D' \sim 1610 \text{ см}^{-1}$ указывает на окислительную среду в камере во время синтеза.

В результате глубокого травления образцов в течение 5 минут с поверхности образцов были удалены тонкие слои менее устойчивого к нитату камасита. Это привело к проявлению развитой поверхности плессита, состоящей в верхних слоях из тонких (50-200 нм) тэнитных игл и камаситово-тэнитовой смесью в нижних слоях. Однако, такой дисперсности структуры оказалось недостаточно для формирования для формирования МУНТ. Аморфный углерод покрывает поверхность металла раньше, не оставляя свободного металла для формирования УНТ. По итогам предыдущих экспериментов (глава 3) было высказано предположение, что гематитовые

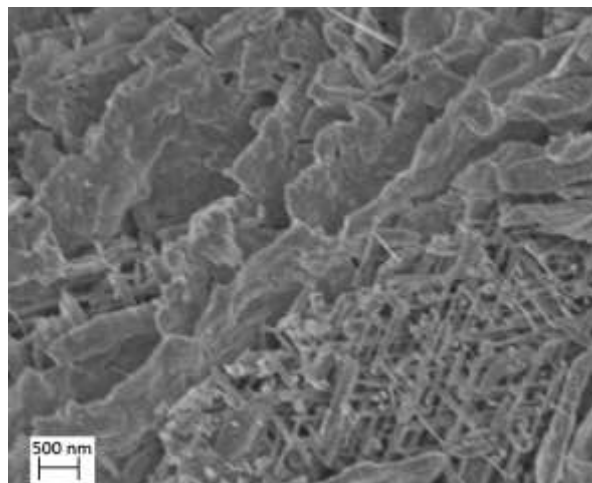
нанопроволоки необходимы для формирования МНУТ. Никель и железо, содержащиеся в оксидах, имели ту же степень окисления, что и в карбидах, предшествующих образованию МУНТ. Однако, изучение образцов после окисления и после синтеза не подтвердили это предположение. На поверхностях, не содержащих после окисления наностержней были получены МУНТ и наоборот. Во время термического окисления в образцах не могло произойти значительных структурных изменений, так как процесс продолжался около 30 минут, из которых только 5 минут образец находился при максимальной температуре (600°C), а остальное время происходили нагрев и охлаждение. Процессы диффузии и бездиффузных переходов имеют скорости, не позволяющие за это время произойти изменениям [46]. Однако, поверхностные изменения на образце произошли. Во-первых, помимо наностержней, на поверхности образца была образована оксидная плёнка. Во время остывания образца из-за внутренних дефектов, вызванных разностью удельных объёмов в слоях оксидов, плёнка потрескалась, обнажив поверхность металла. На этой поверхности методами РЭМ были обнаружены следы термического травления. Это создало более разнообразную структуру плескита: увеличилась и эффективная площадь поверхности. Таким образом, на поверхности образца создавались условия для образования МУНТ.

Как показало это исследование, содержание никеля в подложке практически не влияет на синтез МУНТ. Значение имеет именно дисперсность и большая эффективная площадь. Таким образом, металлическая поверхность с разнообразным рельефом, какая может образоваться после разрыва образца представляется подходящей для образования углеродного нановолокна, при условии, что она многофазная.

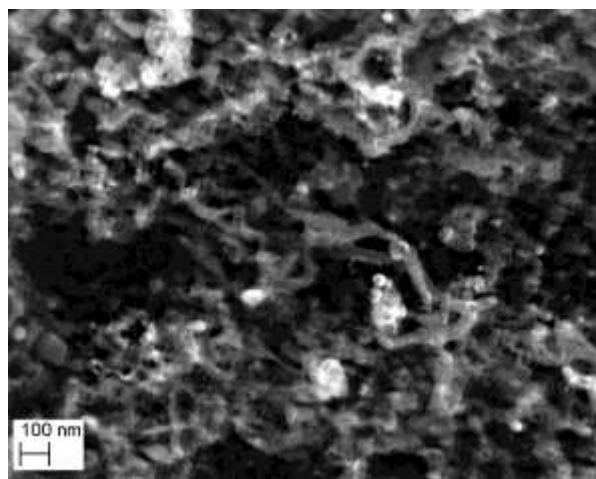
Рамановские спектры, полученные на этом образце, содержали полосы D и G, характерные для всех углеродных материалов (рисунок 4.2 а). Интенсивность D-полосы оказалась выше, чем G-полосы, что означает неупорядоченность структуры полученных углеродных материалов. Выраженные полосы второго порядка G' и D+G наблюдаются в спектре с поверхности ($\alpha+\gamma$). Согласно авторам [33, 34] это свидетельствует о присутствии в образце МУНТ (рисунок 4.1 а). Уширение G и D полос свидетельствует о многослойности УНТ.

Thermally oxidized

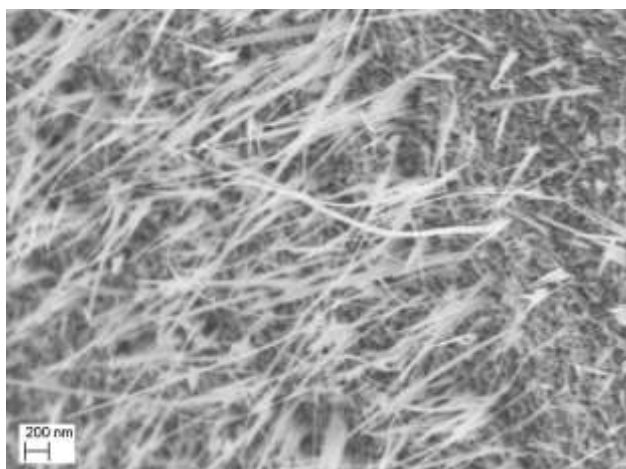
After CVD



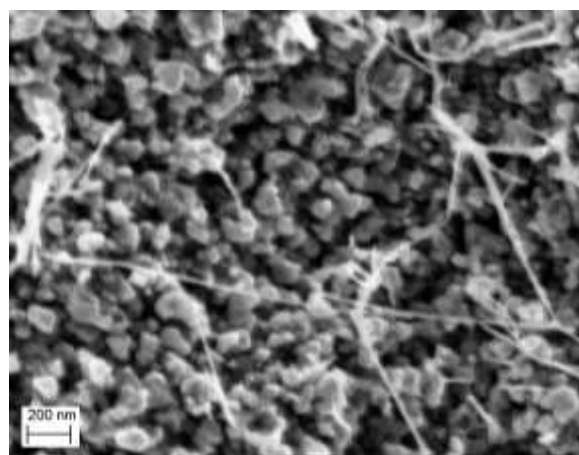
a)



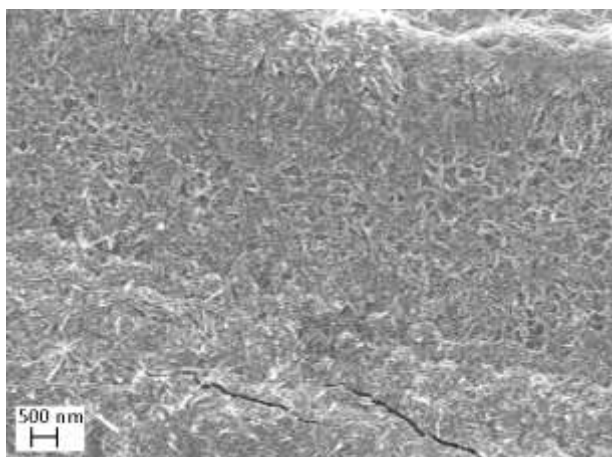
b)



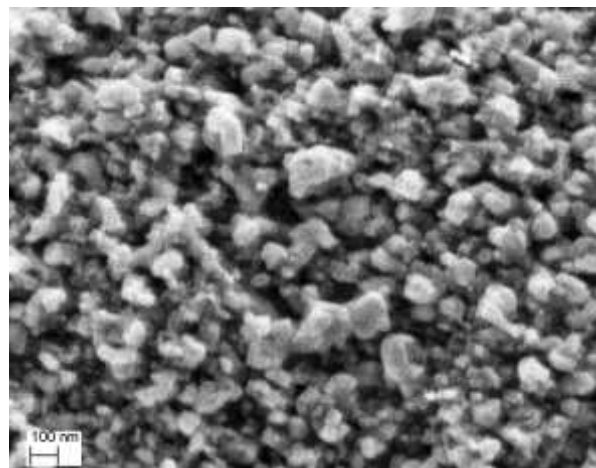
c)



d)



e)



f)

Рисунок 4.1 – РЭМ изображения поверхности метеорита Сеймчан после синтеза из метанола: а) – $(\alpha+\gamma) < 0,1$ мкм после окисления; б) – она же после CVD; в) – α -Fe(Ni,Co) после окисления; д) - она же после CVD; е) – γ -Fe(Ni,Co) после окисления; ф) – она же после CVD

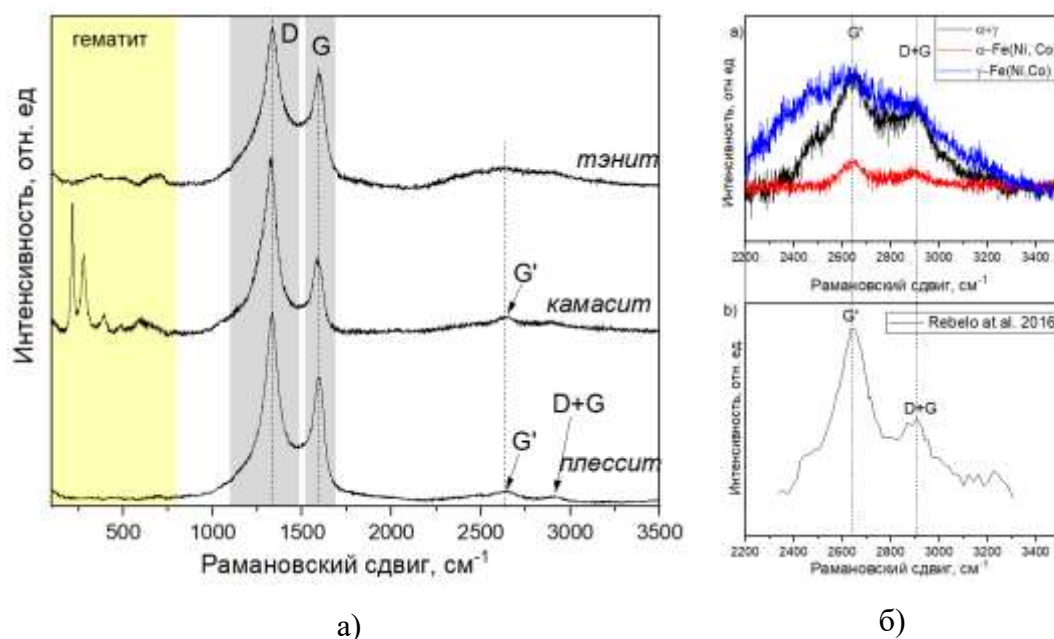
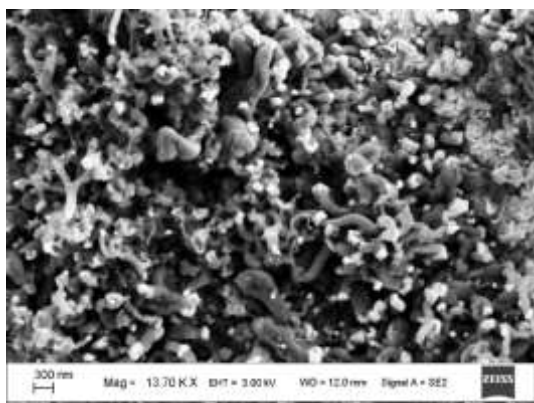


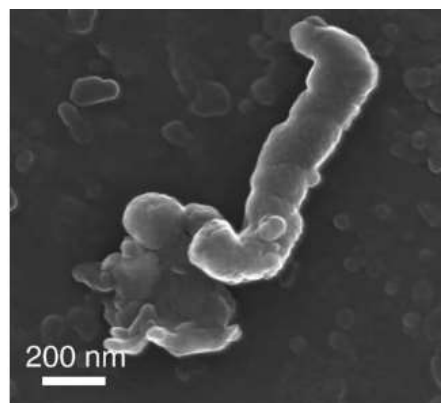
Рисунок 4.2 – Рамановские спектры: а) полученные с поверхности материалов, синтезированных методом каталитического пиролиза метанола; б) – сравнение пиков второго порядка с литературными данными [34]

4.2 Возможные способы образования углеродных нанотрубок в межзвёздном пространстве и сравнение полученных в экспериментах структур с известными углеродными структурами в метеоритах

На настоящий момент углеродные нанотрубки и фуллерены были найдены в метеоритах с большим количеством чистого углерода и его соединений. Например, в урейлитах фуллерены были найдены вблизи агрегатов углистого материала, состоящего из графита и микроалмазов [4]. Многослойные углеродные нанотрубки диаметром 5-40 нм были найдены в углистом хондрите Allende в составе хондр вблизи другого углистого материала [3]. Считается, что хондры были образованы в ранней солнечной системе, что указывает на то, что МУНТ могли образоваться из газовой фазы [35]. Авторы сообщают, что слои МУНТ содержали дефекты, также, как и приведённых в настоящей работе исследованиях. О нахождении в метеорите метеорите Tagish Lake червеподобных углеродных частиц диаметром около 200 нм сообщают [85]. Эти частицы имели диаметр и структуру подобную тем, что были получены в настоящей работе в экспериментах по синтезу из этанола на подложках α -Fe (Ni, Co) 12 класса шероховатости (рисунок 4.3).



а)



б)

Рисунок 4.3 – РЭМ изображения червеподобных частиц: а) – получено на метеорите в настоящей работе; б) – найдено в метеорите Tagish Lake [85]

Для образования УНТ необходимы следующие условия: мелкозернистая железоникелевая подложка с протяженной поверхностью и глубоким рельефом, наличие паров метанола и температура около 823 К. Эти условия могут быть выполнены при соударении двух родительских тел метеоритов в присутствии паров метанола [37]. Если ударный нагрев не выше 873 К [38], то при наличии мелкозернистого металла возможно образование УНТ. Межзвездные облака также могут создавать необходимые условия, так как присутствуют пары метанола и конденсируются частицы металлов [39]. Если металлическая частица охлаждается до 873-773 К и сталкивается с парами метанола, то при этой температуре будет выделяться углерод. После этого возможно образование УНТ на поверхности металлической частицы.

4.3 Краткие выводы

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Образование УНТ с использованием существующих в космосе железоникелевых тел, молекул метанола возможно при соблюдении условий температуры и структуры подложки.
2. Экспериментально полученные на железных метеоритах наноструктуры подобны тем, что найдены в хондритах другими исследователями.

Глава 5 Механизм формирования наноструктурных материалов на поверхности железных метеоритов

5.1 Влияние окисления поверхности на синтез углеродных нанотрубок

Показано, что способность подложки послужить основой для образования углеродной нанотрубки в том числе зависит от её смачиваемости. Оказалось, что в случае $(\alpha+\gamma) < 1$ мкм поверхность была слабо гидрофильной, а в случае α -Fe(Ni, Co) слабо гидрофобной. Таким образом, отличались адсорбционные свойства двух подложек, что приводило к лучшему улавливанию двухфазной подложкой молекул СО для дальнейшего их разложения. Окисление усиливает смачиваемость поверхности. Были проведены эксперименты по синтезу УНТ на предварительно окисленных подложках. Был использован образец, на котором при обычном способе подготовки поверхности не было синтезировано УНТ, количество аморфного углерода было небольшим – искусственный γ -Fe(Ni, Co) (образец FNC20). При окислении, как было описано ранее, на его поверхности была образована пленка, содержащая гематитовые нанопроволоки, которая частично была отшелушена от поверхности (рисунок 5.1 а). Исследование образца в РЭМ показало, что на границах гематитовой плёнки были образованы пучки МУНТ диаметром 15-25 нм (рисунок 5.1 б), в то время как на образце без предварительного окисления толщина слоя углерода оказалась меньше той, что необходима для обнаружения методами EDS. Таким образом показано, что окисление поверхности приводит к образованию текстуры подложки, на которой возможен синтез УНТ методами парового осаждения [41].

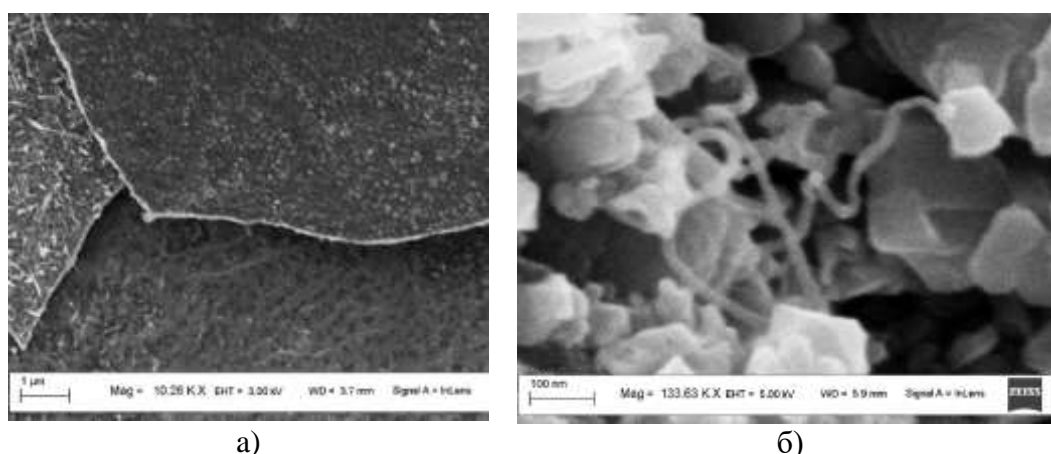


Рисунок 5.1 – РЭМ изображения поверхности образца искусственного сплава γ -Fe(Ni, Co):

- а) – после окисления: место отшелушивания плёнки гематита с нанопроволоками на ней; б) – МУНТ в месте раздела фаз гематит/воздух [107, 108]

5.2 Механизм образования углеродных нанотрубок и гематитовых нанопроволок на метеоритном металле. Управление направленного синтеза в соотношении долей УНТ и гематитовых нанопроволок

Показано, что синтез УНТ не зависит от химического состава железоникелевой подложки, но структурный состав влияет на направление роста УНТ, диаметр и аспектное отношение. Наличие в подложке нанодисперсной структуры ведёт к формированию УНТ, по корневому механизму следующим образом: подложка обладает каталитической активностью для выделения С из СО. Углерод растворяется в металлической частице катализатора, после того как раствор становится пересыщенным для данных условий, на частице начинает образовываться осадок (рисунок 5.2). Если частица оказалась размером сравнима с возможным диаметром УНТ, происходил её рост. Движущей силой при этом был градиент концентрации никеля и железа в частице. Наличие этого градиента обнаружили авторы статьи [73]. Если частица была слишком большой, осадок образовывался в виде аморфного углерода.

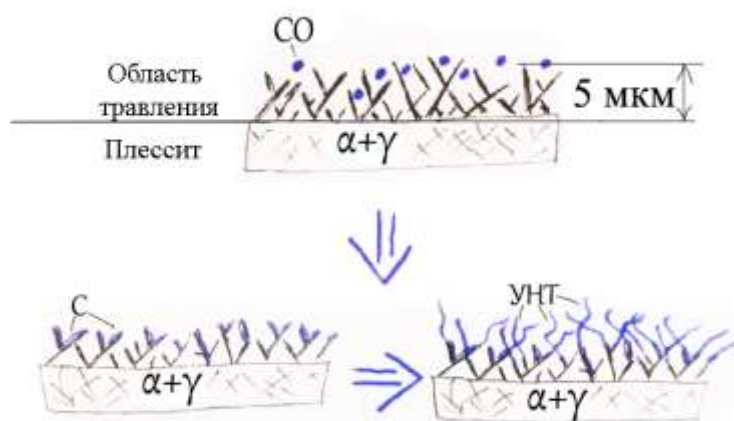


Рисунок 5.2 – Механизм образования УНТ на поверхности плессита в метеоритах Чинге и Сеймчан

Известно, что окисления переходных металлов, например, железа, формирование оксидной плёнки происходит в несколько этапов [53], это приводит к следующему строению: металл – FeO – Fe₃O₄ – Fe₂O₃. При остывании окисленных образцов Сеймчана, Чинге, сплава γ -Fe(Ni, Co) от 400°C до 25°C всегда происходило растрескивание оксидной плёнки, причём самый нижний слой оксидов (FeO, Fe₃O₄) (рисунок 5.3 б) оставался на поверхности образца, что является следствием различного удельного объёма оксидов. В отслоенной от поверхности плёнки были обнаружены Fe₂O₃, причём на поверхности её содержались нанопроволоки (рисунок 5.3 а). Таким образом, механизм формирования гематитовой нанопроволоки состоит в следующем. Под действием

высоких температур в воздухе с парами воды происходило селективное окисление железа в сплаве. Сначала образовались FeO , Fe_3O_4 , затем Fe_2O_3 . Разность удельных объёмов в оксидах приводит к накоплению механических напряжений, которые приводят к деформации верхнего слоя Fe_2O_3 . На оксидах на границе фаз камасита $\alpha\text{-Fe}$, (Ni, Co) и тетраэзнита $\gamma'\text{-Fe}$, (Ni, Co) в самом метеорите механические напряжения привели к срастанию нанопроволок и образованию нанопластин. (рисунок 5.3 в).

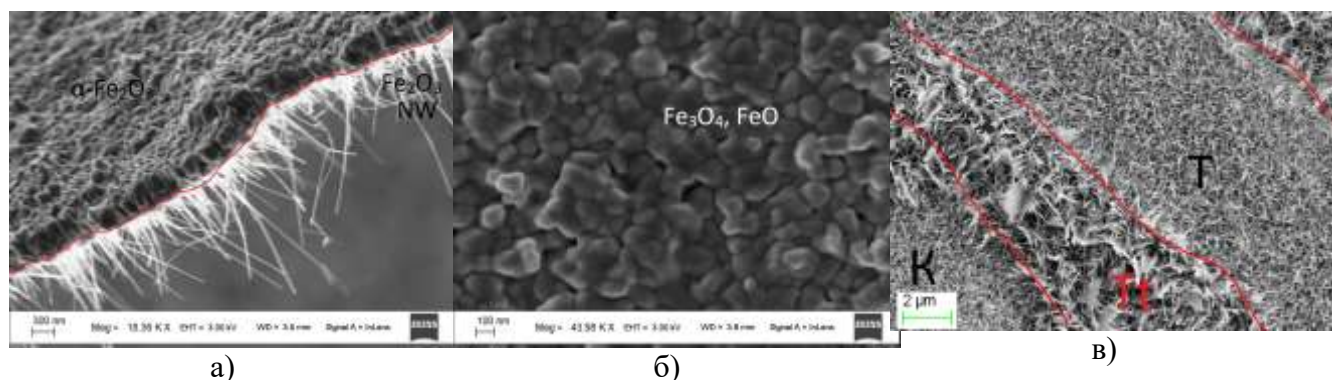


Рисунок 5.3 – Оксиды на поверхности метеоритов: а) – отшелушившаяся гематитовая плёнка на метеорите Чинге; б) – оксиды под гематитовой плёнкой; в) – гематитовые пластины на границе раздела фаз в Сеймчане

5.3 Краткие выводы

На основании результатов главы 5 сделаны следующие выводы:

1. Окисление создает на поверхности железоникелевых сплавов рельеф, на котором синтезированы МУНТ.
2. МУНТ формируется на дисперсной подложке метеорита по корневому механизму.
3. Гематитовые нанопроволоки образуются посредством окисления вследствие механических напряжений в оксидной плёнке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных результатов в рамках выполненной научной работы были сделаны следующие выводы:

1. Экспериментально показано, что УНТ формируются на поверхности метеоритов в процессах парофазного осаждения. В качестве прекурсоров могут выступать спирты, из которых методом каталитического пиролиза выделялся угарный газ. Определены оптимальные параметры подложки для синтеза.

2. Химический состав подложки не оказывает влияния на морфологию синтезируемых наноматериалов. Ключевую роль имеет текстура подложки. На возможность синтеза углеродных форм на поверхности железоникелевых сплавов оказывают влияние смачиваемость и адсорбционные свойства подложки. Чем выше адсорбция, тем толще слой углерода можно получить на поверхности. Адсорбционные свойства повышаются при окислении, при уменьшении размеров фаз в многофазных сплавах, при глубоком травлении образуется поверхность с большой удельной площадью, что ведёт к повышению адсорбционных свойств.

3. МУНТ были получены на поверхности двухфазных подложек, состоящих из смеси ($\alpha+\gamma$) с размером фаз <1 мкм. МУНТ, полученные на подложке из смеси ($\alpha+\gamma$) с размером фаз $<0,1$ мкм имели наибольшее аспектное отношение. Определено, что полученные многослойные УНТ имеют низкую степень графитизации, близкую к аморфному углероду. По этому параметру более графитизированными оказались УНТ, синтезированные на поверхности, размер матрицы которой составлял $0,1-1$ мкм.

4. Получен рамановский спектр гематитовых нанопроволок со средним диаметром 20 нм. Он состоит из трех различных полос при $\sim 215\text{см}^{-1}$, $\sim 275\text{см}^{-1}$, $\sim 385\text{см}^{-1}$ и широких малоинтенсивных полос в диапазоне от 450см^{-1} до 800см^{-1} . В спектрах нанопроволок происходит перераспределение интенсивностей A_{1g} и E_g мод. С увеличением среднего диаметра нанопроволоки интенсивность моды A_{1g} (500см^{-1}) возрастает.

5. Проведены эксперименты по синтезу УНТ из метанола на поверхности метеоритного металла. Определено, что образование УНТ более вероятно на предварительно окисленной подложке. Для образования УНТ в космическом пространстве необходимо сочетание факторов: железоникелевое тело, наличие метанола, нагрев (например, в результате ударного воздействия), наличие кислорода (высвобождение в результате ударного воздействия).

Перспективы дальнейшей разработки темы

На основе результатов, полученных в ходе выполнения работы, планируется провести результаты по синтезу наноматериалов в условиях, приближенных к условиям космического пространства. Определить влияние космического выветривания на приближение свойств метеоритного металла к определённым в работе оптимальным условиям синтеза наноматериалов.

Список условных обозначений и сокращений

УНТ – углеродные нанотрубки

МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки

НП – нанопроволоки

РЭМ – растровая электронная микроскопия

EDS – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ОЦК, α – объемноцентрированная кубическая решетка

ГЦК, γ – гранецентрированная кубическая решетка

γ' – тетрагональная решетка

FWHM – полуширина на половине высоты, параметр пиков в спектроскопии

CVD – химическое паровое осаждение

Список использованных источников

1. Becker L. Fullerenes, fulleranes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Allende meteorite/ L. Becker, T. T. Bunch //Meteoritics & planetary science. – 1997. – V. 32. – №. 4. – P. 479-487.
2. Smith P. P. K. Graphitic carbon in the Allende meteorite: a microstructural study / P. P. K. Smith, P. R. Buseck //Science. – 1981. – V. 212. – №. 4492. – P. 322-324.
3. Multiwall and bamboo-like carbon nanotubes from the Allende chondrite: A probable source of asymmetry / H. I. Cruz-Rosas, F. Riquelme, P. Santiago [et al.] // PLoS ONE. – 2019. – Vol. 14 (7). – e0218750.
4. Detection of Cosmic Fullerenes in the Almahata Sitta Meteorite: Are They an Interstellar Heritage? / H. Sabbah, M. Carlos, P. Jenniskens [et al.] // The Astrophysical Journal. – 2022. – V. 931 (2). – P. 931:91.
5. Fries M. Graphite whiskers in CV3 meteorites / M. Fries, A. Steele //Science. – 2008. – V. 320. – №. 5872. – P. 91-93.
6. Iron whiskers on asteroid Itokawa indicate sulfide destruction by space weathering / T. Matsumoto, D. Harries, F. Langenhorst [et al.] //Nature communications. – 2020. – V. 11. – №. 1. – P. 1-8.
7. Bradley J. P. Magnetite whiskers and platelets in the ALH84001 Martian meteorite: Evidence of vapor phase growth / J. P. Bradley, R. P. Harvey, H. Y. McSween //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1996. – V. 60. – №. 24. – P. 5149-5155.
8. Noble-gas enrichment in vapour-growth diamonds and the origin of diamonds in ureilites / K. Fukunaga, J. Matsuda, K. Nagao [et al.] //Nature. – 1987. – V. 328. – №. 6126. – P. 141-143.
9. Impact shock origin of diamonds in ureilite meteorites / F. Nestola, C. A. Goodrich, M. Morana [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2020. – Vol. 117 (41). – P. 25310–25318.
10. Breslow R. On the origin of terrestrial homochirality for nucleosides and amino acids / R. Breslow, Z.-L. Cheng // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2009. – Vol. 106 (23). – P. 9144-9146.
11. Pizzarello S. Carbonaceous Chondrite Meteorites: the Chronicle of a Potential Evolutionary Path between Stars and Life / S. Pizzarello, E. Shock, J. Ferris // Origins of Life and Evolution of Biospheres. – 2017. – Vol. 47. – P. 249–260.
12. Bernal J. Experimental Insights into the Formation of Fullerenes and Carbon Nanotubes in Interstellar Space / J. J. Bernal, T. J. Zega, L. M. Ziurys // Meteoritics and Planetary Science. – 2022. – Vol. 57 (S1). - № 6007.

13. Lowe H. Evidence for Shock Induced Diamonds in Ureilite Meteorite Miller Range 090980 / H. Lowe, L. Daly, M. R. Lee, C. J. Floyd // *Meteoritics and Planetary Science*. – 2022. – Vol. 57 (S1). – № 6145.
14. Goldstein J. I. Iron meteorites: Crystallization, thermal history, parent bodies, and origin / J. I. Goldstein, E. R. D. Scott, N. L. Chabot // *Geochemistry*. – 2009. – V. 69. – №. 4. – P. 293-325.
15. Meteorite-catalyzed syntheses of nucleosides and of other prebiotic compounds from formamide under proton irradiation / R. Saladino, E. Carota, G. Botta [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2015. – V. 112. – №. 21. – P. E2746-E2755.
16. Iron-Rich Natural Mineral Gibeon Meteorite Catalyzed N-formylation of Amines using CO₂ as the C1 Source / A Gopakumar, I Akçok, L Lombardo [et al.] // *ChemistrySelect*. – 2018. – V. 3. – №. 37. – P. 10271-10276.
17. Fondell M. et al. Optical quantum confinement in low dimensional hematite // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – №. 10. – P. 3352-3363.
18. Булярский П. В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение / П. В. Булярский // Ульяновск: Стрежень. – 2011. – 484 с.
19. Kumar M. Y. CVD of CNT: A Review on Growth Mechanism and Mass Production / M. Kumar, Y. Ando // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2010. – V.10. – P. 3739-3758.
20. Iglesias-Groth S. Fullerenes in the IC 348 star cluster of the Perseus molecular cloud / S. Iglesias-Groth // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 2019. – V. 489. – №. 2. – P. 1509-1518.
21. Chen T. Synthesizing carbon nanotubes in space / T. Chen, A. Li // *Astronomy & Astrophysics*. – 2019. – V. 631. – P. A54.
22. The Formation of Carbonaceous Material in the Early Solar Nebula: The Role of Metal Dusting / F. T. Ferguson, N. M. Johnson, N. Abreu [et al.] // *The Astrophysical Journal*. – 2021. – V. 908. – №. 1. – P. 48.
23. Gaballah I C. Oxidation kinetics of fayalite and growth of hematite whiskers / I. Gaballah, S. E. Raghy, C. Gleitzer [et al.] // *Journal of materials science*. – 1978. – V. 13. – №. 9. – P. 1971-1976.
24. Axon H. J. Destruction of the Widmanstätten structure in iron meteorites by laboratory heat treatment / H. J. Axon // *Nature*. – 1963. – V. 197. – №. 4874. – P. 1291-1291.
25. The origin of hematite nanowire growth during the thermal oxidation of iron / L. Yuan, Y. Wang, R. Cai // *Materials Science and Engineering: B*. – 2012. – V. 177. – №. 3. – P. 327-336.
26. Rapid nanosheets and nanowires formation by thermal oxidation of iron in water vapour and their applications as Cr (VI) adsorbent / F. Budiman, N. Bashirom, W. K. Tan // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 380. – P. 172-177.

27. MWCNT and α -Fe₂O₃ embedded rGO-nanosheets based hybrid structure for room temperature chloroform detection using fast response/recovery cantilever based sensors / A. K. Basu, A. N. Sah, M. M. Dubey [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2020. – V. 305. – P. 127457.
28. Synthesis of α -Fe₂O₃ Nanowires/MWCNTS Composite for Photocatalyst / F. I. A. Bakar, S. Ismail, A. Nurulnabilah // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – V. 1082. - № 1. – P. 012048.
29. Wilder, J. W. G. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes / J.W.G. Wilder, L.C. Venema, et. al. // *Nature*. – 1998. – V.391. – P. 59-62.
30. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев // М.: «Машиностроение», 2008. – 172с.
31. Shahrokhadi, H. Base-growth mechanism of double-walled carbon nanotube in chemical vapor deposition / H. Shahrokhadi, M. Saeidi, M. Vaezzadeh // *Journal of Crystal Growth*. – 2013. – V.371. – P. 56-59.
32. Золотухин, И.В. Углеродные нанотрубки / И.В. Золотухин // *Соросовский образовательный журнал*. – 1999. – № 3. – С. 111-115.
33. Рухов, А.В. Процессы и реакционное оборудование производства углеродных наноматериалов / А.В. Рухов // Монография. М.: Издательский Дом «Академия Естествознания», 2013. – 133с.
34. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены / Э.Г. Раков // Учебное пособие. М.: «Логос», 2006. – 376 с.
35. Baker, R.T.K. Catalytic growth of carbon filaments / R.T.K. Baker // *Carbon*. – 1989. – V.27. – P.315-323.
36. Власов А.И. Электронная микроскопия / А.И. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов // Учебное пособие для втузов. М. Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. – 168с.
37. Жарков С. М. Методы современной просвечивающей электронной микроскопии в исследовании материалов / С. М. Жарков // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* – 2009. – Т. – 4. – С. 294-306.
38. Iijima S. Helical mircotubes of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – Vol. – P. 56-58.
39. Antunes E. F. et al. Comparative study of first-and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation // *Carbon*. – 2006. – V. 44. – №. 11. – P. 2202-2211.
40. Dresselhaus M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes // *Physics reports*. – 2005. – V. 409. – №. 2. – P. 47-99.

41. Zdrojek M. et al. Studies of multiwall carbon nanotubes using Raman spectroscopy and atomic force microscopy //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 2004. – V. 99. – P. 265-268.
42. Bokobza L., Zhang J. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites //Express Polymer Letters. – 2012. – V. 6. – №. 7.
43. Heise H. M. et al. Characterisation of carbonaceous materials using Raman spectroscopy: a comparison of carbon nanotube filters, single-and multi-walled nanotubes, graphitised porous carbon and graphite //Journal of Raman Spectroscopy. – 2009. – V. 40. – №. 3. – P. 344-353.
44. Rebelo S. L. H. et al. Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes: unraveling disorder in graphitic materials //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – V. 18. – №. 18. – P. 12784-12796.
45. Murae T., Kagi H., Masuda A. Structure and chemistry of carbon in meteorites //Primitive Solar Nebula and Origin of Planets (Ed. by Oya, H.). Tokyo: Terra Scientific Publishing Company. – 1993.
46. Arnold S. M., Koonce S. E. Filamentary growths on metals at elevated temperatures //Journal of Applied Physics. – 1956. – V. 27. – №. 8. – P. 964-964.
47. Jubb A. M., Allen H. C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2010. – V. 2. – №. 10. – P. 2804-2812.
48. Vincent T. et al. Thermally oxidized iron oxide nanoarchitectures for hydrogen production by solar-induced water splitting //International Journal of hydrogen energy. – 2012. – V. 37. – №. 9. – P. 8102-8109.
49. R. C. Iotti and L. C. Andreani , Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 1997, 56 , 3922 —3932.
50. D. Raymand , T. J. Jacobsson , K. Hermansson and T. Edvinsson , J. Phys. Chem. C, 2012, 116 , 6893 —6901.
51. Hobson, A. (2011). Teaching quantum uncertainty. Physics Teacher, 49(7), 434-437.
52. Бенар Ж. Окисление металлов. Т. 2. Перев. с франц. М.: Металлургия, 1969. 444 с.
53. Pineau A., Kanari N., Gaballah I. Kinetics of reduction of iron oxides by H₂: Part I: Low temperature reduction of hematite //Thermochimica acta. – 2006. – V. 447. – №. 1. – P. 89-100.
54. Porto, S. P. S.; Krishnan, R. S. J. Chem. Phys. 1967, 47 (3), 1009–1012.
55. Marshall C. P. Polarized Raman spectra of hematite and assignment of external modes / C. P. Marshall, W. J. B. Dufrence, C. J. Rufledt // Journal of Raman Spectroscopy. – 2020. – Vol. – 51. – P. 1522-1529.

56. Hanesch M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies / M. Hanesch // *Geophysical Journal International*. – 2009. – Vol. – 177. – P. 941-948.
57. Chernyshova I. V., Hochella Jr M. F., Madden A. S. Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – V. 9. – №. 14. – P. 1736-1750.
58. Modesto Lopez, L. B.; Pasteris, J. D.; Biswas, P. *Appl. Spectrosc.* 2009, 63 (6), 627–635.
59. Simms, M.J. (2021), Meteorites explained: what is a meteorite?. *Geology Today*, 37: 219-224.
60. Wetherill, G. W., & Stewart, G. R. (1989). Accumulation of a swarm of small planetesimals. *Icarus*, 77(2), 330–357.
61. Kruijer, T. S., Burkhardt, C., Budde, G., & Kleine, T. (2017). Age of Jupiter inferred from the distinct genetics and formation times of meteorites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*
62. Kleine, T. The non-carbonaceous–carbonaceous meteorite dichotomy / T. Kleine, G. Budde, F. Burkhardt [et al.] // *Space Science Reviews*. – 2020. – Vol. 216. – P. 55.
63. Wasson, J. T., & Choi, B.-G. (2003). Main-group pallasites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16), 3079–3096
64. Norton, O.R. & Chitwood, L. 2008. *Field Guide to Meteors and Meteorites*. Springer-Verlag, London
65. Campbell, A. J., & Humayun, M. (2005). Compositions of group IVB iron meteorites and their parent melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(19), 4733–4744.
66. Buchner E. Buddha from space—An ancient object of art made of a Chinga iron meteorite fragment / E. BUCHNER, M. SCHMIEDER, G. KURAT [et al.] // *Meteoritics & Planetary Science*. – 2012. – Vol. 47. – №. 9. – P. 1491-1501.
67. Farrington O. C. Analysis of iron meteorites, compiled and classified / O. C. Farrington // *Field Columbian Museum Pub. Geology Series*. – 1907. – Vol. 120. – P. 59–110.
68. The Fe–Ni system: Thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations / G. Cacciamani, A. Dinsdale, M. Palumbo, A. Pasturel // *Intermetallics*. – 2010. – Vol. 18. P. 1148-1162.
69. Scott E. R. D., Wasson J. T. Classification and properties of iron meteorites // *Reviews of Geophysics*. – 1975. – V. 13. – №. 4. – P. 527-546.
70. Paneth F. A. The discovery and earliest reproductions of the Widmanstätten figures // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1960. – V. 18. – №. 3-4. – P. 176-182.
71. Buchwald, V.F. Primary Structures of Iron Meteorites. *Handbook of Iron Meteorites* / V.F. Buchwald // *The Regents of the University of California*. – 1975. – V.1. – P. 115-124.

72. Goldstein J. I. The formation of the kamacite phase in metallic meteorites // *Journal of Geophysical Research*. – 1965. – V. 70. – №. 24. – P. 6223-6232.
73. Einsle J. F. et al. Nanomagnetic properties of the meteorite cloudy zone // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2018. – V. 115. – №. 49. – P. E11436-E11445.
74. Yang C. W., Williams D. B., Goldstein J. I. Low-temperature phase decomposition in metal from iron, stony-iron, and stony meteorites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1997. – V. 61. – №. 14. – P. 2943-2956.
75. Albertsen J. F. Tetragonal lattice of tetrataenite (ordered Fe-Ni, 50-50) from 4 meteorites // *Physica Scripta*. – 1981. – V. 23. – №. 3. – P. 301.
76. Goldstein J. I., Michael J. R. The formation of plessite in meteoritic metal // *Meteoritics & Planetary Science*. – 2006. – V. 41. – №. 4. – P. 553-570.
77. Zhang J., Williams D. B., Goldstein J. I. The microstructure and formation of duplex and black plessite in iron meteorites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1993. – V. 57. – №. 15. – P. 3725-3735.
78. Clarke R. S., Goldstein J. I. Schreibersite growth and its influence on the metallography of coarse-structured iron meteorites. *Smithsonian Contribution to Earth Science*. – Report, 1978. – №. 21.
79. Иванов А.В., Ярошевский А.А., Иванова М.А. Минералы метеоритов – новый каталог // *Геохимия*. – 2019. – Т. 64. – №8. – С. 869-932.
80. Buseck P. R., Goldstein J. I. Olivine compositions and cooling rates of pallasitic meteorites // *Geological Society of America Bulletin*. – 1969. – V. 80. – №. 11. – P. 2141-2158.
81. Brusnitsyna E. V. et al. Annealing of the Seymchan meteorite at the temperature of 700° C // *AIP Conference Proceedings*. – AIP Publishing LLC, 2020. – P. 2313. – №. 1. – P. 060002.
82. Wlotzka, F. A weathering scale for the ordinary chondrites / F. Wlotzka // *Meteoritics*. – 1993. – V.28. – P. 460.
83. Le Formal F. et al. A Gibeon meteorite yields a high-performance water oxidation electrocatalyst // *Energy & Environmental Science*. – 2016. – V. 9. – №. 11. – P. 3448-3455.
84. Abdu Y. A. Raman micro-spectroscopy of nanodiamonds from the Kapoeta meteorite / Y. A. Abdu // *Diamond and Related Materials*. – 2021. – Vol. 118. – 108536.
85. Garvie L. A. J. Nanosized carbon-rich grains in carbonaceous chondrite meteorites / L. A. J Garvie, P. R. Busek // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2004. – Vol. 224. – P. 431-439.
86. The micro-distribution of carbonaceous matter in the Murchison meteorite as investigated by Raman imaging / C. El Amri, M.-C. Maurel, G. Sagon [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2005. – Vol. 61. – P. 2049-2056.

87. Thermal stability evolution of carbon nanotubes caused by liquid oxidation / S. Ratkovic, N. Peica, C. Thomsen [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2014 – Vol. 115. – P. 1477-1486.
88. Effect of Ni, Pd and Ni–Pd nano-islands on morphology and structure of multi-wall carbon nanotubes / A. Reyhani, S. Z. Mortazavi, O. Akhavan [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2007. – Vol. 253 (20). – 8458-8462.
89. Ding F. Theoretical study of the stability of defects in single-walled carbon nanotubes as a function of their distance from the nanotube end / F. Ding // *Physical Reviews*. – 2005. – Vol. 72. – P. 245409.
90. Carbon nanotubes: dynamics of synthesis processes / D. Laplaze, L.A. Ivarez, T. Guillard, J. M. Badie, G. Flamant // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40. – 1621-1634.
91. Earl J. C. Carbon-carbon bond energies / J. C. Earl // *Tetrahedron*. – 1960. – Vol. 9. – 65-66.
92. CVD growth of carbon nanotube films on nickel substrates / E. F. Kukovitsky, S. G. L'vov, N. A. Sainov [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2003. – Vol. 215. – P. 201-208.
93. Явнель, А. А. Упорядоченная структура Fe Ni в метеоритах и диаграмма состояния системы железо-никель / А. А. Явнель // *Метеоритика*. – 1983. – С. 66.
94. Синтез оксидных нанопроволок на железоникелевых сплавах внеземного происхождения / А. С. Бегунова (Бахмутова), Г. А. Яковлев, Р. В. Камалов [и др.] // *Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021. Тезисы докладов VIII Международной молодежной научной конференции*. – 2021. – С. 731-733.
95. Raman spectroscopy of nanomaterials synthesized on the iron meteorites surfaces / A. S. Begunova (Bakhmutova), E. A. Pankrushina, G. A. Yakovlev, R. V. Kamalov, V. I. Grokhovsky // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2022. – V. 53. – I. 3. – P. 472-484.
96. Influence of hot water treatment during laser ablation in liquid on the shape of PbO nanoparticles / V. Ya. Shur, E. V. Gunina, A. A. Esin [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 483. – P. 835-839.
97. Анализ нанотрубок, синтезированных на поверхности метеорита Сеймчан / А. С. Бегунова (Бахмутова), Р. В. Камалов, Г. А. Яковлев [и др.] // *Материалы XI Всероссийской молодежной научной конференции, проводимой совместно с VIII молодежной конференцией с международным участием «Метеориты. Астероиды. Кометы»*. – 2020. – С. 37-39.
98. Influence of Seymchan meteorite structure on the synthesis of carbon nanotubes / A. S. Begunova (Bakhmutova), G. A. Yakovlev, R. V. Kamalov, E. A. Pankrushina, V. I. Grokhovsky // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – V. 2174. – 020204.

99. Influence of Seymchan Meteorite Structure on the Growth and Properties of Carbon Nanotubes / A. S. Begunova (Bakhmutova), G. A. Yakovlev, R. V. Kamalov, E. A. Pankrushina, V. I. Grokhovsky // Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. – 2020. – P. 27-35.
100. Tertichnaya B. V., Semenenko V. P. Mineralogy of the Ancient Ataxite Chinga (IVB-Anom) // Meteoritics and Planetary Science Supplement. – 1996. – V. 31.
101. Агафонов Л.В., Кужугет К.С., Ойдуп Ч.К., Иванова Г.М. Минеральный состав метеорита «Чинге» // Докл. РАН, 1997, Т. 352, № 4, с. 501—503.
102. Synthesis of nanostructures on the Chinga meteorite / A. S. Begunova (Bakhmutova), G. A. Yakovlev, R. V. Kamalov, E. A. Pankrushina, V. I. Grokhovsky // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – 030039.
103. Low-temperature growth of multi-walled carbon nanotubes by thermal CVD / N. Halonen, A. Sápi, L. Nagy [et al.] // Physica Status Solidi B. – 2011. – Vol. – 248 (11). – P. 2500-2503.
104. Impacts may provide heat for aqueous alteration and organic solid formation on asteroid parent bodies / M. Yasui, T. Tazawa, R. Hashimoto [et al.] // Communications Earth & Environment. – 2021. – Vol. 2. – P. 95.
105. Catalytic properties of Ni-Fe-Mg alloy nanoparticle catalysts for methanol decomposition / H. Mitani, Y. Xu, T. Hirano [et al.] // Catalysis Today. – 2017. – Vol. 281. – P. 669-676.
106. Контакт между метанолом и метеоритным веществом как возможный путь синтеза углеродных нанотрубок в космосе / А. С. Бегунова (Бахмутова), Р. В. Камалов, Г. А. Яковлев [и др.] // Минералы: строение, свойства, методы исследования. – 2021. – Т. 12. – С. 11-13.
107. Влияние окисления на синтез углеродных нанотрубок на внеземном веществе / А. С. Бегунова (Бахмутова), Г. А. Яковлев, Р. В. Камалов [и др.] // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022. Тезисы докладов IX Международной молодежной научной конференции. – 2022. – С. 695-697.
108. Growth of the Carbon Nanotubes on the Meteorite Surface: the Influence of the Surface Texture / A. S. Begunova (Bakhmutova), R. V. Kamalov, G. A. Yakovlev [et al.] // Meteoritics & Planetary Science. – 2022. – Vol. 57. – I. S1. – № 6335. – (Web of Science).

Список публикаций по теме диссертации

1. Бегунова (Бахмутова) А. С. Влияние структуры метеорита Сеймчан на синтез углеродных нанотрубок / А. С. Бегунова (Бахмутова), Р. В. Камалов, Г. А. Яковлев, В. И. Гроховский // Материалы IX Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» – 2018. – С. 20-21.
2. Бегунова (Бахмутова) А. С. Влияние структуры металлической подложки на синтез углеродных нанотрубок / А. С. Бегунова (Бахмутова), Р. В. Камалов, В. И. Гроховский, Г. А. Яковлев // Тезисы докладов V Международной научной конференции: Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018. – 2018. – Секция 3. – С.16-18.
3. Begunova (Bakhmutova) A. S. Synthesis of carbon nanotubes on Seymchan meteorite surface / A. S. Begunova (Bakhmutova), G. A. Yakovlev, V. I. Grokhovsky // Meteoritics & Planetary Science. – 2018. – Vol. 53. – P. 6322. – (Web of Science).
4. Бегунова (Бахмутова) А. С. Влияние структуры метеорита Сеймчан на синтез углеродных нанотрубок / А. С. Бегунова (Бахмутова), Р. В. Камалов, В. И. Гроховский, Г. А. Яковлев // Тезисы докладов VI Международной молодежной научной конференции Физика. Технологии. Инновации. ФТИ – 2019 – 2019. – С. 653-655.
5. Бегунова (Бахмутова) А. С. Влияние структуры метеорита Сеймчан на рост и свойства углеродных нанотрубок / А. С. Бегунова (Бахмутова), Р. В. Камалов, В. И. Гроховский, Г. А. Яковлев // Материалы X Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» – 2019. – С. 28-29.
6. Begunova (Bakhmutova) A. S. Influence of meteorite structure on nanotubes and nanocrystals synthesis / A. S. Begunova (Bakhmutova), R. V. Kamalov, G. A. Yakovlev, V. I. Grokhovsky // Meteoritics & Planetary Science. – 2019. – Vol. 54. – P. 28. – (Web of Science).
7. Бегунова (Бахмутова) А. С. Синтез наноструктур на метеорите Чинге / А. С. Бегунова (Бахмутова), Г. А. Яковлев, Р. В. Камалов [и др.] // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020. Тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции. – 2020. – С. 713-715.
8. Begunova (Bakhmutova) A. S. Raman spectroscopy of nanomaterials synthesized on a Chinga meteorite / A. S. Begunova (Bakhmutova), R. V. Kamalov, G. A. Yakovlev [et al.] // GeoRaman 2020 14th International GeoRaman conferences, Bilbao, Basque Country, Nov. 2-5, 2020: Book of Abstracts. – 2020. – P. 83.

9. Begunova (Bakhmutova) A. S. Synthesis of carbon nanotubes on the Chinga meteorite / A. S. Begunova (Bakhmutova), R. V. Kamalov, G. A. Yakovlev, V. I. Grokhovsky // *Meteoritics & Planetary Science*. – 2021. – Vol. 56. – (Web of Science, Q2).