

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕКСТУРЫ МАССИВОВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ИЗ УГЛОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ЭМИССИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ

А. В. Окотруб^{a,}, В. В. Белавин^a, Л. Г. Булушева^a, А. В. Гусельников^a,
А. Г. Кудашов^a, Д. В. Вялых^b, С. Л. Молодцов^b*

^a *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^b *Institute of Solid State Physics, Dresden University of Technology
D-01062, Dresden, Germany*

Поступила в редакцию 12 февраля 2008 г.

Свойства материалов, содержащих углеродные нанотрубки, зависят от степени ориентации и внутренней структуры нанотрубок. Показано, что измерения угловых зависимостей рентгеновских спектров эмиссии и поглощения углерода могут дать оценку степени разориентации углеродных нанотрубок в образце. Проведены измерения рентгеновских $C K_{\alpha}$ -спектров и $C K$ -спектров поглощения массива многослойных углеродных нанотрубок, синтезированного методом каталитического термолитиза смеси фуллерена и ферроцена. Сопоставление рассчитанных модельных зависимостей относительной интенсивности π - и σ -полос в спектрах с экспериментальными результатами позволило оценить степень разориентации нанотрубок в образце и их внутреннюю текстуру.

PACS: 61.05.cj, 61.48.De

1. ВВЕДЕНИЕ

Массивы из углеродных нанотрубок (УНТ), ориентированных перпендикулярно поверхности подложки, проявляют анизотропию в механических, электрических и оптических свойствах [1–3], что представляет большой интерес при создании новых сенсорных, электрохимических и других функциональных материалов. В последние годы разработаны методы синтеза пленок из многослойных ориентированных УНТ в процессах разложения химических паров в присутствии частиц катализатора (CVD-метод) [4–7]. Параметры CVD-синтеза определяют текстуру пленки, плотность распределения нанотрубок на поверхности подложки, диаметр и дефектность УНТ. Степень упорядоченности нанотрубок в пленке (текстура) является важной характеристикой, которая в значительной степени определяет свойства новых материалов. Локальным методом

определения текстуры массива УНТ может являться фурье-обработка изображений боковых поверхностей пленки, полученных методом растровой электронной микроскопии [8]. Для характеристики текстуры графитоподобных материалов и многослойных УНТ обычно используются методы рентгеновской дифракции [9–11], которые основываются на измерении угловой зависимости (002) рефлекса графита от ориентации образца. Методы оптической спектроскопии, такие как поглощение, люминесценция и комбинационное рассеяние света также могут быть использованы для определения степени упорядоченности нанотрубок в массивах и связках. Однако характерное разрешение, на котором может проявиться разупорядоченность массива УНТ, составляет величину порядка длины волны излучения, что делает оптическое излучение непригодным для исследования текстуры образца на размерах, меньших нескольких сот нанометров.

Методы ультрамягкой рентгеновской спектроскопии неоднократно применялись для исследова-

*E-mail: spectrum@che.nsk.su

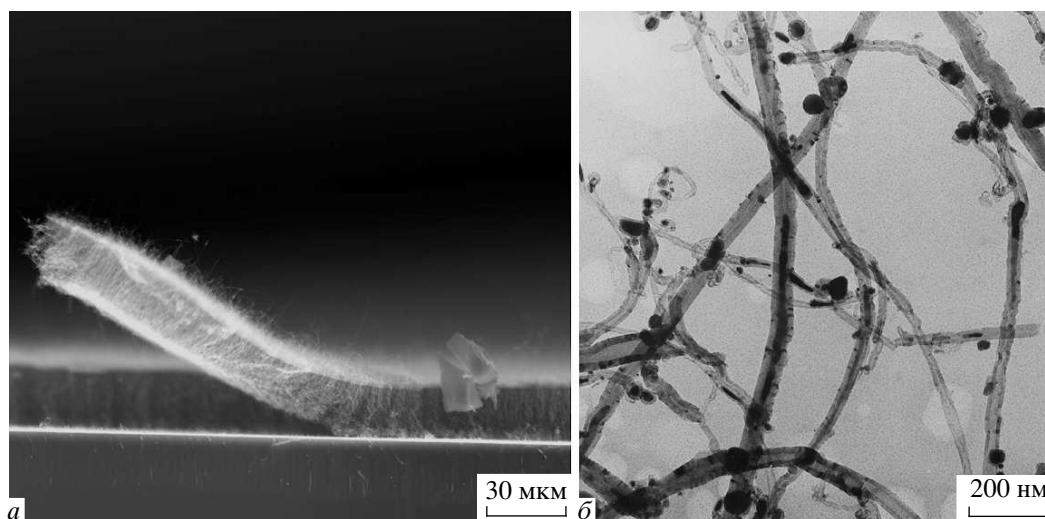


Рис. 1. а) РЭМ-микрoграфия боковой поверхности массива УНТ, выращенных на кремниевой подложке; б) ПЭМ-изображение индивидуальных УНТ из массива

ния анизотропии химической связи в графитовых материалах [12–15]. Рентгеновские эмиссионные $C K_{\alpha}$ -спектры графита, измеренные при разных углах выхода флуоресценции, и $C K$ -спектры поглощения, измеренные при разных углах падения пучка поляризованного излучения, проявляют зависимость относительной интенсивности особенностей, соответствующих переходам с участием π - и σ -состояний. Слабая угловая зависимость относительной интенсивности π - и σ -компонент $C K_{\alpha}$ -спектра многослойных УНТ, нанесенных на плоскую поверхность, ранее была выявлена в работе [16]. Рентгеновская спектроскопия поглощения использовалась для регистрации эффекта анизотропии в пленках вертикально ориентированных УНТ [17–21], однако заметного эффекта обнаружено не было, что связано с разупорядочением нанотрубок в образце. Многослойные УНТ, полученные методом CVD, могут обладать собственной текстурой слоев. Так, «бамбукообразные» УНТ характеризуются наличием перегородок, слои которых перпендикулярны оси трубы, другой структурный тип многослойных УНТ представлен набором «вложенных конусов». Отличие структуры многослойных УНТ от цилиндрической является фактором, уменьшающим угловую зависимость интенсивности рентгеновских спектров даже для образцов идеально ориентированных нанотрубок.

Целью данной работы является измерение угловой зависимости рентгеновских спектров флуоресценции и поглощения пленки из ориентированных

УНТ, разработка метода моделирования угловой зависимости рентгеновских спектров для разных угловых распределений нанотрубок в образце и определение текстуры образца на основе сопоставления экспериментальных и теоретических зависимостей.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез массивов углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки

Массив из вертикально ориентированных УНТ был выращен на кремниевой подложке методом химического разложения паров реакционной смеси $C_{60}/Fe(C_5H_5)_2$ по методике, предложенной в работе [22]. Синтез проводился в горизонтальном трубчатом реакторе из нержавеющей стали диаметром 34 мм и длиной 1 м с прогреваемой зоной около 0.3 м. Керамическая лодочка со 100 мг смеси фуллерена C_{60} и ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$, взятыми в пропорции 1:1, вводилась в прогреваемую зону реактора и помещалась под кремниевой подложкой на расстоянии приблизительно 10 мм. Термолиз осуществлялся при температуре 950 °С в потоке аргона 3 л/мин и атмосферном давлении.

Исследование структуры полученных образцов проводилось с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Jeol JSM-6700F и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL 100C. На рис. 1а приведено РЭМ-изображение бо-

ковой поверхности массива УНТ, сформировавшейся на подложке. Длина нанотрубок совпадает с толщиной пленки, приблизительно равной 20 мкм. ПЭМ-изображение УНТ из массива показывает, что внешний диаметр нанотрубок составляет 10–30 нм, число слоев варьируется от 7 до 30 (рис. 1б). Кроме УНТ образец содержит инкапсулированные в углеродных оболочках наночастицы железа, которые являлись катализатором роста нанотрубок.

2.2. Измерение угловой зависимости рентгеновских спектров образца ориентированных углеродных нанотрубок

С K_{α} -спектр массива ориентированных УНТ был измерен на лабораторном рентгеновском спектрометре с использованием органического кристалла-анализатора NH_4AP (бифталат аммония). Кристалл характеризуется сильным изменением эффективности отражения рентгеновского излучения с энергией вблизи K -края поглощения углерода из-за эффектов аномального отражения [23], для учета которых при корректировке спектра использовалась специальная математическая процедура, описанная в работе [24]. Точность определения положения рентгеновских полос составляет ± 0.15 эВ, разрешение — 0.5 эВ. Регистрация спектров осуществлялась газовым пропорциональным счетчиком при пониженном давлении (~ 0.1 атм) метана. Для возбуждения рентгеновского излучения использовалось тормозное и характеристическое излучение медного анода, возбуждаемое электронным пучком с энергией 6 кэВ и током 0.6 А. Угловая зависимость С K_{α} -спектра пленки из ориентированных УНТ измерялась согласно оптической схеме, представленной на рис. 2а. Расстояние от первичного анода до образца составляло 15 мм. Образец размером 10×10 мм² был закреплен на вращающейся оси, позволяющей изменять угол Θ между поверхностью образца и оптической осью спектрометра от 10° до 90° . Расположение медного анода и выходной щели было зафиксировано. Угол β между пучком падающего на образец излучения I и нормалью к оптической оси спектрометра был фиксирован и составлял 20° (рис. 2а).

Рентгеновские С K -спектры поглощения образца были измерены методом регистрации полного квантового выхода фотоэффекта на российско-германском канале с использованием синхротронного источника БЕССИ-2 (г. Берлин, Германия). Степень монохроматичности излучения составляла 0.08 эВ. Образец закреплялся на держателе, ось вращения которого была ориентирована вертикально, таким

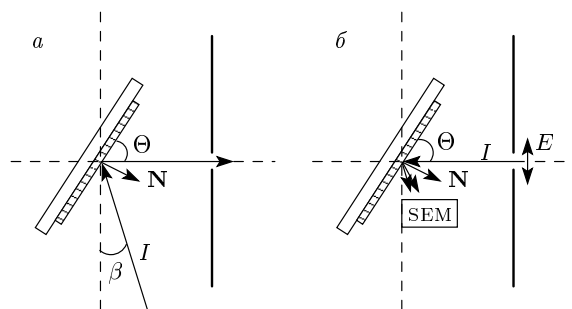


Рис. 2. Расположение пленки ориентированных УНТ относительно пучка излучения I при измерении рентгеновских спектров эмиссии (а) и поглощения (б). Направление УНТ в пленке совпадало с нормалью \mathbf{N} к поверхности держателя образца. Для рентгеновских спектров эмиссии проводилась регистрация излучения, выходящего под разными углами скольжения Θ относительно поверхности подложки. При измерении рентгеновских спектров поглощения изменялся угол падения излучения Θ на образец. Регистрация спектров поглощения осуществлялась путем измерения полного выхода рассеянных электронов с помощью вторичного электронного умножителя (SEM). E указывает поляризацию падающего пучка

образом, чтобы направление УНТ совпадало с нормалью \mathbf{N} к плоскости держателя (рис. 2б). Пучок синхротронного излучения I , поляризованный в горизонтальной плоскости, попадал на образец под разными углами Θ к поверхности держателя. Держатель образца обеспечивал изменение угла скольжения от 10° до 90° . Размер облучаемой области образца при нормальном падении излучения составлял приблизительно 0.5 мм. Регистрация эмитируемых электронов осуществлялась с помощью вторичного электронного умножителя (SEM). Для измерения нормировочного спектра падающего излучения регистрировался электрический сигнал с золотой сетки, расположенной перед образцом. Перед измерением спектров образцы прогревались в вакуумной камере при температуре около 150°C . Рабочее давление в камере составляло порядка 10^{-7} Па.

Полученные рентгеновские спектры эмиссии и поглощения массива ориентированных УНТ представлены на рис. 3. С K_{α} -спектры, измеренные при двух углах выхода рентгеновского излучения $\Theta = 15^\circ$ и $\Theta = 90^\circ$, были нормированы на интенсивность главного максимума C , относящегося к σ -системе УНТ (рис. 3а). Интенсивность максимума A , соответствующего π -системе УНТ, убывает при уменьшении угла Θ , что подтверждает нали-

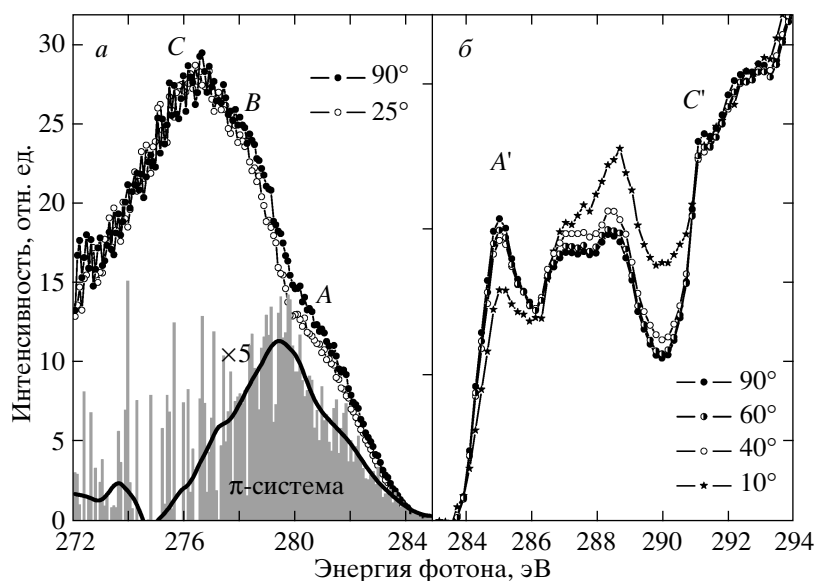


Рис. 3. Экспериментальные рентгеновские спектры эмиссии (а), измеренные на лабораторном рентгеновском спектрометре, и рентгеновские спектры поглощения (б), измеренные с использованием синхротронного излучения. Измерения проведены для разных углов Θ выхода излучения и падения излучения относительно поверхности образца ориентированных УНТ. Вертикальные серые линии соответствуют разнице интенсивностей рентгеновских спектров эмиссии, увеличенной в 5 раз. Усредненный спектр, показанный сплошной линией, относится к π -системе УНТ

чие преимущественной ориентации нанотрубок перпендикулярно поверхности подложки. Кроме того, изменяется и относительная интенсивность особенности *B*, которая формируется с участием π - и σ -электронов [16]. Изменение формы рентгеновского *C* K_{α} -спектра при столь значительном изменении угла выхода излучения оказалось неожиданно малым. Уменьшение отношения интенсивности π - и σ -полос при уменьшении угла Θ от 90° до 15° составило всего около 10%. Для демонстрации различия между *C* K_{α} -спектрами, измеренными при двух различных углах Θ , на рис. 3а приведена разность спектров, которая соответствует распределению π -электронов в валентной зоне УНТ.

Рентгеновские спектры поглощения, представленные на рис. 3б, были нормированы по совпадению интенсивности в области $1s \rightarrow \sigma^*$ -переходов с энергией 292–294 эВ. Спектры характеризуются наличием π^* - и σ^* -резонансов, обозначенных соответственно *A'* и *C'*, и особенностей в интервале энергий 287–290 эВ, указывающих на наличие кислородсодержащих групп на поверхности образца [20]. Интенсивность пика *A'* максимальна при нормальном падении излучения на поверхность образца, что является отличительной особенностью угловой зависимости рентгеновских спектров поглощения массивов

ориентированных УНТ [25, 26]. Эффект изменения отношения интенсивностей π^* - и σ^* -резонансов при изменении угла падения рентгеновского излучения от 90° до 10° оказался значительно больше, чем в спектрах эмиссии, и составил приблизительно 25%.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

3.1. Расчет электронной структуры углеродных нанотрубок

Квантово-химический расчет электронной структуры выполнен для кристалла УНТ конфигурации (6,6). При длине C–C-связей, равной 1.42 Å, диаметр креслообразных (6,6) трубок имел значение 8.14 Å. Поперечные сечения трубок формировали гексагональную решетку (пространственная группа $175 P6/m$) с параметрами: $a = b = 11.49 \text{ \AA}$, $c = 2.461 \text{ \AA}$. Расчет кристалла проводился методом обобщенного функционала электронной плотности GGA с использованием обменно-корреляционного потенциала Perdew – Burke – Ernzerhof 96 [27] по программе WIEN2k [28]. Радиусы атомных сфер для построения псевдопотенциалов $2s$ - и $2p$ -состояний атомов углерода составляли 1.3 Å. Разложение волновых функций валентных состояний по базису плоских волн проводилось до значения энергий -50 Ry .

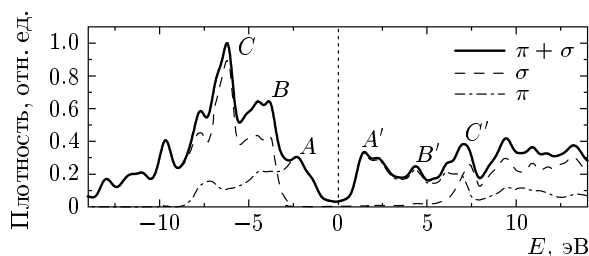


Рис. 4. Плотность C электронных $2p$ -состояний кристалла углеродных трубок (6, 6) с выделенными π - и σ -компонентами

Оптимизация геометрии при расчете не проводилась. Плотность электронных состояний была построена по двум неэквивалентным атомам элементарной ячейки, лежащим на координатных осях x и y , что позволило выделить π - и σ -составляющие. Плотность состояний получена интегрированием с использованием 54 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна и уширена гауссовой кривой с полушириной 0.02 эВ.

На рис. 4 приведены результаты расчета плотности C электронных $2p$ -состояний кристалла трубок (6,6). В плотности занятых состояний выделяются три основные особенности A , B и C , относительное положение и интенсивность которых хорошо согласуются с соответствующими величинами экспериментального $C K_{\alpha}$ -спектра массива УНТ (рис. 3а). Выделение π - и σ -компонент в плотности занятых состояний позволяет заключить, что максимум A относится к π -системе УНТ, максимум C в основном соответствует σ -системе УНТ, и оба типа электронов участвуют в формировании максимума B . Подобно рентгеновскому спектру поглощения образца УНТ, плотность C $2p$ -состояний в зоне проводимости кристалла трубок характеризуется наличием максимума A' , относящегося к π -электронам и максимума C' , интенсивность которого главным образом определяется σ^* -состояниями. Наличие особенности B' в плотности состояний УНТ связано с дисперсией энергетических зон в направлении между трубками. Особенности плотности незанятых состояний, наблюдаемые для более высоких энергий, лежат выше порога ионизации и могут проявляться в рентгеновском спектре поглощения как запороговые резонансы с малым временем жизни и характерной шириной несколько электрон-вольт. Хорошее соответствие расчетных данных с экспериментом позволяет использовать $\pi(\pi^*)$ - и $\sigma(\sigma^*)$ -компоненты для моделирования угловой зависимости рентгеновских спектров эмиссии (поглощения) массива УНТ.

3.2. Моделирование угловой зависимости интенсивности рентгеновских спектров

Приближением данной работы является рассмотрение массива УНТ как совокупности цилиндрических углеродных поверхностей одинакового диаметра с одним параметром текстуры, а именно, отклонением оси нанотрубки от нормали к подложке. Для моделирования угловой зависимости рентгеновских спектров используются результаты расчета трубки довольно малого диаметра (~ 1 нм) по сравнению с диаметрами УНТ, составляющими образец. Обоснованием такого моделирования является значительное сходство рентгеновских спектров эмиссии [29] и поглощения [17–21] однослойных УНТ, многослойных УНТ и графита, что связано с подобием локальных химических связей в этих соединениях.

Зависимость рентгеновских спектров от вектора поляризации излучения следует из вида матричного элемента дипольного момента и симметрии ближайшего окружения излучающего атома. Для K -спектров ($1s-np$ -переходы, где n — главное квантовое число) излучение, поляризованное вдоль осей x , y или z монокристалла, связано соответственно с переходами из состояний p_x , p_y или p_z излучающего атома. В общем случае интенсивность излучения, поляризованного вдоль координатных осей x , y или z , можно выразить через направляющие косинусы вектора \mathbf{r} , указывающего направление распространения регистрируемого излучения для спектров эмиссии или направление падающего излучения для спектров поглощения.

Для определения угловой зависимости рентгеновских спектров эмиссии и поглощения массивом УНТ будем использовать две системы координат (рис. 5). Система xyz является фиксированной и связана с подложкой, при этом ось z задает направление нормали к подложке (рис. 5б,в). Система $x'y'z'$ связана с трубкой и ось z' совпадает с ее осью (рис. 5а). Пусть вектор \mathbf{t} , определяемый в системе подложки углами φ и θ , задает направление оси трубки. Тогда переход из системы подложки в систему трубки может быть выполнен в результате двух последовательных поворотов, а именно, поворота вокруг оси z на угол φ против часовой стрелки и поворота вокруг нового положения оси y на угол θ по часовой стрелке. Матрица такого преобразования имеет вид

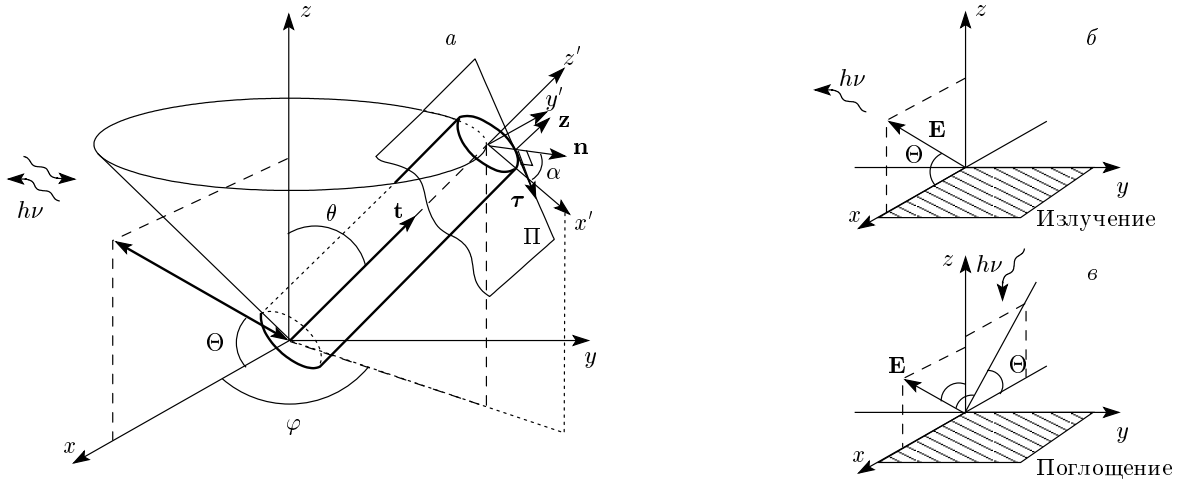


Рис. 5. *a* — Лабораторная система координат xyz , где плоскость xy связана с подложкой, и система координат $x'y'z'$, связанная с цилиндрической трубкой, ось которой совпадает с направлением z' . Коническая поверхность определяет все возможные положения УНТ в образце при условии, что ось трубок составляет угол θ с нормалью к поверхности подложки. Схематическое представление направления флуоресцентного излучения, испускаемого образцом, (*б*) и направления вектора поляризации падающего излучения (*в*) относительно лабораторной системы координат

$$T(\varphi, \theta) = R_y(\theta)R_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \theta & -\sin \varphi \cos \theta & \sin \theta \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ -\cos \varphi \sin \theta & \sin \varphi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}.$$

Пусть направление выхода рентгеновской эмиссии задается вектором \mathbf{E} , составляющим угол Θ с нормалью к поверхности подложки (рис. 5б). Не нарушая общности, можно расположить вектор \mathbf{E} в плоскости xz . Тогда вектор \mathbf{E} можно представить в виде $(\sin \Theta, 0, \cos \Theta)$. В каждой точке поверхности трубки введем тройку некопланарных векторов $(\mathbf{n}, \boldsymbol{\tau}, \mathbf{z})$, так чтобы вектор \mathbf{n} был направлен по нормали к цилиндрической поверхности трубки, вектор \mathbf{z} направлен вдоль образующей, а вектор $\boldsymbol{\tau}$ определим, как $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{n} \times \mathbf{z}$. В системе, связанной с трубкой, векторы имеют координаты

$$\mathbf{n} = (\cos \alpha, \sin \alpha, 0), \quad \mathbf{z} = (0, 0, 1),$$

$$\boldsymbol{\tau} = (\sin \alpha, -\cos \alpha, 0).$$

Для определения угловой зависимости рентгеновской эмиссии найдем косинусы углов, составляемых вектором \mathbf{E} с векторами $\mathbf{n}, \mathbf{z}, \boldsymbol{\tau}$:

$$\cos \xi = \mathbf{n}(\alpha) \cdot \mathbf{E}'(\varphi, 0, \Theta),$$

$$\cos \zeta = \boldsymbol{\tau}(\alpha) \cdot \mathbf{E}'(\varphi, 0, \Theta),$$

$$\cos \varsigma = \mathbf{z} \cdot \mathbf{E}'(\varphi, 0, \Theta),$$

где вектор \mathbf{E}' , $\mathbf{E}'(\varphi, \theta, \Theta) = T(\varphi, \theta)\mathbf{E}(\Theta)$, представляет собой вектор \mathbf{E} в системе координат, связанной с трубкой. Интенсивность рентгеновской эмиссии, вызванной переходами из π -состояний трубки, пропорциональна $\sin^2 \xi$:

$$dI_{\pi}^{em} = I_{\pi}^0 \sin^2 \xi \, d\alpha \, d\varphi = I_{\pi}^0 \left(1 - [\mathbf{n}(\alpha) \cdot \mathbf{E}'(\varphi, \theta, \Theta)]^2 \right) d\alpha \, d\varphi,$$

для σ -системы угловая зависимость определяется суммой $\sin^2 \zeta$ и $\sin^2 \varsigma$:

$$dI_{\sigma}^{em} = I_{\sigma}^0 (\sin^2 \zeta + \sin^2 \varsigma) \, d\alpha \, d\varphi = I_{\sigma}^0 \left(1 - [\boldsymbol{\tau}(\alpha) \cdot \mathbf{E}'(\varphi, \theta, \Theta)]^2 \right) d\alpha \, d\varphi + I_{\sigma}^0 \left(1 - [\mathbf{z} \cdot \mathbf{E}'(\varphi, \theta, \Theta)]^2 \right) d\alpha \, d\varphi.$$

Проводя интегрирование по α и φ в пределах от 0 до 2π , получим

$$I_{\pi}^{em}(\theta, \Theta) = I_{\pi}^0 \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos^2 \theta - \frac{3}{4} \cos^2 \theta \cos^2 \Theta + \frac{1}{4} \cos^2 \Theta \right], \quad (1)$$

$$I_{\sigma}^{em}(\theta, \Theta) = I_{\sigma}^0 \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \cos^2 \theta + \frac{3}{4} \cos^2 \theta \cos^2 \Theta - \frac{1}{4} \cos^2 \Theta \right], \quad (2)$$

где величины I_{π}^0 и I_{σ}^0 соответствуют квадратам матричных элементов переходов $\pi \rightarrow 1s$ и $\sigma \rightarrow 1s$, определенным из квантово-химического расчета кристалла углеродных трубок. Формулы (1) и (2) определяют угловую зависимость рентгеновской эмиссии для трубок, оси которых составляют угол θ с нормалью к поверхности подложки.

Формулы, определяющие угловую зависимость рентгеновских спектров поглощения, были получены по аналогичной схеме. Падающее на образец излучение составляет угол Θ с поверхностью подложки (рис. 5в). Поскольку излучение является плоско поляризованным, пусть вектор \mathbf{E} задает направление электрического вектора падающей волны. Вклад π -системы трубки в рентгеновский спектр поглощения определяется квадратом проекции вектора \mathbf{E} на направление нормали \mathbf{n} к цилиндрической углеродной поверхности:

$$dI_{\pi}^{abs}(\alpha, \varphi, \theta, \Theta) = I_{\pi}^0 (\mathbf{E}'(\varphi, \theta, \Theta) \cdot \mathbf{n}(\alpha))^2 d\alpha d\varphi.$$

Для σ -системы соответствующий вклад определяется квадратом проекции вектора \mathbf{E} на направление тангенциальной плоскости Π , определяемой векторами $\boldsymbol{\tau}$ и \mathbf{z} :

$$dI_{\sigma}^{abs}(\alpha, \varphi, \theta, \Theta) = I_{\sigma}^0 |E'(\varphi, \theta, \Theta)|^2 \sin^2 \xi d\alpha d\varphi.$$

Проводя, как и в предыдущем случае, интегрирование по поверхности трубы (угол α) и по поверхности конуса (угол φ), получим следующие выражения для интенсивностей π^* - и σ^* -компонент рентгеновского спектра поглощения:

$$I_{\pi^*}^{abs}(\theta, \Theta) = I_{\pi^*}^0 \left[\frac{1}{4} + \frac{1}{4} \cos^2 \theta - \frac{3}{4} \cos^2 \theta \cos^2 \Theta + \frac{1}{4} \cos^2 \Theta \right], \quad (3)$$

$$I_{\sigma^*}^{abs}(\theta, \Theta) = I_{\sigma^*}^0 \left[\frac{3}{4} - \frac{1}{4} \cos^2 \theta + \frac{3}{4} \cos^2 \theta \cos^2 \Theta - \frac{1}{4} \cos^2 \Theta \right], \quad (4)$$

где $I_{\pi^*}^0$ и $I_{\sigma^*}^0$ соответствуют квадратам матричных элементов переходов $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$.

При $\theta = 0$ формулы (1)–(4) определяют угловую зависимость рентгеновских спектров эмиссии и поглощения для идеального случая, когда все трубки ориентированы перпендикулярно поверхности подложки.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования угловой зависимости рентгеновских спектров эмиссии и поглоще-

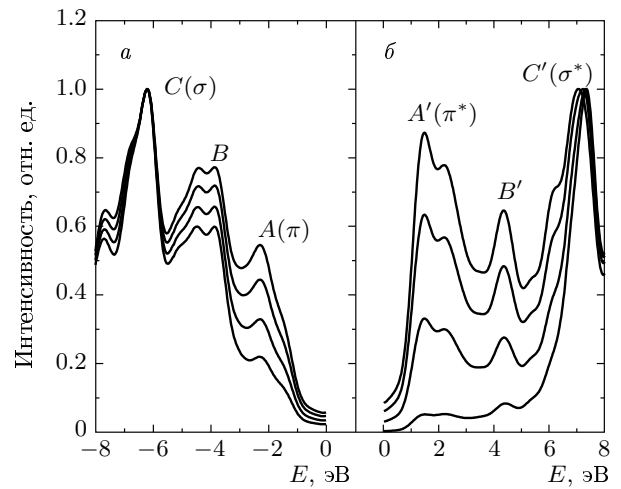


Рис. 6. Рентгеновские спектры эмиссии (а) и поглощения (б), рассчитанные для кристалла углеродных (6, 6) трубок при выходе рентгеновского излучения (эмиссия) и падении рентгеновского излучения (поглощение) под углом $\Theta = 10^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ (снизу вверх). Нуль энергии на шкале абсцисс соответствует уровню Ферми

ния массивом нанотрубок, ориентированных перпендикулярно к поверхности подложки приведены на рис. 6. Парциальная плотность S электронных $2p$ -состояний в валентной полосе и зоне проводимости кристалла (6,6) трубок рассчитана с использованием формул (1)–(4) для угла $\theta = 0$ (ось кристалла совпадает с нормалью к подложке) при различных углах направленности излучения относительно поверхности подложки $\Theta = 10^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 90^\circ$. Теоретические кривые были нормированы на интенсивность максимумов C и C' , соответствующих σ - и σ^* -состояниям углеродных трубок. Уменьшение угла Θ приводит к уменьшению относительной интенсивности максимумов A и B теоретического рентгеновского эмиссионного спектра и максимумов A' и B' рентгеновского спектра поглощения. Характерной особенностью теоретических зависимостей является значительно меньшее изменение формы рентгеновских спектров эмиссии по сравнению со спектрами поглощения, что согласуется с экспериментальными результатами. Данный эффект объясняется меньшим энергетическим разделением π - и σ -систем в валентной полосе (рис. 4), в результате чего их угловые вклады накладываются друг на друга. Кроме того, разная степень угловой зависимости рентгеновских спектров эмиссии и поглощения следует из анализа формул (1)–(4) и обусловлена используемой оптической схемой измерений. Для эмиссионных спек-

тров в случае идеально ориентированных УНТ отношение интенсивностей максимумов π/σ меняется не более чем в три раза при изменении угла Θ от 0 до 90° , при этом интенсивность выхода излучения I_π^{em} , связанная с переходами π -электронов, не является нулевой даже при $\Theta = 0$. В случае рентгеновских спектров поглощения идеально ориентированных нанотрубок интенсивность π^* -полосы должна быть нулевой при скользящем угле падения излучения на образец ($\Theta = 0$) и возрастать до максимального значения при нормальном угле ($\Theta = 90^\circ$). Действительно, вектор \mathbf{E} рентгеновского излучения, падающего по касательной к поверхности подложки, ориентирован вдоль оси нанотрубки, и, следовательно, ортогонален ее π -орбиталям. В этом случае правилами отбора разрешены только переходы типа $1s \rightarrow \sigma^*$, и π^* -система углеродной трубки не участвует в процессе рентгеновского поглощения.

В отличие от теоретических данных в экспериментальном рентгеновском спектре поглощения интенсивность максимума A' , соответствующего π^* -системе, остается значительной даже при почти скользящем падении излучения. Подобный эффект может быть обусловлен несколькими причинами. Во-первых, массив УНТ характеризуется наличием некоторого разброса трубок по направлениям, что связано как с отклонением прямых УНТ от нормали к поверхности образца, так и с изогнутостью нанотрубок. Величина, характеризующая ориентацию нанотрубок вдоль какого-либо направления, может быть оценена из фурье-обработки боковых РЭМ-изображений образцов. Во-вторых, структура многослойных УНТ может отличаться от цилиндрической симметрии из-за ориентации слоев под углом к оси трубки в случае бамбукообразной или конусообразной структуры УНТ. Для учета влияния данных текстурных параметров на угловую зависимость рентгеновских спектров предположим, что угловое распределение трубок в массиве характеризуется нормальным распределением с нулевым средним:

$$\rho(\theta, w) = N \exp\left(-(\theta/w)^2 \ln 2\right),$$

где N — нормирующий множитель. При заданной полуширине w величина $\rho(\theta, w)$ определяет число трубок в образце, оси которых расположены на конической поверхности с углом 2θ при вершине. Тогда угловая зависимость рентгеновских спектров эмиссии (поглощения) образца УНТ может быть представлена в виде

$$I(\Theta, w) = \int_0^{\pi/2} \left(I_\pi^{em(abs)}(\theta, \Theta) + I_\sigma^{em(abs)}(\theta, \Theta) \right) \times \rho(\theta, w) \sin \theta d\theta, \quad (5)$$

где $\sin \theta$ — весовой множитель, возникающий вследствие цилиндрической симметрии задачи.

С использованием формулы (5) были рассчитаны угловые зависимости рентгеновских спектров эмиссии и поглощения для трех гауссовых распределений УНТ в образце при $w = 10^\circ, 30^\circ, 50^\circ$ (рис. 7). Как и в случае массива трубок, ориентированных перпендикулярно подложке, в спектрах эмиссии угловая зависимость проявляется слабее, чем в спектрах поглощения. Другой важной особенностью является то, что увеличение степени разупорядочения трубок в массиве, которое в рамках принятой модели соответствует увеличению ширины углового распределения, приводит к уменьшению угловой зависимости спектров. Таким образом, сравнительно малые изменения в интенсивностях π - и π^* -компонент, наблюдаемые в экспериментальных рентгеновских спектрах массива ориентированных УНТ (рис. 3), могут быть связаны с отклонением нанотрубок от нормали к поверхности подложки.

В связи с тем, что рентгеновские спектры поглощения УНТ имеют более выраженную угловую зависимость по сравнению со спектрами эмиссии, для определения текстуры исследуемого образца было использовано отношение интенсивностей π^*/σ^* . Изменение величины отношения, определенное из экспериментальных спектров, измеренных при углах падения рентгеновского излучения на образец, равных $\Theta = 10^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 90^\circ$, представлено на рис. 8. Здесь же приведены теоретические зависимости, рассчитанные для разных гауссовых распределений трубок в образце. Интенсивность π^* -компоненты при нормальном падении излучения полагалась равной единице. Сравнение теоретических кривых с экспериментальными результатами позволило определить ширину углового распределения УНТ в пленке, которая в принятой модели составила примерно 65° . Полученная величина значительно больше углового распределения УНТ (приблизительно 45°), определенного из фурье-анализа электронно-микроскопического изображения образца, синтезированного в подобных условиях [8]. Следовательно, полученная из анализа рентгеновских спектров ширина углового распределения w является конволюцией угловых распределений нанотрубок в массиве w_1 и углового распределения графитовых слоев

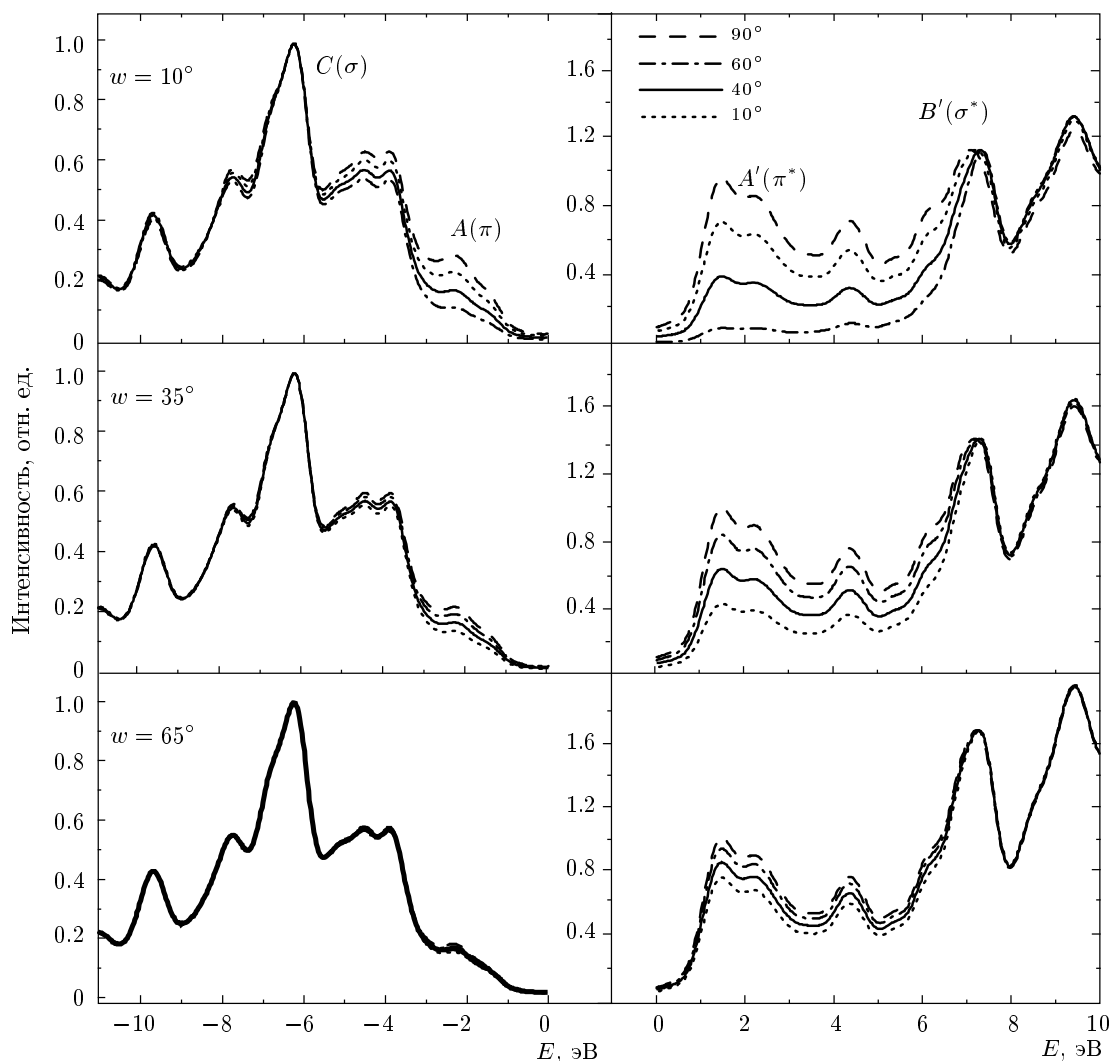


Рис. 7. Зависимости рентгеновских спектров эмиссии и рентгеновских спектров поглощения массива углеродных трубок, рассчитанные для гауссовых распределений с $w = 10^\circ, 35^\circ, 50^\circ$ трубок в образце при углах $\Theta = 10^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ выхода излучения (эмиссия) и падения излучения (поглощение) на образец. Нуль энергии на шкале абсцисс соответствует уровню Ферми

в нанотрубках w_2 и определяется как $w^2 = w_1^2 + w_2^2$. При $w_1 = 45^\circ$ уширение спектров, обусловленное разориентацией графитовых слоев УНТ, составляет приблизительно 40° . Эта величина может быть уточнена в дальнейших двухпараметрических моделях при большем количестве экспериментальных данных, позволяющих более точно воспроизвести ход угловой зависимости спектров.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка методов характеристики текстуры массивов ориентированных УНТ необходима как для контролируемого изменения параметров синтеза, так и для установления взаимосвязей между

структурой и свойствами материала. Благодаря анизотропии химической связи углеродных трубок, рентгеновские спектры эмиссии и поглощения ориентированных УНТ характеризуются изменением интенсивностей максимумов, формирующихся с участием π - и σ -электронов, при изменении ориентации образца относительно рентгеновского излучения. В настоящей работе показано, что угловая зависимость отношения интенсивностей π/σ , регистрируемая в $C K_\alpha$ -спектре массива ориентированных УНТ, значительно меньше, чем изменение отношения интенсивностей π^*/σ^* $C K$ -спектра поглощения. Наблюдаемое различие объясняется энергетическим перекрытием π -

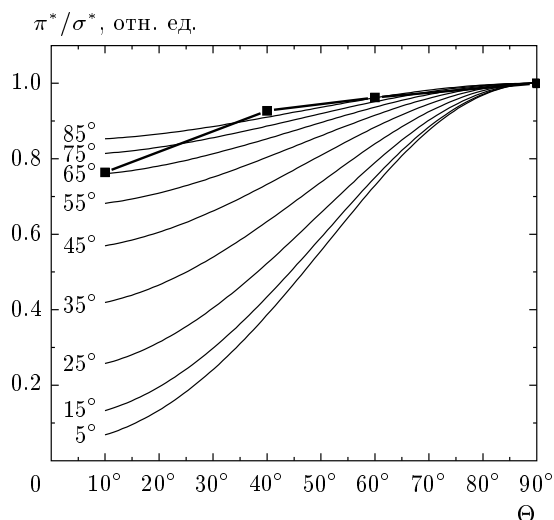


Рис. 8. Изменение отношения интенсивностей π^*/σ^* максимумов в рентгеновском спектре поглощения массива ориентированных УНТ при различных углах падения излучения на образец и теоретические кривые угловой зависимости отношения π^*/σ^* компонент углеродных трубок, рассчитанные для гауссовых распределений с разными w

и σ -компонент углеродной трубки и спецификой оптической схемы регистрации эмиссии и поглощения рентгеновского излучения. Теоретические рентгеновские спектры эмиссии и поглощения, построенные по результатам неэмпирического квантово-химического расчета кристалла углеродных (6,6) трубок, показали большую угловую зависимость, чем экспериментальные спектры, что может быть связано с разупорядочением УНТ в массиве и непараллельной ориентацией слоев многослойной УНТ относительно ее оси. В предположении нормального распределения ориентаций графитовых слоев нанотрубок в образце были рассчитаны угловые зависимости рентгеновских спектров эмиссии и поглощения массива УНТ. Сравнение теоретических результатов с экспериментальными зависимостями показало, что ширина кривой углового распределения для исследованного образца равна приблизительно 65° . Поскольку по данным анализа РЭМ-изображения боковой поверхности массива величина отклонения УНТ от нормали к поверхности образца составляет $\pm 22.5^\circ$, оценка разориентации графитовых слоев относительно оси нанотрубки дает величину $\pm 20^\circ$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-32802).

ЛИТЕРАТУРА

1. J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 944 (1999).
2. D. J. Bae, K. S. Kim, Y. S. Park et al., *Phys. Rev. B* **64**, 233401 (2001).
3. T.-I. Jeon, K.-J. Kim, C. Kang et al., *J. Appl. Phys.* **95**, 5736 (2004).
4. A. Huczko, *Appl. Phys. A* **74**, 617 (2002).
5. Ch. Singh, M. S. P. Shaffer, K. K. K. Koziol et al., *Chem. Phys. Lett.* **372**, 860 (2003).
6. K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno et al., *Science* **306**, 1362 (2004).
7. S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, and T. Edamura, *Chem. Phys. Lett.* **403**, 320 (2005).
8. А. В. Окотруб, С. Б. Дабагов, А. Г. Кудашов и др., *Письма в ЖЭТФ* **81**, 37 (2005).
9. B. Bouchet-Fabre, M. Pinault, V. Pichot et al., *Diam. Rel. Mater.* **14**, 881 (2005).
10. V. Pichot and P. Launois, *Acta Cryst. A* **62**, 100 (2006).
11. B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon et al., *Science* **290**, 1331 (2000).
12. Chr. Beyreuther, R. Hierl, and G. Wiech, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **79**, 1081 (1985).
13. R. A. Rosenberg, P. J. Love, and V. Rehn, *Phys. Rev. B* **33**, 4034 (1986).
14. P. E. Batson, *Phys. Rev. B* **48**, 2608 (1993).
15. P. Skytt, P. Glans, D. C. Mancini et al., *Phys. Rev. B* **50**, 10457 (1994).
16. А. В. Окотруб, Л. Г. Булушева, А. И. Романенко et al., *Appl. Phys. A* **71**, 481 (2001).
17. Y. H. Tang, T. K. Sham, Y. F. Hu et al., *Chem. Phys. Lett.* **366**, 636 (2002).
18. S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. Sambasivan et al., *J. Phys. Chem. B* **109**, 8489 (2005).
19. J. Shiessling, I. Kjeldgaard, F. Rohmund et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 6563 (2003).
20. T. Hemraj-Benny, S. Banerjee, S. Sambasivan et al., *Small* **2**, 26 (2006).
21. G. Abbas, P. Papakonstantinou, G. R. S. Iyer et al., *Phys. Rev. B* **75**, 195429 (2007).

22. N. Grobert, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu et al., *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3363 (1999).
23. A. V. Okotrub, G. S. Belikova, T. N. Turskaya et al., in *Applications of Synchrotron Radiation Techniques to Materials Science IV, MRS Symposium Proc.*, ed. by S. M. Mini, S. R. Stock, D. L. Perry, and L. J. Terminello (1997), Vol. 524, p. 161.
24. A. V. Okotrub and L. G. Bulusheva, *Fullerene Sci. Technol.* **6**, 405 (1998).
25. T. Hemraj-Benny, S. Banerjee, S. Sambasivan et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 5038 (2006).
26. Z. Li, L. Zhang, D. E. Resasco et al., *Appl. Phys. Lett.* **90**, 103115 (2007).
27. P. S. K. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Techn. Universität Wien, Austria (2001), ISBN 3-9501031-1-2.
28. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
29. A. V. Okotrub, A. V. Gusel'nikov, and L. G. Bulusheva, in *Nanoengineered Nanofibrous Materials*, NATO Sci. Ser. Vol. NATO-ASI (PST 979397), ed. by S. I. Guceri, Y. Gogotsi, and V. Kuznetsov, Kluwer Acad. Book Publ., Dordrecht, Netherlands (2004), p. 347.