

17,12

## Рентгеновские и синхротронные исследования гетерогенных систем на основе многостенных углеродных нанотрубок

© В.Н. Сивков<sup>1</sup>, А.М. Объедков<sup>2,3</sup>, О.В. Петрова<sup>1</sup>, С.В. Некипелов<sup>4</sup>, К.В. Кремлев<sup>2,3</sup>,  
Б.С. Каверин<sup>2</sup>, Н.М. Семенов<sup>2</sup>, С.А. Гусев<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Коми научный центр УрО РАН,  
Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup> Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,  
Нижний Новгород, Россия

<sup>3</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия

<sup>4</sup> Сыктывкарский государственный университет,  
Сыктывкар, Россия

E-mail: svn@dm.komisc.ru

(Поступила в Редакцию 24 июня 2014 г.)

В окончательной редакции 30 июля 2014 г.)

Представлены результаты комплексного изучения гетерогенных систем на основе многостенных углеродных нанотрубок, на внешнюю поверхность которых с использованием в качестве прекурсора пентакарбонила железа были осаждены наноразмерные покрытия оксида железа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Исследования проводились методами электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и ультрамягкой рентгеновской спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Установлено, что образующиеся тонкие покрытия являются сплошными и неравномерными по толщине. Показано, что хорошая адгезия оксида железа на поверхности многостенной нанотрубки обеспечивается образованием эпоксидных и двойных связей углерод-кислород. При этом внешний графеновый слой нанотрубок не разрушается и сохраняет свою гексагональную структуру.

Работа выполнена в рамках двухсторонней программы Русско-Германской лаборатории на BESSY II и при финансовой поддержке РФФИ проект № 12-02-00088-а, программ Президиума РАН № 24 и 12-П-1-1014, программы фундаментальных исследований УрО РАН 12-У-1-1010.

### 1. Введение

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются современными наноструктурированными материалами, имеющими высокую химическую стойкость, проводимость, термостойкость, твердость и прочность. Это в сочетании с большой поверхностью делает МУНТ перспективным материалом для использования в качестве наполнителей в различные полимерные, металло-содержащие и керамические матрицы. Ранее было показано, что углеродные нанотрубки обладают свойствами, аналогичными графиту, в частности, металлы плохо смачивают их поверхность [1]. Это означает, что если МУНТ использовать в качестве армирующих элементов в композитах с металлической матрицей без обработки их поверхности, то будет затруднительно достичь высокой прочности межфазного сцепления. В связи с этим, модифицирование поверхности МУНТ неорганическими и органическими покрытиями, позволяющими изменять свойства композитов, является необходимым. В противном случае слой с пустотами или зазорами может ослабить связь между МУНТ и металлической матрицей, что приведет к снижению ожидаемого преимущества металлической матрицы, армированной МУНТ. Нанесение на поверхность МУНТ определенных металлосодержащих частиц и покрытий придает им уникальные физико-химические свойства,

которые существенно меняются, если их толщины будут иметь наноскопические размеры [2]. Гетероструктуры и гибридные материалы на основе МУНТ являются предметом интенсивных исследований [3], поскольку имеется широкий выбор способов их синтеза (электрохимические методы, физическое и химическое осаждение из газовой фазы, импульсное лазерное осаждение, атомно-слоевое осаждение и другие). Большой интерес к ним стимулирован разнообразием применения таких материалов в фотокатализе, гетерогенном катализе, газовых сенсорах и в электрохимических конденсаторах. Наглядным примером является использование УНТ/TiO<sub>2</sub> и УНТ/ZnO гибридных материалов в фотокатализе для окислительной деградации органических соединений, таких как ацетон и фенол. В гетерогенном катализе гибридный материал на основе УНТ/RuO<sub>2</sub> также показал высокую активность при аэробном окислении различных ароматических, насыщенных и циклических спиртов, а гибридный материал УНТ/WO<sub>3</sub> показал высокую селективность при изомеризации по отношению к реакциям с олефинами. В настоящее время проводится активное изучение гетероструктур, полученных путем декорирования поверхности МУНТ наночастицами железа с целью получения материала с регулируемыми магнитными свойствами, которые могут найти различные применения, например для изготовления наноэлектронных устройств, в магнитно-резонансной томографии,

а также для хранения данных на магнитных носителях [4]. Очевидно, что разработка методов синтеза и изучение закономерностей процессов формирования наноструктурированных материалов на основе МУНТ и неорганических соединений в виде металлосодержащих покрытий и наночастиц (металлических, карбидных или оксидных) на их поверхности является актуальными. В отношении МУНТ такая модификация может быть реализована путем осаждения на их боковую поверхность сплошных металлосодержащих покрытий толщиной от нескольких до десятков нанометров методом химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD). Ранее в работе [5] сообщалось о возможности осаждения покрытий пиролитического вольфрама на поверхность МУНТ с использованием метода MOCVD. В качестве прекурсора использовали гексакарбонил вольфрама  $W(CO)_6$ . Было показано, что покрытие пиролитического вольфрама на поверхности МУНТ представляет собой ультрадисперсную фазу карбида вольфрама  $WC_{(1-x)}Fm3m$  с параметром решетки  $a = 0.414$  nm. При окислении полученного композита в течение 1 h при  $500^\circ C$  наблюдается образование нового композиционного материала МУНТ/ $WO_3$ . Образование данного гетерокомпозиата было доказано методом рентгенофазового анализа.

Получение гибридного материала на основе МУНТ, покрытых тонкими слоями магнитного пиролитического железа, является актуальной задачей в связи с возможными прикладными свойствами таких гибридов. Несмотря на активное изучение композита МУНТ/(пиролитическое железо), к настоящему времени имеется достаточно много открытых вопросов, связанных как с технологией получения гетерокомпозиата, так и с диагностикой его физико-химических свойств. В частности, является актуальным получение детальной информации о характеристиках поверхности композита и взаимодействия между внешней поверхностью МУНТ и покрывающим наноразмерным металлическим слоем. На данном этапе является важным разработка информативных неразрушающих методов тестирования и контроля, синтезируемых на основе МУНТ-гетероструктур с заданными физическими свойствами. Для решения этой задачи необходимо использовать набор взаимодополняющих методов исследования. В настоящей работе проводились комплексные исследования полученных образцов с применением растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифрактометрии и ультрамягкой рентгеновской (УМР) спектроскопии с применением синхротронного излучения (СИ). При этом особое внимание акцентировалось на изучении ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS) в области  $C 1s$ - и  $Fe 2p$ -порогов ионизации. Это обусловлено тем, что возможности рентгеновских дифракционных методов исследования структуры композита ограничены и не позволяют характеризовать атомный и химический

состав наноразмерных слоев, покрывающих внешнюю поверхность МУНТ и интерфейс МУНТ — металлическое покрытие. Тогда как методы УМР-спектроскопии перспективны для их изучения, поскольку дают возможность исследовать изменения состава приповерхностных слоев с глубиной в наноразмерной шкале, получать информацию о ближайшем окружении поглотившего рентгеновский квант атома и тестировать изменение атомного и химического состава поверхности МУНТ и покрытия без разрушения и модификации [6,7]. Наряду с этим NEXAFS-исследования позволяют определить эффективную толщину и химический состав покрывающего слоя на поверхности МУНТ и исследовать взаимодействие между ними.

## 2. Методы исследования

Синтез исходных МУНТ осуществлялся методом MOCVD с использованием в качестве прекурсоров ферроцена и толуола в печи трубчатого типа, и при этом полученные массивы имели вид полых макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ. Аппаратура и условия синтеза МУНТ подробно описаны ранее [5] и в настоящей работе не обсуждаются. Образцы исходных МУНТ перед осаждением на их поверхность покрытий пиролитического железа предварительно в течение 1 h были обработаны в ультразвуковой установке Кристалл-5 концентрированной азотной кислотой. Далее были отмыты дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушены в сушильном шкафу при температуре  $105^\circ C$ . Методика осаждения покрытий пиролитического железа на поверхность МУНТ и детальное описание экспериментальной установки представлены в работе [5]. Для осаждения покрытий пиролитического железа на поверхность МУНТ использовался пентакарбонил железа  $[Fe(CO)_5]$  (навеска от 1 до 12 g). Особенностью метода MOCVD является то, что осаждение тонких пленок пиролитического железа на поверхности МУНТ проходит в проточном реакторе при низкой ( $150^\circ C$ ) температуре, пары пентакарбонила железа непрерывно подаются в зону пиролиза, а продукты распада МОС непрерывно удаляются из зоны реакции с помощью вакуумного насоса. Толщина осажденного слоя пиролитического железа варьировалась от нескольких нанометров до образования монолитного материала. Исследование морфологии исходных МУНТ и композита МУНТ/(пиролитическое железо) проводили с помощью растрового электронного микроскопа Supra 50 VP фирмы ZEISS (ускоряющее напряжение 10 kV) и просвечивающего электронного микроскопа ЭМБ-100 ЛМ (ускоряющее напряжение 75 kV). Исследование структуры индивидуальных МУНТ проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 kV и разрешением 0.14 nm. Анализ образцов МУНТ и гетерокомпозиатов МУНТ/(пиролитическое железо) проводился также методом рентгенофазового анализа (РФА) на

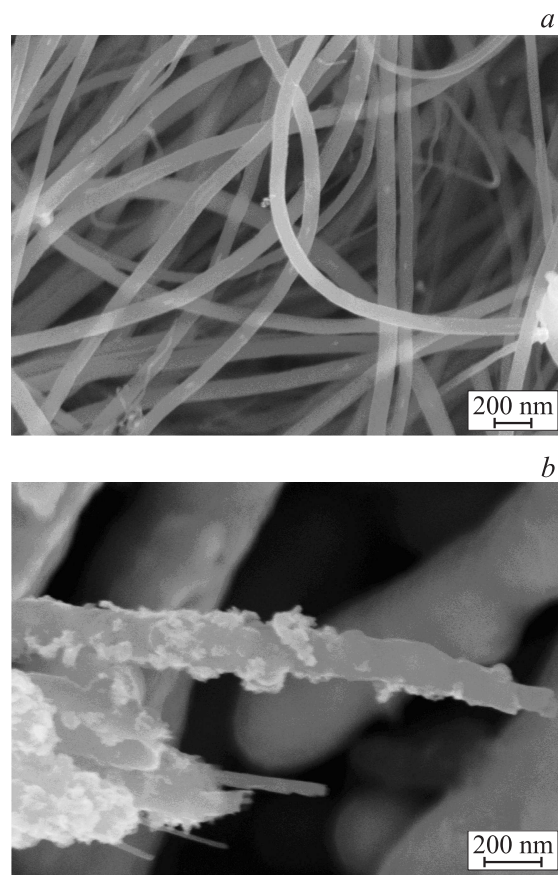
дифрактометре ДРОН-3М на  $\text{Cu-K}\alpha$  излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке в пошаговом режиме. Обработка дифрактограмм проводилась пакетом программ FullProf\_Suite. Теоретические дифрактограммы фаз строились с использованием структурной базы данных неорганических веществ ICSD (Findit 2009). В силу чрезвычайной анизотропии свойств МУНТ (текстуры) они, в зависимости от задачи, либо засыпались в кварцевую кювету и уплотнялись по общепринятой методике, либо неразмолотые образцы устанавливались в кювету вдоль или поперек направления роста МУНТ. В первом (основном) варианте получалась усредненная картина распределения интенсивности по углам с преимущественной ориентацией поперек пучков МУНТ, во втором — предельные текстурированные распределения.

NEXAFS-исследования исходных МУНТ и гетерокомпозиата МУНТ/(пиролитическое железо) в области  $\text{C } 1s$  — и  $\text{Fe } 2p$  — краев поглощения и обзорные измерения в широком интервале энергий квантов проводились методом полного электронного выхода (Total electron yield, TEY) с использованием синхротронного излучения Русско-Германского канала выхода и монохроматизации СИ на BESSY-II [8]. Энергетическое разрешение при изучении NEXAFS  $\text{C } 1s$  — и  $\text{Fe } 2p$  — спектров поглощения составляло  $0.05 \text{ eV}$ , а точность привязки элементов NEXAFS по энергии не хуже  $0.1 \text{ eV}$ . Нормировка спектров проводилась путем деления сигнала TEY образца на сигнал TEY от слоя чистого золота. В обоих случаях измерения проводились с корректным учетом немонохроматического фона и коротковолнового излучения кратных порядков дифракции с использованием трансмиссионных титановых фильтров для подавления и измерения фонового излучения [9]. В качестве образцов для NEXAFS-исследований использовались кусочки композита, а также мелко дисперсные порошки, которые механически фиксировались на медных держателях. Толщины металлических покрытий на внешней поверхности МУНТ составляли несколько нанометров, чтобы обеспечить возможность измерения сигнала TEY как от покрывающего слоя, так и от интерфейса МУНТ — металлическое покрытие.

### 3. Экспериментальные результаты

Образцы исходных МУНТ, гетерокомпозиатов МУНТ/(пиролитическое железо) и ряда тестовых соединений были исследованы методами электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и УМР-спектроскопии.

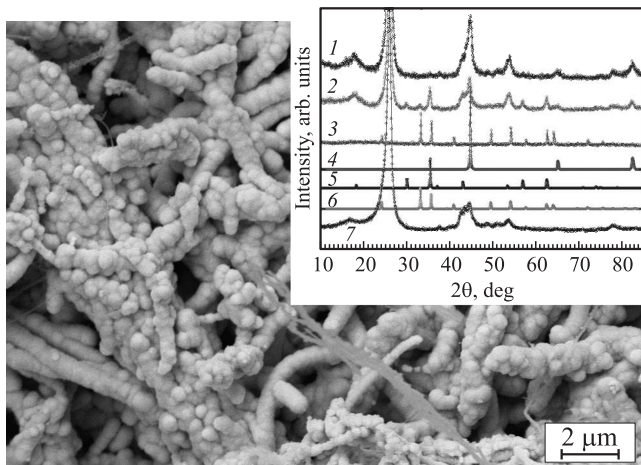
3.1. Электронная микроскопия. Электронная просвечивающая (ПЭМ) и растровая (РЭМ) микроскопия являются самыми распространенными методами изучения МУНТ. ПЭМ позволяет провести качественный анализ полученных образцов с помощью электронной дифракции, оценить структуру и размеры полученных МУНТ, РЭМ позволяет оценить морфологию массивных образцов МУНТ и материалов на их основе. Получаемые по технологии MOCVD углеродные



**Рис. 1.** РЭМ-микрофотографии исходных МУНТ (а) и гетерокомпозиата МУНТ/(пиролитическое железо) с наноразмерным слоем пиролитического железа (б).

нанотрубки имеют различный диаметр и содержат во внутренних каналах частички катализатора (железо и карбид железа). Измерения с помощью ПЭМ высокого разрешения показали, что диаметр внутреннего канала МУНТ зависит от размеров частицы катализатора и составляет в среднем  $6\text{--}10 \text{ nm}$ . Средний внешний диаметр нанотрубок, измеренный с помощью ПЭМ, составил  $70 \text{ nm}$ , а длина варьировалась от нескольких сотен микрометров до нескольких миллиметров. При этом во всех образцах наблюдались как толстые нанотрубки (диаметром  $100\text{--}120 \text{ nm}$ ), так и тонкие (диаметром  $15\text{--}40 \text{ nm}$ ). Причем с увеличением времени синтеза доля толстых нанотрубок растет и средний диаметр МУНТ при синтезе  $9 \text{ h}$  приближается к  $110 \text{ nm}$ . Боковая поверхность МУНТ сформирована графеновыми слоями, с расстояниями между ними порядка  $0.34 \text{ nm}$ .

С использованием методики синтеза МУНТ, приведенной в работах [5,10], нами были приготовлены образцы МУНТ, РЭМ-изображения которых представлены на рис. 1, а. Внешний диаметр МУНТ варьируется от  $40$  до  $80 \text{ nm}$ . На рис. 1, б приведена РЭМ-микрофотография образца композитного материала из МУНТ с относительно тонким покрытием пиролитического железа. Хорошо видно, что осаждение покрытия пиролитического



**Рис. 2.** РЭМ-микрофотография и дифрактограммы композита МУНТ с толстым покрытием пиролитического железа: 1 — МУНТ/(пиролитическое железо), 2 — дифрактограмма образца после отжига в течение 1 h при 300°C, 3 — дифрактограмма образца после отжига в течение 1 h при 600°C; теоретические дифрактограммы: 4 —  $\alpha$ -Fe (Im-3m,  $a = 0.2866$  nm), 5 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит, Fd-3m,  $a = 0.8395$  nm), 6 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематит, R-3c,  $a = 0.5034$  nm,  $c = 1.3748$  nm), 7 — дифрактограмма исходных МУНТ.

железа происходит на поверхности всех МУНТ, и при этом покрытие оказывается сплошным, но неравномерным по толщине. На рис. 2 приведена микрофотография композита с толстым слоем железа, достаточным для его изучения методами рентгенофазного анализа (РФА), результаты которого приведены на вставке.

**3.2. Дифрактометрия.** Качественный и количественный состав массивных кристаллических образцов МУНТ и гетерокомпозита на их основе можно оценить с помощью рентгенофазового анализа. Метод рентгеновской дифракции позволяет выяснить параметры кристаллической решетки и провести анализ состава многокомпонентной системы, состоящей из нескольких кристаллических фаз, а также дает возможность провести оценку степени совершенства и упорядоченности МУНТ, составляющих образец.

Детальный анализ фазового состава исходных МУНТ, которые использовались в настоящей работе, был проведен ранее и опубликован в работе [10]. Было показано, что на дифрактограмме образца МУНТ наблюдаются три пика, характерные для МУНТ [(002), (100) и (004)], причем самый сильный пик в спектре графита соответствует дифракции на плоскостях, образуемых его  $sp^2$ -углеродными слоями (графеновыми слоями). В интервале углов  $2\theta$  от 37 до 51° обнаружены также пики, отнесенные к  $\gamma$ -Fe, и пики, отнесенные к фазе карбида железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Эти фазы локализованы во внутреннем объеме МУНТ. Было обнаружено смещение рефлекса (002) МУНТ в область меньших углов по сравнению с графитом, что соответствует увеличению межплоскостного расстояния от 0.336 (графит) до 0.343 nm (МУНТ). Еще один пик в спектре МУНТ имеет индекс (001) и

соответствует плоскости, перпендикулярной оси МУНТ. При совпадении ориентации оси нанотрубки и нормали к плоскости исследуемого образца дифракция на слоях (002) приводит к тому, что отраженное излучение не может быть обнаружено детектором. Поэтому, если такая ориентация нанотрубок в образце является преимущественной, то интенсивность рефлекса (002) уменьшается тем сильнее, чем выше степень их совершенства. Этот пик исчез бы совсем при условии абсолютного совершенства структуры МУНТ в образце. В действительности МУНТ всегда имеют искривленные участки, ориентация которых не совпадает с направлением нормали. Вследствие этого часть отраженного излучения попадает в детектор, что приводит к появлению рефлекса (002). Ориентация МУНТ, неблагоприятная для появления рефлекса (002), является лучшей для появления рефлекса (001) и наоборот. Таким образом, метод рентгеновской дифракции дает возможность оценки степени совершенства и упорядоченности МУНТ, составляющих образец.

Проведенные ранее исследования ПЭМ с высоким разрешением изображений полученных МУНТ также показали, что образующие нанотрубку графеновые оболочки расположены равномерно и параллельно относительно сердцевины МУНТ, имеют одинаковое число проекций по обе стороны от центральной полости, и межслоевое расстояние между ними составляет 0.34 nm [10]. При этом наблюдаются МУНТ внешним диаметром от 20 до 120 nm и внутренним диаметром от 5 nm.

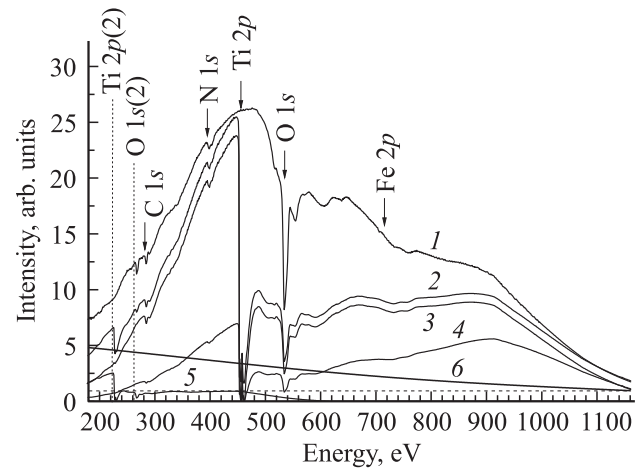
Из данных РФА, приведенных на вставке к рис. 2, видно, что пиролитическое железо в слоях с большой толщиной на поверхности исходных МУНТ практически не окислено. При этом покрытие состоит преимущественно из фазы  $\alpha$ -Fe. При отжиге образцов в течение 1 h при температуре 300°C (кривая 2) наблюдается уменьшение содержания фазы  $\alpha$ -Fe в покрытии и появление смеси окислов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При отжиге образцов в течение 1 h при температуре 600°C (кривая 3) пики, соответствующие МУНТ и  $\alpha$ -Fe, полностью исчезают и остаются только пики, соответствующие оксиду железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**3.3. NEXAFS-спектроскопия.** Применение метода полного электронного выхода для изучения NEXAFS позволяет эффективно проводить исследования наноразмерных слоев и интерфейса покрытие/подложка без их разрушения и модификации. Сигнал TEY в области NEXAFS формируется за счет Оже-электронов, энергия которых варьируется в пределах сотни eV, а глубина выхода согласно универсальной зависимости длины свободного пробега фотоэлектронов от энергии составляет около 1 nm [11]. В случае таких гетероструктур, как МУНТ/(пиролитическое железо), метод TEY позволяет одновременно исследовать атомно-химический состав покрывающего слоя с помощью NEXAFS Fe 2p-спектра, внешнюю поверхность МУНТ с применением NEXAFS C 1s-спектра и из сравнения последнего с NEXAFS C 1s-спектром исходной МУНТ определять эффективную



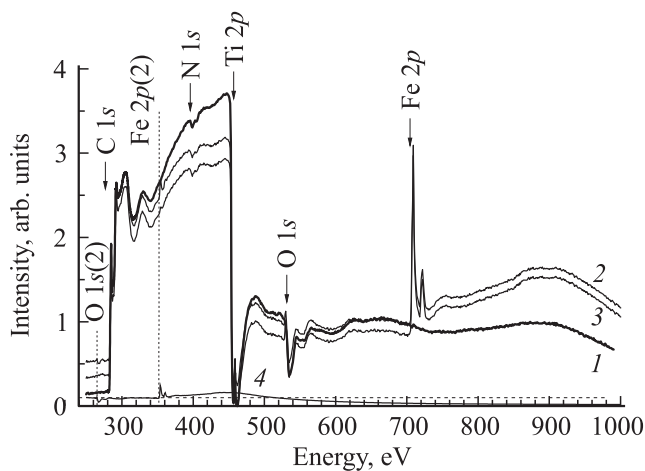
толщину слоя пиролитического железа и степень ее модификации. При этом также возможно приведение исследованных спектров к абсолютной шкале сечений поглощения (СП) путем совмещения спектральных зависимостей сечений поглощения исходной МУНТ в относительных единицах с сечениями атома углерода.

Величина сигнала ТЕУ прямо пропорциональна СП рентгеновского излучения и интенсивности падающего монохроматизированного пучка СИ. При этом коэффициент пропорциональности является монотонной функцией от энергии кванта. Полагая этот коэффициент независимым от энергии в узкой припороговой области спектра, относительную величину сечения поглощения можно определить путем деления спектральной зависимости сигнала ТЕУ на спектральную зависимость интенсивности падающего пучка СИ. При этом благодаря малой глубине выхода фотоэлектронов с поверхности образца искажающим влиянием „эффекта толщины“ на спектральный ход СП можно пренебречь. Необходимым условием успешного использования метода ТЕУ является измерение и подавление присутствующего в монохроматизированном излучении немонахроматического фона, состоящего из рассеянного длинноволнового ВУФ-излучения и коротковолнового излучения кратных порядков отражения от дифракционной решетки. Это особенно важно при использовании высокоинтенсивного синхротронного излучения, когда составляющая немонахроматического фона велика и приводит к появлению дополнительной структуры во втором порядке дифракции в падающем пучке СИ. Это создает серьезные проблемы при нормировке исследуемых спектров, и делает невозможным проведение абсолютных измерений СП и исследований по распределению сил осцилляторов в области NEXAFS. В настоящей работе применен оригинальный метод определения спектральной зависимости интенсивности монохроматизированного СИ в относительных единицах с корректным учетом вклада в интенсивность СИ длинноволновой рассеянной и коротковолновой кратных порядков отражения составляющих интенсивности немонахроматического фона. При этом для определения интенсивности СИ использовались фотокатод из чистого Au, а для подавления и измерения немонахроматического фона в СИ — титановый абсорбционный фильтр в виде Ti-пленки толщиной 150 nm, закрепленной на золотой сетке. На рис. 3 представлены экспериментальные спектральные зависимости ТЕУ для Au с использованием Ti-фильтра (кривая 2) и без фильтра (кривая 1). Из рисунков хорошо видно, что зависимости ТЕУ золота без Ti-фильтра в области 200–450 eV оказываются немонотонными. Присутствует структура в области 1s-краев поглощения углерода (290 eV), азота (400 eV), кислорода (530 eV) и в области 265 eV (второй порядок дифракции от 1s-края поглощения кислорода), которая обозначена как O 1s(2). Эта структура обусловлена особенностями фильтрации коротковолнового излучения при отражении на малые углы от оптических элементов в канале монохроматизации СИ [9,12] и присутствием оксидной пленки и незначительных углеродных и азотсодержащих загрязнений на отражающих



**Рис. 3.** Спектральные зависимости интенсивностей в относительных единицах от чистой Au-пластинки: экспериментальные без (1) и с использованием (2) Ti-фильтра, с учетом немонахроматического фонового излучения (3), монохроматизированного СИ (4), фонового излучения 2-го порядка (5). Кривая 6 показывает в относительных единицах спектральную зависимость СП атома Au. Горизонтальной штриховой линией показан уровень длинноволнового немонахроматического фона. Стрелками указаны положения 1s- и 2p-краев поглощения атомов в первом, а вертикальными штриховыми линиями во втором порядках дифракции.

оптических элементах канала. Наличие структуры в области 265 eV демонстрирует наличие коротковолнового фона, величина которого по теоретическим оценкам в области 350–400 eV составляет не менее 10–15% [12]. После прохождения через Ti-фильтр, который сильно поглощает излучение с энергией более 454 eV, структура, связанная с коротковолновым фоном, значительно уменьшается. Наблюдаемая при этом ступенька вблизи 227 eV обусловлена скачком в спектральном ходе СП титанового фильтра вблизи Ti 2p-края во втором порядке дифракции и обозначена как Ti 2p(2). Отношение амплитуд этих скачков составляет величину, равную 9,8, которая характеризует степень подавления коротковолнового излучения во втором порядке дифракции за счет отражения при скользких углах падения на оптических элементах в канале монохроматизации СИ. Принимая это во внимание, можно построить зависимость фона кратных порядков в спектральной области 200–450 eV (рис. 3, кривая 5) и зависимость сигнала ТЕУ от Au с учетом немонахроматического фона (кривая 3). Последняя была получена как разность экспериментальной зависимости 3 и вклада вторых порядков (кривая 5) и уровня рассеянного длинноволнового фона (горизонтальная штриховая линия). После деления скорректированной зависимости ТЕУ (кривая 3) для Au на спектральную зависимость СП атома золота [13] (кривая 6) была получена спектральная зависимость интенсивности монохроматизированного падающего СИ (кривая 4) в относительных единицах. Существенно, что ступенька вблизи 227 eV и структура в области 265 eV после



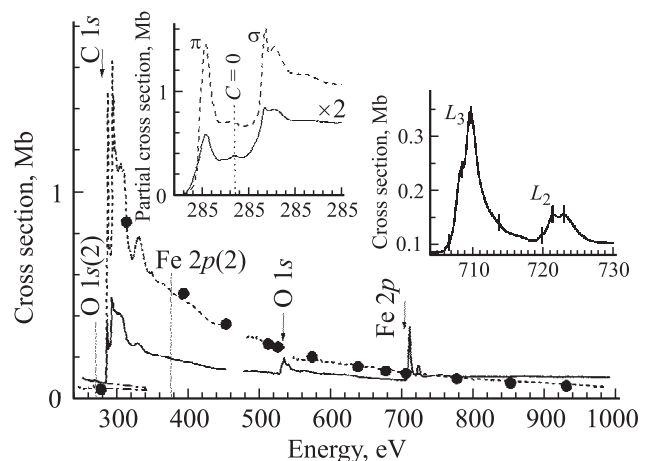
**Рис. 4.** Спектральные зависимости интенсивностей в относительных единицах гетерокомпозиата МУНТ/(пиролитическое железо): экспериментальная с использованием Тi-фильтра (1), с учетом немонхроматического длинноволнового фонового излучения (2), с учетом фона второго порядка (3), отдельно фонового излучения второго порядка (4). Горизонтальной штриховой линией показан уровень длинноволнового немонхроматического фона. Стрелками указаны положения краев поглощения атомов в первом, а вертикальными штриховыми линиями во втором порядках дифракции.

вычитания вклада излучения второго порядка исчезает, и спектральная зависимость СИ в интервале 200–450 eV становится монотонной. Это говорит о корректности учета коротковолнового фона. При этом области Ti 2p-края поглощения ТЕУ и интенсивность СИ падают практически до нуля, что указывает также на корректный учет вклада длинноволнового рассеянного фонового ВУФ-излучения в пучке СИ и полное отсутствие монхроматического излучения в области максимумов Ti 2p<sub>1/2</sub>- и Ti 2p<sub>3/2</sub>-полос поглощения (454–460 eV).

На рис. 4 приведены спектральные зависимости в относительных единицах экспериментальных сигналов ТЕУ композита МУНТ/(пиролитическое железо) в широком интервале энергий, измеренных с применением абсорбционного Тi-фильтра (кривая 2), а также сигнала после коррекции (кривая 3) путем вычета вкладов немонхроматического длинноволнового фона (штриховая горизонтальная линия) и изучения во втором порядке дифракции (кривая 4). Видно, что после коррекции исчезает структура в сигнале ТЕУ во втором порядке кратности от областей вблизи O 1s- и Fe 2p-краев поглощения, обозначенных O 1s(2) и Fe 2p(2) соответственно. На рис. 4 также для сравнения приведена зависимость сигнала ТЕУ для исходной МУНТ, полученной с использованием Тi-фильтра за вычетом вклада немонхроматического фона (кривая 1). Необходимо отметить, что на этой зависимости также отсутствует структура во втором порядке дифракции от области O 1s-края поглощения.

На рис. 5 приведена спектральная зависимость сечений поглощения в абсолютных единицах в широкой об-

ласти спектра и вблизи NEXAFS C 1s-края поглощения исходной МУНТ (штриховая линия) и гетерокомпозиата (сплошная линия). Эти зависимости были получены в результате деления соответствующих монхроматических спектральных зависимостей ТЕУ композита и МУНТ на интенсивность СИ (рис. 3, кривая 4). Приведение этих зависимостей к абсолютной шкале проводилось путем умножения на постоянный коэффициент до совпадения с сечениями поглощения атома углерода (отмечены черными кружочками) [13] в широком интервале энергий квантов. Штрихпунктирными линиями показано выделение парциальных C 1s-сечений поглощения, которое проводилось путем экстраполяции СП из длинноволновой области перед C 1s-краем поглощения. На вставках рис. 5 приведены спектральная зависимость парциальных C 1s-сечений поглощения МУНТ (кривая 1) и композита (кривая 2), а также зависимость СП в области Fe 2p-края поглощения. Анализ формы спектров и энергетических положений элементов тонкой структуры Fe 2p-спектра композита определенно демонстрирует, что на поверхности нанотрубок образуется оксид Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Это хорошо видно из сравнения NEXAFS Fe 2p-спектров поглощения оксидов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (на рис. 5 не показаны) [14,15]. При этом Fe 2p-спектр FeO не принимается в рассмотрение, так как он не устойчив на воздухе и быстро окисляется до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Как отмечалось ранее при анализе данных РЭМ (рис. 1, b), покрытие из Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> является сплошным и обладает хорошей адгезией к внешней поверхности МУНТ. Это позволяет предполагать наличие химического взаимодействия между слоем оксида и внешними графеновыми слоями МУНТ. В связи с этим, представляется интерес-



**Рис. 5.** Спектральные зависимости СП в абсолютных единицах (Mb) исходной МУНТ — штриховая линия и гетерокомпозиата МУНТ/(пиролитическое железо) — сплошная линия. Штрихпунктиром отмечены СП, экстраполированные из длинноволновой области по степенному закону. Стрелками указаны положения краев поглощения атомов в первом, а вертикальными штриховыми линиями во втором порядках дифракции. На вкладках приведены зависимости сечений поглощения в области Fe 2p- и парциальных сечений поглощения в области C 1s-краев поглощения.

ным сопоставлением NEXAFS C1s-спектров поглощения исходной МУНТ и композита. Из вставки на рис. 5 хорошо видно, что в спектре композита сохраняются элементы структуры ( $\pi$  и  $\sigma$  резонансы), характерные для спектра исходной МУНТ, что указывает на отсутствие существенной деструкции внешних слоев МУНТ. Однако в промежуточной между  $\pi$  и  $\sigma$  резонансами энергетической области 285.4–291.8 eV обнаруживается дополнительная структура в виде малоинтенсивного пика с энергией 288.4 eV. Положение этого пика хорошо согласуется с энергетическими положениями элементов NEXAFS C1s-спектра поглощения оксида графита [16], соответствующих эпоксидным (C–O–C) и двойным (C=O, O–C–O) связям. Принимая это во внимание, хорошую адгезию Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> к МУНТ можно объяснить образованием химической связи через атомы кислорода между оксидом и внешней поверхностью МУНТ. Из сравнения C1s-парциальных зависимостей сечений поглощения исходной нанотрубки и композита видно сильное уменьшение интегральной суммы сил осцилляторов (площади под кривой). Это обусловлено ослаблением потока фотоэлектронов, эмитируемых с верхних слоев МУНТ в покрывающем слое Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Этот слой является сплошным, но не однородным по толщине и поэтому характеризуется эффективной толщиной  $d_{\text{eff}}$ , величина которой может быть определена из соотношения

$$d_{\text{eff}} = \lambda \cdot \ln(S_1/S_2), \quad (1)$$

где  $\lambda$  — глубина выхода фотоэлектрона,  $S_1$  и  $S_2$  — площади под C1s-парциальными зависимостями СП для МУНТ и композита соответственно. Поскольку сигнал NEXAFS в области C1s-края поглощения формируется Оже-электронами, энергии которых составляют порядка сотни eV, то, согласно универсальной зависимости длины свободного пробега электронов от их энергии,  $\lambda$  составляет 1–2 nm. Однако если учесть вклад низкоэнергетических вторичных электронов, длина свободного пробега которых значительно больше, то эффективная глубина выхода при оценке толщины покрытия должна иметь большие значения, в частности для слоя оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> она равна 5 nm [17]. С учетом этого при значении отношения  $S_1/S_2 = 1.21$  величина эффективной толщины слоя  $d = 0.95$  nm.

#### 4. Заключение

Исследования гетерокомпозигов МУНТ/(пиролитическое железо), проведенные методами рентгеновской дифрактометрии и ультрамягкой рентгеновской спектроскопии, продемонстрировали комплиментарность (взаимодополняемость) этих методов при изучении наноструктурированных материалов. Показано, что разработанная МОСVD-технология нанесения на поверхность МУНТ покрытий пиролитического железа является эффективной для приготовления гетероструктурных материалов. Установлено, что тонкие наноразмерные покрытия пиролитического железа являются сплошными

и представляют собой оксид железа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Показано, что хорошая адгезия оксида железа на поверхности МУНТ обеспечивается образованием химической связи между атомами углерода внешнего графенового слоя нанотрубки и атомами кислорода покрывающего слоя.

#### Список литературы

- [1] W.M. Daoush, B.K. Lim, C.B. Mo, D.H. Nam, S.H. Hong. *Mater. Sci. Eng. A* **513–514**, 247 (2009).
- [2] C.N.R. Rao, A.K. Cheetham. *J. Mater. Chem.* **11**, 2887 (2001).
- [3] D. Eder. *Chem. Rev.* **110**, 1348 (2010).
- [4] Q. Liu, W. Ren, Z.-G. Chen, B. Liu, B. Yu, F. Li, H. Cong, H.-M. Cheng. *Carbon* **46**, 1417 (2008).
- [5] А.И. Кириллов, А.М. Обьедков, В.А. Егоров, Г.А. Домрачев, Б.С. Каверин, Н.М. Семенов, Т.И. Лопатина, С.А. Гусев, А.Д. Мансфельд. *Нанотехника* **1** (25), 72 (2011).
- [6] V.N. Sivkov, O.V. Petrova, S.V. Nekipelov, A.M. Obiedkov, B.S. Kaverin, A.I. Kirillov, N.M. Semenov, G.A. Domrachev, V.A. Egorov, S.A. Gusev, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. *11th Biennial Conf. on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging, XTOP-2012* St. Petersburg, Russia (2012). V. 1. P. 411.
- [7] В.Н. Сивков, А.А. Ломов, А.Л. Васильев, С.В. Некипелов, О.В. Петрова. *ФТП* **47**, 8, 1048 (2013).
- [8] S.I. Fedoseenko, D.V. Vyalikh, I.E. Iossifov, R. Follath, S.A. Gorovikov, R. Puttner, J.-S. Schmidt, S.L. Molodtsov, V.K. Adamchuk, W. Gudat, G. Kaindl. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **505**, 718 (2003).
- [9] K. Kummer, V.N. Sivkov, D.V. Vyalikh, V.V. Maslyuk, A. Bluher, S.V. Nekipelov, T. Bredow, I. Mertig, M. Mertig, S.L. Molodtsov. *Phys. Rev. B* **80**, 155433-11 (2009).
- [10] А.М. Обьедков, Б.С. Каверин, В.А. Егоров, Н.М. Семенов, С.Ю. Кетков, Г.А. Домрачев, К.В. Кремлев, С.А. Гусев, В.Н. Перевезенцев, А.Н. Москвичев, А.А. Москвичев, А.С. Родионов. *Письма о материалах* **2**, 152 (2012).
- [11] J. Stohr. *NEXAFS-spectroscopy*. Springer, Berlin (1992). Ch. 5. P. 122.
- [12] S.A. Gorovikov, S.L. Molodtsov, R. Follath. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **441**, 506 (1998).
- [13] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.L. Devis. *At. Data. Nucl. Data. Tabl.* **54**, 181 (1993).
- [14] K. Kuepper, I. Balasz, H. Hesse, A. Winiarski, K.C. Prince, M. Matteucci, D. Wett, R. Szargan, E. Burzo, M. Neumann. *Phys. Status Solidi A* **201**, 15, 3252 (2004).
- [15] S.A. Krasnikov, A.S. Vinogradov, K.-H. Hallmeier, Ziese R. Höhn, P. Esquinazi, T. Chassé, R. Szargan. *Materials Sci. Eng. B* **109**, 207 (2004).
- [16] H.-K. Jeong, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, M.H. Jin, C.Y. Park, Y.H. Lee. *Eur. Lett.* **82**, 67004 (2008).
- [17] S. Gota, M. Gautier-Soyer, M.O. Sacchi. *Phys. Rev. B* **62**, 7, 4187 (2000).