

ДЕФЕКТЫ НАНОТРУБОК ДЛЯ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ: СРОСТКИ

З.Я. Халитов, Р.Р. Файзуллин, Д.Н. Валеева, В.Л. Одинцов, В.А. Воронина

Казанский национальный исследовательский технический университет
имени А.Н. Туполева-КАИ

420111, Российская Федерация, г. Казань, ул. К. Маркса, 10

Аннотация. Рассмотрена задача о высокочастотных осцилляциях профилей интенсивности рефлексов микродифракционных картин отдельных нанотрубок вдоль слоевых линий. Рассмотрены возможные структуры продольных сростков нанотрубок с различными внешними и внутренними радиусами, идентификация которых необходима при выборке нанотрубок для изделий наноэлектроники. Проведен сравнительный математический анализ осцилляций в случаях обычных кристаллов (сателлиты) и многослойных коаксиальных нанотрубок, а также двух случаев цилиндрических сростков. Показано, что, как и в случае обычных кристаллов, осцилляции в области крыльев рефлексов определяются размерами кристалла (толщиной стенки трубки), в то время как специфические осцилляции их главных максимумов – внутренним диаметром нанотрубки.

Ключевые слова: нанотрубки, микродифракционные картины, осцилляция базальных рефлексов.

Переход к практическому освоению промышленного производства изделий наноэлектроники на основе нанотрубок выдвигает на повестку дня вопрос о селекции бездефектных трубок. Конечно же, ряд дефектов может определяться в поле электронного микроскопа визуально либо автоматически на основе программ распознавания образов. Однако не все. Например, для обеспечения требуемой величины такого важного параметра как ширина запрещенной зоны, диаметр нанотрубки (внутренний или внешний) должен определяться с точностью до 0,1 нм, что затруднительно при визуальном анализе [1-4]. Здесь также возможны такие дефекты как сrostки, то есть когерентное срастание двух участков нанотрубки, имеющих различные внутренние диаметры, что может существенно исказить зонную структуру. Авторы предлагают использовать для измерения диаметров метод дифракции электронов на отдельных нанотрубках в поле просвечивающего электронного микроскопа. Таким образом, целью данного исследования является анализ дифракционных эффектов, позволяющих как идентифицировать бездефектные нанотрубки, так и определить их внутренний диаметр.

Размер малого прямолинейного кристалла, как известно, проявляется как в размерах узлов его обратной решетки и рефлексов его дифракционной картины, так и в виде осцилляций интенсивности, именуемых сателлитами, в периферической области узла и на "крыльях" рефлекса, соответственно [5]. При этом период осцилляций в каком-либо направлении обратной решетки равен обратной величине размера кристалла в этом направлении. В случае цилиндрического кристалла в радиальном направлении его обратной решетки осцилляции покрывают всю область узла (рефлекса) [6-9,10-12]. При дифракции на сrostках как прямолинейных, так и цилиндрических кристаллов, состоящих из взаимно когерентных областей с одинаковыми параметрами, но различными размерами кристаллической решетки (рис. 1), характер осцилляций меняется. Рассмотрим проблему в случаях и прямолинейных и цилиндрических кристаллов последовательно.

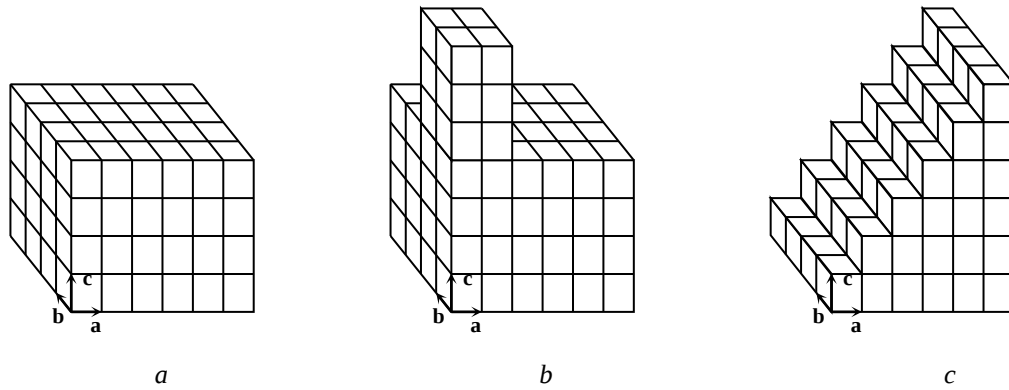


Рис. 1. Кристалл с гранями, параллельными базисным векторам (а), сrostок двух кристаллов (b), случай иной огранки (с)

1. Форма узла обратной решетки прямолинейного кристалла

Для упрощения анализа рассмотрим дифракцию на ортогональной решетке, основанной на базисе $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ (рис. 1), a , b , c - модули базисных векторов. Амплитуда дифракции Фраунгофера в кинематическом приближении для решетки на рис. 1а имеет вид

$$A(x^*, y^*, z^*) = \sum_{m=0}^{M-1} \exp(2\pi i a x^* m) \sum_{n=0}^{N-1} \exp(2\pi i b y^* n) \sum_{p=0}^{P-1} \exp(2\pi i c z^* p), \quad (1)$$

где x^* , y^* , z^* - декартовы координаты в обратном базисе, M , N , P - количества узлов решетки в направлениях $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$, соответственно. Формула (1) содержит три однотипных сомножителя, каждый из которых является суммой геометрической прогрессии.

Первая сумма в (1)

$$\sum_{m=0}^{M-1} \exp(2\pi i a x^* m) = \frac{1 - \exp(2\pi i a x^* M)}{1 - \exp(2\pi i a x^*)},$$

при переходе от амплитуды к интенсивности она перейдет в

$$\left| \sum_{m=0}^{M-1} \exp(2\pi i a x^* m) \right|^2 = \left| \frac{1 - \exp(2\pi i a x^* M)}{1 - \exp(2\pi i a x^*)} \right|^2 = \frac{\sin^2(\pi a x^* M)}{\sin^2(\pi a x^*)}; \quad (2)$$

пример численного моделирования этой функции приведен на рис. 2. Аналогичное вычисление всех трех сумм в (1) приводит к

$$A(x^*, y^*, z^*) = \frac{1 - \exp(2\pi i a x^* M)}{1 - \exp(2\pi i a x^*)} \cdot \frac{1 - \exp(2\pi i b y^* N)}{1 - \exp(2\pi i b y^*)} \cdot \frac{1 - \exp(2\pi i c z^* P)}{1 - \exp(2\pi i c z^*)}.$$

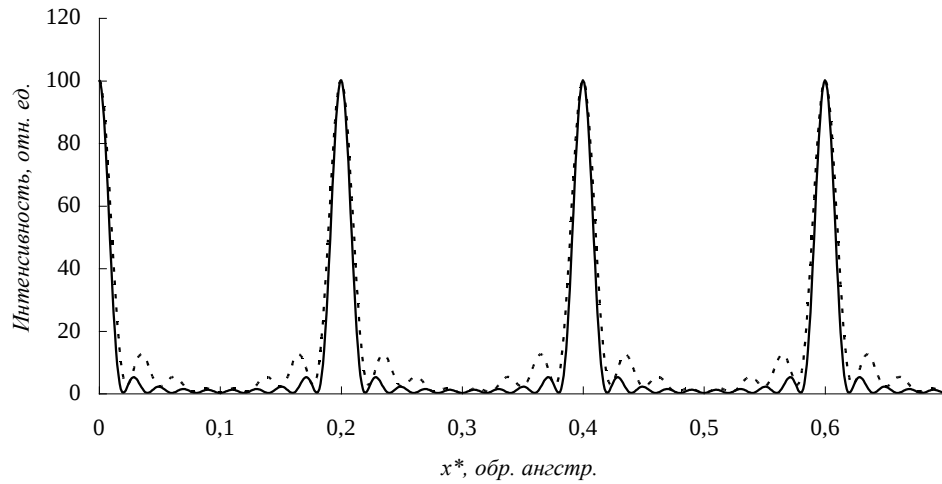


Рис. 2. Функция (2) при $M = 10$ (сплошная) и функция (5) при $M = 8$ и $M' = 2$ (точечная); $a = 5$

Знаменатель функции (2) обращается в нуль при

$$\pi a x^* = h\pi \quad \rightarrow \quad x^* = \frac{h}{a}, \quad (3)$$

где h - целое число. Числитель в этих точках x^* также равен нулю, а раскрытие неопределенности типа $0/0$ показывает, что значение функции (2) в этих точках равно M^2 ; в любых других точках x^* значение этой функции существенно меньше. Следовательно, в точках (3) она дает серию максимумов, именуемых “главными” максимумами, в отличие от побочных максимумов, обязанных своим происхождением осцилляциям синуса числителя и именуемых “сателлитами” (рис. 2). Главные максимумы являются пиками дифракционной картины. Вдоль направлений y^* и z^* второй и третий сомножители в (1) дают условия на положение главного максимума, аналогичные (3), и вместе они определяют положения и форму узлов обратной решетки. Период Δx^* следования сателлитов соответствует изменению на π аргумента верхнего синуса в (2):

$$\Delta(\pi a x^* M) = \pi a M \cdot \Delta x^* = \pi \quad \rightarrow \quad \Delta x^* = \frac{1}{Ma},$$

то есть равен обратной величине размера кристалла в направлении x^* .

1.1. Амплитуда дифракции на решетке, представленной на рис. 1b, имеет два слагаемых типа (1):

$$\begin{aligned} A(x^*, y^*, z^*) = & \sum_{m=0}^{M-1} \exp(2\pi i a x^* m) \sum_{n=0}^{N-1} \exp(2\pi i b y^* n) \sum_{p=0}^{P-1} \exp(2\pi i c z^* p) + \\ & + \sum_{m=0}^{M'-1} \exp(2\pi i a x^* m) \sum_{n=0}^{N'-1} \exp(2\pi i b y^* n) \sum_{p=0}^{P'-1} \exp[2\pi i c z^* (P + p)] = \\ & = \frac{1 - \exp(2\pi i a x^* M)}{1 - \exp(2\pi i a x^*)} \cdot \frac{1 - \exp(2\pi i b y^* N)}{1 - \exp(2\pi i b y^*)} \cdot \frac{1 - \exp(2\pi i c z^* P)}{1 - \exp(2\pi i c z^*)} + \\ & + \frac{1 - \exp(2\pi i a x^* M')}{1 - \exp(2\pi i a x^*)} \cdot \frac{1 - \exp(2\pi i b y^* N')}{1 - \exp(2\pi i b y^*)} \cdot \frac{1 - \exp(2\pi i c z^* P')}{1 - \exp(2\pi i c z^*)} \cdot \exp(2\pi i c z^* P), \end{aligned} \quad (4)$$

где дополнительная, по сравнению с решеткой на рис. 1a, часть имеет размеры $M'a$, $N'b$ и $P'c$. Так как в направлениях x^* и y^* поведение амплитуды сходно, рассмотрим одно из них:

$$\begin{aligned}
 A(x^*) &= \frac{1 - \exp(2\pi i a x^* M)}{1 - \exp(2\pi i a x^*)} + \frac{1 - \exp(2\pi i a x^* M')}{1 - \exp(2\pi i a x^*)} = \\
 &= \frac{2}{1 - \exp(2\pi i a x^*)} \{1 - \cos[\pi a x^* (M + M')] \cos[\pi a x^* (M - M')] - \\
 &\quad - i \sin[\pi a x^* (M + M')] \cos[\pi a x^* (M - M')]\}.
 \end{aligned}$$

Переходя к интенсивности:

$$\begin{aligned}
 I(x^*) &= |A(x^*)|^2 = \frac{1}{\sin^2(\pi a x^*)} \langle \{1 - \cos[\pi a x^* (M + M')] \cos[\pi a x^* (M - M')]\}^2 + \\
 &\quad + \sin^2[\pi a x^* (M + M')] \cos^2[\pi a x^* (M - M')]\rangle = \\
 &= \frac{\sin^2[\pi a x^* (M + M')]}{\sin^2(\pi a x^*)} + 4 \frac{\sin^2(\pi a x^* M) \sin^2(\pi a x^* M')}{\sin^2(\pi a x^*)}.
 \end{aligned} \quad (5)$$

Очевидно, что главные максимумы амплитуды по-прежнему находятся в точках (3), где она равна $(M + M')^2$ (рис. 2, точечная). В прочих точках наблюдается увеличение периода осцилляций вследствие уменьшения размеров кристаллов.

В направлении z^* амплитуда (4) имеет вид:

$$A(z^*) = \frac{1 - \exp(2\pi i c z^* P)}{1 - \exp(2\pi i c z^*)} + \frac{1 - \exp(2\pi i c z^* P')}{1 - \exp(2\pi i c z^*)} \cdot \exp(2\pi i c z^* P) = \frac{1 - \exp[2\pi i c z^* (P + P')]}{1 - \exp(2\pi i c z^*)},$$

что аналогично случаю решетки на рис. 1а с главными максимумами в точках $z^* = l/c$ и нормировкой интенсивности на рис. 2 на $(P + P')^2$.

1.2. В решетке на рис. 1с количество ячеек в направлении c на единицу больше номера ячейки в направлении a , поэтому амплитуду дифракции можно записать в виде:

$$\begin{aligned}
 A(x^*, y^*, z^*) &= \sum_{m=0}^{M-1} \exp(2\pi i a x^* m) \sum_{n=0}^{N-1} \exp(2\pi i b y^* n) \sum_{p=0}^{P-1} \exp(2\pi i c z^* p) = \\
 &= \frac{1 - \exp(2\pi i b y^* N)}{1 - \exp(2\pi i b y^*)} \cdot \frac{1}{1 - \exp(2\pi i c z^*)} \times \\
 &\quad \times \left\{ \frac{1 - \exp(2\pi i a x^* M)}{1 - \exp(2\pi i a x^*)} - \exp(2\pi i c z^*) \frac{1 - \exp[2\pi i (a x^* + c z^*) M]}{1 - \exp[2\pi i (a x^* + c z^*)]} \right\}.
 \end{aligned}$$

Как и следовало ожидать, здесь проявилось направление, «диагональное» между x^* и z^* , соответствующее новой грани. Таким образом, сателлиты, как и главные максимумы, ориентированы в соответствии с семействами рассеивающих плоскостей.

2. Осцилляции базальных рефлексов коаксиальной нанотрубки

Рассмотрим так называемые "базальные" рефлексы $00l$ от упорядоченной коаксиальной решетки однослойной политипной модификации [8]. В этом случае ни угол хиральности, ни параметры нормальной проекции слоя плоского аналога не имеют значения, поэтому можно ограничиться слоем с прямоугольной решеткой, свернутым в систему

ахиральных плотноупакованных коаксиальных цилиндров. Положения узлов такой решетки в цилиндрических координатах $\{\rho, \varphi, z\}$ определяются выражениями:

$$\begin{cases} \rho_m = \rho_0 + md \\ \varphi_{mnv} = \frac{bv}{\rho_m} + \varepsilon_m, \\ z_{mnv} = an + \Delta z_m \end{cases} \quad (6)$$

где a и b – параметры решетки слоя плоского аналога, d – толщина слоя, $m = 0 \div M - 1$ – его номер, M – число слоев, ρ_m – радиус m -го слоя, $n = 0 \div N - 1$ – номер круговой узловой линии, N – число круговых узловых линий, $v = 0 \div p_m - 1$ – номер узла, а $p_m = p_0 + mp$ – число узлов на круговой узловой линии m -го слоя, p – генератор ахиральной цилиндрической решетки. Величины p_0 и p – целые и имеет место очевидная связь:

$$2\pi\rho_m = p_m b.$$

Параметры ε_m и Δz_m – азимутальный (угловой) и продольный (линейный) сдвиги m -го слоя относительно общего начала здесь равны $m\Delta b/\rho_m$ и $m\Delta a$, соответственно, где Δa – компонента межслоевого сдвига вдоль оси нанотрубки, а Δb – в экваториальном направлении.

Если ввести в обратном пространстве цилиндрическую систему координат $\{R, \varphi^*, z^*\}$, совпадающую с системой $\{\rho, \varphi, z\}$ по направлениям, то амплитуда дифракции Фраунгофера на системе центров (6) с единичной рассеивающей способностью (случай решетки) имеет вид:

$$\begin{aligned} A(R, \varphi^*, z^*) &= \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{v=0}^{p_m-1} \exp\{2\pi i [R\rho_m \cos(\varphi_{mnv} - \varphi^*) + z_{mnv} z^*]\} = \\ &= \sum_{m,n,v} \exp(2\pi i z_{mnv} z^*) \exp[2\pi i R\rho_m \cos(\varphi_{mnv} - \varphi^*)]. \end{aligned}$$

Разложение второй экспоненты по цилиндрическим волнам в соответствии с формулой Jacobi–Anger:

$$\exp(i\alpha \cos \gamma) = J_0(\alpha) + 2 \sum_{q=1}^{\infty} i^q \cos(q\gamma) J_q(\alpha)$$

даёт

$$A(R, \varphi^*, z^*) = A_0(R, z^*) + A_1(R, \varphi^*, z^*),$$

где

$$A_0(R, z^*) = \sum_m J_0(2\pi R\rho_m) \sum_{n,v} \exp(2\pi i z_{mnv} z^*),$$

$$A_1(R, \varphi^*, z^*) = 2 \sum_m \sum_{q=1}^{\infty} i^q J_q(2\pi R\rho_m) \sum_{n,v} \exp(2\pi i z_{mnv} z^*) \cos[q(\varphi_{mnv} - \varphi^*)].$$

Так как базальные узлы (рефлексы) относятся к четким, то в случае коаксиальных трубок описываются амплитудой A_0 [6,11] и имеют $z^* = 0$. Следовательно, предметом дальнейшего рассмотрения является амплитуда

$$A_{00}(R) = \sum_m J_0(2\pi R\rho_m) \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{v=0}^{p_m-1} 1 = N \sum_m p_m J_0(2\pi R\rho_m). \quad (7)$$

При использовании более точной, чем в [6,7] аппроксимации функции Бесселя: $J_0(x) \approx \cos(x - \pi/4)$ амплитуда переходит в

$$\begin{aligned}
 A_{00}(R) &\approx N \sum_m p_m \cos\left(2\pi R \rho_m - \frac{\pi}{4}\right) = N \sum_m (p_0 + pm) \cos\left[2\pi R(\rho_0 + md) - \frac{\pi}{4}\right] = \\
 &= N \left\{ p_0 \sum_{m=0}^{M-1} \cos\left[2\pi R dm + \left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right)\right] + p \sum_{m=1}^{M-1} m \cos\left[2\pi R dm + \left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right)\right] \right\}. \quad (8)
 \end{aligned}$$

Обе суммы в (8) хорошо известны, и они максимальны в одних и тех же точках $R_l = l/d$, где l – целое. Первая сумма равна

$$\begin{aligned}
 \sum_{m=0}^{M-1} \cos\left[2\pi R dm + \left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right)\right] &= \frac{\sin M\pi R d}{\sin \pi R d} \cos\left[(M-1)\pi R d + \left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right)\right] = \\
 &= \frac{\sin M\pi R d}{\sin \pi R d} \left\{ \cos[(M-1)\pi R d] \cos\left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right) - \sin[(M-1)\pi R d] \sin\left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right) \right\}.
 \end{aligned}$$

Вблизи максимумов $\cos[(M-1)\pi R d] \approx (-1)^{(M-1)l}$, соответствующий синус практически равен нулю и это выражение приблизительно можно записать как

$$(-1)^{(M-1)l} \frac{\sin M\pi R d}{\sin \pi R d} \cos\left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right),$$

что при переходе от амплитуды к интенсивности превращается в

$$\frac{\sin^2 M\pi R d}{\sin^2 \pi R d} \cos^2\left(2\pi m_0 R d - \frac{\pi}{4}\right), \quad (9)$$

где $m_0 = \rho_0/d$, в случае m_0 – целое цилиндрическая решетка называется кратной.

$$\begin{aligned}
 \text{Вторая сумма в (8)} \quad \sum_{m=1}^{M-1} m \cos\left[2\pi R dm + \left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right)\right] &= \frac{1}{\sin^2 \pi R d} \times \\
 \times \left\{ M \cos[2\pi(M-1)R d] \cos\left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right) - M \sin[2\pi(M-1)R d] \sin\left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right) - \right. \\
 - (M-1) \cos(2\pi M R d) \cos\left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right) + (M-1) \sin(2\pi M R d) \sin\left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right) - \\
 \left. - \cos\left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right) \right\} &\approx \text{вблизи главных максимумов, используя те же приближения:} \\
 \approx \frac{1}{\sin^2 \pi R d} \cos\left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right) \{ M \cos[2\pi(M-1)R d] - (M-1) \cos(2\pi M R d) - 1 \} = \\
 = 2 \left\{ M \frac{\sin[\pi(2M-1)R d]}{\sin \pi R d} - \frac{\sin^2 \pi M R d}{\sin^2 \pi R d} \right\} \cos\left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right). \quad (10)
 \end{aligned}$$

Обращает на себя внимание, что результат вычисления обеих сумм представляет собой произведение двух сомножителей, один из которых зависит от радиального размера Md стенки цилиндрической решетки, а другой – от внутреннего радиуса ρ_0 (внутритрубчатая интерференция). Таким образом, осцилляции в области базального узла обратной решетки (рефлекса) являются биениями в результате взаимодействия двух колебательных процессов. Сомножитель, зависящий от ρ_0 , в обоих слагаемых имеет один и тот же вид – квадрат косинуса при переходе к интенсивности. Период ΔR этого колебания: $2\pi \Delta R \rho_0 = \pi \rightarrow \Delta R = 1/2\rho_0$, то есть обратно пропорционален диаметру внутренней полости цилиндрической

решетки. Так как величина ρ_0 значительна, частота этих колебаний велика, а амплитуда – постоянна.

Таким образом, в основном профиль узла (рефлекса) определяется сомножителями, зависящими от толщины стенки. Из (9) и (10) нетрудно видеть, что в точках R_l квадраты модулей первого и второго слагаемых амплитуды (8), игнорируя косинусоидальный сомножитель, равны $(Np_0M)^2$ и $(Np)^24M^2(M-1)^2$, соответственно. Однако, учет $p_0 \gg p$ не позволяет априори во всех случаях отдать предпочтение одному из этих двух слагаемых. Что касается периодов ΔR порождаемых ими осцилляций, то у слагаемого (9) и у второго слагаемого в фигурной скобке в (10) $\Delta R = 1/Md$, в то время как у первого слагаемого в фигурной скобке $\Delta R = 1/(2M-1)d$. Следовательно, эти два колебания в общем случае имеют совпадение фаз только в главном максимуме узла (рефлекса) и нигде более. Дополнительное влияние ближайшего к главному максимуму нуля косинусоидального сомножителя приводит к образованию глубокого минимума в профиле узла (рефлекса), наблюдаемого иногда на картинах микродифракции электронов на отдельных нанотрубках (рис. 3 - экспериментальный профиль на рисунке восстановлен при помощи программы ImageJ, находящейся в свободном доступе, из экспериментальной дифракционной картины нанотрубки, полученной из Вайцмановского научного центра (Израиль) в рамках творческого содружества с предоставлением права свободной публикации). Из вида косинусоидального сомножителя следует, что у кратной решетки положение минимума не зависит от кратного радиуса, то есть от m_0 , так как это в любом случае дает целое число величин 2π . По этой же причине положение провала не зависит и от индекса l , то есть имеет одно и то же положение у всех базальных рефлексов кратной нанотрубки. Аналогичные явления должны наблюдаться и в некрatном плотноупакованном случае, однако здесь параметр m_0 является дробным, вследствие чего первое слагаемое в аргументе косинуса уже не равно целому числу величин 2π . Это приводит к зависимости положения минимума интенсивности в профиле базального рефлекса как от внутреннего радиуса, так и от индекса l .

На рис. 4а показано сечение решетки коаксиальной нанотрубки, которую можно рассматривать как продольный сросток двух нанотрубок с внутренними радиусами, различающимися на t слоев, и одинаковыми прочими параметрами. Таким образом, здесь формула (7) содержит два слагаемых:

$$A_{00}(R) = \sum_{m=0}^{M-1} J_0(2\pi R \rho_m) \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{v=0}^{p_m-1} 1 + \sum_{m=0}^{M'-1} J_0(2\pi R \rho'_m) \sum_{n=0}^{N'-1} \sum_{v=0}^{p'_m-1} 1 =$$

$$= N \sum_{m=0}^{M-1} p_m J_0(2\pi R \rho_m) + N' \sum_{m=0}^{M'-1} p'_m J_0(2\pi R \rho'_m),$$

где $\rho'_m = \rho'_0 + md = \rho_m - td = \rho_0 + (m-t)d$,
 $\rho'_0 = \rho_0 - td$, $M' = M + t$, $p'_m = p'_0 + mp$.

Рассуждая подобно предыдущему пункту и рассматривая только первые суммы в аналогах выражения (8) вблизи l -го базального рефлекса амплитуду дифракции можно записать как:

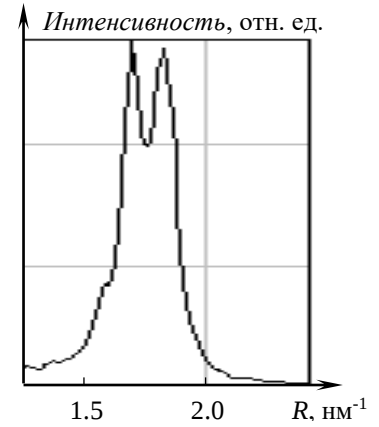


Рис. 3. Экспериментальный профиль рефлекса 001 микродифракционной картины трубки WS₂

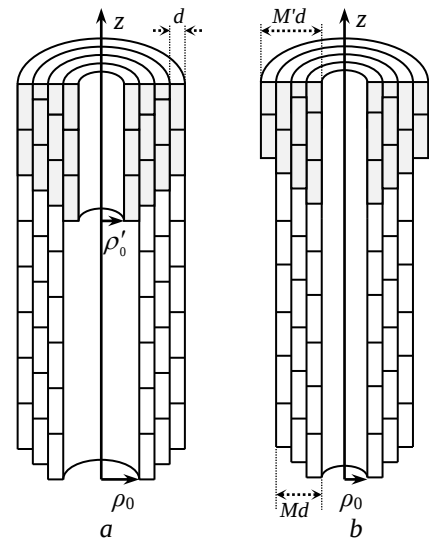


Рис. 4. Коаксиальные цилиндрические сростки с различными внутренними (a) и внешними (b) радиусами при $t = 1$

$$A_{00}(R) \approx N p_0 (-1)^{(M-1)l} \frac{\sin M\pi R d}{\sin \pi R d} \cos\left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right) + \\ + N' p'_0 (-1)^{(M'-1)l} \frac{\sin M'\pi R d}{\sin \pi R d} \cos\left(2\pi R \rho'_0 - \frac{\pi}{4}\right). \quad (11)$$

Оба слагаемые имеют главные максимумы в точках R_l , в тех же точках совпадают осцилляции синусов их числителей. В прочих аспектах осцилляции слагаемых различаются. Такие же выводы следуют из рассмотрения вторых сумм в аналогах выражения (8).

На рис. 4b показан продольный срез двух нанотрубок с одинаковыми внутренними и различными внешними радиусами. В этом случае амплитуда A_{00} выглядит как

$$A_{00}(R) = \sum_{m=0}^{M-1} J_0(2\pi R \rho_m) \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{v=0}^{p_m-1} 1 + \sum_{m=0}^{M'-1} J_0(2\pi R \rho_m) \sum_{n=0}^{N'-1} \sum_{v=0}^{p_m-1} 1 = \\ = N \sum_{m=0}^{M-1} p_m J_0(2\pi R \rho_m) + N' \sum_{m=0}^{M'-1} p_m J_0(2\pi R \rho_m) \approx \\ \approx N p_0 (-1)^{(M-1)l} \frac{\sin M\pi R d}{\sin \pi R d} \cos\left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right) + \\ + N' p'_0 (-1)^{(M'-1)l} \frac{\sin M'\pi R d}{\sin \pi R d} \cos\left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right) = \\ = p_0 \left[N (-1)^{(M-1)l} \frac{\sin M\pi R d}{\sin \pi R d} + N' (-1)^{(M'-1)l} \frac{\sin M'\pi R d}{\sin \pi R d} \right] \cos\left(2\pi R \rho_0 - \frac{\pi}{4}\right), \quad (12)$$

где множитель, связанный с внутритрубочной интерференцией, общий для обоих слагаемых. Прочие множители в (12) имеют главный максимум в точках R_l и образуют сумму колебаний с различной частотой, фазы которых совпадают в этих точках.

3. Осцилляции базальных рефлексов спиральной нанотрубки

Для базальных узлов обратной решетки (рефлексов) не конусной (цилиндрической) спиральной нанотрубки, так же, как и коаксиальной, справедливо: $z^* = 0$. Поэтому из публикаций [8,9] следует, что амплитуда базальных узлов (рефлексов) цилиндрической спиральной решетки имеет вид:

$$A_{00}(R, \varphi^*) \approx \frac{N}{2} \sum_m p_m \exp\left\{i \left[R d \left(\varphi^* + \frac{\rho_m}{\tau} \right) + R d \left(\frac{\pi}{2} - 1 \right) \right] \right\} + \\ + \frac{N}{2} \sum_m p_m \exp\left\{i \left[- R d \left(\varphi^* + \frac{\rho_m}{\tau} \right) + R d \left(\frac{\pi}{2} + 1 \right) \right] \right\} = \\ = \frac{N}{2} \exp\left[i R d \left(\varphi^* + \frac{\pi}{2} - 1 \right) \right] \exp(2\pi i R \rho_0) \sum_m p_m \exp(2\pi i R m d) + \\ + \frac{N}{2} \exp\left[- i R d \left(\varphi^* - \frac{\pi}{2} - 1 \right) \right] \exp(-2\pi i R \rho_0) \sum_m p_m \exp(-2\pi i R m d).$$

Вновь рассмотрим только суммы, соответствующие первому слагаемому в: $p_m = p_0 + p_m$. Тогда рассматриваемая амплитуда перейдет в

$$\begin{aligned}
A_{00}(R, \varphi^*) &\approx \frac{N}{2} \exp \left[iRd \left(\varphi^* + \frac{\pi}{2} - 1 \right) \right] \exp(2\pi i R \rho_0) p_0 \sum_{m=0}^{M-1} \exp(2\pi i R m d) + \\
&+ \frac{N}{2} \exp \left[-iRd \left(\varphi^* - \frac{\pi}{2} - 1 \right) \right] \exp(-2\pi i R \rho_0) p_0 \sum_{m=0}^{M-1} \exp(-2\pi i R m d) = \\
&= N p_0 \frac{\sin M \pi R d}{\sin \pi R d} \exp \left(i \frac{\pi}{2} R d \right) \cos [2\pi R \rho_0 + (M-1)\pi R d + R d (\varphi^* - 1)].
\end{aligned}$$

Как и ранее, вблизи максимума узла (рефлекса):

$$A_{00}(R, \varphi^*) \approx N p_0 (-1)^{(M-1)l} \frac{\sin M \pi R d}{\sin \pi R d} \exp \left(i \frac{\pi}{2} R d \right) \cos [2\pi R \rho_0 + l(\varphi^* - 1)],$$

а соответствующая интенсивность:

$$I_{00}(R, \varphi^*) \approx (N p_0)^2 \frac{\sin^2 M \pi R d}{\sin^2 \pi R d} \cos^2 [2\pi R \rho_0 + l(\varphi^* - 1)]. \quad (13)$$

Сопоставляя (13) с (9) мы видим, что радиальное поведение обеих функций одинаково. Таким образом, следует сделать вывод, что с точки зрения характера осцилляций максимумов базальных узлов (рефлексов) коаксиальные и спиральные нанотрубки неразличимы.

Выводы

В процессе математического анализа проблемы использовался ряд упрощений и приближений, что оставляет некоторое пространство для более подробной ее разработки. Однако, несмотря на это можно сделать вывод, что предлагаемый подход обеспечивает корректное решение поставленной задачи: выборка нанотрубок без дефектов типа «срок» и измерение их размеров методом моделирования профилей на основе выражения (7). Такой подход обеспечивает максимально возможную точность.

Хотя рассмотрение проводилось на основе базальных рефлексов многослойной нанотрубки, полученные результаты применимы и в случае однослойных нанотрубок, дифракционная картина которых не имеет базальных рефлексов. Дело в том, что осцилляции, связанные с внутритрубочной интерференцией, будут отчетливо наблюдаться на фоне спадающего с ростом R «крыла» рефлекса 000. Следует заметить, что измерение периода интересующих осцилляций во всех случаях может проводиться как непосредственным измерением на дифракционной картине, так и путем численного моделирования профиля дифракции, а также путем фурье-анализа экспериментального профиля. В последнем случае мы, очевидно, будем иметь значительную амплитуду соответствующей гармоника.

Список литературы

1. Khadiev A. Quantitative theory of diffraction by cylindrical scroll nanotubes / Azat Khadiev and Zufar Khalitov // Acta Cryst. - 2018. - A74. - P. 233–244.
2. Губарева А.А. Изучение методов исследования углеродных нанотрубок / А.А. Губарева, М.В. Крючков // НефтеГазоХимия. - 2021. - №1-2. - P. 17-21.

3. Кирпиченкова С.А. Устройства и технологии наноэлектроники (Нанотрубки. Конструкции и свойства нанотрубок) / С.А. Кирпиченкова // Аллея науки. - 2021. - №6(57).
4. Слепченков М. М. Нанотехнологии, наноматериалы и метаматериалы / М. М. Слепченков, П. В. Барков, О. Е. Глухова // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. - 2021. - Т. 21, вып. 4. - С. 302-314.
5. Гинье А. Рентгенография кристаллов / А.Гинье // Физматгиз - М., 1961. – 604 с.
6. Whittaker E. J. W. The Diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. I / E. J. W. Whittaker // Acta Cryst. - 1954. - № 7. - P. 827-832.
7. Whittaker E. J. W. The Diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. II / E. J. W. Whittaker // Acta Cryst. - 1955. - №8. - P. 261-265.
8. Whittaker E. J. W. The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. III / E. J. W. Whittaker // Acta Cryst.-1955. - №8. - P. 265-271.
9. Whittaker E. J.W. The diffraction of X-rays by a cylindrical lattice. IV / E. J. W. Whittaker // Acta Cryst.-1955. - №8. - P. 725-729.
10. Khalitov Z. Quantitative theory of diffraction by ordered coaxial nanotubes: reciprocal-lattice and diffraction pattern indexing / Z. Khalitov, Azat Khadiev, Diana Valeeva and Dmitry Pashin // Acta Cryst. - 2016. - A72. - P. 684–695.
11. Khalitov Z. Electron diffraction patterns from scroll nanotubes: interpretation peculiarities / Zufar Khalitov, Azat Khadiev and Dmitry Pashin // J. Appl. Cryst. - 2015. – 48. - P. 29–36.
12. Khalitov Z. Structure of ordered coaxial and scroll nanotubes: general approach / Zufar Khalitov, Azat Khadiev, Diana Valeeva and Dmitry Pashin // Acta Cryst. - 2016. - A72. - P. 36–49.

DEFECTS OF NANOTUBES FOR NANO-ELECTRONICS: SPLICES

Z.Ya. Khalitov, R.R. Fayzullin, D.N. Valeeva, V.L. Odintsov, V.A. Voronina

Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev-KAI
10, K. Marx st., Kazan, 420111, Russian Federation

Annotation. The problem of high-frequency oscillations of reflex intensity profiles of microdiffraction patterns of individual nanotubes along layer lines is considered. Possible structures of longitudinal splices of nanotubes with different external and internal radii, the identification of which is necessary when sampling nanotubes for nanoelectronics products, are considered. A comparative mathematical analysis of the oscillations in the cases of ordinary crystals (satellites) and multilayer coaxial nanotubes, as well as two cases of cylindrical accretions was carried out. It is shown that, as in the case of ordinary crystals, the oscillations in the region of the wings of the reflexes are determined by the size of the crystal (the thickness of the tube wall), while the specific oscillations of their main maxima are determined by the inner diameter of the nanotube.

Keywords: nanotubes, microdiffraction patterns, basal reflex oscillation.

Статья поступила в редакцию 25.04.2022