

Ориентационное влияние текстуры пленки из углеродных нанотруб на интенсивность СК_α-излучения

А. В. Окотруб, С. Б. Дабагов⁺, А. Г. Кудашов, А. В. Гусельников, И. Кинлох^{△1)}, А. Х. Виндл^{△1)},
А. Л. Чувилин[□], Л. Г. Булушева

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева²⁾ Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

+Laboratori Nazionali di Frascati, INFN, I-00044 Frascati (RM), Italy

**Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

△University of Cambridge, Dept. of Materials Science and Metallurgy, Cambridge, UK

□Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 16 сентября 2004 г.

После переработки 6 декабря 2004 г.

В результате измерения угловой зависимости интенсивности СК_α-излучения пленки из ориентированных углеродных нанотруб обнаружено увеличение выхода рентгеновской флуоресценции вдоль направления роста нанотруб. Угловое распределение интенсивности рассеянного рентгеновского излучения близко по величине к угловому распределению направленности нанотруб в пленке, определенному из анализа электронно-микроскопического изображения. Для объяснения распространения излучения вдоль нанотруб предложено два механизма, основанных на эффекте отражения от внутренних стенок трубы (канализование) и аномальной дисперсии СК_α-фотонов в углеродной среде.

PACS: 07.85.Fv, 41.50.+h, 61.85.+p, 78.70.Ck, 81.07.De

Углеродные нанотрубы – квазидимерные структуры, образующиеся в результате самоорганизации атомов углерода при высоких температурах. Наличие внутренней цилиндрической полости предполагает возможность канализования заряженных частиц, нейтронов и рентгеновского излучения в нанотрубах [1–4]. Распространение рентгеновских квантов в полости нанотруб можно рассматривать как многократное отражение от стенок трубы, подобно распространению излучения в капиллярных структурах [5, 6]. Особенности рефракции излучения в капиллярах микронного диаметра довольно хорошо изучены (см. [4] и ссылки в ней). Наиболее интересной особенностью распространения излучения вблизи сильно изогнутой поверхности канала является поверхностное канализование излучения [7]. Эффективная длина волны фотонов ультрамягкой области по порядку величины совпадает с диаметром внутренней полости нанотруб $\lambda_{\perp} \approx d_0$ ($d_0 = 1\text{--}10$ нм), поэтому необходимо учитывать волновые эффекты, приводящие к объемному канализированию излучения в нанотрубах. В этом случае волновые эффекты за счет поверхностного канализирования будут сильно подавле-

ны [8]. Сложность манипулирования объектами нанометрового размера и низкая интенсивность рассеяния ограничивают возможности экспериментального исследования распространения рентгеновского излучения в отдельной углеродной нанотрубе. Ориентационные зависимости могут быть измерены для массива упорядоченных нанотруб. Одним из наиболее распространенных способов получения пленочных структур, состоящих из ориентированных углеродных нанотруб, является метод термолиза углеродсодержащих соединений в присутствии частиц катализаторов [9].

Целью настоящей работы являлось исследование ориентационного влияния текстуры пленки из углеродных нанотруб на интенсивность СК_α-излучения. Угловая зависимость интенсивности рентгеновского излучения пленки сравнивается со степенью разупорядочения нанотруб в образце, определенной из анализа электронно-микроскопического изображения. Проведены теоретические оценки угловой дисперсии рентгеновских фотонов, распространяющихся в канале многослойной углеродной нанотрубы.

Пленки из многослойных углеродных нанотруб были выращены на поверхности кремниевой пластины при термолизе паров смеси фуллерена C₆₀ и ферроцена Fe (C₅H₅)₂. Рост пленок осуществлял-

¹⁾I. Kinloch, A. H. Windle.

²⁾e-mail: spectrum@che.nsk.su

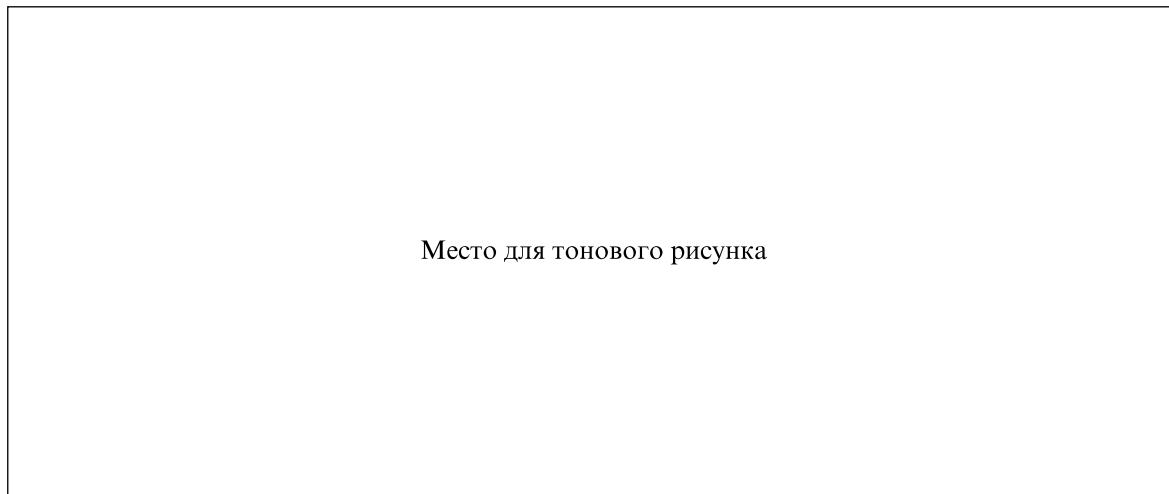


Рис.1. Изображение пленки углеродных нанотруб на поверхности кремниевой пластины, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (а); изображение нанотруб, составляющих пленку, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (б); увеличенное изображение многослойных нанотруб (с)

ся в трубчатой печи длиной 1 м и диаметром 3.8 см при атмосферном давлении аргона и температуре 950 °С. Полученные материалы были охарактеризованы с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 6340F и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL 100С. Углеродные нанотрубки, сформировавшиеся на подложке, имеют преимущественную ориентацию перпендикулярно поверхности (рис.1а). Средняя длина нанотруб совпадает с толщиной пленки ~ 30 мкм. Пленка состоит из индивидуальных нанотруб диаметром 10–30 нм (рис.1б) и их связок, со средним расстоянием между трубами ~100 нм. Нанотрубки являются многослойными, диаметр внутренней полости труб составляет 5–7 нм (рис.1с), число слоев варьируется от 7 до 30. Методом ПЭМ показано, что, кроме нанотруб, образцы содержат наночастицы металла, которые служили катализатором роста нанотруб.

Зависимость интенсивности рентгеновского излучения пленки ориентированных нанотруб была измерена на высоковакуумном лабораторном рентгеновском спектрометре. На рис.2 представлена схема взаимного расположения образца, источника рентгеновского излучения и выходной щели. Образец размером 8 × 2 мм был закреплен на врачающейся оси, позволяющей изменять угол α между поверхностью образца и оптической осью спектрометра от 60° до 100°. Расположение медного анода и выходной щели было зафиксировано. Угол β , являющийся дополнительным к углу между направлением от поверхности первичного анода к образцу и осью спектрометра, составлял 20°. Направления падающего на образец излучения

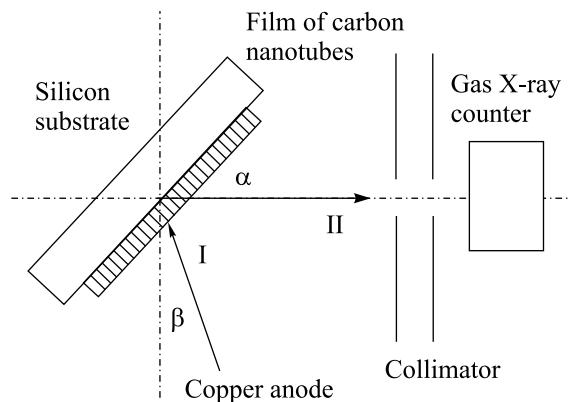


Рис.2. Схема проведения измерения угловой зависимости выхода рентгеновской флуоресценции от пленки ориентированных нанотруб: 1 – кремниевая подложка образца; 2 – пленка углеродных нанотруб, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки; 3 – коллимирующие щели; 4 – рентгеновский газовый счетчик

и флуоресценции, прошедшей через коллиматор, обозначены на рис.2 римскими цифрами I и II. Газовый пропорциональный счетчик с метановым наполнением при давлении 0.2 атм был расположен за системой коллимирующих щелей. Данная оптическая схема обеспечила угловое разрешение ~ 0.5°. Режим работы рентгеновской трубки составил: напряжение 2.3 кВ, ток 0.1 А. Скорость счета на максимуме интенсивности составляла 3000 имп/с. Измерения угловой зависимости рентгеновской флуоресценции были проведены для исходного образца (1) с направленной вертикальной ориентацией нанотруб. Затем из-

мерения были выполнены для того же образца, после того как вертикальная ориентация нанотруб была нарушена механическим воздействием на поверхность пленки (2). Дезориентация нанотруб в образце (2) была подтверждена при его исследовании методом СЭМ.

Для оценки угловой направленности нанотруб (текстуры) в образце (1) была проведена математическая обработка СЭМ микрофотографий пленки. На рис.3 представлено изображение бокового среза плен-



Рис.3. Изображение части боковой поверхности пленки ориентированных нанотруб (а) и угловая зависимость направленности нанотруб относительно поверхности подложки (б), построенная на основе фурье-преобразования этого изображения

ки углеродных нанотруб и данные фурье-анализа этого изображения, позволяющие оценить степень дезориентации нанотруб относительно оси роста [10]. Полученная зависимость (рис.3б) представляет собой усредненное угловое распределение нанотруб для представленного на микрофотографии участка пленки. Распределение характеризуется максимумом при угле 90° с шириной $\sim 20^\circ$. Для получения изображения бокового среза пленки образец раскалывали, что приводило к частичному нарушению текстуры нанотруб. Поэтому можно ожидать, что угловое распределение нанотруб в исходном образце может быть значительно уже. Кроме того, электронно-микроскопическое рассмотрение несет информацию о структуре материала лишь в локальной области образца.

Рентгеновская флуоресценция возникает в результате заполнения предварительно созданных ос-

тавленных вакансий валентными электронами. Благодаря локализации и симметрии внутреннего C1s уровня, рентгеновская флуоресценция атомов углерода изотропна. Однако в монокристаллах вероятность излучения зависит от распределения электронов в валентной зоне и имеет сложную зависимость от угла выхода флуоресценции. В слоистых структурах, состоящих из 2p элементов, может осуществляться полная или частичная поляризация флуоресцентного излучения для переходов с участием зон различной симметрии. Например, в рентгеновских спектрах графита, в зависимости от угловой ориентации детектора, изменяется вклад π и σ компонент [11, 12]. Изменение формы рентгеновского СК α -спектра графита происходит монотонно, подобным образом должна изменяться и интегральная интенсивность спектра.

Результаты измерения угловой зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции для образцов, состоящих из ориентированных $I_1(\alpha)$ и дезориентированных $I_2(\alpha)$ нанотруб, представлены на рис.4 кривыми 1 и 2, соответственно. Зависимости были нормированы таким образом, чтобы достичь совпадения кривых в интервале углов 60° – 70° . Как видно, угловые зависимости флуоресценции образцов (1) и (2) довольно близки, показывая увеличение интенсивности при углах от 60° до 85° и уменьшение интенсивности при больших углах. Различие между кривыми наблюдается только в области углов, близких к 90° , где появляется дополнительная интенсивность для образца (1) ориентированных нанотруб. По сравнению с графитом, эффективная плотность пленки меньше в 20–30 раз, следовательно, возбуждение СК α -излучения происходит по всей глубине пленки. Так как коэффициент поглощения СК α -излучения в углеродной пленке имеет сравнительно малую величину [13], вклад в регистрируемый спектр может давать излучение от всей толщины образца.

Для образца, не имеющего текстуры, угловое распределение рентгеновской флуоресценции зависит от геометрических параметров эксперимента и коэффициентов поглощения первичного и флуоресцентного пучков и может быть описано следующей формулой:

$$I = I_0 \sin \alpha \sin(110^\circ - \alpha) \exp\left(-\frac{\eta \cos(20^\circ - \alpha)}{\sin \alpha}\right), \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения, η – совокупный фактор, определяемый коэффициентом поглощения и плотностью образца. В формуле (1) также учитывается изменение видимой поверхности от угла α . Зависимость (1) представлена на рис.4 кривой 3. Параметр η подбирался таким образом, чтобы

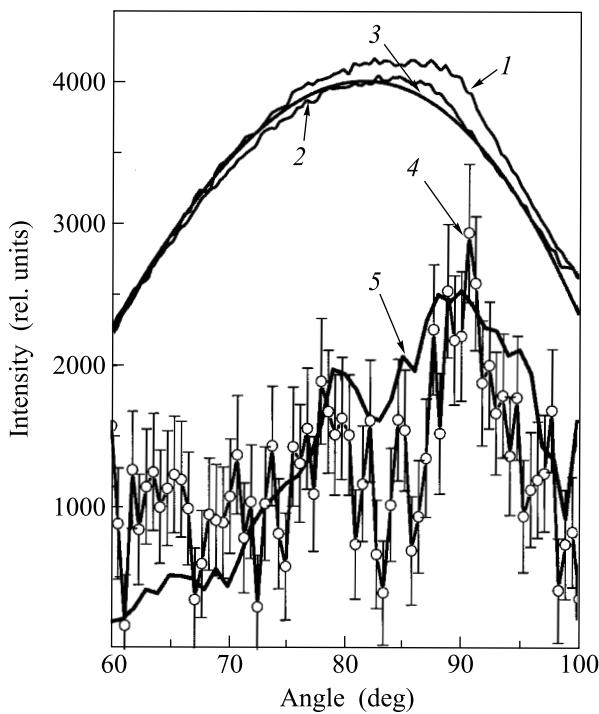


Рис.4. Результаты измерения угловой зависимости выхода рентгеновской флуоресценции: 1 – угловая зависимость, полученная для пленки из ориентированных нанотруб; 2 – угловая зависимость, полученная для пленки из дезориентированных нанотруб; 3 – угловая зависимость выхода рентгеновской флуоресценции от изотропного образца, построенная на основе формулы (1); 4 – увеличенная в 5 раз разность кривых 1 и 2. Бары указывают величину статистического разброса кривой $4\sigma = (I_1)^{0.5} + (I_2)^{0.5}$. Для сравнения приведена часть угловой зависимости направленности углеродных нанотруб – 5, полученная на основе математической обработки электронно-микроскопического изображения (рис.3)

обеспечить наилучшее соответствие между зависимостями 3 и 2 в интервале измеряемых углов. Кривая 3 имеет асимметричную форму с максимумом около 82° . Различие между экспериментальной зависимостью 2 и кривой 3 может быть обусловлено неидеальностью структуры пленки из углеродных нанотруб, в частности, наличием металлических включений, неоднородностью пленки по толщине и т.п. Кроме того, нельзя исключить, что после механического воздействия на образец ориентированных нанотруб сохранились небольшие участки текстурированной пленки.

Для выявления эффекта текстуры пленки на угловую зависимость СК α -излучения была получена разность зависимостей 1 и 2, представленная на рис.4 кривой 4, увеличенной в 5 раз. Накопленное число импульсов на канал при измерении зависимостей 1

и 2 составило ~ 40000 на максимуме, что позволило определить различие между ними на уровне $\sim 0.3\%$ от интегральной интенсивности. Значительная величина статистического разброса в разностной кривой обусловлена малой величиной эффекта анизотропного рассеяния. Тем не менее, наличие максимума при $\alpha = 90^\circ$ с шириной около 6° идентифицируется с вероятностью более 97%. По нашему мнению, появление этой особенности может быть обусловлено направляющим воздействием углеродных нанотруб на распространение рентгеновской флуоресценции в пленке. Величина интегральной интенсивности разностной кривой позволяет оценить угол захвата излучения в направлении ориентации нанотруб, величина которого составляет $\sim 6^\circ$. Широкое рассеивающее гало, которое накладывается на общий фон флуоресценции, формируется за счет нанотруб с большими углами изгиба. Для сравнения на рис.4 приведена часть функции углового распределения углеродных нанотруб, полученная из фурье-анализа СЭМ изображения (кривая 5). Обе кривые имеют максимумы при угле $\alpha = 90^\circ$, что подтверждает определяющее влияние ориентации нанотруб в образце на направленность рассеяния рентгеновского излучения. Различие между кривыми 5 и 4 может быть обусловлено отмеченными выше особенностями электронно-микроскопических исследований и неоднородностью образца.

Возможны две причины ориентирующего влияния углеродных нанотруб на распространение рентгеновского излучения вдоль них. Первой причиной может являться эффект “канализации”, возникающий благодаря аномальному рассеянию рентгеновских фотонов от стенок внутренней полости нанотруб. В рентгеновском диапазоне длин волн показатель преломления немного меньше единицы, поэтому для распространения рентгеновского излучения вакуум является более плотной средой. Описание распространения рентгеновского излучения в каналах микрокапилляров основывается на эффекте полного внешнего отражения. В случае нанотруб такое приближение действительно только для достаточно жестких квантов, когда выполняется условие $\lambda_\perp < d_0$. В нашем случае данное условие нарушается, и все оценки надо проводить в волновом приближении [4].

В углеродных нанотрубах атомы организуются в гексагоналы, формирующие стенки труб. В первом приближении можно положить, что канал, образуемый таким образом, обладает цилиндрической симметрией. Взаимодействие рентгеновского кванта со средой определяется энергией плазмона

$\omega_0 = \sqrt{4\pi e^2 N_0/m_0}$, где e и m_0 – заряд и масса электрона, N_0 – плотность электронного облака нанотрубы. Поскольку электронная плотность может быть аппроксимирована усредненной аксиально-симметричной функцией, которая минимальна в центре канала и максимальна на стенах, то и усредненная энергия плазмона будет обладать такой же симметрией [6]. Оценки показывают, что в зависимости от характера формирования наносистемы эта величина в максимуме варьируется в пределах $(\omega_0)_{\max} \approx 100 \div 170$ эВ. Угловая дисперсия при канализировании фотона в усредненном потенциале нанотрубы $\overline{\theta^2} = \int dV \theta^2 f(\theta, \mathbf{r})$, где $f(\theta, \mathbf{r})$ – функция распределения излучения в канале нанотрубы, определяется потенциалом взаимодействия рентгеновских квантов с электронами среды. По аналогии с рассеянием канализированных электронов в кристаллах [14] оценка угловой дисперсии может быть выполнена по формуле

$$\overline{\Delta\theta_{ch}^2} \propto \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} d\omega \frac{N_{ph}(\omega)}{\omega^2} \int_0^{r_0} dx N_0(x),$$

где r_0 – радиус внутренней полости нанотрубы, ω и $N_{ph}(\omega)$ – энергия и число излученных квантов, соответственно. Для углеродных нанотруб с $r_0 \approx 2.5 \div 3.5$ нм оценка угла захвата излучения внутренним каналом трубы составляет $\overline{\Delta\theta} \leq 6^\circ \div 10^\circ$. Таким образом, вклад эффекта канализирования рентгеновских квантов в формирование полной картины рассеяния излучения в пленке углеродных нанотруб достаточно мал и не может превышать 0.5%, что хорошо соответствует экспериментальной величине. Основная часть излучения подвержена диффузному рассеянию, которое определяется структурой, плотностью нанотруб и наличием нетрубчатых структур. Диффузное рассеяние, по нашему мнению, формирует широкое гало углового распределения флуоресценции. Кроме того, существует возможность прохождения вторичного излучения “на просвет”, когда рентгеновские кванты распространяются в пустотах между нанотрубами и связками нанотруб, это так называемый “эффект коллимации” излучения. Эффект коллимационного поглощения будет значительно подавлен за счет низкого коэффициента поглощения СК $_\alpha$ -излучения вблизи К-края поглощения [13]. Для определения величины этого вклада в угловую зависимость излучения пленки ориентированных нанотруб воспользуемся следующими оценками. Среднее “расстояние видимости” в “лесу” из нанотруб в плоскости, параллельной подложке, будет составлять ~ 600 нм. Коэффициент поглощения настоль-

ко мал, что углеродная пленка толщиной 2 мкм может использоваться в качестве окна рентгеновского счетчика для регистрации СК $_\alpha$ -полос, в частности, в используемом рентгеновском спектрометре. Следовательно, для заметного поглощения рентгеновский фотон должен пройти расстояние ~ 35 мкм. Угловая ширина соответствующего распределения будет составлять $\geq 50^\circ$, что значительно превышает ширину наблюдаемой особенности при угле 90° .

Конечная толщина стенок многослойных нанотруб $\Delta d_0 \approx 2 \div 10$ нм (7–30 слоев) накладывает специфику распространения излучения в наноканале, приводя к эффектам дифракции и ограничивая величину угловой расходимости. Это связано с тем фактом, что ширина основной моды распространения излучения в режиме канализирования ($\sim 10 \div 100$ нм) может превосходить толщину стенок, что, в свою очередь, приводит к эффекту туннелирования излучения через потенциальный барьер стенки. При этом необходимо учитывать дифракцию излучения на многослойной системе, которая и будет определять угловую расходимость деканализированной части излучения. Оценки показывают, что эта величина того же порядка, что и величина угловой расходимости канализирования рентгеновских фотонов.

Другой возможной причиной ориентирующего влияния распространения СК $_\alpha$ -излучения вдоль нанотруб является наличие условий аномальной дисперсии. Декремент показателя преломления δ для фотонов с длиной волны $\lambda \sim 0.1$ нм в углеродной среде имеет величину $\sim 10^{-6}$ [15]. Если энергия фотонов немного ниже края поглощения среды, то декремент показателя преломления становится отрицательным и существенно возрастает по абсолютной величине [16]. Это приводит к эффекту полного внутреннего отражения, а значит, нанотруба ведет себя как дырчатый волновод [17]. Критический угол при этом определяется как $\varphi_0 \sim \sqrt{2}\delta$, и для углеродного образца с $\delta \sim -10^{-3}$ угол составляет $\varphi_0 \sim 2.5^\circ$. Следовательно, распространение рентгеновских фотонов в пленке идеально ориентированных углеродных нанотруб будет иметь угловую расходимость $\sim 5^\circ$. Интегральная интенсивность такого “захваченного” излучения может составлять $\sim 0.5\%$, что близко к интегральной интенсивности кривой 4 (рис.4).

Таким образом, проведенные измерения и анализ показывают возможность преимущественного распространения СК $_\alpha$ -излучения вдоль углеродных нанотруб.

1. V. V. Klimov and V. S. Letokhov, Phys. Lett. **A222**, 424 (1996).

2. G. V. Dedkov, Nucl. Instr. Meth. **B143**, 584 (1998).
3. N. K. Zhevago and V. I. Glebov, Phys. Lett. **A250**, 360 (1998).
4. С. Б. Дабагов, УФН **173** (10), 1083 (2003); S. B. Dabagov, Physics Uspekhi **46**, 1053 (2003).
5. M. A. Kumakhov and F. F. Komarov, Phys. Rep. **191**, 289 (1990).
6. M. A. Kumakhov, Proc. of SPIE **4155**, 1 (2000).
7. G. Cappuccio, S. B. Dabagov, A. Pifferi, and C. Gramaccioni, Appl. Phys. Lett. **78**, 2822 (2001).
8. S. B. Dabagov, *From Surface down to Bulk X-Ray Channeling*, in book: A. Bianconi, A. Marcelli, and N. L. Saini, Eds., *X-Ray and Inner-Shell Processes*, AIP Conference Proc. **652**, 89 (NY: 2003); S. Bellucci and S. B. Dabagov, J. Phys.: Cond. Matt. **15**, 3171 (2003).
9. M. Terrones, N. Grobert, J. P. Zhang et al., Chem. Phys. Lett. **285**, 299 (1998).
10. I. Kinloch, Ch. Singh, M. Nolte et al., Proc. of NanoteC03 "Nanotechnology in Carbon and Related Materials", 27-30th August 2003, University of Sussex at Brighton, UK, p. 10.
11. A. Simunek and G. Wiech, Solid State Commun. **64**, 1375 (1987).
12. A. V. Okotrub, A. V. Gusel'nikov, and L. G. Bulusheva, *Nanoengineered Nanofibrous Materials*, NATO Science Series Volume NATO-ASI (PST 979397) Eds. S. I. Guceri, Y. Gogotsi, and V. Kuznetsov, Publisher: Kluwer Academic Book Publishers, Dordrecht, Netherlands, 2004, p. 347.
13. B. L. Henke et al. Atom. Data Nucl. Data Tables **27**, 1 (1982).
14. S. B. Dabagov, Rad. Eff. Def. Solids **25**, 103 (1993).
15. З. Г. Пинскнер, *Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах*, М.: Наука, 1974.
16. М. А. Блохин, *Физика рентгеновских лучей*, М.: Гос-техиздат, 1957.
17. С. Желтиков, УФН **170**, 1203 (2000).