

Сравнение влияния флюенса ионного облучения на структуру многостенных углеродных нанотрубок различных диаметров

А. П. Евсеев,^{1,2,a} Ю. В. Балакшин,^{2,3} Е. А. Воробьева,^{2,4}
А. В. Степанов,⁵ К. Д. Кушкина,¹ А. А. Татаринцев,¹ А. А. Шемухин^{2,3}

¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физической электроники;*

² *Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына;*

³ *Центр квантовых технологий Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

⁴ *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт». Россия, Москва.*

⁵ *Чувашский государственный аграрный университет.*

Россия, 428003, Чебоксары, ул. К. Маркса, д. 29.

Поступила в редакцию 14.01.2021, после доработки 28.01.2021, принята к публикации 06.02.2021.

Проведено облучение многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с различными исходными диаметрами ускоренными ионами He^+ в диапазоне флюенсов от 2.5×10^{15} до 3×10^{16} ион/см². При помощи метода комбинационного рассеяния света показано, что с увеличением флюенса быстро возрастает количество дефектов и степень аморфизации МУНТ. Показано изменение среднего диаметра МУНТ в зависимости от флюенса облучения, обсуждается изменение характера этой зависимости для исходных нанотрубок различных диаметров. Проведено моделирование распыления нанотрубок, показано, что оценка коэффициента распыления согласуется с экспериментально измеренной динамикой среднего диаметра нанотрубок.

Ключевые слова: ионное облучение, углеродные нанотрубки, распыление.

УДК: 539.534.9, 539.8. PACS: 79.20.Rf.

ВВЕДЕНИЕ

Активная разработка перспективных наноструктурированных материалов требует точных инструментов для управляемого воздействия на их свойства. Использование ионно-пучковых методик модификации материалов позволяет внедрять любые требуемые химические элементы, получать концентрации примесей и распределения по глубине, во многих случаях недостижимые иными способами, а также воздействовать на наноструктуры путем направленной инженерии дефектов. Широкий диапазон физических свойств, чувствительных к присутствию внедренных атомов или дефектов структуры, включает в себя механические [1], электрические [2], оптические [3] и магнитные [4] характеристики наноматериалов.

Радиационно-индуцированные дефекты в твердых телах могут как ухудшать свойства материалов и конструкций, так и придавать им уникальные и полезные свойства, которые отсутствуют в идеальных твердых телах. При взаимодействии ионов с углеродными нанотрубками преобладающим механизмом дефектообразования является выбивание атомов из узлов кристаллической структуры за счет упругих соударений [5]. При ионном облучении на стенках нанотрубок образуются вакансии, а между слоями появляются междоузельные атомы. При сшивке образовавшихся оборванных связей происходит реконструкция вакансий — образуются новые типы дефектов. Моделирование дефектообразования для одностенных углеродных нанотрубок было представлено в работе [6]. Из-за разрыва связей образуются пустотные области, вокруг которых формируется структура, отличная от графеновой, — образование пента- и гептагональных колец из уг-

леродных атомов. Известно [7], что разрушение кристаллической структуры в нанотрубках происходит эффективнее, чем в объемном материале, что может быть связано с электронным торможением в наномасштабных системах.

При помощи направленной радиационно-индуцированной инженерии дефектов в углеродных наноматериалах оказывается возможным управлять их свойствами: в работе [8] показано значительное снижение теплопроводности дефектного графена, в работе [9] характер смачиваемости поверхности многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) удалось изменить при помощи облучения ионами аргона. Важную роль играют дефекты углеродных структур при разработке газовых сенсоров на их основе, например облучение ионами аргона за счет генерации дефектов значительно повышает чувствительность графеновой пленки к присутствию таких газов, как CO , NH_3 , NO_2 [10]. Композитные материалы на основе МУНТ с эпоксидной смолой, представляющие интерес в связи с уникальными электрофизическими [11] и механическими свойствами [12], демонстрируют улучшение механических свойств, например при облучении ионами He^+ с энергией 3 МэВ [13].

В работе исследуется влияние ионного облучения на эволюцию структуры МУНТ двух типов с различными изначальными диаметрами. При возрастании флюенса облучения наблюдается изменение средних диаметров в обоих типах нанотрубок.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Коммерческие МУНТ, произведенные в ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов), были спрессованы ручным прессом в таблетки с размерами 2.1 см в диаметре и толщиной в 0.35 см. В работе использовались 2 типа нанотрубок: Таунит («Т») — МУНТ, имеющие

^a E-mail: ap.evseev@physics.msu.ru

внешний диаметр 20–50 нм, длиной более 2 мкм; Таунит-М («ТМ») — МУНТ, имеющие внешний диаметр 5–15 нм, длиной более 2 мкм.

Для изучения воздействия ионного облучения на структуру МУНТ на ускорительном комплексе НВЕС-500 [14] в НИИЯФ МГУ были проведены облучения ионами гелия с энергией 80 кэВ и флюенсами в диапазоне от 2.5×10^{15} до 3×10^{16} ион/см². Для этого был использован экспериментальный тракт ионной имплантации [15], который содержит системы фокусировки ионного пучка и сканирования мишени, а также ловушку нейтральных частиц. Давление в камере во время облучений не превышало 10^{-5} Па.

Спектры комбинационного рассеяния света (КР) были получены при комнатной температуре на установке «Зондовая нанолaborатория “ИНТЕГРА Спектра”» с использованием лазера с длиной волны излучения 632.8 нм, мощность лазера при измерении не превышала 7 мВт/см².

Для изучения структуры МУНТ использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Carl Zeiss Ultra 55, оборудованный термополевым катодом Шоттки. Размер электронного зонда микроскопа порядка 1 нм, полученные изображения позволяют оценить размеры МУНТ с точностью до 10%.

Для расчета взаимодействия ионного облучения с МУНТ была применена следующая модель: использовалась нанотрубка, содержащая 14 слоев (самый малый диаметр 1.4 нм, самый большой диаметр 10 нм); она помещалась в ячейку размерами $30 \times 30 \times 30$ нм. Нанотрубка изначально находилась при температуре 0 К. После прохождения каждого иона нанотрубка подвергалась термостатированию, затем запускался следующий ион.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были получены спектры КР для МУНТ до и после ионного облучения в зависимости от флюенса. Как видно из спектров комбинационного рассеяния МУНТ «Т» и «ТМ»: (рис. 1, 2 соответственно), уже при облучении минимальными флюенсами резко падают пики второго порядка на частотах 2700–3000 см⁻¹ — отсутствует дальний порядок, нарушается кристалличность образца. Такое воздействие уже меняет структуру нанотрубки и может сильно отразиться на ее свойствах, в особенности электрофизических. При дальнейшем увеличении флюенса облучения основные D-(1350 см⁻¹) и G-(1580–1584 см⁻¹) пики начинают уширяться, что свидетельствует об увеличении количества дефектов, при этом явно наблюдается увеличение отношения интегральных интенсивностей D- и G-пигов, что также свидетельствует о разупорядочивании структуры.

Зависимость диаметров МУНТ двух типов от флюенса облучения была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Характерные изображения нанотрубок «Т» и «ТМ» после облучения представлены на рис. 3. При помощи встроенного в СЭМ программного измерительного инструмента были проанализированы диаметры нескольких десятков нанотрубок для каждого скана образца при различных флюенсах облучения, характерные

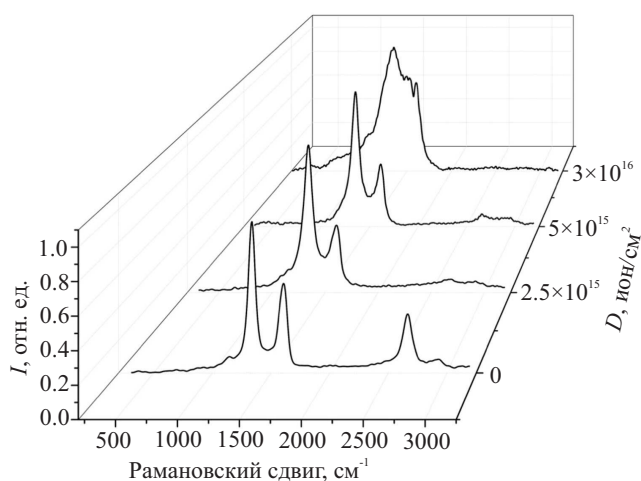


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния МУНТ «Т», облученных различными флюенсами

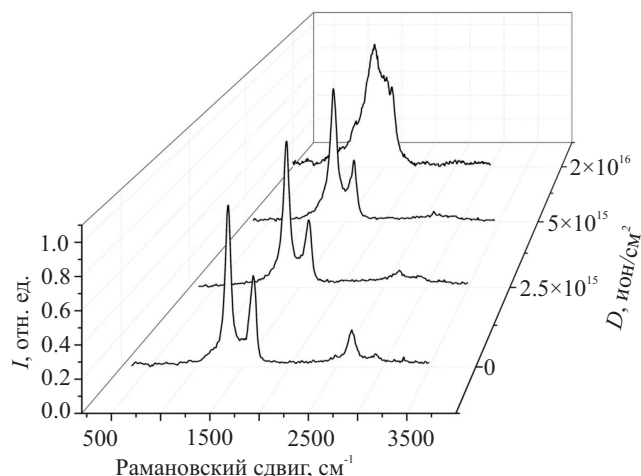


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния МУНТ «ТМ», облученных различными флюенсами

значения $\langle d \rangle$ (рис. 4) в зависимости от флюенса были получены путем усреднения полученных значений. Было обнаружено, что при увеличении флюенса нанотрубки «Т» расплываются, а «ТМ» — «разбухают». При этом диаметры обоих типов МУНТ, как «ТМ», так и «Т», при максимальных использованных флюенсах лежат в диапазоне 23–24 нм. При дальнейшем увеличении флюенса по данным работы [16] происходит превращение нанотрубки в наностержень. Структура такого наностержня не содержит сопряженных π -связей и представляет собой аморфный углерод, однако на изображениях, полученных с помощью электронного микроскопа, все еще видны нитевидные образования.

Уменьшение диаметров МУНТ «Т» связано с процессом распыления внешних высокодефектных слоев нанотрубок. В работе [17] указывается, что при длительном времени синтеза происходит отравление катализатора, в результате чего образуются внешние стенки нанотрубок, имеющие дефектную структуру, кроме того, было показано [18], что аморфный углерод и побочные продукты пиролиза часто присутствуют на поверхности. Распространение каскада атомных столкновений в МУНТ происходит иначе

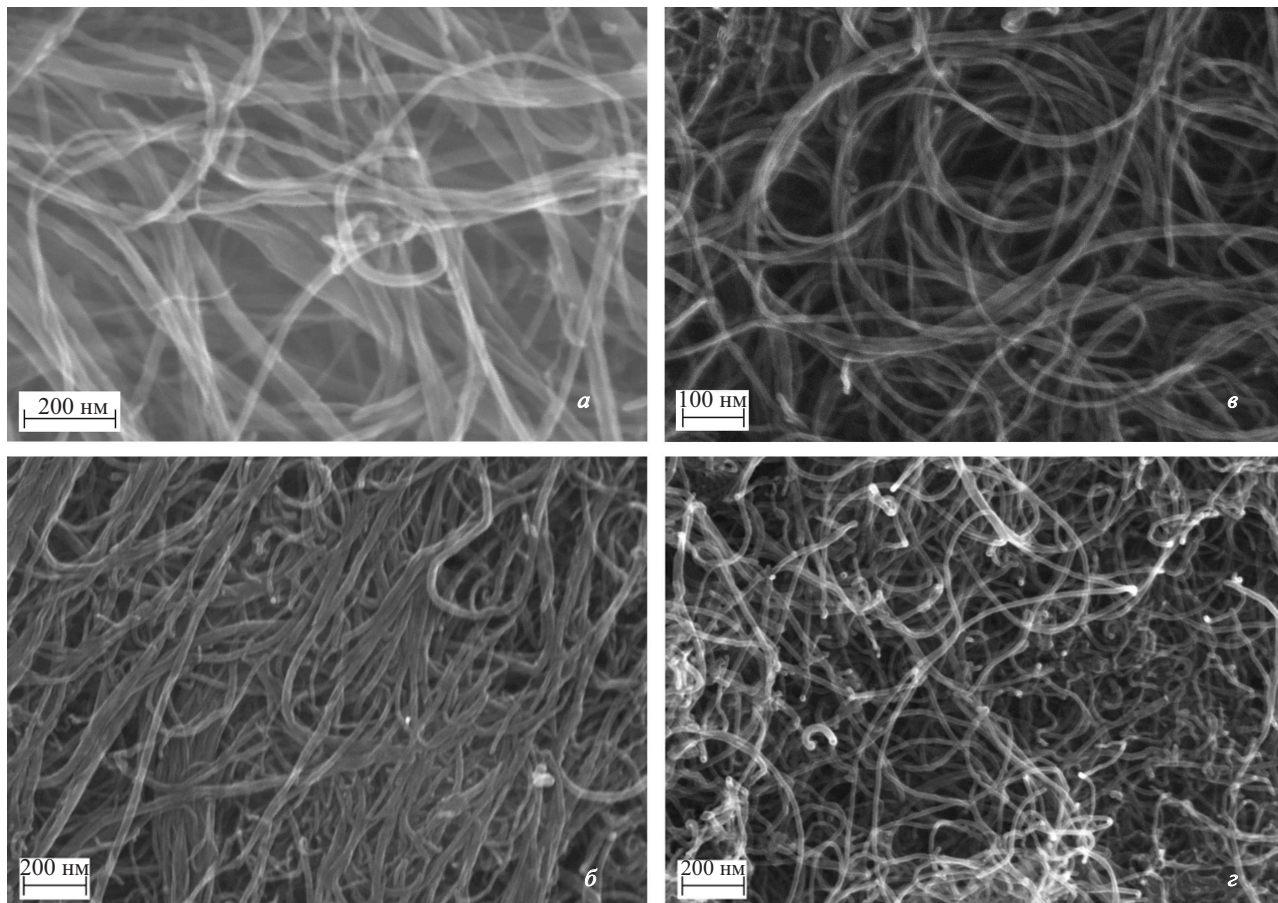


Рис. 3. Изображения СЭМ: МУНТ «Т», флюенс 10^{16} ион/см² (слева); МУНТ «ТМ», флюенс 2×10^{16} ион/см² (справа)

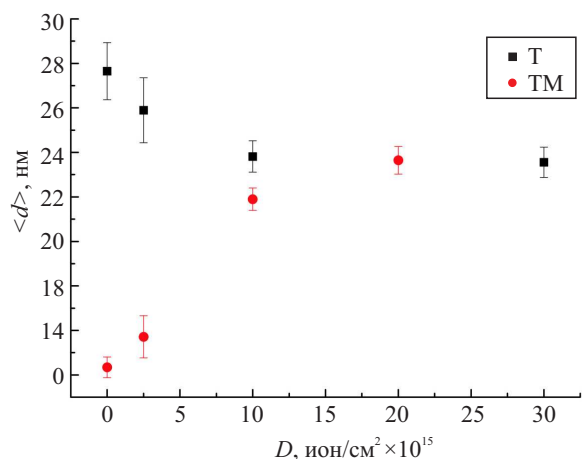


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра МУНТ ТМ — «Таунит М» и Т — «Таунит» от флюенса облучения

в сравнении с массивными образцами: каскад ограниченной наноструктурой и распространяется в ней, в связи с чем распыление происходит эффективнее.

Увеличение диаметров МУНТ «ТМ», облученных высокоэнергетичными ионами, может быть вызвано образованием аморфного углерода и графитовых поликристаллов. В работе [19] показано, что облучение МУНТ ионами хлора с высоким флюенсом (3×10^{16} ион/см²) приводит к увеличению их диаметров в 2.5 раза. При ионном облучении в УНТ может формироваться так называемая бамбукообразная структура как на поверхности, так и внутри нанотрубок. Она представляет собой достаточно упорядоченные графеновые чешуйки на одном из слоев УНТ. Поскольку изначально нанотрубки «ТМ» имеют меньшие диаметры, меньший флюенс оказывается необходим для их аморфизации.

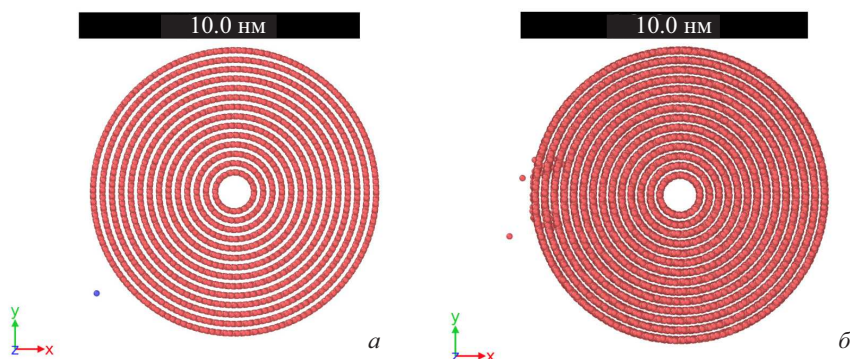


Рис. 5. Моделирование распыления МУНТ методом молекулярной динамики. а — ион влетает параллельно оси «у», б — распыленные атомы

Для оценки величины коэффициента распыления нанотрубок был проведен расчет взаимодействия налетающих ионов с МУНТ методом молекулярной динамики, на рис. 5, а показаны моделируемая многостенная нанотрубка и налетающий ион (выделен синим цветом), на рис. 5, б виден процесс распыления структуры МУНТ прошедшим ионом. По данным, полученным из [20], коэффициент распыления аморфного углерода при бомбардировке ионами гелия с энергией 100 кэВ составляет $Y \approx 10^{-2}$. Коэффициент распыления, рассчитанный из полученных нами экспериментальных данных (исходя из уменьшения диаметра МУНТ), составляет $Y \approx 2$, что подтверждается данными моделирования методом молекулярной динамики $Y_{MD} \approx 1.5-2$. Такое отличие от коэффициента распыления аморфного углерода обусловлено как наличием у нанотрубок высокой удельной поверхности, так и ограничением области распространения каскада атомных столкновений объемом нанотрубки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Варьирование флюенса ионного облучения оказывает существенное влияние на изменение структуры МУНТ: было обнаружено, что углеродная структура, образующаяся в результате увеличения флюенса облучения, содержит в себе большое количество дефектов, при этом степень аморфизации МУНТ быстро увеличивается с увеличением флюенса облучения. С ростом флюенса изменяется и средний диаметр МУНТ, причем характер этого изменения зависит от диаметров исходных нанотрубок. При этом при более высоких флюенсах облучения происходит замедление динамики изменения среднего диаметра МУНТ. Методом молекулярной динамики продемонстрировано распыление МУНТ при облучении ионами гелия, проведена оценка коэффициента распыления.

Полученные результаты показывают, что с помощью ионного облучения можно контролировать размер МУНТ путем изменения флюенса облучения. Таким образом, ионное облучение является методом для управляемого дефектообразования, что открывает широкие перспективы для контролируемой функционализации МУНТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-72-10118). А. П. Евсеев является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurpaska L., Jagielski J., Jasiccki J. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2020. **466**. P. 76.
2. Borisov A. M., Kazakov V. A., Mashkova E. S. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2017. **406**. P. 676.
3. Kozhemiako A. V., Evseev A. P., Spivak Y. M. et al. // *Semiconductors.* 2020. **75**. P. 465.
4. Evseev A. P., Kozhemiako A. V., Kargina Y. V. et al. // *Radiat. Phys. Chem.* 2020. **176**. 109061.
5. Baughman R. H., Zakhidov A. A., De Heer W. A. // *Science.* 2002. **80**. 297. P. 78.
6. Sirviö M., Keinonen J., Krashennnikov A. V. et al. // *Phys. Rev. B. Condens. Matter Mater. Phys.* 2001. **63**.
7. Kushkina K. D., Shemukhin A. A., Vorobyeva E. A. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2018. **430**. P. 11.
8. Pyun K. R., Ko S. H. // *Mater. Today Energy.* 2019. **12**. P. 431.
9. Morkovkin A. I., Vorobyeva E. A., Evseev A. P. et al. // *Semiconductors.* 2019. **53**. P. 1683.
10. Yeo S., Lee C. Y., Kim D. S. et al. // *Thin Solid Films* 2019. **677**. P. 73.
11. Vorobyeva E. A., Evseev A. P., Petrov V. L. et al. // *Moscow Univ. Phys. Bull.* In Press.
12. Sarath K. P., Jayanarayanan K., Balachandran M. // *Mater. Today Proc.* 2020. **24**. P. 1157.
13. Fornasiero F., Leblanc M., Charnvanichborikarn S. et al. // *Carbon.* 2016. **99**. P. 491.
14. Shemukhin A. A., Balaskshin Y. V., Evseev A. P. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2017. **406**. P. 507.
15. Balakshin Y. V., Shemukhin A. A., Nazarov A. V. et al. // *Tech. Phys.* 2018. **63**. P. 1861.
16. Wang Z., Yu L., Zhang W. et al. // *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 2004. **324**. P. 321.
17. Lin Y., Dichiara A., He D. et al. // *Phys. Lett.* 2012. **554**. P. 137.
18. Osswald S., Havel M., Gogotsi Y. J. // *Raman Spectrosc.* 2007. **38**. P. 728.
19. Kim H. M., Kim H. S., Park S. K. et al. // *J. Appl. Phys.* 2005. **97**. 026103.
20. Yamamura Y., Tawara H. // *At. Data Nucl. Data Tables* 1996. **62**. P. 149.

The Effect of Ion Irradiation Fluence on the Structure of Multiwall Carbon Nanotubes with Different Diameters

A. P. Evseev^{1,2,a}, Yu. V. Balakshin^{2,3}, E. A. Vorobyeva^{2,4}, A. V. Stepanov⁵, K. D. Kushkina¹, A. A. Tatarintsev¹, A. A. Shemukhin^{2,3}

¹Department of physical electronics, Faculty of Physics; ²Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics;

³Center for Quantum Technologies, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

⁴National Research Centre "Kurchatov Institute". Moscow, Russia.

⁵Chuvash State Agrarian University. Cheboksary 428003, Russia.

E-mail: ^aap.evseev@physics.msu.ru.

Multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) with different initial diameters have been irradiated with accelerated He⁺ ions in the fluence range from 2.5×10^{15} to 3×10^{16} ion/cm². Raman scattering showed that the number of defects and amorphicity of MWCNTs rapidly increase with increasing fluence. The change in the mean diameter of MWCNTs depending on the irradiation fluence is shown. The change in the nature of this dependence for different initial diameters of the nanotubes is discussed. Sputtering of nanotubes has been simulated. It is shown

that the value of the sputtering yield is in good agreement with the experimentally measured values of the mean diameter of the nanotubes.

Keywords: ion irradiation, carbon nanotubes, sputtering.

PACS: 79.20.Rf.

Received 14 January 2021.

English version: *Moscow University Physics Bulletin. 2021. 76, No. 2. Pp. 84–88.*

Сведения об авторах

1. Евсеев Александр Павлович — аспирант; тел: (495) 939-24-53, e-mail: ap.evseev@physics.msu.ru.
2. Балакшин Юрий Викторович — науч. сотрудник.
3. Воробьева Екатерина Андреевна — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник.
4. Степанов Антон Викторович — канд. физ.-мат. наук, доцент.
5. Кушкина Ксения Дмитриевна — аспирант.
6. Татаринцев Андрей Андреевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник.
7. Шемухин Андрей Александрович — канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией.