

## ВЛИЯНИЕ ВАКАНСИОННЫХ ДЕФЕКТОВ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Работа посвящена теоретическому обоснованию направленного изменения структуры ОУНТ под воздействием потоков ионов  $Ag^{++}$ . Показано, что введение вакансионных дефектов в структуру графенового листа приводит к существенному изменению его геометрических характеристик. Приведены значения изгибов графенового листа в зависимости от концентрации вакансионных дефектов. Данные теоретических расчетов подтверждены экспериментальными исследованиями ОУНТ методами КРС и ПЭМ.

**Ключевые слова:** наносенсорика, углеродные нанотрубки, ионное облучение, просвечивающая микроскопия, комбинационное рассеяние света, теория функционала плотности.

*Работа выполнена с использованием оборудования Омского центра коллективного пользования (ОмЦКП СО РАН). Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8), при частичной поддержке гранта российского фонда фундаментальных исследований РФФИ № 16-08-00763 А.*

**Введение.** Высокие электропроводность и механическая прочность, развитая поверхность, а также сорбционные свойства углеродных нанотрубок (УНТ) обуславливают их широкое практическое применение в качестве материалов для создания химических сенсоров, электрохимических конденсаторов и других применений в приборостроении [1]. Экспериментальные и теоретические исследования показывают зависимость электрофизических и сорбционных свойств от структурных особенностей УНТ и наличия дефектов в их графеновых слоях [2, 3]. Также известна зависимость типа проводимости от индекса хиральности одностенных углеродных нанотрубок.

Введение дефектов в структуру одностенных нанотрубок способно разделить нанотрубку на два сегмента с различным типом проводимости и хиральности [4].

Одним из эффективных способов введения в структуру УНТ дефектов является облучение нанотрубок потоком заряженных частиц. В частности, облучение потоком ионов влияет на строение многостенных УНТ: создаются точечные и протяженные дефекты, происходит внедрение ионов во внутри- и межтрубочное пространство, сшивание рядом расположенных нанотрубок при образовании прочных ковалентных связей между выбитыми атомами углерода со стенками нанотрубок, изменяется работа выхода электронов, поводимость нанотрубки [5]. В исследованиях влияния дефектов на физические свойства УНТ активно используют-

ся расчеты из первых принципов на основе теории функционала плотности [6].

Данное исследование направлено на выявление теоретически обоснованной возможности контролируемого изменения структуры одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) под воздействием облучения ионами  $Ag^{++}$  и сопоставление полученных данных с результатами исследований, проведенных методами просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

**Эксперимент.** В работе использовались ОУНТ производства фирмы OCSiAl. Для равномерного воздействия пука ионов по всей длине нанотрубок ОУНТ диспергировались в этаноле и из суспензии методом спрея наносились на поверхность монокристаллического кремния. Облучение производилось ионами аргона энергией 300 keV, доза —  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

Численные расчеты по оптимизации геометрии элементарной ячейки графена проводились методом плоских волн в рамках обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation, GGA) теории функционала плотности (density functional theory, DFT), который является одним из наиболее часто используемых для расчетов методов «ab initio». В качестве функционала плотности использовался функционал Perdew, Burke, Ernzerhof, адаптированный для твердых тел (PBE for solids) [7]. Двухмерность структуры моделировалась увеличением периода решетки в направлении,

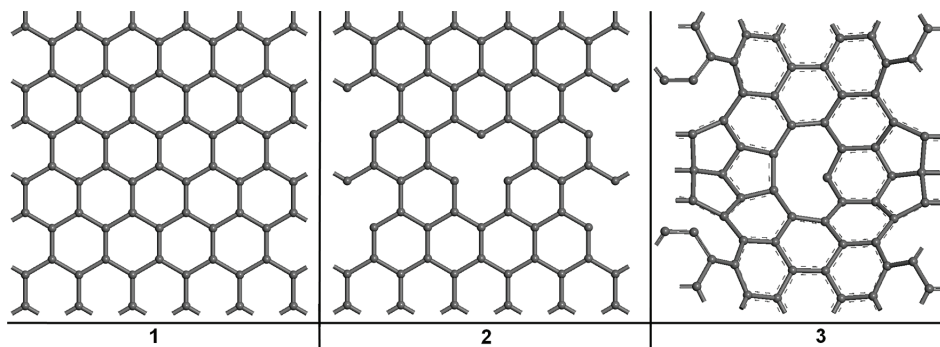


Рис. 1. Фрагмент моделированной структуры графена в направлении (001).  
1 — идеальная структура; 2 — с дефектами типа вакансии (5 вакансионных дефектов) с разорванными связями; 3 — структура графенового слоя с дефектами типа вакансии после процедуры оптимизации с насыщенными связями

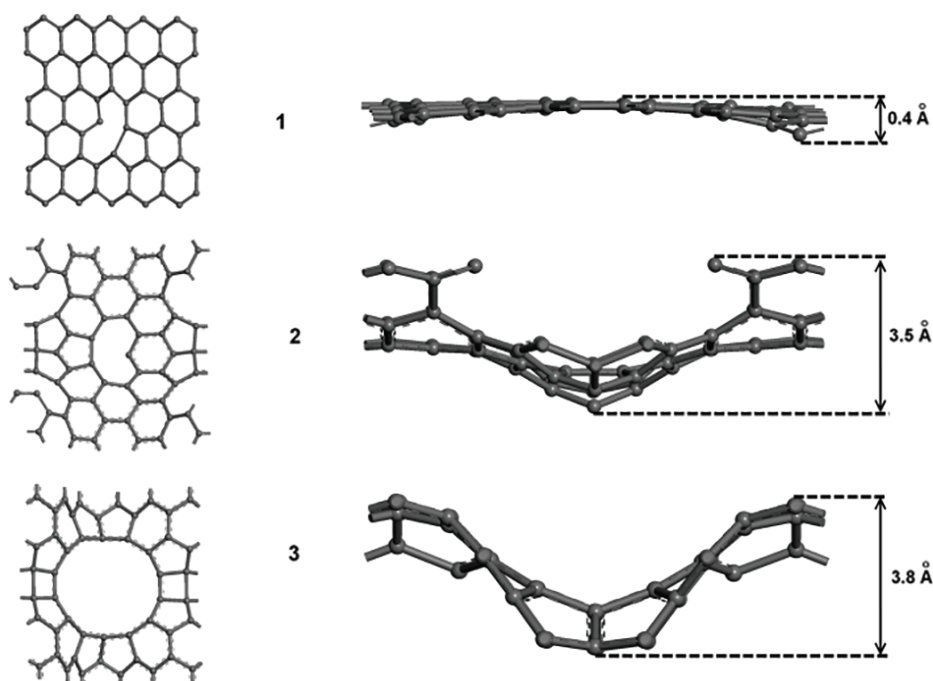


Рис. 2. Фрагмент моделированной структуры графена в направлении (001) (слева) и (100) (справа). 1 — оптимизированная структура графенового слоя с моновакансионным дефектом; 2 — оптимизированная структура графенового слоя с пятью моновакансионными дефектами; 3 — оптимизированная структура графенового слоя с вакансионным кластером из 18 вакансий

перпендикулярном плоскости структуры до  $100 \text{ \AA}$ . Исследования структуры ОУНТ до и после ионного воздействия проводились методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JEM-2100 и комбинационного рассеяния света с использованием рамановского Фурье спектрометра BRUKER RFS-100/s

**Результаты и обсуждения.** В зависимости от дозы облучения и вида заряженных частиц в нанотрубках возможно формирование вакансионных кластеров, образующихся при слиянии моновакансионных дефектов. Для теоретического моделирования дефектов типа вакансии в графеновом листе первоначально рассчитывались геометрические характеристики минимально ортогонального периодического фрагмента решетки графена. После чего из полученного графенового листа удалялись атомы углерода, при этом проводились процедуры численной оптимизации структуры с вакансиями или вакансионными кластерами. Для полученных структур рассчитывались изменение геометриче-

ских размеров, площадь фрагмента и удельная поверхностная энергия (рис. 1).

Результаты численного моделирования показывают, что для любого размера вакансионных дефектов удельная поверхностная энергия для структуры с насыщенными связями ниже, чем для структуры с оборванными связями на месте вакансий. Данный результат свидетельствует о том, что структура с насыщенными связями более устойчива.

Оптимизация структуры графенового листа с вакансионными дефектами показала, что для любой конфигурации вакансионного дефекта наблюдается эффект искривления графенового листа (рис. 2). Наиболее существенное изменение геометрии графенового фрагмента наблюдается для вакансионных кластеров и множественных вакансий до  $3,8 \text{ \AA}$ , в то время как моновакансионный дефект искривляет графеновый лист на  $0,4 \text{ \AA}$ .

Таким образом, теоретические расчеты показывают, что введение вакансионных дефектов приводит к искривлению графенового слоя. При этом

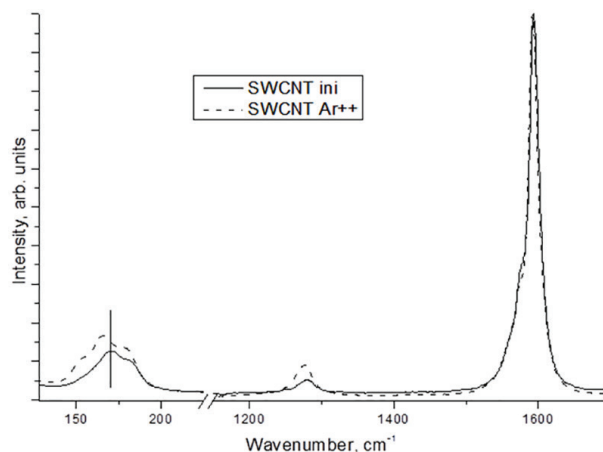


Рис. 3. Спектры КРС(1064 нм) ОУНТ, подверженных обработке пучком  $\text{Ar}^{++}$  (150 keV,  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ )

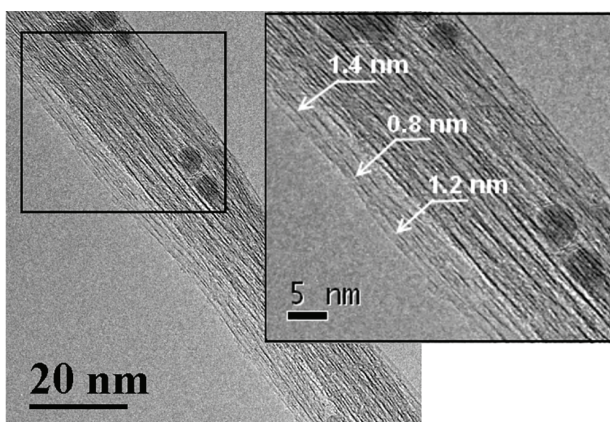


Рис. 5. ПЭМ-изображение жгута ОУНТ после облучения  $\text{Ar}^{++}$ ,  $E=300 \text{ keV}$ ,  $j=10^{12} \text{ 1/cm}^2$ . На вставке участок ОУНТ с изменением диаметра трубки

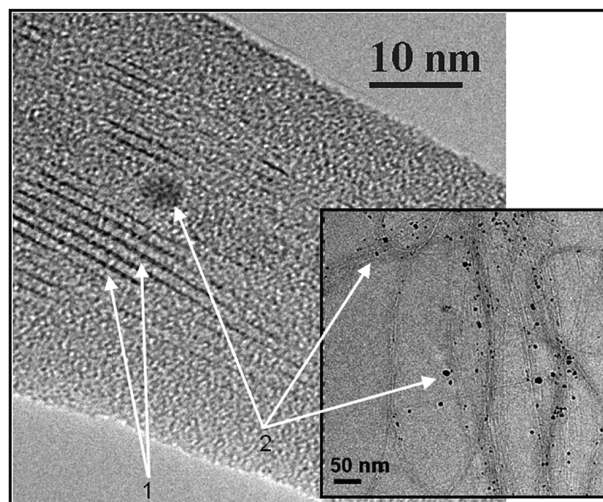


Рис. 4. ПЭМ-изображение жгута ОУНТ. 1 — стенки ОУНТ; 2 — частица катализатора. На вставке общий вид жгутов ОУНТ

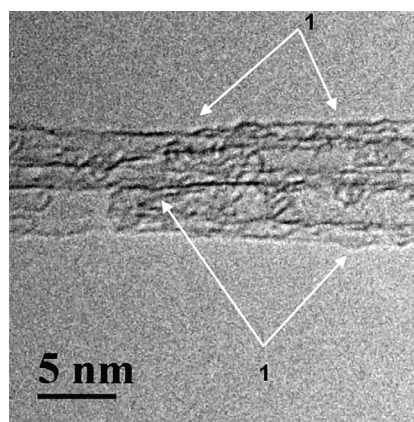


Рис. 6. ПЭМ-изображение жгута ОУНТ после облучения  $\text{Ar}^{++}$   $E=300 \text{ keV}$ ,  $j=10^{12} \text{ 1/cm}^2$ . 1 — дефекты стенки ОУНТ

наблюдается существенное изменение геометрических характеристик графенового листа как для множества моновакансий, так и для вакансионного кластера. Для ОУНТ образование схожих дефектов должно приводить к изменению внешнего диаметра трубок в целом, а также локальному искривлению стенки нанотрубки.

Оптимальные условия для формирования вакансионных дефектов в структуре ОУНТ достигаются при воздействии на нанотрубки потоков заряженных частиц. При этом в зависимости от энергии, дозы и массы заряженных частиц могут быть достигнуты различные концентрации моновакансионных дефектов или вакансионных кластеров. Методами спектроскопии КРС были исследованы одностенные углеродные нанотрубки, подверженные воздействию потока ионов  $\text{Ar}^{++}$ . В спектрах КРС исходных ОУНТ присутствуют ярко выраженные G-полоса ( $1593 \text{ cm}^{-1}$ ) и слабо выраженная дефект-индуцированная D-полоса (см. рис. 3). Положение G-полосы характерно для высококачественных одностенных УНТ. G-полоса обладает сложной структурой, характерной для одностенных нанотрубок

Большое отношение интенсивностей G- и D-полос и малая ширина на полувысоте G-полосы свидетельствуют о том, что графеновые стенки

исходные ОУНТ обладают высокой упорядоченностью, а концентрация структурных дефектов в исследуемых материалах незначительна. В низкочастотной области присутствует интенсивная полоса RBM [8]. Анализ показывает присутствие в её составе компонент при 121, 156, 170 и  $183 \text{ cm}^{-1}$ . Используя оценки [9] ( $d=224/w$ ), можно оценить диаметр соответствующих ОУНТ, дающих вклад в спектр КРС: 1,851; 1,436; 1,318; 1,224 нм соответственно.

Обработка пучками ионов приводит к повышению степени разупорядоченности нанотрубок. При этом наблюдается красный сдвиг положения G-полосы. В спектре образцов ОУНТ, подверженных облучению ионами аргона, происходит заметный рост интенсивности дефект-индуцированной D-полосы. В низкочастотной области спектров после облучения происходит красный сдвиг полос RBM, что свидетельствует об увеличении диаметров ОУНТ. Оценки показывают увеличение диаметра ОУНТ на величину порядка 0,3 %.

Данные ПЭМ согласуются с данными КРС. На ПЭМ-изображениях исходных одностенных углеродных нанотрубок видно, что трубки образуют жгуты. Толщины жгутов трубок варьируются от 15 нм до 200 нм. В массиве трубок имеется значительное количество частиц катализатора — кла-



стеров атомов железа. При этом диаметр УНТ изменяется от 0,5 до 2,5 нм. Стенки ОУНТ ровные, без резких изменений по толщине (рис. 4). Облучение  $Ag^{++}$  не приводит к существенному изменению морфологии жгутов ОУНТ. Значения диаметров лежат в диапазоне от 0,6 до 5 нм. Поверхность трубок после облучения выглядит не идеальной, с частым изменением диаметра трубки. Изменения диаметра нанотрубок наблюдается на достаточно протяженных участках нанотрубки, что, вероятно, связано со значительной концентрацией вакансионных дефектов в графеновом слое стенки ОУНТ (рис. 5).

Более детальное исследование структуры ОУНТ, подверженных ионному воздействию, выявило изменения внутренней структуры трубок. Так, в ряде случаев наблюдаются искривления стенок ОУНТ. Величина искривления различна — от 3 до 10 Å (рис. 6).

Таким образом, экспериментальные данные по исследованию изменения структуры ОУНТ после воздействия ионного облучения свидетельствуют о изменении диаметра ОУНТ, обусловленном радиационными дефектами [10]. Так, на протяженных участках наблюдались изменения диаметра нанотрубок. В ряде случаев отмечались искривления графенового слоя ОУНТ. Значения локальных неровностей ОУНТ достигает 10 Å, что сопоставимо с данными теоретических расчетов.

**Заключение.** Методами численного моделирования было предсказано изменение геометрических характеристик графенового листа при введении в его структуру вакансионных дефектов. Расчеты показали, что при введении 10% концентрации вакансий графеновый лист претерпевает изгибы и искривления. Величины изгибов составили 3,8 Å. Экспериментальные исследования показали, что введение радиационных дефектов изменяет структуру нанотрубок. При этом наблюдается изменение диаметров трубок, а также искривление графеновых стенок ОУНТ. Данные ПЭМ согласуются с теоретическими расчетами и подтверждают геометрические изменения в параметрах ОУНТ.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность Валерию Викторовичу Болотову, а также Михаилу Викторовичу Тренихину за помощь в подготовке материалов исследования.

### Библиографический список

1. Лобов И. А., Давлеткильдеев Н. А., Соколов Д. В. Особенности формирования морфологии пленок полианилина и композита полианилин/углеродные нанотрубки, допированных додецилбензолсульфокислотой // Омский научный вестник. 2016. № 4 (148). С. 128–13.
2. Krashennnikov A. V., Nordlund K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials // Journal of Applied Physics. 2010. Vol. 107. 071301. DOI: 10.1063/1.3318261.

3. Kanygin M. A., Sedelnikova O. V., Asanov I. P. [et al.]. Effect of nitrogen doping on the electromagnetic properties of carbon nanotube-based composites // Journal of Applied Physics. 2013. Vol. 113. 144315. DOI: 10.1063/1.4800897.
4. Jean-Joseph Adjizian, Radouane Leghrib, Antal A. Koos [et al.]. Boron- and nitrogen-doped MWCNT's for gas detection // Carbon. 2014. Vol. 66. P. 662–673. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.064.
5. Hashimoto A., Suenaga K., Gloter A. [et al.]. Direct evidence for atomic defects in graphene layers // Nature. 2004. Vol. 430. P. 870. DOI: 10.1038/nature02817.
6. Davletkildeev N. A., Stetsko D. V., Bolotov V. V. [et al.]. Determination of work function in the individual carbon nanotubes using electrostatic force microscopy // Materials Letters. 2015. Vol. 161. P. 534–537. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.09.045.
7. Yujia Ma, Jinsuo Ma, Youlong Lv [et al.]. Effect of mono vacancy defect on the charge carrier mobility of carbon nanotubes: a case study on (10, 0) tube from firstprinciples // Superlattices and Microstructures. 2016. Vol. 99. P. 140–144. DOI: 10.1016/j.spmi.2016.03.031.
8. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces // Physical Review Letter. 2008. Vol. 100. 136406. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.
9. Болотов В. В., Кан В. Е., Бирюков М. Ю., Князев Е. В., Шелягин П. В., Стенькин Ю. А. Природа низкочастотной полосы в спектрах КРС МУНТ, синтезированных методом CVD // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, вып. 7. С. 1360–1363.
10. Ishaq A., Shahid Iqba, Naveed Ali [et al.].  $H^+$ ,  $N^+$ , and  $Ar^+$  ion irradiation induced structure changes of carbon nanostructures // New Carbon Materials. 2013. Vol. 28 (2). P. 81–87. DOI: 10.1016/S1872-5805(13)60068-2.

**КНЯЗЕВ Егор Владимирович**, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 2980-1947

AuthorID (РИНЦ): 666119

**КАН Василий Евгеньевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 6597-5988

AuthorID (РИНЦ): 171279

**САЧКОВ Виктор Анатольевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 32742

Адрес для переписки: knyazev@obisp.oscsbras.ru

### Для цитирования

Князев Е. В., Кан В. Е., Сачков В. А. Влияние вакансионных дефектов на структурные свойства одностенных углеродных нанотрубок // Омский научный вестник. 2018. № 3 (159). С. 84–87. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-84-87.

Статья поступила в редакцию 22.03.2018 г.

© Е. В. Князев, В. Е. Кан, В. А. Сачков