

ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МУНТ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО ИМПУЛЬСНОГО ИОННОГО C:H ПУЧКА

В работе методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии исследована структура многостенных углеродных нанотрубок, подверженных воздействию импульсного мощного ионного пучка. Показано, что облучение ионным пучком генерирует существенные дефекты в структуре нанотрубок. С увеличением числа импульсов наблюдаются процессы, связанные с отжигом дефектов внутренней структуры образцов. Данные электронной микроскопии позволяют выделить два типа дефектов, приводящих к уменьшению межслоевого расстояния стенки углеродной нанотрубки.

Ключевые слова: просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, импульсное ионное облучение, мощные ионные пучки, многостенные углеродные нанотрубки.

Введение. Многостенные углеродные трубки (МУНТ) являются аллотропным соединением углерода, состоящим из свернутых графеновых слоев. Интерес исследователей к углеродным нанотрубкам обусловлен рядом уникальных физико-химических свойств, таких как высокая механическая прочность, развитая поверхность, низкая плотность и широкий диапазон величин электропроводности. Это определяет их перспективы для научного и практического применения в качестве газораспределительных слоев в топливных элементах, материалов для производства химических, электро-механических, биологических сенсоров, суперконденсаторов, элементов литий-ионных батарей, газовых сорбентов и т.д. [1, 2].

Управление физико-химическими свойствами МУНТ может существенно расширить области применения нанотрубок, а также улучшить характеристики приборов на их основе. Наиболее существенное влияние на характеристики углеродных материалов оказывает их внутренняя структура [3]. Контролируемое изменение структуры углеродных наноматериалов открывает возможности управления их физико-химическими свойствами. Изменение структуры углеродных наноматериалов может быть достигнуто путем введения дефектов, а также при переходе от одного аллотропного состояния углерода к другому. Наиболее эффективным способом введения дефектов в структуру МУНТ является облучение потоком заряженных частиц. При этом в структуре нанотрубок генерируется множество точечных дефектов: вакансии, междоузельные атомы, SW-дефекты [4]. Воздействие мощных ионных пучков (МИП) на индивидуальные нанотрубки

способно приводить к существенному изменению их структуры [5]. Данное исследование направлено на изучение закономерностей трансформации структуры МУНТ под действием мощных ионных пучков наносекундной длительности.

Эксперимент. Слои МУНТ выращивались методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-chemical vapor deposition). В данном методе в зону синтеза подается реакционная смесь ацетонитрила и ферроцена в соотношении 100:1. При температуре в зоне реакции 800 °С происходит термическое разложение углеводородов и происходит рост МУНТ на частицах катализатора. В качестве катализаторов роста выступают наночастицы железа, образующиеся в результате термического разложения ферроцена. В результате на подложке монокристаллического кремния, покрытого слоем термического диоксида кремния (SiO_2/Si), формируется слой вертикально ориентированных МУНТ.

Полученные таким образом слои МУНТ подвергались воздействию мощного ионного протон-углеродного (p-C) пучка с энергией 300 кэВ, плотностью 0,5–0,6 Дж/см² (состав пучка 30%-H⁺, 70%-C⁺).

Морфология и структура МУНТ исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Jeol JEM-2100 FS. Спектры КРС получены при комнатной температуре с использованием рамановского фурье-спектрометра BRUKER RFS-100/s (возбуждающая линия 1064 нм, мощность до 1000 мВт).

Результаты и обсуждения. Исследование влияния облучения мощным ионным пучком проводилось на вертикально ориентированных слоях МУНТ, без предварительных обработок. Оценка

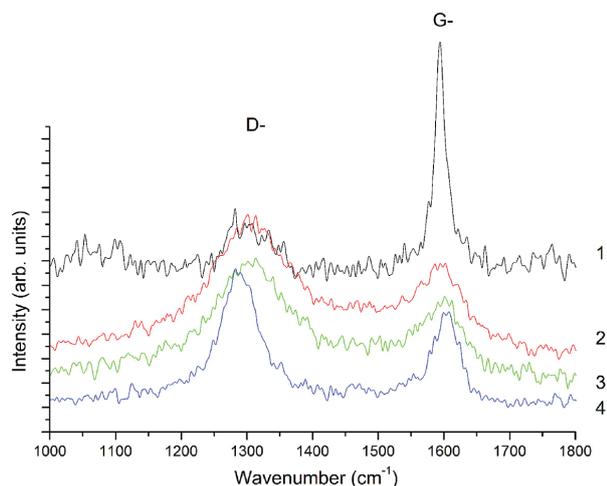


Рис. 1. Спектры КРС слоёв МУНТ после облучения мощным ионным пучком с энергией 300 кэВ, плотностью 0,5 Дж/см² (состав пучка 30 %-H⁺, 70 %-C⁺).

1 — исходные МУНТ; 2 — МУНТ, облученные одним импульсом мощного ионного пучка; 3 — МУНТ, облученные пятью импульсами мощного ионного пучка; 4 — МУНТ, облученные десятью импульсами мощного ионного пучка

Таблица 1

Анализ спектров КРС ансамблей МУНТ после облучения мощным ионным пучком с энергией 300 кэВ, плотностью 0,5 Дж/см² (состав пучка 30%-H⁺, 70%-C⁺)

Образец, №	D/FWHM	G/ FWHM	I_D/I_G (отн. интегр. интенсивностей)
1	1298/68	1594/21	0,67
2	1305/149	1596/82	3,00
3	1305/139	1599/66	3,67
4	1288/67	1604/46	1,96

1 — исходные МУНТ; 2 — МУНТ облученные одним импульсом мощного ионного пучка; 3 — МУНТ облученные пятью импульсами мощного ионного пучка; 4 — МУНТ облученные десятью импульсами мощного ионного пучка

изменения структуры нанотрубок проводилась с использованием интегральной методики комбинационного рассеяния света.

В спектрах КРС исходных образцов МУНТ (рис. 1) наблюдаются характерные для графитоподобных материалов особенности — интенсивные пики при 1298 и 1594 см⁻¹ (D- и G- полосы, соответственно [6]). Облучение одним импульсом приводит к существенному изменению вида спектра КРС (рис. 1, кривая 2). Наблюдается увеличение интенсивности D-полосы и существенное уменьшение G-полосы, что свидетельствует об увеличении дефектности исследуемого образца. Спектр КРС слоев МУНТ после пяти импульсов облучения по внешнему виду схож со спектром МУНТ, облученных одним импульсом (рис. 1, кривая 3). После 10 импульсов ионного облучения спектры КРС слоев показывают признаки восстановления структуры нанотрубок (рис. 1, кривая 4). Наблюдается увеличение интенсивности G-полосы, а также сужение

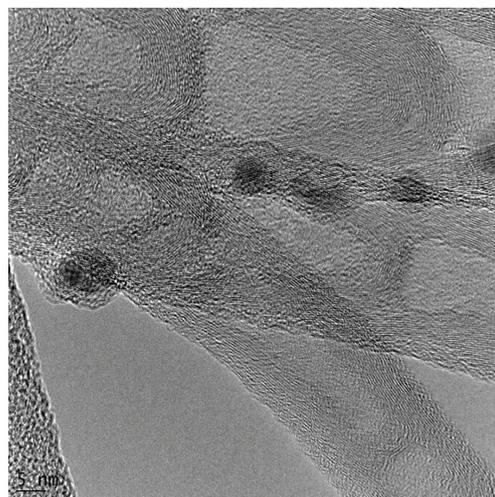


Рис. 2. ПЭМ-изображение индивидуальных МУНТ

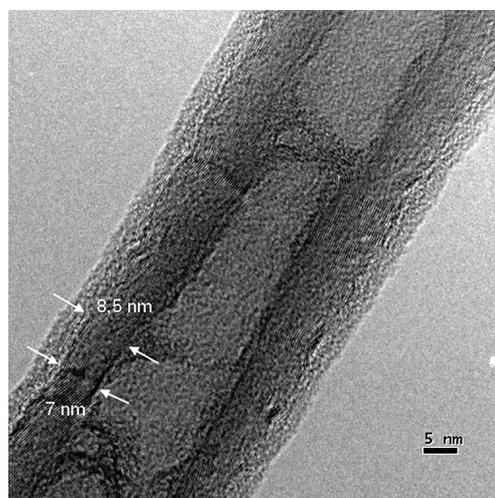


Рис. 3. ПЭМВР изображение МУНТ, подверженной облучению одним импульсом мощного ионного пучка

D- и G- полос. При этом в структуре МУНТ содержится достаточное количество дефектов, о чем свидетельствует интенсивная D-полоса.

Для оценки дефектности углеродных материалов также широко применяется определение соотношения интегральных площадей D- и G-полос (I_D/I_G) (табл. 1) [7]. Необходимо отметить два наблюдения: повышение параметра I_D/I_G относительно исходных образцов при воздействии одного импульса, что свидетельствует о существенном увеличении дефектности материала, а также снижение I_D/I_G после воздействия 10 импульсов, что можно связать с восстановлением структуры нанотрубок. На процессы преобразования внутренней структуры нанотрубок также указывает сужение D- и G-полос (табл. 1) при увеличении числа импульсов, что свидетельствует о перестройке МУНТ под воздействием МИП и о возрастающей кристалличности.

Суммируя полученные методом спектроскопии КРС данные, можно предположить, что воздействие МИП на структуру МУНТ вызывает два конкурирующих процесса: введение структурных дефектов высокоэнергичными ионами и отжиг дефектов за счёт высокого тепловыделения при облучении.

При повышении числа импульсов в серии процесс отжига дефектов становится преобладающим.

Исследование изменения структуры индивидуальных МУНТ после импульсных воздействий проводилось методами ПЭМ. Анализ изображений индивидуальных МУНТ до облучения показал, что они обладают бамбукообразной структурой, характерной для азот-легированных МУНТ (рис. 2). Межслоевое расстояние стенок МУНТ составляет $\sim 3,4$ Å. Изменения межслоевого расстояния в трубках незначительны и связаны с особенностями синтеза УНТ.

На ПЭМ изображениях МУНТ, облученных одним импульсом, видны многочисленные структурные изменения стенок нанотрубок. В ряде случаев наблюдаются разрывы графеновых слоев, формирующих стенку МУНТ, а также изменение толщины стенки МУНТ. Из рис. 3 видно, что в стенке МУНТ наблюдается структурный дефект, сопровождаемый изменением толщины стенки углеродной нанотрубки в области дефекта с 8,4 нм до 7 нм, с сохранением общего количества графеновых плоскостей, формирующих стенку (24 графеновых слоя). Таким образом, наблюдается локальное уплотнение слоев МУНТ с изменением межслоевого расстояния с $\sim 3,4$ Å до 3 Å. Полученный результат можно объяснить тем, что облучение вызывает формирование дефектов в структуре МУНТ, связанных с разрывом С-С связей графеновых плоскостей, что приводит к увеличению вандерваальсова и ковалентного притяжения между близлежащими стенками МУНТ и, соответственно, к уменьшению межслоевого расстояния [8].

Для МУНТ с большими диаметрами изменение межслоевого расстояния наблюдается на более протяженных участках. Данные быстрого Фурье преобразования показывают изменения межслоевого расстояния в МУНТ, при этом наблюдается более значительное сжатие внешних графеновых слоев, чем внутренних (рис. 4).

На гистограмме (рис. 5) представлены значения межслоевого расстояния графеновых слоев стенки МУНТ, представленной на рис. 4, от внешнего края

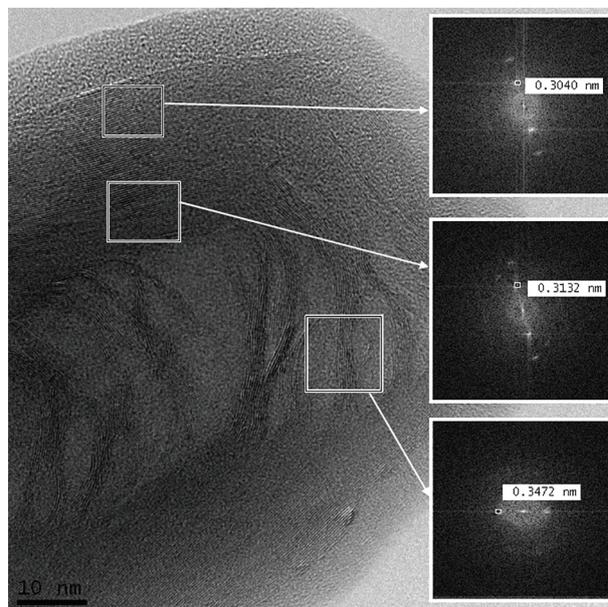


Рис. 4. ПЭМВР изображение МУНТ, подверженной облучению одним импульсом мощного ионного пучка

стенки нанотрубки к ее центру. Данные, представленные на гистограмме, показывают периодическое изменение межслоевого расстояния к центру. В стенке МУНТ выделяются участки с различным значением межслоевого расстояния. Так, наблюдается чередование графеновых слоев с различными значениями межслоевого расстояния: каждые три–четыре графеновых слоя с межслоевым расстоянием $\sim 0,3$ нм чередуются с участками с межслоевым расстоянием 0,34 нм и более. В целом это соответствует модели, представленной в работе [9].

В данной работе изменения межслоевого расстояния связывают с увеличением механических напряжений в трубке при воздействии на нее высокого давления. В случае импульсного ионного облучения МУНТ также наблюдается повышенное

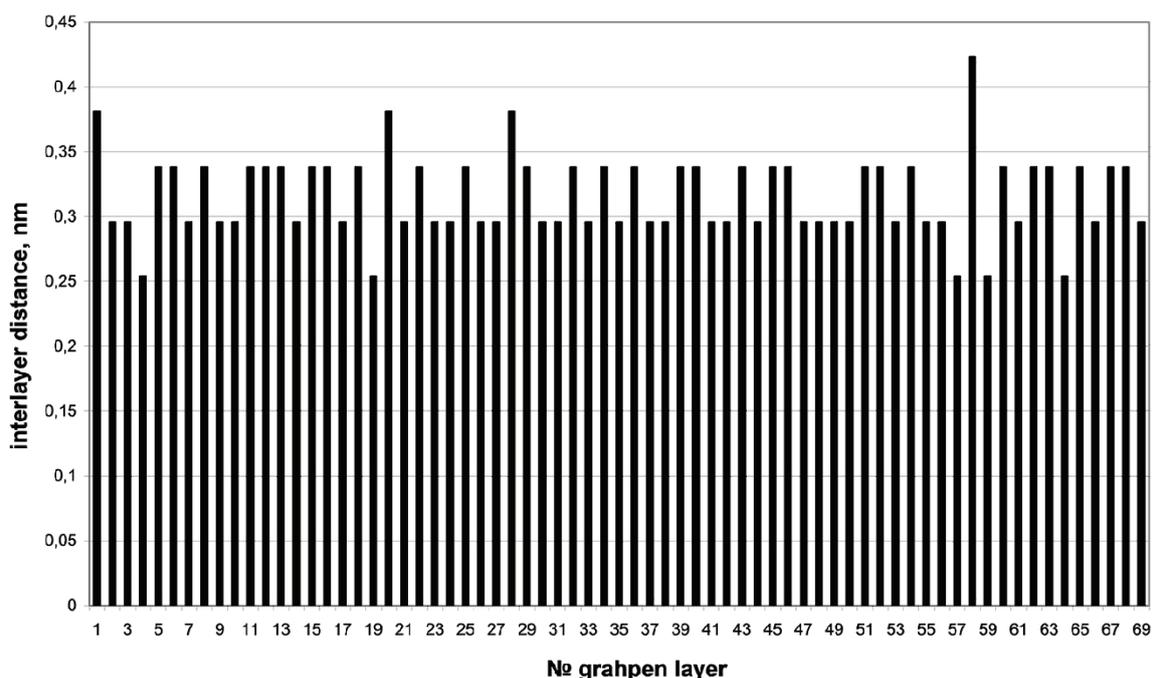
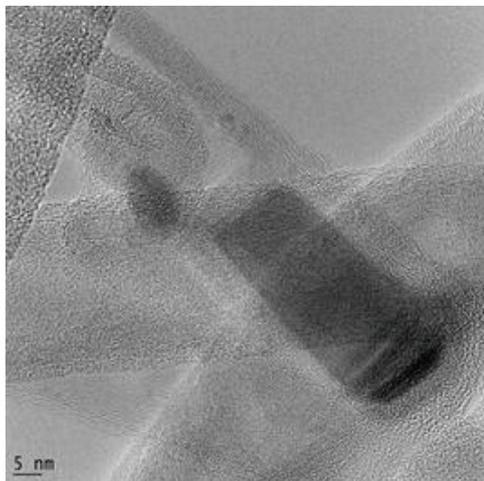
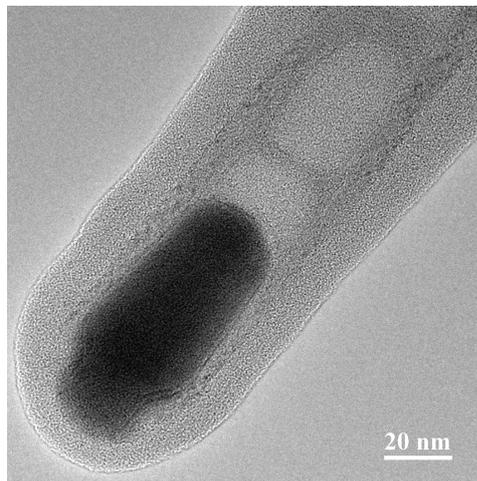


Рис. 5. Гистограмма распределения значений межслоевого расстояния от края нанотрубки к ее центру



а



б

Рис. 6. ПЭМ изображения фрагментов МУНТ с инкапсулированной частицей катализатора до (а) и после (б) облучения

давление на определенных участках трубки. Это повышение связано с термическим расширением частиц катализатора, инкапсулированных в трубке. При этом термическое расширение железа выше, чем графеновых слоев стенки МУНТ, что и приводит к локальному повышению напряжений в структуре МУНТ [10]. Изменение формы катализатора до и после облучения видно на ПЭМ изображениях (рис. 6).

Видно, что после облучения форма частицы катализатора изменилась. Наблюдается образование «шей» в нижней части частицы катализатора, вероятно, это связано с сильным нагревом при импульсном воздействии. Дальнейший нагрев приводит к раскрытию конца нанотрубки и удалению из него катализатора. Меньшее изменение межслоевого расстояния внутренних слоев, вероятно, связано с частичной релаксацией напряженной структуры после удаления катализатора.

Заключение. Исследование структуры МУНТ до и после воздействия МИП показали, что облучение приводит к генерации дефектов в структуре нанотрубок после одного импульса. С увеличением числа импульсов в структуре МУНТ наблюдаются два конкурирующих процесса: дефектообразование и отжиг дефектов вследствие сильного нагрева нанотрубок. Данные ПЭМ указывают на изменение структурных параметров МУНТ, а именно межслоевого расстояния. Выделено два типа дефектных участков, на которых наблюдается значительное изменение межслоевого расстояния. В первом случае уменьшение связано с образованием локального дефекта, затрагивающего все графеновые слои стенки МУНТ. Во втором случае наблюдается изменение межслоевого расстояния на протяженном участке трубки. Данный тип уменьшения межслоевого расстояния связан с расширением частицы катализатора, инкапсулированной на конце нанотрубки. В целом показано, что обработка нанотрубок МИП способна оказывать существенное влияние на их структуру и может использоваться для контролируемого изменения параметров МУНТ.

Благодарности

В работе было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного поль-

зования СО РАН. Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой ФНИ ГАН на 2013–2020 годы (номер госрегистрации проекта в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Библиографический список

1. Болотов В. В., Кан В. Е., Корусенко П. М., Несов С. Н., Поворознюк С. Н., Пономарева И. В., Росликов В. Е., Стенькин Ю. А., Шелягин Р. В., Князев Е. В. Механизмы формирования слоев нанокompозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и нестехиометрического оксида олова // Физика твердого тела. 2012. Т. 54, вып. 1. С. 154–161.
2. Запорожкова И. В., Борознина Н. П., Пархоменко Ю. Н., Кожитов Л. В. Сенсорные свойства углеродных нанотрубок // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 1. С. 5–21. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-1-5-21.
3. Bondavalli P., Legagneux P., Pribat D. Carbon nanotubes based transistors as gas sensors: State of the art and critical review // Sensors and Actuators B. 2009. Vol. 140. P. 304–318. DOI: 10.1016/j.snb.2009.04.025.
4. Jampani Prashanth N., Manivannan A., Kumta Prashant N. Advancing the Supercapacitor Materials and Technology Frontier for Improving Power Quality // The Electrochemical Society Interface. 2010. Vol. 19. P. 57–62.
5. Иванченко Г. С., Лебедев Н. Г. Проводимость углеродных нанотрубок, обусловленная миграцией протонов по их поверхности // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, вып. 11. С. 2281–2286.
6. Болотов В. В., Кан В. Е., Бирюков М. Ю., Князев Е. В., Шелягин Р. В., Стенькин Ю. А. Природа низкочастотной полосы в спектрах комбинационного рассеяния света многостенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом CVD // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, вып. 7. С. 1360–1363.
7. Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J. [et al.]. Raman Microprobe studies on carbon materials // Carbon. 1994. Vol. 32. P. 1523–1532. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90148-1.
8. Kumari R., Singh F., Yadav Brajesh S. [et al.]. Ion irradiation-induced, localized sp² to sp³ hybridized carbon transformation in walls of multiwalled carbon nanotubes // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. 2017. Vol. 412. P. 115–122.
9. Xu Z., Wang L., Zheng Q. Enhanced Mechanical Properties of Prestressed Multi-Walled Carbon Nanotubes // Small. 2008. Vol. 4. P. 733–737. DOI: 10.1002/sml.200700678.
10. Huang X., Liang W., Zhang S. Radial Corrugations of Multi-Walled Carbon Nanotubes Driven by Inter-Wall

Nonbonding Interactions // Nanoscale Res. Lett. 2011. Vol. 6. P. 53–59. DOI: 10.1007/s11671-010-9801-0.

БОЛОТОВ Валерий Викторович, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), главный научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 21134

SPIN-код: 5542-5407

AuthorID (SCOPUS): 7006396218

ResearcherID: H-5863-2016

Адрес для переписки: bolotov@obisp.oscsbras.ru

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

SPIN-код: 6597-5988

AuthorID (РИНЦ): 171279

AuthorID (SCOPUS): 35366667400

ResearcherID: J-3523-2013

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

SPIN-код: 2980-1947

AuthorID (РИНЦ): 666119

AuthorID (SCOPUS): 55657278600

ResearcherID: AAU-4486-2020

Адрес для переписки: knyazev@obisp.oscsbras.ru

Для цитирования

Болотов В. В., Кан В. Е., Князев Е. В. Изменение кристаллической структуры МУНТ под воздействием мощного импульсного ионного С:Н пучка // Омский научный вестник. 2020. № 5 (173). С. 74–78. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-173-74-78.

Статья поступила в редакцию 24.08.2020 г.

© В. В. Болотов, В. Е. Кан, Е. В. Князев