

Т.М. ПІНЧУК-РУГАЛЬ,¹ О.П. ДМИТРЕНКО,¹ М.П. КУЛІШ,¹ Л.А. БУЛАВІН,¹
 О.С. НИЧИПОРЕНКО,¹ Ю.Є. ГРАБОВСЬКИЙ,¹ М.А. ЗАБОЛОТНИЙ,¹
 В.В. СТРЕЛЬЧУК,² А.С. НІКОЛЕНКО,² В.В. ШЛАПАЦЬКА,³ В.М. ТКАЧ⁴

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03022)

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

(Просп. Науки, 41, Київ 03028)

³ Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

(Просп. Науки, 31, Київ 03028)

⁴ Інститут надтвердих матеріалів ім. В. Бакуля НАН України

(Вул. Автозаводська, 2, Київ 04074)

РАДІАЦІЙНІ ПОШКОДЖЕННЯ БАГАТОСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ПРИ ОПРОМІНЕННІ ЕЛЕКТРОНАМИ

УДК 539

Досліджено морфологію, рентгенівську дифракцію та комбінаційне розсіяння світла (КРС) багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ), синтезованих методами хімічного осадження (CVD) і низькотемпературної каталітичної конверсії монооксиду вуглецю в присутності водню.

Залежно від методів синтезу нанотрубок має місце суттєва відмінність в кореляції між їх окремими шарами. У випадку опромінення БВНТ високоенергетичними електронами з енергією $E_e = 1,8 \text{ MeV}$ з різними дозами поглинання спостерігається зміна будови і співвідношення інтегральних інтенсивностей D і G -смуг КРС, що свідчить про покращання міжшарової кореляції за рахунок утворення при радіаційних пошкодженнях sp^3 -гібридизованого зв'язку між шарами нанотрубок.

Ключові слова: багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ), рентгенівська дифракція, комбінаційне розсіяння світла (КРС), електронне опромінення, радіаційні пошкодження, деструкція.

1. Вступ

Вуглецеві нанотрубки характеризуються унікальними фізико-механічними, тепло-, електропровідними, оптичними, емісійними, сорбційними властивостями, що зумовлює їх широке застосування в різних галузях [1–9]. Враховуючи їх важливі властивості і значне геометричне співвідношення між довжиною і діаметром (~ 1000), нанотрубки використовують як наповнювачі полімерних композитів. Якщо для звичайних макроскопічних наповнювачів їх вплив проявляється при вмісті 10–30 ваг.%, при якому можлива втрата багатьох важливих переваг полімерів, то у випадку

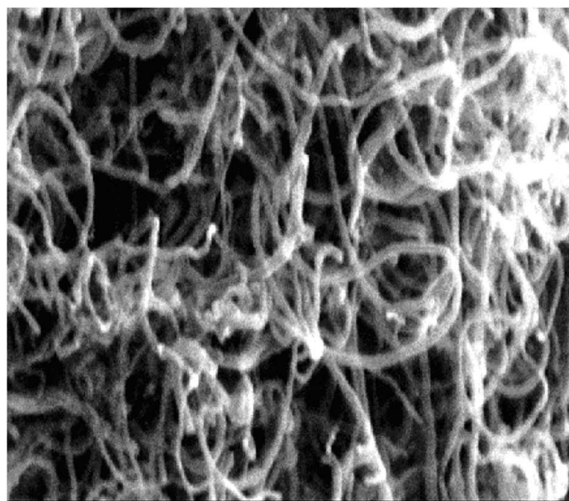
внесення в матрицю нанотрубок її властивості помітно змінюються вже при концентраціях 0,1–1,0 ваг.%. При цьому, відсутній негативний вплив наповнювачів на функціональні характеристики полімерів, що особливо необхідно при їх використанні як конструкційних матеріалів [10–13]. Разом з тим, властивості нанотрубок істотно залежать від способу їх виготовлення, який зумовлює їх дефектний стан.

У даній роботі вивчено вплив іонізуючого опромінення високоенергетичними електронами на структуру і коливні властивості БВНТ, синтезованих різними методами при малих дозах поглинання від 0 до 4,0 МГр.

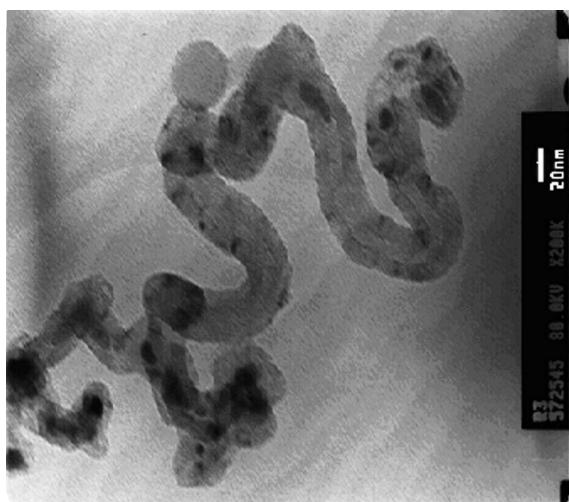
2. Методика експерименту

В даній роботі використовувалися багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ), синтезовані методом хімічного осадження (CVD), виробництва Nanosul

© Т.М. ПІНЧУК-РУГАЛЬ, О.П. ДМИТРЕНКО,
 М.П. КУЛІШ, Л.А. БУЛАВІН,
 О.С. НИЧИПОРЕНКО, Ю.Є. ГРАБОВСЬКИЙ,
 М.А. ЗАБОЛОТНИЙ, В.В. СТРЕЛЬЧУК,
 А.С. НІКОЛЕНКО, В.В. ШЛАПАЦЬКА,
 В.М. ТКАЧ, 2015



a



b

Рис. 1. СЕМ-зображення для БВНТ, синтезованих методом хімічного осадження (CVD) (a) та низькотемпературної каталітичної конверсії (б)

(Sambreville, Бельгія). Діаметр вуглецевих нанотрубок (d) становив 9,5 нм, а довжина (L) – 1,3 мкм. Крім того, досліджувалися БВНТ, отримані методом низькотемпературної каталітичної конверсії монооксиду вуглецю в присутності водню. Каталізаторами при такому синтезі нанотрубок використовувалися оксиди заліза. Реакція отримання вуглецю проходила при температурах 490–560 °С.

1152

Морфологія БВНТ досліджувалася за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) Zeiss EVO 60, для створення електронного пучка в якому використовувався вольфрамовий катод і система прискорення електронів (від 0,1 до 40 кеВ).

Кристалічна структура вивчалася методом рентгенівської дифракції з використанням CoK_α випромінювання ($\lambda = 0,17902$ нм). Вимірювання проводилися з використанням схеми фокусування по Бреґу–Брентано при дискретному режимі запису з кроком $0,1^\circ$ в інтервалі кутів 10° – 90° .

Дослідження спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС) проводилося за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 та спектрометра ДФС-24 і лазерів Ar + ЛГН-404 або ЛГН-503 з $\lambda_{\text{зб}} = 514,5$ нм. Реєстрація спектрів комбінаційного розсіяння світла виконувалася при потужності 2 Вт/см².

Радіаційне опромінення зразків електронами проводилося з використанням лінійного електронного прискорювача ИЛУ-6. Енергія електронів становила $E_e = 1,8$ МеВ. Дози поглинання вибиралися рівними 1,0–4,0 МГр. Температура зразків у процесі опромінення не перевищувала 333 К.

3. Результати та їх обговорення

У залежності від методу виготовлення багатостінних вуглецевих нанотрубок в них формується складна дефектна структура, яка передбачає існування вільних радикалів, зумовлених розривом C–C зв'язків, внаслідок виникнення вакансій та їх комплексів, алмазо- та графітоподібних структур з різним співвідношенням sp^3 - і sp^2 -гібридизованих станів. Очевидно, що наявність визначеного набору різноманітних дефектів структури впливає на ступінь міжшарових кореляцій, мікронапружень, розміри кристалітів. Можна очікувати, що при дії іонізуючого опромінення за рахунок радіаційного дефектоутворення вказані характеристики БВНТ будуть змінюватися як в бік покращання за рахунок міжшарового зшивання, так і погіршення стабілізації упаковки шарів при утворенні міжвузлових кластерів та аморфізації нанотрубок.

На рис. 1 наведено зображення скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) для БВНТ, отриманих методом хімічного осадження та низькотемпературної каталітичної конверсії.

Як видно, багатостінні вуглецеві нанотрубки, синтезовані методом CVD, перебувають у ста-

ні в'язок, які мають місце внаслідок встановлення між індивідуальними нанотрубками ван-дер-ваальсівської взаємодії. Зовнішній діаметр БВНТ становить 60–80 нм, їх довжина – 1,0 мкм. Вуглецеві нанотрубки, одержані методом низькотемпературної каталітичної конверсії, мають аналогічні параметри і не переплутані.

На рис. 2 наведена картина рентгенівської дифракції порошоків БВНТ, синтезованих методом хімічного осадження, у неопромінену стані і при різних малих дозах поглинання електронного опромінення та БВНТ, синтезованих методом низькотемпературної каталітичної конверсії при високих дозах поглинання.

Картина рентгенівської дифракції показує, що нанотрубкам, отриманим методом хімічного осадження, відповідає гексагональна структура з вираженим рефлексом (002), який відповідає упаковці різноманітних графенових шарів БВНТ в напрямку *c*, перпендикулярно осі трубок [14]. Видно, що рефлекси (004) і (110) слабо інтенсивні, а пік (112) відсутній. Це свідчить про незначну міжшарову кореляцію, тобто на відсутність впорядкування в розташуванні шарів для даного типу нанотрубок. Після високоенергетичного електронного опромінення з малими дозами поглинання електронного опромінення картина змінюється мало.

Для вуглецевих нанотрубок, отриманих методом низькотемпературної каталітичної конверсії, зростання міжшарової кореляції, яка проявляється у збільшенні інтенсивності дифракційного рефлексу (112) вказує на стабілізуючу роль міжвузлових атомів, за рахунок яких ван-дер-ваальсівська взаємодія у нанотрубках локально посилюється зв'язками, властивими кристалам алмаза. Звертає на себе увагу те, що рефлекс (100) є помітно асиметричним, оскільки характеризується більш сильним зростанням інтенсивності з боку менших кутів і уширенням. Має місце модуляція інтенсивності в межах бреггівського відбиття. Такий неоднорідний розподіл інтенсивності свідчить про вплив на міжшарову упаковку внутрішньо-площинних кореляцій між атомами в графенових сітках, що також спостерігається для розупорядкованого графіту з міжшаровими кореляціями [15].

Перетворення локальної структури БВНТ в результаті їх радіаційної модифікації також будуть впливати і на спектри КРС трубок в діапазоні основних коливних мод D, G і D*.

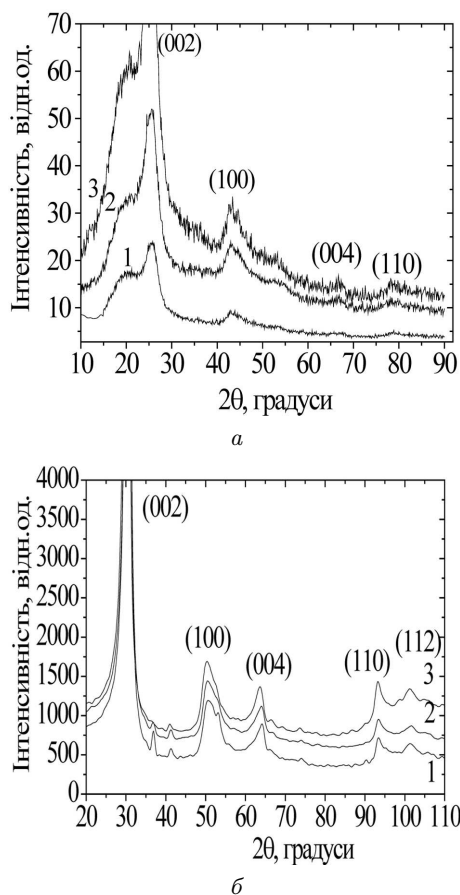


Рис. 2. Рентгенівська дифракція БВНТ, синтезованих методом хімічного осадження у неопромінену стані (1) і після електронного опромінення з дозами поглинання 1,0 (2) і 2,0 МГр (3) (а) та БВНТ, синтезованих методом низькотемпературної каталітичної конверсії в неопромінену стані (1) та після електронного опромінення з дозами поглинання 3,0 (2) і 4,0 МГр (3) (б) ($E_e = 1,8$ МеВ, $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 0,1790$ нм)

Варто зазначити, що в спектрах КРС для БВНТ активними є фундаментальні коливні моди, що відповідають радіальним дихальним коливанням, смуги яких зосереджені в діапазоні низьких частот, а також валентним коливанням, G-смуга яких знаходиться поблизу 1585 cm^{-1} . Валентні коливання внаслідок співіснування нанотрубок різної хіральності зазнають розщеплення. Оскільки найбільш стабільними є ахіральні нанотрубки крисельної і зигзагної симетрії, то, як правило, смуга валентних коливань є дублетною. Водночас, ця смуга, в свою чергу, може ускладнюватися, оскільки крім хірального розщеплення в межах даної

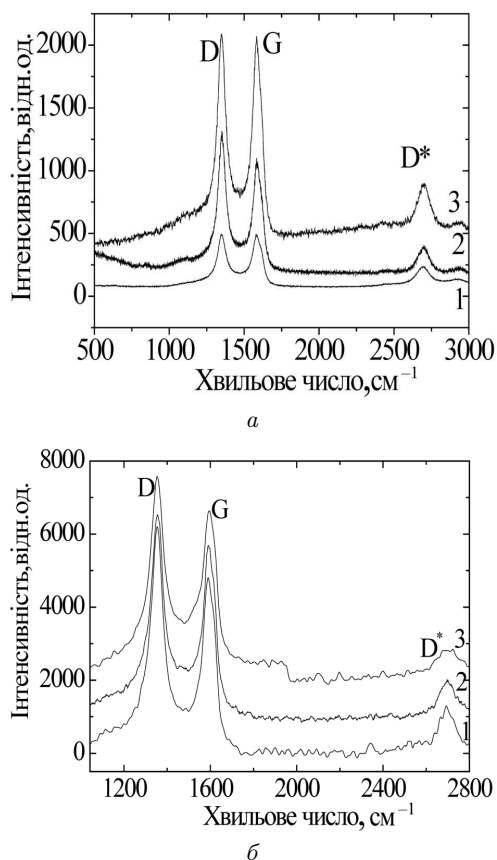


Рис. 3. Спектри КРС для БВНТ, отриманих методом хімічного осадження у вихідному (неопромінену) стані (1) і після електронного опромінення з дозами поглинання 1,0 (2) і 2,0 МГр (3) (а) та БВНТ, синтезованих методом низькотемпературної каталітичної конверсії в неопромінену стані (1) та після електронного опромінення з дозами поглинання 3,0 (2) і 4,0 МГр (3) (б) ($\lambda_{\text{зб}} = 514,5 \text{ нм}$, $E_e = 1,8 \text{ MeV}$)

смуги виникає додаткове розщеплення, зумовлене існуванням нанотрубок різного діаметра. Таким чином, кожна компонента хірального дублета має тонку структуру, вигляд якої визначається набором нанотрубок різного діаметра. При цьому, із зменшенням діаметра нанотрубок величина розщеплення хіральних компонент і компонент тонкої структури збільшується.

На рис. 3 показано спектри КРС багатостінних вуглецевих нанотрубок, отриманих методом CVD та низькотемпературної каталітичної конверсії, в інтервалі частот D і G-смуг.

Як видно, для БВНТ, отриманих методом CVD, інтенсивність смуги D порівнянна з інтенсивністю

G-смуги. Це свідчить про істотну роль разупорядкування в будові БВНТ. По мірі зменшення спотворень і зростання діаметра нанотрубок, G-смуга зміщується до положення E_{2g} -моди графіту (1585 см^{-1}). У цьому випадку інтенсивність D-смуги зменшується (у впорядкованому графіті вона відсутня). Таким чином, із зростанням зовнішнього діаметра БВНТ її будова наближається до структури графіту. При цьому міжшарова кореляція зростає як наслідок зменшення зсуву гексагональних шарів, яке більшою мірою проявляється в нанотрубках з малим діаметром.

Для вуглецевих нанотрубок, отриманих методом низькотемпературної каталітичної конверсії зі зростанням дози поглинання до 3,0 і особливо до 4,0 МГр, із зменшенням загальної інтенсивності обох D і G-смуг спостерігається її збільшення поблизу частоти G-смуги 1533 см^{-1} . У випадку дози поглинання 3,0 МГр, відношення інтегральних інтенсивностей I_D/I_G становить $\sim 1,1$, тобто має місце продовження формування, як і при дозі поглинання 2,0 МГр, алмазоподібних структур. Зростання інтенсивності D-смуги свідчить про збільшення з ростом флюенсу деструкції будови нанотрубок. При дозі поглинання 4,0 МГр, деградаційні ефекти зростають. На це вказує збільшення інтенсивності D-смуги ($I_D/I_G = 1,2$), а також низькочастотного плеча G-смуги.

Таким чином, при малих дозах поглинання ($\sim 1,0\text{--}3,0 \text{ МГр}$) для вуглецевих нанотрубок більше проявляються процеси міжшарових зшивок.

4. Висновки

Радіаційні пошкодження багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) при застосуванні високоенергетичного електронного опромінення ($E_e = 1,8 \text{ MeV}$) суттєво залежать від умов синтезу та дози поглинання. За менших доз поглинання від 1,0 до 4,0 МГр переважає міжшарове зшивання як наслідок формування алмазоподібних sp^3 -гібридизованих зв'язків і супроводжується підвищенням інтенсивності дифракційного рефлексу (112) та асиметрії піка (110) пов'язаних з міжшаровою кореляцією в розміщенні атомів в окремих шарах нанотрубок.

Процеси деградації нанотрубок проявляються не тільки в зменшенні інтенсивностей D і G-смуг, а також зростанні відношення інтегральних інтенсивностей I_D/I_G .

1. А.В. Елецкий, УФН **167**, №9, 945 (1997).
2. А.В. Елецкий, УФН **172**, №4, 401 (2002).
3. А.В. Елецкий, УФН **174**, №11, 1191 (2004).
4. А.В. Елецкий, УФН **179**, №3, 225 (2009).
5. А.В. Елецкий, УФН **180**, №9, 897 (2010).
6. Э.Г. Раков, ЖНХ **44**, №11, 1827 (1999).
7. Э.Г. Раков, Успехи химии **69**, №1, 41 (2000).
8. Э.Г. Раков, Успехи химии **70**, №10, 934 (2001).
9. А.И. Воробьева, УФН **180**, №3, 265 (2010).
10. В.Е. Kibride and J.N. Coleman, J. Appl. Phys. **92**, 4024 (2002).
11. P.J. Harris, Int. Mater. Rev. **49**, 31 (2004).
12. M. Baibaras and P. Gomes-Romero, J. Nanosci. Nanotechn. **6**, 14 (2006).
13. S.-Y. Fu, Z.-K. Chen, S. Hong, and C.C. Han, Carbon **47**, 3192 (2009).
14. D. Reznik and C.H. Neumann, Phys. Rev. B **52**, 116 (1995).
15. F. Benueu, C. l'Huillier, and J.-P. Salvetat, Phys. Rev. B **59**, 5945 (1999).

Одержано 09.09.15

*Т.М. Пинчук-Ругаль, О.П. Дмитренко,
М.П. Кулиш, Л.А. Булавин, О.С. Ничипоренко,
Ю.Е. Грабовский, М.А. Заболотный, В.В. Стрельчук,
А.С. Николенко, В.В. Шлапацкая, В.М. Ткач*

РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Резюме

Исследованы морфология, рентгеновская дифракция и комбинационное рассеяние света (КРС) многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), синтезированных методами химического осаждения (CVD) и низкотемпературной каталитической конверсии монооксида углерода в присутствии водорода.

В зависимости от методов синтеза нанотрубок имеет место существенное отличие в корреляции между их отдельными слоями. В случае облучения МУНТ высокоэнергетическими электронами с энергией $E_e = 1,8$ МэВ с различными дозами поглощения наблюдается изменение строения и соотношения интегральных интенсивностей D- и G-полос КРС, что свидетельствует об улучшении межслойной корреляции за счет образования при радиационных повреждениях sp^3 -гибридизированной связи между слоями нанотрубок.

*T.M. Pinchuk-Rugal, O.P. Dmytrenko,
M.P. Kulish, L.A. Bulavin, O.S. Nychyporenko,
Yu.E. Grabovskyi, M.A. Zabolotnyi, V.V. Strelchuk,
A.S. Nikolenko, V.V. Shlapatska, V.M. Tkach*

RADIATION-INDUCED DAMAGES IN MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES AT ELECTRON IRRADIATION

S u m m a r y

The morphology, X-ray diffraction patterns, and Raman scattering spectra of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) synthesized by the methods of chemical vapor deposition and low-temperature catalytic conversion of carbon monoxide in the presence of hydrogen have been studied. Depending on the method of nanotube synthesis, a substantial difference of the correlation between their separate layers took place. In the case of MWCNT irradiation with high-energy electrons with the energy $E_e = 1.8$ MeV to various absorption doses, changes in the structure and the ratio of integral intensities of D- and G-bands in the Raman spectra were observed, which testifies to the enhancement of the interlayer correlation owing to the formation of sp^3 -hybridized bonds between nanotube layers at radiation-induced damages.