

УДК 544.64:544.032.4

*А. Л. КОЗЛОВСКИЙ^{1,2}, Д. И. ШЛИМАС¹, М. В. ЗДОРОВЕЦ^{1,2}, К. К. КАДЫРЖАНОВ¹,
Е. Ю. КАНИУКОВ³, Е. Е. ШУМСКАЯ³*

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ Cu-НАНОТРУБОК

¹*Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, Казахстан,*

²*Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан,
e-mail: artem88sddt@mail.ru, shlimas@mail.ru, mzdorovets@gmail.com, kadyrzhanov1945@gmail.com,*

³*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь
e-mail: ka.egor@mail.ru, lunka7@mail.ru*

Методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализа исследованы геометрия и фазовый состав полученных методом шаблонного синтеза медных нанотрубок. На основании изучения результатов взаимодействия быстрых тяжелых ионов с Cu-нанотрубками показано влияние ионизирующего излучения на изменение параметров кристаллической решетки, размеров кристаллитов и фазового состава.

Ключевые слова: медные нанотрубки, шаблонный синтез, растровая электронная микроскопия.

*A. L. KOZLOVSKIY^{1,2}, D. I. SHLIMAS^{1,2}, M. V. ZDOROVETS^{1,2}, K. K. KADYRZHANOV¹,
E. Y. KANIUKOV³, E. E. SHUMSKAYA³*

INFLUENCE OF IONIZING RADIATION ON Cu-NANOTUBES STRUCTURE

¹*Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan,*

²*L. N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan,
e-mail: artem88sddt@mail.ru, shlimas@mail.ru, mzdorovets@gmail.com, kadyrzhanov1945@gmail.com,*

³*Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus, e-mail: ka.egor@mail.ru, lunka7@mail.ru*

Geometry and phase composition of copper nanotubes obtained by template synthesis were studied using scanning electron microscopy, energy dispersive and structural X-ray analysis. Based on the results of studies of interaction of fast heavy ions with Cu-nanotubes, the influence of ionized radiation on the change in crystal lattice, crystallite size and phase composition was shown.

Keywords: Cu-nanotubes, template synthesis, scanning electron microscopy.

Введение. В космических технологиях широко применяются наноматериалы и приборы на их основе, что обусловлено наличием таких уникальных свойств, как высокая химическая и термическая стойкость, большая удельная площадь поверхности, электрофизические свойства и др. [1, 2]. За счет дешевизны, простоты синтеза и высоких эксплуатационных качеств среди нанобъектов выделяют структуры, созданные на основе меди и пригодные для использования в качестве элементов микро- и нанoeлектронных устройств. С точки зрения получения наноматериалов перспективным является метод шаблонного синтеза за счет своей простоты и низкой стоимости при изготовлении больших массивов наноструктур с монодисперсными диаметрами и длиной. Он также обеспечивает возможность адаптации под требуемые параметры размера, длины и формы наноструктур путем управления морфологией шаблона и параметрами синтеза.

Важным требованием к материалам, используемым при создании элементов целевой аппаратуры космических аппаратов, в том числе на базе микросистемотехники, наноматериалов и нанодатчиков, является их стойкость к различного рода воздействиям внешней среды, главную роль среди которых играет ионизирующее излучение с энергиями 10^3 – 10^{20} эВ. Необходимо отметить, что теория взаимодействия ионизирующего излучения с веществом проработана довольно хорошо, однако область, связанная с влиянием радиационных эффектов на свойства наноматериалов, изучена недостаточно. В настоящее время существует лишь ряд работ, в которых анализи-

руется влияние ионизирующего излучения на структуру [например, 3–5] и проводящие свойств [например, 6–11] наноматериалов, при этом результаты работ достаточно противоречивы.

Для развития метода шаблонного синтеза и адаптации получаемых с его помощью наноструктур, пригодных к использованию в элементах целевой аппаратуры космических аппаратов, в данной работе приводится методика получения медных нанотрубок посредством шаблонного синтеза, изучаются их структурные и морфологические особенности, а также анализируется влияние ионизирующего излучения на характеристики **Си-нанотрубок на основании теоретических расчетов и экспериментальных данных по облучению быстрыми тяжелыми ионами Xe^{+22}** .

Методика эксперимента. Для получения Си-нанотрубок методом шаблонного синтеза использовались трековые мембраны на основе пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) марки Hostaphan® производства фирмы Mitsubishi Polyester Film (Германия) толщиной 12 мкм. Облучение ПЭТФ-пленки производилось на ускорителе DC-60 ионами криптона с энергией 1,75 МэВ/нуклон. УФ-сенсбилизация облученных трековых мембран проводилась при помощи лампы UV-C с длиной волны 253,7 нм с каждой стороны в течение 30 мин. После УФ-сенсбилизации пленка подвергалась двухстороннему химическому травлению в 2,2 М растворе NaOH при температуре $(85 \pm 0,1)$ °С в течение 4,5 мин и последующей обработке в растворах нейтрализации: 1,0%-ный раствор уксусной кислоты и деионизированной воды. Качество полученных ПЭТФ-шаблонов контролировалось методами растровой электронной микроскопии и газопроницаемости, что позволило с высокой точностью определить средний диаметр пор (380 ± 10) нм.

Синтез Си-нанотрубок в порах ПЭТФ-шаблона проводился электрохимическим методом. Металл осаждался в потенциостатическом режиме при напряжении 1,0 В из электролита, содержащего $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (238 г/л), H_2SO_4 (21 г/л). Процесс осаждения контролировался методом хроноамперометрии с использованием мультиметра Agilent 34410A.

Структура и размеры полученных нанотрубок исследовались при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi TM3030 с системой энергодисперсионного микроанализа (ЭДА) Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ. Для изучения особенностей отдельных нанотрубок ПЭТФ-шаблоны удалялись посредством погружения в горячий раствор гидроокиси натрия (9,0 М) с последующей обработкой в ультразвуковой ванне в течение 10 с для отделения остатков полимера. Кристаллическая структура нанотрубок исследовалась методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием CuK_α -излучения рентгеновской трубки и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Дифрактограммы записывались в угловом диапазоне $2\theta = 20\text{--}80$ град с шагом 0,03 град при наборе спектров в течении 9 с в каждой точке.

Выявление влияния ионизирующего излучения на структурные свойства Си-нанотрубок осуществлялось при облучении содержащих медные наноструктуры ПЭТФ-шаблонов ионами Xe^{+22} с энергией 1,75 МэВ/нуклон с дозой от 10^9 до $5 \cdot 10^{11}$ см⁻² в экспериментальной камере 3-го канала ускорителя ДЦ-60 под вакуумом ($1 \cdot 10^{-6}$ Торр).

Результаты и их обсуждение. Важной особенностью электрохимического осаждения является возможность управления свойствами синтезируемых наноструктур, благодаря использованию пор с заданной геометрией, подбору состава электролита и параметров осаждения (время, температура, потенциал и т. д.). Использование в данном исследовании пор цилиндрической формы вместе со специальной методикой нанесения электрода, позволяющей создавать не полностью закрывающий отверстие поры катод для электрохимического осаждения, обеспечивало формирование полых нанотрубок. На рис. 1 представлено характерное РЭМ-изображение и ЭДА-спектр наноструктур после удаления ПЭТФ-шаблона.

Из рис. 1, а видно, что нанотрубки после растворения полимерной матрицы имеют различную ориентацию, что является следствием действия механических сил при удалении пленки ПЭТФ и сушки. Очевидно, что внутри полимерной матрицы нанотрубки располагаются параллельно, что является следствием соответствующего расположения пор в ПЭТФ-шаблонах. Анализ латеральных размеров нанотрубок позволил установить, что их длина составляет $(11,8 \pm 0,2)$ мкм, а внешние диаметры, соответствуют среднему диаметру пор (380 ± 10) нм.

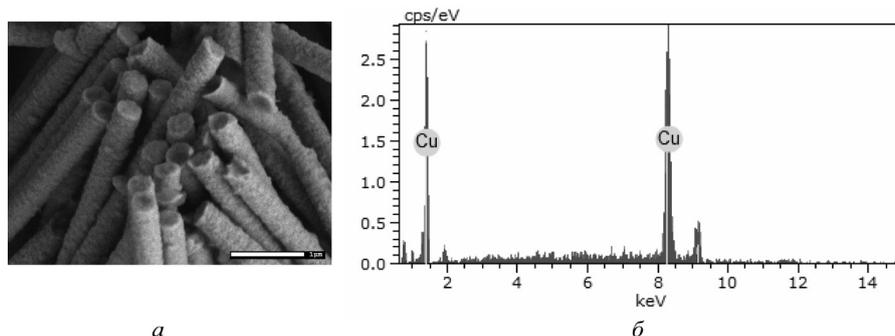


Рис. 1. Характеризация Cu-нанотрубок: *a* – РЭМ-изображение; *б* – ЭДА-спектр

Учитывая, что из-за недостаточного разрешения РЭМ-анализ внутренних диаметров Cu-наноструктур данным методом не проводился. Их изучение осуществлялось методом газопропускаемости, который позволил установить, что внутренние диаметры нанотрубок составляют примерно 180 нм. Толщина стенок, определенная как половина разницы между величинами внешних и внутренних диаметров, составила примерно 100 нм.

Для определения элементного состава Cu-нанотрубок применен метод ЭДА (рис. 1, *б*). Анализ данных ЭДА свидетельствует, что содержание меди в нанотрубках составляет 97%. Также на спектре регистрируется присутствие кислорода (примерно 3%), появление которого обусловлено окислением образца в процессе растворения ПЭТФ-шаблона в гидроксиде натрия.

Перед облучением Cu-нанотрубок проводилось моделирование взаимодействия быстрых тяжелых ионов с медной мишенью толщиной 12 мкм с помощью программы SRIM 2013Pro. В качестве облучающих частиц рассматривались ионы Xe^{+22} с энергией в интервале от 1,0 до 1,75 МэВ/нуклон (шаг 0,25 МэВ/нуклон). На основании расчетов показано, что при энергиях до 1,25 МэВ/нуклон происходит полное торможение иона в наноструктурах. При энергиях выше данного значения ионы насквозь пронизывают исследуемые наноструктуры в направлении, перпендикулярном их диаметрам. Соответственно для гарантированного преодоления налетающими частицами мишеней выбрана энергия облучения 1,75 МэВ/нуклон.

Изучение влияния ионизирующего излучения на кристаллическую структуру нанотрубок проводилось методом РСА при исследовании исходных образцов (рис. 2, *a*) и образцов, облученных с дозой от 10^9 до $5 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$ (рис. 2, *б–е*). Поскольку исследуемые образцы при проведении анализа находились в полимерной матрице, на рентгенограммах присутствует широкий пик с угловым положением $2\theta = 20\text{--}32$ град.

Согласно данным РСА, все образцы Cu-нанотрубок являются поликристаллами с ГЦК-структурой и параметром элементарной ячейки a , отличающимся от эталонного параметра (3,6130 Å) для объемного образца меди. Анализ результатов РСА показывает, что при увеличении дозы облучения наблюдаются рост значения параметра элементарной ячейки, а также среднего размера кристаллитов (рассчитанного согласно уравнению Шерера), из которых состоят стенки нанотрубок, от 42,5 нм для исходного образца до 47,1 и 51,8 нм для образцов, облученных с дозами 10^{11} см $^{-2}$ и $5 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$ соответственно. Большое соотношение пиков (111) по отношению к (200) и (220) на спектрах РСА позволяет сделать вывод, что материал нанотрубок

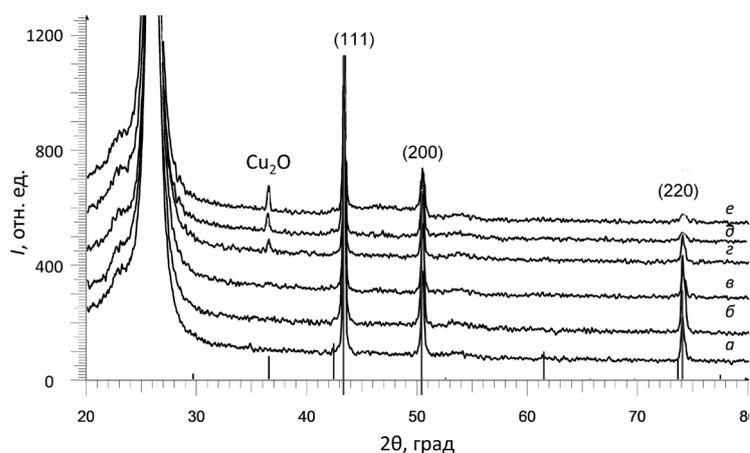


Рис. 2. Спектры РСА Cu-нанотрубок до и после облучения ионами Xe^{+22} : *a* – исходный образец; *б* – 10^9 см $^{-2}$; *в* – 10^{10} см $^{-2}$; *г* – $5 \cdot 10^{10}$ см $^{-2}$; *д* – 10^{11} см $^{-2}$; *е* – $5 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$

имеет выделенное направление [111] вдоль их оси. Увеличение дозы облучения вызывает рост соотношения интенсивностей пиков, что с учетом изменения размеров кристаллитов может свидетельствовать о вытягивании их вдоль оси нанотрубок в результате локального разогрева при взаимодействии быстрых тяжелых ионов с металлом.

Для подтверждения данного предположения изучались текстуры поликристаллических нанотрубок путем оценки текстурных коэффициентов $TC(hkl)$, которые рассчитывались по формуле Харриса:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \bigg/ \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)},$$

где $I(hkl)$ – экспериментально полученная относительная интенсивность, $I_0(hkl)$ – относительная интенсивность, соответствующая данной плоскости согласно базе JCPDS, n – количество плоскостей. Результаты расчетов приведены в таблице.

Параметры Cu-нанотрубок, облученных ионами He^{+22} с энергией 1,75 МэВ/нуклон при различной дозе облучения

| 2 θ , град | (hkl) | Текстурный коэффициент $TC(hkl)$ | | | | | |
|-------------------|-------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| | | Исходный | 10 ⁹ см ⁻² | 10 ¹⁰ см ⁻² | 5·10 ¹⁰ см ⁻² | 10 ¹¹ см ⁻² | 5·10 ¹¹ см ⁻² |
| 43,349 | 111 | 0,654759 | 0,976301 | 1,180722 | 1,246563 | 1,57298 | 2,020379 |
| 50,485 | 200 | 0,944188 | 0,838477 | 0,798708 | 0,8081 | 0,774298 | 0,607772 |
| 74,148 | 220 | 1,401053 | 1,185222 | 1,020571 | 0,945337 | 0,652722 | 0,371849 |

Значения текстурных коэффициентов больше единицы означают преимущественную ориентацию вдоль массива нанотрубок в соответствующих плоскостях, что предполагает увеличение размера зерен вдоль плоскости. Полученные в нашем исследовании значения, находящиеся в области 1, подтверждают предположение о том, что **Cu-нанотрубки обладают поликристаллической структурой с выделенным направлением [111]**. Повышение дозы облучения приводит к вытягиванию кристаллитов меди вдоль оси нанотрубки с увеличением их размеров, что выражается в значительном увеличении текстурных коэффициентов для плоскости [111].

На спектрах РСА, соответствующих дозам облучения 10¹¹ см⁻² и 5·10¹¹ см⁻² (рис. 2, *з–е*), появляется пик с угловым положением 2 θ = 37 град, который обусловлен зарождением оксидной фазы Cu₂O. Характерно, что интенсивность пиков оксида меди (I) растет с увеличением дозы облучения. Наличие оксидной фазы также подтверждают результаты ЭДА: при увеличении дозы от 10¹¹ до 5·10¹¹ см⁻² содержание кислорода растет от 16 до 29%. Повышение содержания кислорода является следствием окисления областей с высокой температурой за счет взаимодействия с кислородом воздуха, появляющихся в результате локального разогрева металла при взаимодействии с ионизирующим излучением.

Заключение. Методом шаблонного синтеза получены полые медные нанотрубки. Результаты исследования их морфологии и структуры методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, рентгенодифрактометрического анализа и манометрического метода определения газопроницаемости показали, что **Cu-нанотрубки являются поликристаллическими** и имеют латеральные размеры, соответствующие параметрам пор (длина около 12 мкм и внешний диаметр примерно 380 нм), при толщине стенок 100 нм. В результате изучения влияния ионизирующего излучения на кристаллическую структуру нанотрубок показано, что при дозах облучения до 5·10¹¹ см⁻² разрушения их структуры не происходит. Увеличение дозы облучения приводит к росту величин параметра элементарной ячейки и среднего размера кристаллитов за счет вытягивания кристаллитов вдоль оси нанотрубки. Изменение морфологии нанотрубок является следствием локального разогрева при взаимодействии быстрых тяжелых ионов с металлом. Локальный разогрев также инициирует образование фазы оксида меди (I) за счет реакции меди с кислородом воздуха, причем количество Cu₂O возрастает с ростом дозы облучения.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения **Cu-нанотрубок в качестве элементов устройств целевой аппаратуры космических аппаратов, функционирующих в условиях безвоздушного пространства, при которых не будет происходить окисления меди.**

Список использованной литературы

1. Новиков, Л. С. Модель космоса. Т. 2. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов / Под ред. Л. С. Новикова. – М.: КДУ, 2007. – С. 10–38.
2. Новиков, Л. С., Перспективы применения наноматериалов в космической технике / Л. С. Новиков, Е. Н. Воронина. – М.: Университетская книга, 2008. – С. 188.
3. Deiss, E., Modeling of an electrically rechargeable alkaline Zn-air battery / E. Deiss, F. Holzer, O. Hass // *Electrochim. Acta*. – 2002. – Vol. 47. – P. 3995–4010.
4. Controllable Template Synthesis of Superconducting Zn Nanowires with Different Microstructures by Electrochemical Deposition / J. G. Wang [et al.] // *Nano Lett.* – 2005. – Vol. 5. – P. 1247–1253.
5. Wang, J. G., TEM Investigation of Zn/ZnO Nanowires with Different Microstructure Synthesized by Electrodeposition / J. G. Wang, M. L. Tian // *Microsc. Microanal.* – 2004. – Vol. 10 – P. 358–359.
6. Zhu, Y.-C., Large scale preparation of zinc nanosheets by thermochemical reduction of ZnS powders / Y.-C. Zhu, Y. Bando // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 372. – P. 640–644.
7. A novel and simple growth route towards ultra-fine ZnO nanowires / Z. Chen, [et al.] // *Cryst. Growth*. – 2004. – Vol. 265. – P. 482–486.
8. Effect of growth temperature on the ZnO nanowires prepared by thermal heating of Zn powders / H. W. Kim [et al.] // *Cur. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 10. – P. 52–56.
9. Yavuz, H., The effect of gamma-ray irradiation on the electrical conductivity of CuO–PbO glasses / H. Yavuz, O. Kaygili // *Radiat. Eff. Def. Solids*. – 2011. – Vol. 166 (2). – P. 100–103.
10. Yavuz, H., The effect of gamma-ray irradiation on the electrical conductivity of CuO–PbO glasses / H. Yavuz, O. Kaygili // *Radiat. Eff. Def. Solids*. – 2011. – Vol. 166 (2). – P. 100–103.
11. Krashennnikov, A. V., Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams / A. V. Krashennnikov, F. Banhart // *Nat. Mater.* – 2007. – Vol. 6. – P. 723–733.

Поступила в редакцию 01.01.2016