

УДК 544.64:544.032.4

*А. Л. КОЗЛОВСКИЙ^{1,2}, Д. И. ШЛИМАС¹, М. В. ЗДОРОВЕЦ^{1,2}, К. К. КАДЫРЖАНОВ¹,
Е. Ю. КАНЮКОВ³, 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.

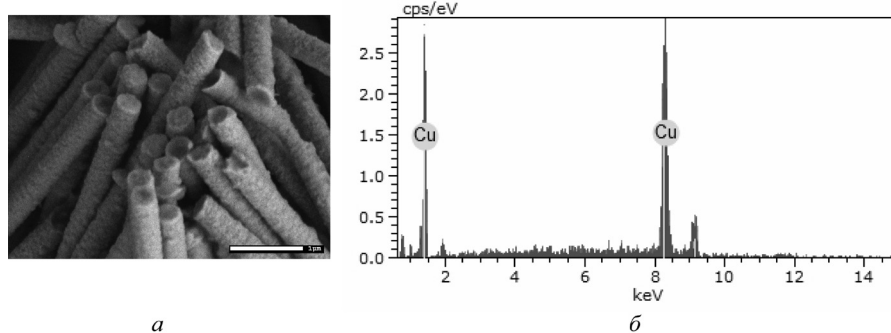


Рис. 1. Характеризация Cu-нанотрубок: *a* – РЭМ-изображение; *б* – ЭДА-спектр

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

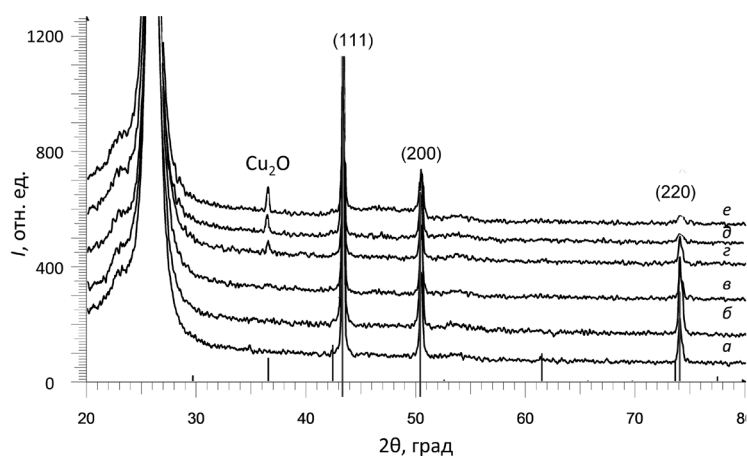


Рис. 2. Спектры РСА Cu-нанотрубок до и после облучения ионами Xe^{+22} : *a* – исходный образец; *б* – 10^9 см^{-2} ; *в* – 10^{10} см^{-2} ; *г* – $5 \cdot 10^{10}$ см^{-2} ; *д* – 10^{11} см^{-2} ; *е* – $5 \cdot 10^{11}$ см^{-2}

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, *z–e*), 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