

Т. М. Пінчук-Ругаль¹, О. П. Дмитренко¹, М. П. Куліш¹, Л. А. Булавін¹, О. С. Ничипоренко¹,
Ю. Є. Грабовський¹, О. Г. Ругаль¹, М. А. Заболотний¹, М. М. Білий¹,
В. В. Шлапацька², С. В. Лізунова³

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

² Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Київ

³ Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

ДЕСТРУКЦІЯ БАГАТОСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ПРИ РАДІАЦІЙНИХ ПОШКОДЖЕННЯХ ЕЛЕКТРОННИМ ОПРОМІНЕННЯМ

Вивчено поведінку рентгенівської дифракції та коливних спектрів із застосуванням комбінаційного розсіювання світла (КРС) багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) при високоенергетичному електронному опроміненні ($E_e = 1,8$ МеВ) з великими дозами поглинання до 10 МГр. З ростом дози поглинання до 10,0 МГр міжшарова кореляція в розміщенні окремих графенових сіток нанотрубок не тільки зберігається, а навіть покращується. Дефектні смуги D, D' і смуга G зі збільшенням дози поглинання зазнають значних перетворень, що свідчить про зростання радіаційних пошкоджень БВНТ. Деструкція нанотрубок при електронному опроміненні супроводжується підвищенням упорядкування в розташуванні окремих нанотрубок за рахунок міжшарових зшивок за участю міжвузлових атомів. Ступінь проявів деградації БВНТ і зшивок залежить від величини дози поглинання електронів.

Ключові слова: багатостінні вуглецеві нанотрубки, рентгенівська дифракція, комбінаційне розсіювання світла, електронне опромінення, радіаційні пошкодження, деструкція.

Вступ

Широкі можливості використання вуглецевих наноструктур у космічній галузі, ядерній енергетиці, нанооптиці, наноелектроніці накладають на ці матеріали вимоги структурної стабільності при генерації радіаційних дефектів в умовах впливу іонізуючого опромінення. Таке радіаційне дефектоутворення за рахунок розриву C-C зв'язків з утворенням кінцевих макрорадикалів призводить до реконструкції поверхні нанотрубок, змін електронної структури поблизу поверхні Фермі, що впливають на електронний транспорт [1 - 13].

Слід зазначити, що механізми радіаційно-стимульованих процесів у вуглецевих нанотрубках відрізняються при використанні різних типів бомбардуючих частинок. Так, у випадку застосування для радіаційного впливу високоенергетичних важких іонів і нейтронів переважно відбувається деградація структури нанотрубок [14]. У випадку радіаційних пошкоджень БВНТ електронами, як і аморфного пористого вуглецю, має місце схильність до взаємної трансформації алмазоподібних і графітизованих наноструктур, яка є наслідком генерації радіаційних вакансій і бівакансій, міграції міжвузлових атомів у міжтрубному просторі і в радіальному напрямку, схильністю до утворення міжвузлових кластерів і алмазоподібних sp^3 -зв'язків між стінками нанотрубок,

відповідальних за стабілізацію упаковки шарів за рахунок обмінної взаємодії [15 - 17].

У даній роботі досліджено процеси деструкції в БВНТ у випадку створення в них радіаційних пошкоджень при високоенергетичному електронному опроміненні ($E_e = 1,8$ МеВ) з високими дозами поглинання до 10 МГр.

Методика експерименту

Використовувались БВНТ, отримані методом низькотемпературної каталітичної конверсії монооксиду вуглецю в присутності водню. В якості каталізаторів використовувались оксиди заліза. Реакція отримання вуглецю проходила при температурах 490 - 560 °С.

Кристалічна структура вивчалася методом рентгенівської дифракції з використанням CoK_{α} випромінювання ($\lambda = 0,17902$ нм). Вимірювання проводилися з використанням схеми фокусування по Бреггу - Brentano при дискретному режимі запису з кроком $0,1^\circ$ в інтервалі кутів $2 - 110^\circ$. Час набору імпульсів становив 20 с.

Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС) здійснювалося за допомогою спектрометра ДФС-24 і лазерів Ag + ЛГН-404 або ЛГН-503 з $\lambda_{\text{об}} = 514,5$ нм. Реєстрація спектрів комбінаційного розсіювання світла виконувалася при потужності 2 Вт/см².

© Т. М. Пінчук-Ругаль, О. П. Дмитренко, М. П. Куліш, Л. А. Булавін, О. С. Ничипоренко, Ю. Є. Грабовський, О. Г. Ругаль, М. А. Заболотний, М. М. Білий, В. В. Шлапацька, С. В. Лізунова, 2015

Радіаційне опромінення зразків електронами проводилося з використанням лінійного електронного прискорювача ІЛЮ-6. Енергія електронів становила $E_e = 1,8$ МеВ. Дози поглинання вибиралися рівними 1,0 - 10,0 МГр. Температура зразків у процесі опромінення не перевищувала 333 К.

Результати експерименту та їхнє обговорення

Радіаційно-стимульовані перетворення структури БВНТ

На рис. 1. наведено SEM зображення для БВНТ, отриманих методом низькотемпературної каталітичної конверсії монооксиду вуглецю в присутності водню.



Рис. 1. SEM зображення БВНТ.

Одержані БВНТ мають діаметр ~ 60 нм і довжину ~ 1 мкм. Видно, що дані вуглецеві нанотрубки не переплутані.

На рис. 2 представлено картини рентгенівської дифракції БВНТ для випадку високих доз поглинання.

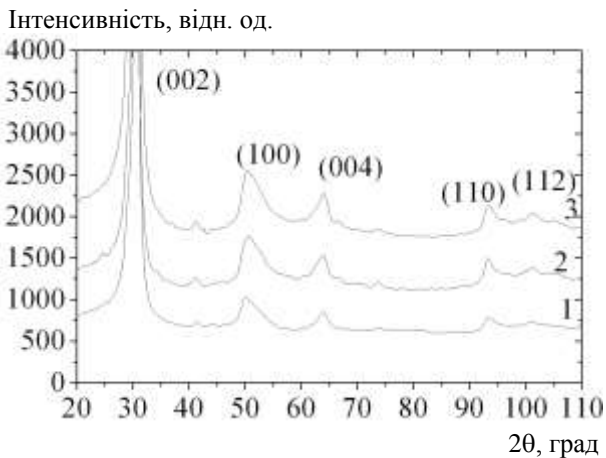


Рис. 2. Рентгенівська дифракція БВНТ після електронного опромінення з дозами поглинання 6,0 (1), 8,0 (2) і 10,0 МГр (3) ($E_e = 1,8$ МеВ, $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 0,1790$ нм).

Зростання міжшарової кореляції, яка проявляється у збільшенні інтенсивності дифракційного рефлексу (112) указує на стабілізуючу роль міжвузлових атомів, за рахунок яких ван-дер-ваальсівська взаємодія в нанотрубках локально посилюється зв'язками, властивими кристалам алмазу. 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 брегівського відбиття. Такий неоднорідний розподіл інтенсивності свідчить про вплив на міжшарову упаковку внутрішньо-площинних кореляцій між атомами у графенових сітках, що також спостерігається для розупорядкованого графіту з міжшаровими кореляціями [18].

Для визначення числа шарів у БВНТ, а також величини деформації було використано уявлення про форму рефлексів (002) і (004) як згортку функцій Гаусса і Лоренца [19]. Воно дозволяє розділити уширення цих піків на дві складові γ_f і γ_d . Перша з них обумовлена впливом розмірів кристалітів, а друга – наявністю мікроспотворень. Зазначені величини при відомому значенні міжплощинних відстаней пов'язані співвідношеннями [19 - 21]

$$N = \frac{2(\pi \ln 2)^{1/2}}{\gamma_f d_{002}}, \quad \frac{\Delta d}{d} = \frac{\gamma_d d_{002}}{\pi l}, \quad (1)$$

де l - індекс рефлексу.

У табл. 1 наведена дозова залежність впливу електронного опромінення на зміни дефектної структури БВНТ.

Видно, що має місце складна немонотонна поведінка для числа шарів у блоках когерентного розсіювання N , розмірів цих блоків Nd_{002} і деформацій ϵ залежно від дози поглинання. Розміри блоків при менших дозах поглинання зменшуються від 9,9 нм для вихідного стану до 9,2 нм при 4,0 МГр. Потім спостерігається зростання Nd_{002} до величини 11,6 нм при дозі поглинання 10,0 МГр. Таким чином, електронне опромінення з ростом дози поглинання вносить помітні зміни в дефектну структуру БВНТ, що є наслідком генерації пар Френкеля, у першу чергу міжвузлових атомів і бівакансій. Крім того, радіаційні пошкодження БВНТ впливають на міжшарову кореляцію, про що свідчить зростання блоків когерентного розсіювання та поведінка піків (110) і (112), указують на встановлення впорядкованого розташування графенових сіток.

Таблиця 1. Значення складових уширення γ_f і γ_d , числа шарів у блоках когерентного розсіяння N , розмірів блоків Nd_{002} , деформацій $\varepsilon = \Delta d_{002}/d_{002}$ для БВНТ при різних дозах поглинання електронного опромінення ($E_e = 1,8$ MeV)

Доза поглинання, МГр	γ_f , нм ⁻¹	N	Nd_{002} , нм	γ_d , нм ⁻¹	$\varepsilon = \Delta d_{002}/d_{002}$
0	0,30	29	9,9	0,17	$9 \cdot 10^{-3}$
3,0	0,31	28	9,5	0,20	$11 \cdot 10^{-3}$
4,0	0,32	27	9,2	0,22	$12 \cdot 10^{-3}$
6,0	0,30	29	9,9	0,18	$10 \cdot 10^{-3}$
8,0	0,29	30	10,2	0,26	$14 \cdot 10^{-3}$
10,0	0,26	33	11,6	0,28	$15 \cdot 10^{-3}$

Очевидно, що зазначені перетворення локальної структури БВНТ, які з'являються внаслідок радіаційних пошкоджень, будуть приводити до змін коливних спектрів нанотрубок, зокрема в діапазоні дефектних смуг D , D' і смуги G .

Радіаційно-стимульовані перетворення коливних спектрів БВНТ

Вуглецевим нанотрубкам властива дефектна структура. Мода D свідчить про присутність різних дефектів у нанотрубках. Радіаційні пошкодження, обумовлені генерацією пар Френкеля і різних комплексів у результаті рекомбінації точкових дефектів (вакансій, міжвузлових атомів), призводять до трансформації смуг радіальних («дихальних») мод, зміщення смуг D , G і D' , а також розщеплення моди D на компоненти.

Радіаційні перетворення локальної структури БВНТ будуть впливати і на спектри КРС [22, 23]. Уже при дозах поглинання 0,5 - 2 МГр високоенергетичного електронного опромінення ($E_e = 1,8$ MeV) перетворення структури смуг раманівського розсіяння БВНТ свідчить про зшивки між графеновими шарами [24]. Важливим є дослідження впливу на коливні моди БВНТ більш високих доз поглинання електронного опромінення. На рис. 3 представлено спектри КРС, отримані для БВНТ при різних дозах поглинання.

Інтенсивність, відн. од.

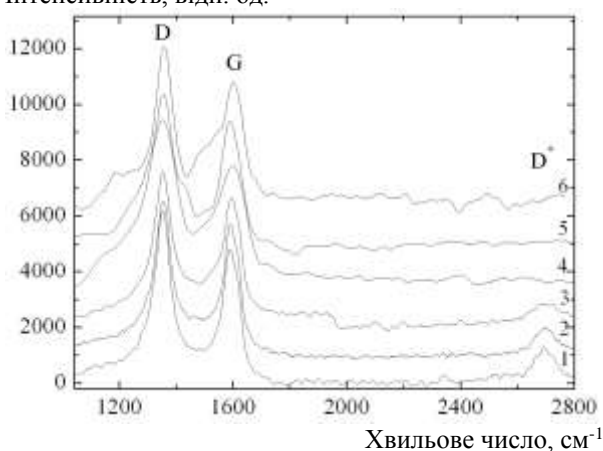


Рис. 3. Спектри КРС, отримані для БВНТ у вихідному (неопромінену) стані (1) і після електронного опромінення при дозах поглинання 3,0 (2), 4,0 (3), 6,0 (4), 8,0 (5) і 10,0 (6) МГр ($\lambda_{\text{вб}} = 514,5$ нм, $E_e = 1,8$ MeV).

Зі збільшенням флюенсу смуги G , D і D^* зміщуються. Положення максимумів смуг D і G при різних дозах поглинання наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Положення максимумів смуг D і G у спектрах КРС для БВНТ при різних дозах поглинання

Доза поглинання, МГр	Частота смуги D , см ⁻¹	Частота смуги G , см ⁻¹
0	1353	1589
3,0	1355	1591
4,0	1354	1595
6,0	1353	1600
8,0	1355	1602
10,0	1359	1605

Для смуги D спостерігається помітний у порівнянні з її положенням зсув від 1353 до 1359 см⁻¹ при дозі поглинання 10,0 МГр. У випадку інших доз поглинання положення її максимуму змінюється мало. Більше зміщується смуга G . Якщо у вихідному стані частота її максимуму відповідає 1589 см⁻¹, то при дозі поглинання 10,0 МГр вона становить 1605 см⁻¹. При цьому із зростанням дози поглинання частота смуги G поступово збільшується. Смуга двофотонного розсіяння на дефектах структури D^* після дози поглинання 4,0 МГр зникає.

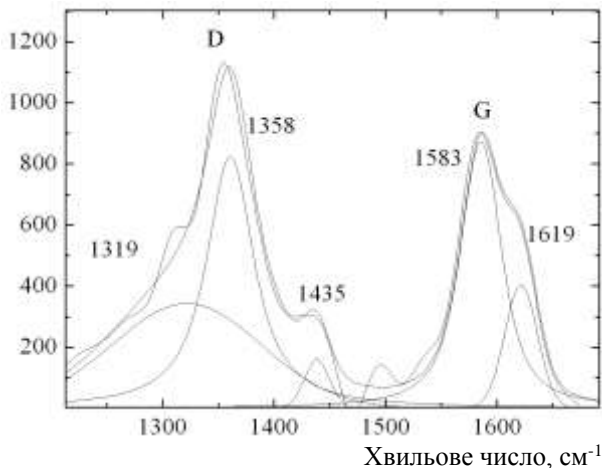
На відміну від менших доз поглинання 0,5 - 2,0 МГр із зростанням дози поглинання до 10,0 МГр спостерігається суттєва перебудова раманівських спектрів. По-перше, слід зазначити, що, починаючи з дози 4,0 МГр, відносна інтенсивність обох смуг починає різко зменшуватись, що свідчить про можливість деградації нанотрубок за рахунок радіаційних пошкоджень, хоча впорядкована структура нанотрубок зберігається до найбільших доз поглинання 10,0 МГр. По-друге, на відміну від результатів γ -опромінення одношарних вуглецевих нанотрубок і графіту, при якому генерація радіаційних дефектів викликає зменшення інтенсивності смуги D для обох матеріалів і зростання інтенсивності смуги G лише для нанотрубок [23], електронне опромінення БВНТ складним чином впливає на інтегральну інтенсивність обох смуг і на інтенсивність окремих компонент КРС смуги G .

За допомогою програмного пакета Peakfit 4.12 проаналізовано поведінку окремих компонент розсіяння смуг D і G у спектрі КРС для БВНТ при різних дозах поглинання.

На рис. 4 для прикладу показано розклад на компоненти спектра КРС для БВНТ при дозах поглинання 8,0 та 10,0 МГр. Видно, що смуга D розкладається на три компоненти з частотами

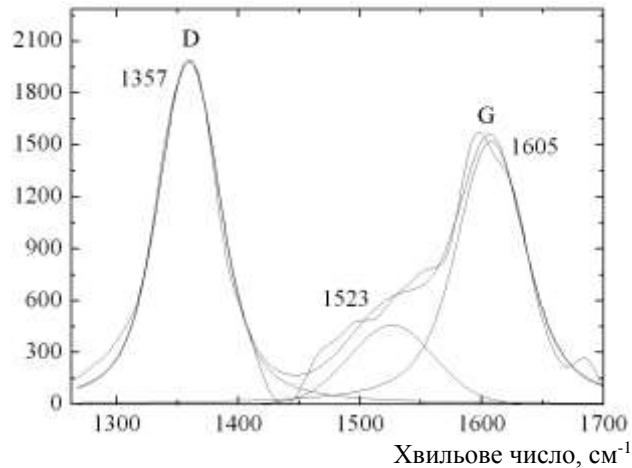
1319, 1358 і 1425 см^{-1} . При даних дозах поглинання, особливо у випадку 10,0 МГр, смуга G також є складною. Зокрема, спостерігається сильне зростання інтенсивності і зсув положення компоненти розсіяння D', яка для вихідного стану БВНТ відповідає частоті 1620 см^{-1} . Крім того, для смуги G при зазначених дозах поглинання з'являється широке плече з максимумом близько 1523 см^{-1} .

Інтенсивність, відн. од.



а

Інтенсивність, відн. од.



б

Рис. 4. Компоненти смуг D і G спектра КРС для БВНТ після електронного опромінення з дозами поглинання 8,0 (а) і 10,0 МГр (б).

Поява подібного плеча має місце навіть у випадку опромінення БВНТ з дозою поглинання 1,5 МГр [24]. Слід зазначити, що виникнення розсіяння в цій області частот не властиво для одностінних ($\sim 1591 \text{ см}^{-1}$), багатостінних ($\sim 1574, 1595 \text{ см}^{-1}$) вуглецевих нанотрубок, високовпорядкованого графіту ($\sim 1577 \text{ см}^{-1}$) за відсутності опромінення. Здебільше пом'якшення компонент КРС смуги G до значень ~ 1560 і 1600 см^{-1} , а також збільшення інтенсивності піка близько 1550 см^{-1} спостерігається при дозі поглинання 2,0 МГр [24]. Помітним при цій дозі поглинання є падіння інтегральної інтенсивності смуги D. Поява зазначеної смуги ($\sim 1350 \text{ см}^{-1}$) в амфорному вуглечі є наслідком резонансного розсіювання з випромінюванням фонона за рахунок взаємодії віртуальної електрон-діркової пари, що виникає при збудженні цих матеріалів з дефектами структури [25 - 27]. Такими дефектами можуть також бути межі кристалітів малих областей упорядкування, які призводять до порушення правил відбору по хвильовому вектору, тобто до появи КРС при $\vec{k} > 0$. Збільшення інтегральної інтенсивності смуги D по відношенню до аналогічної інтенсивності смуги G, подібне до того, що спостерігається при дозі поглинання 1,5 МГр. Подібне явище має місце при опроміненні іонами вуглецю і ксенону та у випадку термічного

відпалу алмазоподібних плівок вуглецю [27 - 29]. Воно пояснюється тим, що при певних умовах опромінення та відпалу виникає зростання розмірів графітоподібних нанокластерів (π -кластерів) за рахунок приєднання до нанокластерів атомів вуглецю алмазоподібної матриці.

При зростанні дози поглинання до 3,0 і особливо до 4,0 МГр із зменшенням загальної інтенсивності обох смуг D і G спостерігається її збільшення близько частоти 1533 см^{-1} смуги G. 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 смуги D для дози поглинання 2,0 МГр свідчить про збільшення з ростом флюенсу деструкції будови нанотрубок. При дозі поглинання 4,0 МГр деградаційні ефекти зростають. На це вказує збільшення інтенсивності смуги D ($I_D/I_G = 1,2$), а також низькочастотного плеча смуги G.

Зростання відношення інтенсивностей до значення $I_D/I_G = 1,3$ при значному падінні загальної інтенсивності та структуруванні смуг G і D у випадку дози поглинання 6,0 МГр вказує на переважну роль деградації будови нанотрубок. Складна структура обох смуг, у тому числі в області низькочастотного плеча смуги G, дозволяє при-

пустити, що дефектна структура при деградації нанотрубок стає більш складною. Їй можуть відповідати не тільки дефекти Стона - Уоллеса, а й міжвузлові кластери, вакансійні дислокаційні комплекси, а, можливо, і більш складні утворення. Разом з ускладненням вигляду смуг продовжується зсув смуги G до більших частот. Він пов'язаний зі зростанням ролі компоненти КРС, яка виникає при наявності в нанотрубках дефектів структури і зазвичай розміщена в частотному інтервалі 1610 - 1620 см^{-1} .

При дозах поглинання 8,0 і 10,0 МГр структурування смуг D і G триває, хоча відношення $I_D/I_G \approx 1,28$ змінюється мало. Помітно зростає внесок компоненти $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$ (смуга D'). У випадку дози поглинання 10,0 МГр інтенсивність цієї компоненти стає співставною з інтенсивністю основної компоненти КРС БВНТ ($\sim 1585 \text{ см}^{-1}$). Інтенсивність низькочастотного плеча поблизу 1523 см^{-1} сильно зростає. Усі відзначені прояви КРС указують на підсилення деградаційних процесів у нанотрубках.

Слід підкреслити, що тонка структура смуг D і G обумовлена не проявом локальних коливань домішок, а власними коливаннями нанотрубок при наявності в них дефектів різного типу.

Таким чином, починаючи з доз поглинання 1,5 МГр електронного опромінення, спостерігається накладення декількох процесів, обумовлених радіаційними пошкодженнями багатостінних вуглецевих нанотрубок. Ці процеси обумовлюють деградацію графенових шарів, що включає створення дефектів Стоуна - Уоллеса, міжвузлових кластерів, а також виникнення міжшарових зшивок, яке супроводжується зародженням алмазоподібних структур, обумовлених генерацією sp^3 -зв'язків. Зазначені процеси одночасно співіснують у широкому діапазоні доз поглинання електронів. Однак при менших дозах поглинання більше проявляються процеси міжшарових зшивок ($\sim 0,5 - 3,0$ МГр). При подальшому збільшенні дози поглинання, починаючи з дози 4,0 МГр, спостерігається зростання деградаційних ефектів, які сильно проявляються у випадку доз поглинання 8,0 - 10,0 МГр.

З підвищенням флюенсу, змінюється характер

міжшарових кореляцій у розміщенні окремих графенових сіток БВНТ. Разом з тим навіть при значних флюенсах, коли деструктивні явища стають помітними, упорядкована структура нанотрубок зберігається, а може навіть покращитися. Ступінь прояву деградації нанотрубок і зшивок окремих шарів залежить від дози поглинання електронів.

Висновки

У випадку опромінення БВНТ високоенергетичними електронами ($E_e = 1,8 \text{ MeV}$) збільшення дози поглинання до 10 МГр призводить до істотної перебудови дефектної структури нанотрубок. Якщо при менших дозах поглинання ефекти деструкції нанотрубок унаслідок радіаційних пошкоджень поступаються процесам зшивання окремих шарів нанотрубок за рахунок міграції міжвузлових атомів у міжтрубному просторі, яке супроводжується зародженням алмазоподібних sp^3 -зв'язків, то зі збільшенням дози до 10,0 МГр спостерігається поступове нарощування ефектів деструкції БВНТ.

Процеси деградації нанотрубок проявляються не тільки в зменшенні інтенсивностей смуг D і G, зростанні відношення інтегральних інтенсивностей I_D/I_G , а й у появі тонкої структури цих смуг. Так, при дозах поглинання 6,0 - 10,0 МГр помітним в інтенсивність смуги G стає внесок компонент розсіяння G-максимумом близько 1533 см^{-1} .

Інтенсивність дефектної смуги D'з максимумом близько 1620 см^{-1} сильно зростає. При дозі поглинання 10,0 МГр її величина стає співставною з інтенсивністю G-смуги, що свідчить про значну деградацію нанотрубок, хоча їхня будова не тільки повністю зберігається, а також покращується міжшарова кореляція. Деградаційні дефекти, які виникли за рахунок радіаційних пошкоджень, являють собою цілий набір порушень структури, обумовлених генерацією пар Френкеля і їхніми складними процесами рекомбінації. Це призводить до того, що поява деструкції супроводжуються зростанням упорядкування в розташуванні окремих нанотрубок. Ступінь деградації нанотрубок та їхніх зшивок залежить від дози поглинання.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Елецький А.В.* Углеродные нанотрубки // УФН. - 1997. - Т. 167, № 9. - С. 945 - 972.
2. *Елецький А.В.* Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. - 2002. - Т. 172, № 4. - С. 401 - 438.
3. *Елецький А.В.* Сорбционные свойства углеродных наноструктур // УФН. - 2004. - Т. 174, № 11. - С. 1191 - 1231.
4. *Елецький А.В.* Транспортные свойства углеродных нанотрубок // УФН. - 2009. - Т. 179, № 3. - С. 225 - 242.
5. *Елецький А.В.* Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок // УФН. - 2010. - Т. 180, № 9. - С. 897 - 930.
6. *Раков Э.Г.* Нанотрубки неорганических веществ // Журнал неорганической химии. - 1999. - Т. 44,

- № 11. - С. 1827 - 1840.
7. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. - 2000. - Т. 69, № 1. - С. 41 - 59.
 8. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. - 2001. - Т. 70, № 10. - С. 934 - 973.
 9. Воробьева А.И. Аппаратура и методы исследования углеродных нанотрубок // УФН. - 2010. - Т. 180, № 3. - С. 265 - 288.
 10. Vaughan R. H., Zakhidov A. A., de Heer W.A. Carbon nanotubes - the route toward applications // Science. - 2002. - Vol. 297. - P. 782 - 792.
 11. Yu M.F., Files B.S., Arepalli S. et al. Tensile loading of ropes single wall carbon nanotubes and their mechanical properties // Phys. Rev. Lett. - 2000. - Vol. 84, No. 24. - P. 5553 - 5555.
 12. Золотухин И.В., Голев И.М., Маркова А.Е. и др. Эффективная плотность и транспортные свойства компактированных углеродных нанотрубок и нановолокон // Письма в ЖТФ. - 2005. - Т. 31, вып. 4. - С. 54 - 57.
 13. Бичоутская Е., Ершова О.В., Лозовик Ю.Е. и др. Первопринципные расчеты предела прочности на сдвиг слоев углеродных нанотрубок // Письма в ЖТФ. - 2009. - Т. 35, вып. 14. - С. 59 - 66.
 14. Krashennnikov A.V., Nordlund K. Signatures of irradiation-induced defects in scanning-tunneling microscopy images of carbon nanotubes // ФТТ. - 2002. - Т. 44, вып. 3. - С. 452 - 454.
 15. Schwan J., Ulrich S., Batori V. et al. Raman spectroscopy amorphous carbon films // J. Appl. Phys. - 1996. - Vol. 80, No. 1. - P. 440 - 447.
 16. Иванов-Омский В.И., Лодычкин А.Б., Ястребов С.Г. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия аморфного углерода. Обзор // ФТП. - 2000. - Т. 34, вып. 12. - С. 1409 - 1416.
 17. Иванов-Омский В.И., Колобов А.В., Лодычкин А.Б. и др. Распределение по размерам нанокластеров кобальта в матрице аморфного углерода // ФТП. - 2004. - Т. 38, вып. 12. - С. 1463 - 1465.
 18. Venueu F., Huillier C.I., Salvétat J.-P. et al. Modification of multiwall carbon nanotubes by electron irradiation: An ESR study // Phys. Rev. B. - 1999. - Vol. 59, No. 8. - P. 5945 - 5949.
 19. Reznik D., Olk H.C., Neumann D.A. et al. X-Ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles // Phys. Rev. B. - 1995. - Vol. 52, No. 1. - P. 116 - 124.
 20. Zhou O., Fleming R.M., Murphy D.W. et al. Defects in carbon nanostructures // Science. - 1994. - Vol. 263, No. 51. - P. 1744 - 1748.
 21. Sanchez-Bajo F., Ortiz A.L., Cumbreira F.L. Novel analytical model for the determination of grain size distributions in nanocrystalline materials with low lattice microstrains by X-ray diffractometry // Acta Mater. - 2006. - Vol. 54. - P. 1 - 10.
 22. Zhao X., Ando Y., Qin L.C. et al. Characteristic Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes // Physica B. - 2002. - Vol. 323. - P. 265 - 266.
 23. Hulman M., Skakalova V., Roth S. et al. Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes and graphite irradiated by γ -rays // J. Appl. Phys. - 2005. - Vol. 98. - P. 024311.
 24. Ritter U., Sharff P., Siegmund C. et al. Radiation damage to multi-walled carbon nanotubes and their Raman vibrational modes // Carbon. - 2006. - Vol. 44. - P. 2694 - 2700.
 25. Tamor M.A., Vassell W.C. Raman "fingerprinting" of amorphous carbon films // J. Appl. Phys. - 1994. - Vol. 76, No. 6. - P. 3823 - 3830.
 26. Данишевский А.М., Сморгонская Э.А., Гордеев С.К. и др. Комбинационное рассеяние света в нанопористом углероде, получаемом из карбидов кремния и титана // ФТТ. - 2001. - Т. 43, вып. 1. - С. 132 - 139.
 27. Файзрахманов И.А., Базаров В.В., Жихарев В.А. и др. Влияние бомбардировки ионами углерода на наноструктуру алмазоподобных пленок // ФТП. - 2001. - Т. 35, вып. 5. - С. 612 - 618.
 28. Файзрахманов И.А., Базаров В.В., Курбатова Н.В. и др. Синтез новых углерод-азотных нанокластеров при термическом отжиге в атмосфере азота алмазоподобных пленок углерода // ФТП. - 2003. - Т. 37, вып. 2. - С. 230 - 234.
 29. Файзрахманов И.А., Базаров В.В., Степанов А.Л. и др. Модификация наноструктуры алмазоподобных пленок углерода бомбардировкой ионами ксенона // ФТП. - 2003. - Т. 37, вып. 6. - С. 748 - 752.

**Т. Н. Пинчук-Ругаль¹, О. П. Дмитренко¹, Н. П. Кулиш¹, Л. А. Булавин¹, О. С. Ничипоренко¹,
Ю. Е. Грабовський¹, А. Г. Ругаль¹, М. А. Заболотный¹, Н. М. Белый¹,
В. В. Шлапацкая², С. В. Лизунова³**

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

² Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины, Киев

³ Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев

ДЕСТРУКЦИЯ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЯХ ЭЛЕКТРОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

Изучено поведение рентгеновской дифракции и колебательных спектров с применением комбинационного рассеяния света (КРС) многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) при высокоэнергетическом электронном облучении ($E_e = 1,8$ МэВ) с большими дозами поглощения до 10 МГр. С ростом дозы поглощения до 10,0 МГр межслойная корреляция в размещении отдельных графеновых сетей нанотрубок не только сохраняется, но даже улучшается. Дефектные полосы D, D' и полоса G с увеличением дозы поглощения испытывают значительные преобразования, которые свидетельствуют о росте радиационных повреждений МУНТ. Деструкция нанотрубок

при электронном облучении сопровождается повышением упорядочения в расположении отдельных нанотрубок за счет межслойных сшивок с участием межузельных атомов. Степень проявлений деградации МУНТ и сшивок зависит от величины дозы поглощения электронов.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, рентгеновская дифракция, комбинационное рассеяние света, электронное облучение, радиационные повреждения, деструкция.

**T. M. Pinchuk-Rugal¹, O. P. Dmytrenko¹, M. P. Kulish¹, L. A. Bulavin¹, O. S. Nychyporenko¹,
Yu. Ye. Grabovskyy¹, A. G. Rugal¹, M. A. Zabolotnyy¹, M. M. Bilyy¹,
V. V. Shlapatskaya², S. V. Lizunova³**

¹ Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv

² L. V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

³ G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

MULTIWALLED CARBON NANOTUBE DESTRUCTION IN THE RADIATION DAMAGES TO ELECTRON IRRADIATION

Behavior of the X-ray diffraction and vibrational Raman spectra of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) under high-energy electron irradiation ($E_e = 1.8$ MeV) with large doses of absorption to 10 MGy were studied. With increasing dose uptake to 10.0 MGy the interlayer correlation in the distribution of the individual graphene nanotubes nets not only maintained, and even improved. Defective bands D, D' and G band with increasing dose absorption are significant transformation, which show that radiation damages of MWCNT. The destruction of nanotubes under electronic irradiation is accompanied by increased regulation in the arrangement of individual nanotubes by interlayer cross-links involving interstitial atoms. The severity of degradation and cross-linking of MWCNT depends on the absorption dose of electrons.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, X-ray diffraction, Raman scattering, electron irradiation, radiation damages, destruction.

REFERENCES

1. *Eletskij A.V.* // UFN. - 1997. - Vol. 167, No. 9. - P. 945 - 972. (Rus)
2. *Eletskij A.V.* // UFN. - 2002. - Vol. 172, No. 4. - P. 401 - 438. (Rus)
3. *Eletskij A.V.* // UFN. - 2004. - Vol. 174, No. 11. - P. 1191 - 1231. (Rus)
4. *Eletskij A.V.* // UFN. - 2009. - Vol. 179, No. 3. - P. 225 - 242. (Rus)
5. *Eletskij A.V.* // UFN. - 2010. - Vol. 180, No. 9. - P. 897 - 930. (Rus)
6. *Rakov E.G.* // Zhurnal neorganicheskoy khimii. - 1999. - Vol. 44, No. 11. - P. 1827 - 1840. (Rus)
7. *Rakov E.G.* // Uspekhi khimii. - 2000. - Vol. 69, No. 1. - P. 41 - 59. (Rus)
8. *Rakov E.G.* // Uspekhi khimii. - 2001. - Vol. 70, No. 10. - P. 934 - 973. (Rus)
9. *Vorob'eva A.I.* // UFN. - 2010. - Vol. 180, No. 3. - P. 265 - 288. (Rus)
10. *Baughman R. H., Zakhidov A. A., de Heer W.A.* Carbon nanotubes - the route toward applications // Science. - 2002. - Vol. 297. - P. 782 - 792.
11. *Yu M.F., Files B.S., Arepalli S. et al.* Tensile loading of ropes single wall carbon nanotubes and their mechanical properties // Phys. Rev. Lett. - 2000. - Vol. 84, No. 24. - P. 5553 - 5555.
12. *Zolotukhin I.V., Golev I.M., Markova A.E. et al.* // Pis'ma v ZhTF. - 2005. - Vol. 31, Iss. 4. - P. 54 - 57. (Rus)
13. *Bichoutskaaya E., Ershova O.V., Lozovik Yu.E. et al.* // Pis'ma v ZhTF. - 2009. - Vol. 35, Iss. 14. - P. 59 - 66. (Rus)
14. *Krashenninnikov A.V., Nordlund K.* Signatures of irradiation-induced defects in scanning-tunneling microscopy images of carbon nanotubes // FTT. - 2002. - Vol. 44, Iss. 3. - P. 452 - 454.
15. *Schwan J., Ulrich S., Batori V. et al.* Raman spectroscopy amorphous carbon films // J. Appl. Phys. - 1996. - Vol. 80, No. 1. - P. 440 - 447.
16. *Ivanov-Omskij V.I., Lodychkin A.B., Yastrebov S.G.* // FTP. - 2000. - Vol. 34, Iss. 12. - P. 1409 - 1416. (Rus)
17. *Ivanov-Omskij V.I., Kolobov A.V., Lodychkin A.B. et al.* // FTP. - 2004. - Vol. 38, Iss. 12. - P. 1463 - 1465. (Rus)
18. *Benueu F., Huillier C.I., Salvetat J.-P. et al.* Modification of multiwall carbon nanotubes by electron irradiation: An ESR study // Phys. Rev. B. - 1999. - Vol. 59, No. 8. - P. 5945 - 5949.
19. *Reznik D., Olk H.C., Neumann D.A. et al.* X-Ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles // Phys. Rev. B. - 1995. - Vol. 52, No. 1. - P. 116 - 124.
20. *Zhou O., Fleming R.M., Murphy D.W. et al.* Defects in carbon nanostructures // Science. - 1994. - Vol. 263, No. 51. - P. 1744 - 1748.
21. *Sanchez-Bajo F., Ortiz A.L., Cumbreira F.L.* Novel analytical model for the determination of grain size distributions in nanocrystalline materials with low lattice microstrains by X-ray diffractometry // Acta Mater. - 2006. - Vol. 54. - P. 1 - 10.
22. *Zhao X., Ando Y., Qin L.C. et al.* Characteristic Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes // Physica B. - 2002. - Vol. 323. - P. 265 - 266.
23. *Hulman M., Skakalova V., Roth S. et al.* Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes and graphite irradiated by γ -rays // J. Appl. Phys. - 2005. - Vol. 98. - P. 024311.

24. Ritter U., Sharff P., Siegmund C. et al. Radiation damage to multi-walled carbon nanotubes and their Raman vibrational modes // Carbon. - 2006. - Vol. 44. - P. 2694 - 2700.
25. Tamor M.A., Vassell W.C. Raman "fingerprinting" of amorphous carbon films // J. Appl. Phys. - 1994. - Vol. 76, No. 6. - P. 3823 - 3830.
26. Danishevskij A.M., Smorgonskaya E.A., Gordeev S.K. et al. // FTT. - 2001. - Vol. 43, Iss. 1. - P. 132 - 139. (Rus)
27. Fajzrakhmanov I.A., Bazarov V.V., Zhikharev V.A. et al. // FTP. - 2001. - Vol. 35, Iss. 5. - P. 612 - 618. (Rus)
28. Fajzrakhmanov I.A., Bazarov V.V., Kurbatova N.V. et al. // FTP. - 2003. - Vol. 37, Iss. 2. - P. 230 - 234. (Rus)
29. Fajzrakhmanov I.A., Bazarov V.V., Stepanov A.L. et al. // FTP. - 2003. - Vol. 37, Iss. 6. - P. 748 - 752. (Rus)

Надійшла 02.03.2015

Received 02.03.2015