

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Евсеев Александр Павлович

**Влияние облучения заряженными частицами на характеристики
функциональных углеродных наноматериалов**

1.3.5. Физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2023

Диссертация подготовлена на кафедре физической электроники физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научные руководители – Черныш Владимир Савельевич,
доктор физико-математических наук, профессор

Шемухин Андрей Александрович,
кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты – Бачурин Владимир Иванович,
доктор физико-математических наук, профессор,
Ярославский филиал Физико-технологического
института имени К.А. Валиева РАН, Ярославль,
ведущий научный сотрудник

Ковивчак Владимир Степанович,
кандидат физико-математических наук, доцент,
Омский научный центр СО РАН, Омск, старший
научный сотрудник

Крупенин Владимир Александрович,
доктор физико-математических наук,
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Отделение физики твёрдого тела, Кафедра
физики полупроводников и криоэлектроники,
Москва, ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «14» сентября 2023 г. в 16-30 на заседании диссертационного совета МГУ.013.7 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2, Физический факультет МГУ, ауд. ____.

E-mail: igorkartashov@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/013.7/2584>

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.ф.-м.н.

И.Н. Карташов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

При разработке функциональных материалов для биомедицинских, электронных, оптических, сенсорных и многих других приложений в настоящее время все чаще задействуют структуры, основанные на наноразмерных составляющих, в частности углеродных. Дальнейшее расширение сферы применений подобных материалов потребует разработки прецизионных инструментов как для их анализа, так и для управляемого воздействия на их свойства. Ионно-пучковые технологии оказываются подходящим инструментом, направленным на обе эти задачи – они позволяют проводить элементный анализ, внедрять в структуру образца любые требуемые химические элементы, а также получать профили распределения имплантированных атомов и дефектов структуры, которые во многих случаях не были бы достижимы иными способами. Направленное модифицирование наноматериалов при облучении ионным пучком в диапазоне энергий от единиц электронвольт до мегаэлектронвольт позволяет изменять функциональные свойства: механические, электрические, оптические и магнитные.

Ионно-пучковое модифицирование материалов является результатом взаимодействия между ускоренными ионами и твердым веществом посредством атомных потенциалов. Столкновение ускоренных ионов с атомами мишени приводит к распространению каскадов атомных столкновений, распылению вещества мишени, генерации вторичного излучения, возникновению дефектов. Дефекты в твердых телах могут как ухудшать свойства материалов и конструкций, так и придавать им уникальные и полезные свойства, которые отсутствуют в них изначально. Значительный интерес представляет изучение процессов дефектообразования в наноматериалах, во-первых, поскольку нанообъекты получают все больше применений в современных технологических процессах, и во-вторых, так как дефектообразование в них имеет отличия от хорошо изученных закономерностей в объемных материалах [1]. В частности, отличия обусловлены проявлением размерных эффектов и присутствием границ раздела, которые могут выступать в роли стоков для дефектов [2], кроме того, в ряде случаев область распространения каскада атомных столкновений может полностью захватывать объем наноразмерной составляющей структуры.

Для эффективного воздействия на функциональные свойства наноматериалов разрабатываются подходы инженерии дефектов, то есть направленного формирования и управления распределением и характером дефектов структуры. В настоящий момент использование ионного облучения является одним из ключевых методов инженерии дефектов благодаря возможности контролировать область воздействия, энергию и флюенс пучка

ускоренных ионов, по причине высокой степени повторяемости условий эксперимента и сведения к минимуму загрязнения образцов в высоком вакууме. Эти преимущества успешно используются для направленного модифицирования свойств наноматериалов [3], в том числе для разработки нано- и оптоэлектронных устройств и сенсоров на их основе.

В диссертации проведено исследование влияния параметров ионного облучения на трансформацию структуры и изменение функциональных свойств углеродных наноматериалов. Для исключения влияния образуемых химических связей между атомами мишени и внедренными атомами использовались ионы благородных газов, таким образом наблюдаемые изменения происходят непосредственно за счет модифицирования структуры материала при облучении.

Степень разработанности

Наноматериалы на основе углерода привлекают внимание исследователей за счет своих уникальных физических свойств и многообразия образуемых форм. Именно углерод обладает самым большим числом аллотропных модификаций, причем радикально отличающихся друг от друга. Аллотропы углеродных материалов состоят в основном из атомов с участием тетраэдрических sp^3 , тригональных sp^2 и линейных sp^1 -гибридизаций, образующих σ - (sp^3) и π -связи (sp^2), при этом σ -связи преимущественно определяют механические свойства, а π -связи – электрические и оптические [4]. Ионное облучение приводит к разрушению связей и последующей их реконструкции, осуществляя таким образом переход определенной доли связей одного вида гибридизации в другой. Соответственно для анализа особенностей углеродных наноматериалов используют методы, чувствительные к химическим связям, такие как спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Для определения присутствия примесей, например, оставшихся в процессе синтеза (катализаторы) или вследствие химической функционализации, используют методы элементного анализа. К таким методам можно отнести энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию, а также ионно-пучковые методики – вторично-ионную масс-спектрометрию и резерфордовское обратное рассеяние.

Влияние ионного облучения на углеродные наноматериалы активно исследуется как с точки зрения фундаментальных аспектов взаимодействия ионов с наноразмерными структурами [5], включая компьютерное моделирование протекающих процессов [6], так и с точки зрения применения модифицированных ионными пучками материалов в качестве наполнителей полимерных композитных материалов, антибактериальных препаратов, чувствительных элементов для сенсоров газов. Остается открытым ряд вопросов о

трансформации структуры многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) под действием ионного облучения, о взаимодействии функционализированных МУНТ с жидкостями, что оказывается важным для таких применений, как фильтрация воды и создание поверхностей с управляемой смачиваемостью для устройств микрофлюидики. Отдельный интерес представляет вторичная электронная эмиссия УНТ-композитов при облучении электронным пучком, с точки зрения получения покрытий для подавления нежелательной вторичной электронной эмиссии.

Объектами исследования являются многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) различных диаметров, подвергшиеся ионному облучению, а также полимерные композиты с углеродными нанотрубками, в том числе с ориентированными.

Предметом исследования является изменение структуры МУНТ при ионном облучении, влияние ионного облучения на смачиваемость, фильтрационные и антибактериальные свойства МУНТ, а также вторичная электронная эмиссия с поверхности полимерных композитов с МУНТ.

Цели диссертационного исследования

Целью работы является выявление закономерностей эволюции структуры облученных МУНТ и формирования радиационно-индуцированных дефектов, исследование влияния параметров ионного облучения на функциональные характеристики углеродных нанотрубок (смачиваемость, сорбционные и антибактериальные свойства), а также определение коэффициентов вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) полимерных композитов с включением углеродных наноматериалов.

Задачи диссертационного исследования

1. Исследование механизмов дефектообразования и трансформации структуры многостенных углеродных нанотрубок в зависимости от параметров ионного облучения и исходного размера нанотрубок;

2. Разработка методики управления смачиваемостью поверхности спрессованных МУНТ с помощью ионного облучения и разработка прототипов фильтров воды на их основе;

3. Изучение антибактериальных свойств МУНТ до и после ионного облучения;

4. Получение зависимости выхода ВЭЭ с поверхности полимерных композитов с включением углеродных наноматериалов от энергии электронного пучка.

Научная новизна работы

Экспериментально определено изменение доли связей с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией после ионного облучения лабораторных МУНТ (синтезированных в НИИЯФ МГУ методом осаждения из газовой фазы), результаты сопоставлены с расчетом, выполненным методом молекулярной динамики. Проведено исследование влияния флюенса облучения ионами гелия на накопление дефектов в нанотрубках различного диаметра.

Изучено влияние флюенса облучения ионами гелия на изменение краевого угла смачивания дистиллированной водой поверхности спрессованной из МУНТ таблетки – от гидрофильного до супергидрофобного для таблеток из нанотрубок различного диаметра. Впервые обнаружено, что облучение ионами гелия увеличивает сорбционную способность МУНТ при удалении Ni(II) из водных растворов. Впервые показано, что после облучения ионами аргона МУНТ их антибактериальная активность увеличивается.

Показано, что коэффициент вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) полимерного композита зависит от типа внедряемых углеродных наполнителей, причем полимерные композиты с вертикально ориентированными нанотрубками обладают значительно более низким коэффициентом ВЭЭ при энергиях падающих на композит электронов выше 1 кэВ.

Теоретическая и практическая значимость работы

В работе проведено экспериментальное исследование радиационно-индуцированного дефектообразования в МУНТ, проведено сопоставление с данными, рассчитанными методом молекулярной динамики. Полученные результаты важны для разработки и развития моделей взаимодействия заряженных частиц с наноструктурами и механизмов радиационно-индуцированного дефектообразования в углеродных наноматериалах.

Показано, что ионное облучение позволяет управлять смачиваемостью поверхности спрессованной таблетки из МУНТ: в зависимости от флюенса можно получать как супергидрофобные, так и гидрофильные поверхности. Данный способ может использоваться, например, для создания градиента смачиваемости – это позволит управлять перемещением жидкости по поверхности, что востребовано в устройствах микрофлюидики и сенсорах, перспективных устройствах диагностики типа «лаборатория-на-чипе».

Увеличение эффективности фильтрации тяжелых металлов с помощью облученных МУНТ позволяет использовать их в качестве компактных и легких фильтров для воды. Эффект увеличения ингибирования роста колоний *E.coli* для МУНТ после ионного облучения востребован для создания антибактериальных препаратов для биомедицинских приложений.

В работе обнаружено, что полимерные композиты с ориентированными МУНТ обладают низким коэффициентом вторичной электронной эмиссии. Явление ВЭЭ зачастую является нежелательным для ряда приложений. Например, в ускорительной технике, где ВЭЭ приводит к образованию электронных облаков, или в космической аппаратуре, где происходит возникновение резонансного радиочастотного разряда в вакууме, поддерживаемого вторичной электронной эмиссией со стенок высокочастотных приборов. Таким образом, полученные полимерные покрытия с низкой ВЭЭ могут быть востребованы в указанных областях, а также могут применяться в электронных спектрометрах, коллекторах вторичных электронов после микроканальных пластинок и прочих регистрирующих ионный или электронный токи устройствах.

Методология диссертационного исследования

В работе получены экспериментальные данные о влиянии ионного облучения на структуру и характеристики углеродных наноматериалов.

Ионное облучение проводилось на имплантационном тракте ускорителя HVEE-500 в НИИЯФ МГУ. Для анализа состава и структуры образцов до и после облучения использовались следующие методы: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), комбинационное рассеяние света (КР), Резерфордское обратное рассеяние (РОР), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Смачиваемость поверхности изучалась методом сидящей капли, анализ полученных изображений проводился с использованием программного обеспечения с открытым исходным кодом, основанным на методе анализа формы осесимметричной капли LB-ADSA [7].

Моделирование профилей ионно-индуцированных дефектов было проведено при помощи программного пакета SRIM 2013 с применением кулоновского ион-атомного потенциала взаимодействия Циглера-Биршака-Литмарка. Моделирование взаимодействия ускоренных ионов с нанотрубками методом молекулярной динамики (МД) было проведено при помощи программного пакета LAMMPS, для описания С-С взаимодействия в многостенной углеродной нанотрубке использовался многочастичный межатомный потенциал AIREBO.

Положения, выносимые на защиту

1. Модифицирование структуры изначально дефектных МУНТ со средним диаметром более 80 нм при облучении ионами гелия с энергией 80 кэВ проходит в две стадии. На первой стадии происходит удаление внешних неоднородных графитизованных слоев и уменьшение

диаметра МУНТ более чем на 30% (при флюенсах менее 5×10^{15} ион/см²), на второй стадии, при увеличении флюенса до 2×10^{16} ион/см², диаметр МУНТ увеличивается до исходных значений, при этом доля связей с sp³-гибридизацией возрастает до 20%.

2. При облучении МУНТ с внешним диаметром до 50 нм ионами гелия с энергией 80 кэВ зависимость скорости накопления дефектов от диаметра нанотрубок не проявляется вплоть до значений флюенса 10^{16} ион/см². Однако при дальнейшем увеличении флюенса нанотрубки меньшего диаметра (5-15 нм) разупорядочиваются быстрее: при флюенсе 3×10^{16} ион/см² доля связей с sp³-гибридизацией оказывается выше более чем на 25%, а отношение интегральных интенсивностей пиков D и G на спектрах комбинационного рассеяния выше более чем на 30%.

3. При облучении МУНТ ионами гелия с энергией 80 кэВ угол смачивания зависит от флюенса: при флюенсах менее 10^{16} ион/см² образцы становятся супергидрофобными, с увеличением флюенса угол смачивания резко уменьшается и зависит от диаметра нанотрубок: при флюенсе 4×10^{16} ион/см² для МУНТ больших диаметров (20-50 нм) до значения 140°, для МУНТ меньших диаметров (5-15 нм) до значения 50°.

4. После облучения ионами гелия и аргона МУНТ обладают большей сорбционной способностью при удалении тяжелых металлов из водных растворов: эффективность удаления Mn из водного раствора возрастает с 52% до 85% после облучения ионами аргона с энергией 100 кэВ при флюенсе 10^{16} ион/см², эффективность удаления Ni(II) возрастает с 55% до 74% для облученных ионами гелия МУНТ с энергией 100 кэВ при флюенсе 10^{16} ион/см². Возрастание сорбционной способности обусловлено гидрофильностью облученных МУНТ и появлением дефектов на их стенках, которые действуют как центры пиннинга для адсорбции металлов.

5. Коэффициент вторичной электронной эмиссии в полимерных композитах зависит от типа внедряемых углеродных наполнителей: при энергии электронного пучка 10 кэВ для чистого полимера, полимера с неориентированными МУНТ и техническим углеродом получен коэффициент вторичной электронной эмиссии выше 0.9, для полимерных композитов с ориентированными нанотрубками получен коэффициент ниже 0.2.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность результатов обеспечивается отсутствием противоречий с другими имеющимися экспериментальными и теоретическими литературными данными по тематике диссертации в тех случаях, когда такие данные имеются; использованием стандартных специализированных программных пакетов LAMMPS и SRIM для моделирования процессов взаимодействия ионов с веществом, воспроизводящих реальные эксперименты, а также согласованием результатов, полученных при помощи различных аналитических методов.

Апробация результатов

Основные результаты диссертации были доложены на 13 конференциях – 10 международных и 3 всероссийских:

- 49-я, 50-я, 51-я Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (2019, 2021, 2022), Москва, Россия.
- VIII Всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов "Физические и физико-химические основы ионной имплантации" (2022), Казань, Россия.
- XXII межвузовская молодежная научная школа-конференция имени Б.С. Ишханова "Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине" (2021), Москва, Россия.
- 25th International Conference on Ion-Surface Interactions (2021), Ярославль, Россия.
- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019", "Ломоносов-2021", Москва, Россия.
- IEEE EExPolytech-2020: Electrical Engineering and Photonics, Санкт-Петербург, Россия.
- 24th International Conference on Ion-Surface Interactions (2019), Москва, Россия.
- VII Всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (2018), Нижний Новгород, Россия.
- 22nd International Workshop on Inelastic Ion Surface Collisions (2017), Дрезден, Германия.
- Nanopatterning 2017: 9th International Workshop on Nanoscale Pattern Formation at Surfaces, Хельсинки, Финляндия.

Личный вклад автора в получение результатов

В диссертации представлены результаты, полученные автором лично и в соавторстве с коллегами в период с 2015 по 2023 год. Ионное облучение образцов на ускорителе, исследование смачиваемости облученной поверхности, анализ поверхности образцов методами КР и РОР проведены автором лично. Получение изображений и характеристик зарядки на электронно-зондовом комплексе, расчет методом молекулярной динамики, эксперименты по изучению фильтрационных и антибактериальных свойств МУНТ проведены при непосредственном участии автора.

Анализ и интерпретация результатов выполнены автором лично, формулировка цели и задач работы, обсуждение результатов проведены совместно с научными руководителями. Подготовка публикаций и докладов выполнена лично автором, либо при его определяющем участии.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 11 печатных работах, в том числе в 9 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых RSCI/Web of Science/Scopus.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, в первой из которых представлен обзор литературы по теме диссертации, во второй представлены методики экспериментов, в третьей представлены экспериментальные результаты исследования дефектообразования и трансформации структуры нанотрубок под действием облучения, в четвёртой – результаты исследования функциональных характеристик углеродных нанотрубок до и после облучения, а также вторичной электронной эмиссии полимерных УНТ-композитов. Общий объём диссертации составляет 126 страницы печатного текста, включая 57 рисунков, 13 формул и 5 таблиц. Список литературы содержит 184 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, представлена степень разработанности, приведены цели и задачи диссертационного исследования, объекты и предмет исследования, научная новизна работы, показана теоретическая и практическая значимость работы, обоснованы методология и методы исследования, представлены выносимые на защиту положения, приведена информация об апробации работы и личном вкладе автора.

Первая глава содержит обзор литературы, посвященный теме диссертационной работы. Приводится описание структуры, свойств и областей применения углеродных наноматериалов. Обсуждаются методы их модифицирования, в том числе с использованием ионных пучков. Излагаются основные понятия и теории, описывающие взаимодействие ионов с веществом, с акцентом на образовании дефектов в наноматериалах. Анализируются особенности ионно-пучкового модифицирования структуры и свойств углеродных наноматериалов. Отмечается, что значительное число работ посвящено облучению одностенных УНТ, а в ряде случаев облучение проводилось химически активными ионами, что не позволяет связать наблюдаемые изменения напрямую с дефектообразованием и трансформацией углеродной структуры. Во многих работах приводятся данные только для одного конкретного набора параметров облучения (флюенс,

энергия, тип частиц), что мотивировало использовать в данной работе широкий диапазон параметров облучения для изучения их влияния на характеристики углеродных наноматериалов.

Во второй главе [A1, A3, A4, A5, A8, A9] приводится описание методик синтеза и облучения образцов, а также использованных экспериментальных методик для анализа структуры и свойств. Приводится подробное описание исследуемых образцов, рассмотрены методы синтеза МУНТ и полимерных композитов. Элементный состав лабораторных МУНТ исследован методом РОР, структура исходных образцов исследована методом СЭМ (Рисунок 1).

Подробно рассмотрен метод модифицирования структуры МУНТ с помощью ионного облучения на ускорителе HVЕЕ-500 в НИИЯФ МГУ. Объясняются особенности исследования структуры углеродных образцов с помощью спектроскопии КР и РФЭС, описаны методики исследования смачиваемости, сорбционных и антибактериальных свойств МУНТ, определения коэффициента ВЭЭ углеродных нанокомпозитов при облучении электронным пучком.

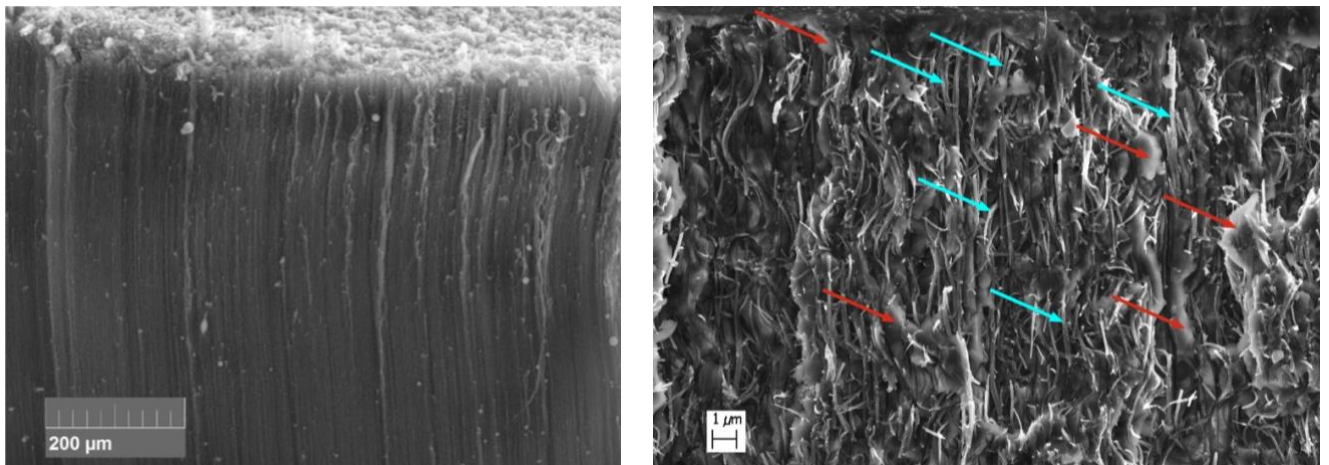


Рисунок 1 – СЭМ-изображение вертикально ориентированных МУНТ (слева), полимерного композита с вертикально ориентированными МУНТ (справа): голубыми стрелками обозначены нанотрубки, красными – полимер

В третьей главе [A1, A2, A3] представлены результаты исследования радиационно-индуцированной трансформации структуры нанотрубок, полученные в ходе экспериментальных работ и моделирования процессов облучения. Сперва были исследованы МУНТ, синтезированные в лаборатории и облученные с различными флюенсами ионами He^+ , 80 кэВ. Интерпретация спектров основывается на анализе интенсивностей характерных для МУНТ пиков: около 1350 см^{-1} (D-пики), их появление объясняется наличием дефектов и разупорядочиванием структуры, а также в диапазоне $1550\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ (G-пики). Интенсивность G-пика считается показателем графитизации образца – в самом графите пик на частоте 1582 см^{-1}

соответствует тангенциальным колебаниям атомов углерода. Низкое отношение интегральных интенсивностей I_D/I_G свидетельствует о высокой кристалличности структуры, то есть о низком содержании дефектов и аморфного углерода.

На Рисунке 2 показана зависимость отношения I_D/I_G от флюенса облучения. При флюенсах выше 5×10^{15} ион/см² это отношение растет, как и ожидается, поскольку высокодозное облучение приводит к разупорядочиванию sp^2 -структуры нанотрубок. Однако при флюенсах менее 5×10^{15} ион/см² это отношение имеет тенденцию к уменьшению при увеличении флюенса облучения, несмотря на образование дефектов под действием облучения. Такое поведение можно объяснить распылением присутствующих в лабораторных многостенных нанотрубках дефектных внешних графитизованных слоев, что и приводит к уменьшению D-пика.

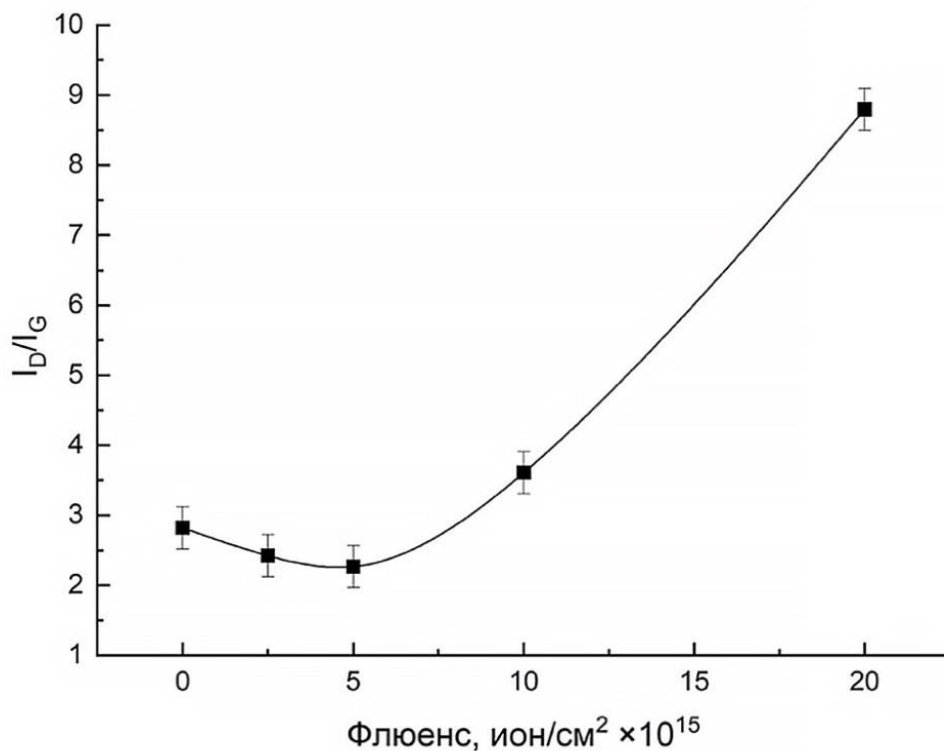


Рисунок 2 – Зависимость отношения I_D/I_G для лабораторных МУНТ в зависимости от флюенса облучения ионами гелия

На Рисунке 3 представлены СЭМ-изображения, демонстрирующие трансформацию структуры МУНТ при возрастании флюенса облучения. На изображениях исходной структуры (а) видны неоднородности по всей длине нанотрубок. Такие неоднородности объясняются особенностью роста лабораторных МУНТ большого диаметра: при длительных временах синтеза происходит накопление большого количества дефектов в стенках УНТ, а после окончания процесса синтеза УНТ небольшое количество остаточной каталитической смеси в реакторе синтеза при изменении температуры способствует росту иных углеродных структур.

На СЭМ-изображениях визуально наблюдается улучшение поверхности МУНТ с увеличением флюенса до 10^{16} ион/см² (б), связанное с распылением дефектных внешних слоев и наростов, что согласуется с анализом КР-спектров. При этом средний диаметр нанотрубок уменьшается. При флюенсе 2×10^{16} ион/см² (в) происходит увеличение диаметров (swelling) нанотрубок за счет перестройки упорядоченных sp^2 -связей во внешних слоях нанотрубок в неупорядоченную структуру. Подобное поведение МУНТ отмечено в работе [8] – в результате высокоэнергетического облучения ионами хлора диаметры УНТ увеличились с 70 до 180 нм.

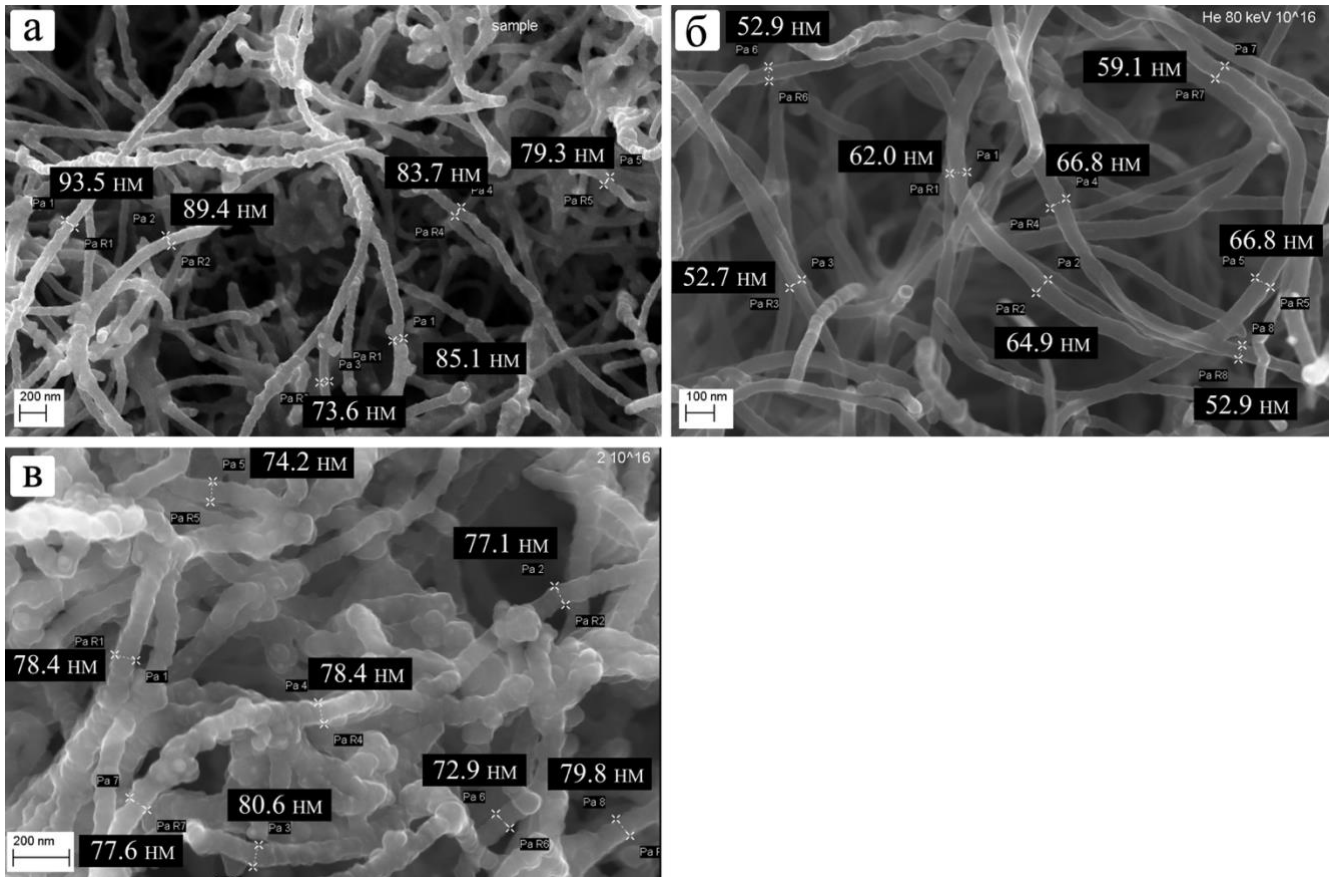


Рисунок 3 – СЭМ-изображения необлученных МУНТ (а), облученных МУНТ с флюенсом 10^{16} ион/см² (б), 2×10^{16} ион/см² (в)

Доли sp^2 - и sp^3 -связей были определены по РФЭС-спектрам высокого разрешения, результаты разложения представлены в таблице 1. Полученные данные показывают, что при облучении увеличивается доля sp^3 -атомов, то есть происходит трансформация наноструктуры образца. Отсутствие улучшения структуры МУНТ по данным РФЭС при малых флюенсах объясняется тем, что образованные внешние слои и наросты являются графитизованными, т.е. их структура построена преимущественно из атомов углерода в sp^2 -гибридизации. При облучении в этих слоях и наростах также возникают точечные дефекты, которые приводят к перестройке связей и увеличению доли sp^3 .

Таблица 1 – Доля связей с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией в МУНТ
в зависимости от флюенса облучения

Тип связи	Энергия связи, эВ	Доля типа связей, ат.%			
		Исходные	5×10^{15} ион/см ²	10^{16} ион/см ²	2×10^{16} ион/см ²
C–C (sp^2)	284.2–284.3	99.71	81.09	77.43	70.01
C–C (sp^3)	285.0	0.29	18.91	22.57	29.99

Исследование дефектообразования было проведено также для МУНТ промышленного производства марки «Таунит» двух видов: Таунит («Т») — МУНТ, имеющие внешний диаметр 20-50 нм, длиной более 2 мкм, Таунит-М («ТМ») — МУНТ, имеющие внешний диаметр 10-15 нм, длиной более 2 мкм. Облучение проводилось ионами He^+ с флюенсами от 2.5×10^{15} до 5×10^{16} ион/см² и энергией 80 кэВ.

На Рисунке 4 представлено отношение I_D/I_G для нанотрубок «Таунит» обоих видов. Видно, что в сравнении с лабораторными МУНТ они демонстрируют втрое меньшее значение I_D/I_G до облучения, что свидетельствует об их меньшей изначальной дефектности, поэтому при увеличении флюенса не наблюдается уменьшение I_D/I_G . Образование дефектов в области низких флюенсов происходит монотонно с ростом флюенса облучения в исследуемом диапазоне независимо от диаметра МУНТ, что связано с накоплением точечных дефектов в слоях МУНТ.

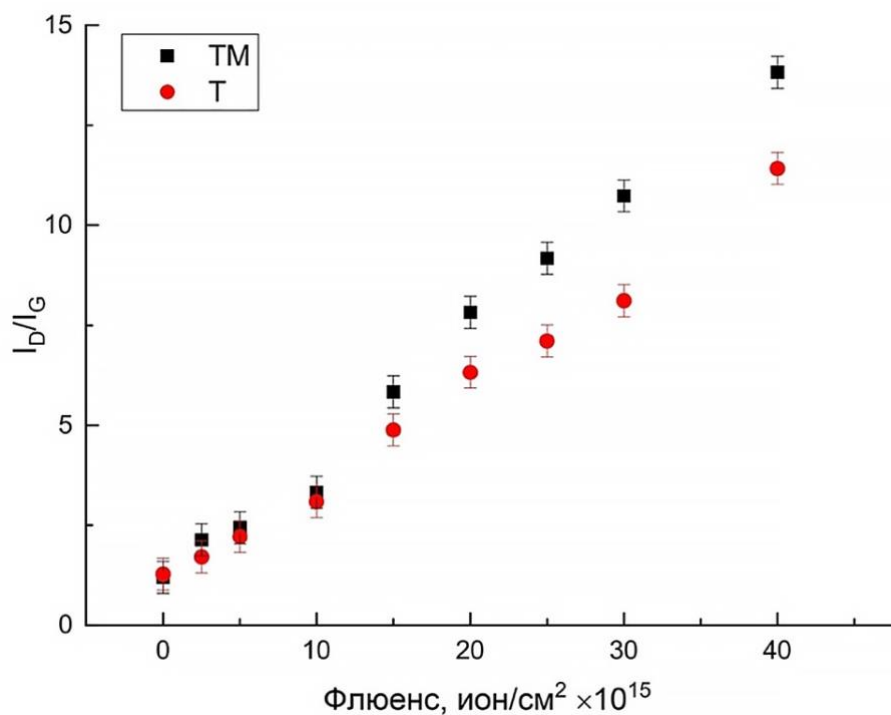


Рисунок 4 – Зависимость отношения I_D/I_G от флюенса облучения для нанотрубок «Т» и «ТМ»

В процессе дефектообразования при ионном облучении твердых материалов обычно наблюдаются три характерные области [9]. В первой области происходит накопление точечных дефектов в исходной структуре, причем скорость накопления таких дефектов не столь высока. Во втором диапазоне флюенсов наблюдается резкое увеличение скорости образования радиационно-индуцированных дефектов. Третья область соответствует полностью разупорядоченному аморфному материалу. Таким образом, можно сделать вывод, что изменение скорости дефектообразования при флюенсе выше 10^{16} ион/см² соответствует переходу из первой во вторую область.

При высоких флюенсах плотность оборванных связей в стенках нанотрубки достаточно высока, чтобы эти связи начали взаимодействовать друг с другом, и стенки начали «сшиваться» между собой. Разница в отношении I_D/I_G для образцов «Т» и «ТМ» становится более существенной, то есть нанотрубки меньшего диаметра имеют более высокую степень неупорядоченности при одинаковом флюенсе облучения.

По данным РФЭС исходные нанотрубки «Т» и «ТМ» имеют практически одинаковое относительное содержание sp^2 и sp^3 -связей (таблица 2). При флюенсе 3×10^{16} ион/см² доля sp^3 связей в обоих образцах возрастает, при этом становятся значительными различия между типами нанотрубок: в образцах «ТМ» доля структурных дефектов выше, чем в «Т». Это согласуется с анализом, полученным с помощью КР-спектроскопии, показывающим, что при флюенсе 3×10^{16} ион/см² «ТМ» образцы меньшего диаметра имеют более высокую степень разупорядоченности. По результатам МД моделирования в LAMMPS для МУНТ с 14 слоями доля sp^2 -связей составила 73.17 ат. %, а доля sp^3 -связей составила 26.83 ат. % при флюенсе облучения 2×10^{16} ион/см², что оказывается близким к экспериментальным значениям.

Таблица 2 – Доля связей с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией в МУНТ до и после облучения

Тип связи	Энергия связи, эВ	Доля типа связей, ат.%			
		Исходные Т	Исходные ТМ	Облученные Т, 3×10^{16} ион/см ²	Облученные ТМ, 3×10^{16} ион/см ²
C-C (sp^2)	284.2-284.3	99.29	99.71	71.63	61.16
C-C (sp^3)	285.0	0.31	0.29	28.37	38.84

В спектре облученных «Т» МУНТ наблюдается значительное увеличение интенсивности линии кислорода: она возрастает в 3 раза уже при флюенсе 5×10^{15} ион/см². Увеличение концентрации кислорода объясняется тем, что образец после облучения извлекается из камеры на воздух, в результате чего кислород насыщает оборванные связи, образованные в результате облучения. Расчет методом теории функционала плотности, проведенный в [10] показывает, что

присоединение молекулы кислорода к точечному дефекту УНТ является более энергетически выгодным, чем присоединение молекулы азота.

В четвертой главе [A1, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11] приведены результаты радиационно-индуцированного модифицирования свойств МУНТ, проведено исследование вторичной электронной эмиссии композитных углеродных наноматериалов.

На поверхность облученных таблеток «Т» и «ТМ» из автоматической одноканальной механической пипетки объемом 3-5 мкл наносили капли дистиллированной воды, для каждой таблетки проводили несколько измерений краевого угла смачивания. Производилась видеосъемка момента касания капли при помощи камеры с макрообъективом. Анализ полученных изображений (стоп-кадров) проведен с использованием программного обеспечения, основанного на методе анализа формы осесимметричной капли LB-ADSA с использованием приближения первого порядка уравнения Юнга-Лапласа. Зависимость краевого угла от флюенса облучения показана на Рисунке 5. При небольших флюенсах облученная поверхность становится супергидрофобной: угол смачивания превышает 160° , при этом подвижность капель высокая. Поскольку было показано, что оборванные связи быстро насыщаются кислородом уже при небольших флюенсах, увеличение угла смачиваемости МУНТ после облучения согласуется с данными работы [11], в которой установлено, что присоединенные молекулы кислорода повышают гидрофобность поверхности образцов УНТ.

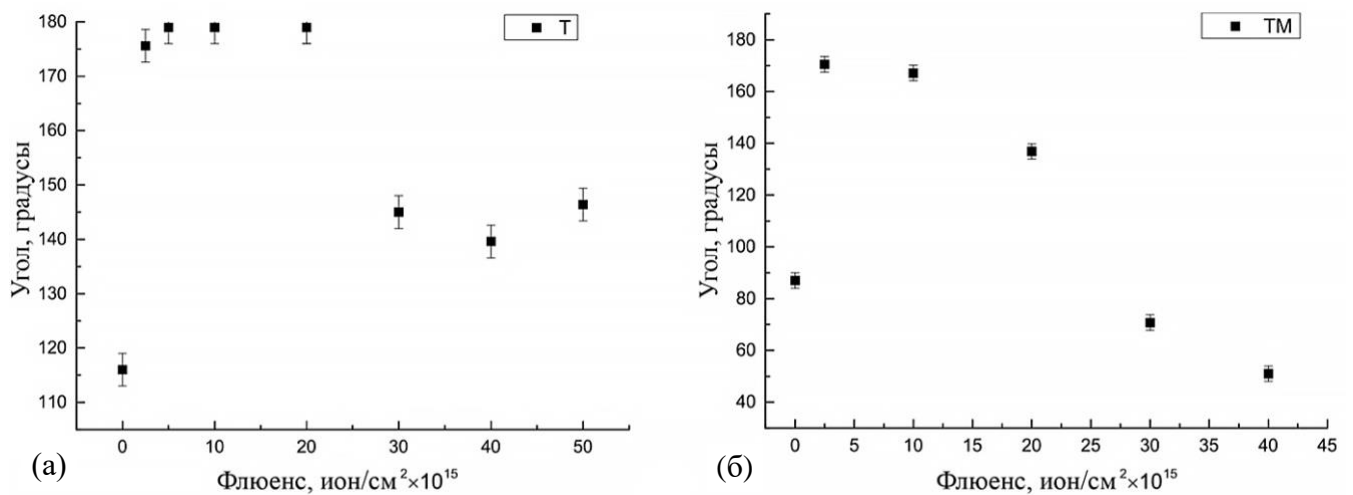


Рисунок 5 – Зависимость угла смачивания поверхности от флюенса облучения для МУНТ серии «Т» – (а) и «ТМ» – (б)

С увеличением флюенса облучения для образцов «Т» угол резко снижается, а для образцов «ТМ» эта зависимость оказывается более плавной. При дальнейшем увеличении флюенса концентрация кислорода увеличивается незначительно, при этом по данным МД растет количество поперечных связей между стенками нанотрубок. При высоких флюенсах появляются протяженные дефекты, которые способствуют адсорбции воды, увеличивается смачиваемость. Чем больше исходный диаметр нанотрубок, тем больший флюенс необходим для уменьшения краевого угла после достижения супергидрофобности, это согласуется с различной динамикой образования радиационно-индуцированных дефектов для нанотрубок обеих серий по данным методик КР и РФЭС. Схема проведенного эксперимента и фотография капли воды на поверхности таблетки МУНТ приведены на Рисунке 6. Зеленым контуром показан результат расчета формы капли методом LB-ADSA.

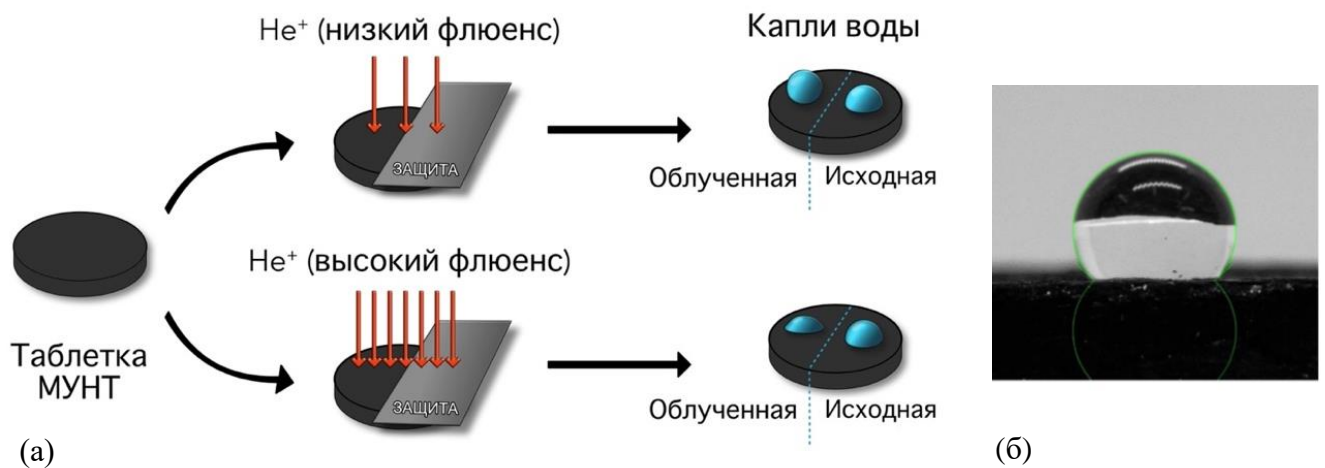


Рисунок 6 – Схема экспериментального исследования смачиваемости МУНТ до и после облучения (а), фотография капли воды на поверхности таблетки МУНТ (б)

Благодаря увеличению адсорбции воды после облучения оказывается возможным повысить эффективность фильтрации воды от тяжелых металлов с помощью МУНТ. В каждом проведенном эксперименте в шприц были помещены фильтрующие таблетки массой от 0.1 до 0.3 г и было добавлено 50 мл раствора с Mn или Ni(II) в различных концентрациях. Во время каждого эксперимента концентрация ионов марганца измерялась спектрофотометром, а эффективность удаления определялась как $R = ((C_i - C)/C_i) \times 100\%$, где C_i и C – начальная и конечная концентрации соответственно. Как видно из Рисунка 7, МУНТ обладают большей сорбционной способностью при удалении Ni(II) и Mn из водных растворов после ионного облучения.

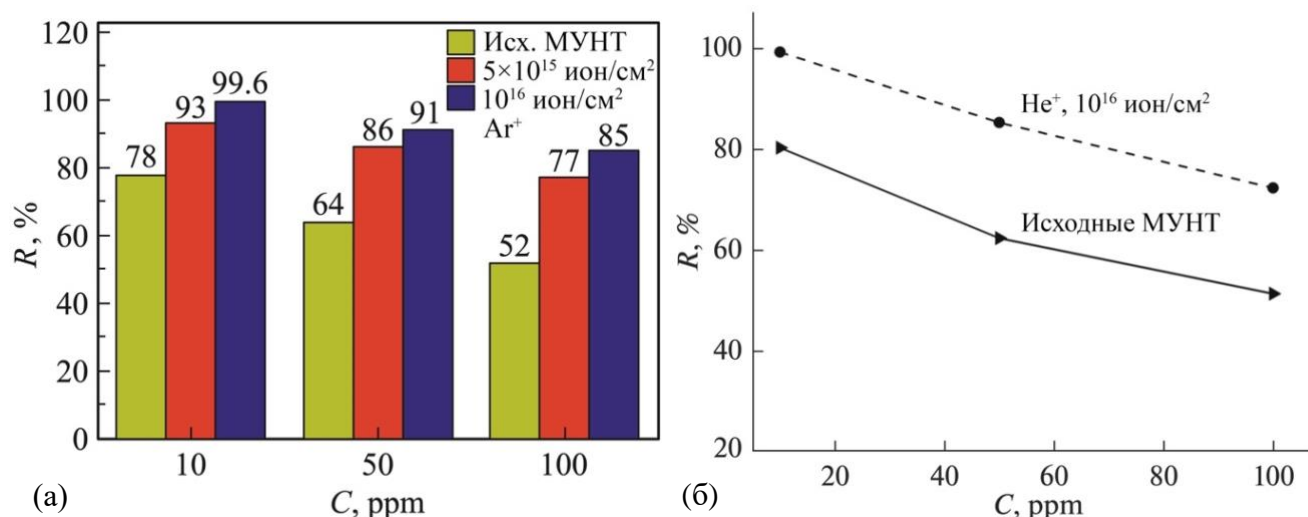


Рисунок 7 – Эффективность удаления примеси как функция начальной концентрации для лабораторных МУНТ и Mn (а), для МУНТ марки «Таунит» и Ni(II) (б)

Причиной возрастания сорбционной способности является появление дефектов на стенках МУНТ, которые действуют как центры пиннинга для адсорбции металлов, кроме того, за счет создания гидрофильности после облучения возрастает поток жидкости через таблетку. Таким образом, ионное облучение повышает эффективность облученных таблеток МУНТ в качестве фильтров для очистки воды от тяжелых металлов.

С помощью метода измерения оптической плотности и диско-диффузионного метода показано, что после облучения лабораторных МУНТ ионами Ag^+ с энергией 100 кэВ происходит возрастание их антибактериальной активности. Ингибирование роста колоний бактерий *E.coli* достигает 92.5% при концентрации облученных МУНТ в суспензии 0.4 мг/мл и 67.7% для специально синтезированных образцов с высокой степенью дефектности при той же концентрации. Среди основных факторов, увеличивающих антибактериальную активность облученных МУНТ, стоит выделить разрушение клеточной стенки бактерий вследствие окислительного стресса.

Для исследования ВЭЭ углеродных нанокompозитов при облучении электронным пучком были синтезированы образцы на основе эпоксидной смолы пониженной вязкости с включением технического углерода, неориентированных многостенных углеродных нанотрубок и вертикально ориентированных УНТ. Характеристики зарядки исследовались при помощи электронно-зондового измерительного комплекса при плотности заряжающего тока $j_0=10^{-7}$ А/см², ток эмиссии I_σ измерялся при помощи полусферического коллектора электронов. Зависимость коэффициента ВЭЭ от энергии электронного пучка представлена на Рисунке 8.

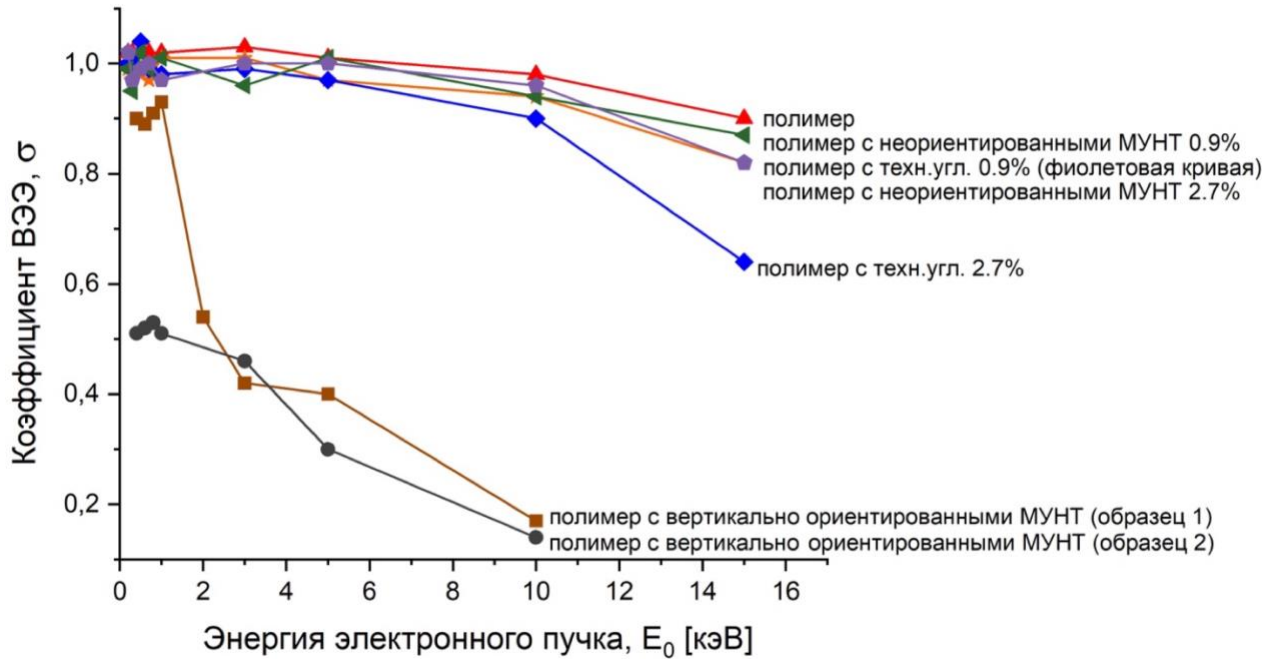


Рисунок 8 – Зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от энергии падающего пучка электронов для исследованных образцов

Таким образом, было продемонстрировано, что добавление в полимер ориентированных УНТ существенно уменьшает коэффициент ВЭЭ (до 0,1–0,3), что позволяет использовать данный материал в качестве покрытий для подавления электронных лавин. При этом коэффициент ВЭЭ оказывается ниже, чем у известных из литературы покрытий из аморфного углерода [12], используемых для предотвращения образования электронных облаков в ускорителях частиц.

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы, полученные в работе.

В ходе диссертационной работы были проведены облучения синтезированных в лаборатории МУНТ, а также МУНТ промышленного производства марки «Таунит» ионами гелия и аргона. Показано, что облучение лабораторных нанотрубок диаметрами более 80 нм приводит к удалению внешних неоднородных графитизованных слоев и уменьшению диаметров МУНТ при флюенсах облучения ионами гелия не более 5×10^{15} ион/см². Дальнейшее увеличение флюенса приводит к росту диаметров МУНТ в результате перехода упорядоченных sp^2 -связей нанотрубок в неупорядоченную структуру, при высоких флюенсах доля связей с sp^3 -гибридизацией увеличивается до 20% и более.

При облучении ионами гелия МУНТ промышленного производства двух серий – с диаметрами 5-15 нм и 20-50 нм с флюенсами ниже 10^{16} ион/см² зависимость скорости накопления дефектов от исходных диаметров нанотрубок не проявляется, а при более высоких флюенсах нанотрубки меньшего диаметра разупорядочиваются быстрее, например, при флюенсе

3×10^{16} ион/см² доля связей с sp^3 -гибридизацией в нанотрубках меньшего диаметра оказывается выше на 27%, а отношение интегральных интенсивностей линий D и G на спектрах комбинационного рассеяния выше на 32%. Проведенное моделирование методом МД показало, что после облучения появляются различные типы поперечных связей, а рассчитанное количество sp^3 -связей близко к полученному экспериментально.

Проведенные измерения угла смачивания поверхности облученных таблеток МУНТ «Т» и «ТМ» показали, что угол смачивания зависит от флюенса облучения: при флюенсах менее 10^{16} ион/см² образцы становятся супергидрофобными (угол смачивания составляет более 170° , а капля воды свободно перемещается по поверхности таблетки). С увеличением флюенса угол смачивания резко уменьшается и зависит от диаметров нанотрубок: при флюенсе 4×10^{16} ион/см² для МУНТ больших диаметров до значения 140° , для МУНТ меньших диаметров до значения 50° . Показано, что причиной гидрофобности является присутствие кислорода, а гидрофильность объясняется адсорбцией воды на протяженных дефектах.

Проведенные эксперименты по изучению эффективности фильтрации тяжелых металлов показали, что после облучения таблеток МУНТ эффективность удаления Mn из водного раствора возрастает с 52% до 85%, эффективность удаления Ni(II) из водного раствора возрастает с 55% до 74%. Причиной возрастания сорбционной способности является появление дефектов на стенках МУНТ, которые увеличивают смачивание и действуют как центры пиннинга для адсорбции металлов, что повышает эффективность применения облученных таблеток МУНТ в качестве фильтров для очистки воды от тяжелых металлов.

Установлено, что облученные МУНТ при оптимальной концентрации в суспензии проявляют антибактериальные свойства в большей степени, чем исходные МУНТ и специально синтезированные МУНТ с высокой степени дефектности: ингибирование роста при концентрации 0.4 мг/мл составило 92.5% и 67.7% для облученных и дефектных соответственно.

Показано, что коэффициент ВЭЭ синтезированных нанокмозитов зависит от типа внедряемых углеродных наполнителей: при энергии электронного пучка 10 кэВ для чистого полимера, полимера с неориентированными УНТ и техническим углеродом получен коэффициент вторичной электронной эмиссии выше 0.9, для полимерных композитов с ориентированными нанотрубками коэффициент ниже 0.2, то есть лучше, чем у известных из научной литературы покрытий из аморфного углерода, используемых для предотвращения образования электронных облаков в ускорителях частиц.

В качестве продолжения исследования можно предложить провести подробное исследование типов образованных в МУНТ дефектов, а также изучить взаимодействие МУНТ с различными жидкостями для определения зависимости полярной и дисперсных компонент свободной энергии поверхности от параметров облучения.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рецензируемых журналах, индексируемых Scopus/WoS/RSCI:

A1. **Evseev A. P.**, Vorobyeva E. A., Balakshin Yu. V., Kushkina K. D., Stepanov A. V., Chernysh V. S., Chechenin N. G., Shemukhin A. A. MWCNT-based surfaces with tunable wettability obtained by He⁺ ion irradiation // *Surfaces and Interfaces*. – 2021. – №23. – №109953. 10.1016/j.diamond.2023.109953, авт.вклад 0.6 п.л. из 0.75 п.л. (WoS IF: 6.137).

A2. **Евсеев А.П.**, Балакшин Ю.В., Воробьева Е.А., Степанов А.В., Кушкина К.Д., Татаринцев А.А., Шемухин А.А. Сравнение влияния флюенса ионного облучения на структуру многостенных углеродных нанотрубок различных диаметров // *Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия*. – 2021. – №2. – С. 24-28. [**Evseev A.P.**, Balakshin Yu V., Vorobyeva E.A., Stepanov A.V., Kushkina K.D., Tatarintsev A.A., Shemukhin A.A. The Effect of Ion Irradiation Fluence on the Structure of Multiwall Carbon Nanotubes with Different Diameters // *Moscow University Physics Bulletin*. – 2021. – №76 (2). – С. 84-88. 10.3103/s0027134921020041, авт.вклад 0.5 п.л. из 0.63 п.л. (WoS IF: 0.536)]

A3. Kushkina K.D., Shemukhin A.A., Vorobyeva E.A., Bukunov K.A., **Evseev A.P.**, Tatarintsev A.A., Maslakov K.I., Chechenin N.G., Chernysh V.S. Evolution of the multi-walled carbon nanotubes structure with increasing fluence of He ion irradiation // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. – 2018. – №430. – С. 11-17. 10.1016/j.nimb.2018.05.038, авт.вклад 0.32 п.л. из 0.88 п.л. (WoS IF: 1.279).

A4. А.И. Морковкин, Е.А. Воробьева, **А.П. Евсеев**, Ю.В. Балакшин, А.А. Шемухин. Модификация смачиваемости углеродных нанотрубок с помощью ионного облучения // *Физика и техника полупроводников*. - 2019. - №53(12). - С. 1692–1696. [A.I. Morkovkin, E.A. Vorobyeva, **A.P. Evseev**, Yu.V. Balakshin, A.A. Shemukhin. Modification of carbon-nanotube wettability by ion irradiation // *Semiconductors*. – 2019. – №53. – С. 1683–1687. 10.1134/S1063782619160188, авт.вклад 0.3 п.л. из 0.63 п.л. (WoS IF: 0.66).

A5. Elsehly E.M., **Evseev A.P.**, Vorobyeva E.A., Balakshin Yu.V., Chechenin N.G. Structural changes in carbon nanotube based filters induced by irradiation with helium ions // *J. Surf. Invest. X-ray, Synchr. Neutr. Techn.* – 2022. – №15(1). – С. S60–S65. 10.1134/S1027451022020094, авт.вклад 0.4 п.л. из 0.75 п.л. (WoS IF: 0.359).

A6. Elsehly E.M., **Евсеев А.П.**, Воробьева Е.А., Балакшин Ю.В., Чеченин Н.Г., Шемухин А.А. Влияние облучения ионами аргона на фильтрационные свойства многостенных углеродных нанотрубок // *Письма в Журнал технической физики*. - 2021. - №47(18). - С. 21–25. [Elsehly E.M., **Evseev A.P.**, Vorobyeva E.A., Balakshin Yu.V., Chechenin N.G., Shemukhin A.A. The Effect of Argon Irradiation on the Filtration Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes // *Technical Physics Letters*. –

2022. – №48. – С. 58–61. 10.1134/S1063785022030026, авт.вклад 0.4 п.л. из 0.63 п.л. (WoS IF: 0.642).]

A7. Воробьева Е.А., Пешнина Д.О., Татаринцев А.А., **Евсеев А.П.**, Шемухин А.А. Синтез полимерных композитов, армированных углеродными нанотрубками, и исследование их зарядки под пучком электронов // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия. - 2022. - №4. - С. 25–29. [Vorobyeva E.A., Peshnina D.O., Tatarintsev A.A., **Evseev A.P.**, Shemukhin A. A. Synthesis of polymer composites reinforced with carbon nanotubes and a study of their charging under an electron beam // Moscow University Physics Bulletin. – 2022. – №77(4). – С. 622-626. 10.3103/s0027134922040130, авт.вклад 0.3 п.л. из 0.63 п.л. (WoS IF: 0.536).]

A8. Воробьева Е.А., **Евсеев А.П.**, Татаринцев А.А., Пешнина Д.О., Шемухин А.А. Влияние энергии электронного пучка на характеристики зарядки полимерных композитов с включением углеродных нанотрубок // Письма в ЖТФ. – 2023. – том 49, вып. 12. – С. 34-38. 10.21883/PJTF.2023.12.55572.19556, авт.вклад 0.3 п.л. из 0.63 п.л. (РИНЦ IF: 0.456)

A9. Elsehly E.M., **Evseev A.P.**, Vorobyeva E.A., Balakshin Yu V., Nazarov A.V., Stepanov A.V., Dimitrieva A.I., Popov A.P., Kovalenko A.V., Yumanov D.S., Abo-Neima S., Chechenin N.G., Shemukhin A.A. Surface antibacterial activity of multi-walled carbon nanotubes with an intrinsic and radiation-induced disorder // Diamond and Related Materials. – 2023. – №. 109953. 10.1016/j.diamond.2023.109953, авт.вклад 0.6 п.л. из 1.38 п.л. (WoS IF: 3.806).

В сборниках конференций, индексируемых Scopus:

A10. Peshnina D., Tatarintsev A., Vorobyeva E., **Evseev A.**, Balakshin Yu., Shemukhin A. Charging Characteristics of Polymers with Carbon Nanotube Inclusions Irradiated by an Electron Beam. – 2020 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). – С. 208-209. 10.1109/EExPolytech50912.2020.9243989, авт.вклад 0.13 п.л. из 0.25 п.л.

В сборниках конференций, индексируемых РИНЦ:

A11. **Евсеев А.П.**, Воробьева Е.А., Балакшин Ю.В., Степанов А.В., Миннебаев Д.К., Шемухин А.А. Влияние ионно-индуцированного дефектообразования в МУНТ на смачиваемость поверхности. Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2021. Труды XXV Международной конференции. Том 3. Москва, 2021., авт.вклад 0.15 п.л. из 0.19 п.л.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evseev A.P., Kozhemiako A.V., Kargina Yu V. [и др.] Radiation-induced paramagnetic defects in porous silicon under He and Ar ion irradiation // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2020. – №176. – № ст. 109061. 10.1016/j.radphyschem.2020.109061
2. Zhang X., Hattar K., Chen, Y. [и др.] Radiation damage in nanostructured materials // *Progress in Materials Science*. – 2018. – №96. – С. 217–321. 10.1016/j.pmatsci.2018.03.002
3. Gupta D., Chauhan V., Upadhyay S. [и др.] Defects engineering and enhancement in optical and structural properties of 2D-MoS₂ thin films by high energy ion beam irradiation // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – №276. – № ст. 125422. 10.1016/j.matchemphys.2021.125422
4. Lesiak B., Kövér L., Tóth J. [и др.] C sp²/sp³ hybridisations in carbon nanomaterials – XPS and (X)AES study // *Applied Surface Science*. – 2018. – №452. – № ст. 223-231. 10.1016/j.apsusc.2018.04.269
5. Eswara S., Audinot J.-N., El Adib B. [и др.] Defect formation in multiwalled carbon nanotubes under low-energy He and Ne ion irradiation // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2018. – №9. – С. 1951–1963. 10.3762/bjnano.9.186
6. Denton C.D., Moreno-Marín J.C., Heredia-Avalos S. Energy distribution of the particles obtained after irradiation of carbon nanotubes with carbon projectiles // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B: Beam Inter. Mat. At.* – 2015. – №352. – С. 221–224. 10.1016/j.nimb.2014.11.099
7. Stalder A.F., Melchior T., Müller M. [и др.] Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops // *Coll. Surf. A: Physicochem. Engin. Asp.* – 2010. – №364(1-3). – С. 72-81. 10.1016/j.colsurfa.2010.04.040
8. Kim H.M., Kim H.S., Park S.K. [и др.] Morphological change of multiwalled carbon nanotubes through high-energy (MeV) ion irradiation // *J. Appl. Phys. American Instit. of Physics*. – 2005. – №97(2). – № ст. 026103. 10.1063/1.1834721
9. Pelaz L., Marqués L.A., Barbolla J. [и др.] Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – №96(11). – С. 5947–5976. 10.1063/1.1808484
10. Yu H., Luo H., Cai J. [и др.] Molecular and atomic adsorptions of hydrogen, oxygen, and nitrogen on defective carbon nanotubes: A first-principles study // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – №45(51). – С. 26655–26665. 10.1016/j.ijhydene.2020.07.039
11. Li J., Ling J., Yan L. [и др.] UV/mask irradiation and heat induced switching on-off water transportation on superhydrophobic carbon nanotube surfaces // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – №258. – С. 142–145. 10.1016/j.surfcoat.2014.09.040
12. Vallgren C.Y., Arduini G, Bauche J. [и др.] Amorphous carbon coatings for the mitigation of electron cloud in the CERN Super Proton Synchrotron // *Phys Rev ST Accel Beams*. – 2011. – №14. – № ст. 071001. 10.1103/PhysRevSTAB.14.071001