

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Евсеев Александр Павлович

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

1.3.5. Физическая электроника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

доктор физико-математических наук, профессор
Черныш Владимир Савельевич

кандидат физико-математических наук
Шемухин Андрей Александрович

Москва – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. Обзор литературы	15
1.1 Углеродные наноструктуры как перспективный элемент современных устройств и материалов	15
1.2 Многообразие структур углеродных материалов	16
1.3 Области применения углеродных нанотрубок	20
1.4 Области применения композитов с углеродными наноматериалами	24
1.5 Модифицирование (функционализация) углеродных наноматериалов	26
1.6 Основные сведения о взаимодействии ускоренных ионов с веществом.....	29
1.7 Радиационно-индуцированная трансформация структуры углеродных наноматериалов	35
1.8 Модифицирование свойств углеродных наноматериалов с помощью облучения заряженными частицами.....	40
1.9 Основные выводы и постановка задачи.....	42
2. Аппаратура и методы облучения и исследования	44
2.1 Методика синтеза многостенных углеродных нанотрубок	44
2.2 Методика синтеза полимерных композитов с многостенными углеродными нанотрубками.....	48
2.3 Методика ионного облучения	49
2.4 Исследование многостенных углеродных нанотрубок методом.....	53
резерфордовского обратного рассеяния.....	53
2.5 Методика комбинационного рассеяния света для исследования нанотрубок	58
2.6 Методика моделирования облучения многостенных углеродных нанотрубок	63
2.7 Методика рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	65
2.8 Методика изучения смачиваемости поверхности.....	67

2.9	Методика исследования фильтрации воды.....	68
2.10	Методика измерения роста бактериальных культур	69
2.11	Получение изображений многостенных углеродных нанотрубок с помощью сканирующей микроскопии	70
2.12	Методика исследования зарядки композитов электронным пучком	71
3.	Ионно-индуцированная трансформация структуры нанотрубок.....	73
3.1	Исследование лабораторных многостенных углеродных нанотрубок методом комбинационного рассеяния света	73
3.2	Изменение средних диаметров лабораторных многостенных углеродных нанотрубок при облучении различными флюенсами	75
3.3	Влияние ионного облучения на тип гибридизации атомов углерода в лабораторных многостенных углеродных нанотрубках.....	78
3.4	Исследование трансформации структуры нанотрубок марки «Таунит»	79
3.5	Моделирование ионно-индуцированного дефектообразования.....	82
	в многостенных углеродных нанотрубках.....	82
3.6	Влияние ионного облучения на тип гибридизации атомов углерода в нанотрубках марки «Таунит»	83
3.7	Возрастание концентрации кислорода в нанотрубках марки «Таунит» после облучения.....	84
3.8	Основные выводы из главы 3.....	85
4.	Изменение характеристик углеродных наноматериалов при облучении.....	87
4.1	Изменение смачиваемости поверхности таблеток многостенных	87
	углеродных нанотрубок в результате ионного облучения.....	87
4.2	Повышение эффективности фильтрации тяжелых металлов таблетками облученных многостенных углеродных нанотрубок	91
4.3	Увеличение антибактериальной активности облученных	92
	многостенных углеродных нанотрубок	92

4.4 Характеристики зарядки электронным пучком полимерных композитов с включением углеродных нанотрубок.....	95
4.5 Основные выводы из главы 4.....	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	105
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	108
БЛАГОДАРНОСТИ.....	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

При разработке функциональных материалов для биомедицинских, электронных, оптических, сенсорных и многих других приложений в настоящее время все больше задействуют структуры, основанные на наноразмерных составляющих, в частности углеродных [1–3]. Дальнейшее расширение круга 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 [4–7]. Направленное модифицирование наноматериалов при облучении ионным пучком в диапазоне энергий от единиц электронвольт до мегаэлектронвольт позволяет изменять функциональные свойства: механические [8], электрические [9], оптические [10] и магнитные [11].

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 [12,13]. 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 [14]. В частности, отличия обусловлены проявлением размерных эффектов и присутствием границ раздела, которые могут выступать в роли стоков для дефектов [15], 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 [16,17], 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 темы исследования

Наноматериалы на основе углерода привлекают исследователей по всему миру 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 [18]. Ионное облучение приводит к разрушению связей и последующей их реконструкции, осуществляя таким образом переход определенной доли связей одного вида гибридизации в другой [19–21]. Соответственно, для анализа особенностей углеродных наноматериалов используют методы, чувствительные к химическим связям, такие как

спектроскопия комбинационного рассеяния света [22], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [18]. 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 [23], 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 [24,25], включая компьютерное моделирование протекающих процессов [26,27], так и с точки зрения применения модифицированных ионными пучками материалов в качестве чувствительных элементов для сенсоров газов [28,29], антибактериальных покрытий [30], мембран для топливных элементов [31], наполнителей полимерных композитных материалов [32]. 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 их применений, как фильтрация воды и создание поверхностей с управляемой смачиваемостью для устройств микрофлюидики. Отдельный интерес представляет взаимодействие УНТ-композитов с электронным пучком, с точки зрения получения покрытий для подавления нежелательной вторичной электронной эмиссии.

Объектом 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 и методы 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 [33].

Моделирование профилей ионно-индуцированных дефектов было проведено при помощи программного пакета SRIM 2013 [34] с применением кулоновского ион-атомного потенциала взаимодействия Циглера-Биршака-Литтмарка. Моделирование взаимодействия ускоренных ионов с нанотрубками методом молекулярной динамики (МД) было проведено при помощи программного пакета LAMMPS [35], для описания С-С взаимодействия в многостенной углеродной нанотрубке использовался многочастичный межатомный потенциал AIREBO [36].

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.

1. Обзор литературы

1.1 Углеродные наноструктуры как перспективный элемент современных устройств и материалов

Наноматериалы на основе углерода, в том числе углеродные нанотрубки, графен, фуллерены, привлекли значительное внимание научного сообщества благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, среди которых можно выделить сверхмалую массу, высокий модуль Юнга, высокую прочность, регулируемую ширину запрещенной зоны, высокую подвижность носителей заряда, отличную теплопроводность, анизотропию, высокое отношение поверхности к объему.

Эти свойства оказываются полезны для множества прикладных задач, к примеру, область изучаемых применений углеродных нанотрубок в промышленности включает электронику, литий-ионные батареи, солнечные элементы, суперконденсаторы, полимерные композиты, покрытия, биосенсоры, фильтры для воды, материалы для 3D печати. Кроме того, стоит отметить фармацевтические и биомедицинские применения нанотрубок для костной пластики, восстановления тканей, таргетной доставки лекарств и диагностики заболеваний [37]. Электроды, модифицированные гибридными углеродными наноматериалами, могут использоваться для создания высокоэффективных и надежных электрохимических датчиков, применяться в (био) химических системах. Такие датчики обладают высокой чувствительностью и селективностью для широкого спектра химических соединений [38]. Изучаются оптические УНТ-сенсоры для биологических исследований и диагностики [39], одностенные и многостенные УНТ применяются в мембранах биотопливных элементов, основанных на ферментах [40].

Уже получены полевые транзисторы на основе полупроводниковых УНТ, а нанотрубки с металлическим типом проводимости можно использовать для создания межэлементных соединений. Более того, благодаря оптическим свойствам нанотрубок стало возможным изготавливать как электронные, так и оптоэлектронные устройства из одного и того же материала [41]. Тем не менее, замена кремния на УНТ как основного материала электроники остается существенной проблемой во многом в связи со сложностью масштабирования синтеза УНТ с однородной структурой и полупроводниковыми свойствами.

Активный интерес к углеродным наноматериалам как в науке, так и в промышленности подтверждают следующие цифры мировой статистики. Растет число исследований, связанных с углеродными наноматериалами: так, по запросу «carbon nanotubes» база научных публикаций ScienceDirect выдает за 2013 год 7200 статей, за 2018 год 13800 статей, за 2022 год 22700 статей. Возрастают темпы использования нанотрубок в промышленности: мировой коммерческий рынок УНТ, составлявший около 50.9 млн долларов в 2006 году, увеличился до 4.47 млрд долларов к 2018 году и, как ожидается, достигнет около 15 млрд долларов к 2026 году [42]. При этом мировой объем производства УНТ в 2013 году составлял приблизительно 2000 тонн для многостенных углеродных нанотрубок и 6 тонн для одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) [37].

1.2 Многообразие структур углеродных материалов

Различное расположение атомов углерода и связей между ними приводит к возникновению структур с отличающимися химическими и физическими свойствами. 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 за механические свойства преимущественно отвечают σ -связи, а π -связи определяют электрические и оптические свойства [18]. На Рисунке 1 схематически представлены структуры различных аллотропных модификаций углерода. К настоящему времени уже синтезированы фуллерены, одно- и многостенные углеродные нанотрубки, графен и графин, высокоориентированный пиролитический графит, нанографит, углеродные «луковицы», лонсдейлит, карбин и другие наноматериалы на основе углерода [22,43].

В 1991 г. углеродные нанотрубки были описаны японским исследователем С. Ииджимой [44], они представляют собой цилиндрические структуры с гексагональным устройством поверхности, т.е. свернутые из графеновых плоскостей. Диаметры нанотрубок составляют от единиц до сотен нанометров, а длины могут достигать нескольких сантиметров. В бездефектных УНТ все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.

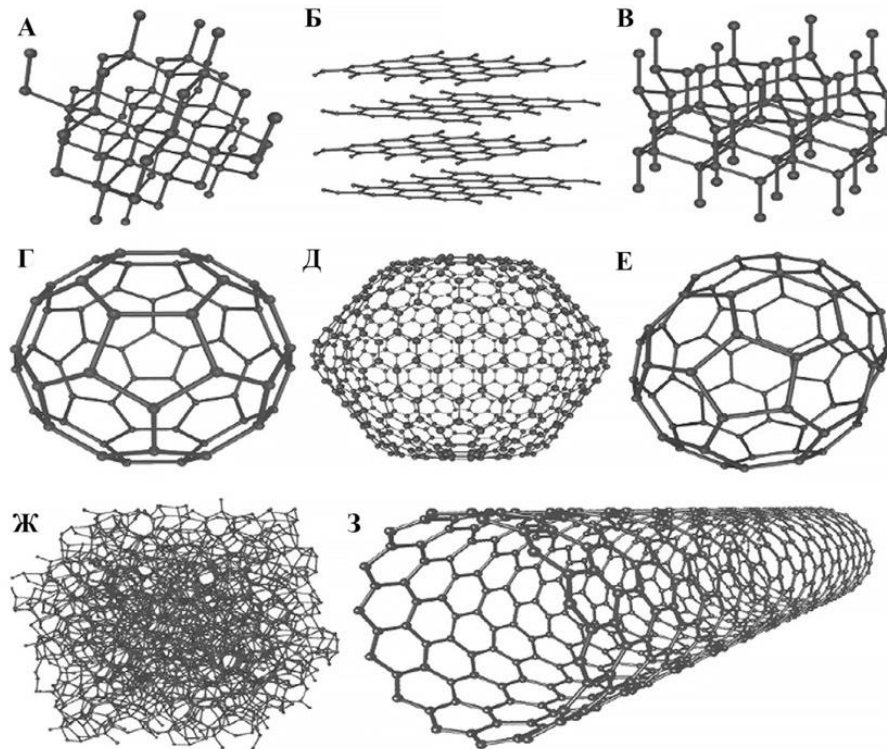


Рисунок 1 – Структуры различных аллотропных модификаций углерода:
 а) алмаз, б) графит, в) лонсдейлит, г) фуллерен C_{60} , д) фуллерен C_{540} , е) фуллерен C_{70} ,
 ж) аморфный углерод, з) углеродная нанотрубка [45]

В зависимости от используемых методов и условий синтеза возможно получать различные типы углеродных нанотрубок, в частности, выделяют одностенные и многостенные УНТ (Рисунок 2).

В отличие от одностенных углеродных нанотрубок многостенные УНТ диаметром более 15 нм демонстрируют большую стабильность физических, электронных и оптических свойств, несмотря на разнообразие структурных конфигураций, растущее с увеличением количества выращенных слоев [46]. Стабильность физических свойств МУНТ делает этот материал привлекательной и удобной основой для дальнейших процессов нанотехнологической модификации, например при помощи направленного образования дефектов, внедрения примесных атомов, присоединения функциональных групп к поверхности. Различные виды функционализации приводят к изменениям электронной структуры материала, что позволяет управлять его макроскопическими свойствами [47].

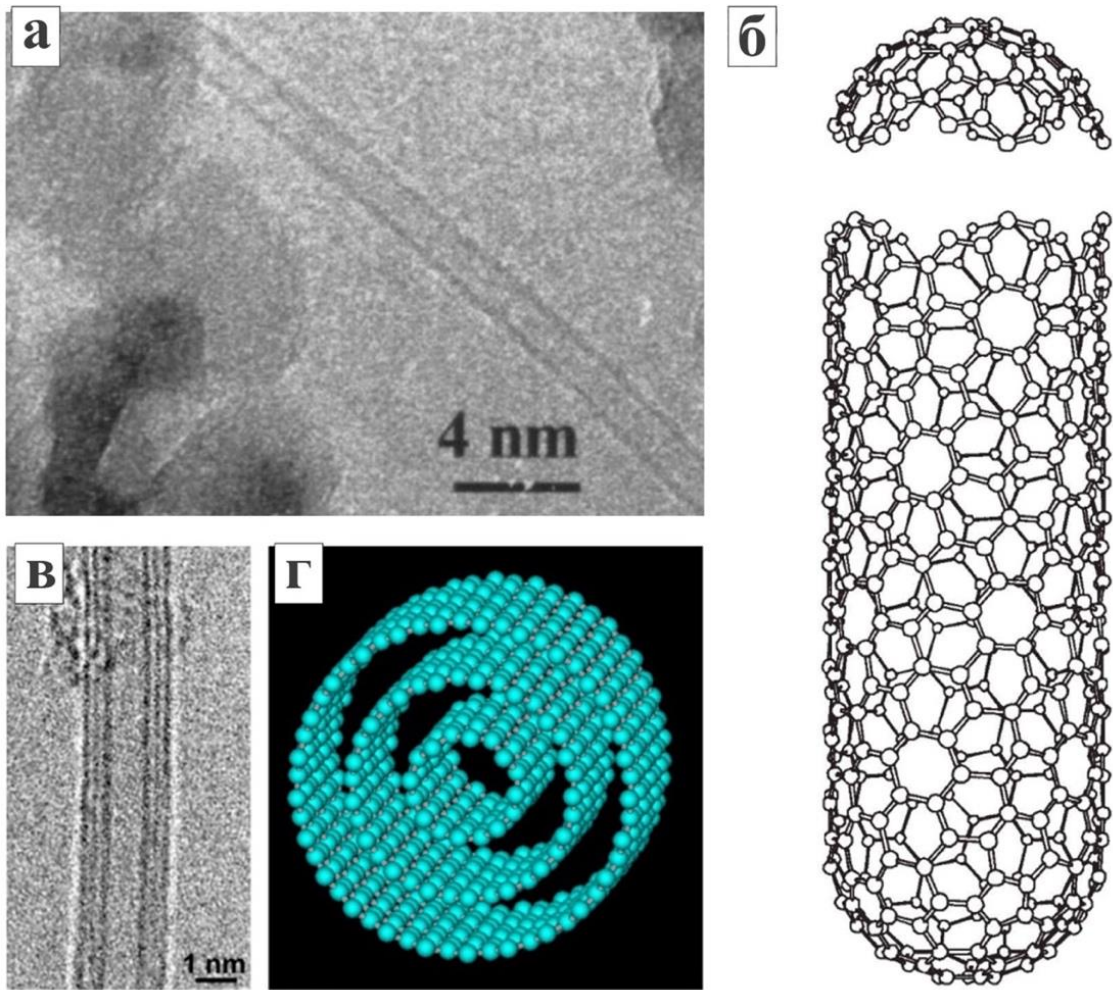


Рисунок 2 – Изображения УНТ, полученные при помощи просвечивающей электронной микроскопии и молекулярные модели, представляющие морфологию УНТ: (а) одностенная УНТ [48], (б) молекулярная модель одностенной УНТ [49], (в) УНТ с тройными стенками, (г) молекулярная модель УНТ с тройными стенками [50]

В то же время случайно распределенные дефекты в кристаллической структуре выращенных МУНТ влияют на их свойства как правило лишь количественно, а не качественно. На Рисунке 3 приведены различные виды дефектов, встречающихся в УНТ. Появление некоторых дефектов, таких как вакансии и адатомы приводит к возникновению в нанотрубке связей с sp^3 -гибридизацией, в то время как другие дефекты, например Стоуна-Уэйлса, связанные с образованием негексагональных колец, сохраняют исходную sp^2 -гибридизацию.

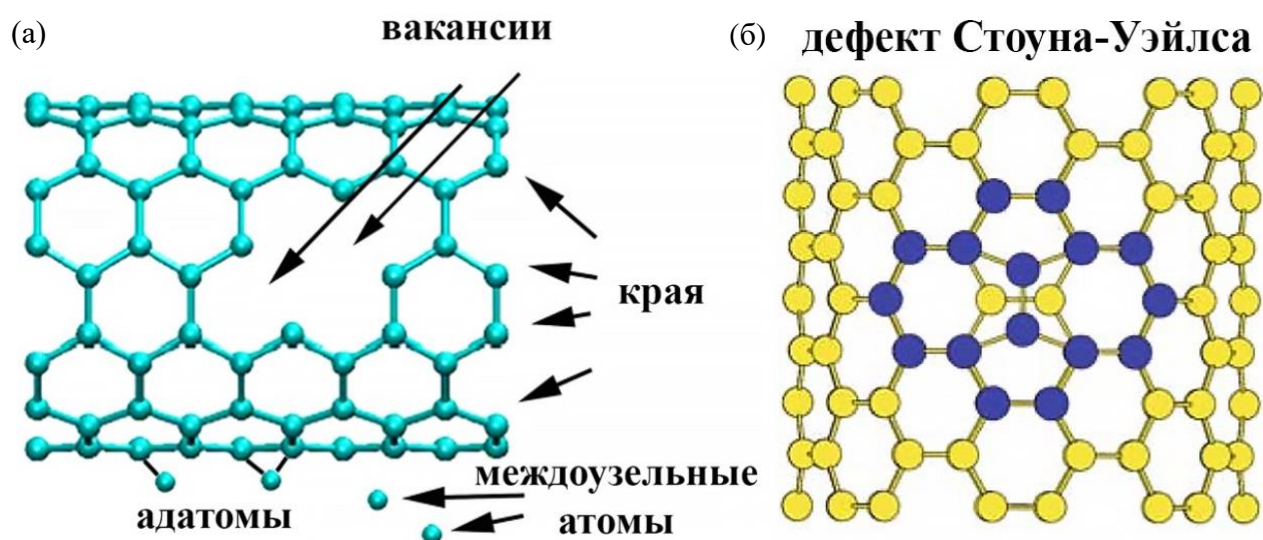


Рисунок 3 – Дефекты в МУНТ, не сохраняющие sp^2 -гибридизацию (а), sp^2 -дефекты типа Стоуна – Уэйлса (б) [51]

Углеродные нанотрубки могут быть расположены относительно друг друга как хаотически, так и упорядоченно, например на Рисунке 4 представлены СЭМ-изображения неориентированных УНТ (а) и вертикально ориентированных УНТ (ВОУНТ) (б). Следует отметить, что, за счет своей ориентации, ВОУНТ проявляют анизотропию физических свойств, в частности анизотропию тепло- и электропроводности [52].

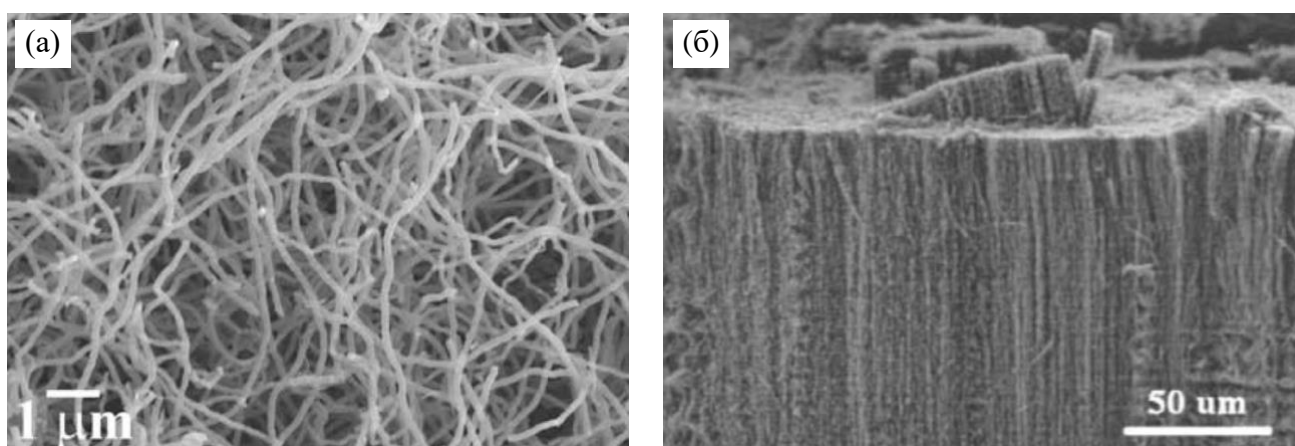


Рисунок 4 – Изображения (а) неориентированных [53], (б) вертикально ориентированных [54] углеродных нанотрубок, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии

Уникальные свойства углеродных нанотрубок делают их привлекательными наполнителями для полимерных матриц. Композиты полимер/УНТ можно разделить на функциональные и конструкционные в зависимости от различных применений, для которых они используются. Добавление УНТ играет различную роль в этих двух типах композитов. Для конструкционных композитов полимер/УНТ важны механические свойства УНТ, т.е. высокий модуль упругости, способность сопротивляться скручиванию, поперечной деформации и сжатию без разрушения, что позволяет получать материалы с высокой эластичностью, малым весом, способностью выдерживать высокие нагрузки на растяжение и сжатие. Для функциональных композитов полимер/УНТ важны другие свойства УНТ, такие как высокая тепло- и электропроводность [55] – такие полимерные композиты демонстрируют высокую термостойкость, теплопроводность, электропроводность, способность поглощать электромагнитное излучение [56]. Кроме того, низкая удельная масса таких композитов позволяет использовать их в качестве материалов для авиакосмической промышленности.

1.3 Области применения углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки являются перспективным материалом для создания чувствительных сенсоров за счет высокой удельной поверхности и уникальных электрофизических свойств, высокой чувствительности электрофизических характеристик к присутствию сорбированных на поверхности молекул, а также возможности их функционализации, например, металлическими наночастицами, полимерами, химически активными группами [57]. Разработки газовых сенсоров на основе углеродных нанотрубок ведутся в NASA (Ames Research Center; Glenn Research Center) [58,59], среди преимуществ таких сенсоров исследователи выделяют высокую чувствительность и селективность, малую массу, низкое энергопотребление. Стоит отметить, что использование УНТ позволяет получать гибкие газовые сенсоры, чувствительные к диоксиду азота и углекислому газу [60].

Благодаря механическим свойствам УНТ оказывается возможным их использование в качестве проводящих элементов гибкой носимой электроники. Например, был получен растяжимый композитный электрод полимер/УНТ на основе волокнистого полиуретанового мата, который обладает хорошей растяжимостью

(степень восстанавливаемого растяжения до 200%), отличной стабильностью (более 20000 циклов на изгиб и растяжение), долговечностью и эффективной воздухопроницаемостью [61]. Такие электроды могут использоваться для создания тонкопленочных миниатюрных нагревателей, датчиков деформации и носимых источников энергии (в качестве растяжимых электродов суперконденсаторов).

Значительный интерес представляет изучение смачиваемости УНТ, а также возможность ее изменения, что оказывается важным при разработке наноэлектромеханических систем [62], и для создания гидрофобных УНТ-поверхностей [63–65]. Способность изменять адгезию капель воды на поверхности УНТ с помощью воздействия нагрева и ультрафиолетового излучения исследовалась в [66], основной результат работы показан на Рисунке 5. При этом сила сцепления с поверхностью УНТ изменялась от низкой (~8.9 мкН) до очень высокой (~133.6 мкН).

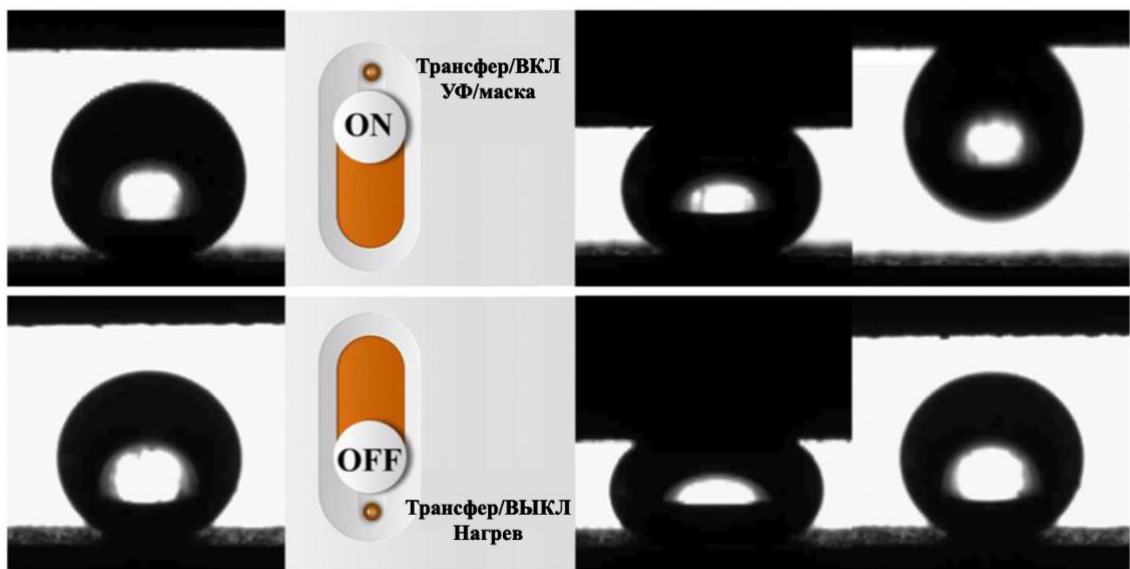


Рисунок 5 – УФ-облучение и тепловое воздействие «переключают» режим адгезии воды на поверхности супергидрофобных углеродных нанотрубок [66]

Управление смачиваемостью углеродных нанотрубок, в особенности с возможностью создания супергидрофобных поверхностей, необходимо для разработки устройств микрофлюидики вида «лаборатория на чипе» [13]. Эти устройства представляют собой миниатюрные контроллеры и датчики для небольших объемов жидкостей, протекающих в каналах размером в десятки и сотни микрон. Устройства вида

«лаборатория на чипе» позволяют выполнять сразу несколько операций, которые обычно проводятся в полноразмерных лабораториях. Поскольку основные взаимодействия микро- и нанобъемов жидкостей в потоке обеспечиваются ламинарным течением и диффузией, микрофлюидика позволяет с высокой точностью манипулировать очень маленькими объемами жидкостей (от 10^{-9} до 10^{-18} литров) и миниатюризировать сложные процедуры на небольшие чипы, называемые микрофлюидными платформами. Они используются для различных целей, таких как скрининг лекарственных средств, контроль роста клеточных культур, содействие взаимодействию различных типов клеток и биологических субстратов и т.д. Зачастую для создания микрофлюидных каналов необходима супергидрофобная поверхность с углом смачивания более 150° и высоким скольжением, чтобы обеспечить плавное течение жидкости при минимальном контакте со стенками канала. Таким образом, малые дозировки анализируемых жидкостей могут сохраняться при транспортировке. Еще одной областью микрофлюидики, требующей супергидрофобных подложек, являются «цифровые» устройства, в которых используются микрокапли вместо непрерывных микропотоков [67].

Также стоит отметить, что углеродные нанотрубки используются для создания датчиков расхода жидкостей: в работе [68] они были интегрированы в микрофлюидный канал из полидиметилсилоксана (ПДМС) и продемонстрировали надежность работы при определении скорости потока деионизированной воды в диапазоне от 0.8 до 2.1 м/с, обладая при этом сверхнизким потреблением энергии (~ 1 мкВт, что примерно в 1000 раз ниже, чем у обычного микроэлектромеханического датчика). Успешно реализованный пример применения УНТ в устройствах микрофлюидики продемонстрирован на Рисунке 6 – эксперимент, проведенный в [69] позволил получить важную информацию о механизме работы сенсоров на углеродных нанотрубках: из трехпоточкового соединения в канале (а) жидкость попадает на сенсорную область (б), отмеченную черным квадратом, состоящую из сети УНТ (в). В результате было показано, что адсорбирование молекул-мишеней из потока жидкости изменяет проводимость пленки УНТ. При этом эффект от адсорбции на металлических электродах оказался слабым.

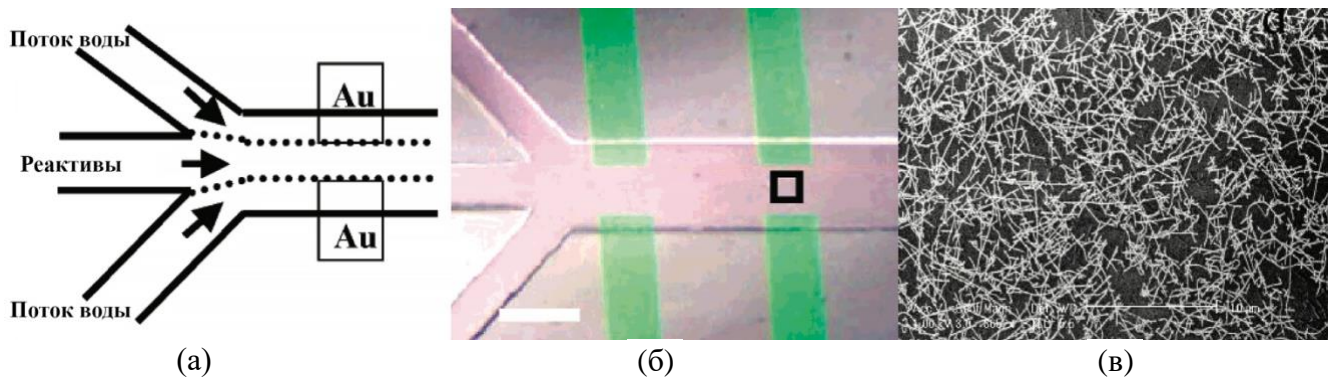


Рисунок 6 – Схематическое изображение трехпоточкового соединения в канале (а), оптическое изображение УНТ-сенсора в канале, расположение отмечено черным квадратом (б), СЭМ-изображение сети УНТ в черном квадрате (в) [69]

Из-за неуклонного роста числа резистентных штаммов бактерий важнейшее значение имеет разработка новых антибактериальных материалов. Углеродные наноматериалы являются перспективными кандидатами на эту роль, поскольку было доказано, что они обладают антибактериальными свойствами [70]. На Рисунке 7 показана схема взаимодействия УНТ с бактериями. В работе [71] диспергирование 0.5 масс. % МУНТ в структуре мембраны полиэфирсульфона привело к тому, что при осаждении *E.coli* на поверхность мембраны перестали образовываться колонии этих бактерий. Недавние исследования показали, что большинство наночастиц эффективны против грамположительных и грамотрицательных бактерий [72–74]. Однако конкретный механизм антибактериального действия наноматериалов остается невыясненным [75]. Следует также отметить работы, описывающие противовирусные свойства углеродных нанотрубок и оксида графена [76,77]. Изучаются применения многостенных углеродных нанотрубок как для диагностики, так и для лечения рака [78]. Кроме того, углеродные наноматериалы используются для изготовления различных средств индивидуальной защиты, таких как противовирусные маски, самоочищающиеся поверхности и другие.

Отдельно стоит выделить высокую сорбционную способность УНТ, что позволяет использовать их как для фильтрации воды от тяжелых металлов, в частности от цинксодержащих примесей [79]. Также известно, что УНТ-фильтры эффективны для задачи опреснения морской воды [80].

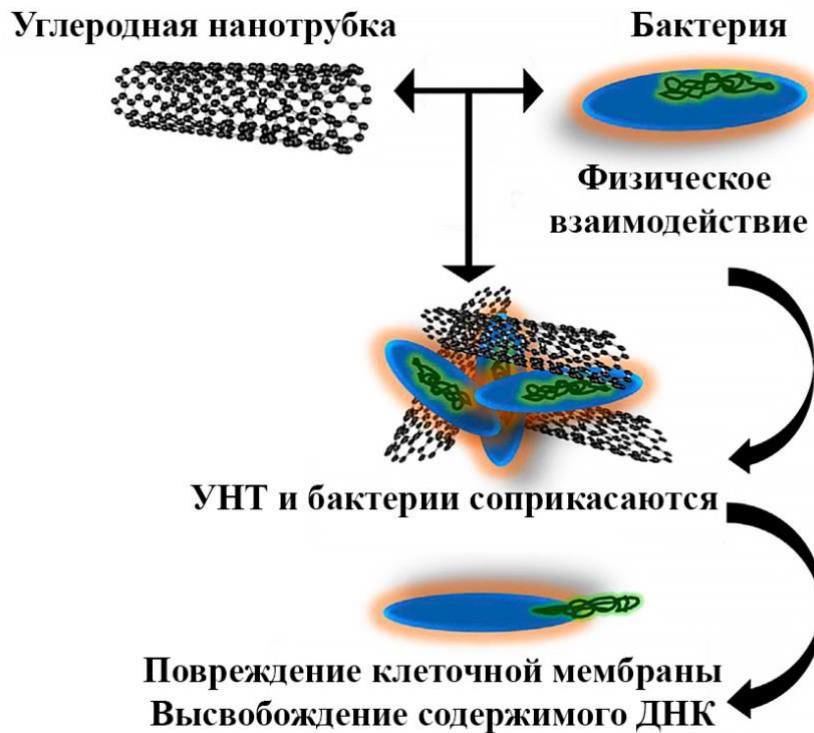


Рисунок 7 – Схема взаимодействия УНТ с бактериями [78]

1.4 Области применения композитов с углеродными наноматериалами

Нанокompозиты представляют собой новый тип дисперсного материала на основе мелких наноразмерных частиц вещества, введенных в объем матрицы. В таких материалах матрица определяет механические свойства, а функциональные свойства – оптические, полупроводниковые, абсорбционные – определяются нанокompонентами. Интерес к углеродным нанотрубкам в качестве наполнителя связан во многом с их высокой тепло- и электропроводностью, механическими свойствами, а также химической и термической стабильностью [81]. В качестве применений таких композитов выделяют полупроводниковые материалы [82,83], материалы для аэрокосмической отрасли [84,85], различные датчики [86], сенсорные материалы для самодиагностики [87], антибактериальные покрытия [88].

Добавление УНТ в полимерные материалы позволяет получать выдающиеся механические свойства: теоретически значение модуля Юнга для УНТ составляет около 1 ТПа [89], что примерно в пять раз выше, чем у стали. На практике армирование полиимидов с помощью УНТ приводит к увеличению прочности на растяжение с 227 МПа до 680 МПа, а за счет высокой тепло- и электропроводности УНТ в этом же

композите теплопроводность возрастает с 0.027 Вт/мК до 18.4 Вт/мК, при этом электропроводность возрастает на порядки: от 10^{-16} См/см до 183 См/см [90]. Уникальные свойства УНТ делают их подходящим кандидатом для интеграции в полимеры для 3D-печати. Исследование [91] демонстрирует возможность печати 3D-объектов на основе фотоотверждаемых электропроводящих УНТ-композитов с содержанием нанотрубок до 0.3 мас.%, похожие результаты получены в работе [92] – внедрение 1% МУНТ в полимерную матрицу позволяет получать электропроводящие композиты с оптимальными механическими свойствами. При этом печать возможна при помощи немодифицированного коммерческого принтера.

Легкие композитные материалы с УНТ являются одним из наиболее перспективных материалов, защищающих от электромагнитных излучений, это позволяет использовать их в качестве покрытий, пленок или панелей для ослабления электромагнитных излучений, в том числе для технологий стелс [93]. Известно, что внедренные дефекты и остаточные полярные функциональные группы на графеновых листах действуют как наноконденсаторы, таким образом, могут накапливать энергию электромагнитных волн [94]. Однако механизм экранирования электромагнитных помех очень сложен, и его еще предстоит полностью понять.

Практический интерес представляет изготовление УНТ-композитных покрытий для получения супергидрофобности. В связи с этим в работе [95] получили супергидрофобное покрытие с углом смачивания около 160° из случайно нанесенных МУНТ на подложке из силикона. Кроме того, поверхность композитного материала показала хорошие механические свойства и высокую коррозионную стойкость как в кислых, так и в щелочных средах, а ее антиобледенительная способность оставалась стабильной во время воздействия УФ-излучения и погружения в кислые среды, водный раствор, содержащий 5 мас.% NaCl, и кипяток.

Отдельной важной задачей является разработка композитных материалов с низким коэффициентом вторичной электронной эмиссии. При попадании электронных пучков на поверхность материалов явление ВЭЭ зачастую является нежелательным для ряда приложений. Например, в высокоэнергетических коллайдерах, накопительных и демпфирующих кольцах ВЭЭ приводит к образованию электронных облаков, ограничивающих их работу. Различные антидинаatronные покрытия могут также применяться в электронных спектрометрах, коллекторах вторичных электронов после

микроканальных пластинок [96] и прочих регистрирующих ионный или электронный токи устройствах. Покрытия с низкой ВЭЭ востребованы в аппаратуре дистанционного зондирования Земли в космических полетах, где происходит возникновение резонансного радиочастотного разряда в вакууме, поддерживаемого вторичной электронной эмиссией со стенок ВЧ-приборов. Вторичные электроны, испускаемые поверхностями, приводят к возникновению электронной лавины. Для предотвращения этого эффекта необходимы покрытия с коэффициентом ВЭЭ ниже 1 во всем диапазоне энергий первичных электронов [97]. Исследование УНТ-композитов в качестве материалов с низкой ВЭЭ является одной из задач настоящей диссертации.

1.5 Модифицирование (функционализация) углеродных наноматериалов

Физико-химические методы, используемые для синтеза углеродных наноструктур, позволяют варьировать их характеристики. Подходы, связанные с получением различных свойств МУНТ исключительно за счет регулирования параметров синтеза, имеют ряд недостатков. Например, небольшие изменения таких параметров, как температура в зоне реактора или содержание катализатора, приводит к значительному изменению структуры МУНТ, а, следовательно, и необходимых свойств. Остается открытым ряд вопросов, касающихся механизмов роста нанотрубок и влияния условий синтеза на конкретные характеристики получаемых МУНТ, таких как их степень дефектности, тепло- и электропроводность, характерные размеры (длина, диаметр, число стенок), ориентированность. На практике это приводит к тому, что синтезировать одинаковые МУНТ при помощи различного оборудования, участвующего в технологических процессах, оказывается довольно проблематично.

При использовании соответствующей функционализации углеродные наноматериалы могут быть модифицированы для решения множества конкретных задач. На Рисунке 8 схематически показаны основные способы функционализации УНТ. Химические методы функционализации преимущественно связаны с присоединением различных групп (Рисунок 8 а,б) или покрытием нанотрубок полимерными молекулами (Рисунок 8 г) к внешним стенкам нанотрубок, также были обнаружены способы внедрения фуллеренов внутрь канала нанотрубок (Рисунок 8 в) [98]. Кроме того, возможна функционализация дефектных внешних стенок УНТ (рисунок 8 д).

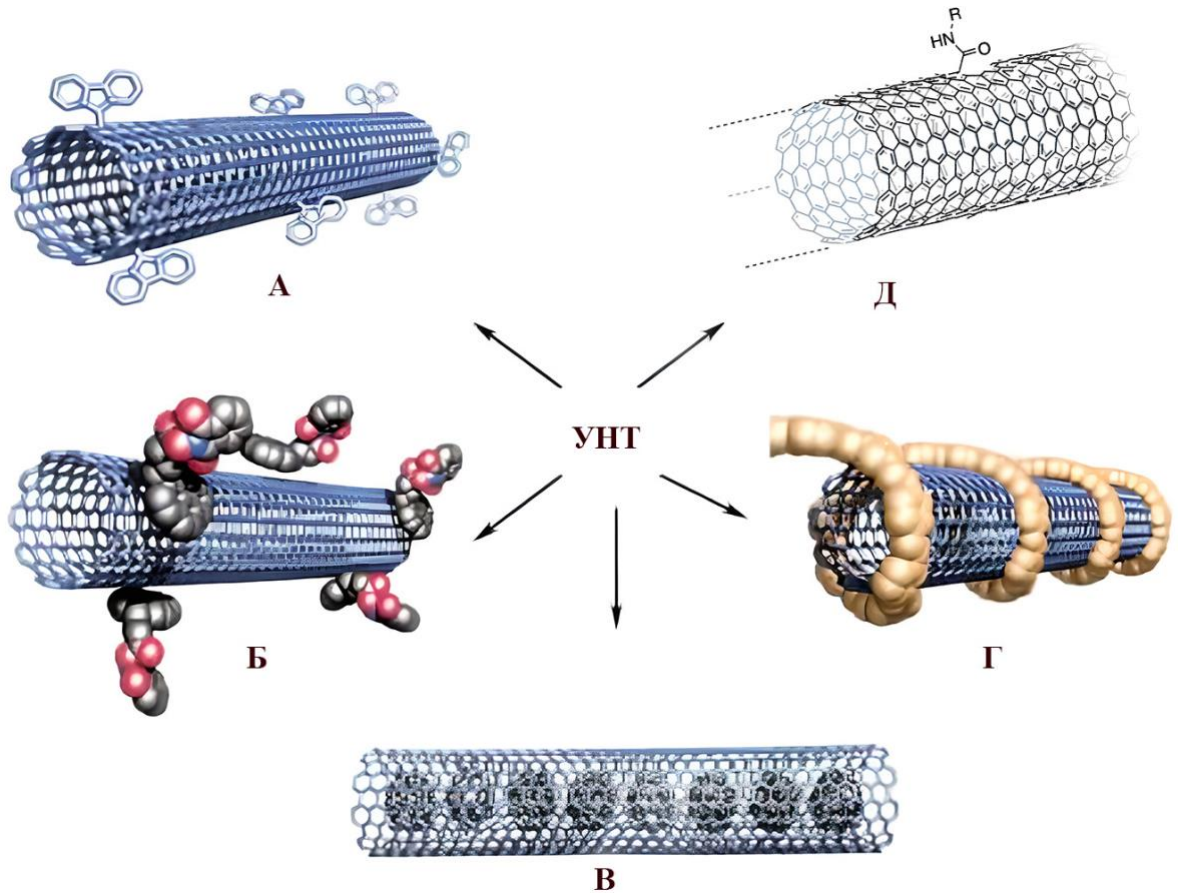


Рисунок 8 – Различные способы функционализация УНТ: а) ковалентная функционализация внешних стенок, б) нековалентная экзоэдрическая функционализация поверхностно-активными веществами, в) эндоэдрическая функционализация фуллеренами, г) нековалентная экзоэдрическая функционализация полимерами, д) функционализация дефектных внешних стенок УНТ [98]

Благодаря простоте функционализации и биосовместимости УНТ активно исследуются для адресной доставки противовирусных препаратов, в том числе для специфического обнаружения и целенаправленного ингибирования/инактивации коронавируса SARS-CoV-2, основанного на фототермических эффектах или образовании активных форм кислорода [99]. Стоит отметить, что такие углеродные наноматериалы можно легко интегрировать для молекулярной диагностики, что обеспечивает удобство исследований *in vivo* для пациента [100].

Функционализация углеродных наполнителей в композитах позволяет существенно улучшить их механические характеристики. Так, в работе [101] сравнили

свойства нанокомпозитов, армированных графеном и УНТ в количестве 2.0 мас. %, как обычных, так и функционализированных меламинам. Прочность на излом была улучшена на 95% и 124%, предел прочности при растяжении увеличился на 22% и 23%, модуль Юнга на 64% и 71% соответственно, по сравнению с исходными эпоксидными нанокомпозитами.

Для функционализации углеродных наноматериалов активно разрабатываются подходы, связанные с инженерией дефектов, то есть направленным формированием и управлением дефектами структуры, в частности их типом и распределением в пространстве. Например, было обнаружено, что инженерия дефектов в графене позволяет управлять его теплопроводностью [102].

Исследование воздействия тепловых нейтронов, быстрых нейтронов и гамма-излучения на образцы УНТ в виде порошка показало, что гамма-излучение в небольших дозах улучшает качество структуры УНТ, а более высокие дозы гамма-излучения и нейтронов вызывали снижение степени структурного совершенства МУНТ [103]. Результаты исследования [104] демонстрируют, что при малых дозах γ -облучения облучения (до 10 кГр) механические свойства и термическая стабильность композитов с МУНТ существенно повышаются. Увеличение плотности сшивок до 60% также продемонстрировано в работе [105], где было изучено влияние γ -облучения (100 кГр) на структуру композита из полиэтилена высокой плотности и МУНТ, такое увеличение плотности сшивок особенно важно для применения композитов в промышленности.

Использование ионного облучения является одним из ключевых способов для инженерии дефектов. В отличие от механических и химических воздействий [106,107] ионное облучение с использованием масс-сепарации позволяет избежать попадания примесных атомов. Кроме того, ускоренные ионы способны проникать вглубь материала и встраиваться в кристаллическую структуру, в то время как химические методы легирования не обеспечивают такой возможности. Облучение ускоренными ионами позволяет эффективно функционализировать МУНТ [108] благодаря возможности контролировать области воздействия, энергии и флюенса пучка ускоренных ионов; высокой степени повторяемости условий эксперимента; сведения к минимуму загрязнения образцов в высоком вакууме. Наряду с этим, ускоренные ионы могут взаимодействовать сразу со всеми слоями многостенных нанотрубок за счет распространения каскадов атомных столкновений.

1.6 Основные сведения о взаимодействии ускоренных ионов с веществом

Модификация материалов путем имплантации ионов в твердые тела применяется во многих областях современной индустрии. В течение последних пятидесяти лет ионная имплантация стала ключевой технологией, особенно явно задействованной при производстве полупроводниковых материалов. Первый патент был выдан Шокли в 1957 году [109], а в 1960-х годах были проведены теоретические исследования Линдхарда, которые способствовали развитию методики [110].

Взаимодействие ускоренных ионов с веществом приводит к передаче энергии налетающей частицы мишени и последующему распределению атомов мишени. Формирование радиационно-индуцированных дефектов включает несколько разных этапов. На первом этапе при взаимодействии частицы с атомом мишени происходит передача кинетической энергии атому и образование первичного выбитого атома (ПВА) (характерное время этого процесса 10^{-18} с). Затем происходит смещение атома из своего положения в решетке и распространение каскада атомных столкновений (характерное время развития каскада 10^{-13} с). В результате создается набор точечных дефектов (вакансий, междоузельных атомов) и их скоплений, образуются стабильные пары Френкеля (характерное время 10^{-11} с). Последующее взаимодействие дефектов и термическая миграция завершают формирование радиационных дефектов (характерное время от 10^{-8} с) [111].

Проникающие вглубь твердого тела ускоренные ионы теряют свою энергию. Основными механизмами потерь энергии для легких ионов в энергетическом диапазоне десятки кэВ – единицы МэВ являются неупругие соударения с электронами и упругие соударения с ядрами атомов, при этом потерями энергии на излучение можно пренебречь. При увеличении энергии налетающих ионов электронные потери энергии $S_e(E)$ начинают преобладать над ядерными $S_n(E)$.

Известно, что потери энергии в веществе можно оценить по линейной комбинации потерь энергии на отдельных химических элементах, входящих в его состав, в соответствии с правилом Брэгга [112]. Это правило достаточно хорошо подтверждается на практике: измеренное торможение ионов в соединениях обычно менее чем на 20% отличается от предсказанного правилом.

Величина потери энергии ионов в веществе определяет глубину ионной имплантации. При этом на графике зависимости потери энергии частицы от глубины проникновения имеется выраженный пик незадолго до остановки частицы, этот пик принято называть пиком Брэгга [113].

В предположении независимости электронных и ядерных потерь энергии друг от друга общий пробег R , необходимый для остановки частицы с начальной энергией E_i можно определить как:

$$R = \frac{1}{N} \int_0^{E_i} \frac{dE}{[S_n(E) + S_e(E)]}, \quad (1.1)$$

Практический интерес представляет определение проекции полного пробега R_p (Рисунок 9). Также необходимо знать стандартное отклонение ΔR_p , поскольку каждая частица движется по индивидуальной траектории и испытывает различную последовательность столкновений.

Методы для вычисления R_p и ΔR_p были развиты Линдхардом, Шарфформом и Шюоттом (теория ЛШШ) [114].

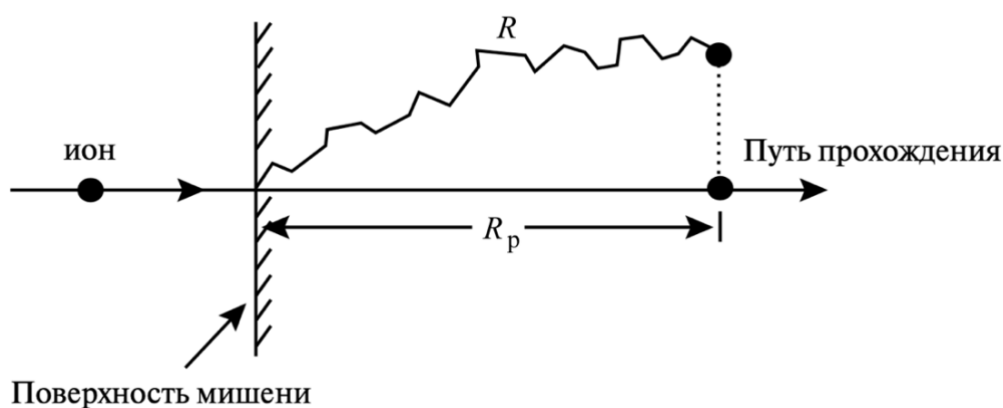


Рисунок 9 – Полная длина пути R и проективный пробег R_p в мишени [111]

При более низких энергиях, когда S_e и S_n сопоставимы, ион движется зигзагообразным образом со множеством отклонений и уменьшающимся расстоянием между столкновениями, поскольку его энергия снижается, а сечение взаимодействия с

атомами вещества увеличивается. Профили распределения внедренных ионов хорошо описываются распределением Гаусса (Рисунок 10).

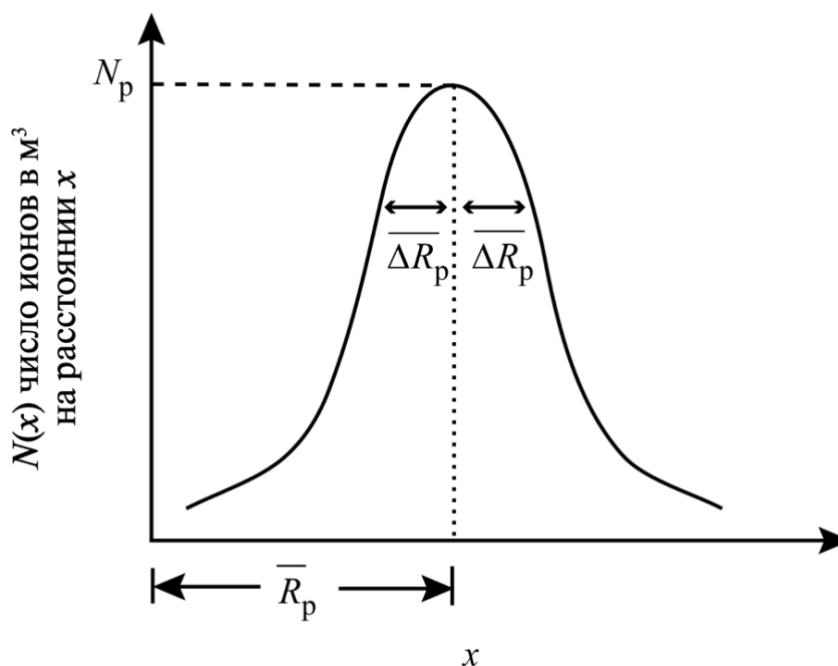


Рисунок 10 – Профиль распределения ионов при заданных среднем проективном пробеге и стандартном отклонении от него [111]

Зависимость концентрации внедренных ионов от глубины можно представить как:

$$N(x) = \frac{N_s}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left\{ \frac{x - R_p}{\Delta R_p} \right\}^2\right), \quad (1.2)$$

где N_s – флюенс облучения, т.е. число имплантированных ионов [ион/см²]. Соответственно концентрация имплантированных ионов в образце максимальна при $x \approx R_p$, уменьшается на порядок при $x \approx R_p \pm 2\Delta/R_p$, на два порядка при $x \approx R_p \pm 3\Delta/R_p$ и т.д.

Однако реальные распределения концентрации внедренных ионов часто оказываются ассиметричными, в связи с особенностями передачи импульса ионов различных масс в твердом теле: для легких ионов существует значительная вероятность обратного рассеяния, что увеличивает их концентрацию ближе к поверхности, для тяжелых ионов обратное рассеяние незначительно, что приводит к увеличению концентрации в глубине. Таким образом для описания профилей необходимо применять

более высокие, чем R_p и ΔR_p , моменты. В результате более реалистичное описание профилей распределения внедренных ионов по глубине дает функция распределения Пирсона-IV. Это распределение определяется не только рассмотренными выше параметрами R_p и ΔR_p , но и параметрами асимметрии γ и затухания β .

Для получения количественной оценки радиационно-индуцированного дефектообразования в различных материалах применяется параметр DPA (displacement per atom). Этот параметр соответствует среднему числу смещений каждого атома твердого тела при облучении: к примеру, DPA = 1 означает, что в среднем каждый атом в облучаемом объеме смещен один раз из своего равновесного положения. DPA зависит от характеристик материала (химический состав, плотность, энергии связи атомов, кристаллическая структура), параметров пучка (тип частиц, энергия, флюенс), геометрии облучения (угол падения пучка к поверхности образца, ориентация кристаллографических направлений и плоскостей).

Кинчин и Пиз [115] разработали теоретические основы для расчета числа смещений на атом, рассматривая передачу кинетической энергии от иона к атомам вещества с учетом пороговой энергии смещения, характерной для материала. В настоящее время для расчета параметра DPA используется общепринятая модель Норгетта – Робинсона – Торренса (НРТ) [116]. Она основана на модели Кинчина-Пиза, за исключением того, что для учета электронных потерь кинетическая энергия падающего иона была заменена на кинетическую энергию иона в момент столкновения, а коэффициент 0.8 был введен для учета более реалистичных межатомных потенциалов [116].

Число смещенных атомов в модели НРТ:

$$N_d(T_d) = \begin{cases} 0, & T_d < E_d \\ 1, & E_d < T_d < \frac{2E_d}{0.8} \\ \frac{0.8T_d}{2E_d}, & \frac{2E_d}{0.8} < T_d < \infty \end{cases}, \quad (1.3)$$

где T_d – кинетическая энергия иона в момент столкновения (с учетом электронных потерь энергии), E_d – пороговая энергия смещения, ее типичные значения от 20 до 100 эВ в зависимости от материала. Для атомов углерода в графите значение E_d составляет 25 эВ

при комнатной температуре (по данным работы [117]). В соответствии с этой моделью реализован расчет профилей распределения дефектов в программном пакете SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) [118].

Воздействие ускоренных частиц приводит к значительным микроструктурным повреждениям в материалах, особенности таких взаимодействий сильно различаются для разных материалов, при этом основной вклад вносят образование, распределение и взаимодействие точечных дефектов, а также их кластеров, таких как пары Френкеля, кластеры вакансий, радиационно-индуцированные дислокационные сегменты и сетки, пузырьки и пустоты инертных газов. Необходимо учитывать, что облучение ионами приводит к возникновению неравномерного профиля распределения дефектов по глубине материала, таким образом дефектообразование зависит от глубины проникновения излучения [15].

Помимо образования дефектов, среди основных первичных радиационных эффектов стоит выделить распыление атомов с поверхности, обратное рассеяние ионов, генерацию фононов, приводящую к нагреву мишени, эмиссию оже- и вторичных электронов, испускание фотонов как видимого света, так и рентгеновского диапазона [119].

Для наноматериалов характерно высокое отношение поверхности к объему, что приводит к тому, что поверхностные или межфазные радиационные эффекты играют существенно большую роль. Например, распыление и перемешивание в нанопленках, нанотрубках и наночастицах может происходить сразу в нескольких направлениях из-за наличия дополнительных границ раздела. Кроме того, в отличие от объемных материалов, где рассеивание энергии частицы происходит в фактически неограниченном объеме, в случае наноструктурированных мишеней диссипация энергии ограничена объемом наноразмерной структурной составляющей.

Рисунок 11 иллюстрирует, как может развиваться каскад атомных столкновений в наноструктуре (поверхность которой ограничена темно-красной окружностью) [120]. В фазе линейного каскада столкновений (а) ПВА и несколько других атомов движутся к поверхности (большие прямые стрелки). Возникает тепловой пик (б), который может ограничиваться поверхностью, что приводит к усилению распыления (малые прямые стрелки). Из-за распыления и образования адатомов возрастает количество образованных

вакансий (в), а количество образованных междоузельных атомов уменьшается по сравнению со случаем объемного материала.

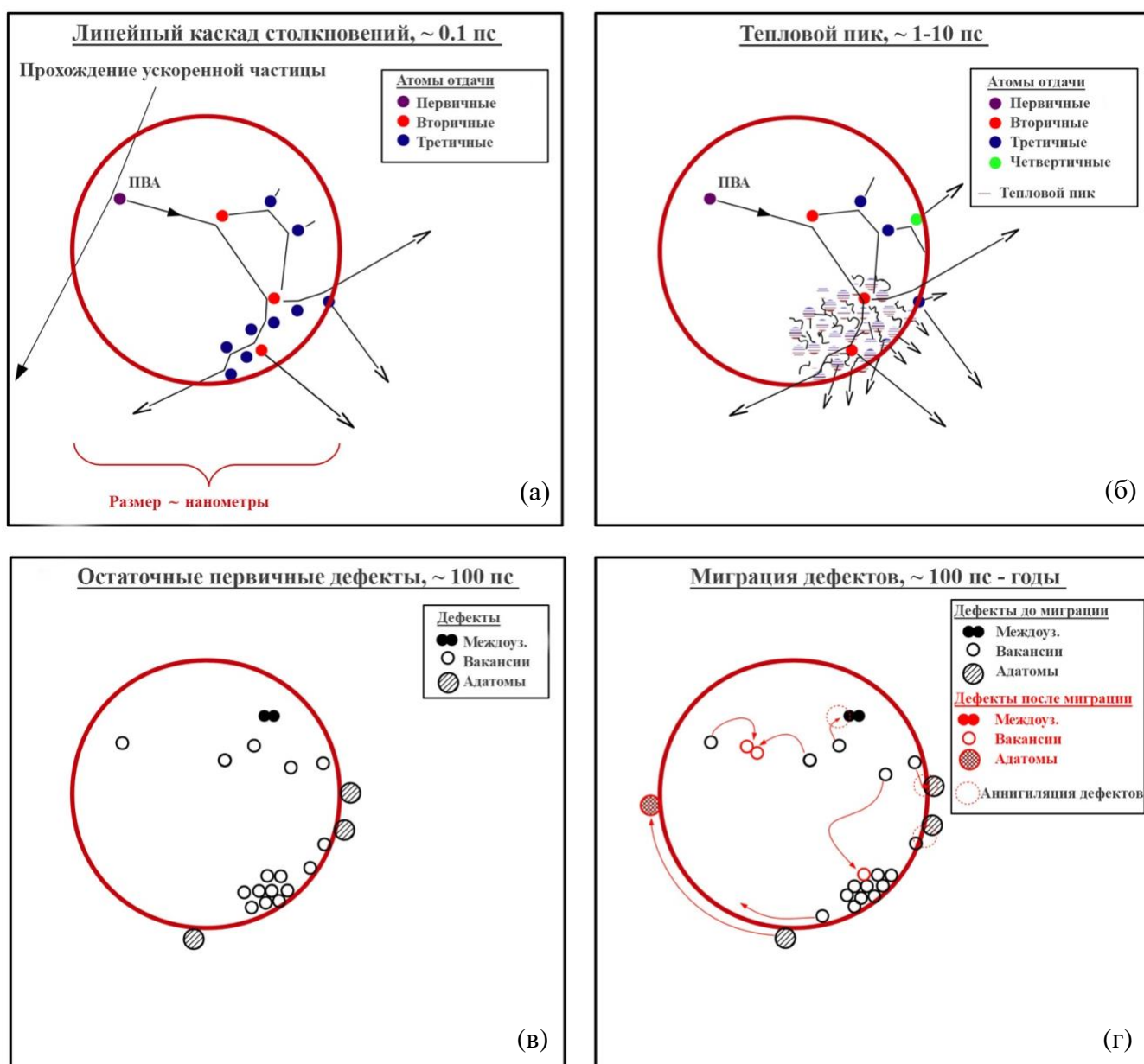


Рисунок 11 – Схематическое изображение развития радиационно-индуцированных повреждений в наноматериале. Темно-красной окружностью показана граница наноразмерной области [120]

После прохождения первичной атермической фазы миграция дефектов может происходить вплоть до макроскопических временных масштабов (г). Пути миграции атомов показаны на рисунке красными стрелками, а красными пустыми кружками обозначены вакансии после заданного времени миграции дефекта. Все дефекты в

принципе подвижны, но если пороговые энергии велики, то система фактически перестает развиваться при фиксированной температуре. Стоит отметить, что увеличение эффективности распыления приводит к уменьшению возможностей для рекомбинации дефектов. На данной иллюстрации конечным результатом является один неподвижный приповерхностный кластер с 10 вакансиями, одна неподвижная бивакансия, одна подвижная поверхностная вакансия (белый кружок со стрелкой) и один подвижный адатом.

Для наноструктур, внедренных в объемную матрицу, к примеру для УНТ-композитов, можно ожидать похожее поведение, за исключением того, что поверхность заменяется границей раздела с матрицей, а распыление соответствует выбиванию атомов в матрицу, кроме того, может происходить перемешивание материала матрицы и наполнителя.

1.7 Радиационно-индуцированная трансформация структуры углеродных наноматериалов

Более детально рассмотрим влияние облучения ускоренными ионами на структуру углеродных наноматериалов. В настоящее время взаимодействие ионов с углеродными наноструктурами активно исследуется как с точки зрения фундаментальных аспектов [24,25], включая компьютерное моделирование протекающих процессов [26,27], так и с точки зрения практического применения функционализированных ионными пучками наноматериалов.

За прошедшие десятилетия основные закономерности взаимодействия ионных пучков с массивными формами углерода были довольно хорошо изучены. Ряд работ, проведенных в конце 1990-х – начале 2000-х детально описывает влияние энергии и массы ионов на трансформацию структуры и дефектообразование в алмазе [121,122] и графите [123,124]. Однако значительный интерес представляет изучение взаимодействия ионов с углеродными наноматериалами, поскольку дефектообразование в них имеет отличия от хорошо изученных для объемных материалов закономерностей.

Ионное облучение влияет на структуру УНТ следующим образом: создаются точечные и протяженные дефекты, а также происходит ионная имплантация – ускоренные ионы могут встраиваться в решетку стенок УНТ и межстеночное

пространство или в канал нанотрубки. Так, при облучении УНТ было показано [125], что сфокусированным ионным пучком можно разрезать трубки, точечно сшивать их между собой и изменять структуру УНТ. Модификация структуры МУНТ при ионном воздействии выражается в последовательном воздействии на стенки нанотрубки путем образования дефектов в sp^2 углеродной кристаллической решетке. При этом преобладающим механизмом создания дефектов является выбивание атомов из узлов кристаллической структуры за счет упругих соударений [126].

Детальное исследование роли электронных возбуждений в столкновениях ионов водорода с углеродными наноструктурами [127] показало, что, несмотря на различия в электронном торможении для отдельных траекторий, средние значения потерь энергии оказались довольно близки к «стандартным» табличным в углероде, которые используются в SRIM.

На Рисунке 12 проиллюстрирован процесс радиационного-индуцированного дефектообразования в ОУНТ при падении ускоренного иона аргона с энергией 500 эВ, по данным расчета, проведенного в [128]. Начальное направление движения падающего иона Ar^+ (обведен кружком) обозначается стрелкой. Светлые сферы обозначают атомы Pt, а более темные – атомы C. Поскольку макроскопические временные масштабы недостижимы для современного молекулярно-динамического моделирования, то эволюция дефектов в данной работе моделировалась в течение 100 пс, но при повышенной температуре ~ 1500 К, что позволяет спрогнозировать поведение дефектов в макроскопических масштабах времени.

Исходная конфигурация атомов в системе нанотрубка-Pt-подложка показана на Рисунке 12 (а). Прохождение ускоренного иона Ar^+ приводит к формированию вакансий в верхней части стенки нанотрубки, а также первичных атомов отдачи углерода (б). Затем другие атомы углерода выбиваются из нанотрубки, ион аргона сталкивается с подложкой, в результате чего начинает развиваться каскад атомных столкновений (в). Обратнорассеянный ион аргона вызывает дополнительные повреждения в УНТ (г), и в нанотрубке возникает волна давления (д). После остывания системы до нулевой температуры устанавливается окончательная конфигурация атомов (е).

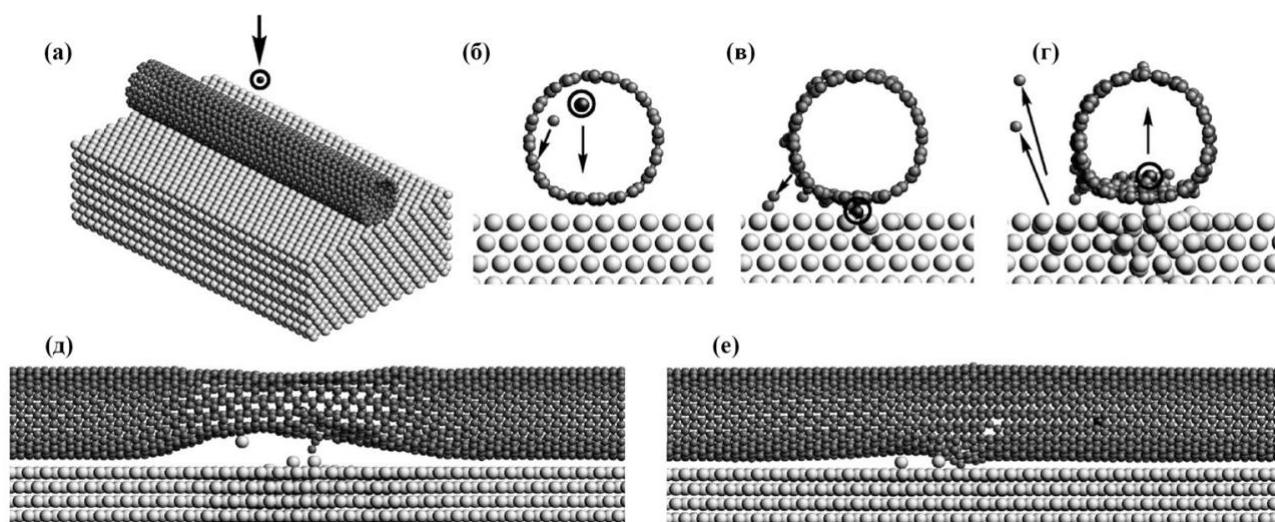


Рисунок 12 – Иллюстрация образования ионно-индуцированных дефектов в одностенных углеродных нанотрубках на платиновых подложках [128]

Анализ конечных положений атомов позволяет сделать вывод, что в результате облучения в УНТ преимущественно образуются одиночные вакансии, а также адатомы – как на внешней, так и на внутренней стороне стенки нанотрубки. Кроме того, по результатам моделирования наблюдались и более сложные дефекты, такие как дефекты Стоуна-Уэйлса, локальные аморфные участки и даже цепочки из смещенных атомов углерода, образованные внутри канала нанотрубки.

Эксперименты по облучению электронами как ОУНТ, так и МУНТ показывают, что радиационно-индуцированные повреждения нанотрубок довольно легко отжигаются при температурах выше 300-400 °С [119]. Выделяют два основных механизма отжига дефектов [129]. Первый механизм заключается в «залечивании» вакансий за счет насыщения оборванных связей и образования негексагональных колец и дефектов Стоуна–Уэйлса. Иллюстрация этого механизма приведена на Рисунке 13, где показаны стенки одной и той же ОУНТ сразу после воздействия иона (а) и после отжига (б). Видно, что при отжиге двойная вакансия в середине углеродной сетки трансформировалась в агломерацию негексагональных колец. Отжиг также приводит к превращению одиночной вакансии (О) и близлежащего углеродного адатома (А) в дефект Стоуна–Уэйлса.

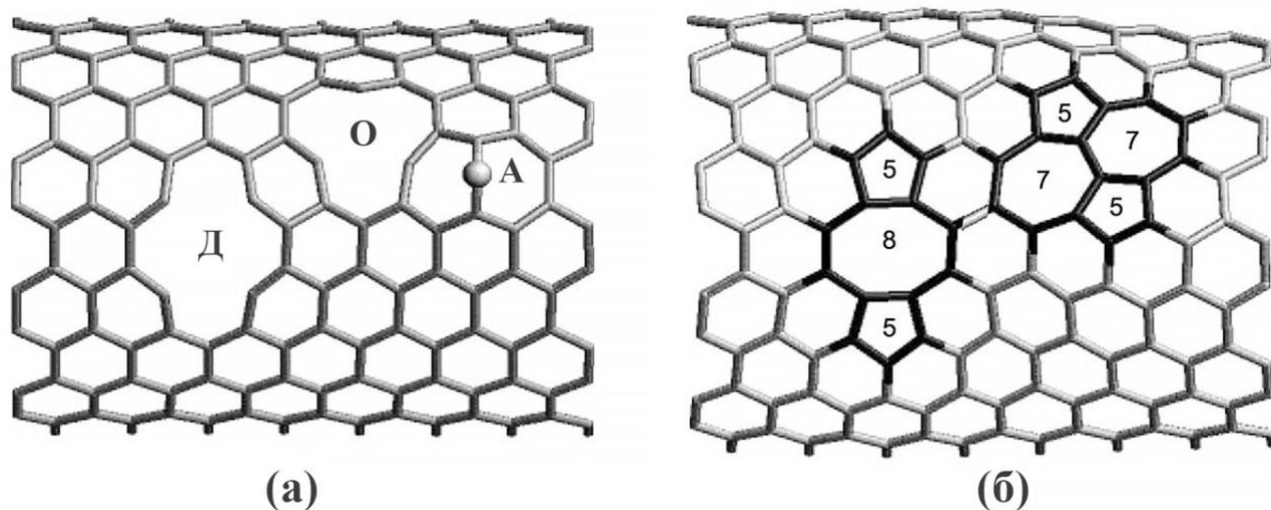


Рисунок 13 – УНТ сразу после ионного воздействия (а) и после отжига (б). При отжиге двойная вакансия (Д) в середине углеродной сетки превратилась в скопление негексагональных колец. Одиночная вакансия (О) и соседний углеродный атом (А) превратились в дефект Стоуна–Уэйлса 5–7 [129]

Второй механизм отжига заключается в миграции междоузлий с последующей рекомбинацией пар Френкеля. Междоузельные атомы могут мигрировать по поверхности ОУНТ (энергия миграции $E_m \sim 0,5\text{--}1$ эВ, фактическое значение зависит от диаметра трубки и хиральности) или в пространствах между соседними стенками в МУНТ ($E_m \sim 0,1$ эВ). Комбинация этих двух механизмов приводит к эффективному отжигу дефектов.

Стоит отметить, что МУНТ оказываются в целом более стабильными, чем ОУНТ, поскольку в них возможна рекомбинация пар Френкеля, образующихся при облучении. При низких энергиях ионов важным параметром, характеризующим результат воздействия ионного облучения на структуру МУНТ, является соотношение глубины проникновения ионов к диаметру нанотрубки. Глубина проникновения в свою очередь зависит от структуры поверхности, параметров облучения (интенсивности пучка, дозы, энергии и сорта атомов, их заряда) [130], а тип дефектов определяется механизмами взаимодействия пучка с поверхностью. Известно, что облучение УНТ тяжелыми ионами высоких энергий (Au^{+8} , 100 МэВ) приводит к локальной перестройке связей из sp^2 - в sp^3 -состояние гибридизации [131]. Рост доли sp^3 -связей с увеличением флюенса облучения (ионы Ag^{+2} , 2 МэВ) также наблюдался в работе [132].

Однако высокодозное облучение МУНТ тяжелыми ионами может приводить к полной аморфизации нанотрубки и превращению ее в наностержень, как показано на Рисунке 14.

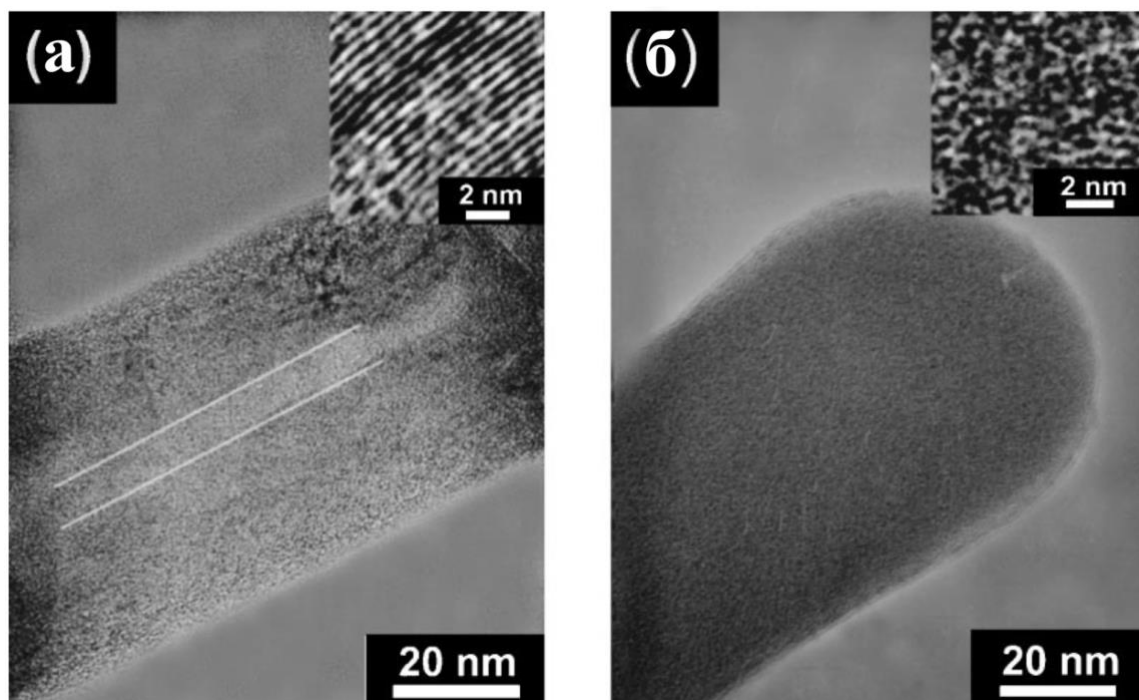


Рисунок 14 – Изображение УНТ до (а) и после (б) облучения ионами Ga^+ с энергией 30 кэВ и флюенсом 10^{17} ион/см², полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Полосы на вставке (а) демонстрируют упорядоченную структуру стенок МУНТ, на вставке (б) полосы отсутствуют – после высокодозного облучения получена аморфная структура наностержня [133]

Отдельным направлением для изучения является транспорт ионов через каналы нанотрубок. При движении по каналам нанотрубок ионы взаимодействуют с атомами стенок углеродных нанотрубок. Столкновения между ионами и атомами стенок УНТ обычно происходят при скользком угле падения. В зависимости от энергии ионов возможно как упругое, так и неупругое рассеяние ионов на атомах стенок УНТ. Известны как теоретические исследования, в основном с помощью компьютерного моделирования [134], так и некоторые экспериментальные работы о прохождении ионов через массивы многостенных углеродных нанотрубок, синтезированных в порах оксида алюминия [135].

В ряде работ обосновано, что каналирование ионов в массивах ориентированных УНТ возможно использовать для детектирования частиц за счет регистрации ионов и электронов отдачи при приложении внешнего электрического поля для перемещения каналированной частицы до открытых концов нанотрубки. Любопытно, что авторы допускают возможность их использования для детектирования гипотетических частиц темной материи, поскольку такие датчики являются анизотропными [136,137]. Кроме того, УНТ предлагается использовать для ускорения частиц внутри нанотрубок при помощи лазерной накачки [138].

1.8 Модифицирование свойств углеродных наноматериалов с помощью облучения заряженными частицами

Изменение структуры углеродных наноматериалов ионными пучками позволяет модифицировать их электрические и магнитные свойства [139,140], повышать чувствительность к определенным газам за счет инженерии поверхностных дефектов [29], изменять теплопроводность отдельных углеродных нановолокон [141]. Облученные углеродные наноструктуры возможно использовать в качестве мембран для топливных элементов [31], поверхностей с высокой биосовместимостью – так, в работе [142] облучение ионами He^+ с энергией 1 кэВ резко увеличило адгезию клеток линии MG-63 до 100% в нанокompозитном материале. В работе [143] установлено, что теплопроводность графена заметно подавляется ионным облучением из-за образования дефектов, таких как адатомы и вакансии. В исследовании [144] с целью построения градиента супергидрофобности на поверхности использовали метод обработки кислородной плазмой для модификации вертикально ориентированных МУНТ.

В работе [32] продемонстрировано значительное улучшение механических свойств тонких пленок из неориентированных УНТ и композитов УНТ/эпоксидная смола при облучении ионами He^+ , 3 МэВ. При самом высоком флюенсе облучения (10^{16} ион/см²) композиты УНТ/эпоксидная смола и пленки УНТ продемонстрировали 3-кратное и 8-кратное увеличение соответственно, как прочности на растяжение, так и модуля упругости по отношению к значениям, полученным для необлученных образцов. Электронное облучение с энергией 1 МэВ в работе [145] позволило увеличить предел

прочности на разрыв нанокompозитов полиэтилен/МУНТ (0.1 мас.%) за счет интенсивного взаимодействия между МУНТ и полимерной матрицей.

В недавних работах показана возможность успешного использования ионного облучения для увеличения чувствительности и селективности сенсоров на основе УНТ и графена для таких газов, как метан, угарный газ, NO_2 и других [29,57]. На Рисунке 15 (а) показан принцип работы подобных сенсоров: ионно-индуцированные дефекты действуют как центры адсорбции молекул газов, при этом происходит изменение электрофизических характеристик углеродных наноматериалов (проводимость и емкость). На Рисунке 15 (б) показаны значения изменения проводимости графеновых сенсоров с радиационно-индуцированными дефектами, образованными за счет облучения ионами Ar^+ с энергиями 15 и 120 кэВ.

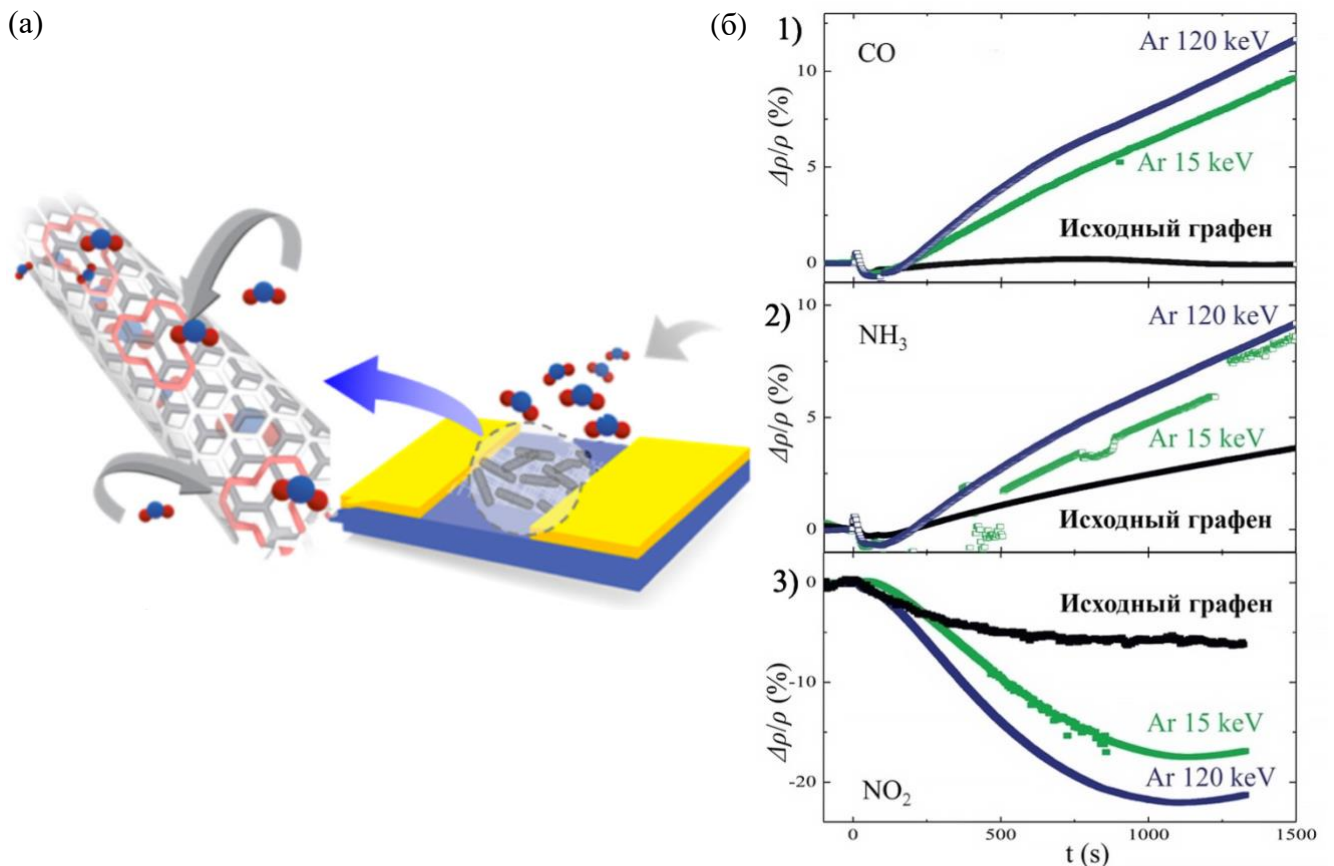


Рисунок 15 – Схема работы УНТ-сенсора с радиационно-индуцированными дефектами

(а) [146]. Изменение отклика графенового сенсора при подаче различных газов:

CO (1), NH_3 (2), NO_2 (3) для исходного графена и облученного аргоном

с энергиями 15 и 120 кэВ (б) [29]

Видно, что после облучения отклик сенсоров на CO , NH_3 , NO_2 возрастает кратно. Такие миниатюрные датчики могут использоваться для мониторинга воздуха на производствах, в шахтах, местах хранения отходов: при их размещении вблизи таких мест, как трубопроводы и клапаны, швы и стыки, они обеспечивают реагирование на возможные утечки топлива, токсичных/легковоспламеняющихся газов. На практике основными сложностями, связанными с применением таких сенсоров, оказываются их высокая чувствительность к изменениям температуры и влажности окружающей среды. Кроме того, восстановление чувствительного элемента происходит в течение достаточно длительного времени, в ряде случаев достигающего десятки минут.

1.9 Основные выводы и постановка задачи

Анализ существующих литературных источников позволяет сделать вывод о том, что облучение заряженными частицами является одним из наиболее перспективных методов направленного модифицирования структуры, а как следствие, и изменения свойств углеродных наноматериалов. При этом метод опирается на использование коммерчески доступных ионных имплантеров, таким образом является масштабируемым для обработки больших площадей. Так, в настоящее время производитель IONICS SA уже поставляет ионный имплантер модели ionPRO-1800, который позволяет получать ионы гелия, аргона, кислорода, азота с энергиями до 40 кэВ, при этом максимальные размеры облучаемой подложки составляют 1800×1600 мм, а максимальная масса образца – 250 кг (URL: <https://www.ionics-group.com/en/equipment-supply/ionpro>).

Значительное число работ посвящено облучению ОУНТ и изучению их ионно-индуцированной трансформации, что в том числе связано с их более простой структурой по сравнению с МУНТ. При этом значительное число исследуемых применений МУНТ и высокие объемы их промышленного производства стали основанием для выбора МУНТ и композитов на их основе в качестве объектов исследования в данной работе. Кроме того, была поставлена задача изучить влияние облучения сразу на несколько видов МУНТ, как синтезированных в лаборатории, так и промышленного производства, поскольку нанотрубки могут изначально обладать различной степенью дефектности, влияющей на их характеристики.

Следует отметить, что во многих работах по облучению МУНТ приводятся данные только для одного-двух конкретных наборов параметров облучения, а в ряде случаев облучение проводилось химически активными ионами, что не позволяет связать наблюдаемые изменения напрямую с дефектообразованием и модифицированием структуры углеродных нанотрубок. В связи с этим одной из задач настоящей работы является изучение эволюции структуры и характеристик МУНТ при различных флюенсах облучения ионами инертных газов.

Заметный интерес представляет взаимодействие МУНТ с жидкостями и бактериями, в связи с приложениями в области микрофлюидики, фильтрации воды, и биомедицины. Получение углеродных покрытий с низким коэффициентом ВЭЭ также представляется актуальной задачей для применений в электронных приборах. Эти сферы использования МУНТ мотивировали выбор методик исследования в настоящей работе, одной из задач которой стало изучение того, каким образом радиационно-индуцированные дефекты могут положительно повлиять на применение нанотрубок в вышеуказанных приложениях.

2. Аппаратура и методы облучения и исследования

В главе представлено описание методик облучения и исследования образцов, проведена характеристика исходных структур с помощью ряда приведенных методик. В данной главе диссертации использованы материалы статей [А1, А3, А4, А5, А8, А9].

2.1 Методика синтеза многостенных углеродных нанотрубок

Большинство известных методов синтеза МУНТ основаны на химическом осаждении из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) или вакуумном напылении (Physical Vapor Deposition, PVD). Процессы PVD, такие как синтез методом лазерного испарения или с использованием дугового разряда, позволяют получать МУНТ с отличной кристалличностью. Однако в таких методах отсутствует возможность контролировать температуру напрямую, кроме того, они имеют высокое энергопотребление и требуют больших температур, что вызывает трудности при массовом производстве нанотрубок. Метод CVD, как правило, заключается в установке специальной подложки внутрь камеры, продуваемой потоком газа-носителя, содержащего вещества, которые, вступая во взаимные реакции и/или разлагаясь, формируют на поверхности подложки слой необходимого вещества. CVD обеспечивает простой способ управления температурой и расходом газа, а также позволяет наладить низкочатратное производство УНТ в промышленных масштабах [147,148].

В данной работе синтез МУНТ в лаборатории был реализован методом CVD. Как правило, в этом методе используют предосаждение катализатора на подложку, что позволяет контролировать диаметр синтезируемых УНТ, однако обычно в таком случае получают неориентированные углеродные нанотрубки. В связи с чем в работе использовался метод инжектируемого катализатора: в процессе синтеза из раствора в горячую зону попадает ферроцен, растворенный в циклогексане. Железо из ферроцена служит зародышевыми частицами для роста углеродных нанотрубок, а углерод из циклогексана и от оставшейся молекулы ферроцена обеспечивает рост стенок углеродных нанотрубок.

Схематично установка для роста вертикально ориентированных углеродных нанотрубок представлена на Рисунке 16. Реактор представляет собой кварцевую трубку размерами 2.5 см × 100 см, помещенную в трубчатую лабораторную автоматически

контролируемую печь. Скорость подачи газа-носителя (особо чистый азот, N_2) независимо контролируется с помощью клапанов подачи и системы регуляторов газовых потоков.

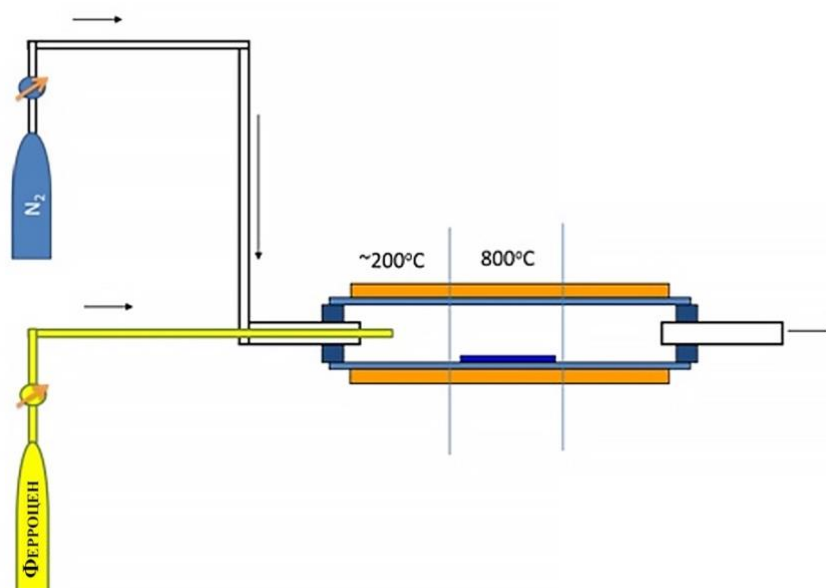


Рисунок 16 – Принципиальная схема пиролитического газофазного осаждения с техническим газом-носителем N_2 и с жидким раствором ферроцена в циклогексане [149]

С помощью перистальтического насоса в зону испарения (~ 200 °C) реактора в потоке газа-носителя подается каталитическая смесь, состоящая из жидких углеводородов, например циклогексана, с включением катализатора – ферроцена (бис-циклопентадиенильное железо, $C_5H_5-Fe-C_5H_5$). Попадая в высокотемпературную зону реактора (от 750 °C до 950 °C), каталитическая смесь разлагается на компоненты, включая углерод, который служит основой для роста УНТ, ориентированных перпендикулярно кремниевой подложке. Ферроцен разлагается на подложке Si с образованием nanoостровков железа, которые выступают в качестве частиц катализатора, стимулирующего рост массива УНТ.

В рамках данной работы были синтезированы образцы массивов вертикально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок (ВОУНТ) на кремниевых подложках. Время синтеза составляло от 20 до 90 минут, высота массивов более 4 мкм.

Синтезированные МУНТ были исследованы с помощью СЭМ, на Рисунке 17 показано изображение поверхности образца нанотрубок и схематическое изображение

структуры массива. Видно, что полученные МУНТ являются вертикально ориентированными, высота массива превышает несколько десятков микрон. После завершения процесса синтеза часть катализатора остается в горячей зоне, что, в совокупности с понижением температуры подложки при остывании лабораторной печи, приводит к тому, что верхние слои МУНТ оказываются разупорядоченными и более дефектными.

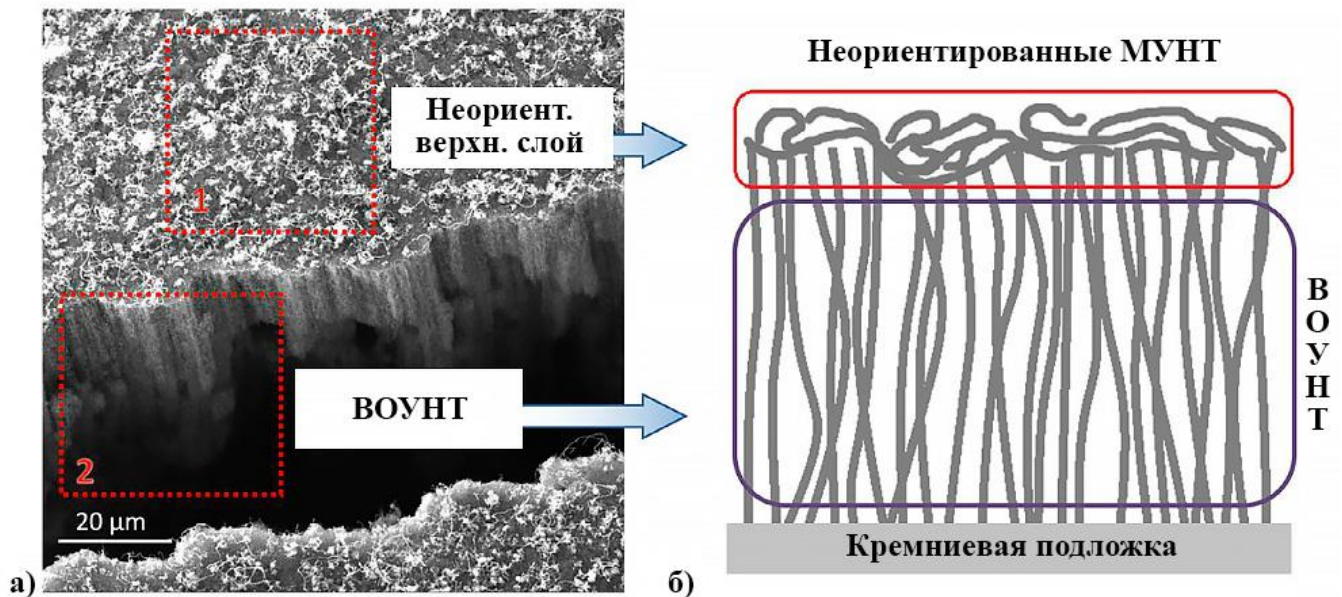
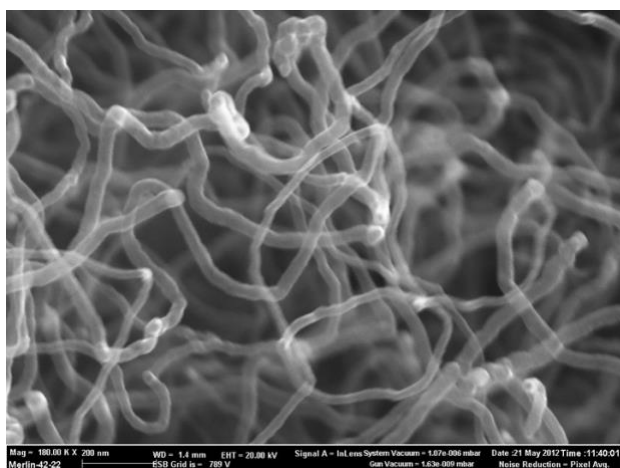


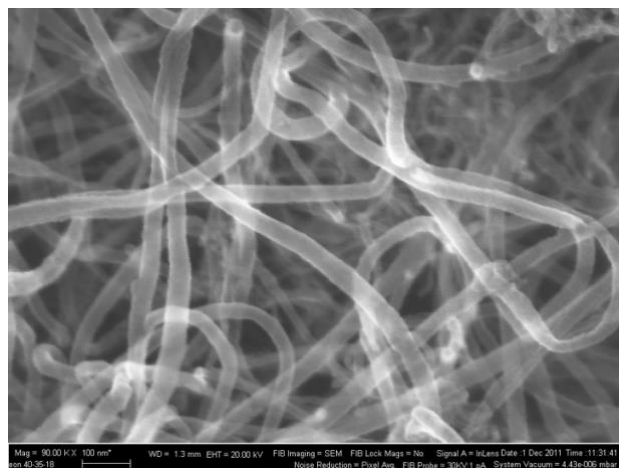
Рисунок 17 – а) СЭМ-изображение образца синтезированных в лаборатории МУНТ, б) схематическое изображение структуры массива МУНТ

В работе также использовались МУНТ, произведенные в ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов. Для изучения были выбраны две серии нанотрубок: Таунит («Т») — МУНТ, имеющие внешний диаметр 20–50 нм, длиной более 2 мкм, Таунит-М («ТМ») — МУНТ, имеющие внешний диаметр 5–15 нм, длиной более 2 мкм ([URL: http://www.nanotc.ru/producrions/87-cnm-taunit](http://www.nanotc.ru/producrions/87-cnm-taunit)).

На Рисунке 18 представлены СЭМ-изображения нанотрубок, предоставленные производителем, видно, что данные МУНТ промышленного производства являются неориентированными, однако их структура достаточно однородна.



(a)



(б)

Рисунок 18 – СЭМ-изображения нанотрубок промышленного производства, предоставленные производителем: Таунит «Т» (а), Таунит-М «ТМ» (б)

Для экспериментов по облучению порошков МУНТ образцы были изготовлены путем прессовки в цилиндрической форме при давлении в 4 т. В результате были получены таблетки с размерами 2.1 см в диаметре и толщиной в 0.35 см, их средняя плотность 0.5 г/см^3 (Рисунок 19).

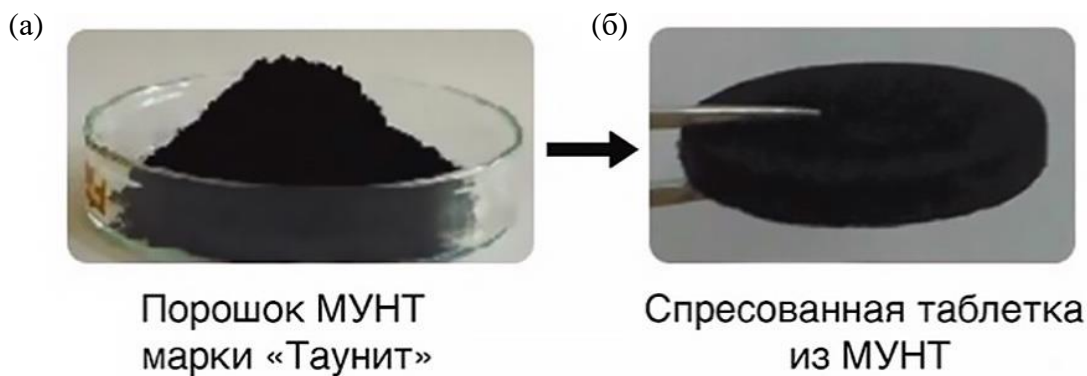


Рисунок 19 – СЭМ-изображение нанотрубок, порошок МУНТ марки «Таунит» (а), спрессованные таблетки МУНТ (б)

2.2 Методика синтеза полимерных композитов с многостенными углеродными нанотрубками

Для изготовления образцов полимерных композитов с МУНТ «Таунит» и техническим углеродом использовались полимерное связующее из эпоксидной смолы L и отвердитель 285 (LBA Epoxy resin L 285). В матрицу полимера замешивались углеродные нанотрубки или технический углерод, для равномерного распределения в полимерной матрице проводилась обработка ультразвуком.

На Рисунке 20 представлено СЭМ-изображение ВОУНТ и композита с их включением.

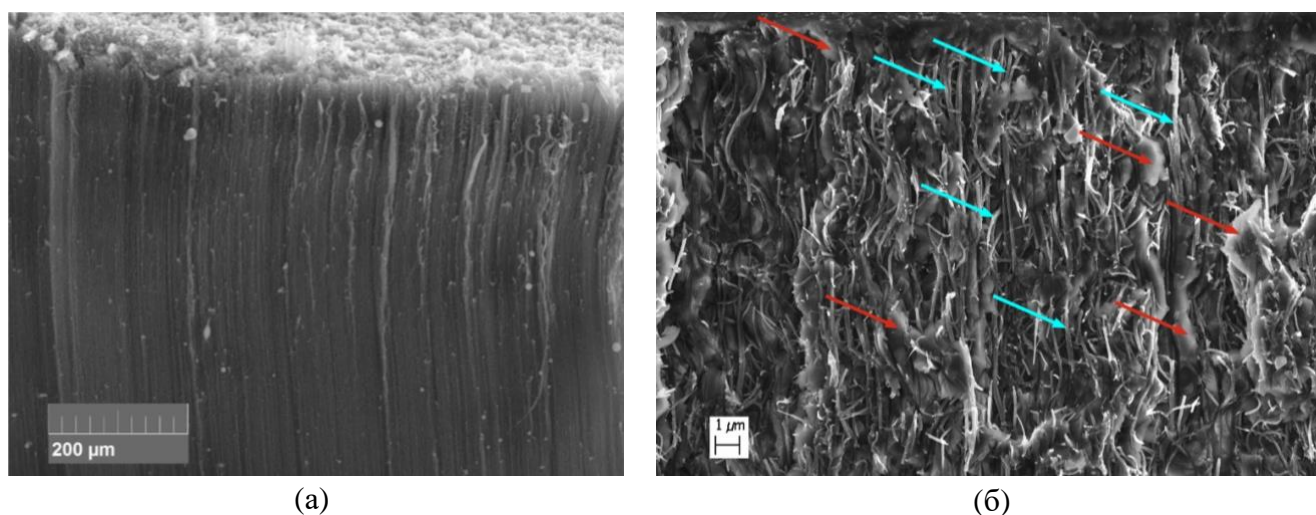


Рисунок 20 – СЭМ-изображение вертикально ориентированных МУНТ (а), полимерного композита с вертикально ориентированными МУНТ (б): голубыми стрелками обозначены нанотрубки, красными – полимер

Для синтеза композита с вертикально ориентированными УНТ массив углеродных нанотрубок пропитывался полимерной основой – эпоксидной смолой, которая наносилась небольшими каплями на поверхность УНТ с избытком. Для того чтобы смола проникала между нанотрубок было предпринято несколько способов снижения вязкости смолы: добавление небольшого количества смеси растворителей, что несколько снижает механические характеристики образца, и кратковременный нагрев смолы (60 °С в течение 5 минут), что значительно сокращает рабочее время со смолой, однако оба метода работают для небольших образцов. В исследуемых в данной работе образцах использовалась специальная смола для пропитки с пониженной вязкостью (около 1 Па·с),

которую используют для создания композитов с углеродными тканями и волокнами в авиакосмической промышленности.

Для получения композита с ВОУНТ полимер наносился на поверхность образца небольшими каплями, после 24 часов полимеризации композит отслаивался от подложки кремния. Затем верхний слой полимера без нанотрубок снимали с помощью шлифовального алмазного бруска до глубины, на которой находились ВОУНТ. Учитывая, что средний диаметр ВОУНТ составляет 40 нм, а расстояние между их центрами 200 нм, объемная доля ВОУНТ в полимере составила около 3%.

В ходе экспериментов были синтезированы и исследованы следующие образцы полимерных композитов: полимерные композитные материалы на основе эпоксидных смол с процентным содержанием по массе углеродных нанотрубок 0.9% и 2.7%; полимерные композитные материалы на основе эпоксидных смол с процентным содержанием по массе технического углерода 0.9% и 2.7%; полимерный композитный материал на основе эпоксидных смол с ВОУНТ, полученными методом пиролитического газофазного осаждения – 2 партии, полученные при схожих условиях синтеза.

2.3 Методика ионного облучения

Для проведения ионного облучения в данной работе использовался ускоритель ионов HVЕЕ-500, входящий в состав ЦКП «Ускорительный комплекс МГУ», позволяющий получать ионы в широком диапазоне масс (от 1 до 250 а.е.м.) с энергиями до 500 кэВ для однозарядных ионов [150].

На Рисунке 21 представлена схема экспериментальных линий ускорителя: линия а) используется для проведения экспериментов по Резерфордскому обратному рассеянию и ионной имплантации *in situ*, в едином вакуумном цикле; линия (б) используется для проведения ионных имплантаций в мишени размерами до 150×150 мм с возможностью их нагрева и охлаждения; линия (в) используется для анализа образцов методом спектроскопии рассеяния ионов средних энергий; линия (г) используется для изучения ионного распыления при помощи коллекторной методики. Базовая часть ускорителя находится в отдельном помещении с радиационной защитой и управляется с помощью оптоволоконной связи.

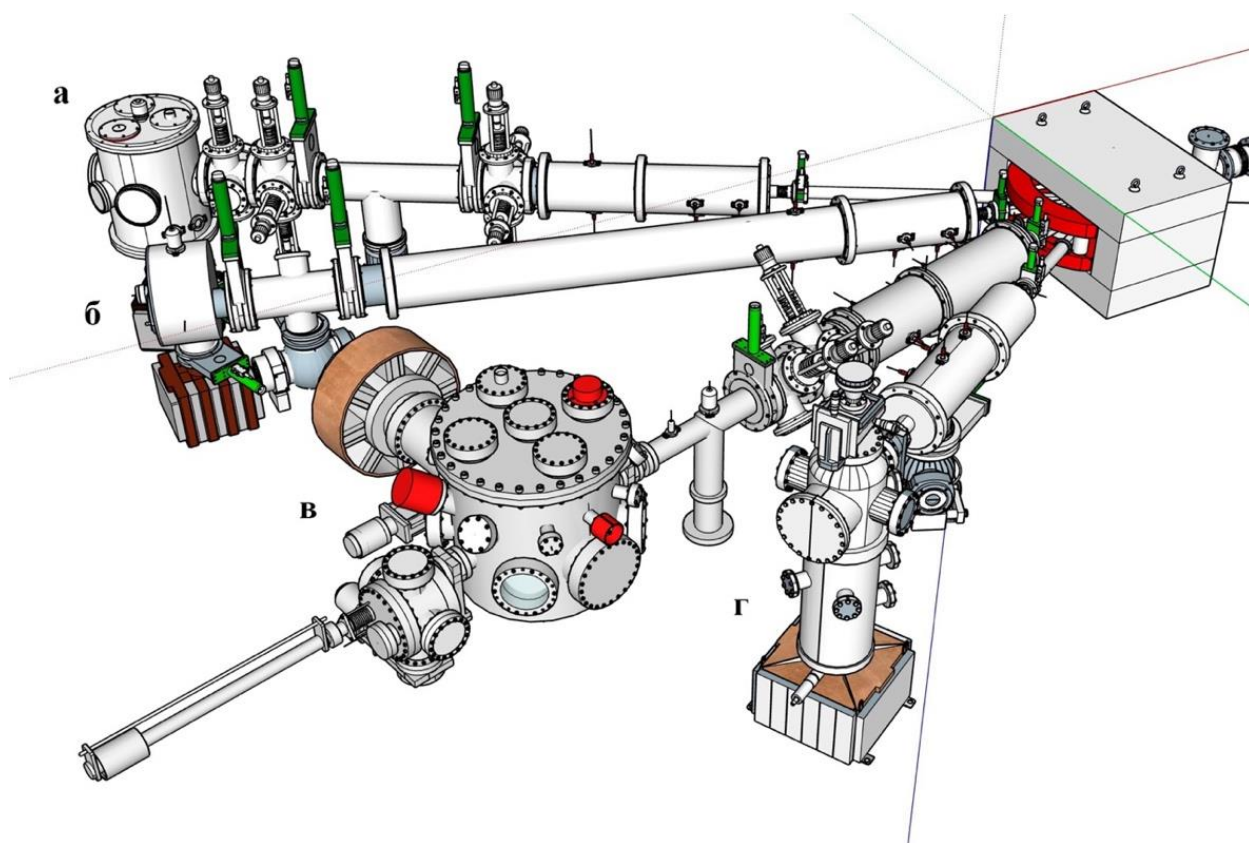


Рисунок 21 – Схема экспериментальных линий ускорителя NVEE-500

Среди особенностей используемого ионного ускорителя:

- стабильность источника высокого напряжения,
- малая расходимость пучка и малый разброс ионов по энергиям,
- отсепарированный вплоть до изотопов пучок ионов,
- возможность изменять температуру подложки: от жидкого азота до +600 °С.

На Рисунке 22 представлена схема ускорителя с используемой в данной работе линией ионной имплантации. Базовая часть ускорителя включает ионный источник Пеннинга, камеру предускорения, в состав которой входит фокусирующая электростатическая линза Эйнзеля. Предускорение осуществляется созданием разности потенциалов в диапазоне 10-30 кВ между апертурой источника и вытягивающим электродом камеры предускорения. Анализирующий магнит базовой части поворачивает пучок ионов, удовлетворяющих установленному отношению заряда к массе (Q/M), что позволяет получать пучок необходимых ионов без примесей.

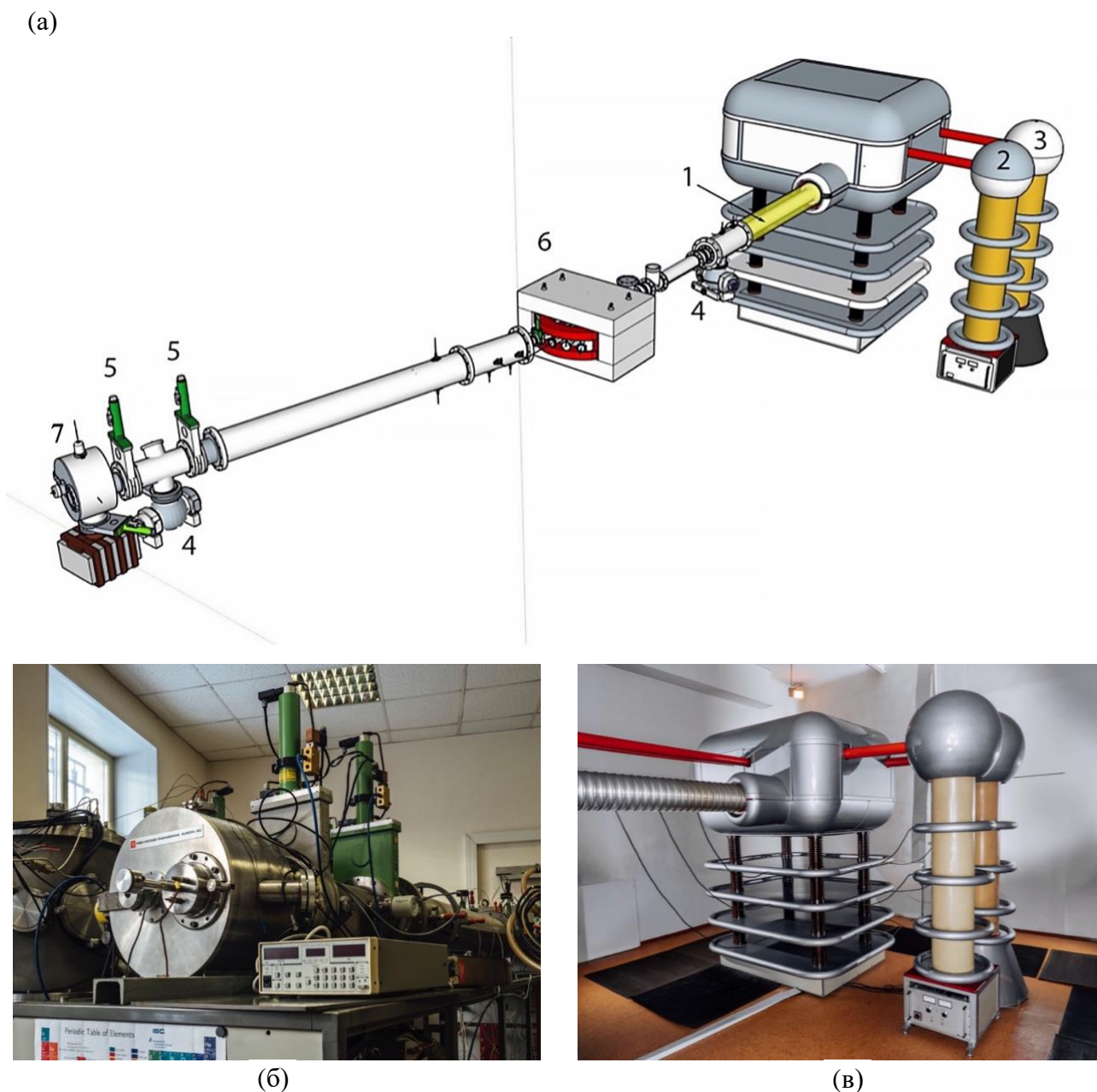


Рисунок 22 – Схема ускорителя NVEE-500 с линией ионной имплантации (а), вид камеры ионной имплантации (б) и высоковольтного терминала (в)

После анализирующего магнита пучок ионов поступает в ускорительную трубку (1), на электроды которой подается напряжение от колонны высоковольтного каскадного умножителя с системой обратной связи (2), в которой ионы ускоряются и приобретают энергию $E = q \cdot e \cdot U$, где заряд иона $q = 1, 2, \dots$, e – заряд электрона, а U – напряжение между источником ионов и заземленным электродом. Заряд q изначально определяется степенью ионизации, достигнутой в источнике ионов. При использовании ионного источника Пеннинга большинство получаемых ионов оказываются однозарядными.

Аппаратуру в базовой части снабжает электроэнергией мотор-генератор (3), представляющий собой два электродвигателя, соединенных диэлектрическим стержнем. Вакуум в системе обеспечивается посредством высоковакуумных откачных постов (4), включающих форвакуумные и турбомолекулярные (ТМН) насосы, и контролируется с помощью системы широкодиапазонных вакуумных датчиков. Пневматические вакуумные затворы (5) позволяют герметизировать и отделять элементы в конструкции. Распределяющий магнит (6) позволяет направлять пучок в необходимую экспериментальную линию.

Экспериментальная камера (7) представляет собой вакуумную камеру с площадкой для размещения образцов, размещенной перпендикулярно направлению пучка. Ионопровод оснащен системой сканирования площадки пучком с однородностью флюенса по этой площади не менее 99%. Данная система включает в себя два комплекта горизонтальных и вертикальных отклоняющих пластин в ионопроводе, а также генератор и усилитель сигналов развертки для электростатического отклонения пучка как по «х», так и по «у» осям с частотой не менее 1000 Гц.

Линия ионной имплантации спроектирована с углом поворота 7° – такая технологическая особенность предназначена для устранения эффекта каналирования при облучении кристаллических мишеней, кроме того, за счет отклонения заряженных частиц электростатическим полем «ловушки нейтралей» на образец попадают только заряженные частицы, что позволяет точно контролировать плотность потока и флюенс облучения. В процессе облучения плотность потока пучка ионов поддерживается постоянной.

Образцы углеродных наноматериалов размещали в вакуумной камере на площадке перпендикулярно направлению пучка ионов. Затем производили откачку воздуха до достижения давления ниже 5×10^{-6} мбар. При помощи базовой части ускорителя получали пучок ионов выбранной энергии, затем используя систему сканирования, облучали образец. Основными характеристиками ионного пучка являются вид ионов, их заряд, кинетическая энергия, плотность ионного тока и энергетический разброс. С помощью четырех цилиндров Фарадея, подключенных к интеграторам ионного тока, определялся необходимый флюенс облучения, по достижению которого облучение прекращали, камере отсекали вакуумными затворами и наполняли воздухом через специальный

клапан. Стоит отметить, что в этот момент на поверхности образцов может происходить адсорбция молекул газов в составе воздуха.

В работе были проведены облучения со следующими параметрами:

- Ускоренные ионы: He^+ , Ar^+
- Энергии облучения: 80-100 кэВ
- Флюенсы облучения: 2.5×10^{15} - 4×10^{16} ион/см²
- Температура облучения: комнатная
- Давление в камере: не выше 5×10^{-6} мбар
- Плотность потока: не выше 300 нА/см²

2.4 Исследование многостенных углеродных нанотрубок методом резерфордовского обратного рассеяния

Резерфордовское обратное рассеяние (РОР) — это ядерно-физический метод исследования твердых тел, основанный на применении физического явления, обнаруженного в 1911 году в экспериментах под руководством Резерфорда — упругого рассеяния ускоренных заряженных частиц на большие углы при их кулоновском взаимодействии с атомами вещества. С начала 60-х годов метод РОР применяется для анализа состава и свойств поверхности тел и исследования профилей распределения примесей в полупроводниковых материалах, а также для изучения состава и кристаллической структуры тонких пленок.

При столкновении двух положительно заряженных атомных ядер с атомными номерами Z_1 , Z_2 и массами M_1 , M_2 (Рисунок 23) и рассеянии на угол θ законы сохранения энергии и импульса определяют отношение энергий E_1/E_0 , называемое кинематическим фактором K :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta))^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos(\theta)}{M_1 + M_2} \right]^2. \quad (2.1)$$

Для тонкой мишени толщиной t , содержащей N атомов, число атомов на единицу площади $N_s = N \cdot t$.

Дифференциальное сечение рассеяния движущейся частицы атомом мишени в элемент телесного угла задается выражением:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \cdot d\Omega \cdot N_s = \frac{\text{Число частиц, рассеянных в } d\Omega}{\text{Полное число налетающих частиц}}. \quad (2.2)$$

Поскольку в эксперименте телесный угол захвата детектора мал (порядка 10^{-2} стерадиан), то сечение рассеяния можно представить как:

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{\Omega} \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega. \quad (2.3)$$

Тогда число частиц, зарегистрированных детектором, будет задаваться соотношением:

$$Q_D = \sigma(\theta) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_s, \quad (2.4)$$

где Q_D – число частиц, зарегистрированных детектором, Q – полное число налетающих частиц, Ω – телесный угол детектора.

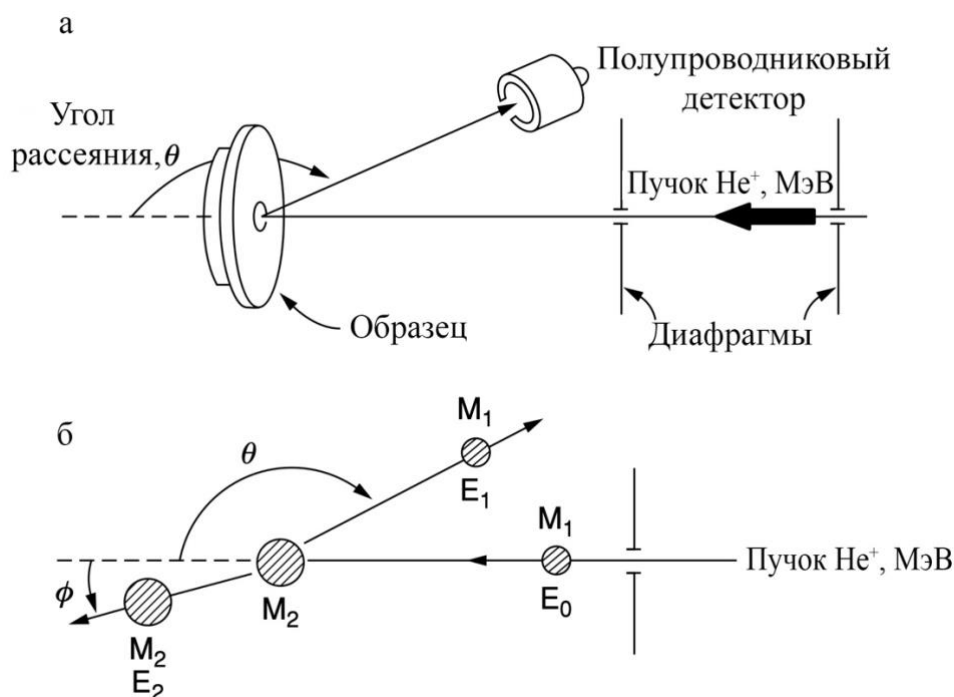


Рисунок 23 – Геометрия эксперимента в методе ROP (а),
схема столкновения частиц (б) [151]

Поскольку в методе ROP энергии анализирующих ионов находятся в диапазоне единиц МэВ, для сечения рассеяния можно использовать формулу Резерфорда:

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \left(\frac{\theta}{2} \right)}. \quad (2.5)$$

Кроме того, в этом диапазоне энергий можно считать постоянным значение потерь энергии dE/dx вдоль траекторий, направленных как вглубь, так и наружу образца.

При анализе спектров обратного рассеяния используются рассмотренные выше соотношения. Положение пика на оси энергий определяется кинематическим фактором (2.1), зависящим от массы мишени и геометрии рассеяния. Таким образом, можно идентифицировать химический элемент, на котором происходит обратное рассеяние. Высота пика, то есть выход обратного рассеяния (2.4), зависит от сечения рассеяния (2.5) и процентного содержания элемента, что позволяет судить о стехиометрии соединений. Наконец сдвиг и ширина пика зависят от потерь энергии, что позволяет определить глубину, на которой произошло рассеяние. В результате метод позволяет получить профили распределения элементного состава и структуры образца от глубины.

Для исследования методом ROP использовался ускоритель HVEE-AN2500, основанный на принципе генератора Ван де Граафа, позволяющий получать пучки ионов H^+ и He^+ с энергиями до 2.5 МэВ. Схематически ускоритель представлен на Рисунке 24. Пучок ионов ускоряется за счет разности потенциалов, проходит через систему ионно-оптических линз и поворачивается на 90 градусов в магните, обеспечивающем масс-сепарацию. Система откачки включает форвакуумные и ТМН насосы.

Экспериментальная камера для исследований ROP оснащена чувствительным поверхностно-барьерным кремниевым детектором, веб-камерой для удаленного визуального контроля эксперимента, а также управляемым с персонального компьютера (ПК) гониометром, обеспечивающим перемещение образца в горизонтальном и вертикальном направлениях, а также вращательное движение вокруг трех осей.

Для наведения пучка используется система лазерной калибровки. Контроль количества налетающих частиц осуществляется при помощи устройства мониторинга пучка, включающим вращающуюся эталонную пластину с золотым напылением и полупроводниковый детектор. Система форвакуумных и

турбомолекулярных насосов поддерживает условия сверхвысокого вакуума на протяжении всего эксперимента.

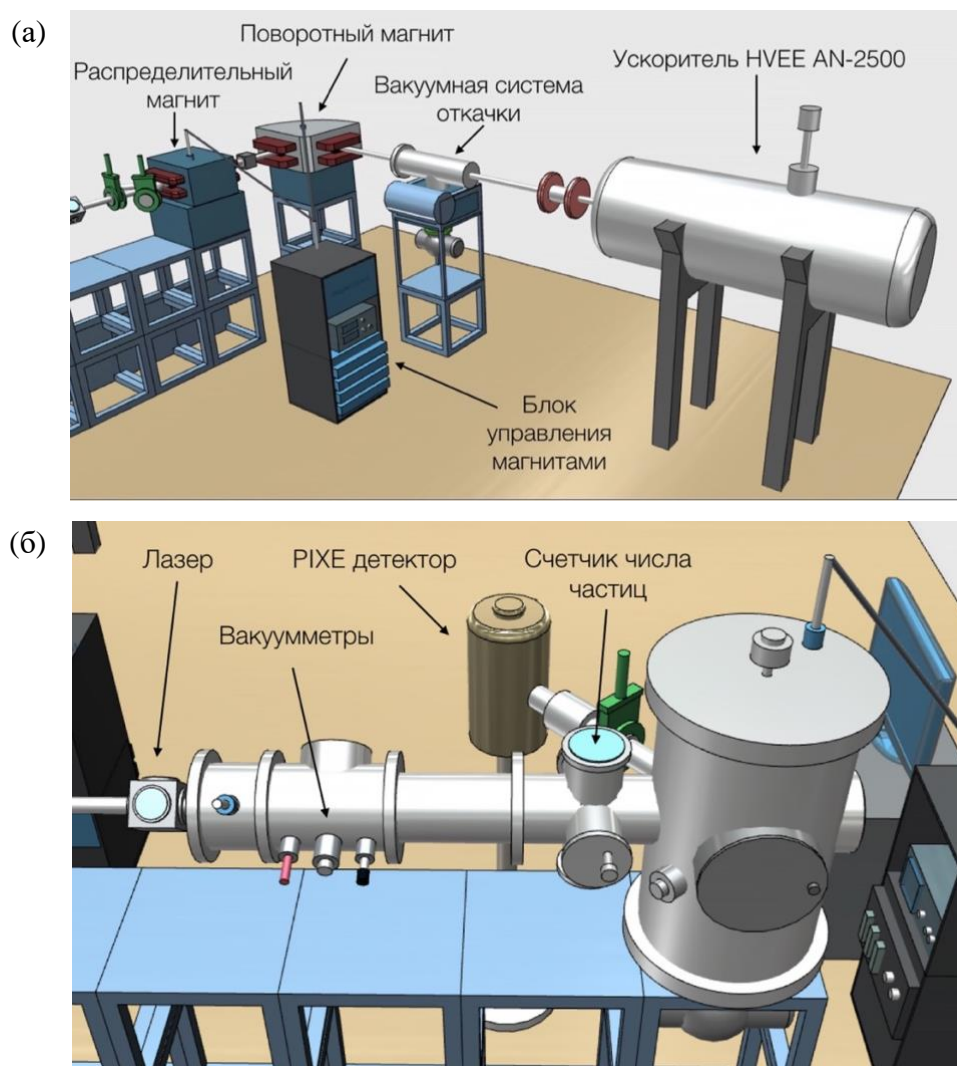


Рисунок 24 – Схема ускорителя HVEE-AN2500 с линией POP (а),
ионопровода и вакуумной камеры (б)

Спектр обратнорассеянных частиц регистрируется кремниевым поверхностно-барьерным детектором, сигнал с которого поступает на зарядово-чувствительный предусилитель-формирователь. Далее сигнал проходит через усилитель и многоканальный амплитудный анализатор, который чувствителен к импульсам различной амплитуды ($5-10^4$ мВ) и записывающий их в соответствующий канал.

Исследуемый образец представлял собой кремниевую подложку с выращенными на ней МУНТ методом CVD. Измерение спектров РОР проводилось при следующих условиях: энергия анализирующих ионов 1700 кэВ, пучок ионов He^+ , давление в камере 10^{-6} мбар, угол обратного рассеяния 120° .

Для анализа полученных спектров был использован программный пакет SIMNRA [152]. На Рисунке 25 красными точками представлены экспериментальные данные, синяя кривая – результат моделирования.

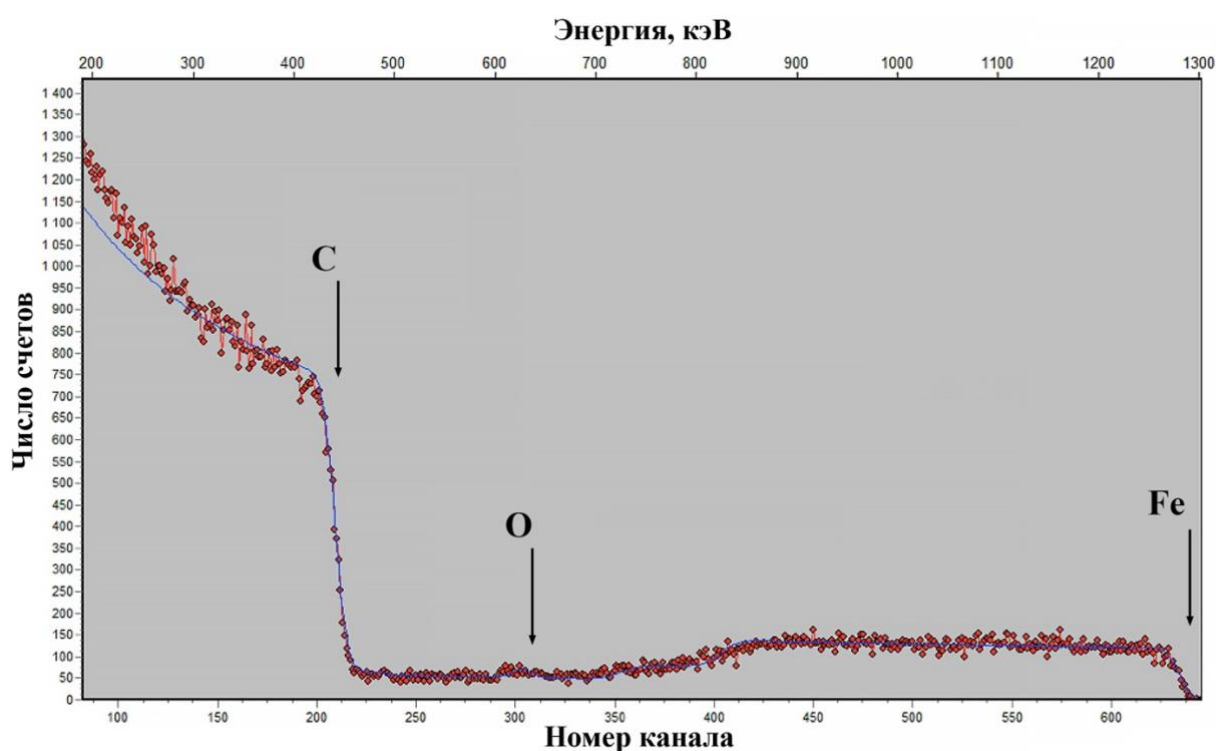


Рисунок 25 – РОР-спектр синтезированных в лаборатории МУНТ. Красными точками представлены экспериментальные данные, синяя кривая – результат моделирования в программе SIMNRA

Анализ полученных спектров для нескольких образцов показал, что на всю глубину анализа РОР на спектрах присутствует железо, его концентрация убывает с увеличением глубины и составляет от 0,4% до 0,7%. Присутствие железа объясняется тем, что оно входит в состав ферроцена, который является катализатором роста нанотрубок. Отмечается также присутствие кислорода в концентрации от 1% до 3%, однако он преимущественно распределен в приповерхностной области.

2.5 Методика комбинационного рассеяния света для исследования нанотрубок

Спектроскопия комбинационного рассеяния света позволяет получать информацию о структуре, составе и химических связях в веществе. Метод основан на анализе вращательных и колебательных мод при неупругом рассеянии монохроматического света. Когда падающие фотоны света взаимодействуют с веществом, большинство из них упруго рассеиваются без какого-либо изменения энергии (рэлеевское рассеяние на частоте линии возбуждающего света), однако в спектре присутствуют дополнительные линии, которые располагаются с длинноволновой и коротковолновой сторон от спектральной линии возбуждающего света. Они образуются из-за того, что часть фотонов неупруго рассеиваются за счет возбуждения вращательных и колебательных мод химических связей или решетки материала, это явление называется комбинационным рассеянием.

В зависимости от энергии неупруго рассеянных фотонов выделяют два типа рассеяния: если длина волны возбуждающего фотона больше, чем длина волны рассеянного, то происходит стоксово рассеяние, а если длина волны возбуждающего фотона меньше, чем длина волны рассеянного, то происходит антистоксово рассеяние. На Рисунке 26 представлены диаграммы этих процессов. Для большинства твердых тел антистоксово рассеяние является более редким явлением, поскольку молекула должна изначально находиться в колебательно-возбужденном состоянии, чтобы рассеять фотон с более высокой энергией, что гораздо менее вероятно при нормальных условиях в соответствии со статистикой Больцмана. Таким образом, стоксово рассеяние обычно имеет гораздо более высокую интенсивность, чем антистоксово рассеяние.

Разность энергий возбуждающего и рассеянного фотонов называется комбинационным смещением или волновым сдвигом, как правило она приводится в виде волнового числа в обратных сантиметрах [см^{-1}], что позволяет проводить прямое сравнение спектров комбинационного рассеяния при использовании лазеров с различными длинами волн [22].

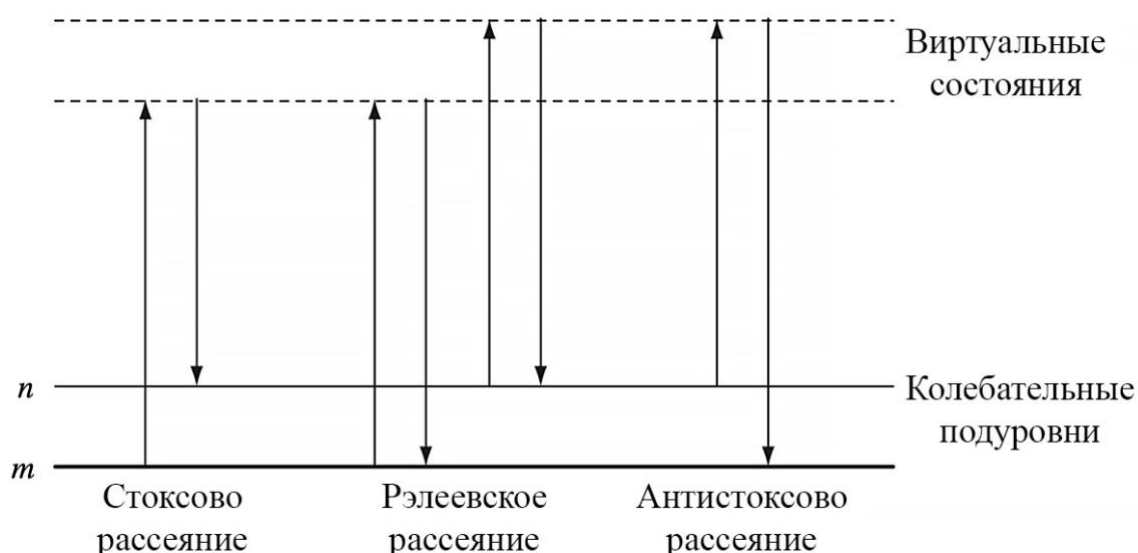


Рисунок 26 – Диаграмма процессов рэлеевского и комбинационного рассеяния

Как было отмечено во второй главе, углерод обладает самым большим количеством аллотропных модификаций, таким образом материалы, обладающие существенно различающимися свойствами, имеют идентичный элементный состав – в результате методики элементного анализа, такие как РОР и рентгеновский микроанализ, позволяют получать лишь ограниченную информацию. Поскольку каждый материал обладает своим уникальным набором вращательных/колебательных мод, КР-спектроскопия часто применяется для анализа углеродных аллотропов, которые имеют ряд отчетливых пиков в своих спектрах – расположение, интенсивность и форма которых предоставляют важную информацию о структуре и присутствии в ней дефектов.

В данной работе спектры комбинационного рассеяния были получены на установке «Зондовая нанолaborатория ИНТЕГРА Спектра», представляющей собой единый модуль с компьютерным управлением. Оптическая схема установки показана на Рисунке 27.

При помощи зеркал луч из источника попадает в поляризатор, проходя через нейтральный фильтр переменной плотности. Для регулирования диаметра и коллимированности используется расширитель пучка. При помощи зеркал луч попадает на режекторный фильтр. Отразившись от него, луч направляется в модуль ввода излучения, где фокусируется непосредственно на исследуемом образце при помощи объектива.

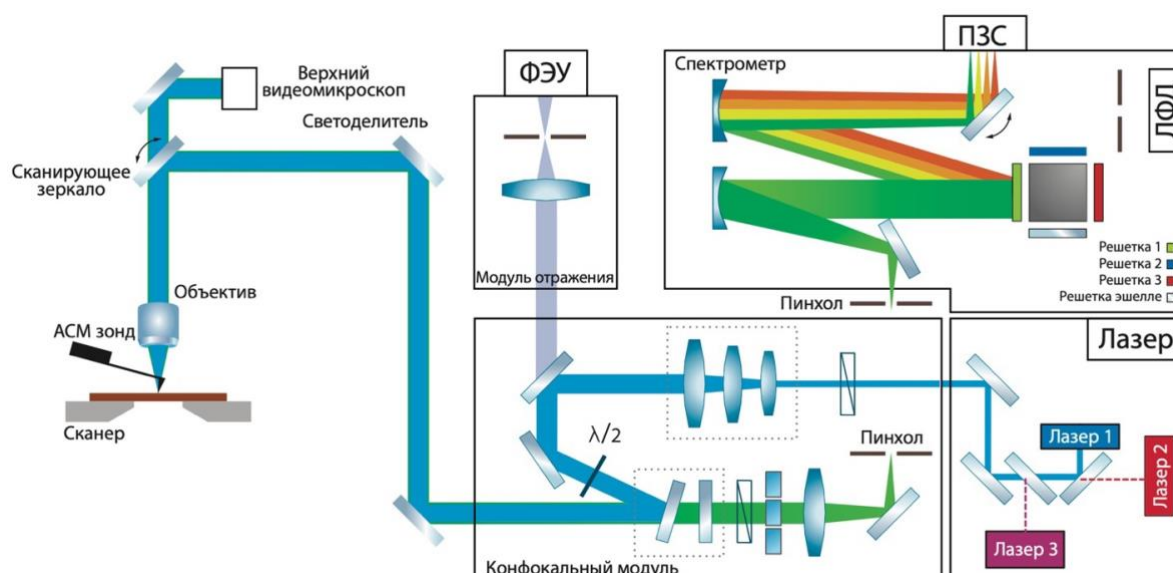


Рисунок 27 – Упрощенная оптическая схема Зондовой нанолaborатории ИНТЕГРА Спектра

Образец испускает рассеянное излучение, которое затем коллимируется с помощью объектива измерительной головки и, проходя через поляризатор и кассету с фильтрами, попадает в спектрометр. Прошедшее через режекторный фильтр излучение фокусируется на диафрагме, которая установлена на входе монохроматора. Анализ спектра производится с помощью фотоэлектронного умножителя или ПЗС-камеры, которая содержит встроенную термоэлектрическую систему охлаждения (элемент Пельтье), позволяющую понижать температуру ПЗС-матрицы до -70 °С. Измерения в данной работе проводились с использованием гелий-неонового лазера модели LM633 с длиной волны излучаемого света 632.8 нм и линейной поляризацией, диаметр лазерного пятна фокусируется до 1 мкм.

Как правило, на спектрах одностенных углеродных нанотрубок (рисунок 28 а) выделяют три основных группы пиков:

- пики в диапазоне $100-500$ см^{-1} – так называемый режим радиального дыхания (RBM, radial breathing mode);
- группа пиков около 1350 см^{-1} (D-пики) – их появление связывают с дефектами структуры;

- группа пиков в диапазоне $1550\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ (G-пики) – также известные как тангенциальные или графитовые, которые возникают из-за резонанса в плоскости колебаний E_{2g} , как показано на Рисунке 28 (б).

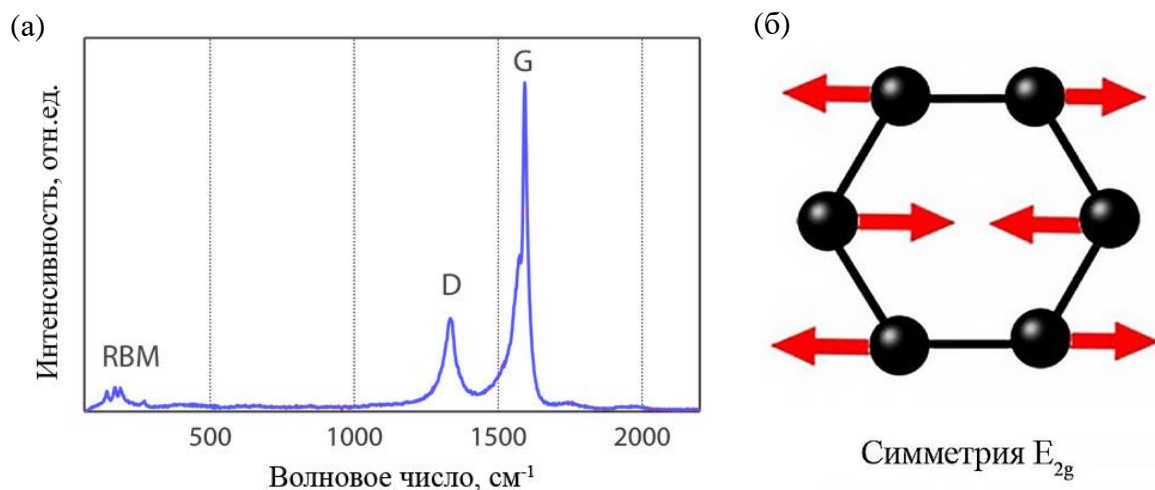


Рисунок 28 – Типичный КР-спектр одностенных углеродных нанотрубок (а), резонанс в плоскости колебаний E_{2g} (б)

В многостенных нанотрубках присутствуют пики D и G, отношение которых указывает на качество структуры МУНТ, и группа пиков в диапазоне $2500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, соответствующая вторым гармоникам D- и G-пиков, наличие которых также говорит о качестве МУНТ. В случае многостенных УНТ с большим (десятки и сотни) количеством стенок на спектрах практически отсутствует пик RBM в диапазоне $100\text{--}500\text{ см}^{-1}$.

Полученные в данной работе спектры КР необлученных образцов (Рисунок 29 а) соответствуют характерным спектрам МУНТ. Спектры облученных образцов (ионы Ar^+ с энергией 120 кэВ), представленные на Рисунке 29 б, имеют существенные отличия, связанные с нарушением структуры МУНТ. На спектрах КР наблюдается пик D'' (1550 см^{-1}), интенсивность которого растет при увеличении флюенса облучения, и при флюенсе в 2×10^{15} ион/см² он заполняет промежуток между D- и G-пиками; кроме того, наблюдается уширение D-пика. Пик D'' объясняют как образованием кристаллитов графита [153], так и междоузельными дефектами, связанными с аморфным углеродом, находящимся в состоянии sp^2 -гибридизации.

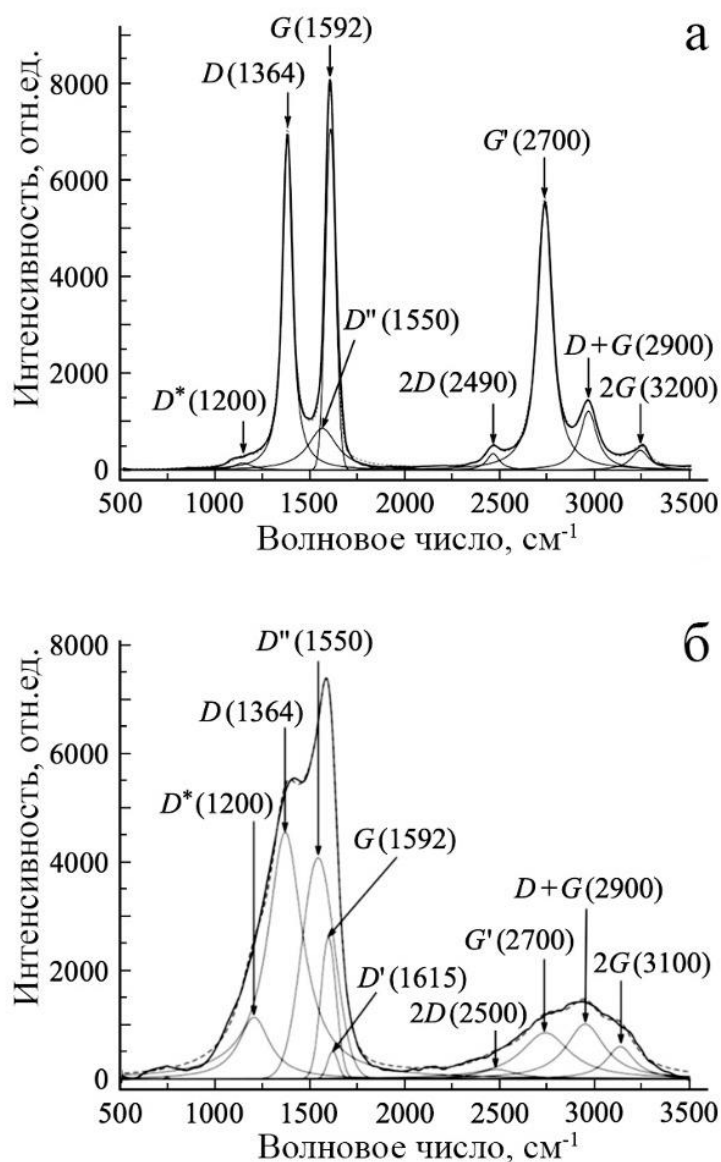


Рисунок 29 – КР-спектры МУНТ и их разложение: а) необлученные МУНТ, б) облученные Ar⁺ с флюенсом 2×10^{15} ион/см²

После облучения наблюдается уширение D- и G-пиков, обусловленное усилением пиков D* (1200 см⁻¹), D'' (1550 см⁻¹) и D' (1615 см⁻¹); также наблюдается резкое уменьшение интенсивности пиков второго порядка: 2D (2500 см⁻¹), G' (2700 см⁻¹), D + G (2900 см⁻¹) и 2G (3200 см⁻¹). Пик D* объясняют наличием связей sp²-sp³ на краях и изгибах углеродных нанотрубок [154]. Появляющийся D'-пик связывают с наличием включений в интеркалированном графите, которые указывают на разупорядоченность структуры МУНТ [50,155]. Аналогичный эффект наблюдается в спектрах образцов МУНТ при более высоких флюенсах облучения.

Для исключения влияния мощности лазерного излучения на спектры МУНТ мощность лазера в эксперименте не превышала 5 мВт/см².

2.6 Методика моделирования облучения многостенных углеродных нанотрубок

Для моделирования пробегов ускоренных ионов в углеродных наноструктурах использовался программный пакет SRIM 2013.

SRIM использует в расчетах общепринятый потенциал Циглера-Бирзака-Литтмарка (ZBL) [156], который построен на рассмотрении двух взаимодействующих сферически-симметричных жестких электронных облаков и представляет собой кулоновский потенциал с функцией экранировки:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right), \quad (2.6)$$

где r – расстояние между налетающим ионом и ядром атома, e – заряд электрона, $\Phi\left(\frac{r}{a}\right)$ – функция экранировки заряда ядра электронным облаком электронной системы, a – параметр экранирования.

Вид функции экранировки в ZBL был получен из численных расчетов для более чем 520 комбинаций ионов и мишеней [157]:

$$\Phi\left(\frac{r}{a}\right) = 0.1818e^{-3.2\frac{r}{a}} + 0.5099e^{-0.9423\frac{r}{a}} + 0.2802e^{-0.4028\frac{r}{a}} + 0.02817e^{-0.2016\frac{r}{a}}. \quad (2.7)$$

Радиус экранирования зависит от заряда ядра иона Z_1 и мишени Z_2 , он связан с Боровским радиусом a_0 выражением:

$$a = 0.8853 \frac{a_0}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}}. \quad (2.8)$$

Моделирование проводится в приближении парных соударений статистическим методом Монте-Карло. С помощью этого же программного пакета была проведена оценка концентрации радиационно-индуцированных смещений (DPA) с применением описанной в первой главе модели Норретта-Робинсона-Торренса (1.3).

Моделирование взаимодействия иона с отдельной МУНТ выполнялось методом классической молекулярной динамики с использованием кода LAMMPS [35]. Применялись периодические граничные условия для ячейки моделирования. Многочастичный межатомный потенциал AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) [36] использовался для описания С-С-взаимодействия в многостенной углеродной нанотрубке. С помощью многочастичных потенциалов взаимодействия, полученных с помощью квантово-химических расчетов, можно рассчитать изменение структуры и перестройку химических связей, возникающих в результате ионного облучения углеродных наноструктур [158].

В данном моделировании многостенная углеродная нанотрубка состоит из 14 слоев. Внутренний слой представляет собой (10, 10) одностенную углеродную нанотрубку диаметром 1.4 нм. Внешняя (75, 75) нанотрубка имеет диаметр 10 нм. Длина МУНТ составляет 29.2 нм с общим числом атомов углерода 285600. Размер ячейки моделирования составляет 12×12×30 нм. Слои последовательно смещались, образуя стопку АВАВ-графена.

Моделирование МУНТ проводилось при начальной температуре 300 К. Взаимодействие He^+ -С описывается потенциалом ZBL. Изначально ион He^+ находится в плоскости π (Рисунок 30) на расстоянии 5.5 нм от оси нанотрубки, угол падения (α) рандомизирован в диапазоне 3-5°, азимутальный угол (ϕ) рандомизирован в диапазоне 0-360°, начальная энергия иона $80 \pm 0,3$ кэВ. Использовался переменный временной шаг. Был реализован учет тормозной способности электронов [159]. Тормозная способность была рассчитана на основе линейной интерполяции таблицы данных, полученных из программного пакета SRIM. Анализ образованных дефектов в кристаллических структурах выполнялся с помощью метода ячеек Вигнера-Зейтца на основе расчета данных для двух конфигураций системы: исходной и смещенной.

Расчеты проводились с использованием суперкомпьютера Ломоносов-2 Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

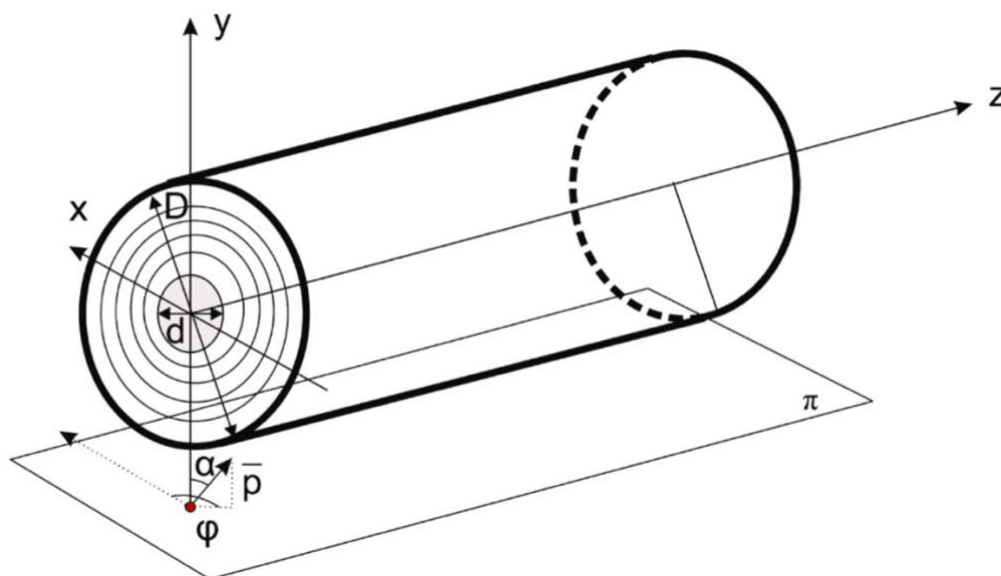


Рисунок 30 – Начальные условия и геометрия ионного облучения многостенных углеродных нанотрубок, где D – внешний и d – внутренний диаметры МУНТ, α и φ – начальный и азимутальный углы падения, π – плоскость, из которой начинает движение ион

2.7 Методика рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Для подробного анализа элементного состава и химических связей на поверхности образцов до и после облучения использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, основанный на явлении внешнего фотоэффекта. Спектры РФЭС представляют собой зависимости числа испускаемых электронов от энергии связи. При воздействии рентгеновского излучения происходит эмиссия электронов с тех уровней атома, для которых энергия связи электрона меньше энергии рентгеновского излучения. Метод основан на измерении кинетической энергии, которой обладает испущенный электрон – энергия связи электрона определяется по разнице величин энергии рентгеновского излучения и кинетической энергии фотоэлектронов.

Схематически пример процесса фотоэлектронной эмиссии из кислорода показан на Рисунке 31 (а). Оже-эмиссия, являющаяся одним из основных процессов релаксации, следующих за фотоэлектронной эмиссией, показана на Рисунке 31 (б). Поскольку снятие возбуждения оже-эмиссией также приводит к появлению электронов, в спектрах РФЭС

наблюдаются пики как от фотоэлектронов, так и от оже-электронов. Основные элементы установки для получения спектров РФЭС показаны на Рисунке 31 (в).

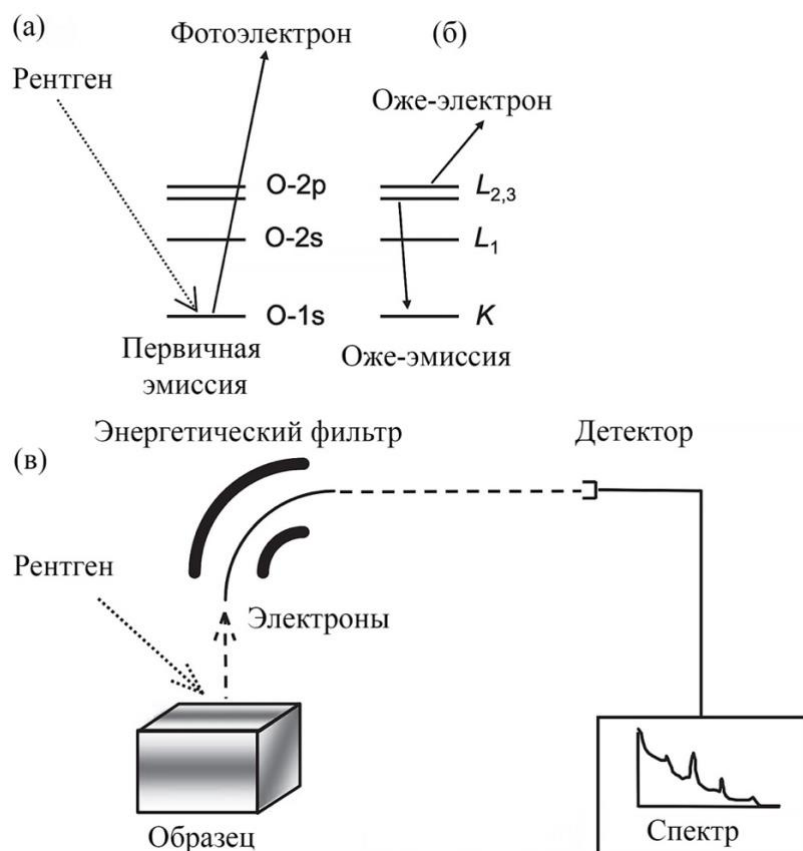


Рисунок 31 – Схема процессов возбуждения (а) и оже-эмиссии (б), схема экспериментальной установки для РФЭС (в) [160]

Анализ обычно проводят, регистрируя энергетические спектры во всем доступном диапазоне энергий (обзорный спектр), что гарантирует учет всех элементов. Затем проводят измерения спектров высокого разрешения в интересующих диапазонах. Отношение площадей обнаруженных пиков дает информацию об относительном содержании элементов. Спектры РФЭС высокого разрешения чувствительны к химическим связям атомов, в связи с наличием химического сдвига уровня. Для углеродных материалов это позволяет определить долю связей в состояниях sp^2 и sp^3 -гибридизации.

Среди преимуществ метода РФЭС стоит выделить возможность идентификации и количественной оценки химических элементов от лития до урана, высокую

чувствительность (концентрации до 0.1 ат. %) и минимальные требования к пробоподготовке. Стоит отметить, что глубина анализа РФЭС при исследовании образцов углеродных наноструктур составляет не более 10 нм, таким образом исключено влияние на спектр необлученного слоя материала.

В данной работе спектры РФЭС были получены с помощью электронного спектрометра Kratos AXIS Ultra DLD с использованием монохроматического Al-K α -излучения ($h\nu = 1486,7$ эВ) при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. Измерения проводились при комнатной температуре и давлении, не превышающем 10^{-8} мбар. Анализируемая область представляла собой эллипс с малой и большой осями 300 и 700 мкм соответственно. Полученные на спектрах пики аппроксимировались функциями Войта.

2.8 Методика изучения смачиваемости поверхности

Количественной мерой смачивания поверхности жидкостью является угол смачивания, т.е. угол, который образуется между касательной к поверхности фазы жидкость-газ и твердой поверхностью с вершиной, в точке контакта трех фаз. Основы изучения смачиваемости и капиллярного эффекта наряду со многими другими аспектами поведения жидкости были заложены Юнгом [161], а математический формализм был развит Лапласом.

Уравнение Юнга-Лапласа связывает градиент давления на поверхности с ее кривизной:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (2.9)$$

где R_1 и R_2 – главные радиусы кривизны в любой точке капли, γ – поверхностное натяжение, а ΔP – перепад давления на поверхности.

Смачиваемость поверхности изучалась методом сидящей капли. Капля дистиллированной воды из автоматической одноканальной механической пипетки объемом 3-5 мкл осаждалась на поверхность таблетки МУНТ. Для определения величины углов смачивания на каждом образце выбиралось по 3 точки, в которых производились измерения. Производилась видеосъемка момента касания капли при помощи макрообъектива. Анализ полученных изображений (стоп-кадров) проводился с

использованием программного обеспечения, основанным на методе анализа формы осесимметричной капли LB-ADSA [33]. Моделирование контура сидячих капель основано на приближении первого порядка уравнения Юнга-Лапласа.

Метод реализован в виде плагина к программному обеспечению с открытым исходным кодом ImageJ, который находится в свободном доступе. На Рисунке 32 показана макрофотография капли на поверхности (а), а также приведен пример обработки изображения в программе ImageJ (б).

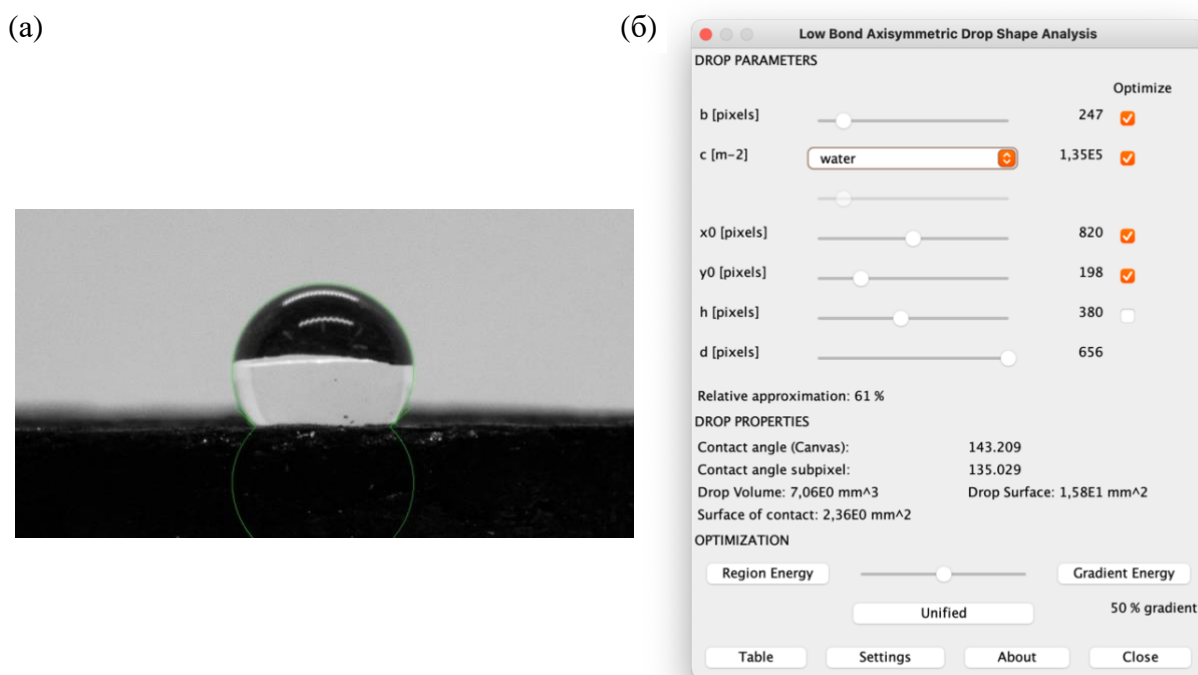


Рисунок 32 – Макрофотография капли воды на поверхности с контуром (а), интерфейс плагина для определения угла смачивания в ImageJ (б)

2.9 Методика исследования фильтрации воды

Для экспериментов по фильтрации воды таблетки МУНТ помещались между двумя мембранами из стекловолокна в шприце, как показано на Рисунке 33. 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. Для экспериментов с изменением pH растворов использовали 0,1 М HNO₃ или 0,1 М NaOH. Все химические вещества, использованные в экспериментах, являлись чистыми для анализа (содержание основного компонента выше 98 %).

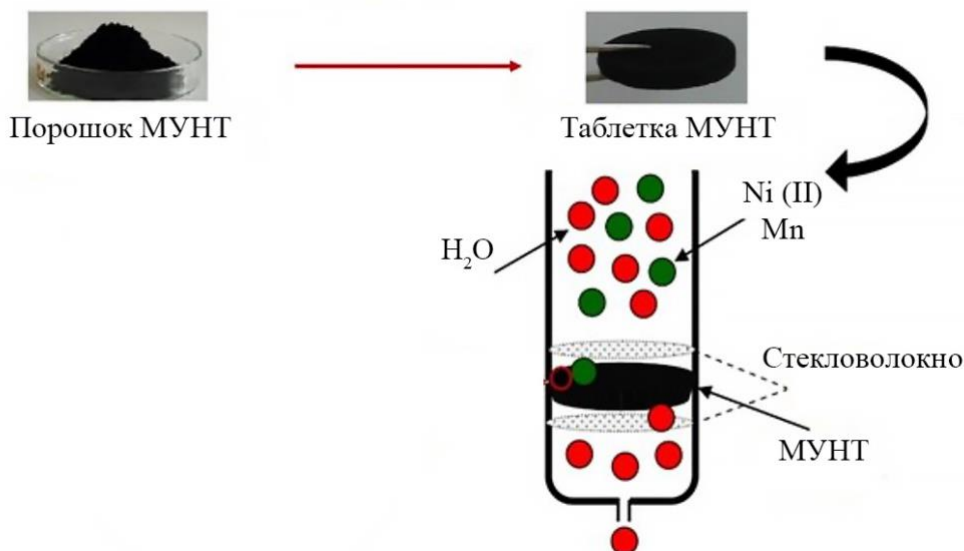


Рисунок 33 – Схема эксперимента по фильтрации воды через таблетку МУНТ

В ходе каждого эксперимента концентрацию ионов тяжелых металлов измеряли спектрофотометром в УФ/видимой области, а эффективность удаления R определяли как:

$$R(\%) = \left(\frac{C_i - C}{C_i} \right) \times 100, \quad (2.10)$$

где C_i и C — начальная и конечная концентрация.

Кроме того, с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии контролировали содержание тяжелых металлов в таблетках МУНТ после проведения экспериментов по фильтрации.

2.10 Методика измерения роста бактериальных культур

Штамм *E.coli* (O157:H7) на питательной среде (агар) выращивали в течение 24 ч в лизогенной среде при 37 °С. Образец порошка питательного бульона растворяли в 200 мл дистиллированной воды и подготавливали для инкубации бактерий в соответствии с описанным в работе [162] методом.

Для изучения антибактериальной активности использовали диско-диффузионный метод, то есть проводилась оценка диаметра зоны подавления роста культуры *E.coli* вокруг бумажного диска с суспензией МУНТ, как показано на Рисунке 34. За счет

диффузии МУНТ из диска в питательную среду происходит ингибирование роста, при этом величина диаметра ингибирования определяет антибактериальную активность.

Изучение образования колоний также проводилась методом измерения оптической плотности с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1800.

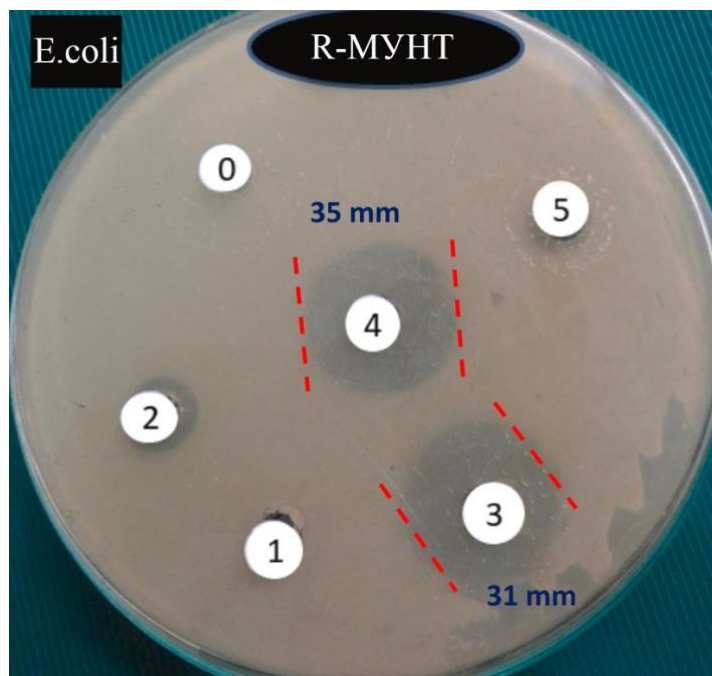


Рисунок 34 – Изучение антибактериальной активности облученных МУНТ диско-диффузионным методом (цифрами отмечены номера образцов с различными концентрациями нанотрубок в суспензии)

2.11 Получение изображений многостенных углеродных нанотрубок с помощью сканирующей микроскопии

Получение изображений в СЭМ основано на детектировании излучений, возникающих в результате взаимодействия электронного пучка с поверхностью анализируемого образца. Электронный зонд создается электронной пушкой (источником электронов) и фокусируется электронными линзами. Сканирующие катушки отклоняют зонд в двух взаимно перпендикулярных направлениях по поверхности образца. Источник электронов, электронные линзы и отклоняющие катушки образуют систему, называемую электронной колонной.

В данной работе использовался электронный микроскоп модели TESCAN LYRA 3 (Рисунок 35) с диапазоном рабочих увеличений $1x - 1.000.000x$. Образцы диаметром до 200 мм помещаются в большую рабочую камеру (Ш×Г 285×340 мм), СЭМ-изображение регистрировалось детектором вторичных электронов и записывалось в цифровой форме.



Рисунок 35 – Сканирующий электронный микроскоп модели TESCAN LYRA 3

2.12 Методика исследования зарядки композитов электронным пучком

Эксперименты по зарядке образцов проводились при помощи электронно-зондового измерительного комплекса на базе электронного микроскопа LEO 1455VP Carl Zeiss (Zeiss AG) при токе первичного пучка 10 пА на площадку облучения 100×100 мкм, что дает плотность заряжающего тока $j_0 = 10$ А/см². Поверхностный потенциал V_S измерялся по сдвигу спектров вторичных электронов при помощи тороидального электростатического спектрометра. Ток эмиссии I_σ получен при помощи измерения тока с полусферического коллектора электронов наноамперметром Keithley 6485. Сумма тока смещения (аккумуляированного заряда) и тока утечки I_{L+D} измерялась с подложки, на которой устанавливался образец, при помощи другого наноамперметра Keithley 6485.

Ток первичного электронного пучка измеряли с помощью цилиндра Фарадея, помещенного на держатель образца. Схема эксперимента представлена на рисунке 36. Более подробно методика описана в работах [163,164].

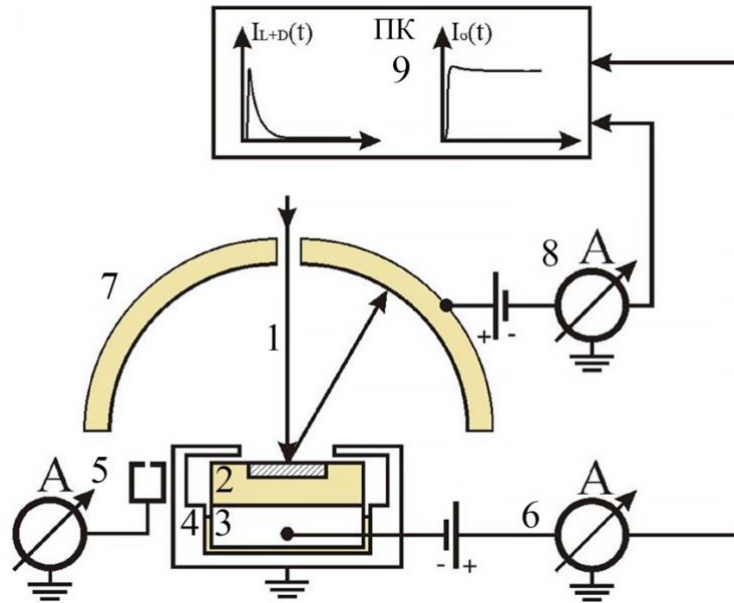


Рисунок 36 – Схема эксперимента по измерению ВЭЭ образцов нанокompозитов.

- 1 – электронный пучок СЭМ, 2 – образец, 3 – металлический держатель образца,
 4 – экранирующий корпус, 5 – цилиндр Фарадея, 6 – наноамперметр,
 7 – полусферический коллектор электронов, 8 – наноамперметр,
 9 – запись временных зависимостей на ПК

3. Ионно-индуцированная трансформация структуры нанотрубок

В данной главе представлены результаты исследования радиационно-индуцированной трансформации структуры нанотрубок, полученные в ходе экспериментальных работ и моделирования процессов облучения. Используются материалы статей [A1, A2, A3].

3.1 Исследование лабораторных многостенных углеродных нанотрубок методом комбинационного рассеяния света

Синтезированные в лаборатории МУНТ методом CVD на кремниевых подложках были облучены ионами He^+ с энергией 80 кэВ на ускорителе HVBE-500. Облучение проводилось со следующими флюенсами: 2.5×10^{15} ион/см², 5×10^{15} ион/см², 10^{16} ион/см², 2×10^{16} ион/см² при комнатной температуре.

Каждый образец был изучен с помощью КР-спектроскопии в режиме обратного рассеяния. Длина волны возбуждающего излучения составила 632.8 нм (1.96 эВ). Мощность лазера поддерживалась ниже 1 мВт/см² во избежание перегрева образца. При помощи объектива 100x/0,9NA лазерный луч был сфокусирован в пятно размером 2-5 мкм. Набор каждого из спектров производился в течение 5 минут.

Для анализа эффектов ионного облучения с помощью КР-спектроскопии рассмотрим два основных для МУНТ пика: G-пик (графитовый), он характеризует графитизацию образца, обнаруживается в диапазоне 1550–1600 см⁻¹ (в самом графите на частоте 1582 см⁻¹) и соответствует тангенциальным колебаниям атомов; D-пик, он характеризует дефектность образца, обнаруживается на частоте около 1350 см⁻¹, к его появлению приводит разупорядочивание структуры.

На Рисунке 37 приведены полученные КР-спектры МУНТ при различных флюенсах облучения ионами He^+ . Полученные спектры нормировались и разлагались на составляющие, пики аппроксимировались функциями Войта. Отметим, что на спектрах МУНТ с большим количеством стенок отсутствуют пики RBM, которые отвечают за коллективные колебания атомов углерода в радиальном направлении. Уменьшение интенсивности полосы пиков второго порядка с ростом флюенсов вплоть до полного исчезновения свидетельствует об утрате дальнего порядка решетки sp²-углерода [26]. В связи с малой информативностью деконволюция этого участка спектра не проводилась.

Визуально можно отметить, что, начиная с флюенса 5×10^{15} ион/см², при дальнейшем увеличении флюенса облучения основные D- и G- пики начинают уширяться, при этом явно наблюдается увеличение отношения интегральных интенсивностей D- и G-пигов, что свидетельствует о разупорядочивании структуры нанотрубок под действием облучения.

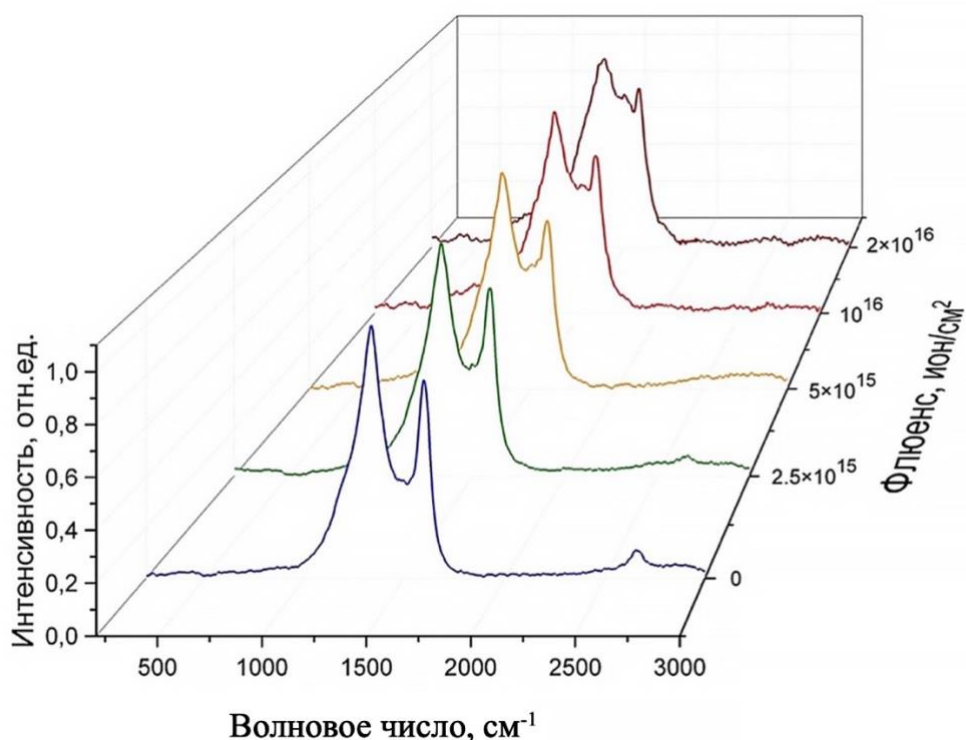


Рисунок 37 – Эволюция КР-спектров МУНТ при увеличении флюенса облучения ионами гелия

На Рисунке 38 приведена зависимость отношения I_D/I_G от флюенса облучения. Низкое отношение интегральных интенсивностей I_D/I_G свидетельствует о высокой кристалличности структуры, то есть о низком содержании аморфного углерода и дефектов структуры. Видно, что изначально лабораторные МУНТ обладают достаточно высоким показателем $I_D/I_G \approx 2.7$. 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 дефектных внешних графитизованных слоев, неизбежно присутствующих в лабораторных многостенных нанотрубках, что и приводит к уменьшению D-пика.

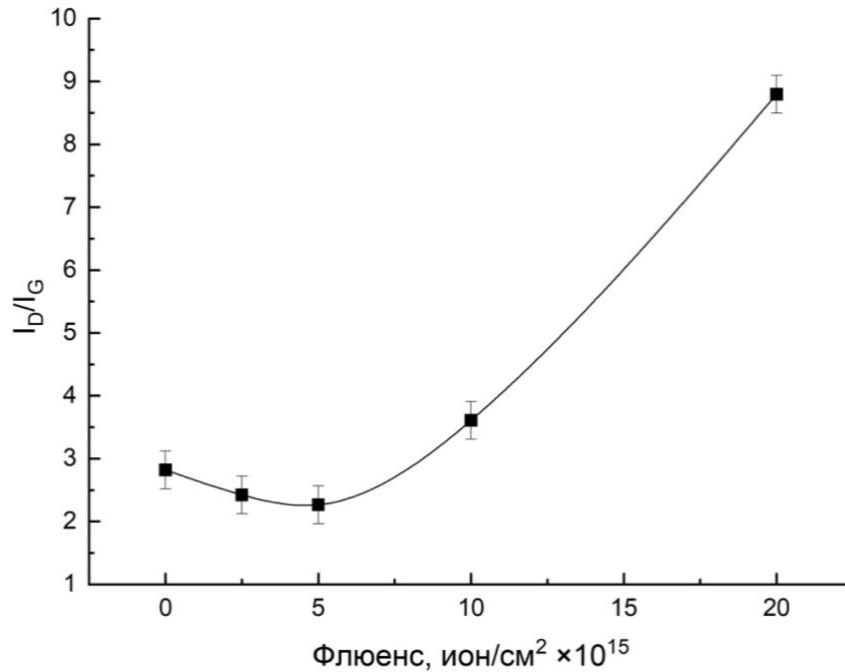


Рисунок 38 – Зависимость отношения I_D/I_G для лабораторных МУНТ в зависимости от флюенса облучения ионами гелия

Отметим также, что КР-спектроскопия является более точным инструментом для анализа УНТ с высокой концентрацией точечных дефектов [165]. Так, в работе [166] при помощи КР проводилось исследование участка одностенной УНТ, о котором было заведомо известно, что он содержит дефект, при этом проведенный анализ D-диапазона КР-спектра показывал фактически полное отсутствие какой-либо разупорядоченности.

3.2 Изменение средних диаметров лабораторных многостенных углеродных нанотрубок при облучении различными флюенсами

Поверхность образцов МУНТ до и после облучения была исследована с помощью СЭМ. На Рисунке 39 представлены изображения, демонстрирующие трансформацию структуры МУНТ при возрастании флюенса облучения.

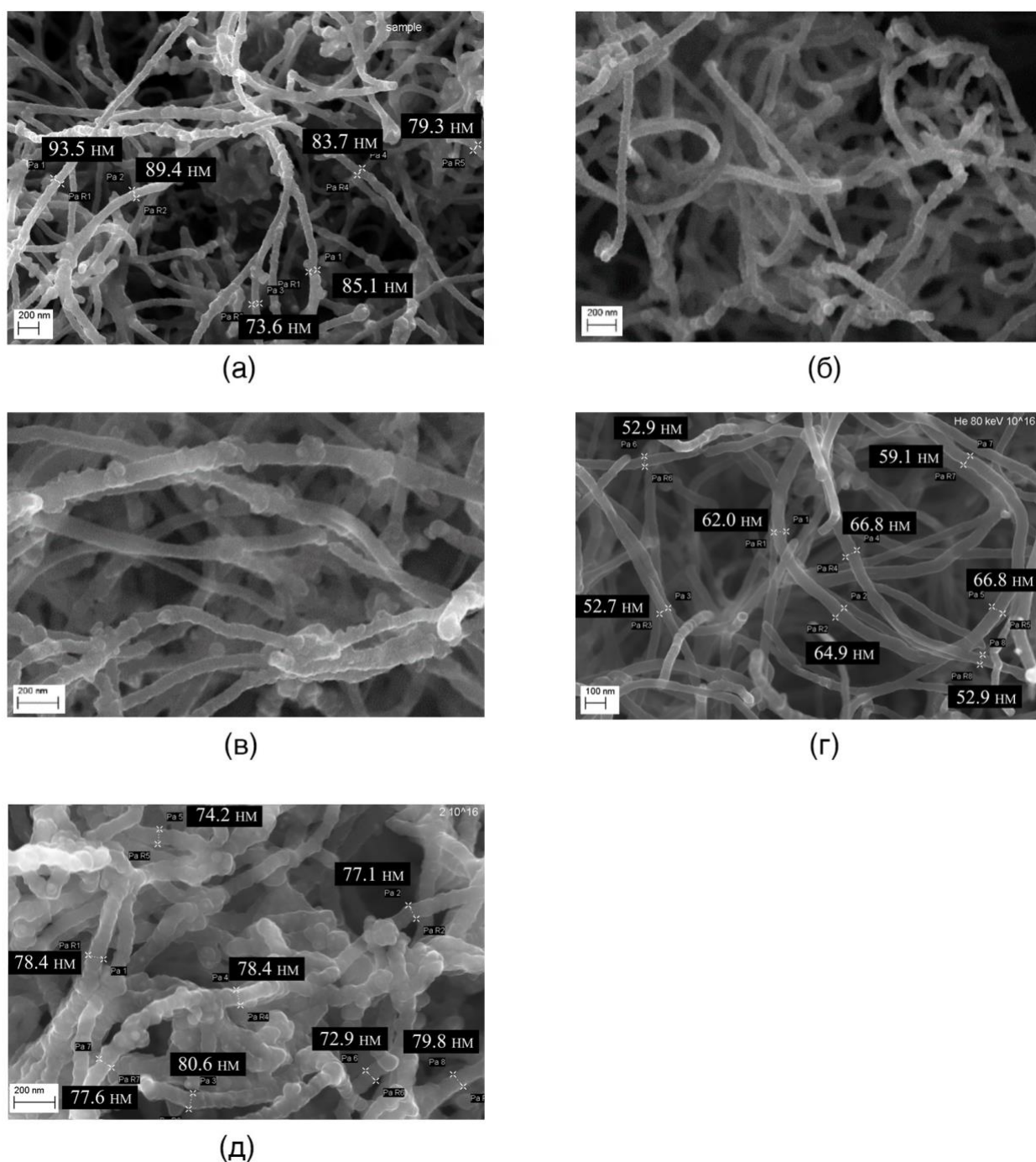


Рисунок 39 – СЭМ-изображения необлученных МУНТ (а), облученных МУНТ с флюенсом 2.5×10^{15} ион/см² (б), 5×10^{15} ион/см² (в), 10^{16} ион/см² (г), 2×10^{16} ион/см² (д)

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. Следует

отметить, что на СЭМ-изображениях визуально наблюдается улучшение поверхности МУНТ с увеличением флюенса вплоть до 10^{16} ион/см² (б,в,г), связанное с распылением дефектных внешних слоев и наростов, что подтверждает сделанные ранее выводы на основании анализа отношения I_D/I_G на спектрах КР.

При флюенсе выше 10^{16} ионов/см² (д) 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 [167] – в результате высокоэнергетического облучения ионами хлора диаметры УНТ увеличились с 70 до 180 нм.

При помощи встроенного в СЭМ программного измерительного инструмента были проанализированы диаметры нескольких десятков нанотрубок для каждого скана образца. На Рисунке 40 показана зависимость среднего диаметра МУНТ от флюенса облучения.

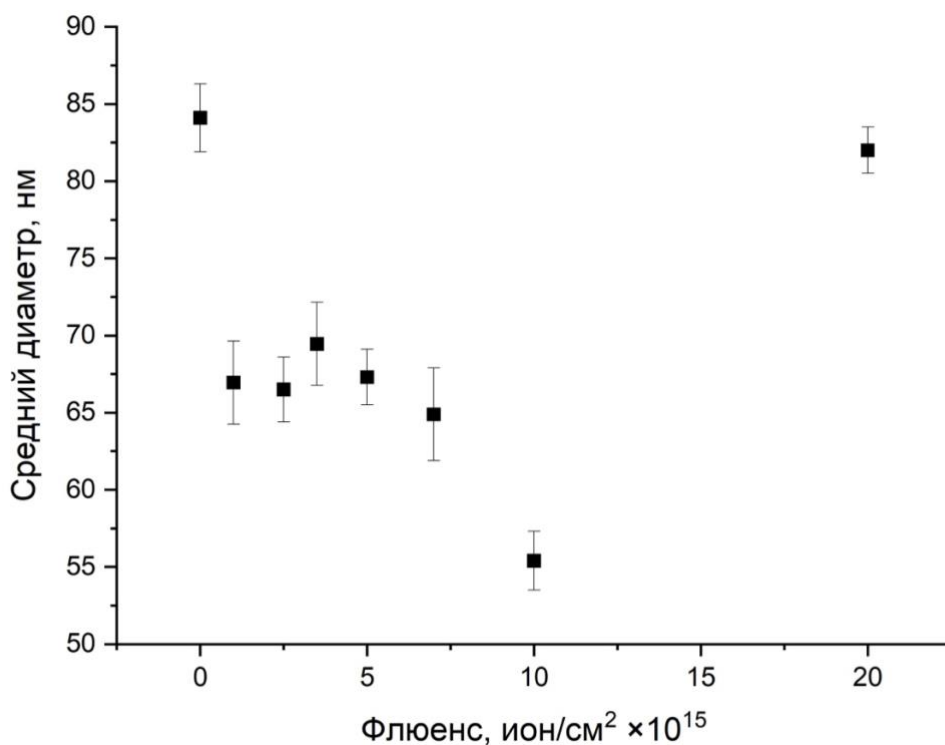


Рисунок 40 – Зависимость среднего диаметра МУНТ от флюенса облучения

Каждая точка получается путем усреднения диаметров нанотрубок на изображениях СЭМ, полученных в нескольких сечениях одного и того же образца, в одном и том же диапазоне глубины резко изображаемого пространства. Видно, что в

результате ионного облучения средний диаметр исходных МУНТ уменьшился с 85 до 65 нм после облучения ионами гелия малым флюенсом, а при самом высоком флюенсе происходит разбухание с увеличением диаметров практически до исходных значений.

3.3 Влияние ионного облучения на тип гибридизации атомов углерода в лабораторных многостенных углеродных нанотрубках

Чтобы подробнее изучить образование дефектов в МУНТ при ионном облучении были получены спектры РФЭС высокого разрешения, которые разлагались на составляющие, соответствующие разным химическим состояниям атомов. Для разложения использовали асимметричную компоненту с двумя сателлитами для описания sp^2 -гибридизированного углерода и симметричные компоненты для описания sp^3 -гибридизированного углерода.

Таким образом, были определены доли связей в МУНТ с различной гибридизацией в зависимости от флюенса облучения – результаты представлены в Таблице 1. Подробный анализ углеродной линии C1s (энергия связи ~ 285 эВ) показал наличие наиболее интенсивной составляющей углеродного спектра исходных МУНТ с максимумом при 284,2–284,3 эВ, которая соответствует атомам углерода в составе связей C = C (sp^2). Компонента с максимумом при энергии 285 эВ связана с наличием углерода в C–C (sp^3) состоянии, то есть с возникновением структурных дефектов в стенках МУНТ, таких как межстеночные атомы и аморфный углерод.

Анализ данных РФЭС показывает, что при облучении увеличивается доля sp^3 -атомов, то есть происходит трансформация наноструктуры МУНТ при увеличении флюенса облучения.

Полученные зависимости доли связей от флюенсов облучения по данным РФЭС не указывают на какое-либо улучшение структуры МУНТ при малых флюенсах, что объясняется тем, что распыляемые 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 . Таким образом, при изучении трансформации структуры МУНТ необходимо учитывать данные, полученные с помощью нескольких независимых методик.

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

3.4 Исследование трансформации структуры нанотрубок марки «Таунит»

Исследование дефектообразования было проведено также для МУНТ промышленного производства марки «Таунит» двух серий: 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 4×10^{16} ион/см² и энергией 80 кэВ.

Образцы были изучены с помощью КР-спектроскопии при различных флюенсах облучения ионами He^+ с энергией 80 кэВ, полученные спектры для обеих серий МУНТ представлены на Рисунке 41.

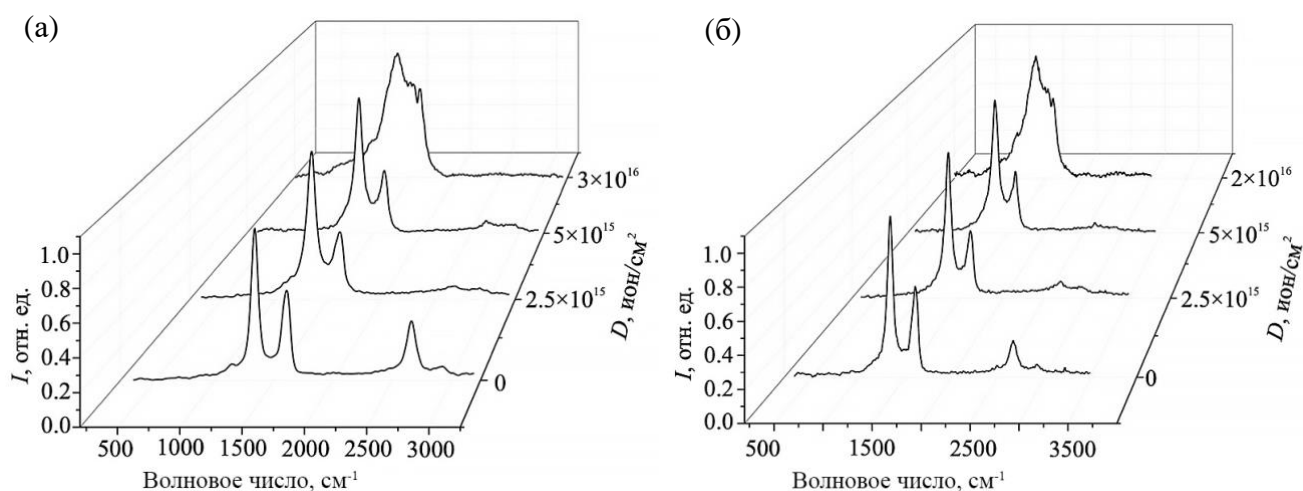


Рисунок 41 – Эволюция КР-спектров МУНТ «Т» (а) и «ТМ» (б) при увеличении флюенса облучения ионами гелия

Как и в случае лабораторных нанотрубок, наблюдается уменьшение интенсивности пиков второго порядка с ростом флюенсов облучения. Однако визуально можно отметить, что для обоих исходных типов МУНТ D- и G- пики практически не перекрываются, а интенсивность D-пика существенно ниже, чем у лабораторных МУНТ, что свидетельствует о более высоком исходном качестве структуры МУНТ промышленного производства. Это обусловлено в том числе их меньшими размерами.

На Рисунке 42 представлено отношение I_D/I_G для нанотрубок марки «Таунит» обеих серий. Видно, что в сравнении с лабораторными МУНТ они демонстрируют существенно меньшее значение I_D/I_G до облучения, поэтому при увеличении флюенса не наблюдается улучшение структуры. 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 стенках нанотрубок.

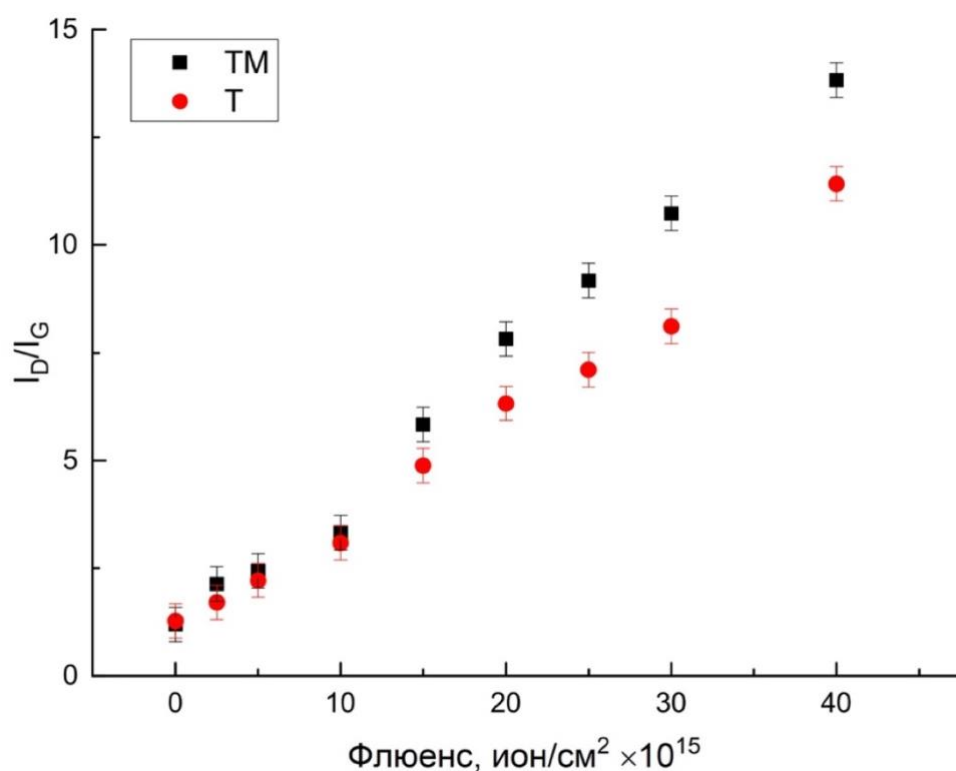


Рисунок 42 – Зависимость отношения I_D/I_G от флюенса облучения для нанотрубок «Т» и «ТМ»

В процессе дефектообразования при ионном облучении твердых материалов обычно наблюдаются три характерные области [168,169]. 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 области во вторую.

Следует отметить, что при высоких флюенсах плотность оборванных связей в стенках нанотрубок достаточно высока, чтобы эти связи начали взаимодействовать друг с другом, таким образом можно ожидать, что стенки могут «сшиваться» между собой.

Разница в отношении I_D/I_G для образцов «Т» и «ТМ» при флюенсе выше 10^{16} ион/см² становится более существенной, то есть нанотрубки меньшего диаметра имеют более высокую степень разупорядоченности при одинаковом флюенсе облучения.

На Рисунке 43 показаны СЭМ-изображения МУНТ «Т» до и после облучения с флюенсом 10^{16} ион/см². Видно, что исходная структура МУНТ практически не содержит каких-либо наростов, что подтверждает вывод из анализа КР-спектров о ее более высоком качестве. Средний диаметр МУНТ после облучения уменьшился незначительно: с 28 нм до 24 нм.

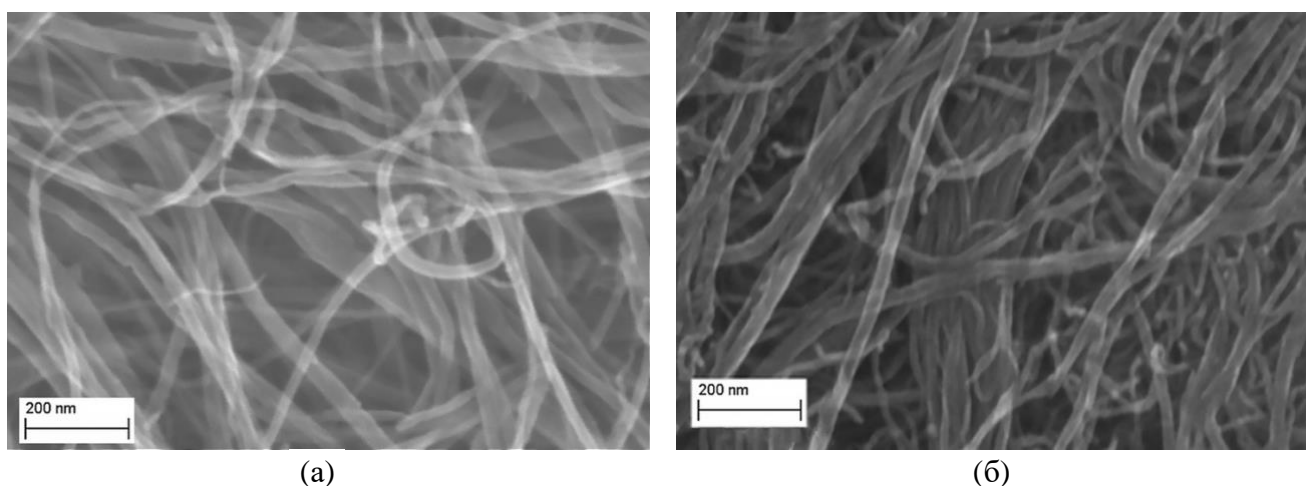


Рисунок 43 – СЭМ-изображения необлученных (а), облученных флюенсом 10^{16} ион/см² (б) МУНТ «Т».

3.5 Моделирование ионно-индуцированного дефектообразования в многостенных углеродных нанотрубках

В связи с тем, что накопление дефектов сопровождается перестройкой электронных орбиталей и в общем случае может повлечь за собой изменение типа гибридизации, происходит и изменение энергии связи между атомами решетки. Результаты компьютерного моделирования в программном пакете LAMMPS наглядно показывают, что после облучения появляются различные типы поперечных связей (Рисунок 44).

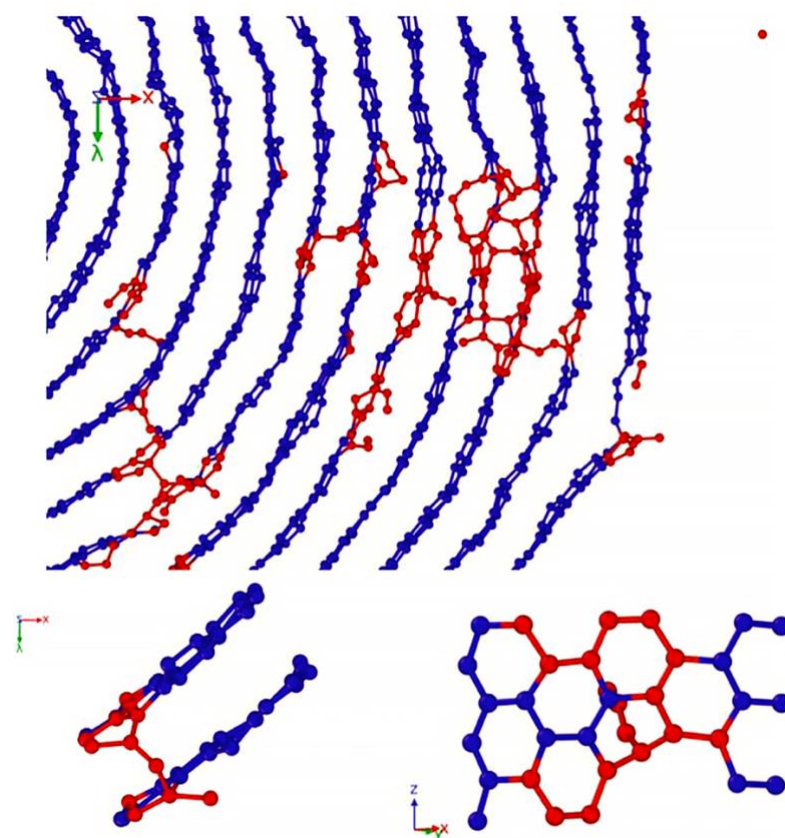


Рисунок 44 – Моделирование дефектообразования в МУНТ методом молекулярной динамики в LAMMPS, время релаксации – 100 пс

Атомы углерода отмечены синим цветом, а атомы углерода с изменением энергии связи вследствие дефектообразования, ближайšie к дефектным областям, отмечены красным. Бездефектные МУНТ содержат sp^2 -гибридизированные атомы углерода, энергия связи на один атом составляет ~ 6 эВ. После ионного облучения образуются

дефекты: вакансии с энергией связи 7.8 эВ, междоузлия с энергией связи 1.2 эВ, межстеночные сшивки с энергией связи 5.5 эВ. Стоит отметить, что налетающие ионы He^+ не образуют химических связей в образце, поэтому изменение свойств определяется разнообразием структурных модификаций, а элементный состав остается неизменным.

С помощью анализа смоделированной после облучения системы было рассчитано количество связей в каждом из состояний гибридизации для нанотрубки с 14 стенками при флюенсе облучения 2×10^{16} ион/см². Доля sp^2 -связей составила 73.17 ат. %, а доля sp^3 -связей составила 26.83 ат. %.

3.6 Влияние ионного облучения на тип гибридизации атомов углерода в нанотрубках марки «Таунит»

Исходные и облученные образцы МУНТ исследовались с помощью РФЭС. Подробный анализ углеродной линии C1s приведен в Таблице 2.

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

Исходные нанотрубки «Т» и «ТМ» имеют практически одинаковое относительное содержание sp^2 и sp^3 -связей. При флюенсе 3×10^{16} ион/см² различия становятся значительными, наряду с возрастанием доли sp^3 в обоих образцах, количественный анализ показывает, что в образцах «ТМ» доля структурных дефектов, соответствующих sp^3 -связям, становится больше. 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. Результаты

также оказались близки к оценке доли связей из моделирования в LAMMPS при флюенсе 2×10^{16} ион/см².

3.7 Возрастание концентрации кислорода в нанотрубках марки «Таунит» после облучения

Помимо изменения доли гибридных связей углерода на спектре РФЭС облученных МУНТ «Т» также наблюдается значительное увеличение интенсивности линии кислорода, что можно наблюдать на обзорном спектре на Рисунке 45.

Состав образцов по данным РФЭС высокого разрешения представлен в Таблице 3. Концентрация кислорода значительно возрастает уже при облучении низким флюенсом 5×10^{15} ион/см² от исходной 2.88 ат.% до 9.11 ат.% после облучения. При более высоких флюенсах концентрация достигает значения 11,54 ат.%.

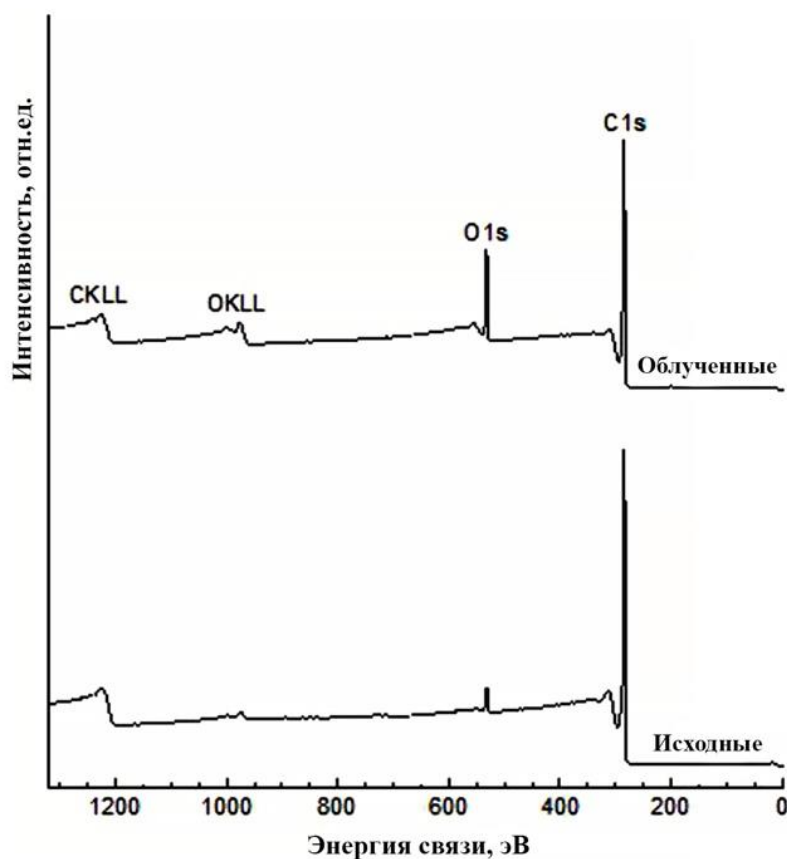


Рисунок 45 – Широкодиапазонный спектр РФЭС для исходных и облученных гелием МУНТ «Т»

Увеличение концентрации кислорода объясняется тем, что образец после облучения извлекается из вакуумной камеры на воздух, в результате чего кислород насыщает оборванные связи, образованные в результате облучения. Расчет методом теории функционала плотности, проведенный в [170] показывает, что присоединение молекулы кислорода к точечному дефекту УНТ является более энергетически выгодным, чем присоединение молекулы азота.

Таблица 3 – Элементный состав поверхности образцов МУНТ «Т»

Флюенс, ион/см ²	С, ат.%	О, ат.%
0	97.12	2.88
5×10^{15}	90.89	9.11
10^{16}	88.83	11.17
2×10^{16}	88.46	11.54

3.8 Основные выводы из главы 3

В данной главе было продемонстрировано, что результат воздействия ионного облучения на структуру МУНТ зависит как от изначальной степени их дефектности, так и от их диаметров.

В первом случае для МУНТ со значительной исходной дефектностью ионное облучение с низким флюенсом может приводить к улучшению структуры, как показывают данные СЭМ и КР. Однако для изначально менее дефектных МУНТ с отношением I_D/I_G близким к единице дополнительное улучшение структуры при облучении не наблюдается. Эффекты улучшения структуры МУНТ при низких флюенсах (10^{12} – 10^{13} ион/см²) облучения высокоэнергетичными (55 МэВ) ионами углерода наблюдались в МУНТ в работах [171,172], в частности, было показано уменьшение параметра I_D/I_G . В этих исследованиях исходные МУНТ обладали отношением $I_D/I_G \approx 1$ с последующим уменьшением до $I_D/I_G \approx 0.8$, однако механизмом улучшения качества структуры в данном случае являлся высокотемпературный отжиг МУНТ, связанный с возбуждением электронной системы, вызванным прохождением иона с высокой энергией.

Во втором случае было обнаружено с помощью РФЭС и КР-спектроскопии, что при облучении (ионами He^+ , 80 кэВ) нанотрубки промышленного производства, обладающие изначально меньшими диаметрами, начинают разрушаться быстрее при превышении флюенса 10^{16} ион/см². Так, при флюенсе 3×10^{16} ион/см² доля связей с sp^3 -гибридизацией в нанотрубках меньшего среднего диаметра оказывается выше более чем на четверть, а отношение интегральных интенсивностей линий D и G на спектрах комбинационного рассеяния выше более чем на 30%. Кроме того, обнаружено увеличение концентрации кислорода в МУНТ после облучения.

4. Изменение характеристик углеродных наноматериалов при облучении

В данной главе представлены результаты исследования радиационно-индуцированного модифицирования функциональных характеристик МУНТ, а также изучения характеристик зарядки композитных углеродных наноматериалов, полученные в ходе экспериментальных работ. Используются материалы статей [А1, А5, А6, А7, А8, А9, А10, А11].

4.1 Изменение смачиваемости поверхности таблеток многостенных углеродных нанотрубок в результате ионного облучения

В связи с описанными в первой главе многочисленными применениями нанотрубок в устройствах, контактирующих с жидкостями, было проведено исследование смачиваемости поверхности таблеток МУНТ марки «Таунит» водой до и после облучения ионами (He^+ , 80 кэВ) с различными флюенсами. На поверхность облученных таблеток «Т» и «ТМ» наносили капли воды, на каждой таблетке проводили несколько измерений краевого угла смачивания, полученные значения усредняли. Гидрофобность или гидрофильность поверхности можно охарактеризовать путем измерения угла смачиваемости, возникающего между поверхностью и каплей воды, контактирующих друг с другом. Как правило, поверхности можно классифицировать по степени их смачиваемости с использованием воды на следующие группы: гидрофобные ($\Theta_c > 90^\circ$), гидрофильные ($\Theta_c < 90^\circ$), супергидрофобные ($\Theta_c > 150^\circ$) и супергидрофильные ($\Theta_c < 5^\circ$). Зависимость угла смачивания от флюенса облучения показана на Рисунке 46.

При небольших флюенсах облученная поверхность МУНТ обеих серий становится супергидрофобной: угол смачивания превышает 160° , при этом подвижность капель высокая. В предыдущей главе при помощи РФЭС было показано, что оборванные связи быстро насыщаются кислородом уже при небольших флюенсах, таким образом, увеличение угла смачиваемости МУНТ после облучения согласуется с данными работы [66], где сообщается, что присоединенные молекулы кислорода повышают гидрофобность поверхности МУНТ.

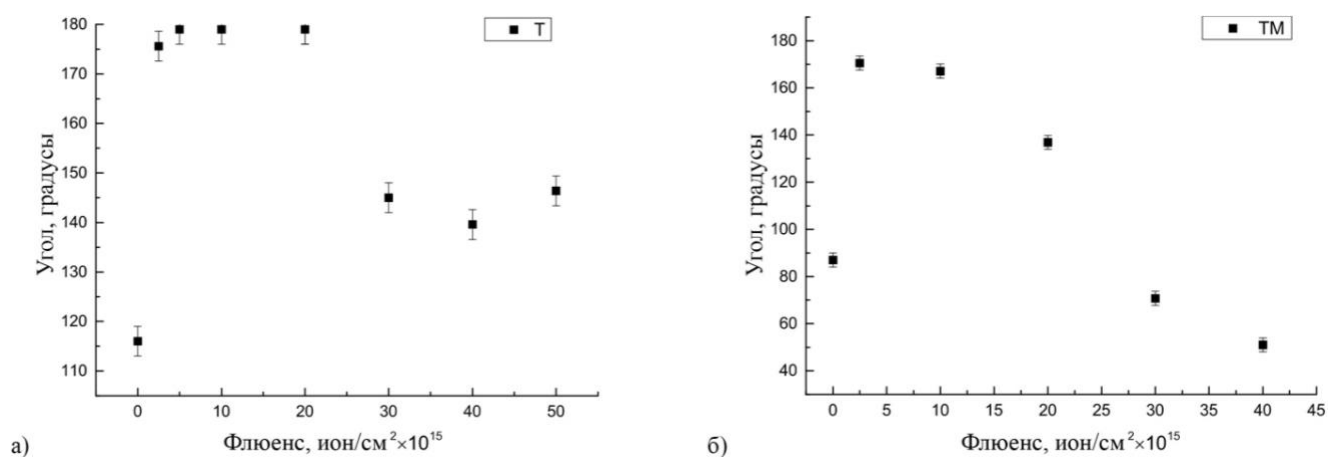


Рисунок 46 – Зависимость угла смачивания поверхности от флюенса облучения для МУНТ серии «Т» – (а) и «ТМ» – (б)

С увеличением флюенса облучения для образцов серии «Т» угол резко снижается, а для образцов серии «ТМ» эта зависимость оказывается более плавной. При дальнейшем увеличении флюенса концентрация кислорода увеличивается незначительно, при этом по данным МД растет количество поперечных сшивок между стенками нанотрубок. При высоких флюенсах появляются протяженные дефекты, которые способствуют адсорбции воды, в результате чего смачиваемость увеличивается. Это явление лежит в основе повышения эффективности фильтрационных свойств углеродных нанотрубок после ионного облучения [173]. Чем больше исходный диаметр нанотрубок, тем больший флюенс необходим для уменьшения краевого угла после достижения супергидрофобности, что согласуется с различной динамикой образования радиационно-индуцированных дефектов для нанотрубок обеих серий по данным методик КР и РФЭС. Схема проведенного эксперимента представлена на Рисунке 47.

Эффект перехода из исходно гидрофобного в гидрофильное состояние наблюдался при облучении поверхности МУНТ ионами Na⁺ с энергией 5 кэВ и флюенсом 10¹⁶ ион/см² в работе [174]. Авторы утверждают, что механизм перехода от гидрофобности к гидрофильности заключается в образовании сшивок между отдельными нанотрубками, что, в сочетании с другими образовавшимися дефектами, способствует адсорбции молекул воды в модифицированном слое.

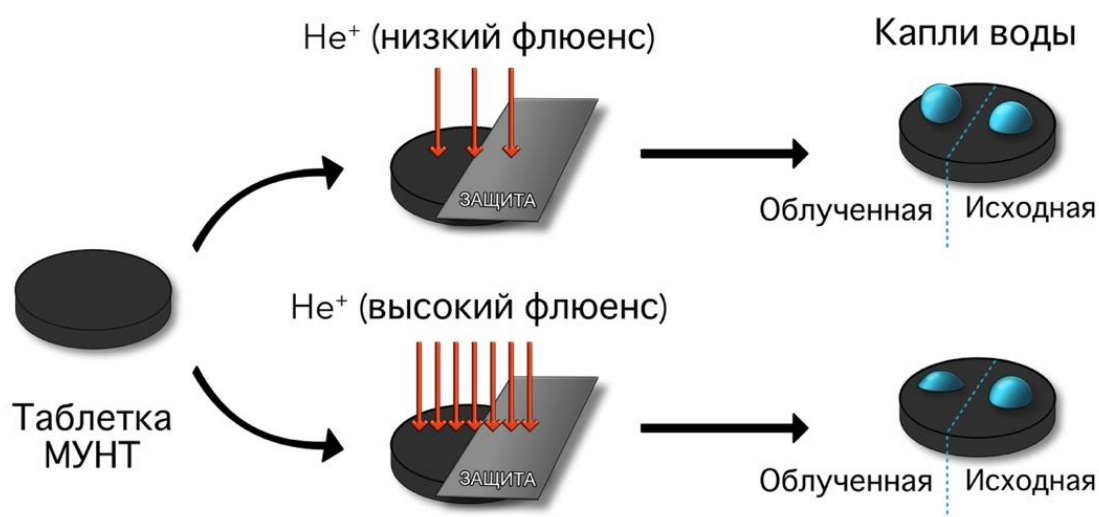


Рисунок 47 – Схема этапов облучения и исследования смачиваемости МУНТ

Для сравнения эффектов облучения при различных параметрах ионов используют величину числа смещений на атом – DPA. Было проведено моделирование в программном пакете SRIM образования радиационно-индуцированных дефектов при облучении ионами He^+ , 80 кэВ и Na^+ , 5 кэВ (использованных в работе [174]) – на Рисунке 48 показаны полученные профили распределения смещений по глубине. По результатам моделирования значения DPA находятся в диапазоне от 0.07 до 1.2 для используемых в настоящем исследовании параметров ионного пучка. Для параметров облучения пучком Na^+ значение DPA оказывается около 17, что более чем на порядок выше, чем для пучка, используемого в настоящем исследовании.

Стоит отметить, что в приповерхностных слоях количество радиационных дефектов значительно меньше, а смачиваемость образца определяется именно состоянием его поверхности. Чтобы принять это во внимание, были рассчитаны DPA в приповерхностной области 60 нм (около диаметра 1-2 УНТ) для обоих экспериментов. Для условий настоящей работы «локальный» DPA в слое 60 нм варьируется в пределах 0.016 – 0.037, для облучения Na^+ – в пределах от 5 до 17. В результате при облучении ионами натрия сразу происходит переход к гидрофильности, что согласуется с данными настоящей работы. Значительно меньшие приповерхностные значения DPA в настоящей работе вызваны более высокой энергией и меньшей массой падающих ионов (следовательно, более низкими сечениями взаимодействия и более широкими профилями распределения дефектов по глубине) – на Рисунке 48 представлены полученные профили.

Таким образом, в настоящей работе сшивки между отдельными МУНТ не наблюдались, однако образование сшивок между стенками внутри нанотрубки было подтверждено моделированием методом МД.

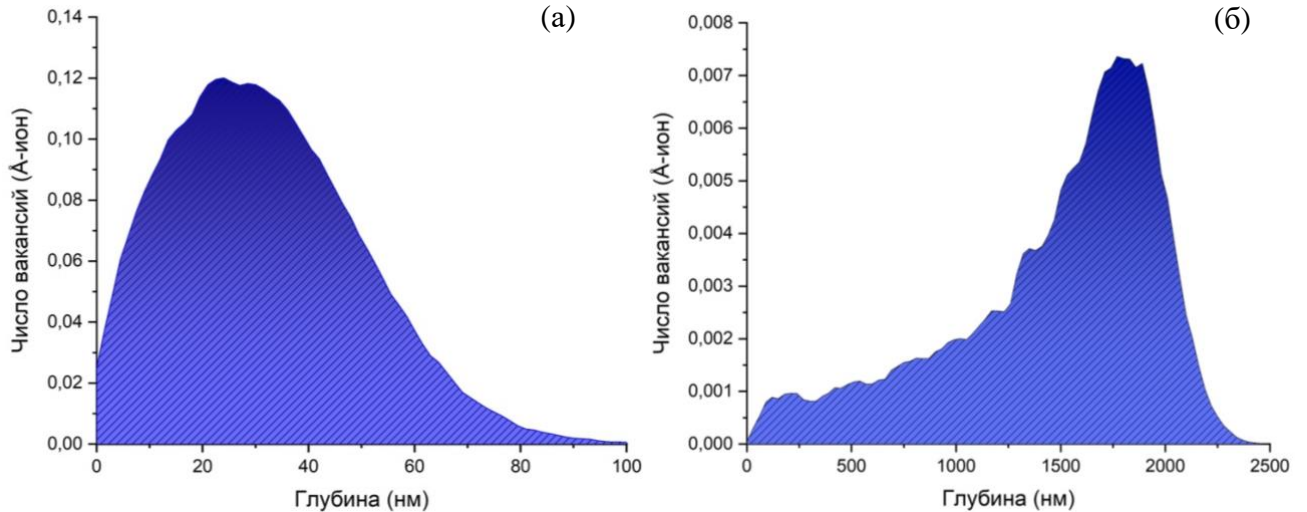


Рисунок 48 – Сравнение профилей распределения образованных вакансий при параметрах облучения: Na⁺, 5 кэВ (а), He⁺, 80 кэВ (б)

В ряде приложений полученный эффект управления смачиваемостью представляет особый интерес, например, для создания градиента смачиваемости: это позволит управлять перемещением жидкости по поверхности [175]. В результате такие поверхности с управляемым супергидрофобным эффектом помогут манипулировать жидкостями, что обеспечивает возможность ускорения, замедления, слияния и контроля потоков. Повторные эксперименты по изучению смачиваемости, проведенные через 3 месяца после облучения, показали, что эффект изменения свойств поверхности сохраняется – не наблюдалось изменения смачиваемости в пределах погрешности измерений.

4.2 Повышение эффективности фильтрации тяжелых металлов таблетками облученных многостенных углеродных нанотрубок

Благодаря увеличению адсорбции воды после облучения высоким флюенсом оказывается возможным повысить эффективность фильтров на основе МУНТ. Для изучения сорбционной способности к тяжелым металлам были изготовлены таблетки из лабораторных МУНТ и нанотрубок «Таунит». В каждом проведенном эксперименте в шприц помещался набор фильтрующих таблеток массой от 0.1 до 0.3 г и добавлялось 50 мл раствора Mn или Ni(II) с различными концентрациями.

Облучения МУНТ «Т» проводились ионами He⁺ с энергией 100 кэВ и флюенсом 10¹⁶ ион/см², лабораторные МУНТ облучали ионами Ag⁺ с энергией 100 кэВ с двумя флюенсами – 5×10¹⁵ ион/см² и 10¹⁶ ион/см². После облучения поверхности всех образцов являлись гидрофильными.

Как видно из Рисунка 49, после ионного облучения сорбционная способность обоих типов МУНТ при удалении тяжелых металлов из водных растворов увеличилась. Причиной возрастания сорбционной способности является появление дефектов на стенках МУНТ, которые действуют как центры пиннинга для адсорбции металлов, что повышает эффективность применения облученных таблеток МУНТ в качестве фильтров для очистки воды от тяжелых металлов. Кроме того, за счет создания гидрофильности после облучения возрастает поток жидкости через таблетку.

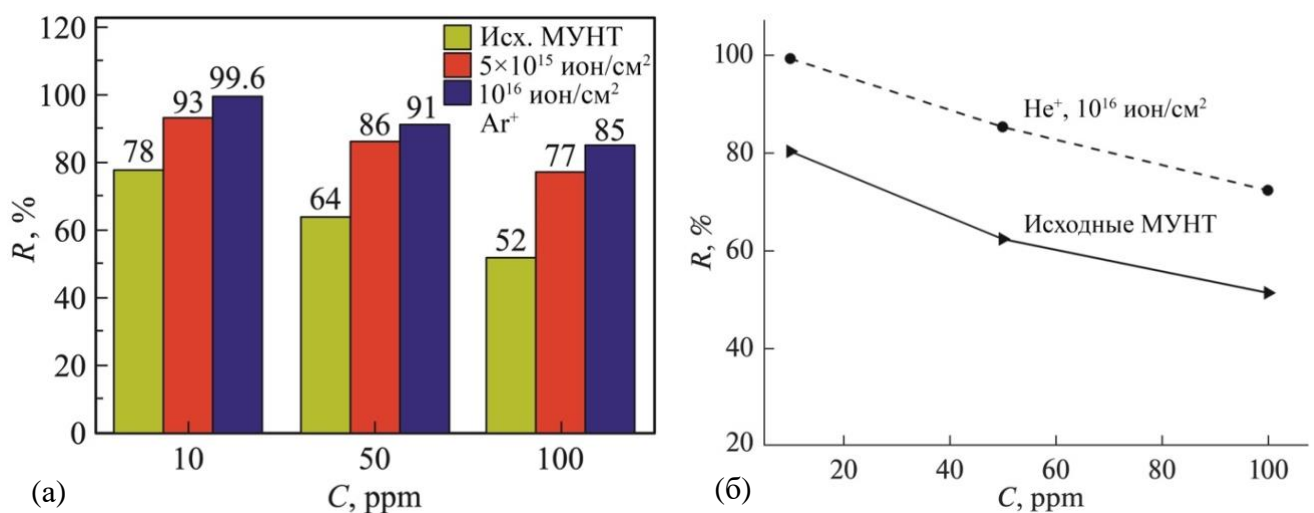


Рисунок 49 – Эффективность удаления примеси как функция начальной концентрации: Mn для лабораторных МУНТ (а), Ni(II) для МУНТ марки «Таунит» (б)

В Таблице 4 представлены время фильтрации, поток и время взаимодействия жидкости с таблеткой при фильтрации Ni(II) с помощью МУНТ «Таунит». Время взаимодействия жидкости с таблеткой МУНТ можно приблизительно оценить как отношение толщины фильтра к скорости потока раствора через него. Видно, что для облученных МУНТ сокращается время фильтрации за счет увеличения потока жидкости через фильтр. Таким образом, облучение таблеток МУНТ позволяет одновременно увеличить как эффективность, так и скорость фильтрации.

Таблица 4 – Время фильтрации, поток и время взаимодействия для образцов МУНТ «Т» до и после облучения

Образец	Время фильтрации, мин	Поток, см/мин	Время взаимодействия, мин
Исходные МУНТ	27	0.67	0.85
Облученные МУНТ	16	0.98	0.39

4.3 Увеличение антибактериальной активности облученных многостенных углеродных нанотрубок

Для исследования антибактериальных свойств МУНТ в настоящей работе дополнительно были синтезированы МУНТ с высокой степенью дефектности за счет повышения температуры в зоне роста реактора, увеличения доли катализатора в 1.5 раза, а также вдвое более длительного времени синтеза. Исследовались образцы с низкой (С-МУНТ) и высокой (D-МУНТ) степенью дефектности, а также образцы С-МУНТ, облученные ионами Ag^+ , в результате чего были образованы дополнительные радиационно-индуцированные дефекты (R-МУНТ). Таким образом можно сравнить влияние радиационно-индуцированных и исходных дефектов структуры синтезированных нанотрубок на антибактериальные свойства. Параметры и условия синтеза образцов представлены в Таблице 5.

Таблица 5 – Условия синтеза и параметры образцов МУНТ, подготовленных для исследования антибактериальных свойств

Образец	С-МУНТ	D-МУНТ	R-МУНТ
Температура синтеза, °С	820	850	Облученные
Доля катализатора, %	0.4	0.6	С-МУНТ
Время синтеза, мин	33	61	
Диаметр, нм	80 ± 4	95 ± 4	65 ± 4
Средняя длина, мкм	6 ± 0.5	5 ± 0.5	4 ± 0.5
Удельная поверхность, м ² /г	199.3	202.1	224.5

Для исследования были выбраны грамотрицательные палочковидные бактерии *E.coli*. Антибактериальную активность образцов оценивали диско-диффузионным методом, схема эксперимента показана на Рисунке 50. На образцах С-МУНТ не было получено заметного ингибирования (подавления) роста колоний, что указывает на низкую антибактериальную активность этих образцов. R-МУНТ демонстрируют наибольшую зону ингибирования примерно 35 ± 0.5 мм при концентрации 0.4 мг/мл и 31 ± 0.5 мм при концентрации 0.3 мг/мл. Для образцов D-МУНТ обнаруживаются меньшие зоны при тех же концентрациях.

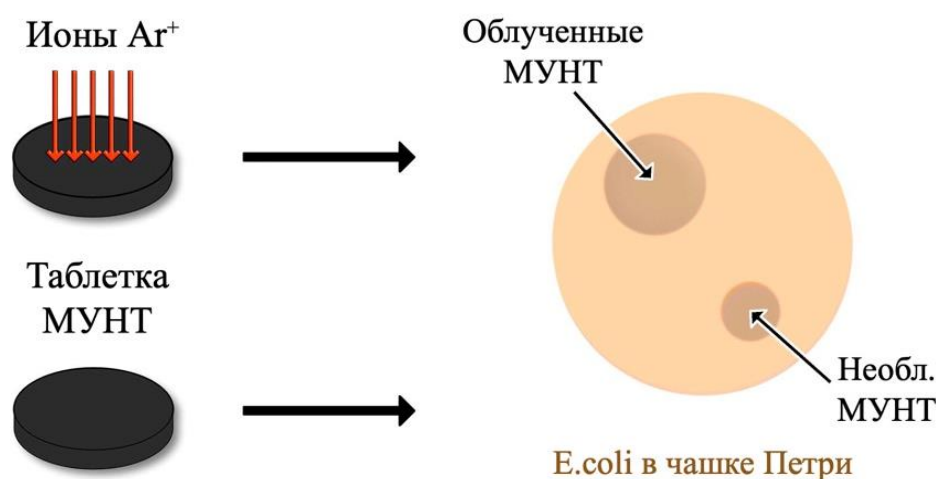


Рисунок 50 – Схематическое изображение исследования антибактериальной активности облученных МУНТ диско-диффузионным методом

Кривые роста бактерий, полученные методом измерения оптической плотности, приведены для водных клеточных суспензий с D-МУНТ и R-МУНТ в различных концентрациях от 0.1 до 0.5 мг/мл (Рисунок 51). Проведенное исследование показало, что С-МУНТ практически не проявляют антибактериальные свойства, при этом для обоих образцов D-МУНТ и R-МУНТ оптимальная концентрация, обеспечивающая ингибирование роста, составила 0.4 мг/мл: ингибирование роста составило 92.5 % и 67.7% для R-МУНТ и D-МУНТ соответственно, что подтверждает вывод о том, что *E.coli* более чувствительны к R-МУНТ при концентрации 0.4 мг/мл.

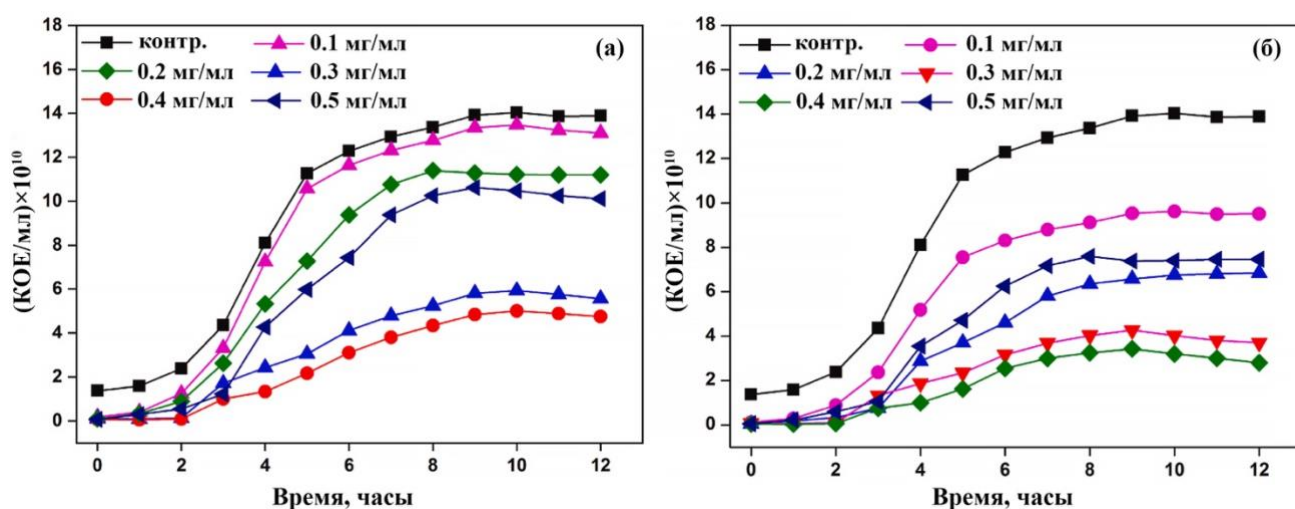


Рисунок 51 – Зависимость концентрации колониеобразующих единиц от времени инкубации для образцов МУНТ в разных концентрациях: D-МУНТ (а) и R-МУНТ (б)

На Рисунке 52 приведено сравнение полученного ингибирования роста для D-МУНТ и R-МУНТ: для каждой концентрации МУНТ значение в процентах представлено по отношению к контрольному образцу бактериальной культуры.

Известны несколько механизмов антибактериальной активности углеродных наноматериалов, два из которых можно использовать для объяснения полученных для МУНТ результатов. Первый – это прикрепление наночастиц к стенкам бактериальных клеток с последующей диффузией наночастиц к цитоплазматической мембране и их проникновению внутрь клетки, что в конечном итоге приводит к гибели [176]. Известно, что МУНТ способны проникать через клеточную мембрану, причем эффективность этого процесса зависит от их функционализации [177].

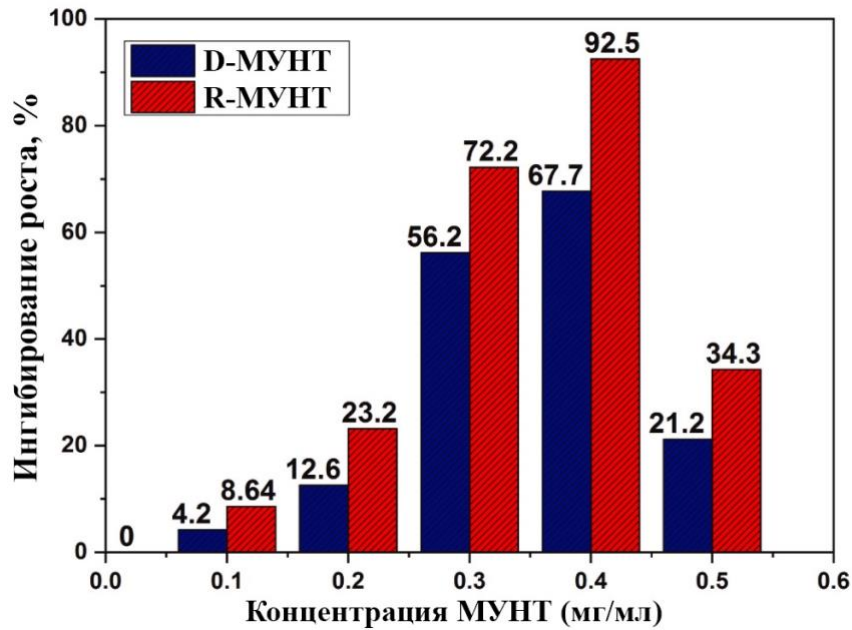


Рисунок 52 – Ингибирование роста *E.coli* в зависимости от концентрации МУНТ по отношению к контрольному образцу бактериальной культуры

Второй механизм – разрушение клеточной стенки бактерий вследствие окислительного стресса [178,179], возникающего из-за мгновенной реакции с жирными кислотами, белками и молекулами сахаров. В свою очередь, это вызывает быструю стимуляцию активности перекисного окисления липидов, приводящую к дезинтеграции мембраны, ее повреждению и выходу наружу содержимого клетки.

4.4 Характеристики зарядки электронным пучком полимерных композитов с включением углеродных нанотрубок

Известно, что в вакуумных электроприборах может возникать нежелательный ток вторичной электронной эмиссии. Для уменьшения этого эффекта могут использоваться специальные покрытия с низким коэффициентом ВЭЭ. В настоящей работе были синтезированы образцы нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы пониженной вязкости с включением технического углерода (с концентрацией 0.9% и 2.7%), неориентированных многостенных углеродных нанотрубок (с концентрацией 0.9% и 2.7%) и вертикально ориентированных МУНТ (два образца, из различных партий синтеза). Особый интерес представляют композиты с вертикально ориентированными УНТ – на Рисунке 53 приведено СЭМ–изображение поверхности такого композита.

Видно, что эпоксидная смола проникает в пространство между нанотрубками. Также важно отметить, что эпоксидная смола обволакивает углеродные нанотрубки (что видно на области изображения, выделенной желтой окружностью) и полностью заполняет пространство между ними, на изображении можно увидеть присутствующие на поверхности образца углеродные нанотрубки (более тонкие «стержни»). Диаметр ВОУНТ в среднем можно оценить в 50 нм, при этом расстояние между центрами нанотрубок 270 нм, таким образом, объемную долю МУНТ можно оценить в 2.7%.

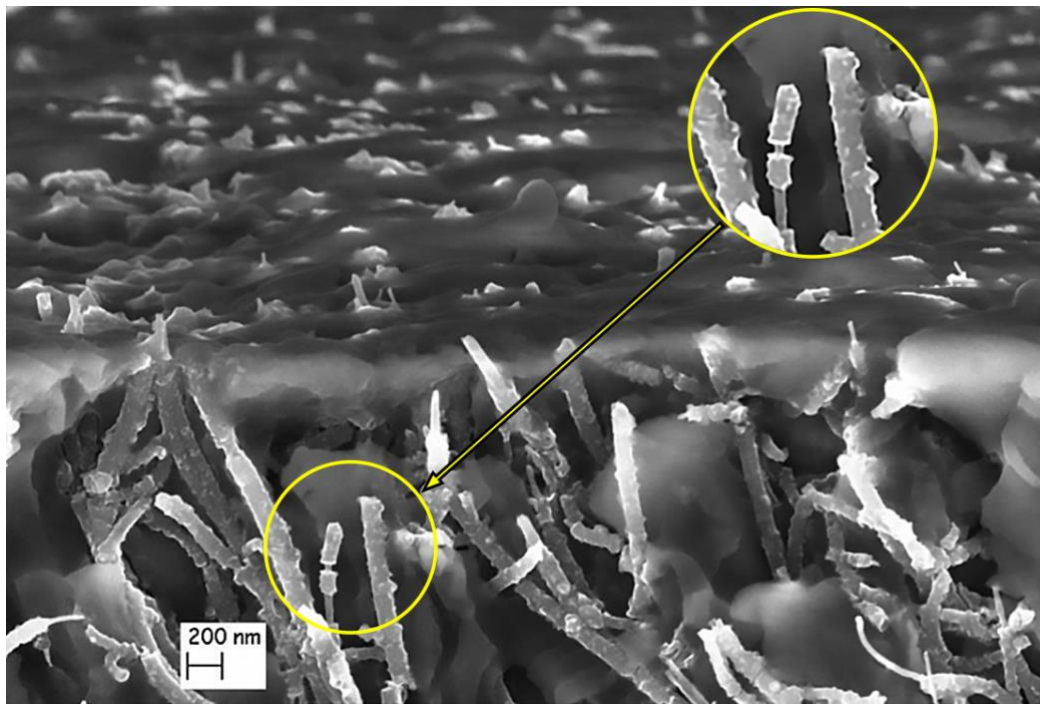


Рисунок 53 – СЭМ-изображение полимерного композита на основе эпоксидной смолы, армированного вертикально ориентированными углеродными нанотрубками

На Рисунке 54 приведены спектры комбинационного рассеяния многостенных углеродных нанотрубок, полимера и полимерного композита с МУНТ – ориентированными и неориентированными (2.7%). КР-спектр эпоксидной смолы имеет множество невыраженных пиков, что характерно для полимеров [180]. Спектр чистых МУНТ характеризуется наличием пиков D и G. Данные пики МУНТ частично перекрываются с пиками эпоксидной смолы. Спектр композита с включением неориентированных МУНТ проявляет множество невыраженных пиков, по форме и положению схожих с присутствующими в спектре эпоксидной смолы. Композит с

включением ВОУНТ проявляет схожие с наблюдаемыми для чистых МУНТ пики D и G, однако их положения смещены. Таким образом, можно сделать вывод о наличии концов углеродных нанотрубок на поверхности композита. Сдвиг частоты колебаний углерода в композите с МУНТ по сравнению со спектром чистых МУНТ в сторону больших значений указывает на наличие деформации сжатия МУНТ [181]. Так, например, авторы работы [182] по сдвигу пика G' МУНТ в эпоксидной смоле оценили модуль Юнга МУНТ.

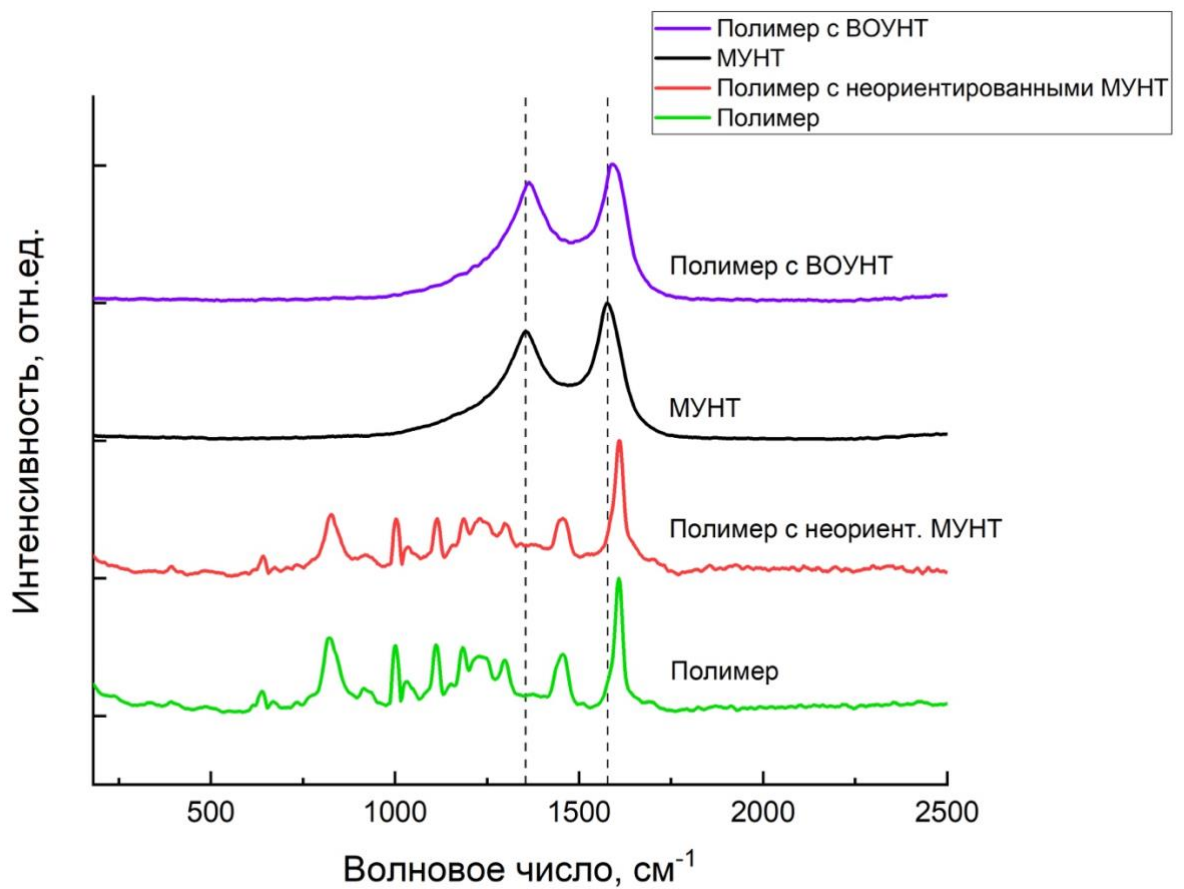


Рисунок 54 – КР-спектры полимера, МУНТ и полимерного композита с вертикально ориентированными и неориентированными МУНТ

Зарядка синтезированных образцов при электронном облучении исследовалась при помощи электронно-зондового измерительного комплекса на базе электронного микроскопа при токе первичного пучка 100 пА на площадку облучения размером 100×100 мкм, что дает плотность заряжающего тока $j_0 = 10^{-7} \text{ А/см}^2$. При этом основной фокус был на измерении тока эмиссии I_σ при помощи полусферического коллектора

электронов. Также при помощи наноамперметра контролировался ток с держателя образца, который является суммой тока смещения (аккумуляированного заряда) и тока утечки I_{L+D} . Суммарно ток с полусферического коллектора I_{σ} электронов и ток I_{L+D} с держателя образца равнялся току падающего пучка $I_0 = I_{\sigma} + I_{L+D}$, поэтому динамика тока с подложки коррелирует с током эмиссии и является контрольной характеристикой.

Эксперименты были проведены для энергий первичного пучка электронов от 0.2 до 15 кэВ. Для исследования процесса зарядки были измерены зависимости тока вторичной электронной эмиссии I_{σ} и суммы тока смещения от времени в диапазоне энергий падающего пучка электронов от 0.2 до 15 кэВ. Чистый полимер без примесей при облучении во всем диапазоне энергий быстро заряжается, как показано на Рисунке 55 (а), значение тока I_{L+D} за ~ 10 –15 сек достигает равновесного значения даже при сравнительно небольших плотностях тока. Ток ВЭЭ быстро достигает значения $I_{\sigma} = I_0 - I_{L+D} \approx 100$ пА, что является классическим в процессе зарядки диэлектриков случаем с результирующим коэффициентом ВЭЭ $\sigma \approx 1$.

При энергии электронов 15 кэВ полимерный композит с неориентированными МУНТ, как показано на Рисунке 55 (б), начинает проявлять отличия в зарядке от чистого полимера: ток $I_{L+D} \approx 17$ пА для полимера с МУНТ, а для чистого полимера ток равен 11 пА. Ток вторичной электронной эмиссии равен 70 пА для композита с процентным содержанием по массе УНТ 2.7%, 82 пА для композита с МУНТ 0.9% и 85 пА для чистой смолы. Следует отметить, что увеличение процентного содержания по массе неориентированных углеродных нанотрубок в матрице полимера в 3 раза уменьшает коэффициент ВЭЭ на 10%. Слабовыраженный эффект уменьшения ВЭЭ при высоких энергиях электронного пучка наблюдался и в экспериментах с полимерными композитами с техническим углеродом в концентрации по массе 0.9 и 2.7%.

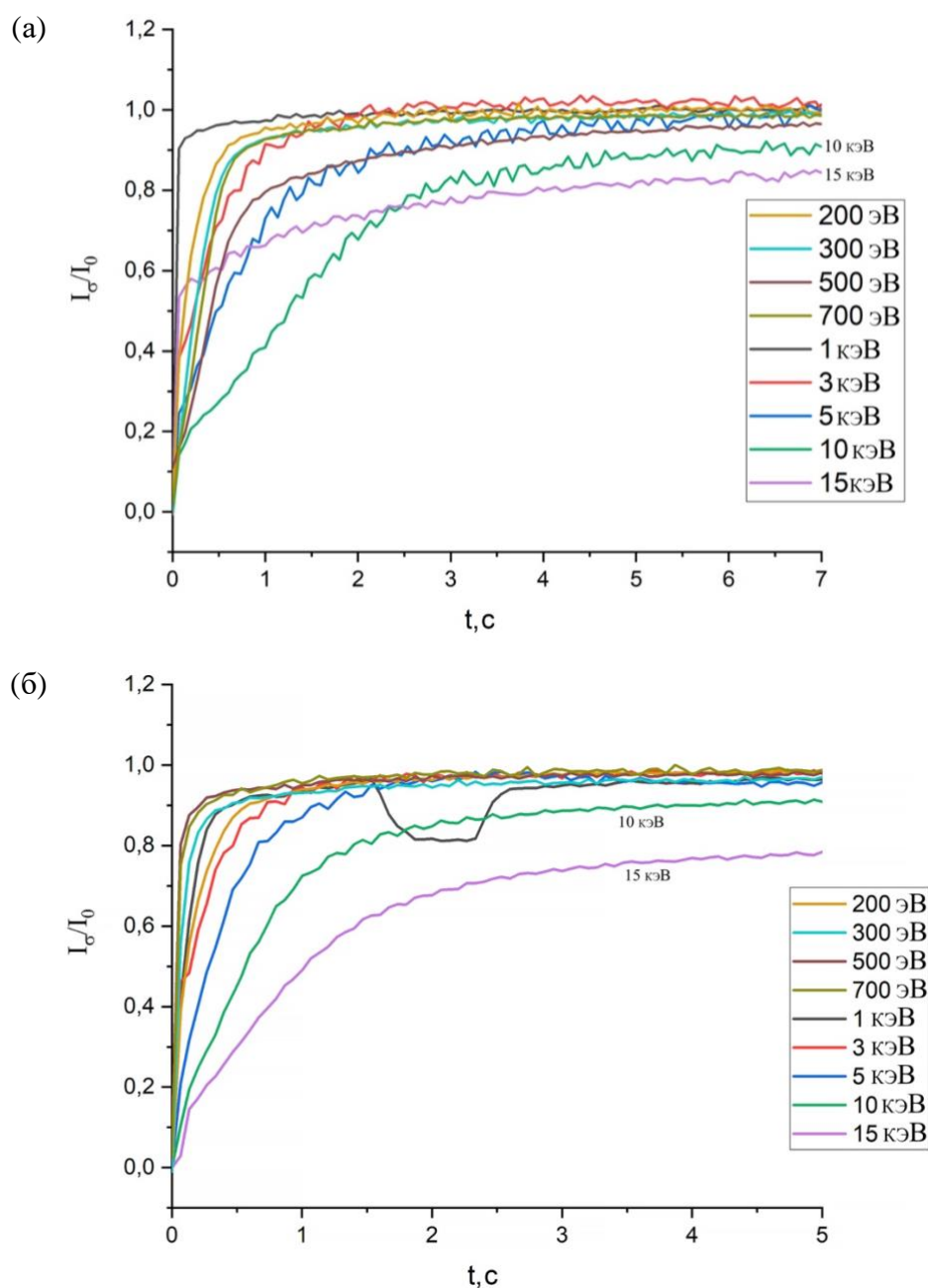


Рисунок 55 – Зависимость тока эмиссии I_{σ}/I_0 от времени облучения для диапазона значений энергии падающего пучка электронов 0.2-15 кэВ для полимера (а), полимерного композита с неориентированными УНТ (б)

Рассмотрим зарядку полимерного композита с ориентированными УНТ (Рисунок 56). В этом случае для высоких энергий зарядки практически не происходит. При этом регистрируется близкий к 85% от тока падающего пучка ток с подложки I_{L+D} для энергии первичного пучка электронов 15 кэВ. Оставшаяся часть электронов – отраженные электроны и вторичные электроны. Для низких энергий

первичного пучка электронов (до 1 кэВ) композит заряжается. Однако для энергий первичного пучка электронов 3 и 5 кэВ ток с подложки составляет уже около 60% от первичного. Такая зависимость характерна для спектра ВЭЭ диэлектриков. Для второй партии полимерных композитов с включением ориентированных УНТ были проведены аналогичные эксперименты.

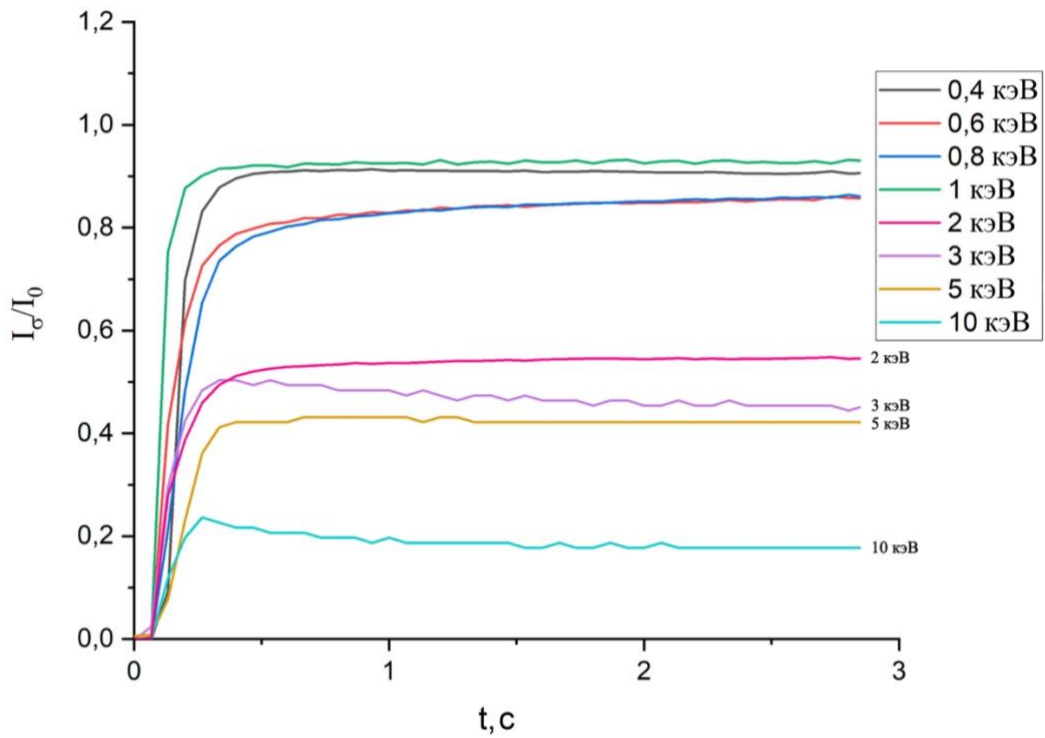


Рисунок 56 – Зависимость тока эмиссии I_{σ}/I_0 от времени облучения для диапазона значений энергии падающего пучка электронов 0,2–15 кэВ для полимера с ориентированными МУНТ

Полученные коэффициенты ВЭЭ в зависимости от энергии электронного пучка представлены на Рисунке 57. Видно, что лучший результат в уменьшении коэффициента вторичной электронной эмиссии демонстрируют полимерные нанокомпозиты с включением ориентированных МУНТ: для высоких энергий коэффициент ВЭЭ составляет 0,1–0,3.

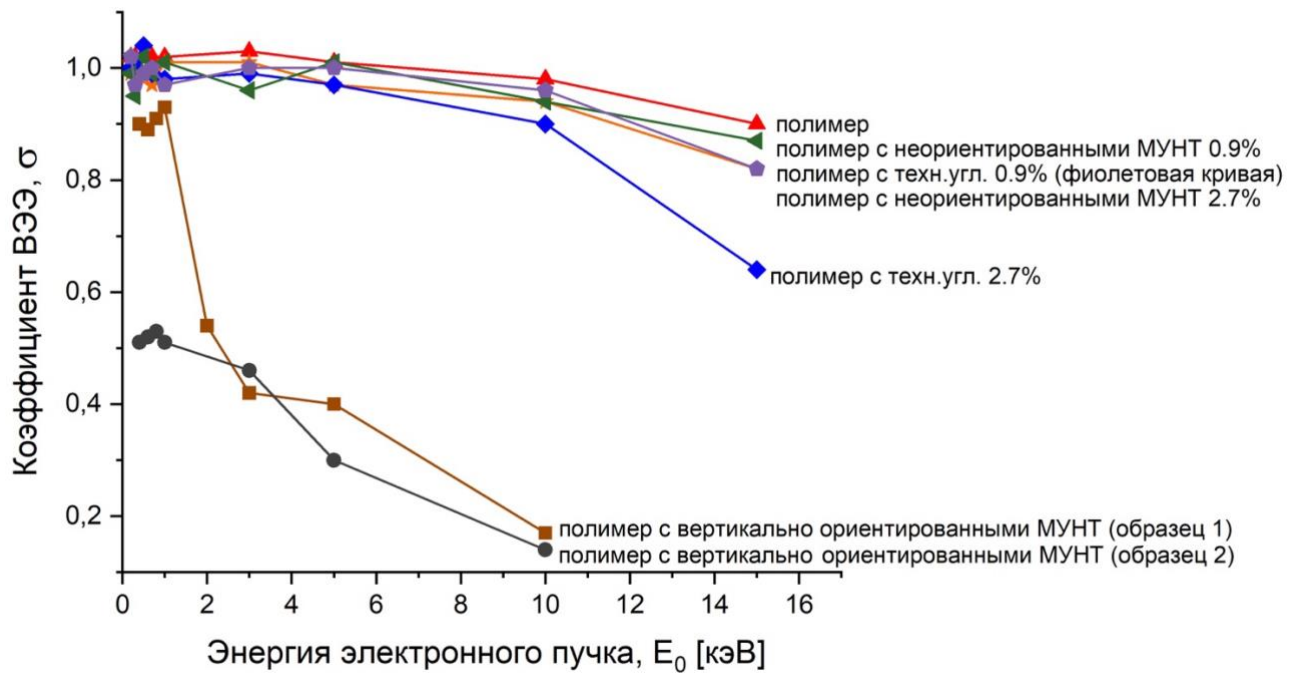


Рисунок 57 – Зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от энергии падающего пучка электронов для исследованных образцов

Главным механизмом уменьшения вторичной электронной эмиссии является утечка отрицательного заряда из приповерхностной области образца, которая зависит от энергии (и глубины проникновения) облучающих первичных электронов. Утечка происходит по имеющим значительную проводимость УНТ, что особенно выражено в случае ориентированных УНТ, имеющих более высокую (анизотропную) проводимость в композите в сравнении с неориентированными, – так, применение ВОУНТ в полимерных композитах позволяет существенно (на 10–12 порядков) увеличить их электропроводность, теплопроводность также увеличивается на порядок [174].

Полученные композиты с ВОУНТ можно использовать в качестве покрытий для подавления электронных лавин, таких как предложенные исследователями из ЦЕРН тонкие пленки аморфного углерода с низким выходом вторичных электронов [183], некоторые прототипы которых уже установлены в ускорителе. Для энергии 1,8 кэВ их углеродные покрытия обеспечивают коэффициент ВЭЭ около 0,8, в то время как для нержавеющей стали при той же энергии коэффициент 1,4. Полученные в настоящей работе покрытия (ВОУНТ из 2 партии) демонстрируют коэффициент ВЭЭ 0,5, т.е. на 35% ниже, чем пленки аморфного углерода.

4.5 Основные выводы из главы 4

В результате проведенных экспериментов было обнаружено изменение смачиваемости облученных МУНТ: от гидрофильного до супергидрофобного состояния в зависимости от флюенса. Как было показано в первой главе, углеродные нанотрубки, в частности, представляют большой интерес для создания устройств «лаборатория на чипе», миниатюрные каналы которых требуют точных инструментов для их обработки [175]. При этом использование ионно-пучковых методик здесь имеет ряд преимуществ: параметры облучения (флюенс, энергия, типы и заряды ионов) могут быть точно воспроизведены, благодаря локализации пучков с помощью масок или ионной оптики (сфокусированный микропучок) можно обеспечить изменение смачиваемости в желаемой области. Стоит отметить, что современные гелиевые ионные микроскопы позволяют сфокусировать пучок He^+ в диапазоне энергий 10-35 кэВ в пятно диаметром не более 1 нм.

Обнаружено, что оба типа исследованных МУНТ после облучения обладают значительно большей сорбционной способностью при удалении тяжелых металлов из водных растворов.

Показано, что МУНТ, синтезированные методом CVD и облученные ионами Ar^+ , могут использоваться как альтернативный антибактериальный материал. Антибактериальная активность МУНТ, изученная диско-диффузионным методом, показала, что бактерицидный эффект зависит от концентрации МУНТ в суспензии. Облученные МУНТ повысили эффективность ингибирования до 92,5 % для *E.coli*.

Было продемонстрировано, что добавление в полимер ориентированных УНТ придает материалу антидинаatronные свойства: зарядки не происходит, а коэффициент ВЭЭ оказывается ниже, чем у известных из научной литературы покрытий из аморфного углерода, используемых для предотвращения образования электронных облаков в ускорителях частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 sp²-связей нанотрубок в неупорядоченную структуру, при высоких флюенсах доля связей с sp³-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 sp³-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 sp³-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 нанокompозитов 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. – P. 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), p. 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. Сборник трудов XXV Международной конференции. Том 3. Москва, 2021., авт.вклад 0.15 п.л. из 0.19 п.л.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВОУНТ: Вертикально ориентированные углеродные нанотрубки

КР: Комбинационное рассеяние света

МД: Молекулярная динамика

МУНТ: Многостенные углеродные нанотрубки

ОУНТ: Одностенные углеродные нанотрубки

ПВА: Первичный выбитый атом

РОР: Резерфордское обратное рассеяние

РФЭС: Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ: Сканирующий электронный микроскоп

ТМН: Турбомолекулярный насос

УНТ: Углеродные нанотрубки

ЭПР: Электронный парамагнитный резонанс

AIREBO: многочастичный потенциал Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order

CVD: Химическое осаждение из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition)

DPA: Число смещений на атом (displacement per atom)

LAMMPS: программный пакет для классической молекулярной динамики (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)

PVD: Вакуумное напыление (Physical Vapor Deposition)

SRIM: программный пакет для расчетов взаимодействия ионов с твердым телом (The Stopping and Range of Ions in Matter)

ZBL: Потенциал Циглера-Бирзака-Литтмарка

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение автор работы хотел бы поблагодарить своих научных руководителей профессора Черныша Владимира Савельевича и к.ф.-м.н. Шемухина Андрея Александровича за постоянное внимание и неоценимую помощь при подготовке диссертационной работы на всех её этапах. Автор выражает благодарность профессору Чеченину Николаю Гавриловичу за всестороннюю поддержку при выполнении работы.

Автор искренне благодарит своих коллег и соавторов, к.ф.-м.н. Воробьеву Екатерину Андреевну за помощь в работе и конструктивные комментарии и замечания во время подготовки диссертации, Балакшина Юрия Викторовича за совместную работу по ионному облучению образцов и ценные советы, к.ф.-м.н. Степанова Антона Викторовича за помощь в проведении численного моделирования и к.ф.-м.н. Татаринцева Андрея Андреевича за помощь в получении изображений электронной микроскопии. А также к.т.н. Горбань Владимира Николаевича за привитый интерес к науке.

Работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП «Ускорительный комплекс МГУ» и Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [184].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang Z. et al. Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review // Carbon N Y. Pergamon, 2019. Vol. 141. P. 467–480. 10.1016/J.CARBON.2018.10.010
2. Lawaniya S.D. et al. Functional nanomaterials in flexible gas sensors: recent progress and future prospects // Mater Today Chem. Elsevier, 2023. Vol. 29. P. 101428. 10.1016/J.MTCHEM.2023.101428
3. Mallakpour S.E., Hussain C.Mustansar. Functionalized carbon nanomaterials for theranostic applications. Elsevier, 2022.
4. Chen Y. et al. Ion-beam radiation-induced Eshelby transformations: The mean and variance in hydrostatic and shear residual stresses // Extreme Mech Lett. Elsevier, 2023. Vol. 59. P. 101970. 10.1016/J.EML.2023.101970
5. Moslem W.M. et al. Nanostructuring of sapphire by ion-induced plasma // Results Phys. Elsevier, 2023. Vol. 46. P. 106297. 10.1016/J.RINP.2023.106297
6. Claessens N. et al. Ensemble RBS: Probing the compositional profile of 3D microscale structures // Surfaces and Interfaces. Elsevier, 2022. Vol. 32. P. 102101. 10.1016/J.SURFIN.2022.102101
7. Burducea I. et al. AFM, RBS and tribological properties of WC/WS₂ nanostructures after 1.5 MeV Nb⁺ implantation // Nucl Instrum Methods Phys Res B. North-Holland, 2019. Vol. 450. P. 357–360. 10.1016/J.NIMB.2018.08.002
8. Vlcak P. et al. Calcium-doped titanium thin films prepared with the assistance of an oxygen ion beam: The effect of Ca content on microstructure, mechanical properties and adhesion // Appl Surf Sci. North-Holland, 2022. Vol. 573. P. 151569. 10.1016/J.APSUSC.2021.151569
9. Sonal, Sharma A. Argon beam prompted alterations in morphological, structural, optical and electrical properties of Na⁺ ↔ Ag⁺ ion-exchanged glass // Mater Chem Phys. Elsevier, 2021. Vol. 257. P. 123795. 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.123795
10. Karishma et al. 60 MeV Si ion beam irradiation induced modifications in the structural and optical properties of Li doped NiO thin films // Mater Today Proc. Elsevier, 2023. 10.1016/J.MATPR.2023.01.020
11. Bhattacharyya A.S. et al. Magnetic Studies of Ion Beam Irradiated Co/CoO Thin Films // Phys Procedia. Elsevier, 2014. Vol. 54. P. 87–89. 10.1016/J.PHPRO.2014.10.041

12. Guo J. et al. Effects of defect sizes at different locations on compressive behaviors of 3D braided composites // *Thin-Walled Structures*. Elsevier, 2022. Vol. 179. P. 109563. 10.1016/J.TWS.2022.109563
13. Tran T.-B.-T., Fang T.-H., Doan D.-Q. Effects of surface defects on mechanical properties and fracture mechanism of gallium selenide/graphene heterostructure // *Mechanics of Materials*. Elsevier, 2023. Vol. 180. P. 104610. 10.1016/J.MECHMAT.2023.104610
14. Evseev A.P. et al. Radiation-induced paramagnetic defects in porous silicon under He and Ar ion irradiation // *Radiation Physics and Chemistry*. 2020. Vol. 176. 10.1016/j.radphyschem.2020.109061
15. Zhang X. et al. Radiation damage in nanostructured materials // *Prog Mater Sci*. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 96. P. 217–321. 10.1016/j.pmatsci.2018.03.002
16. Gupta D. et al. Defects engineering and enhancement in optical and structural properties of 2D-MoS₂ thin films by high energy ion beam irradiation // *Mater Chem Phys*. Elsevier, 2022. Vol. 276. P. 125422. 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.125422
17. Wei Y. et al. Precise tuning chemistry and tailoring defects of graphene oxide films by low energy ion beam irradiation // *Appl Surf Sci*. North-Holland, 2020. Vol. 505. P. 144651. 10.1016/J.APSUSC.2019.144651
18. Lesiak B. et al. C sp²/sp³ hybridisations in carbon nanomaterials – XPS and (X)AES study // *Appl Surf Sci*. North-Holland, 2018. Vol. 452. P. 223–231. 10.1016/J.APSUSC.2018.04.269
19. Logothetidis S., Charitidis C., Patsalas P. Engineering properties of fully sp³- to sp²-bonded carbon films and their modifications after post-growth ion irradiation // *Diam Relat Mater*. Elsevier, 2002. Vol. 11, № 3–6. P. 1095–1099. 10.1016/S0925-9635(01)00575-1
20. Zeng J. et al. Production of sp³ hybridization by swift heavy ion irradiation of HOPG // *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. North-Holland, 2013. Vol. 307. P. 562–565. 10.1016/J.NIMB.2012.12.114
21. Kumari R. et al. Ion irradiation-induced, localized sp² to sp³ hybridized carbon transformation in walls of multiwalled carbon nanotubes // *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. North-Holland, 2017. Vol. 412. P. 115–122. 10.1016/J.NIMB.2017.09.019
22. Thapliyal V. et al. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes // *Diam Relat Mater*. Elsevier, 2022. Vol. 127. P. 109180. 10.1016/J.DIAMOND.2022.109180

23. Savelyev D.N. et al. Electrophoretic Deposition and Structural Analysis of Nanographite Films // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. Springer, 2022. Vol. 86, № 5. P. 556–561. 10.3103/S1062873822050215
24. Eswara S. et al. Defect formation in multiwalled carbon nanotubes under low-energy He and Ne ion irradiation // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2018. Vol. 9, № 1. P. 1951–1963. 10.3762/bjnano.9.186
25. Xu Z. et al. Carbon nanotube's modification by focused ion beam irradiation and its healing strategies // *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. North-Holland, 2013. Vol. 307. P. 203–206. 10.1016/J.NIMB.2012.12.111
26. 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 Instrum Methods Phys Res B*. North-Holland, 2015. Vol. 352. P. 221–224. 10.1016/J.NIMB.2014.11.099
27. O'Brien N.P., McCarthy M.A., Curtin W.A. Improved inter-tube coupling in CNT bundles through carbon ion irradiation // *Carbon N Y*. Pergamon, 2013. Vol. 51. P. 173–184. 10.1016/J.CARBON.2012.08.026
28. Chen X. et al. Methane gas sensing behavior of lithium ion doped carbon nanotubes sensor // *Vacuum*. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 154. P. 120–128. 10.1016/j.vacuum.2018.04.053
29. Yeo S. et al. Sensing response enhancement of graphene gas sensors by ion beam bombardment // *Thin Solid Films*. Elsevier, 2019. Vol. 677, № September 2018. P. 73–76. 10.1016/j.tsf.2019.03.026
30. Li J. et al. Hydrophilic, antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ composite films modified by the methods of N⁺ ion implantation and doping of CNTs under visible light irradiation // *Surf Coat Technol*. Elsevier, 2019. Vol. 365. P. 123–128. 10.1016/J.SURFCOAT.2018.07.063
31. Liu W. et al. Cobalt-nitrogen-carbon nanotube co-implanted activated carbon as efficient cathodic oxygen reduction catalyst in microbial fuel cells // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Elsevier, 2020. Vol. 876. P. 114498. 10.1016/J.JELECHEM.2020.114498
32. Fornasiero F. et al. Hierarchical reinforcement of randomly-oriented carbon nanotube mats by ion irradiation // *Carbon N Y*. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 99. P. 491–501. 10.1016/j.carbon.2015.12.042

33. Stalder A.F. et al. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops // *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2010. Vol. 364, № 1–3. P. 72–81. 10.1016/j.colsurfa.2010.04.040
34. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) // *Nucl Instrum Methods Phys Res B.* 2010. Vol. 268, № 11–12. P. 1818–1823. 10.1016/j.nimb.2010.02.091
35. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *Journal of Computational Physics.* 1995. Vol. 117, № 1. P. 1–19. 10.1006/jcph.1995.1039
36. O'Connor T.C., Andzelm J., Robbins M.O. AIREBO-M: A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures // *Journal of Chemical Physics.* 2015. Vol. 142, № 2. 10.1063/1.4905549
37. Peng Huisheng., Li Qingwen., Chen Tao. *Industrial applications of carbon nanotubes.* Elsevier, 2017. 510 p.
38. Adimule V., Yallur B.C., Gowda A.H.J. Advanced sensors based on carbon nanomaterials // *Carbon Nanomaterials-Based Sensors.* Elsevier, 2022. P. 259–268. 10.1016/B978-0-323-91174-0.00004-4
39. Hofferber E.M., Stapleton J.A., Iverson N.M. Review—Single Walled Carbon Nanotubes as Optical Sensors for Biological Applications // *J Electrochem Soc.* IOP Publishing, 2020. Vol. 167, № 3. P. 037530. 10.1149/1945-7111/ab64bf
40. ul Haque S. et al. Carbon based-nanomaterials used in biofuel cells – A review // *Fuel.* Elsevier, 2023. Vol. 331. P. 125634. 10.1016/J.FUEL.2022.125634
41. Avouris P., Chen Z., Perebeinos V. Carbon-based electronics // *Nature Nanotechnology* 2007 2:10. Nature Publishing Group, 2007. Vol. 2, № 10. P. 605–615. 10.1038/nnano.2007.300
42. Gupta S.S. et al. Do Carbon Nanotubes and Asbestos Fibers Exhibit Common Toxicity Mechanisms? // *Nanomaterials.* Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Vol. 12, № 10. P. 1708. 10.3390/nano12101708
43. Savelyev D.N. et al. Electrophoretic Deposition and Structural Analysis of Nanographite Films // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* Springer, 2022. Vol. 86, № 5. P. 556–561. 10.3103/S1062873822050215
44. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature.* Nature Publishing Group, 1991. Vol. 354, № 6348. P. 56–58. 10.1038/354056a0

45. Aqel A. et al. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation // *Arabian Journal of Chemistry*. Elsevier, 2012. Vol. 5, № 1. P. 1–23. 10.1016/J.ARABJC.2010.08.022
46. Bhalerao G.M. et al. Externally limited defect generation in multiwalled carbon nanotubes upon thermal annealing, and possible mechanism // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2016. Vol. 27, № 35. 10.1088/0957-4484/27/35/355706
47. Agrawal S. et al. Defect-induced electrical conductivity increase in individual multiwalled carbon nanotubes // *Appl Phys Lett*. 2007. Vol. 90, № 19. 10.1063/1.2737127
48. Sharma R., Iqbal Z. In situ observations of carbon nanotube formation using environmental transmission electron microscopy // *Appl Phys Lett*. 2004. Vol. 84, № 6. P. 990–992. 10.1063/1.1646465
49. Dresselhaus M.S. Down the straight and narrow // *Nature*. Nature Publishing Group, 1992. Vol. 358, № 6383. P. 195–196. 10.1038/358195a0
50. Lehman J.H. et al. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes // *Carbon* N Y. Pergamon, 2011. Vol. 49, № 8. P. 2581–2602. 10.1016/J.CARBON.2011.03.028
51. He H., Pan B. Studies on structural defects in carbon nanotubes // *Front Phys China*. Higher Education Press, 2009. Vol. 4, № 3. P. 297–306. 10.1007/s11467-009-0021-y
52. Vorobyeva E. et al. Heat Propagation in Anisotropic Heterogeneous Polymer-CNT Composites // *Journal of Composites Science*. 2017. Vol. 1, № 1. P. 6. 10.3390/jcs1010006
53. Koós A.A. et al. Comparison of structural changes in nitrogen and boron-doped multiwalled carbon nanotubes // *Carbon* N Y. Pergamon, 2010. Vol. 48, № 11. P. 3033–3041. 10.1016/J.CARBON.2010.04.026
54. Seah C.-M., Chai S.-P., Mohamed A.R. Synthesis of aligned carbon nanotubes // *Carbon* N Y. Pergamon, 2011. Vol. 49, № 14. P. 4613–4635. 10.1016/J.CARBON.2011.06.090
55. Sahoo S. et al. Thermal conductivity of freestanding single wall carbon nanotube sheet by Raman spectroscopy // *ACS Appl Mater Interfaces*. American Chemical Society, 2014. Vol. 6, № 22. P. 19958–19965. 10.1021/am505484z
56. Kausar A., Rafique I., Muhammad B. Review of Applications of Polymer/Carbon Nanotubes and Epoxy/CNT Composites // *Polym Plast Technol Eng*. Taylor & Francis, 2016. Vol. 55, № 11. P. 1167–1191. 10.1080/03602559.2016.1163588

57. Han T. et al. Carbon nanotubes and its gas-sensing applications: A review // *Sens Actuators A Phys.* Elsevier B.V., 2019. Vol. 291. P. 107–143. 10.1016/j.sna.2019.03.053
58. Li J. US patent: Coated or doped carbon nanotube network sensors as affected by environmental parameters. 2006. Vol. US 8000903 B1.
59. Li J., Meyyappan M. US Patent: GAS COMPOSITION SENSING USING CARBON NANOTUBE ARRAYS. 2006. Vol. US 7,426,848 B1.
60. Kumar S. et al. Review—Recent Advances in the Development of Carbon Nanotubes Based Flexible Sensors // *J Electrochem Soc.* IOP Publishing, 2020. Vol. 167, № 4. P. 047506. 10.1149/1945-7111/ab7331
61. Luo G. et al. Highly conductive, stretchable, durable, breathable electrodes based on electrospun polyurethane mats superficially decorated with carbon nanotubes for multifunctional wearable electronics // *Chemical Engineering Journal.* Elsevier, 2023. Vol. 451. P. 138549. 10.1016/J.CEJ.2022.138549
62. Regan B.C. et al. Surface-tension-driven nanoelectromechanical relaxation oscillator // *Appl Phys Lett.* AIP Publishing, 2005. Vol. 86, № 12. P. 123119. 10.1063/1.1887827
63. Hong Y.C. et al. Surface transformation of carbon nanotube powder into superhydrophobic and measurement of wettability // *Chem Phys Lett.* North-Holland, 2006. Vol. 427, № 4–6. P. 390–393. 10.1016/J.CPLETT.2006.06.033
64. Wang C.-F. et al. Tunable wettability of carbon nanotube/poly (ϵ -caprolactone) hybrid films // *Appl Surf Sci.* North-Holland, 2011. Vol. 257, № 21. P. 9152–9157. 10.1016/J.APSUSC.2011.05.121
65. Journet C. et al. Contact angle measurements on superhydrophobic carbon nanotube forests: Effect of fluid pressure // *Europhysics Letters (EPL).* IOP Publishing, 2005. Vol. 71, № 1. P. 104–109. 10.1209/epl/i2005-10068-4
66. Li J. et al. UV/mask irradiation and heat induced switching on-off water transportation on superhydrophobic carbon nanotube surfaces // *Surf Coat Technol.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 258. P. 142–145. 10.1016/j.surfcoat.2014.09.040
67. Berthier J. et al. Actuation potentials and capillary forces in electrowetting based microsystems // *Sens Actuators A Phys.* 2007. Vol. 134, № 2. P. 471–479. 10.1016/j.sna.2006.04.050
68. Yanli Qu et al. Ultra-low-powered CNTs-based aqueous shear stress sensors integrated in microfluidic channels // 2008 3rd IEEE International Conference on Nano/Micro

- Engineered and Molecular Systems. IEEE, 2008. P. 753–757. 10.1109/NEMS.2008.4484437
69. Fu Q., Liu J. Integrated Single-Walled Carbon Nanotube/Microfluidic Devices for the Study of the Sensing Mechanism of Nanotube Sensors // *J. Phys. Chem. B*. American Chemical Society, 2005. Vol. 109, № 28. P. 13406–13408. 10.1021/JP0525686
 70. Maas M., Wehling J. Carbon Nanomaterials for Antibacterial Applications // *Surface-Functionalized Ceramics*. Wiley, 2023. P. 337–368. 10.1002/9783527698042.ch9
 71. Celik Madenli E., Yanar N., Choi H. Enhanced antibacterial properties and suppressed biofilm growth on multi-walled carbon nanotube (MWCNT) blended polyethersulfone (PES) membranes // *J Environ Chem Eng*. Elsevier, 2021. Vol. 9, № 2. P. 104755. 10.1016/J.JECE.2020.104755
 72. Slavin Y.N. et al. Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity // *J Nanobiotechnology*. BioMed Central, 2017. Vol. 15, № 1. P. 65. 10.1186/s12951-017-0308-z
 73. Gabrielyan L. et al. Comparable antibacterial effects and action mechanisms of silver and iron oxide nanoparticles on *Escherichia coli* and *Salmonella typhimurium* // *Sci Rep*. Nature Publishing Group, 2020. Vol. 10, № 1. P. 13145. 10.1038/s41598-020-70211-x
 74. Rajabathar J.R. et al. Review on Carbon Nanotube Varieties for Healthcare Application: Effect of Preparation Methods and Mechanism Insight // *Processes*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 8, № 12. P. 1654. 10.3390/pr8121654
 75. Singh R., Smitha M.S., Singh S.P. The Role of Nanotechnology in Combating Multi-Drug Resistant Bacteria // *J Nanosci Nanotechnol*. 2014. Vol. 14, № 7. P. 4745–4756. 10.1166/jnn.2014.9527
 76. Díez-Pascual A.M. State of the Art in the Antibacterial and Antiviral Applications of Carbon-Based Polymeric Nanocomposites // *Int J Mol Sci*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 22, № 19. P. 10511. 10.3390/ijms221910511
 77. Gupta I. et al. Antiviral properties of select carbon nanostructures and their functionalized analogs // *Mater Today Commun*. Elsevier, 2021. Vol. 29. P. 102743. 10.1016/J.MTCOMM.2021.102743
 78. Anzar N. et al. Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science // *Sensors International*. KeAi Communications Co., 2020. Vol. 1. P. 100003. 10.1016/j.sintl.2020.100003

79. Berned-Samatán V. et al. Self-supported single-wall carbon nanotube buckypaper membranes applied to air and water filtration // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. John Wiley & Sons, Ltd, 2023. Vol. 98, № 1. P. 159–167. 10.1002/jctb.7231
80. Das R. et al. Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination // *Desalination*. Elsevier, 2014. Vol. 336. P. 97–109. 10.1016/J.DESAL.2013.12.026
81. Ren S., Rong P., Yu Q. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review // *Ceramics International*. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 44, № 11. P. 11940–11955. 10.1016/j.ceramint.2018.04.089
82. Rigoni F. et al. A cross-functional nanostructured platform based on carbon nanotube-Si hybrid junctions: where photon harvesting meets gas sensing. // *Sci Rep*. Sci Rep, 2017. Vol. 7. P. 44413. 10.1038/srep44413
83. di Bartolomeo A. Graphene Schottky diodes: An experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction // *Phys Rep*. North-Holland, 2016. Vol. 606. P. 1–58. 10.1016/J.PHYSREP.2015.10.003
84. Vertuccio L. et al. Effective de-icing skin using graphene-based flexible heater // *Compos B Eng*. Elsevier, 2019. Vol. 162. P. 600–610. 10.1016/J.COMPOSITESB.2019.01.045
85. Gorbatikh L., Wardle B.L., Lomov S. v. Hierarchical lightweight composite materials for structural applications // *MRS Bull*. Springer, 2016. Vol. 41, № 09. P. 672–677. 10.1557/mrs.2016.170
86. Wentzel D., Miller S., Sevostianov I. Dependence of the electrical conductivity of graphene reinforced epoxy resin on the stress level // *Int J Eng Sci*. 2017. Vol. 120. P. 63–70. 10.1016/j.ijengsci.2017.06.013
87. Wang F. et al. Low-dimensional carbon based sensors and sensing network for wearable health and environmental monitoring // *Carbon N Y*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 121. P. 353–367. 10.1016/j.carbon.2017.06.006
88. Azizi-Lalabadi M. et al. Carbon nanomaterials against pathogens; the antimicrobial activity of carbon nanotubes, graphene/graphene oxide, fullerenes, and their nanocomposites // *Adv Colloid Interface Sci*. Elsevier, 2020. Vol. 284. P. 102250. 10.1016/J.CIS.2020.102250

89. Lu# J.P. ELASTIC PROPERTIES OF SINGLE AND MULTILAYERED NANOTUBES // *J. Phys. Chem Solids*. 1997. Vol. 158, № 11. 1649–1652 p.
90. Nurazzi N.M. et al. Fabrication, functionalization, and application of carbon nanotube-reinforced polymer composite: An overview // *Polymers*. MDPI AG, 2021. Vol. 13, № 7. 10.3390/polym13071047
91. Gonzalez G. et al. Development of 3D printable formulations containing CNT with enhanced electrical properties // *Polymer (Guildf)*. Elsevier, 2017. Vol. 109. P. 246–253. 10.1016/J.POLYMER.2016.12.051
92. Thomas D.J. Developing nanocomposite 3D printing filaments for enhanced integrated device fabrication // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. Springer, 2018. Vol. 95, № 9–12. P. 4191–4198. 10.1007/s00170-017-1478-4
93. Kolanowska A. et al. From blackness to invisibility – Carbon nanotubes role in the attenuation of and shielding from radio waves for stealth technology // *Carbon N Y*. 2018. Vol. 126. P. 31–52. 10.1016/j.carbon.2017.09.078
94. Gupta S., Tai N.-H. Carbon Materials and Their Composites for Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness in X-band // *Carbon N Y*. Elsevier B.V., 2019. 10.1016/j.carbon.2019.06.002
95. Mokarian Z., Rasuli R., Abedini Y. Facile synthesis of stable superhydrophobic nanocomposite based on multi-walled carbon nanotubes // *Appl Surf Sci*. North-Holland, 2016. Vol. 369. P. 567–575. 10.1016/J.APSUSC.2016.02.031
96. Dideykin A.T., Eidelman E.D., Vul' A.Y. The mechanism of autoelectron emission in carbon nanostructures // *Solid State Commun*. Pergamon, 2003. Vol. 126, № 9. P. 495–498. 10.1016/S0038-1098(03)00253-9
97. Montero I. et al. Low-secondary electron emission yield under electron bombardment of microstructured surfaces, looking for multipactor effect suppression // *J Electron Spectros Relat Phenomena*. Elsevier, 2020. Vol. 241. P. 146822. 10.1016/J.ELSPEC.2019.02.001
98. Hirsch A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Angewandte Chemie International Edition*. John Wiley & Sons, Ltd, 2002. Vol. 41, № 11. P. 1853. 10.1002/1521-3773(20020603)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N
99. Ahmadi S. et al. Carbon-based nanomaterials against SARS-CoV-2: Therapeutic and diagnostic applications // *OpenNano*. Elsevier, 2023. Vol. 10. P. 100121. 10.1016/J.ONANO.2023.100121

100. Polat O. et al. Functionalized carbon nanomaterials: Fabrication, properties and potential applications // Functionalized Carbon Nanomaterials for Theranostic Applications. Elsevier, 2023. P. 19–53. 10.1016/B978-0-12-824366-4.00012-1
101. Cha J. et al. Comparison to mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced by functionalized carbon nanotubes and graphene nanoplatelets // Compos B Eng. Elsevier, 2019. Vol. 162. P. 283–288. 10.1016/J.COMPOSITESB.2018.11.011
102. Pyun K.R., Ko S.H. Graphene as a material for energy generation and control: Recent progress in the control of graphene thermal conductivity by graphene defect engineering // Mater Today Energy. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 12. P. 431–442. 10.1016/j.mtener.2019.04.008
103. Akbaba U., Kasapoğlu A.E., Gür E. Gamma and neutron irradiation effects on multi-walled carbon nanotubes // Diam Relat Mater. 2018. Vol. 87, № March. P. 242–247. 10.1016/j.diamond.2018.06.011
104. Zaman A. et al. Preparation and Characterization of Multiwall Carbon Nanotube (MWCNT) Reinforced Chitosan Nanocomposites: Effect of Gamma Radiation // Bionanoscience. 2015. Vol. 5, № 1. P. 31–38. 10.1007/s12668-014-0159-0
105. Ghafoor B. et al. Influence of γ -ray modified MWCNTs on the structural and thermal properties of high-density polyethylene // Radiation Physics and Chemistry. 2016. Vol. 125. P. 145–150. 10.1016/j.radphyschem.2016.04.004
106. Quintana M., Tapia J.I., Prato M. Liquid-phase exfoliated graphene: functionalization, characterization, and applications. // Beilstein journal of nanotechnology. Beilstein-Institut, 2014. Vol. 5. P. 2328–2338. 10.3762/bjnano.5.242
107. Fan X. et al. Functionalized graphene nanoplatelets from ball milling for energy applications // Curr Opin Chem Eng. Elsevier, 2016. Vol. 11. P. 52–58. 10.1016/J.COCHE.2016.01.003
108. Bolotov V. V., Kan V.E., Knyazev E. V. Investigation of Structural Changes in MWCNT Caused by Ion Irradiation and Thermal Annealing // Procedia Eng. Elsevier B.V., 2016. Vol. 152. P. 701–705. 10.1016/j.proeng.2016.07.676
109. Shockey W. US Patent: FORMING SEMICONDUCTIVE DEVICES BY IONIC BOMBARDMENT. 1957. Vol. 787. 2787564 p.
110. Lindhard J., Scharff M. Energy Dissipation by Ions in the kev Region // Physical Review. American Physical Society, 1961. Vol. 124, № 1. P. 128–130. 10.1103/PhysRev.124.128

111. Was G.S. Fundamentals of radiation materials science: Metals and alloys, second edition // Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys, Second Edition. Springer, 2016. 1–1002 p. 10.1007/978-1-4939-3438-6
112. Bragg W.H., Kleeman R. On the α particles of radium, and their loss of range in passing through various atoms and molecules // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Taylor & Francis Group, 1905. Vol. 10, № 57. P. 318–340. 10.1080/14786440509463378
113. Bragg W.H., Kleeman R. On the ionization curves of radium // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Taylor & Francis Group, 1904. Vol. 8, № 48. P. 726–738. 10.1080/14786440409463246
114. Lindhard J, Scharff M, Schiott HE. Range concepts and heavy ion ranges // Mat Fys Medd. 1963. Vol. 33, № 14. P. 1–42.
115. Kinchin G.H., Pease R.S. The Displacement of Atoms in Solids by Radiation // Reports on Progress in Physics. IOP Publishing, 1955. Vol. 18, № 1. P. 301. 10.1088/0034-4885/18/1/301
116. Nordlund K. et al. Improving atomic displacement and replacement calculations with physically realistic damage models // Nat Commun. Nature Publishing Group, 2018. Vol. 9, № 1. P. 1084. 10.1038/s41467-018-03415-5
117. McKenna A.J. et al. Threshold displacement energy and damage function in graphite from molecular dynamics // Carbon N Y. Pergamon, 2016. Vol. 99. P. 71–78. 10.1016/J.CARBON.2015.11.040
118. Agarwal S. et al. On the use of SRIM for calculating vacancy production: Quick calculation and full-cascade options // Nucl Instrum Methods Phys Res B. North-Holland, 2021. Vol. 503. P. 11–29. 10.1016/J.NIMB.2021.06.018
119. Banhart F. Irradiation effects in carbon nanostructures // Rep. Prog. Phys. 1999. Vol. 62. 1181–1221 p.
120. Nordlund K., Djurabekova F. Multiscale modelling of irradiation in nanostructures // J Comput Electron. Springer, 2014. Vol. 13, № 1. P. 122–141. 10.1007/s10825-013-0542-z
121. Kalish R. Ion beam modification of diamond // Diam Relat Mater. Elsevier, 1993. Vol. 2, № 5–7. P. 621–633. 10.1016/0925-9635(93)90194-7

122. Praver S., Kalish R. Ion-beam-induced transformation of diamond // *Phys Rev B. American Physical Society*, 1995. Vol. 51, № 22. P. 15711–15722. 10.1103/PhysRevB.51.15711
123. Coratger R. et al. Effects of ion mass and energy on the damage induced by an ion beam on graphite surfaces: a scanning tunneling microscopy study // *Surf Sci. North-Holland*, 1992. Vol. 262, № 1–2. P. 208–218. 10.1016/0039-6028(92)90472-I
124. Habenicht S. Morphology of graphite surfaces after ion-beam erosion // *Phys Rev B. American Physical Society*, 2001. Vol. 63, № 12. P. 125419. 10.1103/PhysRevB.63.125419
125. Lehtinen O. et al. Characterization of ion-irradiation-induced defects in multi-walled carbon nanotubes // *New J Phys. IOP Publishing*, 2011. Vol. 13, № 7. P. 073004. 10.1088/1367-2630/13/7/073004
126. RH B., AA Z., WA de H. Carbon nanotubes--the route toward applications // *Science. Science*, 2002. Vol. 297, № 5582. 10.1126/SCIENCE.1060928
127. Krasheninnikov A. V., Miyamoto Y., Tománek D. Role of Electronic Excitations in Ion Collisions with Carbon Nanostructures // *Phys Rev Lett. American Physical Society*, 2007. Vol. 99, № 1. P. 016104. 10.1103/PhysRevLett.99.016104
128. Krasheninnikov A. V., Nordlund K., Keinonen J. Production of defects in supported carbon nanotubes under ion irradiation // *Phys Rev B. American Physical Society*, 2002. Vol. 65, № 16. P. 165423. 10.1103/PhysRevB.65.165423
129. Krasheninnikov A. V., Nordlund K. Irradiation effects in carbon nanotubes // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2004. Vol. 216, № 1–4. P. 355–366. 10.1016/j.nimb.2003.11.061
130. Zhang Y. et al. Effects of ion irradiation on carbon nanotubes: a review // *International Journal of Materials and Product Technology*. 2012. Vol. 45, № 1/2/3/4. P. 1. 10.1504/IJMPT.2012.051328
131. Kumari R. et al. Ion irradiation-induced, localized sp² to sp³ hybridized carbon transformation in walls of multiwalled carbon nanotubes // *Nucl Instrum Methods Phys Res B. North-Holland*, 2017. Vol. 412. P. 115–122. 10.1016/J.NIMB.2017.09.019
132. Mathew S. et al. The effects of 2 MeV Ag ion irradiation on multiwalled carbon nanotubes // *Carbon N Y. Pergamon*, 2007. Vol. 45, № 13. P. 2659–2664. 10.1016/J.CARBON.2007.08.001

133. Raghuvver M.S. et al. Nanomachining carbon nanotubes with ion beams // *Appl Phys Lett*. 2004. Vol. 84, № 22. P. 4484–4486. 10.1063/1.1756191
134. Mišković Z.L. Ion channeling through carbon nanotubes // *Radiation Effects and Defects in Solids*. Taylor & Francis, 2007. Vol. 162, № 3–4. P. 185–205. 10.1080/10420150601132750
135. Zhu Z. et al. The experimental progress in studying of channeling of charged particles along nanostructure. 2005. P. 597413-597413_8. 10.1117/12.640101
136. Capparelli L.M. et al. Directional dark matter searches with carbon nanotubes // *Physics of the Dark Universe*. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 9–10. P. 24–30. 10.1016/j.dark.2015.08.002
137. Cavoto G., Luchetta F., Polosa A.D. Sub-GeV dark matter detection with electron recoils in carbon nanotubes // *Physics Letters, Section B: Nuclear, Elementary Particle and High-Energy Physics*. Elsevier B.V., 2018. Vol. 776. P. 338–344. 10.1016/j.physletb.2017.11.064
138. Shin Y.M. Carbon nanotube accelerator - Path toward TeV/m acceleration: Theory, experiment, and challenges // *International Journal of Modern Physics A*. World Scientific Publishing Co. Pte Ltd, 2019. Vol. 34, № 34. 10.1142/S0217751X1943005X
139. Yang J. et al. Changes of structure and electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes film caused by 3 MeV proton irradiation // *Appl Surf Sci*. Elsevier B.V., 2014. P. 1–7. 10.1016/j.apsusc.2014.11.070
140. Madduri P.V.P. et al. Approach-to-magnetic saturation of Fe nanoparticle/nanorod encapsulated multi-walled carbon nanotubes under heavy ion irradiation // *Physica B Condens Matter*. North-Holland, 2020. Vol. 577. P. 411773. 10.1016/J.PHYSB.2019.411773
141. Narasaki M. et al. Modification of thermal transport in an individual carbon nanofiber by focused ion beam irradiation // *Carbon N Y*. 2019. Vol. 153. P. 539–544. 10.1016/j.carbon.2019.07.056
142. Penkov O. V. et al. Ion-beam irradiation of DLC-based nanocomposite: Creation of a highly biocompatible surface // *Appl Surf Sci*. North-Holland, 2019. Vol. 469. P. 896–903. 10.1016/J.APSUSC.2018.11.109

143. Gu J., Huang L., Shi W. Atomic simulations of effect on thermal conductivity of ion-irradiated graphene // *Physica B Condens Matter*. Elsevier B.V., 2019. Vol. 554. P. 40–44. 10.1016/j.physb.2018.11.016
144. Lobo A.O. et al. Fast functionalization of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes using oxygen plasma // *Mater Lett*. North-Holland, 2012. Vol. 70. P. 89–93. 10.1016/J.MATLET.2011.11.071
145. Yang J. et al. Effects of 1 MeV electrons on the deformation mechanisms of polyethylene/carbon nanotube composites // *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 2017. Vol. 409. P. 2–8. 10.1016/j.nimb.2017.04.046
146. Kim J. et al. Gas sensing properties of defect-induced single-walled carbon nanotubes // *Sens Actuators B Chem*. Elsevier, 2016. Vol. 228. P. 688–692. 10.1016/J.SNB.2016.01.094
147. Rathinavel S., Priyadharshini K., Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application // *Materials Science and Engineering: B*. Elsevier, 2021. Vol. 268. P. 115095. 10.1016/J.MSEB.2021.115095
148. Tsuji T. et al. A mini-microplasma-based synthesis reactor for growing highly crystalline carbon nanotubes // *Carbon N Y*. Pergamon, 2021. Vol. 173. P. 448–453. 10.1016/J.CARBON.2020.11.012
149. Chechenin N.G. et al. Synthesis and electroconductivity of epoxy/aligned CNTs composites // *Appl Surf Sci*. Elsevier B.V., 2013. Vol. 275. P. 217–221. 10.1016/j.apsusc.2012.12.162
150. Balakshin Yu. V. et al. In Situ Modification and Analysis of the Composition and Crystal Structure of a Silicon Target by Ion-Beam Methods // *Technical Physics*. Springer, 2018. Vol. 63, № 12. P. 1861–1867. 10.1134/S106378421812023X
151. Alford T.L., Feldman L.C., Mayer J.W. *Fundamentals of nanoscale film analysis*. Springer, 2007. 336 p.
152. Mayer M. SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA // *AIP Conference Proceedings*. AIP, 1999. Vol. 475, № 1. P. 541–544. 10.1063/1.59188
153. Sadezky A. et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information // *Carbon N Y*. Pergamon, 2005. Vol. 43, № 8. P. 1731–1742. 10.1016/J.CARBON.2005.02.018

154. Vollebregt S. et al. Influence of the growth temperature on the first and second-order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers // Carbon N Y. Pergamon, 2012. Vol. 50, № 10. P. 3542–3554. 10.1016/J.CARBON.2012.03.026
155. Chakrapani N. et al. Spectral fingerprinting of structural defects in plasma-treated carbon nanotubes // J Mater Res. Springer, 2003. Vol. 18, № 10. P. 2515–2521. 10.1557/JMR.2003.0350
156. Ziegler J.F., Biersack J.P. The Stopping and Range of Ions in Matter // Treatise on Heavy-Ion Science. Boston, MA: Springer US, 1985. P. 93–129. 10.1007/978-1-4615-8103-1_3
157. Moeller W. Fundamentals of ion-solid interaction. A compact introduction. Helmholtz-Zentrum Dresden - Rossendorf, 2017. 12 p.
158. Shemukhin A.A. et al. Simulation of defects formation in nanotubes under ion irradiation // Nucl Instrum Methods Phys Res B. Elsevier, 2019. № March. P. 1–4. 10.1016/j.nimb.2019.03.055
159. Nordlund K., Ghaly M., Averback R. Defect production in collision cascades in elemental semiconductors and fcc metals // Phys Rev B Condens Matter Mater Phys. 1998. Vol. 57, № 13. P. 7556–7570. 10.1103/PhysRevB.57.7556
160. Van der Heide P. X-ray photoelectron spectroscopy : an introduction to principles and practices. Wiley-Blackwell, 2012.
161. III. An essay on the cohesion of fluids // Philos Trans R Soc Lond. The Royal Society London , 1805. Vol. 95. P. 65–87. 10.1098/rstl.1805.0005
162. Abo-Neima S.E., Motaweh H.A., Elsehly E.M. Antimicrobial activity of functionalised carbon nanotubes against pathogenic microorganisms // IET Nanobiotechnol. The Institution of Engineering and Technology, 2020. Vol. 14, № 6. P. 457–464. 10.1049/iet-nbt.2019.0342
163. Рау Э.И., Татаринцев А.А. Новый сценарий кинетики зарядки диэлектриков при облучении электронами средних энергий // Физика твердого тела. 2021. Vol. 63, № 4. P. 483. 10.21883/FTT.2021.04.50713.246
164. Tatarintsev A.A., Markovets K.E., Rau E.I. Charging and domain switching in ferroelectrics LiNbO₃ by electron beam // J Phys D Appl Phys. IOP Publishing, 2019. Vol. 52, № 11. P. 115104. 10.1088/1361-6463/aafbfcc
165. Fan Y., Goldsmith B.R., Collins P.G. Identifying and counting point defects in carbon nanotubes. // Nat Mater. 2005. Vol. 4, № 12. P. 906–911. 10.1038/nmat1516

166. Doorn S.K. et al. Raman spectroscopy and imaging of ultralong carbon nanotubes // *Journal of Physical Chemistry B*. 2005. Vol. 109, № 9. P. 3751–3758. 10.1021/jp0463159
167. Kim H.M. et al. Morphological change of multiwalled carbon nanotubes through high-energy (MeV) ion irradiation // *J Appl Phys*. American Institute of Physics, 2005. Vol. 97, № 2. P. 026103. 10.1063/1.1834721
168. Minnebaev D.K. et al. Irradiation-induced defects in graphene on copper // *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. North-Holland, 2019. Vol. 460. P. 189–192. 10.1016/J.NIMB.2019.01.019
169. Pelaz L., Marqués L.A., Barbolla J. Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon // *J Appl Phys*. 2004. Vol. 96, № 11. P. 5947–5976. 10.1063/1.1808484
170. Yu H. et al. Molecular and atomic adsorptions of hydrogen, oxygen, and nitrogen on defective carbon nanotubes: A first-principles study // *Int J Hydrogen Energy*. Pergamon, 2020. Vol. 45, № 51. P. 26655–26665. 10.1016/J.IJHYDENE.2020.07.039
171. Jeet K. et al. Damaged carbon nanotubes get healed by ion irradiation // *J Appl Phys*. 2010. Vol. 108, № 3. 10.1063/1.3466774
172. Kumar A. et al. Ordering of fullerene and carbon nanotube thin films under energetic ion impact // *Appl Phys Lett*. 2008. Vol. 92, № 22. 10.1063/1.2938718
173. Elsehly E.M. et al. Enhancement of CNT-based filters efficiency by ion beam irradiation // *Radiation Physics and Chemistry*. 2018. Vol. 146, № January. P. 19–25. 10.1016/j.radphyschem.2018.01.007
174. Das P. et al. Superhydrophobic to hydrophilic transition of multi-walled carbon nanotubes induced by Na⁺ ion irradiation // *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. Elsevier, 2017. Vol. 413, № September. P. 31–36. 10.1016/j.nimb.2017.10.004
175. Ghasemi A. et al. Carbon nanotubes in microfluidic lab - on - a - chip technology : current trends and future perspectives // *Microfluid Nanofluidics*. Springer Berlin Heidelberg, 2017. Vol. 21, № 9. P. 1–19. 10.1007/s10404-017-1989-1
176. Smith S.C., Rodrigues D.F. Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications // *Carbon* N Y. Pergamon, 2015. Vol. 91. P. 122–143. 10.1016/J.CARBON.2015.04.043
177. Kiani M.F. et al. The state of art in the prediction of mechanism and modeling of the processes of surface functionalized carbon nanotubes into the membrane cell // *Appl Surf Sci*. North-Holland, 2023. Vol. 623. P. 157039. 10.1016/J.APSUSC.2023.157039

178. Qing T. et al. Celastrol alleviates oxidative stress induced by multi-walled carbon nanotubes through the Keap1/Nrf2/HO-1 signaling pathway // *Ecotoxicol Environ Saf.* Academic Press, 2023. Vol. 252. P. 114623. 10.1016/J.ECOENV.2023.114623
179. Fatima N. et al. Recent developments for antimicrobial applications of graphene-based polymeric composites: A review // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* Elsevier, 2021. Vol. 100. P. 40–58. 10.1016/J.JIEC.2021.04.050
180. Griffin D., Wood S., Hamerton I. Measurement of the glass transition temperature of an epoxy resin using principal components of Raman spectra // *Compos B Eng.* Elsevier, 2020. Vol. 200. P. 108210. 10.1016/J.COMPOSITESB.2020.108210
181. Hadjiev V.G. et al. Raman microscopy of residual strains in carbon nanotube/epoxy composites // *Carbon N Y.* Pergamon, 2010. Vol. 48, № 6. P. 1750–1756. 10.1016/J.CARBON.2010.01.018
182. Aoki A. et al. Raman spectroscopy used for estimating the effective elastic modulus of carbon nanotubes in aligned multi-walled carbon nanotubes/ epoxy composites under tensile loading // *Compos Part A Appl Sci Manuf.* Elsevier, 2023. Vol. 167. P. 107448. 10.1016/J.COMPOSITESA.2023.107448
183. Vallgren C.Y. et al. Amorphous carbon coatings for the mitigation of electron cloud in the CERN Super Proton Synchrotron // *Phys. Rev. ST Accel. Beams.* 2011. Vol. 14. P. 071001. 10.1103/PhysRevSTAB.14.071001
184. Voevodin V. V. et al. Supercomputer Lomonosov-2: Large Scale, Deep Monitoring and Fine Analytics for the User Community // *Supercomput Front Innov.* 2019. Vol. 6, № 2. P. 4–11. 10.14529/jsfi190201