

МОДИФИКАЦИЯ Ni НАНОТРУБОК ПУТЕМ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ C³⁺

А.Д. Ибраева, А.Л. Козловский, Д.И. Шлимас

Научный руководитель: профессор, д.ф.т.н. К.К. Кадыржанов

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,

Казахстан, г. Астана, ул. Сатпаева, 2, 010008

E-mail: anelusha1991@mail.ru

MODIFICATION OF Ni - NANOTUBES BY IMPLANTING IONS C³⁺

A.D. Ibraeva, A.L. Kozlovskiy, D.I. Shlimas

Scientific Supervisor: Prof. K.K. Kadyrzhanov

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan, Astana, Satpaev str., 2, 010008

E-mail: anelusha1991@mail.ru

***Abstract.** Using PET track-etched membranes with thickness of 12 μm as template, polycrystalline nickel nanotubes with outer diameter of 380 nm and wall thickness 95 nm were synthesized by electrochemical method. A comprehensive study of the structural, morphological and electrical characteristics of irradiated at different conditions Ni nanotubes was carried out. The ability of modification of structural parameters such as lattice parameters and the average size of crystallites and conductivity of Ni nanotubes by irradiated with C³⁺ ions with energy 1.75 MeV/nucleon and fluence ranging from 1×10^9 to $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ was shown.*

Введение. Для определения лимитирующих факторов, позволяющих устройствам работать в экстремальных условиях, необходимо понимать какое влияние оказывает ионизирующего излучения на структуру и электрические свойства элементов, влияющих на производительность и стабильность работы устройства. Облучение различных видов материалов пучками высокоэнергетичных ионов является высокоэффективным способом контролируемой модификации структурных, оптических и электрических свойств в современном материаловедении [1,2]. Облучение твердых наноразмерных тел значительно повышает количество атомных дефектов в структуре: когда энергетическая частица (электрон, тяжелый ион или нейтрон) проникают в твердое тело, они переносят свою энергию встречным атомам вдоль траектории своего движения, в большинстве случаев за счет многочисленных процессов ионизации, электронной экситации, а также смещения атомов с первоначальных позиций. Потеря энергии электронов является главным механизмом в случае облучения пучком ускоренных ионов с высокой энергией [3]. Локальные повреждения, вызванные переносом энергии материалу и последующая релаксация системы, определяют область модификации исследуемого материала, при этом путем варьирования условий облучения (энергия, флюенс, тип ионов, используемых для облучения) можно направленно модифицировать свойства наноразмерных материалов [4]. В результате облучения создается каскад точечных дефектов, а также скопление данных дефектов, которые способны деформировать кристаллическую решетку наноструктур.

Экспериментальная часть. Синтез Ni - нанотрубок проводился в порах трековых мембран на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия) толщиной 12 мкм с плотностью пор $4 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$ при диаметрах 400 нм. Активирование COOH

связей, образующихся на поверхности стенок пор в результате химического травления треков от тяжелых ионов, проводилось при УФ-сенсibilизации ПЭТФ шаблонов. Эта процедура позволила создавать на стенках пор локализованные заряженные состояния, которые способствовали получению трубчатой формы НС на этапе электрохимического осаждения. Электрохимическое осаждение проводилось при разности потенциалов 1,75 В с использованием электролита: $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (100 г/л), H_3BO_3 (45 г/л), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (1.5 г/л) при температурах 25°C, pH раствора электролита был равен 3.

Результаты и обсуждение. Согласно проведенным расчетам в программном комплексе «SRIM 2013 Pro» максимальная длина пробега ионов C^{3+} в медных наноструктурах составляет 10,4 мкм. При взаимодействии налетающих ионов с атомами решетки возможно резкое зигзагообразное изменение траектории от первоначального направления. При этом, при больших энергиях налетающих частиц начинает доминировать электронное торможение, при этом траектория движения налетающих частиц практически не отклоняется от первоначального направления. При прохождении ионов C^{3+} наблюдается увеличение температурного нагрева образцов по глубине, вызванного процессами ионизации и неупругими столкновениями. В результате чего на глубине образца 9 – 10 мкм наблюдается значительное увеличение вклада в дефектообразование от локального нагрева, вследствие которого происходит увеличение тепловых колебаний решетки, что способно привести к изменению кристаллической структуры, частичной аморфизации и изменению электронных оболочек атомов. Наибольшие фонные потери наблюдаются на глубине 9,9 – 10,6 мкм, что обусловлено миграцией выбитых электронов взаимодействующих с электронными оболочками, а также друг с другом.

Характеризация НТ с точки зрения наличия в их структуре углерода проводилась методом ЭДА. Согласно полученным данным, атомное соотношение никеля в исходном образце нанотрубок составляет 100% и остается неизменным до доз облучения $5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Превышение этой дозы позволяет регистрировать в спектрах ЭДА пика углерода ($K\alpha$ – серия – 0.277 кэВ). Увеличение дозы облучения приводит не только к росту его интенсивности, но и к изменению интенсивностей линий никеля $K\alpha$ – серии при 7.474 кэВ и $L\alpha$ – серии 0.849 кэВ, что может быть обусловлено изменением структуры нанотрубок в результате взаимодействия ионов углерода с кристаллической решеткой. В таблице 1 представлены результаты ЭДА анализа изменения элементного состава Ni - нанотрубок в результате облучения ускоренными ионами C^{3+} с различным флюенсом.

Таблица 1
Изменение химического состава исследуемых образцов в зависимости от флюенса облучения, ат. %

№ образца	Флюенс, м^{-2}	Ni-НТ	
		C^{3+}	
		Ni	C
1	0	100	0
2	1×10^9	100	0
3	1×10^{10}	97	3
4	5×10^{10}	93	7
5	1×10^{11}	91	9
6	5×10^{11}	79	21

Механизмы потери энергии осуществляются через возбуждение и ионизацию атомов мишени. Рекомбинация ионизированных атомов и электронов является параллельными процессами. Энергия, освободившаяся в процессе рекомбинации и девозбуждения атомов, представляет собой тепловую

энергию. Это тепловая энергия может оказать негативное влияние на кристаллическую структуру. Во-первых, тепловая энергия может привести к увеличению амплитуды колебаний решетки и, следовательно, тепловому расширению решетки, т. е. образуются дополнительные вакансии (дефекты Шоттки). Во-вторых, увеличение амплитуды колебаний кристаллической решетки приведет к увеличению расстояния между носителями заряда. В-третьих, тепловая энергия может вызвать деформации решетки и, таким образом, изменение различных одномерных, двумерных и трехмерных дефектов в кристаллической решетке. Рентгеноструктурный анализ образцов Ni - нанотрубок до и после облучения ионами C^{3+} показал, что исследуемые образцы представляют собой поликристаллические структуры, причем вид дифрактограмм свидетельствует о дифракции на наноразмерных объектах. Исходные образцы Ni - нанотрубок представляют собой поликристаллические структуры с ГЦК-фазой без наличия примесных карбидных фаз, с параметрами элементарной ячейки $a = 3,5223 \text{ \AA}$, отличающимися от эталонного значения ($a = 3,5154 \text{ \AA}$, PDF # 031051). При этом, с увеличением дозы облучения выше $5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ наблюдается появление пиков, характерных для нестехиометрических карбидов NiC_x с индексами Миллера (114) при $2\theta = 36,2^\circ$, что подтверждает результаты ЭДА. Снижение интенсивности пиков является показателем ухудшения степени кристалличности в результате возникновения дополнительных дефектов в структуре, образованием точечных дефектов, дефектов кластеров и частичной аморфизации.

Заключение. Ni нанотрубки длиной 12 мкм, внешним диаметром 380 ± 10 нм и толщиной стенок равной 95 нм получены в порах ионно-трековых мембран на основе ПЭТФ методом шаблонного синтеза. Проведена модификация структуры нанотрубок посредством облучения ионами C^{3+} с энергией 1.75 МэВ/нуклон с флюенсом облучения от 1×10^9 до $5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Показано, что в результате облучения с флюенсами до $5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ происходит уменьшение среднего размера кристаллитов, входящих в состав стенок нанотрубок, и параметра элементарной ячейки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Z. Liu, D. Zhang, S. Han, C. Li, B. Lei, W. Lu, J. Fang, C. Zhou, Single crystalline magnetite nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 6.
2. S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. // *Nature.* – 1997. – V. 386. – P.474.
3. H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. // *Nature* – 1996. – V.384. – P. 147.
4. A. Kros, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk. Conducting polymers with confined dimensions: Track-etch membranes for amperometric biosensor applications. // *Adv. Mater.* – 2002. – V.14. – P. 1779.