

## Изменение структурных характеристик нанотрубок меди под воздействием ионизирующего излучения

М.В. Здоровец<sup>1,2,3</sup>, А.Л. Козловский<sup>1,2</sup>, А.А. Машенцева<sup>1,2,\*</sup>, И.А. Иванов<sup>1</sup>, К.К. Кадыржанов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, ул. Ибрагимова, 1, 050032 Алматы, Казахстан*

<sup>2</sup> *Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, 010008 Астана, Казахстан*

<sup>3</sup> *Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, 620002 Екатеринбург, Российская Федерация*

(Получено 30.08.2017; в отредактированной форме – 10.10.2017; опубликовано online 15.11.2017)

В работе проведены исследования изменения структуры нанотрубок меди (Cu-НТ), синтезированных электрохимическим темплатным синтезом в каналах ПЭТФ трековых мембран, под воздействием облучения ускоренными ионами C<sup>+3</sup> с энергией 1,75 МэВ/нуклон, флюенс ускоряемых ионов углерода варьировали в диапазоне  $1 \times 10^9$  до  $5 \times 10^{11}$  ион/см<sup>2</sup>. Морфологию и состав исходных образцов оценивали с использованием методов растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа. Исследование дефектов кристаллической структуры, возникающих в процессе облучения Cu-НТ, проводили методом рентгеновской дифракции. В статье обсуждаются закономерности изменения таких параметров как размер кристаллитов, деформация и напряжение кристаллической решетки Cu-НТ и т.д. Показано, что при увеличении дозы облучения наблюдается появление пиков, характерных для полиморфной модификации углерода с гексагональной структурой, свойственной трехслойному ромбоэдрическому β-графиту пространственной группы R3m(160) и наиболее интенсивными пиками с индексами Миллера (0015) и (104). Отсутствие на спектрах пиков, характерных для карбидных соединений меди Cu<sub>2</sub>C и CuC<sub>2</sub> свидетельствует о том, что имеющийся в структуре Cu-НТ углерод является твердым раствором замещения.

**Ключевые слова:** Облучение ускоренными ионами, Нанотрубки меди, PCA анализ, Трековые мембраны.

DOI: [10.21272/jnep.9\(6\).06017](https://doi.org/10.21272/jnep.9(6).06017)

PACS number: 61.46.Np

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В современном материаловедении очень важны новые сведения о влиянии облучения на структурные и физические свойства наноструктур (НС), которые обладают потенциальным применением в оптоэлектронике, фотоэлектрохимии, катализе, медицине и т.д. [1-3]. Так как условия работы устройств на основе наноматериалов (НМ) предполагают длительную эксплуатацию в полях ионизирующего излучения, при высоких температурах, в коррозионных средах, в связи с чем, наноструктуры должны обладать высокой стабильностью [4, 5].

Использование облучения потоками заряженных частиц является одним из перспективных методов, используемых для управления размером, формой, степенью кристалличности и, следовательно, физико-химическими свойствами наноструктурных материалов и нанокомпозитов. Тем не менее, одной из приоритетных проблем облучения тяжелыми ионами является формирование дефектов в кристаллической структуре и их дальнейшая миграция: при этом важно знать распределение дефектов, возникающих при каскадах атомных столкновений. Наиболее простым способом решения данной проблемы является моделирование процессов атомных столкновений с применением метода Монте-Карло [6,7], который позволяет рассчитывать распределение и концентрации первичных дефектов, не учитывая их дальнейшую эволюцию: диффузию, рекомбинации, образование комплексов дефектов. Между тем, именно

данные процессы определяют нарушения в кристаллической решетке при облучении или ионной имплантации НМ. При этом точечные радиационные дефекты могут аннигилировать или стекать по границам зерен. Основные проблемы, возникающие при облучении НС, связаны со снижением пластичности, охрупчиванием, свеллингом, трансмутацией [8-10].

Исследование дефектов кристаллической структуры, возникающих в процессе облучения, может способствовать получению новых данных об их практическом применении. Возможность контроля и регулирования физико-химических свойств наноструктур вызывает к ним все больший интерес, ведь данное свойство способствует расширению области использования НМ. Изучение контролируемого изменения кристаллической структуры, ее связи с физическими и проводящими свойствами материалов представляет как научный, так и практический интерес и является на сегодняшний день одной из важнейших задач современного радиационного материаловедения.

На сегодняшний день сведений о природе радиационных дефектов в НС не так много, как для массивных материалов. Анализ литературных данных выявил ряд комплексных исследований по изучению влияния ускоренных легких и тяжелых ионов на транспортные свойства наноструктур синтезированных в каналах полимерных трековых мембран (ТМ). Группой авторов приведены результаты исследований НС на основе Zn [8], Cu [11-13], CdSeO<sub>3</sub> [14] с облучением ионами с очень высокой энергией (по-

\* [mashentseva.a@gmail.com](mailto:mashentseva.a@gmail.com)

рядка 2.5-4 МэВ/нуклон), с последующим исследованием свойств металлических НС без удаления полимерной матрицы. В литературе приводятся лишь разрозненные экспериментальные данные [15-17] по исследованию влияния низкоэнергетических пучков тяжелых ускоренных ионов на структуру и транспортные свойства композитных материалов на основе металлических НС и ТМ.

В связи с этим, настоящая работа посвящена изучению изменения структурных свойств нанотрубок на основе меди (Cu-НТ) под воздействием ускоренных ионов  $C^{3+}$  с различным флюенсом. Выбор меди в качестве материала для получения НТ обусловлен большим интересом научного сообщества к практическому применению наноструктур на основе меди в различных областях современной науки и техники [18-22].

## 2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Химические реактивы

Сульфат меди (5-ми водный), серная кислота производства «Sigma», а также все остальные используемые химические реактивы имели чистоту «ч.д.а.» или «х.ч.» и использовались без дополнительной очистки.

### 2.2 Приготовление полимерного темплата

ТМ были изготовлены из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) марки «Hostaphan®» производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия). Пленки облучали на ускорителе тяжелых ионов «ДЦ-60» (Казахстан) ускоренными ионами криптона с энергией 1,75 МэВ/нуклон и флюенсом  $4 \times 10^7$  ион/см<sup>2</sup>.

Травление мембран осуществляли по стандартной методике двухстороннего травления в растворе 2,2 М NaOH при температуре  $85 \pm 1$  °С, размерность пор согласно данным интрузионной газовой порометрии и РЭМ составляла порядка  $380 \pm 10$  нм.

### 2.3 Электрохимический синтез нанотрубок меди

Электрохимический синтез Cu-НТ в треки шаблонной матрицы проводилось в потенциостатическом режиме при напряжении 1,0 В. Состав раствора электролита:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (238 г/л),  $H_2SO_4$  (21 г/л), выход меди по току составлял 100 %. Контроль за процессом роста НС осуществлялся методом хроноамперометрии при помощи мультиметра «Agilent 34410А». Так как материал шаблонных матриц ПЭТФ является диэлектриком, то для создания проводящего слоя, методом магнетронного напыления в вакууме, на одну из поверхностей мембраны наносился слой золота толщиной не более 10 нм. В дальнейшем это покрытие использовали в качестве рабочего электрода (катода) при электрохимическом осаждении.

Во избежание окисления НС меди кислородом воздуха, после осаждения все образцы хранились в инертной атмосфере Ar.

### 2.4 Исследование структуры и свойств Cu-НТ

Исследование структурных характеристик и элементного состава, полученных НТ меди до и после

облучения проводилось с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) «Hitachi TM3030» с системой энергодисперсионного микроанализа (ЭДА) «Bruker XFlash MIN SVE» при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Рентгенодифрактометрические исследования проведены на дифрактометре «D8 ADVANCE» с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu-анодом и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов  $30-90^\circ 2\theta$ , шаг  $0,02^\circ 2\theta$ .

Для измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) использовался источник тока «HP 66312А» и мультиметр «Agilent 34401А». Схема установки для измерения ВАХ выглядит следующим образом: между двумя металлическими пластинами помещался образец с осажденными НТ, пластины перекрывают только ту часть, где есть НТ в пленке. Затем пластины подсоединяются к источнику тока с последовательным соединением мультиметра. Так как ПЭТФ обладает диэлектрическими свойствами, то во всем измеряемом диапазоне напряжений ПЭТФ матрица не вносит вклад в ВАХ.

### 2.5 Облучение Cu-НТ в ПЭТФ матрице

Облучение образцов НТ в полимерных матрицах проводилось на ускорителе тяжелых ионов «ДЦ-60» Астанинского филиала Института Ядерной Физики ионами  $C^{3+}$  с флюенсом от  $1 \times 10^9$  до  $5 \times 10^{11}$  ион/см<sup>2</sup>. Для определения длины пробега ускоренных ионов в металлических НС проведен теоретический расчет потерь энергии на электронах и ядрах исследуемых наноструктур меди с помощью программы «SRIM 2013 Pro». В качестве налетающего пучка рассматривались ускоренные ионы  $C^{3+}$ , с энергией 1,75 МэВ/нуклон.

## 3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке 1а представлены электронные микрофотографии полученных исходных образцов после удаления полимерной матрицы.

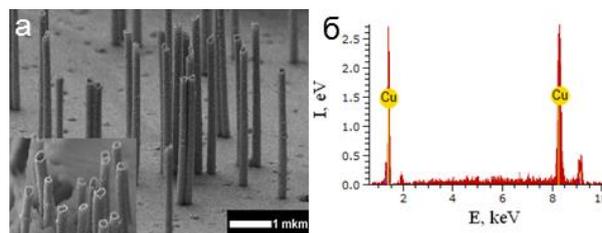


Рис. 1 – Электронные микрофотографии (а) и спектр ЭДА (б) образцов Cu-НТ (до облучения)

Анализ электронных снимков образцов показал, что синтезированные НС меди представляют собой полые НТ, высота которых совпадает с толщиной шаблонной матрицы – 12 мкм, внешний диаметр НТ составил  $380 \pm 10$  нм, что идентично диаметрам пор ПЭТФ шаблона. Определение внутренних диаметров и толщины стенок НТ велось манометрическим методом газопроницаемости, основанном на измерении изменения давления газа в замкнутой камере при давлении в

интервале 0,008-0,020 МПа с шагом 0,004 МПа. В результате проведенных вычислений получено, что внутренние диаметры НТ составили  $180 \pm 9,8$  нм, толщина стенки составила  $100 \pm 8$  нм. Согласно данным ЭДА (рис. 1б) полученные в результате электрохимического синтеза Cu-НТ на 100 % состоят из меди, пиков характерных для кислорода на спектрах не обнаружено.

В процессе взаимодействия ускоренных тяжелых заряженных ионов с наноразмерными материалами происходит перенос огромного потока энергии в кристаллическую структуру, причем интенсивность передачи энергии в электронную структуру кристаллической решетки повышается, что и обуславливает большой вклад электронных возбуждений в формирование структурных дефектов. Огромные значения потери энергии иона вдоль траектории движения обуславливают возникновение процессов локального плавления, аморфизации, фазообразования в кристаллической структуре облучаемых материалов. При взаимодействии налетающих ионов с атомами мишени, первично выбитый атом, образует точечные дефекты, вакансии и т.д. после чего, он замедляется за счет ионизационных и электронных потерь энергии и последующего формирования каскада дефектов. В результате резкого увеличения температуры в зоне формирования каскада наблюдается миграция дефектов, их последующая аннигиляция или формирование дивакансий и областей разупорядоченности. Таким образом, теория радиационного отжига дефектов внутри каскада может быть использована для вычисления скорости накопления дефектов и их концентрации в кристаллической структуре. При этом, согласно теории, размер зоны каскада монотонно уменьшается с увеличением энергии налетающих ионов. Температура нагрева области каскада может быть вычислена по формуле:

$$\Delta T_r = \frac{Q}{mC}, \quad (1)$$

где  $Q$  – количество теплоты, полученное структурой при нагреве, в нашем случае будем считать, что  $Q = E_u \cdot N$ , произведение энергии ионизационных потерь и флюенса облучения,  $m$  – масса образца,  $C$  – удельная теплоемкость.

Для определения области нагрева  $r_0$  можно воспользоваться следующей формулой:

$$r_0^3 = \frac{E}{4kN_0\pi\Delta T_r}, \quad (2)$$

где  $E$  – энергия налетающего иона,  $N_0$  – число атомов в объеме,  $k$  – постоянная Больцмана.

При снижении области нагрева, наблюдается интенсивное движение межузлий, которое приводит к аннигиляции вакансий и к образованию скопления дефектов в структуре. На рисунке 2 представлены графики изменения температуры и области нагрева в зависимости от дозы облучения ионами  $C^{+3}$ .

Как видно из представленных данных на графиках можно выделить две области изменения температуры и размеров области нагрева. Первая область характерна для доз облучения не превышающих  $5 \times 10^{10}$  ион/см<sup>2</sup>: в данной области наблюдается плавное увеличение температуры нагрева и как следствие - увеличение размеров области нагрева.

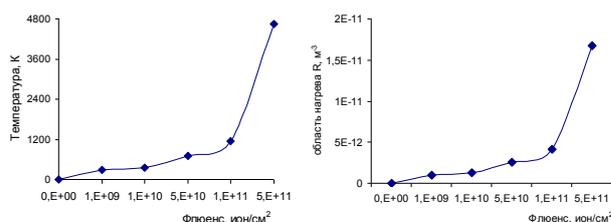


Рис. 2 – Графики изменения температуры (а) и области нагрева (б) в зависимости от дозы облучения

Вторая область ( $10^{11}$  ион/см<sup>2</sup> и выше) характеризуется резким увеличением температуры и области нагрева. Необходимо отметить, что данные области имеют локальный характер, что способно привести к неконтролируемым и необратимым процессам изменения кристаллической структуры вещества.

Согласно расчетам длины пробега, выполненным в программе SRIM PRO 2013, полное торможение ионов  $C^{3+}$  с энергией 1,75 МэВ/нуклон в Cu-НТ в матрице ПЭТФ составляет 7,72 мкм. Таким образом, при облучении ионами углерода с энергией 21 МэВ изменения в структуре НТ будут обусловлены образованием протяженных высокодефектных областей, которые формируются при прохождении ионов через НТ и характеризуются измененной плотностью и деформированными химическими связями.

Изменение кристаллической структуры Cu-НТ под воздействием ионизирующего излучения было исследовано методом рентгеновской дифракции (рис. 3).

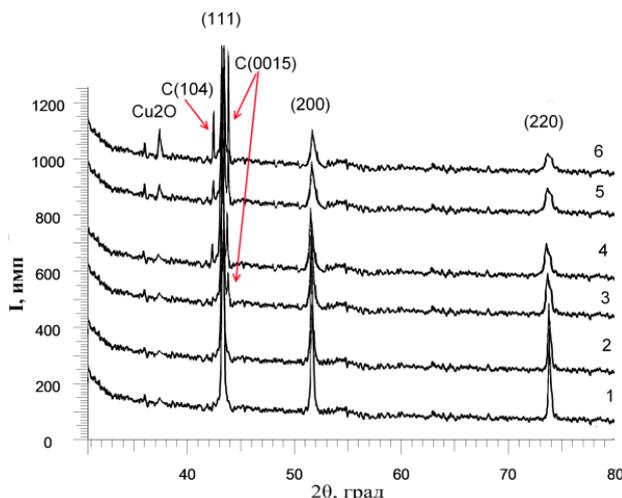


Рис. 3 – Спектры рентгеновской дифракции Cu-НТ до и после облучения. Флюенс, ион/см<sup>2</sup>: 1 – исходный образец; 2 –  $1 \times 10^9$ ; 3 –  $1 \times 10^{10}$ ; 4 –  $5 \times 10^{10}$ ; 5 –  $1 \times 10^{11}$ ; 6 –  $5 \times 10^{11}$

Исходные образцы Cu-НТ представляют собой полукристаллические структуры с ГЦК-фазой без наличия примесных оксидных и карбидных фаз, с параметрами элементарной ячейки, отличающимися от эталонного значения (согласно JCPDS Cu № 04-0836 стандартное значение  $a = 36,15$  нм). Изменение структурных параметров Cu-НТ в результате облучения ускоренными ионами  $C^{+3}$  представлено в таблице 1. Расчет параметра кристаллической решетки  $a$  проводился с использованием экстраполяционной функции Нельсона-Тейлора:

$$a = f \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos \theta}{\theta} \right) \right]. \quad (3)$$

Значение и погрешность определения параметра  $a$  определены путем линейной экстраполяции этой функции к нулевому значению аргумента ( $\theta = 90^\circ$ ).

Отклонение значения параметра элементарной ячейки от эталонного вероятней всего обусловлено условиями получения НТ, а также влиянием облучения на кристаллическую структуру образцов.

Как видно из представленных спектров рентгеновской дифракции, при увеличении дозы облучения регистрируется появление пиков характерных для полиморфной модификации углерода (PDF №47-1154) с гексагональной структурой, свойственной трехслойному ромбоэдрическому  $\beta$ -графиту пространственной группы  $R\bar{3}m(160)$  и наиболее интенсивными пиками с индексами Миллера (0015) и (104). Отсутствие на спектрах пиков, характерных для карбидных соединений меди  $Cu_2C$  и  $CuC_2$  свидетельствует о том, что имеющийся в структуре Cu-НТ углерод является твердым раствором замещения. Наличие углерода в кристаллической структуре облученных образцов после облучения является аномальным и может быть обусловлено следующим фактором: при облучении ионами  $C^{+3}$  интенсивность выделения энергии в электронную подсистему ( $dE/dx$ )<sub>e</sub> достигает 3 кэВ нм<sup>-1</sup> и примерно в 1000 раз превышает выделение энергии в ядерную подсистему.

При этом такая скорость выделения энергии в электронную подсистему усиливает роль электронных возбуждений в генерации дефектов структуры, вызывая интенсивное неупругое распыление металла и инициируя ряд специфических эффектов, таких, как формирование треков, локальное плавление и аморфизацию. Для локализованных же в полимерном шаблоне НТ сильные электронные возбуждения вызывают ионно-лучевое перемешивание, способное привести к возникновению областей термического нагрева. В свою очередь, термические пики, создаваемые при прохождении ионов  $C^{3+}$ , будут движущей силой в «перемешивании» металла НТ с полимерными стенками шаблонных матриц. В результате чего происходит образование твердого раствора замещения углерода в кристаллической структуре, а также появления оксидных соединений в структуре НТ.

При малых дозах облучения наблюдается незначительное изменение параметра элементарной ячейки Cu-НТ от стандартных значений. Однако при дозах выше  $5 \times 10^{11}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдается резкое увеличение значений  $a$ , возможно, это обусловлено внедрением О и С в межузелье кристаллической решетки меди, что и приводит к ее увеличению. При этом при больших дозах облучения наблюдается аморфизация кристаллической структуры, а также уширение пиков, которое обусловлено увеличением степени тепловых колебаний, возникающих в процессе нагрева и внедрения.

**Таблица 1** – Данные рентгеноструктурного анализа Cu-НТ до и после облучения ускоренными ионами  $C^{+3}$

Флюенс, ион/см <sup>2</sup>	(hkl)	d, нм	L, нм	a, нм	$\varepsilon, \times 10^{-3}$	$S \times 10^7$ Н/м <sup>2</sup>
0 (до облучения)	(111)	0,20856	18 ± 1,0	0,3613	0,55	10,41
	(200)	0,18063				
	(220)	0,12777				
1 × 10 <sup>9</sup>	(111)	0,20822	18 ± 0,8	0,3614	0,44	7,85
	(200)	0,18043				
	(220)	0,12591				
1 × 10 <sup>10</sup>	(111)	0,20354	18 ± 0,1	0,3614	0,24	4,71
	(200)	0,17929				
	(220)	0,11049				
5 × 10 <sup>10</sup>	(111)	0,20232	17 ± 1,0	0,3615	0,027	5,1
	(200)	0,16385				
	(220)	0,09205				
1 × 10 <sup>11</sup>	(111)	0,20168	16 ± 1,0	0,3616	0,35	6,81
	(200)	0,15066				
	(220)	0,07673				
5 × 10 <sup>11</sup>	(111)	0,20024	14 ± 0,8	0,3620	1,24	23,55
	(200)	0,13983				
	(220)	0,05907				

Деформация кристаллической решетки, возникающая в результате неупругих столкновений налетающих ионов с атомами решетки, вносит существенный вклад в изменение структурных и проводящих свойств НТ.

Вычисление среднего напряжения в кристаллической структуре проводилось с использованием следующей формулы:

$$S = \left| \frac{a_0 - a}{a_0} \right| \cdot \frac{Y}{2G}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon = (a_0 - a) / a_0$  коэффициент деформации структуры,  $a_0$  и  $a$  – эталонное и экспериментально полученное значения параметра элементарной ячейки,  $Y$  – модуль Юнга,  $G$  – коэффициент Пуассона для исследуемого металла.

Результаты расчетов изменения деформации и напряжения кристаллической решетки Cu-НТ в результате облучения ускоренными ионами углерода также приводятся в таблице 1.

Как видно из представленных данных с увеличением дозы облучения наблюдается снижение деформации в структуре, что свидетельствует о релаксации.

ции внутренних напряжений, однако при больших дозах облучения наблюдается резкое увеличение данного показателя, что может быть обусловлено появлением оксидных соединений в структуре Cu-НТ. При этом изменение формы пиков, отклонение их от симметричной формы, а также изменение параметров межплоскостных расстояний  $d$  может быть обусловлено миграцией дефектов по кристаллической структуре.

Изменение размеров кристаллитов может быть обусловлено воздействием ионизирующего излучения на кристаллическую структуру. Согласно литературным данным [7, 23-25], вклад облучения в изменение размеров кристаллитов можно разделить на две составляющие: термический вклад, когда на изменение размеров влияет формирование термических пиков в кристаллической структуре; термически-индуцируемый вклад, который можно рассматривать как сумму термических и радиационных воздействий.

При этом температура перехода от температурного интервала к смешанному колеблется в интервале от  $0,1T_{пл}$  до  $0,2T_{пл}$ . Согласно проведенным ранее исследованиям [26] при облучении легкими ионами с плотностью тока  $100 \text{ нА/см}^2$  температура образца в камере повышается до  $390 \pm 30 \text{ К}$ , что составляет порядка  $0,13 T_{пл}$  ( $T_{плCu} = 1358 \text{ К}$ ). При этом с увеличением дозы облучения наблюдается резкое увеличение температуры локальных областей нагрева в образце способного привести к неоднородному изменению кристаллической структуры НТ.

Согласно расчетам программы «SRIM 2013 Pro» взаимодействию налетающих ионов с атомами решетки возможно резкое зигзагообразное изменение траектории от первоначального направления. При этом при больших значениях энергии налетающих частиц начинает доминировать электронное торможение, траектория движения налетающих частиц практически не отклоняется от первоначального направления (рисунок 4а-г).

При прохождении ионов  $\text{C}^{3+}$  наблюдается увеличение температурного нагрева образцов по глубине, вызванного процессами ионизации и неупругими столкновениями. В результате чего на глубине образца 6-7 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 изме-

нению электронных оболочек атомов. Наибольшие фоновые потери наблюдаются на глубине 6,8-7,3 мкм, что обусловлено миграцией выбитых электронов взаимодействующих как с электронными оболочками, так и друг с другом.

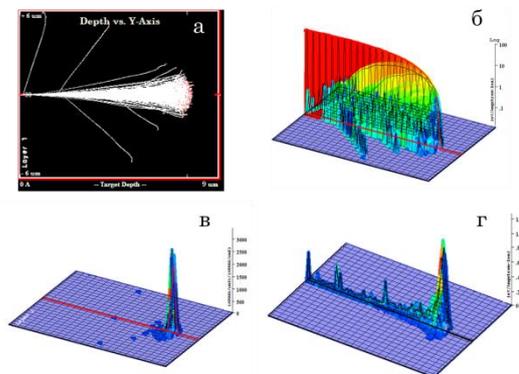


Рис. 4 – Профиль треков ионов  $\text{O}^{+3}$  в мишени (а), диаграмма ионизации в процессе облучения, диаграмма распределения ионов в Cu-НТ, а также диаграмма фоновых потерь в процессе облучения (г)

Таким образом, установлено, что с увеличением дозы облучения размер кристаллитов уменьшается, и это обусловлено перестройкой кристаллической структуры, а также изменением степени текстурирования НТ. Кристаллографической текстурой называют преимущественную ориентацию зерен в поликристалле. Ориентация поликристаллических НТ была исследована путем оценки текстурных коэффициентов, рассчитанных по формуле Харриса:

$$TC_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}} \bigg/ \frac{1}{n} \sum \frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}}, \quad (5)$$

где  $I_{hkl}$  – экспериментально полученная интенсивность рефлекса,  $I_{0hkl}$  – соответствующая интенсивность согласно базе JCPDS,  $n$  – количество рефлексов.

Результаты расчетов приведены в таблице 3. Тектурные коэффициенты  $TC$  больше единицы показывают преимущественную ориентацию кристаллитов НТ вдоль соответствующих направлений.

Полученные значения  $TC_{hkl}$  подтверждают предположение о поликристаллической структуре исходных Cu-НТ с доминирующим направлением [111]. С увеличением дозы облучения наблюдается уменьшение рефлексов 200 и 220. Таким образом, облучение тяжелыми ионами  $\text{C}^{3+}$  приводит к перестройке кристаллической решетки.

Таблица 3 – Результаты расчетов текстурных коэффициентов исследуемых образцов

$2\theta$	$(hkl)$	$TC(hkl)$					
		исходный	$1 \times 10^9$	$1 \times 10^{10}$	$5 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{11}$	$5 \times 10^{11}$
43,39	(111)	1,5849	1,5521	1,5426	1,5313	1,4518	1,4001
50,53	(200)	0,8263	0,7942	0,7684	0,7415	0,7136	0,6893
74,18	(220)	1,1456	1,1413	1,1331	0,9872	0,6722	0,6331

#### 4. ВЫВОДЫ

На примере упорядоченных массивов НТ меди, синтезированных электрохимическим методом в матрице ПЭТФ ТМ, показана возможность проведения направленной модификации кристаллической структуры с помощью ионов  $C^{3+}$ , в результате которой наблюдается изменение параметров кристаллической решетки за счет тепловых колебаний. При этом, начиная с флюенса  $1 \times 10^{10}$  ион/см<sup>2</sup> и выше наблюдается накопление углерода и кислорода в структуре НТ, что приводит к появлению оксидных соединений и твердому раствору замещения атомов

меди атомами С. Установлено, что при больших дозах облучения наблюдается резкое увеличение деформации кристаллической структуры, связанное как с появлением оксидных соединений в составе НТ так и обусловленное наличием термических пиков в структуре.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа была выполнена в рамках программы целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан № 561 от 07.04. 2015 г.

### Ionizing Radiation Induced Modification of the Copper Nanotubes Structure

M.V. Zdorovets<sup>1,2,3</sup>, A.A. Mashentseva<sup>1,2</sup>, A.L. Kozlovskiy<sup>1,2</sup>, I.A. Ivanov<sup>1</sup>, K.K. Kadyrzhanov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, 1, Ibragimov Str., 050032 Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup> L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2, Satpayev Str., 010008 Astana, Kazakhstan

<sup>3</sup> Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 19, Mira Str., 620002 Ekaterinburg, Russian Federation

This work presents research in the study of copper nanotubes (Cu-NTs) electrochemically deposited in pores of PET track-etched membranes and irradiated with accelerated  $C^{+3}$  ions with energy of 1.75 MeV/nucleon; the fluence of accelerated ions was varied in the range from  $1 \times 10^9$  to  $5 \times 10^{11}$  ion/cm<sup>2</sup>. The morphology and chemical composition of the un-irradiated samples were elucidated using scanning electron microscopy and energy dispersive analysis. An investigation of crystal structure defects that occur during irradiation of Cu-NTs was carried out by X-ray diffraction technique.

XRD patterns of Cu-NT after irradiation with high fluence of  $C^{3+}$  ions show the appearance of the characteristic peaks of the polymorphic modification of carbon with a hexagonal structure related to three-layer rhombohedral  $\beta$ -graphite with the R3m (160) space group (PDF 47-1154). The most intense peaks are related to (0015) and (104) Miller indices. The absence on the spectra of peaks characteristic for  $Cu_2C$  and  $CuC_2$  copper carbide compounds indicates that the carbon present in the Cu-NT structure as a solid substitutional solution. The changes in such parameters as the size of crystallites, deformation and stress of the crystal lattice of copper NTs etc. are discussed.

**Keywords** Irradiation with swift heavy ions, Copper nanotubes, XRD analysis, Track-etched membranes.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- P. Guo, C.R. Martin, Y. Zhao, J. Ge, *Nano Lett.* **10**, 2202 (2010).
- C. Shen, X. Wang, W. Zhang, F. Kang, *Sci. Rep.* **3**, 2294 (2013).
- A. Cultrera, L. Boarino, G. Amato, C. Lamberti, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 015102 (2014).
- R. Choudhary, R.P. Chauhan, *J. Mater. Sci.* **27**, 11674 (2016).
- D. Shikha, V. Mehta, J. Sharma, R.P. Chauhan, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **28**, 2487 (2017).
- J. Sempau, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **132**, 377 (1997).
- M.A. Reichenberger, R.G. Fronk, J.K. Shultis, J.A. Roberts, N.S. Edwards, S.R. Stevenson, C. N. Tiner, D.S. McGregor, *Radiat. Phys. Chem.* **130**, 186 (2017).
- A. Kaur, R.P. Chauhan, *Radiat. Eff. Defects Solids* **169**, 513 (2014).
- C.L. Smith, S.P. Best, F. Gagliardi, T. Tominaga, M. Geso, *Rad. Meas.* (2017) [In Press].
- Y. Zhao, M.E. Sadat, A. Dunn, H. Xu, Ch-H. Chen, W. Nakasuga, R.C. Ewing, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **161**, 247 (2017).
- P. Rana, R.P. Chauhan, *Physica B* **451**, 26 (2014).
- D. Gehlawat, R.P. Chauhan, *Mater. Chem. Phys.* **145**, 60 (2014).
- D. Gehlawat, R.P. Chauhan, *Mat. Res. Bull.* **49**, 454 (2014).
- M. Kumari, P. Rana, R.P. Chauhan, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **753**, 116 (2014).
- S. Panchal, R.P. Chauhan, *Phys. Lett. A* **381**, 2636 (2017).
- R. Choudhary, R.P. Chauhan, *Electron. Mater. Lett.* **13**, 330 (2017).
- D.I. Shlimas, A.L. Kozlovskiy, M.V. Zdorovets, A.A. Mashentseva, K.K. Kadyrzhanov, *High Energ. Chem.* **51**, 11 (2017).
- H. Prunier, C. Ricolleau, J. Nelayah, G. Wang, D. Alloyeau, *Cryst. Growth Des.* **14**, 6350 (2014).
- M.Y. Yen, C.W. Chiu, C.H. Hsia, F.R. Chen, J.J. Kai, C.Y. Lee, H.T. Chiu, *Adv. Mater.* **15**, 235 (2003).
- Y.F. Huang, H.S. Shih, C.W. Lin, P. Xu, D.J. Williams, K.J. Ramos, D.E. Hooks, H.L. Wang, *Cryst. Growth Des.* **12**, 1778 (2012).
- K.B. Lee, J.H. Seo, J.P. Ahn, H. Kwon, H.R. Yang, *Met. Mater. Int.* **18**, 727 (2012).
- I. Lisiecki, A. Filankembo, H. Sack-Kongehl, K. Weiss, M.P. Pileni, J. Urban, *Phys. Rev. B* **61**, 4968 (2000).
- V. Tuboltsev, J. Räisänen, *Small* **5**, 2687 (2009).
- W.Q. Li, X. H. Xiao, A.L. Stepanov, Z.G. Dai, W. Wu, G.X. Cai, F. Ren, C.Z. Jiang, *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 175 (2013).
- S. Dhara, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **32**, 1 (2007).
- Dauletbekova, K. Schwartz, M.V. Sorokin, J. Maniks, A. Russakova, M. Koloberdin, A. Akilbekov, M. Zdorovets, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **295**, 89 (2013).