

## Влияние электронного облучения на образование и залечивание дефектов в углеродных нанотрубках

В. В. Аникеев, Б. В. Ковальчук, В. М. Лазоренко,  
Г. Ю. Михайлова, М. М. Нищенко, В. Н. Пименов,  
Г. П. Приходько, С. И. О. Садыхов, В. И. Товтин

Исследовано влияние облучения электронами с  $E = 2$  МэВ и дозой до  $1,9 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>2</sup> массива отожжённых и неотожжённых углеродных нанотрубок (УНТ) на электропроводность  $\sigma(\rho)$ , термо-ЭДС ( $\alpha$ ) и упругие характеристики в процессе деформации сжатием и релаксации при разгрузке. Отжиг УНТ при 800 °С удаляет топологические дефекты (Стоуна – Велса, вакансии и адатомы), искажающие форму УНТ. После облучения УНТ электронами с малыми дозами ( $0,63 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>2</sup>) дефекты накапливаются, а при больших дозах ( $1,9 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>2</sup>) — залечиваются. Ростовые и радиационные дефекты в отдельности приводят к топологическому беспорядку, снижая  $\sigma(\rho)$  и увеличивая  $\alpha$ . Однако в процессе облучения, при взаимодействии дефектов разного генезиса, их залечивание становится более эффективным, чем после отжига, а механизм эффективного залечивания может быть связан с малыми размерами УНТ, быстрой миграцией выбитых атомов между графеновыми слоями и рекомбинацией их с вакансиями.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, высокоэнергетические электроны, электропроводность, термо-ЭДС (коэффициент Зеебека), отжиг, залечивание дефектов, деформация.

### Введение

В последнее время большое внимание исследователей привлекают к себе углеродные нанотрубки (УНТ), которые имеют перспективы широкого применения, благодаря своим уникальным свойствам, особенно, в условиях радиационного облучения [1]. Их высокая прочность сочетается с хорошими электрическими и теплофизическими характеристиками, а малые размеры и высокая анизотропия формы обеспечивают быстрые межслоевые миграционные процессы, необходимые для эффективного залечивания радиационных дефектов [2].

В настоящее время нет достаточного количества данных по радиационной стойкости наноструктурных материалов, необходимых для понимания процессов, которые её обеспечивают, поскольку экспериментальное изучение закономерностей влияния радиационного облучения на изменения таких структур и их свойств только начинается. Однако получили развитие методы моделирования радиационных воздействий, такие как ускоренная молекулярная

динамика (*accelerated molecular Dynamics methods*), квантовомеханический метод, теория функционала плотности в схеме сильной связи и др. [3 – 5].

Цель настоящей работы — исследование влияния облучения электронами с энергией  $E = 2$  МэВ и дозой до  $1,9 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>2</sup> массива отожжённых и неотожжённых УНТ на его электропроводность  $\sigma(\rho)$ , термо-ЭДС ( $\alpha$ ) и упругие характеристики в процессе деформации сжатием и релаксации при разгрузке.

### Ростовые и радиационные дефекты в УНТ

В УНТ наиболее часто встречается дефект — аналог пары Френкеля: одиночная вакансия и адатом. На основании результатов компьютерного моделирования в [6] сделан вывод о том, что при энергиях ионов, налетающих на графен и УНТ, до 1 МэВ атом углерода (С) удаляется из гексагональной решётки вследствие передачи ему части кинетической энергии. Отмечается также, что среди дефектов, образующихся при облучении УНТ ионами инертных газов, преобладают одиночные и двойные вакансии.

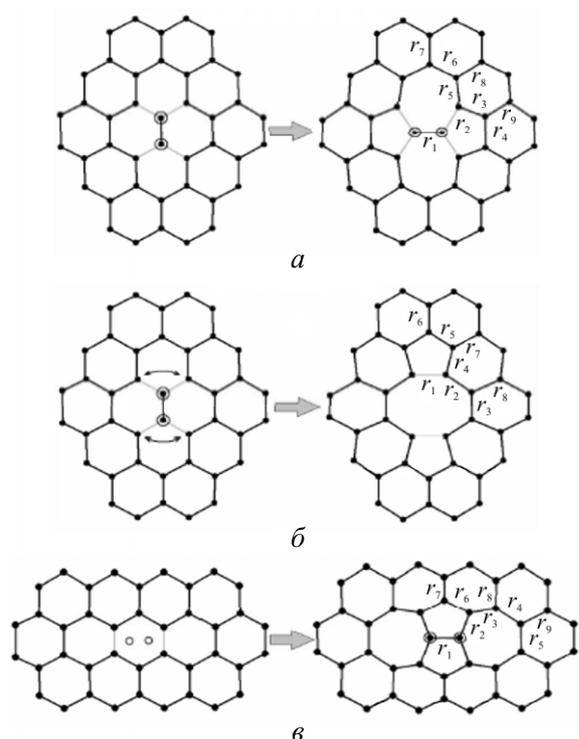


Рис. 1. Изменение структуры каркаса УНТ при появлении дефектов: *a* – Стоуна – Велса; *б* – двойной вакансии (2V); *в* – двух адсорбированных атомов (*Ad-dimer*) [12].

Если при малой энергии налетающих ионов выбиваемый атом С адсорбируется на стенке УНТ над С – С связью или под ней (но не в междоузлии), то при большой — он может вылететь за пределы УНТ [6].

Топологический дефект в слоистых углеродных структурах типа пятиугольник-семиугольник (5 – 7 – 7 – 5), часто называемый дефектом Стоуна – Велса (Stone – Wales), и представляющий собой сочетание двух пяти- и семиугольников [7], является более стабильным, чем одиночная вакансия [8]. Такие дефекты могут появляться на стадии роста или в результате ионной бомбардировки [9, 10] и приводить к перегибу нанотрубки, изменяющего её хиральность, и образуя при этом контакт металл – полупроводник (диод на УНТ). Искривление графеновой плоскости, вызванное топологическими дефектами, может быть положительным или отрицательным. Искривление слоя четырех или пяти угольниками принято называть положительным, а дефектами с числом сторон больше шести (7 и 8), — отрицательным [11]. При этом причиной деформации графеновой плоскости может быть образование изомера при возникновении дефекта Стоуна – Велса с поворотом С – С связи на 90° (рис. 1а). Дефекты образуются также при замене шестиугольных ячеек в графеновых стенках

на пяти- или семиугольные ячейки, что приводит к образованию разветвлённых, змеевидных и конических нанотрубок.

В УНТ может образоваться также двойная вакансия (2V-дефект) в результате удаления из графенового слоя двух смежных атомов, при этом перестраиваются четыре смежных шестиугольника в два пятиугольника и один восьмиугольник (рис. 1б), а также *Ad-dimer*-дефект в результате допирования каркаса нанотрубки двумя смежными адсорбированными атомами углерода. Последний случай приводит к появлению двух пяти- и двух семиугольников (рис. 1в) [12]. Заметим, что дефекты Стоуна – Велса, которые являются неравновесными структурами в УНТ, образуются при высокой скорости формирования нанотрубок. При этом образование пяти- и семиугольников энергетически более выгодно, чем четырех- и восьмиугольников, которые отжигаются при более низких температурах [13].

УНТ проявляют высокую устойчивость к образованию и накоплению структурных дефектов под действием ионизирующего излучения, что в значительной степени определяется их способностью к “залечиванию” дефектов [14]. Этому способствует то обстоятельство, что через развитую поверхность УНТ значительная часть выбитых атомов углерода уходит с узлов гексагональных ячеек, не вступая во взаимодействие с другими атомами углерода [15, 16]. Если же пробег выбитых атомов углерода становится больше линейных размеров УНТ, то с увеличением энергии налетающих частиц количество дефектов снижается, а при уменьшении энергии — смещённые атомы адсорбируются на поверхности графенового слоя и мигрируют по ней либо за пределы нанотрубки без столкновений с другими атомами, либо рекомбинируют с вакансиями, восстанавливают разорванные связи и “залечивают” дефекты. При этом остаётся ещё малоизученной как специфика дефектов разного генезиса, так и их взаимодействие между собой.

### Методика проведения эксперимента

Многослойные УНТ диаметром  $18 \pm 7$  нм были получены методом химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition — CVD) и идентифицированы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-100CX11, Япония [17]. Облучение проводилось на линейном ускорителе электронов У-10 с энергией 2 МэВ при токе 200 мкА и дозами  $0,63 \cdot 10^{17}$  и  $1,9 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>2</sup>.

В насыщенном состоянии многослойные УНТ не проводят электрический ток. Однако при незначительном одноосном сжатии они переходят в проводящее

состояние. Поэтому электропроводность массива УНТ измеряли в диэлектрическом цилиндре под поршнем при прямом и обратном его ходе. При опускании поршня массив УНТ уплотняется, а трубки ориентируются преимущественно вдоль плоскости электрода и перпендикулярно направлению измерения характеристик. Количество топологических дефектов связано с критической плотностью упаковки ( $\rho_{кр}$ ) ориентированных УНТ в массиве. В процессе сжатия массива, при  $\rho = \rho_{кр}$  происходит переход диэлектрик – металл (Д – М) [18], причем величина  $\rho_{кр}$  зависит от степени отклонения формы УНТ (усреднённой по массиву) от идеальной прямолинейной, характерной для бездефектной УНТ. После максимального сжатия до плотности  $\rho_{max}$  (~1 г/см<sup>3</sup>), поршень постепенно поднимали, что приводило к релаксации в массиве УНТ. По разрыву электрической цепи определяли плотность массива УНТ  $\rho_{rel}$ , при которой завершается упругая релаксация. Предел поперечной упругой деформации массива УНТ находили по формуле [19]

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{\rho_{max} - \rho_{rel}}{\rho_{max}},$$

где  $\Delta L$  — абсолютная упругая деформация, которую определяли по величине абсолютной упругой релаксации в процессе разгрузки,  $L$  — длина столбика нанотрубок в цилиндре после полной релаксации,  $\rho_{max}$  — плотность максимально сжатого образца при данном измерении.

Термо-ЭДС измеряли по стандартной методике [20]. В данной работе ветви дифференциальной хромель-алюмелевой термопары находились в контакте с нагреваемым поршнем и дном цилиндра, который служил термостатом. Диапазон разности температур между электродами (спаями)  $\Delta T$  изменяли от 0 до 20 °С. Отжиг образцов проводили при температуре 800 °С в течение 1,5 ч в вакууме с остаточным давлением  $P = 10^{-1} - 10^{-2}$  Па.

## Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведена зависимость логарифма электропроводности  $\lg \sigma(\rho)$  массива насыпных неотожженных УНТ от изменения их плотности  $\rho$  при прямом и обратном ходе поршня до (а) и после облучения электронами с энергией 2 МэВ и дозами  $D_1 = 0,63 \cdot 10^{17}$  (б) и  $D_2 = 1,9 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>2</sup> (в). При уменьшении объёма в цилиндре под поршнем, в котором сжимается неотожжённый эталонный образец УНТ (рис. 2а), наименьшее значение  $\sigma_m = 1,5 \cdot 10^{-5}$  (Ом·см)<sup>-1</sup> было зафиксировано при плотности  $\rho = 0,08$  г/см<sup>3</sup>. При последующем сжатии  $\sigma$  возрастает на 5 порядков

и достигает максимального значения  $\sigma = 0,22$  (Ом·см)<sup>-1</sup> при плотности  $\rho = 0,25$  г/см<sup>3</sup>, после чего начинает плавно снижаться до значения  $\sigma = 0,06$  (Ом·см)<sup>-1</sup> при  $\rho \approx 1,2$  г/см<sup>3</sup>. Скачкообразное увеличение электропроводности на малом интервале изменений  $\Delta \rho$  связано с уплотнением массива УНТ и увеличением общей площади контактов между соседними УНТ, что приводит к росту  $\sigma$ . При обратном ходе поршня и увеличении объёма, заполненного нанотрубками, происходит их упругая релаксация, сохраняющая контакт с электродами. При достижении плотности  $\rho = 0,33$  г/см<sup>3</sup> процесс, сопровождаемый уменьшением общей площади контактов между нанотрубками и нанотрубок с электродами, завершается, что приводит к резкому падению электропроводности и разрыву электрической цепи [14].

На рис. 2 также приведены зависимости  $\lg \sigma(\rho)$  до (б) и после (в, г) облучения отоженных образцов.

Критические параметры всех кривых для отоженных и неотоженных образцов УНТ до и после облучения электронами с энергией 2 МэВ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения критических параметров для исходных (отоженных и неотоженных) и облученных электронами с энергией 2 МэВ и дозами  $D_1$  и  $D_2$  образцов УНТ

Образцы	Критические параметры			
	$\rho_{кр}$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{rel}$ , г/см <sup>3</sup>	$\varepsilon$ , %	$\sigma(\rho)$ , (Ом·см) <sup>-1</sup>
Исходные неотоженные	0,080	0,24	80	0,228
Облученные				
$D_1 = 0,63 \cdot 10^{17}$ эл./см <sup>2</sup>	0,119	0,27	46	0,224
$D_2 = 1,9 \cdot 10^{17}$ эл./см <sup>2</sup>	0,127	0,23	50	0,189
Исходные отоженные	0,113	0,137	82	0,602
Облученные				
$D_1 = 0,63 \cdot 10^{17}$ эл./см <sup>2</sup>	0,080	0,326	40	0,30
$D_2 = 1,9 \cdot 10^{17}$ эл./см <sup>2</sup>	0,100	0,251	50	0,104

$\rho_{кр}$  — критическая плотность массива УНТ, сжимаемого под поршнем, при которой фиксируется скачок логарифма электропроводности  $\lg \sigma(\rho)$ ;  $\rho_{rel}$  — плотность массива УНТ при разгрузке, при которой фиксируется разрыв электрической цепи;  $\varepsilon$  — предел упругости массива УНТ;  $\sigma(\rho)$  — электропроводность массива УНТ в процессе деформации сжатием под поршнем.

Из табл. 1 видно, что после отжига исходных образцов при 800 °С в течение 1,5 ч плотность массива УНТ  $\rho_{кр}$ , при которой фиксируется переход из непроводящего состояния в проводящее, растёт от 0,080 до 0,113 г/см<sup>3</sup>. Это снижение искажения формы нанотрубок вероятно связано с уменьшением их дефектности. При этом сокращение разницы плот-

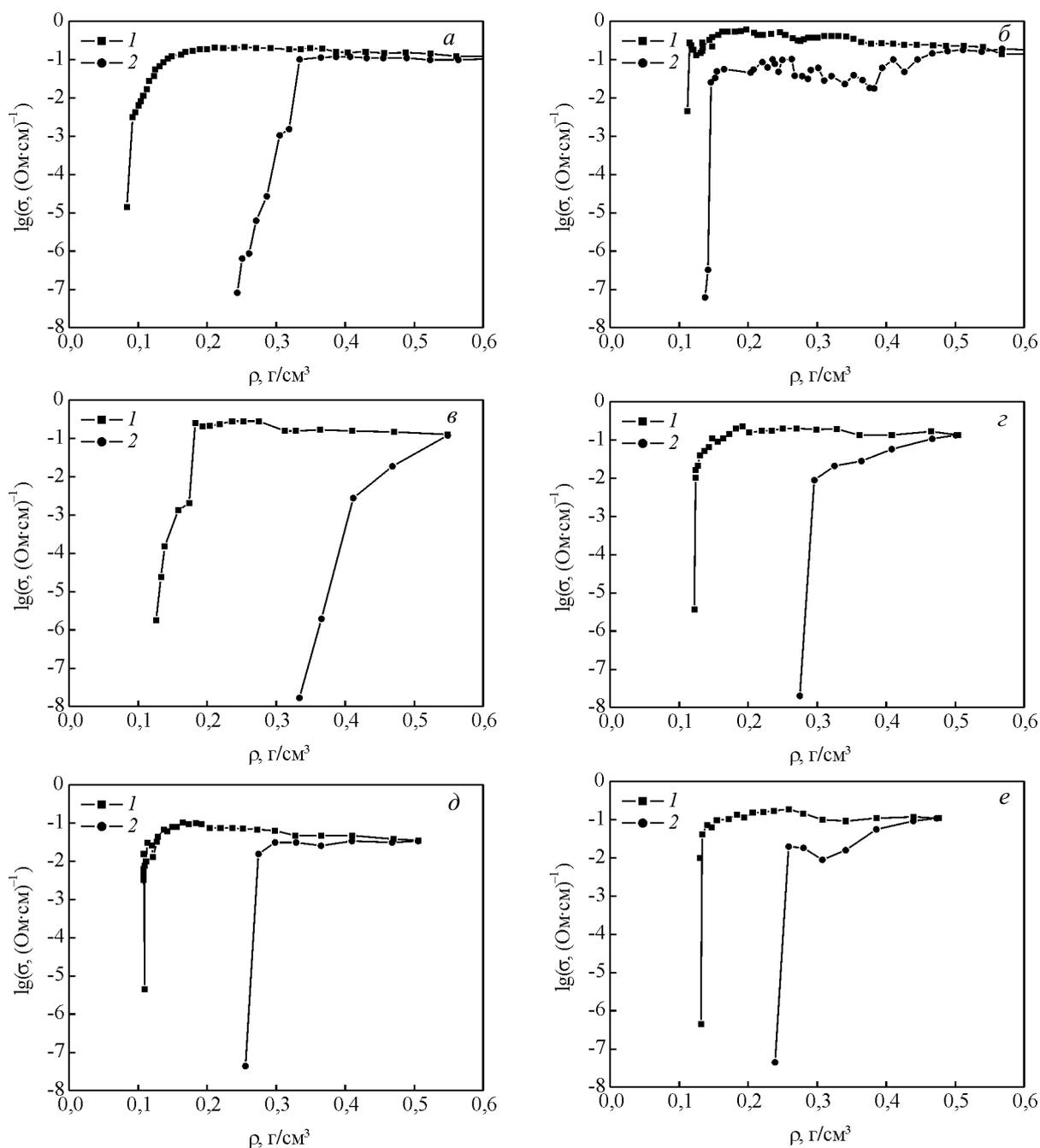


Рис. 2. Зависимость логарифма электропроводности  $\lg\sigma$  массива неотожженных (а, в, д) и отожженных (б, г, е) УНТ от изменения его плотности  $\rho$  под действием деформации и последующей разгрузки до и после облучения с энергией  $E = 2$  МэВ и дозой  $D$ : а, б – необлучённые УНТ – эталонный образец, в, г –  $D_1 = 0,63 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>2</sup>, д, е –  $D_2 = 1,9 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>2</sup>. 1 – прямой ход измерения (нагрузка), 2 – обратный ход измерения (разгрузка).

ностей  $\Delta\rho = \rho_{\text{рел}} - \rho_{\text{кр}}$  в 6,6 раз от 0,160 до 0,024 г/см<sup>3</sup> вызвано ослаблением неупругих процессов на начальной стадии цикла нагрузка – разгрузка.

После облучения отожжённых образцов УНТ электронами с  $E = 2$  МэВ (табл. 1) критическая

плотность  $\rho_{\text{кр}}$ , наоборот, снижается от значения 0,113 до величины 0,080 (при  $D = D_1$ ) и 0,100 г/см<sup>3</sup> (при  $D = D_2$ ) в результате увеличения искривления их формы из-за образования топологических дефектов, приводящих к топологическому беспорядку при

изменении ориентации ковалентной связи в гексагональной сетке графена на  $90^\circ$  [15].

Облучение неотожжённых образцов УНТ, содержащих изначально дефекты роста, наоборот, приводит к росту критической плотности  $\rho_{кр}$  от 0,080 до 0,119 (при  $D = D_1$ ) и до 0,127 г/см<sup>3</sup> (при  $D = D_2$ ), которое может быть связано с более плотной упаковкой массива УНТ в результате выпрямления их формы, причём в большей степени, чем после отжига ( $\rho_{кр} = 0,113$  г/см<sup>3</sup>). Это означает, что форма неотожжённых УНТ после облучения, наоборот, оказывается менее искажённой, чем отожжённых.

Таким образом, если ростовые и радиационные дефекты в отдельности приводят к снижению  $\rho_{кр}$  до величины 0,080 г/см<sup>3</sup> по отношению к отожжённому ( $\rho_{кр} = 0,113$  г/см<sup>3</sup>), то их совместное действие, наоборот, вызывает увеличение  $\rho_{кр}$  до значения 0,127 г/см<sup>3</sup>. Это можно объяснить влиянием миграционных процессов, приводящих к взаимодействию ростовых и радиационных дефектов или аннигиляции их между собой, если они приводят к положительному и отрицательному искривлению графенового слоя.

Данные показывают, что дефекты, которые возникают после облучения отожжённых и неотожжённых образцов имеют разное происхождение: в первом случае преобладают преимущественно радиационные дефекты, а во втором (после облучения неотожжённых образцов) — ростовые и радиационные дефекты, а также адсорбированные газовые примеси, которые оказывают разное влияние и на свойства УНТ.

На рис. 3а приведены зависимости коэффициента Зеебека ( $\alpha$ ) от дозы облучения электронов с энергией  $E = 2$  МэВ. Видно, что после облучения коэффициент  $\alpha$  увеличивается для неотожжённого образца от 26 до 44 мкВ/К, а для отожжённого — от 24 до 40 мкВ/К. Если радиационные дефекты увеличивают коэффициент Зеебека в  $\sim 1,5$  раза, то первичные дефекты — только в 1,1 раза.

Из табл. 1 и рис. 3б видно, что после отжига УНТ максимальное значение поперечной электропроводности увеличивается в 2,6 раза, а после облучения отожжённых УНТ  $\sigma$  падает в 2 раза (для дозы  $D_1$ ) и в 6 раз (для дозы  $D_2$ ) и достигает наименьшего значения  $\sigma = 0,104$  (Ом·см)<sup>-1</sup>. Для неотожжённых УНТ зависимость  $\sigma(D)$  имеет другой вид — она практически не зависит ни от дозы облучения (рис. 3б), ни от дефектности УНТ, определяемой по значению  $\rho_{кр}$  (табл. 1). Такое поведение может быть связано с присутствием внутри многослойных УНТ адсорбированных газовых примесей, которые при облучении электронами могут отжигаться, но они не удаляются и, возможно, поэтому максимально снижают

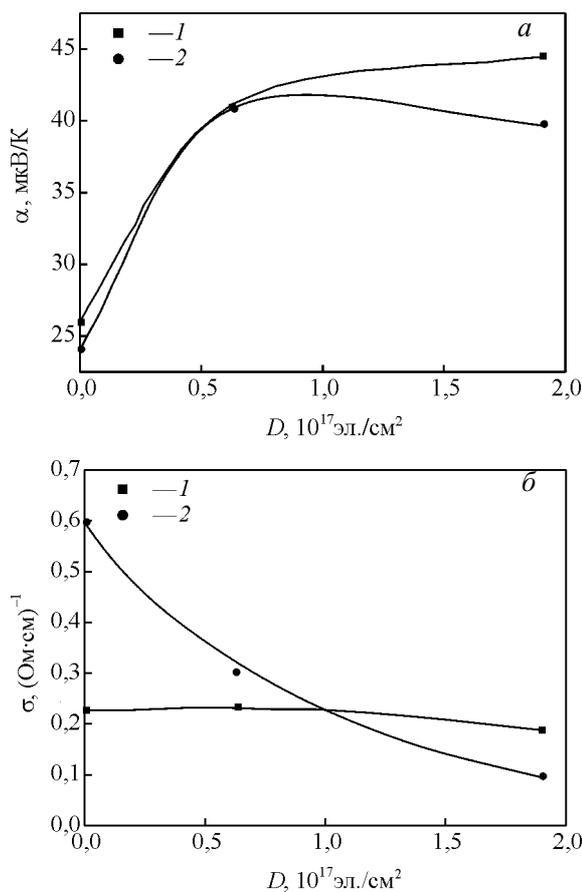


Рис. 3. Зависимости: а — коэффициента Зеебека  $\alpha$ , б — электропроводности  $\sigma$ , от дозы облучения с энергией 2 МэВ: 1 — неотожженные УНТ, 2 — УНТ после отжига.

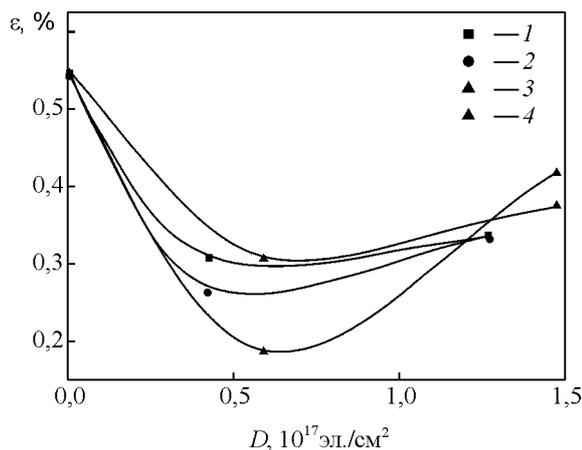


Рис. 4. Зависимость упругости ( $\epsilon$ ) от дозы облучения, для УНТ: 1 — облученных энергией 2 МэВ, 2 — отожженных и облученных с энергией  $E = 2$  МэВ, 3, 4 — облученных с энергией  $E = 21$  МэВ, в неотожженном и отожженном состоянии, соответственно [17].

поперечную электропроводность отожжённых УНТ и стабилизируют её в случае неотожжённых УНТ.

На рис. 4 приведены значения предела упругости  $\epsilon$  массива УНТ для образцов до и после отжига в зависимости от дозы облучения с энергией электронов  $E = 2$  МэВ. Расчёт предела упругости ( $\epsilon$ ) показал, что он составляет для исходного образца 80 % и после отжига повышается незначительно (82 %). Видно, что  $\epsilon$  снижается сильнее для образцов, облучённых с меньшей дозой: для неотожжённых образцов от 80 до 46 %, а для отожжённых — от 82 до 40 %. На этот же график нанесены зависимости предела упругости от дозы облучения при энергии электронов  $E = 21$  МэВ [17]. Аналогичное поведение имеет место и для УНТ, подвергнутых  $\gamma$ -облучению с  $E = 1,2$  МэВ, отличающееся тем, что минимум более глубокий и находится при меньших дозах [14]. Наличие минимума на всех кривых связано с протеканием двух процессов: образованием радиационных дефектов и их залечиванием, восстанавливающим упругие свойства.

Таким образом, радиационные дефекты оказывают сильное влияние на коэффициент Зеебека ( $\alpha$ ), поперечную (радиальную) электропроводность и упругие свойства массива УНТ: увеличивают  $\alpha$  в 1,5 раза, снижают  $\sigma$  до 6 раз, а предел упругости массива — уменьшают почти в 2 раза, в то время как дефекты дорадиационного происхождения существенно снижают электропроводность, но слабо влияют на коэффициент Зеебека и предел упругости.

## Выводы

1. Установлено, что критическая плотность массива УНТ, при которой происходит переход из диэлектрического в металлическое состояние, зависит от концентрации топологических дефектов (Стоуна – Велса, парных вакансий и адсорбированных атомов углерода), которые увеличивают степень искривления нанотрубок относительно прямой формы, характерной для бездефектных УНТ.

2. Нагрев при 800 °С в вакууме нанотрубок, содержащих примеси и дефекты роста, приводит к отжигу топологических дефектов, а последующее облучение УНТ электронами с малыми дозами ( $0,63 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>2</sup>) сопровождается накоплением радиационных дефектов, а с большими дозами ( $1,9 \cdot 10^{17}$  эл./см<sup>2</sup>) — их залечиванием.

3. Установлены особенности влияния на форму УНТ дефектов различного типа, которые имеют дорадиационное (примеси и дефекты роста) и радиационное происхождение. Каждый тип дефектов в отдельности приводит к значительному искривлению

формы нанотрубок, о чем свидетельствует создание топологического беспорядка, снижение электропроводности и увеличение термо-ЭДС. Однако их совместное действие не является аддитивным — степень искривления формы нанотрубок не растёт, как в каждом из этих случаев отдельно, а наоборот, максимально снижается, что свидетельствует о взаимодействии дефектов разного происхождения, которое обуславливает эффективное залечивание как радиационных, так и ростовых дефектов.

4. Механизм залечивания дефектов объясняется малыми размерами нанотрубок по сравнению с длиной пробега выбитых электронами атомов углерода, их быстрой миграцией между графеновыми слоями и рекомбинацией с вакансиями.

## Литература

1. Елецкий А.В. Механические свойства наноструктур и материалов на их основе. Успехи физических наук, 2007, т. 177, № 3, с. 233 – 274.
2. Новиков Л.С., Воронина Е.Н. Перспективы применения наноматериалов в космической технике. М.: Университетская книга, 2008, 188 с.
3. Uberuaga B.P., Montalenti F., Germann T.C., Volter A.F. Accelerated molecular dynamics methods. In Handbook of Material Modeling, Ed. Yip S. Springer, 2005, p. 629 – 648.
4. Zhang Yanwen, Weber W.J. Stopping of ions in nanomaterials. In: Ion Beams in Nanoscience and Technology Ser. Particle Acceleration and Detection, Springer-Verlag Berlin, 2009, 453 p.
5. Kotakoski J., Krashennnikov A.V., Nordlung K. Kinetic Monte Carlo simulations of the response of carbon nanotubes to electron irradiation. Comp. Theor. Nanoscience, 2007, v. 4, p. 1153 – 1159.
6. Oliveira A.F., Seifert G. Density functional based tight-binding: an approximate DFT method. J. Braz. Chem. Soc., 2009, v. 20, no. 7, p. 1193 – 1205.
7. Kotakoski J., Krashennnikov A.V., Nordlung K. Atomistic simulations of irradiation effects in carbon nanotubes: an overview. Radiation Effects & Defects in Solids, 2007, v. 162, no. 3 – 4, pp. 157 – 169.
8. Yoshiyuki, Miyamoto, Angel Rubio, Savas Berrber, Mina Yoon, David Tomanek. Spectroscopic characterization of Stone-Wales defects in nanotubes. Phys. Rev. B, 2002. v. 69, no. 12, pp. 121413(4).
9. Yang H.-T., Yang I., Chen J., Dong J. Antiresonance effect due to Stone-Wales defect in carbon nanotubes. Phys. Lett. A, 2004, v. 325, p. 287 – 293.
10. Hashimoto A. et al. Direct evidence for atomic defects in grapheme layers. Nature, 2004, v. 430, p. 870 – 873.
11. Зинатулина Ю.А., Беленков Е.А. Структура соединений однослойных углеродных нанотрубок на основе комбинированных топологических дефектов 5-7 и 4-8. ФТТ, 2010, т. 52, вып. 4, с. 812 – 818.
12. Cataldo F. The impact of a fullerene-like cinct in carbon black science. Carbon, 2002, v. 40, p. 157 – 162.

13. Ado Jorio, Gene Dresselhaus, Mildred S. Dresselhaus carbon nanotubes advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. Berlin: Springer, 2008, 750 p.
14. Михайлова Г.Ю., Нищенко М.М., Сидорченко И.М., Анিকেев В.В., Ковальчук Б.В., Лазоренко В.М., Пименов В.Н., Суская Ю.Ф., Товтин В.И., Азнакаева Д.Э., Порошин В.Н., Приходько Г.П. Влияние радиационного облучения на термо-ЭДС и электропроводность массива многослойных углеродных нанотрубок. Сборник научных трудов VI Международной научной конференции Функциональная база наноэлектроники, Харьков-Крым, 2013, с. 32 – 35.
15. Krashennnikov A.V., Banhart F., Li J.X., Foster A.S., Nieminen R. Stability of carbon nanotubes under electron irradiation: Role of tube diameter and chirality. *Phys. Rev. B*, 2005, v. 72, p. 125428\_1 – 125428\_6.
16. Urita K., Suenaga K., Sugai T., Shinohara H., Iijima S. In situ observation of thermal relaxation of interstitial-vacancy pair defects in a graphite gap. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, v. 94, p. 155502\_1 – 155502\_4.
17. Анিকেев В.В., Ковальчук Б.В., Лазоренко В.М., Михайлова Г.Ю., Нищенко М.М., Пименов В.Н., Сидорченко И.М., Суская Ю.Ф., Товтин В.И. Электрические и упругие свойства массива углеродных нанотрубок после облучения высокоэнергичными электронами. Перспективные материалы, 2013, № 11, с. 22 – 27.
18. Нищенко М.М., Михайлова Г.Ю., Шевченко Н.А. Способ определения поперечной электропроводности порошка с анизотропией формы частиц. Патент на полезное изобретение № 94148, опублик. 27.10.2014 р., Бюл. 20.
19. Нищенко М.М., Михайлова Г.Ю., Архипов Е.И., Кода В.Ю., Приходько Г.П., Семенов Ю.И. Электропроводность массива многослойных углеродных нанотрубок в процессе деформации сжатием. *Металлофизика и новейшие технологии*, 2009, т. 31, № 4, с. 437 – 443.
20. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев: Наукова Думка, 1979, 228 с.
5. Kotakoski J., Krashennnikov A.V., Nordlung K. Kinetic Monte Carlo simulations of the response of carbon nanotubes to electron irradiation. *Comp. Theor. Nanoscience*, 2007, vol. 4, pp. 1153 – 1159.
6. Oliveira A.F., Seifert G. Density functional based tight-binding: an approximate DFT method. *J. Braz. Chem. Soc.* 2009, vol. 20, no. 7, pp. 1193 – 1205.
7. Kotakoski J., Krashennnikov A.V., Nordlung K. Atomistic simulations of irradiation effects in carbon nanotubes: an overview. *Radiation Effects & Defects in Solids*, 2007, vol. 162, no. 3-4, pp. 157 – 169.
8. Yoshiyuki Miyamoto, Angel Rubio, Savas Berrber, Mina Yoon, David Tomanek. Spectroscopic characterization of Stone-Wales defects in nanotubes. *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 69, no. 12, p. 121413(4).
9. Yang H.-T., Yang I., Chen J., Dong J. Antiresonance effect due to Stone-Wales defect in carbon nanotubes. *Phys. Lett. A*, 2004, vol. 325, pp. 287 – 293.
10. Hashimoto A. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. A. Hashimoto, et al. *Nature*, 2004, vol. 430, pp. 870 – 873.
11. Zinatulina Yu.A., Belenkov E.A. Struktura soedinenij odnoslojnykh uglerodnykh nanotrubok na osnove kombinirovannykh topologicheskikh defektov 5-7 i 4-8 [The connection structure of single-wall carbon nanotubes based combined topological defects 5-7 and 4-8.] *Phisika tverdoho tela (FTT) — Physics of solid-state*, 2010, vol. 52, no. 4, p. 812 – 818.
12. Cataldo F. The impact of a fullerene-like cinct in carbon black science. *F Cataldo, Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 157 – 162.
13. Ado Jorio, Gene Dresselhaus, Mildred S. Dresselhaus. Carbon nanotubes. Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. Berlin: Springer. 2008, 750 p.
14. Mikhailova H.Yu., Nishchenko M.M., Sidorchenko I.M., Anikeev V.V., Kovalchuk B.V., Lazorenko V.M., Pimenov V.N., Suskaja Yu.F., Tovtin V.I., Aznakaeva D.Je., Poroshin V.N., Prihodko G.P. *Vlijanie radiacionnogo obluchenija na termo-EDS i elektroprovodnost massiva mnogoslojnykh uglerodnykh nanotrubok*. [The radiation effect on the thermopower and electrical conductivity of the multilayer array of carbon nanotubes.] Proceedings of the VI International scientific conference of the Functional base of nanoelectronics, Kharkov, Ukraine-Crimea, 2013, pp. 32 – 35.
15. Krashennnikov A.V., Banhart F., Li J.X., Foster A.S., Nieminen R., Stability of carbon nanotubes under electron irradiation: Role of tube diameter and chirality. *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 72, pp. 125428\_1 – 125428\_6.
16. Urita K., Suenaga K., Sugai T., Shinohara H., Iijima S. In situ observation of thermal relaxation of interstitial-vacancy pair defects in a graphite gap. *Phys.Rev. Lett.* 2005, vol. 94, pp. 155502\_1 – 155502\_4.
17. Anikeev V.V., Kovalchuk B.V., Lazorenko V.M., Mikhailova H.Yu., Nishchenko M. M., Pimenov V.N., Sidorchenko I.M., Suskaja Yu.F., Tovtin V.I. Elektricheskie i uprugie svojstva massiva uglerodnykh nanotrubokk posle obluchenija vysokojenergichnymi elektronami. [Electric and elastic properties of the array of carbon nanotubes after

## References

1. Eleckiy A.V. Mekhanicheskie svojstva nanostruktur i materialov na ikh osnove [Mechanical properties of nanostructures and materials on their basis]. *Uspekhi fizicheskikh nauk — Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 2007, vol. 177, no. 3, pp. 233 – 274.
2. Novikov L.S, Voronina E.N. *Perspektivy primeneniya nanomaterialov v kosmicheskoy tekhnike* [Prospects of application of nanomaterials in space technology]. Moscow, Universitetskaja kniga Publ., 2008, 188 p.
3. Uberuaga B.P., Montalenti F., Germann T.C, Volter A.F. Accelerated molecular dynamics methods. In *Handbook of Material Modeling*. Ed. Yip S. Springer. 2005, p. 629 – 648.
4. Yanwen Zhang, William J.Weber. Stopping of ions in nanomaterials. In: *Ion beams in nanoscience and technology Ser. Particle acceleration and detection*. Springer-Verlag Berlin, 2009, 453 p.

- irradiation of high-energy electrons]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials* (in Rus), 2013, no. 11, pp. 22 – 27.
18. Nishchenko M.M., Mikhaylova G.Yu., Shevchenko N.A. *Sposob opredeleniya poperechnoi elektroprovodnosti poroshka s anizotropiej formy chastic*. [Patent for useful invention: “method for determining the transverse conductivity of the powder with the shape anisotropy of the particles”] Patent na poleznoe izobrenenie No 94148, publ. 27.10.2014., bull.20.
19. Nishchenko M.M., Mikhailova H.Yu., Arkhipov E.I., Koda V.Yu., Prihodko G.P., Semencov Yu.I. *Eelektroprovodnost massiva mnogoslojnykh uglerodnykh nanotrubok v processe deformacii szhatiem*. [The conductivity of the multilayer array of carbon nanotubes in the process of deformation by compression]. *Metallofizika i novejshe tehnologii — The metal physics and technology*, 2009, vol. 31, no. 4, pp. 437 – 443.
20. Anatyshuk L.I. *Termoelementy i termoelektricheskie ustrojstva*. [Thermoelements and thermoelectric devices]. Kiev, Naukova Dumka, 1979, 228 p.

*Статья поступила в редакцию 2.04.2015 г.*

**Аникеев Виталий Викторович** — Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной академии наук Украины (Киев, Украина, 03142, Академика Вернадского бульв., 36), младший научный сотрудник, специалист в области термообработки.

**Ковальчук Богдан Викторович** — Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной академии наук Украины (Киев, Украина, 03142, Академика Вернадского бульв., 36), аспирант, специализируется в области изучения термоэлектрических свойств.

**Лазоренко Валентин Михайлович** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (Москва, Россия, 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, 49), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области радиационного материаловедения.

**Михайлова Галина Юрьевна** — Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной академии наук Украины (Киев, Украина, 03142, Академика Вернадского бульв., 36), младший научный сотрудник, специалист в области электропроводности.

**Нищенко Михаил Маркович** — Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной академии наук Украины (Киев, Украина, 03142, Академика Вернадского бульв., 36), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий отделом. Специалист в области электронной структуры и электронных свойств. E-mail: nish@imr.kiev.ua.

**Пименов Валерий Николаевич** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (Москва, Россия, 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, 49), доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией, специалист в области космического и радиационного материаловедения. E-mail: pimval@mail.ru.

**Приходько Геннадий Прохорович** — Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины (Киев, Украина, 03164, Генерала Наумова ул., 17), кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области получения углеродных нанотрубок.

**Садыхов Сабир Иманович** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (Москва, Россия, 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, 49), научный сотрудник, специалист в области радиационного материаловедения.

**Товтин Василий Иванович** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (Москва, Россия, 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, 49), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области радиационного материаловедения. E-mail: tovtinv@list.ru.

## **Effect of electron irradiation on formation and healing of defects in carbon nanotubes**

**V. V. Anikeev, B. V. Kovalchuk, V. M. Lazorenko, G. Yu. Mikhaylova, M. M. Nishchenko, V. N. Pimenov, G. P. Prikhodko, S. I. O. Sadykhov, V. I. Tovtin**

The effect of electron irradiation with  $E = 2$  MeV and a dose of up to  $1,9 \cdot 10^{17}$  el./cm<sup>2</sup> of the annealed and not annealed carbon nanotubes (CNTs) on the electrical conductivity  $\sigma(\rho)$ , thermoelectric power ( $\alpha$ ) and elastic characteristics in the process of deformation and compression relaxation during unloading. Annealing CNT at 800 °C removes topological defects (Stone-Wales, vacancies and adatoms), distorting the shape of the CNT. After electron irradiation with small doses ( $0,63 \cdot 10^{17}$  el./cm<sup>2</sup>) of defects accumulate, and with large ( $1,9 \cdot 10^{17}$  el./cm<sup>2</sup>) — are healed. Growth and radiation defects in isolation lead to topological disorder, reducing  $\sigma(\rho)$  and increasing  $\alpha$ . However, in the process of irradiation at interaction defects of different genesis, healing becomes more effective than after annealing, and the mechanism effective healing is associated with the small size of CNT rapid migration sputtered atoms between the graphene layers and their recombination with vacancies.

**Keywords:** carbon nanotubes, high-energy electrons, electrical conductivity, Seebeck coefficient, annealing, deformation.

**Anikeiev Vitalii** — G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy Science of Ukraine (Kiev, Ukraine, 03142, Academician Vernadsky boul., 36), junior scientist, authority in the field of thermoprocessing.

**Kovalchuk Bogdan** — G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy Science of Ukraine (Kiev, Ukraine, 03142, Academician Vernadsky boul., 36), post-graduate, authority in the field of thermoelectric properties.

**Lazorenko Valentin** — A.A. Baikov Institute of metallurgy and materials science of the Russian Academy of Sciences, (Moscow, Russia, 119991, Leninsky pr., 49), senior research, PhD, authority in the field of radiation material science

**Mikhailova Galyna** — G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy Science of Ukraine (Kiev, Ukraine, 03142, Academician Vernadsky boul., 36), junior scientist, authority in the field of electric conductivity.

**Nishchenko Michail** — G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy Science of Ukraine (Kiev, Ukraine, 03142, Academician Vernadsky boul., 36), chief of senior research, Dr. of science, professor, authority in the field of electronic structure and electronic properties. E-mail: nish@imp.kiev.ua.

**Pimenov Valeriy** — A.A. Baikov Institute of metallurgy and materials science of the Russian Academy of Sciences, (Moscow, Russia, 119991, Leninsky pr., 49), chief of senior research, Dr. of science, authority in the field of cosmic and radiation material science. E-mail: pimval@mail.ru

**Prihodko Gennadiy** — Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy Science of Ukraine (Kiev, Ukraine, 03164, General Naumov str., 17), PhD, chief senior research, authority in the field of obtain CNT.

**Sadykhov Sabir** — A.A. Baikov Institute of metallurgy and materials science of the Russian Academy of Sciences, (Moscow, Russia, 119991, Leninsky pr., 49), senior research, authority in the field of radiation material science.

**Tovtin Vasily** — A.A. Baikov Institute of metallurgy and materials science of the Russian Academy of Sciences, (Moscow, Russia, 119991, Leninsky pr., 49), senior research, PhD, authority in the field of radiation material science, E-mail: tovtinv@list.ru.