

Соколовский Дмитрий Николаевич

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ЖГУТОВ ОДНОСТЕННЫХ И
ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ВЫСОКИХ
ДАВЛЕНИЯХ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Научный руководитель: Бабушкин Алексей Николаевич,
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: Буга Сергей Геннадьевич, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»

Грешняков Владимир Андреевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук.

Защита диссертации состоится 27 марта 2020 года в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.296.03 в Челябинском государственном университете по адресу: 454001, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, ЧелГУ, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского государственного университета.

Автореферат разослан ____ февраля 2020 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 212.296.03,
доктор физ.-мат. наук, профессор

Е.А. Беленков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Транспортные характеристики углеродных нанотрубок (УНТ) определяют возможность их дальнейшего использования в микроэлектронике [1-2]. Физические свойства нанотрубок зависят от их геометрии, и изменяются при воздействии давления, что может быть использовано в создании наноразмерных электромеханических связывающих устройств и преобразователей [2]. Известны работы по созданию термоэлектрических композитов, содержащих наноразмерные углеродные материалы. Малый размер кластеров позволяет достигать большей эффективности по сравнению с традиционно используемыми объемными термоэлектриками [3].

Актуальность темы определяется тем, что зависимость электрических и термоэлектрических свойств от структурного состояния углеродных нанотрубок, изменяющегося под действием давления, изучена недостаточно. Отсутствуют экспериментальные работы, посвященные изучению транспортных характеристик углеродных нанотрубок при высоких давлениях.

Работа направлена на изучение особенностей формирования фаз высокого давления углеродных нанотрубок, их электрических и структурных характеристик. Исследована связь особенностей барических зависимостей электрического сопротивления, коэффициента Зеебека, и относительной теплопроводности со структурными преобразованиями, происходящими в углеродных нанотрубках под действием высокого давления.

Цель работы – выявление особенностей формирования фаз углеродных нанотрубок, получаемых путем воздействия высокого давления на жгуты одностенных и двустенных углеродных нанотрубок.

Для реализации цели сформулированы следующие основные **задачи**:

1. исследовать влияние высокого давления на электрические и термоэлектрические характеристики жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок в диапазоне температур от 77 до 400 К;
2. изучить структуру фаз высокого давления, полученных путем воздействия давлений до 50 ГПа на жгуты одностенных и двустенных углеродных нанотрубок;
3. провести анализ результатов исследований влияния высокого давления на структуру и электрофизические свойства жгутов нанотрубок.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. обнаружены особенности барических зависимостей электрического сопротивления и коэффициента Зеебека жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок при давлениях до 14 ГПа, обусловленные изменением поперечного сечения нанотрубок различного диаметра;
2. в результате совместного анализа барических зависимостей электросопротивления, коэффициента Зеебека, относительной теплопроводности и спектроскопии комбинационного рассеяния жгутов одностенных углеродных нанотрубок установлено, что после воздействия давлением 50 ГПа структура одностенных нанотрубок с диаметрами порядка 1,5 нм сохраняется;
3. установлен ряд особенностей барических зависимостей электрического сопротивления, коэффициента Зеебека, и относительной теплопроводности жгутов двустенных углеродных нанотрубок, связанных с изменением поперечного сечения, коллапсом, и разрушением углеродных нанотрубок различного диаметра;
4. экспериментально подтвержден двухступенчатый механизм разрушения двустенных углеродных нанотрубок со средним диаметром порядка 1,5 нм;
5. установлена связь особенностей барических зависимостей электрофизических характеристик со структурными преобразованиями, происходящими в жгутах одностенных и двустенных углеродных нанотрубок под действием высокого давления;
6. показано, что наблюдаемые в барических зависимостях относительной теплопроводности фазовые переходы второго рода, обусловлены преобразованиями структуры углеродных нанотрубок.

Теоретическая значимость

В проведенном исследовании экспериментально подтвержден ряд теоретических предположений о преобразованиях структуры углеродных нанотрубок, под действием высокого давления [4-6]. В частности, установлена зависимость транспортных характеристик жгутов углеродных нанотрубок от их структурного состояния, которое изменяется под действием высокого давления. Подтверждено предположение о двухступенчатом механизме разрушения двустенных углеродных нанотрубок при сжатии [4].

Практическая значимость

Впервые проведены подробные исследования влияния высокого давления на электрофизические характеристики материалов, рассматриваемых в качестве основы для широкого спектра композитов. Полученные данные могут быть использованы при создании: материалов, обладающих высокой электро- и теплопроводностью [1]; высокочувствительных датчиков давления [2]; термоэлектрических материалов, содержащих углеродные нанотрубки [3].

Методология и методы исследования

Экспериментальные исследования электрофизических свойств и структуры жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок проведены с использованием современного аналитического оборудования. В частности, использовались камеры высокого давления с проводящими алмазными наковальнями типа “закругленный конус-плоскость”. Особенности структуры углеродных нанотрубок исследовались с помощью конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментальных исследований электрофизических свойств жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок, и их интерпретация в рамках представлений о поведении нанотрубок в жгуте при сжатии.
2. Утверждение о зависимости электрофизических свойств жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок от их структурного состояния, основанное на совместном анализе результатов спектроскопии комбинационного рассеяния и электрических измерений при высоких давлениях.
3. Экспериментальное подтверждение двухступенчатого механизма разрушения двустенных углеродных нанотрубок со средним диаметром порядка 1,5 нм.
4. Интерпретация фазовых переходов второго рода как свидетельства о частично обратимых преобразованиях в структуре жгутов нанотрубок, основанная на результатах барических зависимостей коэффициента Зеебека, относительной теплопроводности и температурных зависимостей электрического сопротивления жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов обеспечивается надежной статистикой экспериментов, применением современных методов обработки экспериментальных данных, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность расчетов подтверждается обоснованностью допущений, а также согласованностью с экспериментальными результатами.

Апробация результатов диссертации

Основные результаты представлены на 13 конференциях: XIV Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14) (Екатеринбург, 2013), 16-ом Международном симпозиуме “Упорядочение в минералах и сплавах” (Ростов-на-Дону - Туапсе, 2013), 52nd European High Pressure Research Group Meeting (Lyon, France, 2014), 17-ом Международном симпозиуме “Упорядочение в минералах и сплавах” (Ростов-на-Дону - пос. Южный, 2014), XXX International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, 2015), Международной конференции - конкурсе молодых физиков (Москва, 2015), Международной конференции - конкурсе молодых физиков (Москва, 2016), Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (Москва, Троицк, 2017), 13th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'2017) (St. Petersburg, Russia, 2017), 11-ой Международной конференции “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология” (CFPMST 2018) (Москва, Троицк, 2018), 56th European High Pressure Research Group Meeting (Aveiro, Portugal, 2018), XIX Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-19) (Екатеринбург, 2018), 14th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'2019) (St. Petersburg, Russia, 2019).

Публикации

По материалам диссертационного исследования опубликовано 17 печатных работ, в том числе 4 статьи, 3 из которых в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ; тезисы докладов на 13 Всероссийских и международных конференциях. Полный перечень публикаций приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора

Основные результаты работы были получены автором лично. Выбор

направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проведены совместно с научным руководителем профессором А.Н. Бабушкиным и доцентом Я.Ю. Волковой. Исследование влияния высокого давления на транспортные характеристики углеродных нанотрубок проведено автором лично. Исследование углеродных нанотрубок методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света проведено совместно с с.н.с. П.С. Зеленовским в УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 147 страниц, включая 73 рисунка, 1 таблицу, и список литературы из 151 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** приведен систематический анализ теоретических и экспериментальных исследований структурных, электрических и термоэлектрических свойств углеродных нанотрубок. Подробно рассмотрены особенности спектров комбинационного рассеяния одностенных и двустенных углеродных нанотрубок. Обобщены теоретические и экспериментальные результаты исследований влияния высокого давления на изолированные одностенные и двустенные углеродные нанотрубки, и жгуты одностенных и двустенных углеродных нанотрубок.

Вторая глава посвящена описанию изучаемых объектов, экспериментальных установок и методов исследования.

В работе исследованы образцы жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок. Характеристики образцов представлены в таблице 1.

В исследованиях влияния высокого давления на транспортные характеристики углеродных нанотрубок использовались камеры высокого давления (КВД) типа “закругленный конус – плоскость” с проводящими наковальнями, изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов “карбонадо”. Конструкция экспериментальной установки позволила исследовать образцы при давлениях до 50 ГПа, в диапазоне температур от 77

до 400 К. Диаметр исследуемого образца, в такой камере, составлял около 200 мкм, а толщина слоя порядка 20 - 30 мкм.

Таблица 1 – Характеристики исследованных в работе образцов жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок

	Образец	Производитель	Диаметр	Содержание
1	одностенные нанотрубки (HiPco)	Университет Нанси, Франция	0,7 – 1,3 нм	99,4%
2	одностенные нанотрубки (Elicarb® SW (SP2582))	Thomas Swan & Co. Ltd	0,8 – 1,8 нм	90%
3	двустенные нанотрубки (D4L1-5)	NanoLab Inc., США	0,8 – 4,0 нм	95%

Для локального исследования спектров комбинационного рассеяния углеродных нанотрубок использовался спектрометр КР, объединенный с конфокальным оптическим микроскопом (Alpha 300 AR+ WiTec GmbH).

В третьей главе приведены экспериментальные результаты исследования влияния высокого давления на электрические свойства и структуру жгутов одностенных углеродных нанотрубок.

Электрическое сопротивление и термоЭДС жгутов одностенных углеродных нанотрубок при высоких давлениях

Барические зависимости электрического сопротивления жгутов одностенных углеродных нанотрубок HiPco (далее образец 1) при давлениях до 28 ГПа и комнатной температуре представлены на рисунке 1а. Особенность сопротивления при 8 ГПа, связана с переходами нанотрубок от цилиндрической или гексагональной формы поперечного сечения к уплощенной форме (“трека” или “гантели”, в зависимости от диаметра) [7]. Величина давления подобных переходов обратно пропорциональна диаметру нанотрубки в третьей степени [7]. В диапазоне давлений 7,5 – 8 ГПа, подобные переходы должны наблюдаться в нанотрубках с диаметрами 0,75 – 0,8 нм. После уменьшения давления, сопротивление практически возвращается к исходному значению.

Барические зависимости электрического сопротивления жгутов одностенных углеродных нанотрубок SP2582 (далее образец 2) при давлениях до 28 ГПа и комнатной температуре представлены на рисунке 1б. Согласно

зависимости давления перехода от диаметра нанотрубки [7], в диапазоне давлений 3 – 5 ГПа должно происходить аналогичное изменение поперечного сечения нанотрубок с диаметрами 1 – 1,3 нм, а при давлениях 11 – 14 ГПа, нанотрубок с диаметрами 0,5 – 0,6 нм. В данном случае, после уменьшения давления сопротивление не возвращается к исходному значению.

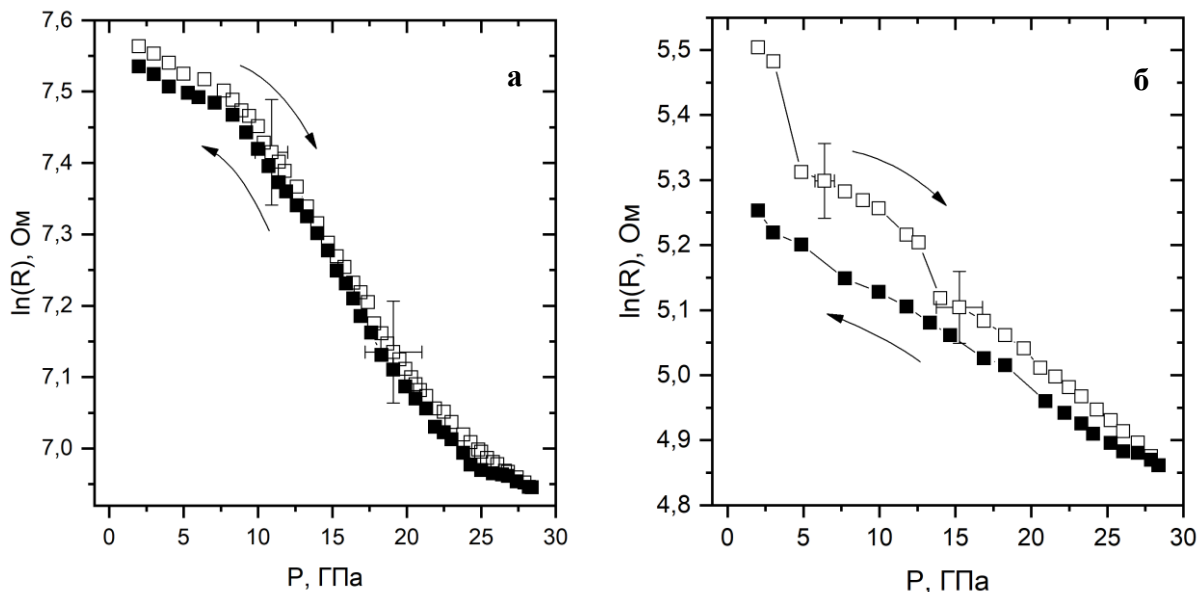


Рисунок 1 – Барические зависимости электрического сопротивления жгутов одностенных УНТ при давлениях до 28 ГПа (а) - образец 1, (б) - образец 2.

Стрелки показывают направление увеличения и снижения давления

Нарушение симметрии, возникающее при преобразованиях формы поперечного сечения нанотрубок, приводит к повышению вырождения электронных энергетических зон. Под действием высокого давления происходит увеличение доли контактов между соседними нанотрубками. Таким образом, при сжатии жгутов нанотрубок можно наблюдать изменение механизма переноса заряда от квазибаллистического к диффузионному транспорту, обусловленное ростом числа структурных дефектов.

На рисунке 2 представлены барические зависимости электрического сопротивления жгутов одностенных углеродных нанотрубок образцов 1 (а) и 2 (б) при давлениях до 50 ГПа и комнатной температуре. Стрелки показывают направление увеличения и снижения давления. При уменьшении давления электросопротивление не возвращается к исходному значению. В области давлений от 20 до 40 ГПа наблюдается выраженный гистерезис сопротивления. Наблюдаемые падения электросопротивления могут быть обусловлены как разрушением нанотрубок наибольших диаметров, так и образованием связей между соседними нанотрубками: при некотором критическом давлении расстояние между двумя уплощенными областями

(сжатыми стенками нанотрубки), становится достаточно малым (порядка 0,34 нм), чтобы атомы из противоположных областей начали взаимодействовать друг с другом, образуя новые связи. Подобные преобразования могут быть частично обратимы, однако, должны приводить к увеличению доли sp^3 -гибридизованных атомов, в исследуемом образце.

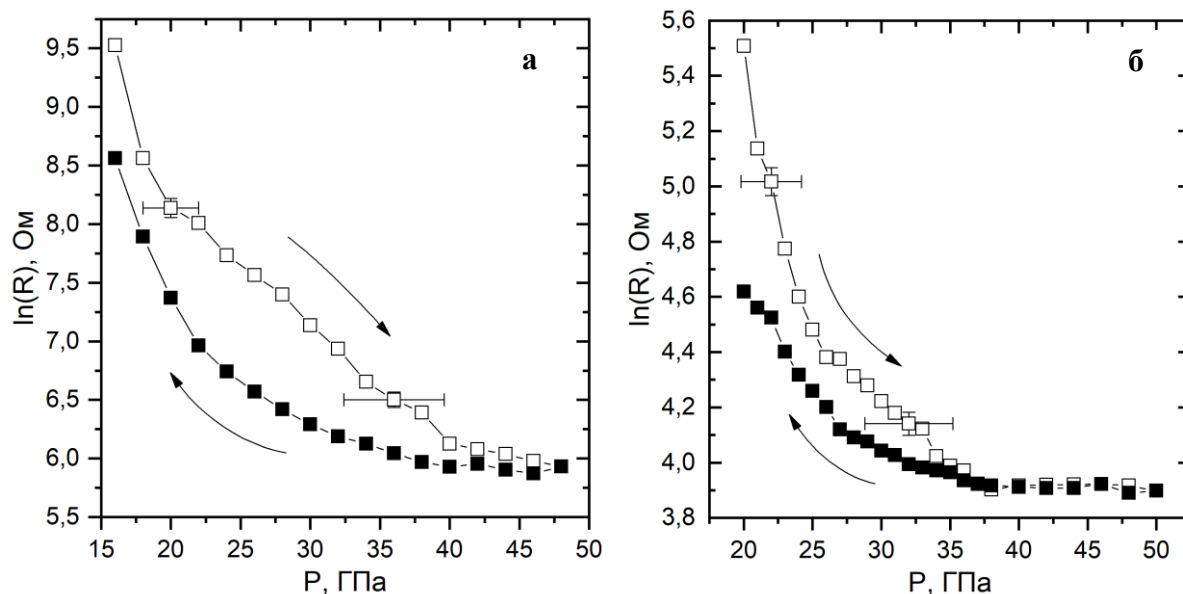


Рисунок 2 – Барические зависимости электрического сопротивления жгутов одностенных УНТ (а) - образец 1 в диапазоне давлений от 16 до 48 ГПа, (б) - образец 2 в диапазоне давлений от 20 до 50 ГПа (пояснения в тексте)

Температурные зависимости электросопротивления $R(T)$ жгутов одностенных углеродных нанотрубок образца 2 в диапазоне от 100 до 400 К, полученные при постоянных давлениях от 20 до 44 ГПа в цикле увеличения давления, представлены на рисунке 3а-б. На рисунке 3в-г приведены аналогичные температурные зависимости в цикле уменьшения давления от 44 до 20 ГПа.

Особенности в виде точек перегиба в зависимостях $R(T)$ наблюдаются при различных температурах, в зависимости от давления. В измерениях, выполненных в цикле уменьшения давления (рисунок 3в-г), все температурные зависимости аналогичны кривой полученной при максимальном давлении, достигнутом в эксперименте (44 ГПа): изменение наклона во всех зависимостях $R(T)$ наблюдается при температуре порядка 150 К. Данные наблюдения можно объяснить тем, что некоторая часть нанотрубок в образце под действием давления 44 ГПа претерпевает коллапс, или разрушается.

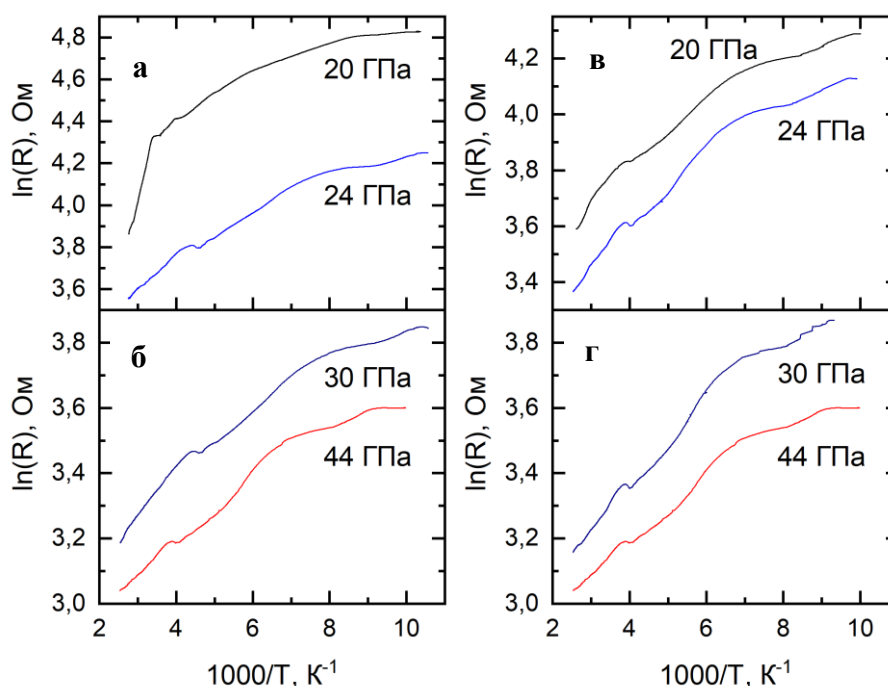


Рисунок 3 – Температурные зависимости электрического сопротивления жгутов одностенных УНТ в координатах Аррениуса (образец 2) в цикле повышения нагрузки при давлениях (а) - 20–24 ГПа, (б) - 30–44 ГПа, и в цикле снижения нагрузки (в) - 20–24 ГПа, (г) - 30–44 ГПа

На рисунке 4 приведены барические зависимости коэффициента Зеебека (S) и относительной теплопроводности жгутов одностенных УНТ образца 2, полученные в двух измерениях, следующих одно за другим, при давлениях до 46 ГПа и комнатной температуре.

Знак коэффициента Зеебека и его величина, при учете устройства экспериментальной установки и схемы подключения, свидетельствует об электронном типе носителей. Наблюдаемые в зависимостях точки перегиба, объясняются структурными преобразованиями, связанными с изменением поперечного сечения нанотрубок, и, как следствие, изменением механизма теплопроводности: переход от квазибаллистического к диффузионному транспорту.

Коэффициент Зеебека немонотонно уменьшается с увеличением давления, и также немонотонно увеличивается при снижении нагрузки во всем исследованном диапазоне, в обоих циклах измерений. При давлениях от 16 до 36 ГПа, барические зависимости коэффициента S и относительной теплопроводности имеют более сложный характер (рисунок 4). В зависимости относительной теплопроводности от давления наблюдается фазовый переход второго рода, обусловленный преобразованиями структуры жгутов одностенных нанотрубок.

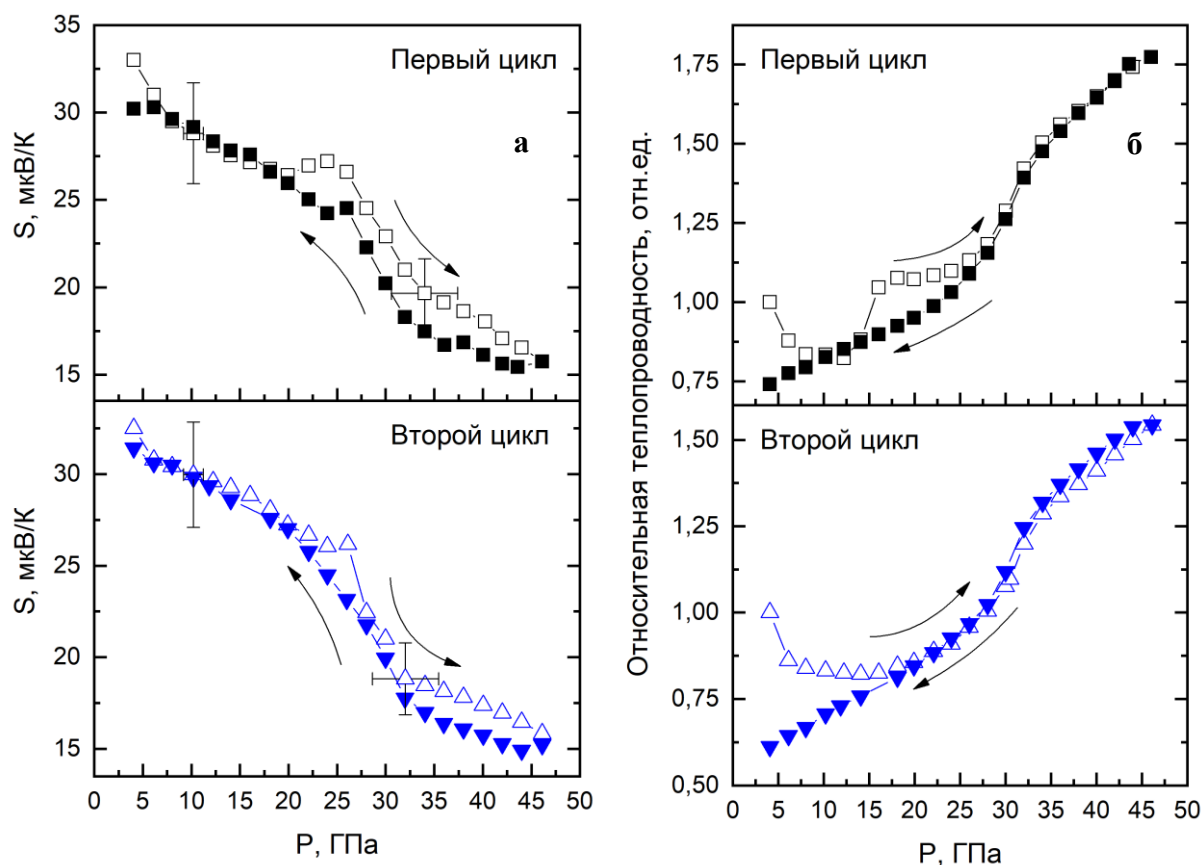


Рисунок 4 – Барические зависимости коэффициента Зеебека (а) и относительной теплопроводности (б) жгутов одностенных УНТ при давлениях до 46 ГПа (образец 2) (пояснения в тексте)

Таким образом, наблюдаемые особенности электросопротивления, коэффициента Зеебека и относительной теплопроводности при давлениях до 14 ГПа связаны с изменением поперечного сечения одностенных нанотрубок различного диаметра. Особенности электрического сопротивления, коэффициента Зеебека, и относительной теплопроводности в диапазоне давлений 22 – 36 ГПа, вероятно, связаны с достижением устойчивого состояния, при котором происходит образование связей между двумя уплощенными областями нанотрубки, или соседними нанотрубками. Подобные преобразования приводят к увеличению доли sp^3 -гибридизованных атомов, в исследуемом образце. Преобразования, происходящие при давлениях порядка 44 ГПа, могут быть частично обратимы, что также подтверждается температурными зависимостями электросопротивления.

Спектроскопия комбинационного рассеяния одностенных углеродных нанотрубок

С целью подтверждения предположения об изменении структурного состояния нанотрубок, и увеличении доли sp^3 -гибридизованных атомов, после воздействия высокого давления, образцы были исследованы с помощью КР

спектроскопии. На рисунке 5 представлены спектры комбинационного рассеяния для исходного образца нанотрубок 1, и образцов, подвергнутых давлению 35 ГПа.

Малая ширина (18 см^{-1}) и форма G-полосы позволяют сделать вывод о том, что исследованные в работе одностенные углеродные нанотрубки образца 1 обладают полупроводниковыми свойствами [8].

RBM-полоса радиальных дыхательных мод находится в области низких частот: от 185 до 320 см^{-1} . По частотам резонансных пиков при $200, 224, 262$ и 289 см^{-1} были рассчитаны средние значения диаметров для исследуемых нанотрубок: $0,81, 0,90, 1,06$ и $1,19\text{ нм}$.

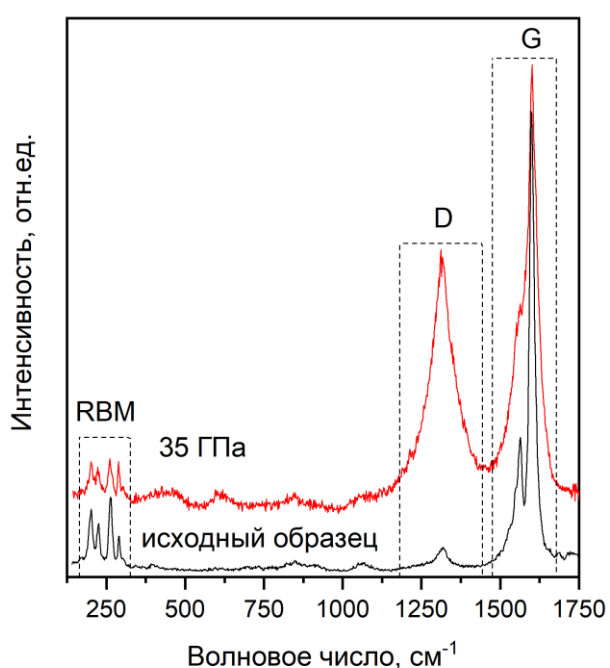


Рисунок 5 – Спектры КР одностенных углеродных нанотрубок до и после воздействия высокого давления (образец 1)

Отношение интенсивностей D- и G-мод I_D/I_G характеризует соотношение в анализируемом образце количества материалов с разупорядоченной и упорядоченной структурой и может эффективно использоваться, в частности, для определения процентного содержания углеродных нанотрубок в образце [8]. Сравнительный анализ КР спектров показал, что отношение I_D/I_G возрастает с $0,06$ у нанотрубок исходного образца, до $0,6$ в случае УНТ, подвергнутых давлению 35 ГПа .

Наличие пиков в области RBM, с тем же набором резонансных частот, подтверждает предположение о том,

что, как минимум, при давлении 35 ГПа разрушение стенок нанотрубок не произошло.

Аналогичные исследования были выполнены для образца одностенных УНТ образца 2 (рисунок 6). Данные нанотрубки, также обладают полупроводниковыми свойствами. По частотам RBM пиков были рассчитаны средние значения диаметров нанотрубок в образце 2: $1,19, 1,33,$ и $1,49\text{ нм}$.

КР спектры образца 2, подвергнутого давлениям 28 ГПа и 50 ГПа , полученные после снятия нагрузки, также представлены на рисунке 6. Данные наблюдения свидетельствует о значительном увеличении количества sp^3 -

гибридизованных атомов углерода в образце.

После воздействия давлением 28 ГПа, в области низких частот наблюдаются два пика с частотой 202 см^{-1} (1,18 нм), и 163 см^{-1} (1,49 нм). В случае образца, подвергнутого давлению 50 ГПа, можно выделить один пик с частотой 202 см^{-1} (1,18 нм).

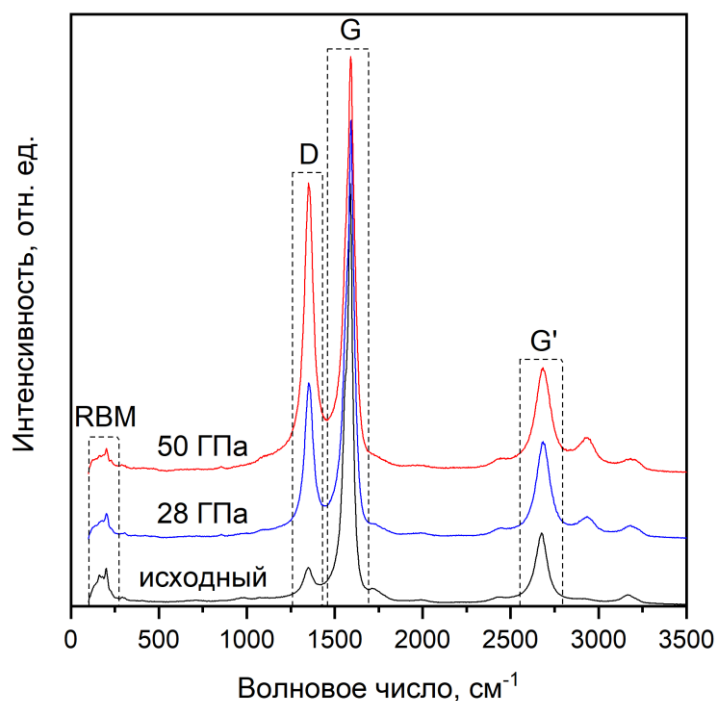


Рисунок 6 – Спектры КР одностенных углеродных нанотрубок до и после воздействия давлениями 28 и 50 ГПа (образец 2)

Сравнительный анализ КР спектров показал, что отношение I_D/I_G возрастает с 0,09 у нанотрубок исходного образца, до 0,38 в случае УНТ, подвергнутых давлению 28 ГПа, и до 0,7 после воздействия давления 50 ГПа. Ослабление интенсивности пиков в области RBM, свидетельствует об изменениях, происходящих в структуре образца. В то же время, наличие RBM-полосы в спектрах после воздействия давлением порядка 50 ГПа, является доказательством того, что при данном давлении

необратимый коллапс нанотрубок с диаметрами менее 1,49 нм не происходит.

Таким образом, количество sp^3 -гибридизованных атомов в образцах 1 и 2 после воздействия высоким давлением значительно возрастает, при этом структура нанотрубок сохраняется. Подобная картина может быть обусловлена образованием новых связей между соседними нанотрубками под действием высокого давления, что приводит к полимеризации нанотрубок [6, 9].

В четвертой главе представлены экспериментальные результаты исследования влияния высокого давления на электрические свойства и структуру жгутов двустенных углеродных нанотрубок.

Электрическое сопротивление и термоЭДС жгутов двустенных углеродных нанотрубок при высоких давлениях

Представленная на рисунке 7а барическая зависимость электрического сопротивления жгутов двустенных УНТ при давлениях до 28 ГПа подобна

ранее полученным для одностенных нанотрубок (рисунок 1). При давлении 8 ГПа, преобразования структуры, обусловленные изменением поперечного сечения нанотрубок, должны происходить в трубках с диаметрами 0,75 – 0,8 нм [7]. Также, как и в случае одностенных УНТ, подобные структурные преобразования приводят к изменению механизма переноса заряда.

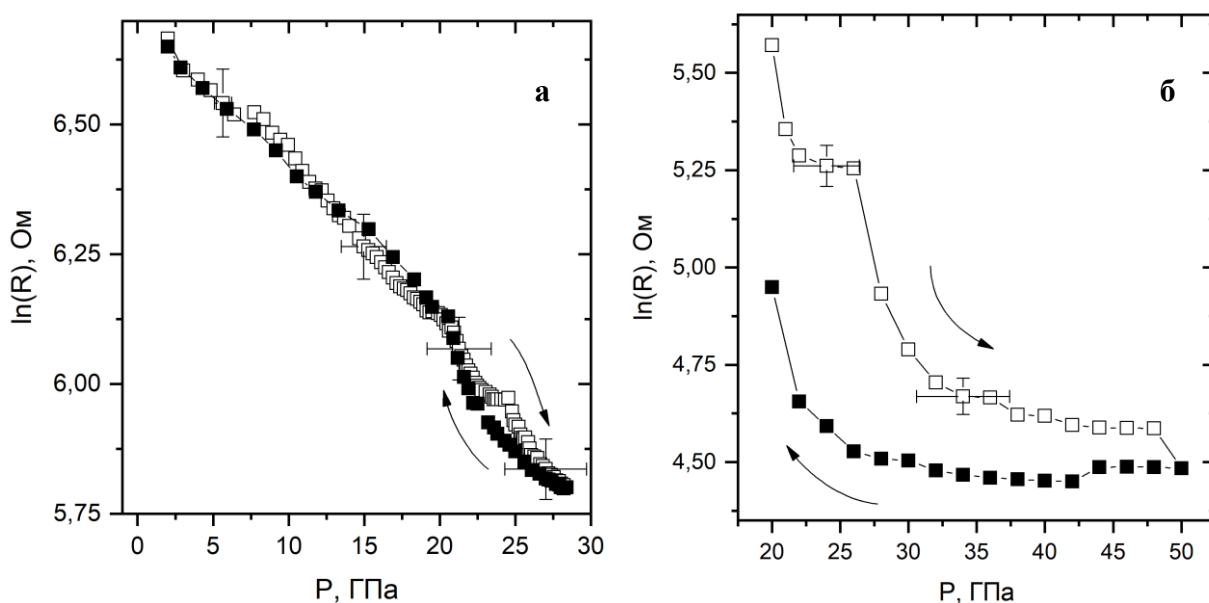


Рисунок 7 – Барические зависимости электрического сопротивления жгутов двустенных УНТ (а) - при давлениях до 28 ГПа, (б) - в диапазоне давлений от 20 до 50 ГПа (пояснения в тексте)

На рисунке 7б приведена барическая зависимость электрического сопротивления жгутов двустенных углеродных нанотрубок в диапазоне давлений от 20 до 50 ГПа и комнатной температуре. Стрелки показывают направление увеличения и снижения давления. В обоих случаях, при повышении нагрузки можно наблюдать падения сопротивления при давлениях около 20 и 25 ГПа. Также подобная особенность наблюдается при 48 ГПа. При уменьшении давления сопротивление немонотонно возрастает, и не возвращается к исходному значению. Особенности сопротивления при 48 и 25 ГПа на обратном ходе зависимости не наблюдаются.

Падения сопротивления при 20 и 25 ГПа (рисунок 7а,б), вероятно, вызваны коллапсом, или разрушением, внешних нанотрубок различного диаметра. При этом, коллапс внешних нанотрубок наибольших диаметров необратим. Особенность сопротивления около 48 ГПа (рисунок 7б) может быть обусловлена разрушением оставшихся нанотрубок наименьших диаметров.

Температурные зависимости электросопротивления жгутов двустенных углеродных нанотрубок в диапазоне температур от 100 до 400 К, полученные

при постоянных давлениях от 22 до 50 ГПа, в цикле увеличения давления, представлены на рисунке 8а-г. На рисунке 8д приведены аналогичные температурные зависимости, полученные в цикле уменьшения давления.

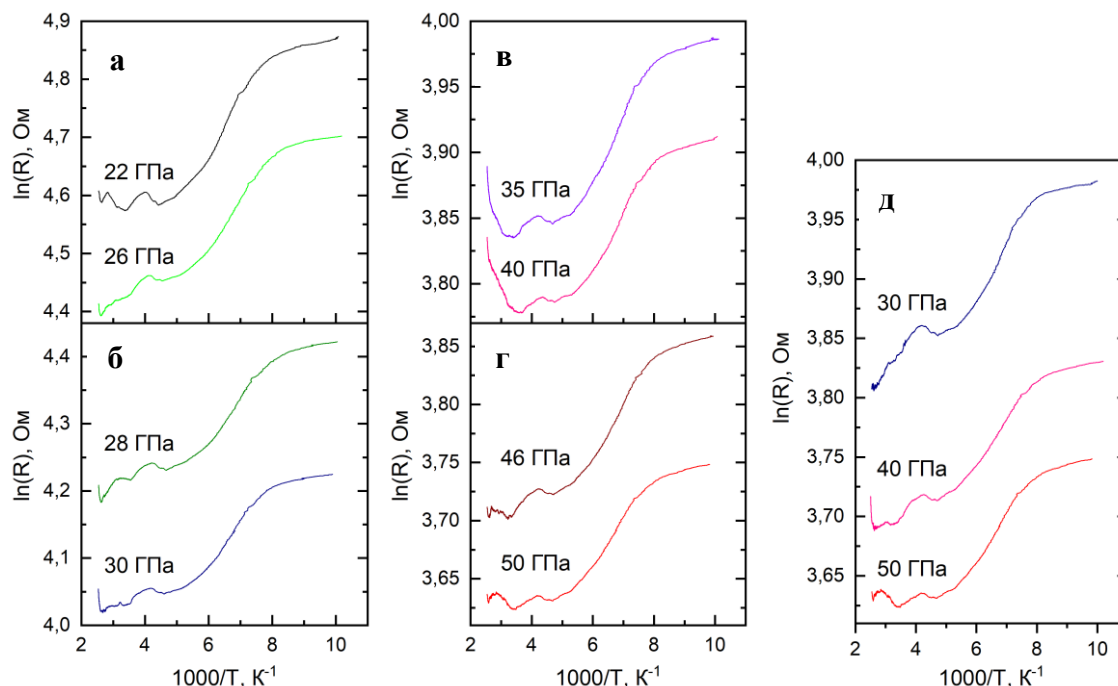


Рисунок 8 – Температурные зависимости электрического сопротивления жгутов двустенных УНТ в координатах Аррениуса в цикле повышения нагрузки при давлениях (а) - 22–26, (б) - 28–30, (в) - 35–40, (г) - 46–50 ГПа, и в цикле снижения нагрузки (д) от 50 до 30 ГПа

При температурах до 210 – 225 К (для разных давлений) температурные зависимости $R(T)$ подобны зависимостям, полученным для жгутов одностенных нанотрубок (рисунок 3). Однако, при дальнейшем увеличении температуры зависимость $R(T)$ приобретает более сложный характер. Кроме того, в каждой из зависимостей, при температуре 380 К сопротивление начинает увеличиваться, и чем выше давление, тем быстрее оно возрастает. При давлениях 35 и 40 ГПа, при температурах более 295 и 275 К, соответственно, наблюдается значительный рост сопротивления и зависимости $R(T)$ приобретают вид характерный для металлов (рисунок 8в). Однако, при 46 и 50 ГПа, температурные зависимости сопротивления, аналогичны тем, что наблюдались при давлениях ниже 35 ГПа.

В измерениях, выполненных при понижении давления от 50 ГПа (рисунок 8д), наблюдаются зависимости аналогичного типа. В то же время, при давлениях 35 и 40 ГПа, рост сопротивления при температуре 295 К не наблюдался, что также может свидетельствовать о необратимых преобразованиях, происходящих в образце при давлении порядка 50 ГПа.

Вероятно, давление порядка 35 – 40 ГПа и температура более 295 К являются подходящими условиями для образования sp^3 -связей между соседним нанотрубками, и формирования графитоподобной фазы на основе нанотрубок в объеме образца. При больших давлениях, образовавшиеся sp^3 -структуры разрушаются.

На рисунке 9 представлены барические зависимости коэффициента Зеебека S и относительной теплопроводности жгутов двустенных УНТ, полученные в трех измерениях, следующих одно за другим, при давлениях до 46 ГПа и комнатной температуре. Знак коэффициента Зеебека и его величина, также свидетельствует об электронном типе носителей. Можно отметить увеличение гистерезиса коэффициента Зеебека и относительной теплопроводности с каждым следующим циклом измерений.

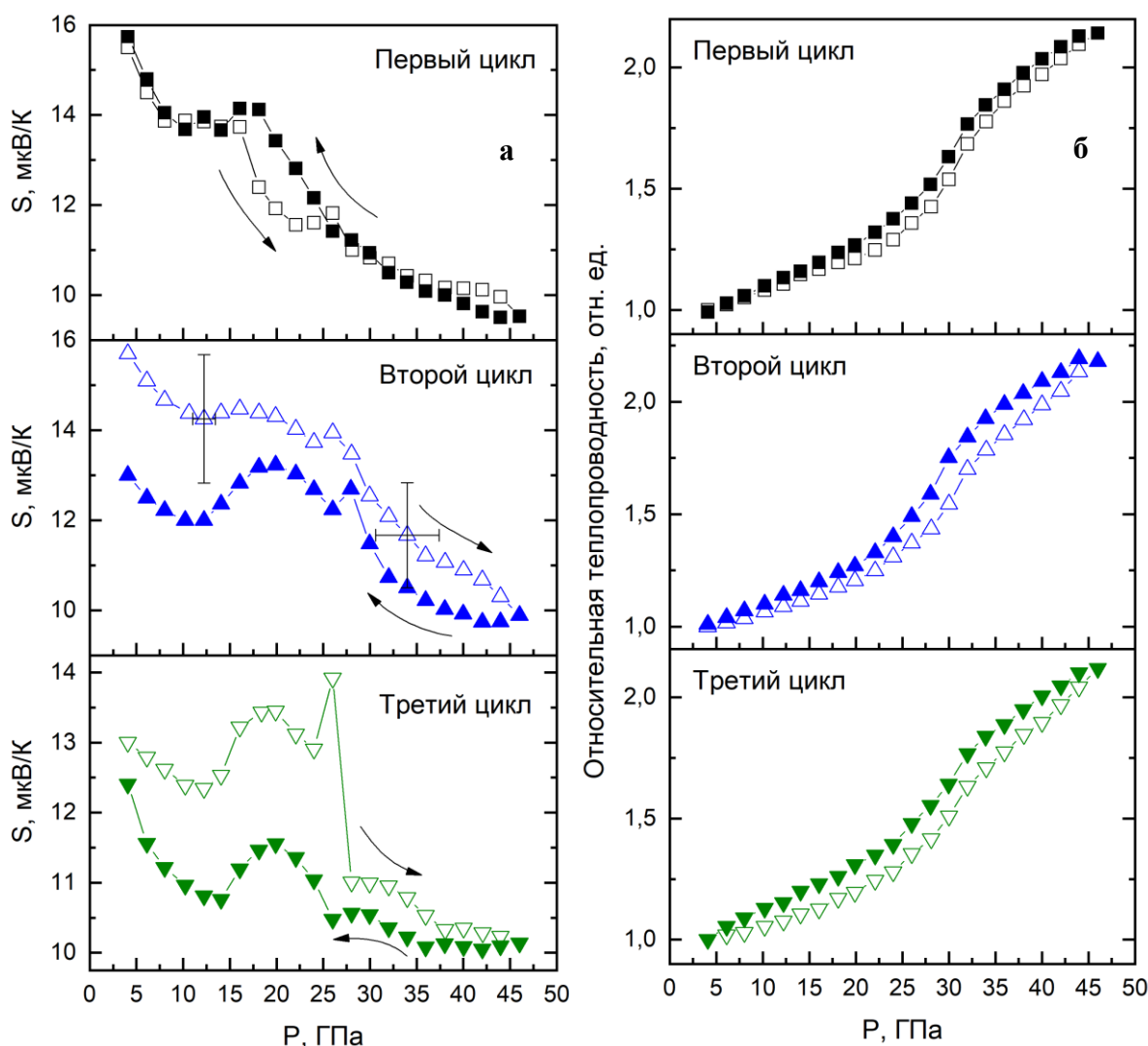


Рисунок 9 – Барические зависимости коэффициента Зеебека (а) и относительной теплопроводности (б) жгутов двустенных УНТ при давлениях до 46 ГПа (пояснения в тексте)

На каждом из трех циклов измерений, в барической зависимости относительной теплопроводности можно отметить две особенности в виде точек перегиба при 22 и 36 ГПа, обусловленные фазовым переходом второго рода. Данный переход связан с изменением механизма теплопроводности при сжатии нанотрубок: от квазибаллистического к диффузионному транспорту.

Характер барических зависимостей коэффициента Зеебека и относительной теплопроводности двустенных углеродных нанотрубок демонстрирует частичную обратимость фазовых преобразований, происходящих в образце под давлением. Вероятно, максимального давления порядка 46 ГПа, в данном случае было недостаточно, для достижения необратимых изменений в структуре двустенных нанотрубок.

Таким образом, особенности сопротивления при давлениях до 8 ГПа связаны с переходами нанотрубок разного диаметра от цилиндрической или гексагональной к уплощенной форме поперечного сечения. Особенности электрического сопротивления и коэффициента Зеебека в диапазоне давлений 15 – 36 ГПа, связаны с преобразованиями, происходящими в структуре образца под действием высокого давления. При этом, коллапс внешних нанотрубок, происходящий при давлении 25 ГПа, необратим, что также подтверждается температурными зависимостями электросопротивления.

Спектроскопия комбинационного рассеяния двустенных углеродных нанотрубок

На рисунке 10 представлены КР спектры исходных двустенных УНТ, и образцов, подвергнутых давлениям 28 и 50 ГПа. Данные нанотрубки, также, как и исследованные образцы одностенных нанотрубок, обладают полупроводниковыми свойствами.

В случае двустенных нанотрубок, RBM-полоса разделяется на две группы мод: пики с меньшими частотами соответствуют колебаниям внешних нанотрубок, а пики с большими частотами колебаниям внутренних. В случае исходного образца, в области низких частот можно выделить две особенности: пик с частотой 220 см^{-1} , соответствующий радиальным колебаниям внутренних нанотрубок со средним диаметром 1,13 нм, и пик с частотой 125 см^{-1} , обусловленный колебаниями внешних нанотрубок со средним диаметром 2,10 нм.

После воздействия давлением 28 ГПа наблюдается увеличение интенсивности D-моды. В области низких частот можно отметить только один пик с частотой 219 см^{-1} (1,14 нм), и широкую область около 120 см^{-1} .

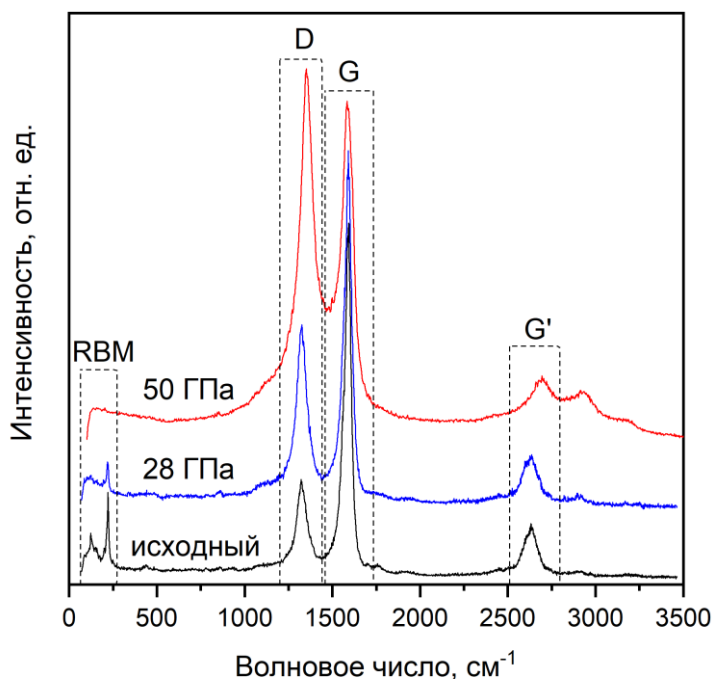


Рисунок 11 – Спектры КР двустенных углеродных нанотрубок до и после воздействия давлениями 28 и 50 ГПа

В случае образца, подвергнутого давлению 50 ГПа, D-полоса имеет интенсивность порядка 109% от G-моды. Ширина на половине высоты D-полосы увеличилась до 93 см^{-1} . В области низких частот никаких пиков не наблюдается. Более широкая и обладающая высокой интенсивностью D-линия, а также отсутствие пиков в области низких частот свидетельствуют о разрушении углеродных нанотрубок. Отношение интенсивностей I_D/I_G возрастает с 0,28 у

нанотрубок исходного образца, до 0,51 в случае УНТ, подвергнутых давлению 28 ГПа, и до 1,09 после воздействия давлением 50 ГПа.

Данные наблюдения свидетельствуют о значительном увеличении числа sp^3 -гибридизованных атомов, при этом структура нанотрубок не сохраняется после воздействия высокого давления. Подобная картина обусловлена разрушением двустенных УНТ, причем сначала происходит необратимый коллапс внешних нанотрубок: при давлениях менее 28 ГПа, а затем разрушение стенок внутренних нанотрубок: при давлениях от 28 до 50 ГПа.

Основные результаты и выводы

В результате проведенного исследования особенностей формирования новых фаз углеродных нанотрубок, получаемых путем воздействия высокого давления на жгуты одностенных и двустенных углеродных нанотрубок, и анализа всех полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Особенности барических зависимостей электрического сопротивления и коэффициента Зеебека жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок, обусловлены изменением проводимости при сжатии нанотрубок в жгутах.
2. Структура одностенных нанотрубок с диаметрами менее 1,5 нм

сохраняется при давлениях порядка 50 ГПа. Наблюдаемые особенности барических зависимостей электрофизических свойств и спектров комбинационного рассеяния при давлениях, превышающих 22 ГПа, обусловлены разрушением структуры нанотрубок обладающих большим числом дефектов, или диаметрами более 1,5 нм.

3. В случае двустенных углеродных нанотрубок, давление порядка 50 ГПа оказалось критическим. Разрушение структуры двустенных углеродных нанотрубок со средним диаметром порядка 1,5 нм, происходит в два этапа при разных критических давлениях: сначала разрушаются внешние нанотрубки, затем внутренние. Разрушение внешних нанотрубок происходит при давлениях порядка 25 ГПа. Внутренние нанотрубки наименьших диаметров разрушаются при давлениях более 48 ГПа.
4. Фазовые переходы второго рода, наблюдаемые в зависимостях относительной теплопроводности жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок при давлениях 22 – 36 ГПа, обусловлены частично обратимыми преобразованиями структуры жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок: процессами коллапса и разрушения нанотрубок различного диаметра.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Публикации в научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Волкова, Я.Ю. Структурные переходы в одностенных углеродных нанотрубках при высоких давлениях / Я.Ю. Волкова, П.С. Зеленовский, Д.Н. Соколовский, А.Н. Бабушкин // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2014. – Т. 78, № 4. – С. 430-432.
2. Волкова, Я.Ю. Проводимость двустенных углеродных нанотрубок при давлениях до 30 ГПа / Я.Ю. Волкова, Д.Н. Соколовский, П.С. Зеленовский, А.Н. Бабушкин // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2015. – Т. 79, № 6. – С. 817-819.
3. Соколовский, Д.Н. Влияние высокого давления на электрическое сопротивление и структуру двустенных углеродных нанотрубок / Д.Н. Соколовский, Я.Ю. Волкова, П.С. Зеленовский, А.Н. Бабушкин // Химия и химическая технология. Изв. Вузов. – 2017. – Т. 60, № 9. – С. 52-56.

Другие публикации:

4. Volkova, Ya.Yu. Structural transitions in double-walled carbon nanotubes at high pressure / Ya.Yu. Volkova, D.N. Sokolovsky, P.S. Zelenovsky, A.G. Andreeva and A.N. Babushkin // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – V. 653. – P. 012097.
5. Соколовский, Д.Н. Структурные фазовые переходы в одностенных и двустенных углеродных нанотрубках при высоких давлениях / Д.Н. Соколовский, Я.Ю. Волкова, П.С. Зеленовский // Тезисы докладов XIV Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14). – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2013. – С. 230.
6. Волкова, Я.Ю. Структурные переходы в одностенных углеродных нанотрубках при высоких давлениях / Я.Ю. Волкова, Д.Н. Соколовский, П.С. Зеленовский, А.Н. Бабушкин // Труды 16-го Международного симпозиума “Упорядочение в минералах и сплавах” (ОМА-16). – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. – Выпуск 16, Т. 2. – С. 120.
7. Sokolovsky, D. Collapse of double-walled carbon nanotubes under pressure up to 30 GPa / D. Sokolovsky, Ya. Volkova, P. Zelenovsky and A. Babushkin // Book of abstracts of the 52nd European High Pressure Research Group Meeting, 2014. – Lyon, France. – P. 231.
8. Волкова, Я.Ю. Проводимость двустенных углеродных нанотрубок при давлениях до 30 ГПа / Я.Ю. Волкова, Д.Н. Соколовский, П.С. Зеленовский, А.Н. Бабушкин // Труды 17-го Международного симпозиума “Упорядочение в минералах и сплавах” (ОМА-17). – Ростов н/Д: Изд-во Северо-Кавказского научного центра высшей школы. ФГАОУ ВПО “Южный федеральный университет”, 2014. – Выпуск 17, Т. 1. – С. 64-65.
9. Volkova, Ya. Conductivity of double-walled carbon nanotubes at pressure up to 30 GPa / Ya. Volkova, D. Sokolovsky, P. Zelenovsky, A.N. Babushkin // Equations of state for matter. – XXX International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter: Book of Abstract. – Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, 2015. – P. 175.
10. Соколовский, Д.Н. Проводимость двустенных углеродных нанотрубок при высоких давлениях / Д.Н. Соколовский, Я.Ю. Волкова, П.С. Зеленовский, А.Н. Бабушкин // Физическое образование в вузах. – 2015. – Т. 21, № 1С. – С. 56.

11. Соколовский, Д.Н. Фазовые превращения углеродных нанотрубок при высоких давлениях / Д.Н. Соколовский, Я.Ю. Волкова, П.С. Зеленовский, А.Н. Бабушкин // Физическое образование в вузах. – 2016. – Т. 22, № 1С. – С. 19-21.
12. Соколовский, Д.Н. Влияние высокого давления на электрические характеристики и структуру двустенных углеродных нанотрубок / Д.Н. Соколовский, Я.Ю. Волкова, П.С. Зеленовский, А.Н. Бабушкин // Тезисы докладов Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов. – Москва, Троицк, 2017. – С. 129-130.
13. Sokolovsky, D.N. Effect of high pressures on the electrical properties of single-walled and double-walled carbon nanotubes / D.N. Sokolovsky, Ya.Yu. Volkova, A.A. Amelchev // 13th International Conference Advanced Carbon Nanostructures (ACNS'17): Book of Abstract, – St.-Petersburg, Russia, 2017. – P. 192.
14. Соколовский, Д.Н. Температурные зависимости электрического сопротивления углеродных нанотрубок при давлениях до 50 ГПа / Д.Н. Соколовский, П.С. Зеленовский, Я.Ю. Волкова // Сборник тезисов докладов 11-ой Международной конференции “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология” (CFPMST 2018). – Москва, Троицк, 2018. – С. 440-442.
15. Volkova, Y. Thermoelectrical and structure properties of carbon nanotubes at high pressure / Y. Volkova, D. Sokolovsky, A. Naimushin, P. Zelenovskiy // Book of abstracts of the 56th European High Pressure Research Group Meeting, 2018. – Aveiro, Portugal. – P. 238.
16. Соколовский, Д.Н. Влияние высокого давления на термоэлектрические свойства углеродных нанотрубок / Д.Н. Соколовский, Я.Ю. Волкова // Тезисы докладов XIX Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-19). – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2018. – С. 187.
17. Sokolovsky, D.N. Effect of high pressure on the thermoelectrical properties of carbon nanotubes / D.N. Sokolovsky, Ya.Yu. Volkova // 14th International Conference Advanced Carbon Nanostructures (ACNS'19): Book of Abstract, – St.-Petersburg, Russia, 2019. – P. 285.

Список цитируемой литературы

1. Tonkikh, A.A. Films of filled single-wall carbon nanotubes as a new material for high-performance air-sustainable transparent conductive electrodes operating in a wide spectral range / A.A. Tonkikh, V.I. Tsebro, E.A. Obraztsova, D.V. Rybkovskiy, A.S. Orekhov, I.I. Kondrashov, E.I. Kauppinen, A.L. Chuvilin, E.D. Obraztsova // *Nanoscale*. – 2019. – V. 11. – P. 6755-6765.
2. Lee, J. Ultra-robust wide-range pressure sensor with fast response based on polyurethane foam doubly coated with conformal silicone rubber and CNT/TPU nanocomposites islands / J. Lee, J. Kim, Y. Shin, and I. Jung // *Composites Part B: Engineering*. – 2019. – V. 177. – P. 107364.
3. Suh, D. Enhanced thermoelectric properties of tungsten disulfide-multiwalled carbon nanotube composites / D. Suh, D. Lee, C. Kang, I.-J. Shon, W. Kim, & S. Baik // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22, Iss. 40. – P. 21376-21381.
4. Aguiar, A.L. Structural and phonon properties of bundled single- and double-wall carbon nanotubes under pressure / A.L. Aguiar, R.B. Capaz, A.G. Souza Filho, and A. San-Miguel // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 22637-22645.
5. Chernozatonskii, L. Crystals of covalently bonded carbon nanotubes: Energetics and electronic structures / L. Chernozatonskii, E. Richter, M. Menon // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65. – P. 241404(R).
6. Tingaev, M.I. Hybrid sp^2+sp^3 carbon phases created from carbon nanotubes / M.I. Tingaev and E.A. Belenkov // *Journal of Physics: Conf. Series*. – 2017. – V. 917, Iss. 3. – P. 032013.
7. Elliott, J.A. Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent / J.A. Elliott, J.K.W. Sandler, A.H. Windle, R.J. Young, and M.S.P. Shaffer // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 92, Iss. 9. – P. 095501.
8. Dresselhaus, M.S. Raman spectroscopy of carbon nanotubes / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio // *Physics Reports*. – 2005. – V. 409. – P. 47-99.
9. Popov, M. Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes / M. Popov, M. Kyotani, R.G. Nemanich, and Y. Koga // *Phys. Rev. B*. – 2002. – V. 65. – P. 033408.