

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ И СТРУКТУРУ ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Д.Н. Соколовский, Я.Ю. Волкова, П.С. Зеленовский, А.Н. Бабушкин

Дмитрий Николаевич Соколовский*, Яна Юрьевна Волкова, Павел Сергеевич Зеленовский, Алексей Николаевич Бабушкин

Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, Российская Федерация, 620000

E-mail: sokolovskyd1@gmail.com*, yana_volkova@mail.ru

Проведены исследования электрического сопротивления двустенных углеродных нанотрубок при давлениях до 50 ГПа. Обнаружена сложная зависимость электросопротивления от структурного состояния нанотрубок, которое изменяется с давлением. При исследовании образцов, подвергнутых давлениям 28 и 50 Гпа, были получены спектры комбинационного рассеяния, свидетельствующие об изменении структуры нанотрубок. Результаты КР спектроскопии и электрических измерений при высоких давлениях хорошо согласуются друг с другом. Благодаря своим аномально высоким механическим характеристикам, углеродные нанотрубки входят в число наиболее перспективных материалов, подходящих для получения высокопрочных композитов. Исследование углеродных нанотрубок при высоких давлениях представляет значительный интерес ввиду большого числа возможных применений нанотрубок и их производных для повышения механической прочности материалов. В работе исследовались связки двустенных углеродных нанотрубок диаметром 4 ± 1 нм. Изучение электрических характеристик проводилось с помощью камеры высокого давления с алмазными наковальнями типа «закругленный конус-плоскость». Методика позволяет изучать образец при последовательном увеличении и снижении давления, выдерживать его под нагрузкой в течение длительного времени. Измерения спектров КР проводились в УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ с помощью системы отображающей конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR+. Результаты электрических измерений и КР спектроскопии свидетельствуют о том, что разрушение двустенных нанотрубок происходит в два этапа при разных критических давлениях. В то же время, наблюдаемая картина может быть вызвана образованием 2D или 3D структур на основе углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные материалы, углеродные нанотрубки, двустенные нанотрубки, высокие давления, фазовые переходы

EFFECT OF HIGH PRESSURE ON ELECTRICAL RESISTANCE AND STRUCTURE OF DOUBLE-WALLED CARBON NANOTUBES

D.N. Sokolovsky, Ya.Yu. Volkova, P.S. Zelenovskiy, A.N. Babushkin

Dmitry N. Sokolovsky*, Yana Yu. Volkova, Pavel S. Zelenovskiy, Alexey N. Babushkin

Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Mira st., 19, Ekaterinburg, 620000, Russia

E-mail: sokolovskyd1@gmail.com*, yana_volkova@mail.ru

We report the results of studies of electrical resistance of double-walled carbon nanotubes (DWCNT) at pressure up to 50 GPa and room temperature. We detect a complex dependence of the electrical resistance of double-walled nanotubes on their structural state, which varies with pressure. Raman spectra of the sample of DWCNTs were recorded at pressures of 28 and 50 GPa as evidence of changes in the structure of nanotubes. The results of the Raman spectroscopy and electrical measurements at high pressures are in good agreement to each other. Due to its unique mechanical properties, carbon nanotubes are the most promising materials suitable for the production of high-strength nanocomposites. The study of carbon nanotubes at high pressures is of considerable interest due to large number of possible applications of nanotubes to improve the mechanical strength of materials. We investigated the bundles of the double-walled carbon nanotubes with diameter of 4 ± 1 nm. Measurements of electrical resistance at high pressures were carried out in diamond anvil cell (DAC) with anvils of the "rounded cone-plane" type made from synthetic diamonds. These anvils are electrical conductive and can be used as a contacts to the sample. Raman spectra were recorded using the system of confocal Raman microscopy Alpha 300 AR. The equipment of the Ural Center for Shared Use "Modern nanotechnology" UrFU was used.

Key words: carbon materials, carbon nanotubes, double-walled nanotubes, high pressures, phase transitions

Для цитирования:

Соколовский Д.Н., Волкова Я.Ю., Зеленовский П.С., Бабушкин А.Н. Влияние высокого давления на электрическое сопротивление и структуру двустенных углеродных нанотрубок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 52-56

For citation:

Sokolovsky D.N., Volkova Ya.Yu., Zelenovskiy P.S., Babushkin A.N. Effect of high pressure on electrical resistance and structure of double-walled carbon nanotubes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 9. P. 52-56

ВВЕДЕНИЕ

Давление является эффективным средством для создания метастабильных фаз углерода, сильно зависящих от кристаллической структуры и гибридизации атомов. Например, сжатием графита можно получить кубические и гексагональные алмазы, в то время как сжатием фуллеренов C₆₀ и C₇₀ можно создавать 2D и 3D полимеры, а также другие новые фазы углерода. Методами молекулярно-динамического моделирования и экспериментальным путем было показано, что одностенные и двустенные нанотрубки во время сжатия претерпевают ряд изменений: от круглой формы поперечного сечения к овальной, затем к форме "трека", и далее к "арахисоподобной" форме (рис. 1) [1-6]. Деформация нанотрубок малых диаметров (менее 1 нм) происходит непрерывно, в остальных случаях наблюдается гистерезис по давлению и фазовые переходы первого рода [7]. При более высоких давлениях (более 30 ГПа [8]) происходят необратимые изменения с образованием новых 2D или 3D структур, или сложных фаз углерода [7, 9-10]. Значение давления перехода, или коллапса, изменяется в зависимости от симметрии, хиральности и

диаметра нанотрубок [2-5]. Многие 2D и 3D структуры, образованные углеродными нанотрубками, возникающие при высоком давлении, остаются стабильными после снятия нагрузки [7, 9].

Благодаря своим аномально высоким механическим характеристикам, углеродные нанотрубки входят в число наиболее перспективных материалов, подходящих для создания высокопрочных композитов [11]. Также известно множество примеров создания различных наноразмерных устройств на основе углеродных нанотрубок. Данные структуры привлекают такое внимание исследователей, прежде всего, ввиду возможности регулировать проводимость нанотрубки путем изменения ее структуры [12].

Двустенные углеродные нанотрубки состоят из двух концентрических углеродных монослоев, которые могут иметь различные структурные и электрические характеристики. В двустенных нанотрубках внешняя трубка защищает внутреннюю от химических и механических воздействий, в то время как внутренняя трубка является механической опорой для внешней. Ранее было показано, что двустенные нанотрубки более устойчивы к механическому воздействию, чем одностенные или заполненные фуллеренами одностенные

углеродные нанотрубки [13]. Также двустенные нанотрубки обеспечивают уникальную возможность исследовать взаимодействие между концентрическими стенками нанотрубок.

Таким образом, исследование электрических свойств двустенных углеродных нанотрубок при высоких давлениях представляет значительный интерес ввиду большого числа возможных применений нанотрубок и их производных для создания устройств нанoeлектроники и повышения механической прочности материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовались связки двустенных углеродных нанотрубок с внешним диаметром 4 ± 1 нм и длиной от 1 до 5 мкм. Нанотрубки были произведены компанией NanoLab, Inc. (США) методом химического парового осаждения (CVD). Содержание двустенных нанотрубок в образце составляло более 95%.

Для создания высоких давлений использовалась камера высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями типа “закругленный конус-плоскость” Верещагина - Яковлева. Величина давления оценивалась по калибровочной кривой. Для установления шкалы давления по реперным точкам был использован ряд фазовых переходов с изменением электросопротивления на несколько порядков, связанных с переходом в металлическое состояние. Погрешность определения давления не превышала 10% при давлениях более 30 ГПа. Диаметр образца составлял приблизительно 200 мкм, толщина порядка 10 мкм. Методика позволяет изучать образец при последовательном увеличении и снижении давления, выдерживать его под нагрузкой в течение длительного времени.

Исследования структуры углеродных нанотрубок проводились с помощью системы отображающей конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR. В качестве источника лазерного излучения использовался лазер с длиной волны 488 нм и максимальной мощностью 27 мВт. Для фокусировки лазерного луча на поверхность образца применялась турель с объективом с увеличением 100x и числовой апертурой $NA = 0,75$. Для разложения рассеянного образцом света использовалась дифракционная решетка с 600 штрих/мм, обеспечивающая спектральное разрешение 3 см^{-1} . Измерения спектров комбинационного рассеяния проводились в Уральском центре коллективного пользования “Современные нанотехнологии” УрФУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения электросопротивления двустенных нанотрубок при высоких давлениях в алмазных наковальнях (рис. 1) показали, что сопротивление образца убывает с увеличением давления. Представленная на рис. 1 барическая зависимость электросопротивления отражает ряд изменений поперечного сечения нанотрубок под давлением, что также схематически изображено на рисунке. Сопротивление резко падает при давлении около 2 ГПа, и затем убывает при дальнейшем увеличении давления. На интервале от 21 до 28 ГПа наблюдаются две области давлений: 21-24 ГПа и 24-28 ГПа, в которых наклон кривой $R(p)$, значительно изменяется.

Падение электросопротивления около 2 ГПа связано с переходом поперечного сечения нанотрубок от круглой формы к эллиптической, или может быть вызвано достижением коллапса нанотрубок, как было предсказано в статье [5]. Небольшое изменение наклона кривой $R(p)$ в интервале от 2 до 21 ГПа может быть связано с дальнейшими изменениями формы поперечного сечения нанотрубок [1-6]. Наблюдаемые особенности электросопротивления при 21 и 24 ГПа также могут быть вызваны коллапсом нанотрубок, однако, что более вероятно, данные особенности связаны с разрушением углеродных нанотрубок. Ранее было высказано предположение о двухступенчатом механизме разрушения двустенных нанотрубок большого диаметра, т.е. в тех случаях, когда диаметр внешних нанотрубок значительно превышает диаметр внутренних [5].

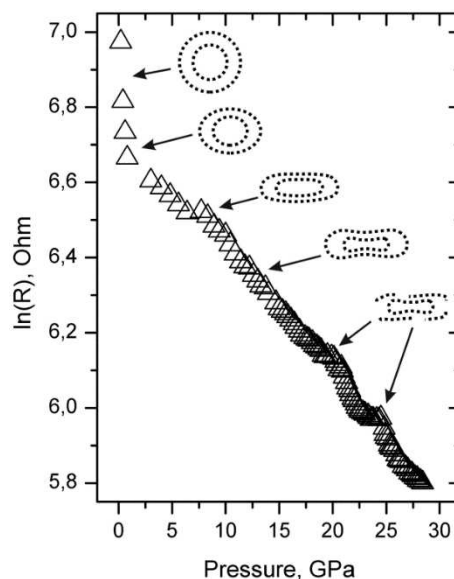


Рис. 1. Барическая зависимость электросопротивления двустенных нанотрубок при давлениях до 28 ГПа
Fig. 1. The pressure dependence of the electrical resistance of double-walled nanotubes at pressures up to 28 GPa

В области давлений от 20 до 50 ГПа (рис. 2), была получена аналогичная зависимость электро-сопротивления. После снятия нагрузки значение электро-сопротивления не возвращается к исходному значению; также наблюдается значительный гистерезис по давлению. Подобный характер зависимости может быть связан как с разрушением нанотрубок, так и с возникновением метастабильных состояний, или с образованием новых 2D или 3D структур [7, 9-10].

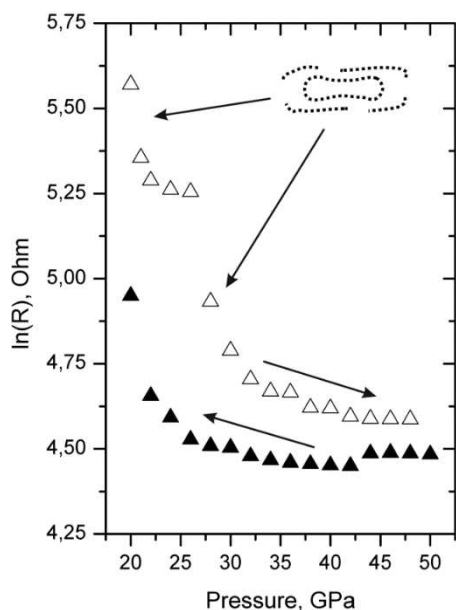


Рис. 2. Барическая зависимость электро-сопротивления двустенных нанотрубок в области давлений 20-50 ГПа
Fig. 2. The pressure dependence of the electrical resistance of double-walled nanotubes in the pressures range of 20-50 GPa

В ходе исследований спектров комбинационного рассеяния (КР) исходных образцов и образцов, подвергнутых обработке давлением, были выявлены необратимые изменения структуры нанотрубок. Спектры КР двустенных углеродных нанотрубок содержат три группы линий: RBM, D-band, и G-band (рис. 3).

На спектре исходного образца, не подвергнутого обработке высоким давлением (0 ГПа), в области низких частот наблюдаются два пика, соответствующие радиальным колебаниям (RBM) внешних и внутренних трубок (см. вставку на рис. 3). Правый пик (125 cm^{-1}), более интенсивный, соответствует радиальным колебаниям внутренней нанотрубки, а левый пик колебаниям внешней (217 cm^{-1}) [14].

На спектре образца, подвергнутого давлению 28 ГПа, отсутствует пик, характеризующий колебания внешних нанотрубок ($\sim 125 \text{ cm}^{-1}$), что может говорить о разрушении или разрыве внешнего слоя вдоль оси трубки [15]. В случае образца, подвергнутого давлению 50 ГПа, в области низких частот никаких особенностей выявлено не было.

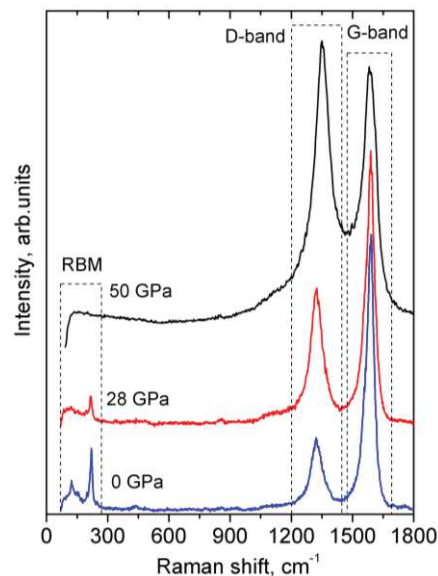


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния двустенных углеродных нанотрубок при различных давлениях до 50 ГПа
Fig. 3. Raman spectra of double-walled nanotubes at different pressures up to 50 GPa

Интенсивность D-линии характеризует дефектность, т.е. степень нарушения симметрии идеального графенового слоя с sp^2 -гибридизацией атомов углерода. Отношение интенсивностей D и G-линий (I_D/I_G) характеризует соотношение между числом разупорядоченных и упорядоченных атомов углерода в структуре нанотрубки [16], т.е. между количеством sp^3 - и sp^2 -гибридизованных атомов углерода, соответственно. В нашем случае, наблюдается значительное увеличение соотношения интенсивностей D и G-пиков (I_D/I_G): с 0,27 (у исходного образца) до 0,5 (при 28 ГПа) и 1,09 (при 50 ГПа).

Таким образом, при сравнении трех спектров наблюдается рост дефектности структуры образца с увеличением давления. Исчезновение пиков в области низких частот позволяет сделать вывод о том, что особенности электро-сопротивления в диапазоне 21-28 ГПа связаны с разрушением внешних нанотрубок. Также очевидно, что давление порядка 50 ГПа является критическим для исследованных нанотрубок.

ВЫВОДЫ

Мы наблюдали сильную зависимость электро-сопротивления двустенных углеродных нанотрубок от их структурного состояния, которое изменяется с давлением. Результаты электрических измерений и спектроскопии комбинационного рассеяния свидетельствуют о том, что разрушение двустенных нанотрубок происходит в два этапа при разных критических давлениях, как

было предсказано ранее [5]. В то же время, наблюдаемая картина может быть вызвана образованием 2D или 3D структур на основе углеродных нанотрубок [7, 9-10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Chan S.-P., Yim W.-L., Gong X.G., Liu Z.-F. Carbon nanotube bundles under high pressure: Transformation to low-symmetry structures. *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. P. 075404.
2. Elliott J.A., Sandler J.K.W., Windle A.H., Young R.J., Shaffer M.S.P. Collapse of Single-Wall Carbon Nanotubes is Diameter Dependent. *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. N 9. P. 095501.
3. Sun D.Y., Shu D.J., Ji M., Liu F., Wang M., Gong X.G. Pressure-induced hard-to-soft transition of a single carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. P. 165417.
4. Tangney P., Capaz R.B., Spataru C.D., Cohen M.L., Louie S.G. Structural Transformations of Carbon Nanotubes under Hydrostatic Pressure. *Nano Lett.* 2005. V. 5. N 11. P. 2268-2273.
5. Yang X., Wu G., Dong J. Structural transformations of double-walled carbon nanotube bundle under hydrostatic pressure. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. N 11. P. 113101.
6. Gadagkar V., Maiti P.K., Yves L., Jagota A., Sood A.K. Collapse of double-walled carbon nanotube bundles under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. P. 085402.
7. Zhao Z.S., Zhou X.-F., Hu M., Yu D.L., He J.L., Wang H.-T., Tian Y.J., Xu B. High-Pressure Behaviors of Carbon Nanotubes. *J. Superhard Materials*. 2012. V. 34. N 6. P. 371-385.
8. Chen J.-Y., Kim M., Yoo C.-S. High structural stability of single wall carbon nanotube under quasi-hydrostatic high pressures. *Chemical Physics Letters*. 2009. V. 479. P. 91-94.
9. Popov M., Kyotani M., Nemanich R.J., Koga Y. Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. P. 033408.
10. Pashkin E.Y., Pankov A.M., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z., Popov M.Y., Sorokin P.B., Blank V.D. The unexpected stability of multi-wall nanotubes under high pressure and shear deformation. *Appl. Phys. Lett.* 2016. 109. P. 081904.
11. Sahoo, N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., Chan S.H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35. N 7. P. 837-867.
12. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе. *Усп. физич. наук*. 2007. Т. 177. № 3. С. 233-274.
13. Aguiar A.L., Barros E.B., Capaz R.B., Souza Filho A.G., Freire P.T.C., Filho J.M., Machon D., Caillier Ch., Kim Y.A., Muramatsu H., Endo M., San-Miguel A. Pressure-Induced Collapse in Double-Walled Carbon Nanotubes: Chemical and Mechanical Screening Effects. *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. N 13. P. 5378-5384.
14. Kuzmany H., Plank W., Pfeiffer R., Simon F. Raman scattering from double-walled carbon nanotubes. *J. Raman Spectroscopy*. 2008. V. 39. P. 134-140.
15. Mases M., Milyavskiy V.V., Waldbock J., Dossot M., Devaux X., McRae E., Soldatov A.V. The effect of shock wave compression on double wall carbon nanotubes. *Physica Status Solidi B*. 2012. V. 249. N 12. P. 2378-2381.
16. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Pimenta M.A., Saito R. Single Nanotube Raman Spectroscopy. *Accounts Chem. Res.* 2002. V. 35. N 12. P. 1070-1078.

В работе было использовано оборудование УЦКП "Современные нанотехнологии" УрФУ. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (16-02-01137).

REFERENCES

1. Chan S.-P., Yim W.-L., Gong X.G., Liu Z.-F. Carbon nanotube bundles under high pressure: Transformation to low-symmetry structures. *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. P. 075404.
2. Elliott J.A., Sandler J.K.W., Windle A.H., Young R.J., Shaffer M.S.P. Collapse of Single-Wall Carbon Nanotubes is Diameter Dependent. *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. N 9. P. 095501.
3. Sun D.Y., Shu D.J., Ji M., Liu F., Wang M., Gong X.G. Pressure-induced hard-to-soft transition of a single carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. P. 165417.
4. Tangney P., Capaz R.B., Spataru C.D., Cohen M.L., Louie S.G. Structural Transformations of Carbon Nanotubes under Hydrostatic Pressure. *Nano Lett.* 2005. V. 5. N 11. P. 2268-2273.
5. Yang X., Wu G., Dong J. Structural transformations of double-walled carbon nanotube bundle under hydrostatic pressure. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. N 11. P. 113101.
6. Gadagkar V., Maiti P.K., Yves L., Jagota A., Sood A.K. Collapse of double-walled carbon nanotube bundles under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. P. 085402.
7. Zhao Z.S., Zhou X.-F., Hu M., Yu D.L., He J.L., Wang H.-T., Tian Y.J., Xu B. High-Pressure Behaviors of Carbon Nanotubes. *J. Superhard Materials*. 2012. V. 34. N 6. P. 371-385.
8. Chen J.-Y., Kim M., Yoo C.-S. High structural stability of single wall carbon nanotube under quasi-hydrostatic high pressures. *Chemical Physics Letters*. 2009. V. 479. P. 91-94.
9. Popov M., Kyotani M., Nemanich R.J., Koga Y. Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. P. 033408.
10. Pashkin E.Y., Pankov A.M., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z., Popov M.Y., Sorokin P.B., Blank V.D. The unexpected stability of multi-wall nanotubes under high pressure and shear deformation. *Appl. Phys. Lett.* 2016. 109. P. 081904.
11. Sahoo, N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., Chan S.H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*. 2010. V. 35. N 7. P. 837-867.
12. Eletskiy A.V. Mechanical properties of carbon nanostructures and related materials. *Phys. Usp.* 2007. V. 50. P. 225-261.
13. Aguiar A.L., Barros E.B., Capaz R.B., Souza Filho A.G., Freire P.T.C., Filho J.M., Machon D., Caillier Ch., Kim Y.A., Muramatsu H., Endo M., San-Miguel A. Pressure-Induced Collapse in Double-Walled Carbon Nanotubes: Chemical and Mechanical Screening Effects. *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. N 13. P. 5378-5384.
14. Kuzmany H., Plank W., Pfeiffer R., Simon F. Raman scattering from double-walled carbon nanotubes. *J. Raman Spectroscopy*. 2008. V. 39. P. 134-140.
15. Mases M., Milyavskiy V.V., Waldbock J., Dossot M., Devaux X., McRae E., Soldatov A.V. The effect of shock wave compression on double wall carbon nanotubes. *Physica Status Solidi B*. 2012. V. 249. N 12. P. 2378-2381.
16. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Pimenta M.A., Saito R. Single Nanotube Raman Spectroscopy. *Accounts Chem. Res.* 2002. V. 35. N 12. P. 1070-1078.

Поступила в редакцию (Received) 04.07.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 07.09.2017