

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Соколовский Дмитрий Николаевич

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

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Бабушкин Алексей Николаевич

Екатеринбург – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Структурные особенности и электрические характеристики углеродных нанотрубок при высоких давлениях.....	12
1.1 Структура углеродных нанотрубок.....	12
1.1.1 Структура одностенных углеродных нанотрубок .....	12
1.1.2 Структурные особенности двустенных углеродных нанотрубок .....	15
1.2 Электрические свойства углеродных нанотрубок .....	16
1.2.1 Электрическая проводимость .....	19
1.2.2 Термоэлектрические свойства .....	23
1.2.3 Теплопроводность .....	25
1.3 Особенности спектроскопии комбинационного рассеяния углеродных нанотрубок .....	28
1.3.1 Спектроскопия комбинационного рассеяния одностенных углеродных нанотрубок .....	28
1.3.1.1 RBM-полоса.....	30
1.3.1.2 G-полоса.....	32
1.3.1.3 D-полоса.....	35
1.3.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния двустенных углеродных нанотрубок .....	36
1.3.2.1 RBM-полоса.....	36

1.3.2.2 G-полоса .....	37
1.3.2.3 D-полоса .....	37
1.4 Углеродные нанотрубки при высоких давлениях .....	38
1.4.1 Теоретические исследования .....	38
1.4.1.1 Изолированные одностенные нанотрубки.....	38
1.4.1.2 Жгуты одностенных нанотрубок.....	43
1.4.1.3 Изолированные двустенные нанотрубки.....	45
1.4.1.4 Жгуты двустенных нанотрубок .....	47
1.4.1.5 Полимеризация углеродных нанотрубок под давлением .....	53
1.4.2 Экспериментальные исследования.....	55
1.5 Заключение к главе 1 .....	62
Глава 2. Исследуемые материалы, экспериментальные установки .....	64
2.1 Исследуемые материалы .....	64
2.2. Электрические измерения при высоких давлениях.....	67
2.2.1 Камеры высокого давления.....	67
2.2.2 Низкотемпературный пресс .....	69
2.2.3 Измерение электрического сопротивления.....	70
2.2.4 Измерение термоЭДС .....	70
2.2.5 Измерение относительной теплопроводности.....	72
2.2.6 Калибровка камеры высокого давления .....	73

2.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	73
2.4 Заключение к главе 2 .....	74
Глава 3. Влияние высокого давления на электрические свойства и структуру одностенных углеродных нанотрубок .....	75
3.1 Электрическое сопротивление и термоЭДС одностенных углеродных нанотрубок при высоких давлениях.....	76
3.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния одностенных углеродных нанотрубок .....	92
3.3 Краткие выводы к главе 3 .....	103
Глава 4. Влияние высокого давления на электрические свойства и структуру двустенных углеродных нанотрубок.....	105
4.1 Электрическое сопротивление и термоЭДС двустенных углеродных нанотрубок при высоких давлениях.....	105
4.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния двустенных углеродных нанотрубок .....	119
4.3 Краткие выводы к главе 4 .....	126
Основные результаты и выводы работы.....	127
Список литературы .....	128
Список основных публикаций по теме диссертации .....	145

## Введение

### **Актуальность темы исследования и степень ее проработанности**

Транспортные характеристики углеродных нанотрубок определяют возможность их дальнейшего использования в микроэлектронике [1-7].

В связи с высокой сложностью создания транзисторов на индивидуальных углеродных нанотрубках [8], значительный интерес представляет исследование свойств объектов образованных нанотрубками. Первые функционирующие процессоры, построенные на полевых транзисторах на основе углеродных нанотрубок (CNFET), выполнены путем осаждения на подложку массивов ориентированных нанотрубок [9-10]. Прозрачные проводящие пленки на основе заполненных нанотрубок, обладающие высокой электропроводностью, рассматриваются в качестве альтернативы пленкам оксида индия-олова в оптоэлектронике [3-4, 7, 11].

Физические свойства нанотрубок определяются их геометрией, и могут быть легко изменены воздействием давления или напряжения, что может быть использовано при создании наноразмерных электромеханических связывающих устройств и преобразователей [12-14]. На данный момент, нанотрубки уже используются в качестве зондов для атомно-силовых микроскопов, что позволяет существенно повысить разрешающую способность [15-17]. Высокопрочные, хорошо проводящие электрический ток, композиты, на основе углеродных нанотрубок, находят применение в “гибкой” электронике, в качестве основы для гибких тактильных датчиков. Подобные материалы необходимы в медицине, в качестве высокочувствительных датчиков давления [13-14, 18-19] и влажности [20].

Также известен ряд работ по созданию термоэлектрических композитов, содержащих наноразмерные углеродные материалы. Малый размер кластеров позволяет достигать большей эффективности по сравнению с традиционно используемыми объемными термоэлектриками [21-24]. Исследование термоэлектрических характеристик углеродных нанотрубок, в том числе в

условиях высоких давлений, позволит более точно охарактеризовать влияние содержания нанотрубок в термоэлектрических композитах на их физические свойства.

Вместе с тем, в настоящее время, зависимость электрических и термоэлектрических свойств от структурного состояния углеродных нанотрубок, которое изменяется под действием давления, изучена недостаточно, что связано с высокой сложностью организации подобных измерений [25-29]. Отсутствуют экспериментальные работы, посвященные изучению электрических и термоэлектрических свойств углеродных нанотрубок при высоких давлениях. В последнее время появляются новые методики проведения электрических измерений в алмазных наковальнях [30-31], однако они еще не получили достаточного распространения.

Таким образом, полученные результаты актуальны как для решения фундаментальных проблем физики твердого тела, так и для практических применений. 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 порядка 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 электрических 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 частично обратимыми преобразованиями структуры углеродных нанотрубок.

### **Теоретическая значимость**

В проведенном исследовании экспериментально подтвержден ряд теоретических предположений о преобразованиях структуры углеродных нанотрубок, под действием высокого давления [32-34]. В частности, установлена зависимость транспортных характеристик жгутов одностенных и двухстенных углеродных нанотрубок от их структурного состояния, которое изменяется под действием высокого давления. Подтверждено предположение о двухступенчатом механизме разрушения двухстенных углеродных нанотрубок [12, 33].

### **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: композитных материалов, обладающих высокой электро- и теплопроводностью [4]; высокочувствительных датчиков давления [14, 19]; термоэлектрических материалов, содержащих углеродные нанотрубки [21].

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты экспериментальных исследований электрофизических свойств жгутов одностенных и двухстенных углеродных нанотрубок, и их интерпретация в рамках представлений о поведении нанотрубок в жгуте при сжатии.
2. Утверждение о зависимости электрофизических свойств жгутов одностенных и двухстенных 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 двухстенных 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.

### **Методология и методы**

Экспериментальные исследования электрических, термоэлектрических и структурных характеристик одностенных и двустенных углеродных нанотрубок были получены с использованием современного аналитического оборудования. Основной особенностью проведенных исследований является использование проводящих алмазных наковален для измерения электрического сопротивления и коэффициента Зеебека, при температурах от 77 до 400 К и давлениях до 50 ГПа.

Зависимость электрических и термоэлектрических характеристик от структурного состояния углеродных нанотрубок исследовалась с помощью камер высокого давления с проводящими алмазными наковальнями типа “закругленный конус-плоскость”. Экспериментальная установка позволяет исследовать электрические и термоэлектрические свойства в широком диапазоне температур и давлений. Структурные свойства углеродных нанотрубок исследовались с помощью конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния.

**Достоверность полученных 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**

Основные результаты были представлены на 1) XIV Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14) (Екатеринбург, 2013), 2) 16-ом Международном симпозиуме “Упорядочение в минералах и сплавах” (Ростов-на-Дону - Туапсе, 2013), 3) 52nd European High Pressure Research Group Meeting (Lyon, France, 2014), 4) 17-ом Международном симпозиуме “Упорядочение в минералах и сплавах” (Ростов-на-Дону - пос. Южный, 2014), 5) XXX International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, 2015), 6) Международной конференции - конкурсе молодых физиков (Москва, 2015), 7) Международной конференции - конкурсе молодых физиков (Москва, 2016), 8) Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (Москва, Троицк, 2017), 9) 13th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'2017) (St. Petersburg, Russia, 2017), 10) 11-ой Международной конференции “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология” (CFPMST 2018) (Москва, Троицк, 2018), 11) 56th European High Pressure Research Group Meeting (Aveiro, Portugal, 2018), 12) XIX Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-19) (Екатеринбург, 2018), 13) 14th International Conference Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'2019) (St. Petersburg, Russia, 2019).

### **Публикации и личный вклад автора**

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.

Диссертационная работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики УрФУ с использованием оборудования Уральского ЦКП «Современные

нанотехнологии» УрФУ в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-02-00633-а), (грант 13-02-96039 р\_урал\_а), (грант 16-02-01137).

Основные результаты работы были получены автором лично. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились совместно с научным руководителем профессором А.Н. Бабушкиным и доцентом Я.Ю. Волковой. Исследование влияния высокого давления на электрические и термоэлектрические характеристики углеродных нанотрубок проводились автором лично. Исследование углеродных нанотрубок методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света проводилось совместно с с.н.с. П.С. Зеленовским.

### **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.

## Глава 1. Структурные особенности и электрические характеристики углеродных нанотрубок при высоких давлениях

### 1.1 Структура углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки (УНТ) — это протяженные цилиндрические структуры с диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрон, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку графеновых слоев с гексагональной организацией углеродных атомов. Трубки заканчиваются обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена [35].

В первые годы после открытия нанотрубки рассматривались как продолговатые фуллерены [36-37]. Однако дальнейшие исследования показали, что класс углеродных нанотрубок по разнообразию структур и характеристик значительно превосходит класс фуллеренов [38-39]. Малый нанометровый диаметр и большая микронная длина указывают на то, что углеродные нанотрубки наиболее близки по своей структуре к идеальным одномерным системам [35].

#### 1.1.1 Структура одностенных углеродных нанотрубок

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) можно представить как лист графитовой плоскости, свернутый в цилиндр (рисунок 1.1) [40-41]. При этом угол ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки, задает ее хиральность. Диаметр одностенных нанотрубок составляет, как правило, менее 2 нм [42]. Учитывая большое аспектное соотношение нанотрубок (то есть отношение длины к диаметру), которое может достигать  $10^4$ - $10^5$ , эти структуры можно рассматривать как одномерные [38].

Двумерная структура поверхности углеродной нанотрубки передается вектором свертки (хиральности)  $C_h$ , который определяется уравнением:  $C_h = na_1 + ma_2$ , где  $a_1$  и  $a_2$  — базисные единичные векторы элементарной ячейки, а  $n$  и  $m$  — целые числа (хиральные индексы). Хиральные индексы  $(m, n)$  указывают координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с

шестиугольником, находящимся в начале координат (рисунок 1.2) [42-44]. Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла  $\theta$  между направлением ориентации гексагонов, и направлением сворачивания графитовой плоскости. Например, как показано на рисунке 1.3, конфигурации “кресло” соответствует угол  $\theta = 30^\circ$  или хиральности  $(n, n)$ , а конфигурации “зигзаг”  $\theta = 0^\circ$  или наборы индексов  $(n, 0)$  [38, 44-46].

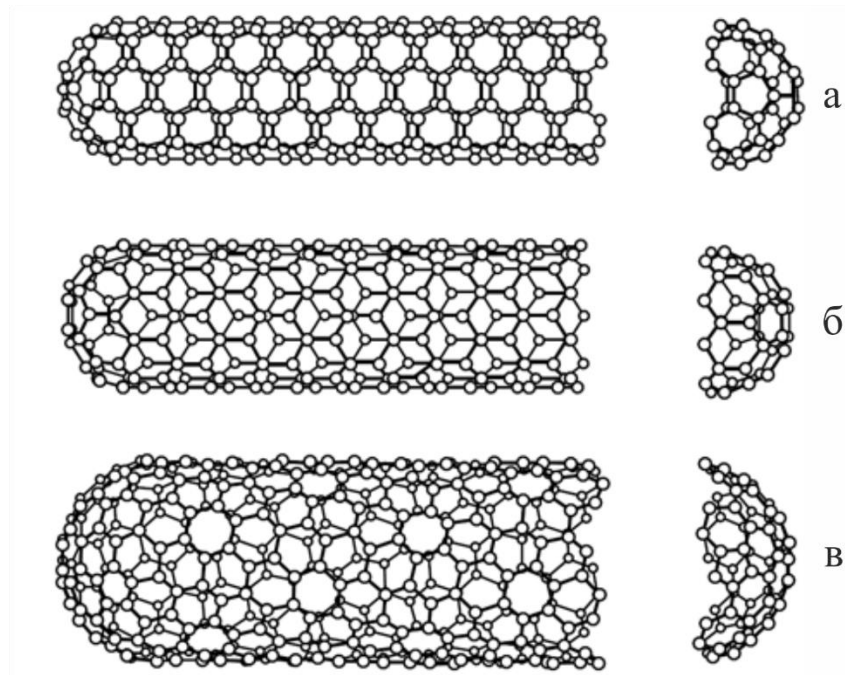


Рисунок 1.1 – Классификация одностенных углеродных нанотрубок [41]  
 а – конфигурация “кресло”; б – конфигурация “зигзаг”; в – “спиральная”  
 конфигурация

Индексы хиральности, также, определяют диаметр  $D$  углеродной нанотрубки. Связь диаметра с индексами  $m$  и  $n$  выражается формулой:  $D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi}$ , где  $d_0 = 0,1421$  нм — межатомное расстояние в графитовой плоскости. Связь между индексами хиральности и углом сворачивания  $\theta$  дается в виде:  $\sin \theta = \frac{3m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}$  [41, 44].

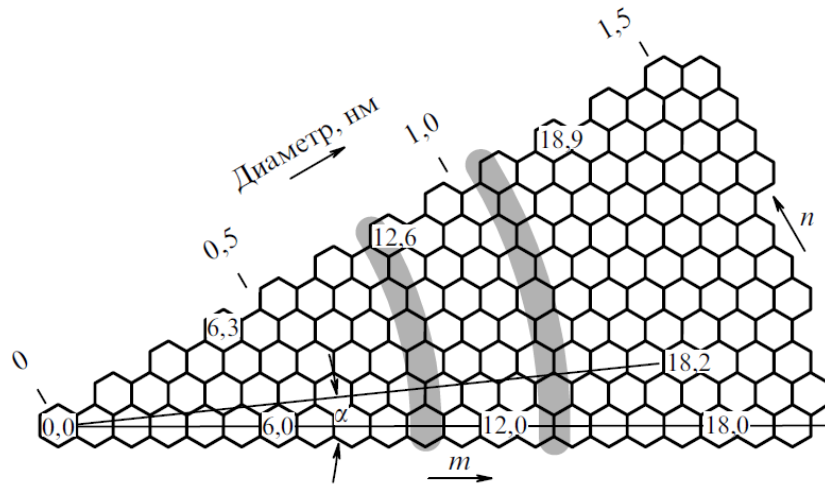


Рисунок 1.2 – Хиральность нанотрубки, примеры обозначения индексов хиральности  $(m, n)$  [44]

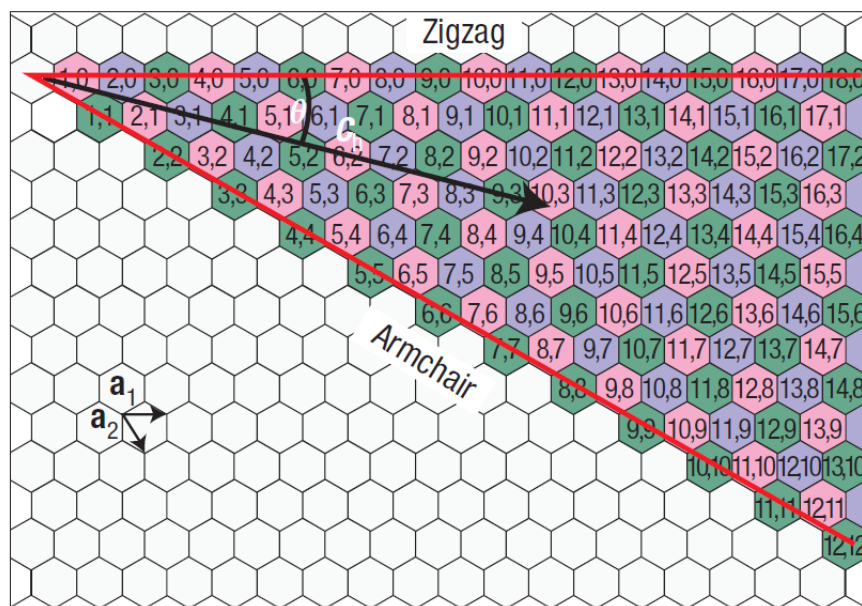


Рисунок 1.3 – Примеры хиральных индексов для различных геометрий нанотрубок [46]

Наиболее интересным свойством углеродных нанотрубок является то, что они могут быть металлическими или полупроводящими в зависимости от их хиральности. ОУНТ с почти равными диаметрами могут иметь различные электронные свойства в зависимости от хиральных индексов. В результате синтеза обычно получается смесь трубок, две трети которых имеют полупроводящие

свойства, и одна треть — металлические [38]. Металлическим типом проводимости обладают конфигурации “кресло” ( $\theta = 30^\circ$ ) и “зигзаг” ( $\theta = 0^\circ$ ), остальные нанотрубки представляют из себя полупроводники [38, 44-45].

### 1.1.2 Структурные особенности двустенных углеродных нанотрубок

Двустенные углеродные нанотрубки (ДУНТ) состоят из двух одностенных нанотрубок, одна из которых вложена в другую (рисунок 1.4). Расстояние между стенками внутренней и внешней нанотрубок составляет 0,33 – 0,42 нм [47]. Подобное строение позволяет изучать взаимодействие между соседними концентрическими слоями в нанотрубках. Изучение физико-химических свойств двустенных УНТ имеет большое значения для понимания свойств многостенных углеродных нанотрубок. Также, двустенные нанотрубки представляют большой интерес в исследованиях эволюции свойств наноструктур с увеличением числа атомарных слоев [6].

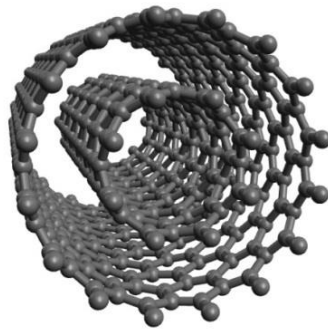


Рисунок 1.4 – Двустенная углеродная нанотрубка

В двустенных углеродных нанотрубках внешняя трубка защищает внутреннюю от химических и механических воздействий, а также обеспечивает химическую связь с матрицей. Внутренняя трубка действует как механическая опора для всей системы. Благодаря подобному строению, двустенные УНТ являются наиболее подходящими материалами для конструирования композитных материалов на основе нанотрубок [33, 48]. По сравнению с одностенными

углеродными нанотрубками, или одностенными нанотрубками, заполненными фуллеренами, ДУНТ обладают более высокой механической прочностью [47-49] и термической стабильностью [50], а также обладают интересными электронными и оптическими свойствами [6].

Двустенная структура обладает высокими механическими и тепловыми характеристиками, которые могут превосходить другие углеродные наноструктуры, включая одностенные нанотрубки [47-50]. ДУНТ может иметь одну из четырех возможных электронных конфигураций, каждая из которых может быть полупроводниковой (S) или металлической (M): S @ S, M @ S, M @ M и S @ M (внутренняя трубка @ внешняя трубка). Например, двустенная нанотрубка с хиральностью (10, 0) @ (18, 0) образована двумя металлическими нанотрубками типа “зигзаг”: внутренняя (10, 0) и внешняя (18, 0) [33]. При этом, электронные свойства ДУНТ могут быть не просто суперпозицией электронных свойств внутреннего и внешнего слоя. Ширина запрещенной зоны и электрические свойства двустенных нанотрубок могут серьезно зависеть от межстенных взаимодействий, которые сильно зависят от структурных различий и расстояния между внутренней и внешней трубкой [6].

## 1.2 Электрические свойства углеродных нанотрубок

Значительный интерес для исследователей представляют транспортные свойства углеродных нанотрубок, ввиду возможностей их дальнейшего использования в микроэлектронике [1-7]. Данные структуры хорошо зарекомендовали себя в качестве элементов различных электронных систем, таких как: полевые транзисторы, и построенные на их основе процессоры [9-10], холодные полевые эмиттеры [51-53], конденсаторы [5, 54-55], солнечные элементы [56-57], наноразмерные электромеханические устройства [13-14, 58-60], и другие системы [1, 6, 39]. Исследования транспортных характеристик нанотрубок также имеют фундаментальный научный интерес, так как они открывают возможность изучения транспортных свойств одномерного физического объекта [1, 35].

В публикациях различных авторов значение электрического сопротивления УНТ отличается на несколько порядков: от кОм до МОм [61-62]. Подобный разброс в значениях электросопротивления связан не только с различной геометрией нанотрубок, но и с наличием дефектов в структуре УНТ [1].

Основными носителями заряда, вносящими наибольший вклад в проводимость нанотрубок, являются электроны. Поэтому, проводимость определяется механизмом подвижности электронов. При низких температурах, в бездефектных однослойных нанотрубках электроны движутся без рассеяния, что соответствует квантовому баллистическому механизму переноса [1, 38]. Сопротивление идеальной одностенной углеродной нанотрубки, в таком случае, выражается следующим образом:

$$R = \frac{h}{4e^2} = \frac{G_0^{-1}}{2} = 6,47 \text{ кОм}, \quad (1)$$

где  $G_0 = h/2e^2 = 7,72 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$  – величина квантовой проводимости квазиодномерного проводника [1, 63].

Выражение (1) обобщается для случая с дефектами, при этом длина нанотрубки  $L$  превышает длину свободного пробега электрона относительно упругого рассеяния  $l_e$  [63]:

$$R = \frac{h}{4e^2} \frac{L+l_e}{l_e}. \quad (2)$$

Данное соотношение соответствует квазибаллистическому механизму проводимости углеродных нанотрубок. Сопротивление коротких ( $L \ll l_e$ ) одностенных УНТ не зависит от температуры и длины трубки. Нарушение этого условия свидетельствует о вкладе диффузионного механизма в перенос заряда. Упругая длина пробега электрона  $l_e$  уменьшается с ростом температуры. В соответствии с выражением (2) это приводит к возрастающей температурной зависимости сопротивления ОУНТ [1, 63].

Однослойные углеродные нанотрубки, в зависимости от хиральности, могут обладать как полупроводниковыми, так и металлическими свойствами. Поэтому их электропроводность может изменяться в широких пределах, особенно в области низких температур. В полупроводниковых УНТ имеют место явления локализации

электронов, которые приводят к растущим температурным зависимостям электропроводности и напряженности электрического поля в области низких температур [1, 64-65].

Для углеродных нанотрубок установлена связь между структурой и электрическими свойствами. Она заключается в зависимости электронной структуры нанотрубки от ее хиральности. Подобные состояния формируются в результате делокализации  $2s$  и  $2p$ -электронов атома углерода, причем  $2s$ -электроны при гибридизации заполняют области энергии ниже и выше уровня Ферми, а  $2p$ -электроны — области вблизи уровня Ферми. Изменение хиральности, а также радиуса УНТ приводит к изменению ширины запрещенной зоны, которая представляет собой монотонно спадающую функцию радиуса [66-68].

В качестве характеристики хиральности для проводящих свойств вместо хиральных индексов  $(m, n)$  удобнее использовать индекс  $k = m - 2n$ , при том, что  $m > 2n$ . В таком случае, трубка с индексом  $k = 0$  обладает металлической проводимостью, индекс  $k = 3(q + 1)$  характеризует узкозонный полупроводник,  $k = 3q + 1$  и  $k = 3q + 2$  — полупроводники со средним значением запрещенной зоны ( $q = 0, 1, 2, \dots$ ) [43-44, 66].

Свойства индивидуальных углеродных нанотрубок определяются их геометрической структурой и наличием дефектов. Однако, свойства материалов образованных УНТ, то есть композитов, или некоторого объема нанотрубок, в значительной степени зависят от их взаимного расположения, или от степени контакта между ними, а также от наличия и состава примесей [41].

В процессе синтеза, получают углеродные нанотрубки в жгутах (или пучках, связках) по 10–100 нанотрубок, в зависимости от технологии (рисунок 1.5 [69]). Эти жгуты обычно состоят из нанотрубок с различной хиральностью и немного отличающимся диаметром. Условно, даже кристалл, образованный одинаковыми нанотрубками, из-за взаимодействия между соседними трубками, будет отличаться по своим электрическим характеристикам от одной изолированной нанотрубки [35].

В многослойных нанотрубках можно также наблюдать изменение электрических свойств. Слабое взаимодействие между концентрическими оболочками в многостенной нанотрубке может оказывать существенное влияние на электрические свойства составляющих ее одностенных нанотрубок [70-72].

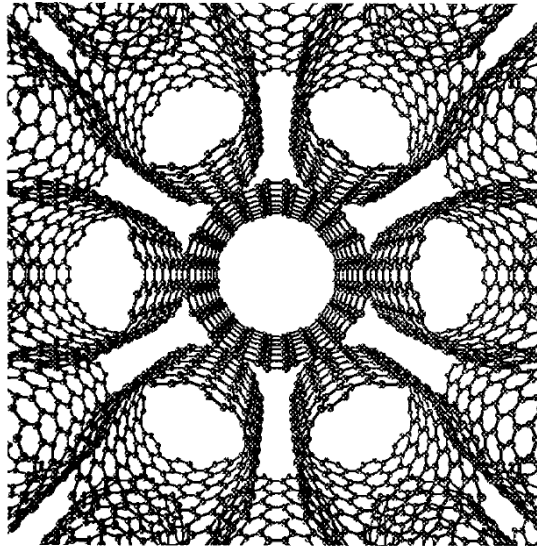


Рисунок 1.5 – Жгут из углеродных нанотрубок с хиральностью (10, 10). Вдоль горизонтальной оси видно выравнивание цепочек шестиугольников между соседними нанотрубками [69]

### 1.2.1 Электрическая проводимость

Электропроводность углеродных нанотрубок является главным параметром, от которого зависит возможность их дальнейшего использования в микроэлектронике [3, 10, 14, 55]. В связи с высокой сложностью создания устройств на основе индивидуальных углеродных нанотрубок [8], значительный интерес представляет исследование свойств объектов образованных нанотрубками. Характеристики таких материалов, в значительной степени, зависят от взаимного расположения нанотрубок, или от степени контакта между ними [35, 41]. Поэтому, электрические характеристики объемных материалов могут существенно отличаться от индивидуальных нанотрубок, сопоставимых по диаметру с трубками, образующими материал [1, 6].

На рисунке 1.6 представлены температурные зависимости материалов, содержащих углеродные нанотрубки [73]. В данном случае сопротивление значительно превышает баллистическую величину (1) и немонотонно зависит от температуры. Авторы данной работы сравнили температурные зависимости сопротивления материала содержащего одностенные УНТ (рисунок 1.6a), нескольких параллельно соединенных жгутов нанотрубок (рисунок 1.6b), и индивидуального жгута с контактами, расположенными на расстоянии 500 нм друг от друга (рисунок 1.6c). Можно наблюдать рост сопротивления в диапазоне температур от 50 до 580 К. Такое поведение может быть вызвано как увеличением интенсивности рассеяния электронов на фотонах, концентрация которых возрастает с температурой, так и ростом содержания дефектов [1, 73].

Анализируя данные об электропроводности одностенных нанотрубок, можно заключить, что, при комнатной температуре и длине порядка 1 мкм, величина сопротивления составляет 5-10 кОм, что соответствует баллистическому механизму проводимости [1, 38, 61, 63-65, 73]. Однако, в случае баллистического механизма проводимости, температурная зависимость сопротивления обычно является монотонно возрастающей функцией температуры. Нарушение баллистического характера проводимости связано как с наличием акустических фононов, так и со структурными дефектами, на которых происходит рассеяние электронов проводимости. Снижение подвижности электронов с увеличением температуры обусловлено ростом концентрации акустических фононов, а также числа структурных дефектов [1].

Структура многослойных нанотрубок обладает значительно большим количеством дефектов, поэтому механизм проводимости носит более сложный характер. Многослойные УНТ обладают большим числом проводящих каналов, соответствующим числу слоев нанотрубки, что повышает величину ее проводимости [1]. Среднее значение сопротивления МУНТ при комнатной температуре составляет  $3,5 \pm 2,6$  кОм [74]. Температурные зависимости сопротивления многослойных углеродных нанотрубок характеризуются значительным разбросом полученных данных. Это связано с особенностями роста

углеродных нанотрубок в процессе синтеза. Нанотрубки, выращенные в одинаковых условиях, могут отличаться числом слоев, типом и количеством дефектов, длиной и диаметром [1].

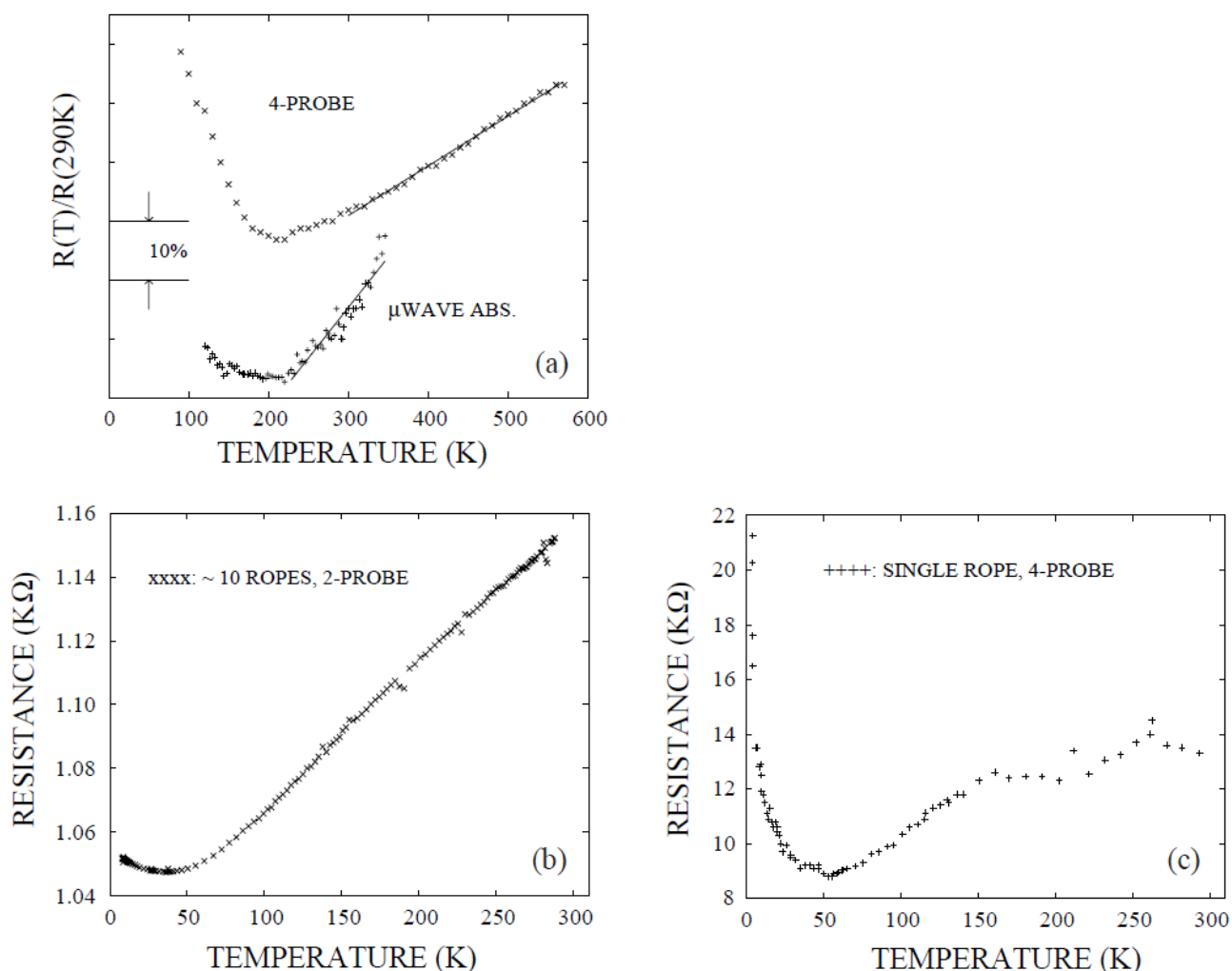


Рисунок 1.6 – Температурные зависимости сопротивления образцов одностенных нанотрубок [73]:

- (a) – объемный материал, содержащий одностенные нанотрубки (верхняя кривая соответствует четырехзондовым измерениям, нижняя – измерения методом поглощения СВЧ-излучения); (b) – двухконтактные измерения нескольких жгутов, соединенных параллельно; (c) – четырехконтактные измерения индивидуального жгута

Существенную разницу в полученных результатах можно наблюдать на рисунке 1.7 [75], где представлены температурные зависимости электропроводности шести образцов многослойных УНТ. Исследуемые образцы представляли собой жгуты, содержащие от 3 до 6 индивидуальных МУНТ. Температурные зависимости проводимости многослойных УНТ являются монотонно возрастающими, а проводимость составляет порядка  $7,7 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$ . Подобные результаты указывают на полупроводниковый характер переноса заряда [1, 75]. Величина проводимости многослойных УНТ может существенно превышать значение характерное для баллистической проводимости  $G_0$ . Это связано с тем, что вклад в проводимость многослойных углеродных нанотрубок вносят все слои, составляющие эту нанотрубку. Причем парциальный вклад каждого из слоев составляет величину порядка  $G_0$  [1].

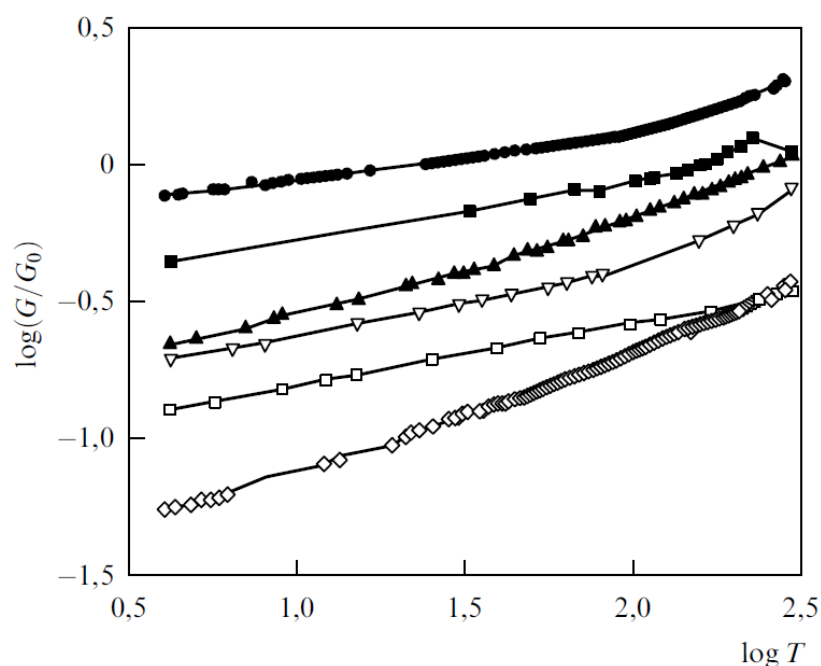


Рисунок 1.7 – Температурные зависимости электрической проводимости образцов многослойных нанотрубок [75]

Таким образом, проводимость однослойных трубок приблизительно описывается в рамках баллистического механизма переноса заряда. Проводимость многослойных трубок носит более сложный характер. Очевидно, имеет место

сочетание баллистического и диффузионного механизмов проводимости. Проводимость внешней оболочки можно описать за счет квантового баллистического механизма, что же касается внутренних слоев нанотрубки, то здесь имеет место диффузионный механизм [1, 41].

### 1.2.2 Термоэлектрические свойства

Малый размер кластеров может привести к гораздо большей эффективности по сравнению с традиционно используемыми объемными термоэлектриками. Нанотрубки, и другие наноразмерные углеродные материалы, создают возможность исследовать влияние уменьшения размеров кластеров на характеристики термоэлектриков, что в будущем позволит создавать более эффективные термоэлектрические материалы [22-24, 76-77].

Углеродная нанотрубка без дефектов может обладать как металлическим, так и полупроводниковым типом проводимости. Предполагается, что в полупроводниковых нанотрубках значение коэффициента Зеебека  $S$  будет более высоким, так как металлические системы, как правило, имеют меньшее значение коэффициента  $S$  [78]. Идеальные, бездефектные, углеродные нанотрубки обладают электронно-дырочной симметрией, то есть энергетические зоны выглядят одинаково. Транспорт дырок идентичен транспорту электронов, поэтому они друг друга компенсируют, и эффект Зеебека не проявляется. Этот вывод также можно получить из соотношения Мотта:  $S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 e} \frac{d(DOS(E_F))}{dE_F}$ , где  $DOS$  – плотность состояний на уровне Ферми. В металлических нанотрубках, отношение  $\frac{d(DOS(E_F))}{dE_F}$  равно нулю, а следовательно, и  $S = 0$ . В то же время, любые эффекты, которые нарушают электронно-дырочную симметрию, т.е. легирование, примеси и др., могут способствовать возникновению термоЭДС из-за большого значения плотности состояний, которое увеличивается в низкоразмерных наноструктурах [76, 78].

Первые исследования термоэлектрических свойств углеродных нанотрубок

были выполнены на массивах углеродных нанотрубок (как металлических, так и полупроводниковых), где нарушения электронно-дырочной симметрии были объяснены взаимодействиями между соседними нанотрубками в образце. ТермоЭДС образцов, состоящих из массивов нанотрубок, жгутов, или многослойных нанотрубок имеет значение порядка 60 мкВ/К при комнатной температуре, и стремится к нулю при температурах близких к 0 К [72, 79].

На рисунке 1.8 представлены температурные зависимости коэффициента Зеебека для трех образцов массивов одностенных углеродных нанотрубок, двух исходных и одного после спекания (отмечен пустыми кружками) [72]. Образцы были спрессованы и нагреты для улучшения контактов между трубками. Все образцы демонстрируют аналогичное поведение: при высоких температурах величина коэффициента Зеебека является положительной и составляет порядка 50 мкВ/К. При низких температурах коэффициент  $S$  линейно зависит от температуры и стремится к нулю  $T \rightarrow 0$ . Также наблюдается заметное изменение температурной зависимости около 100 К.

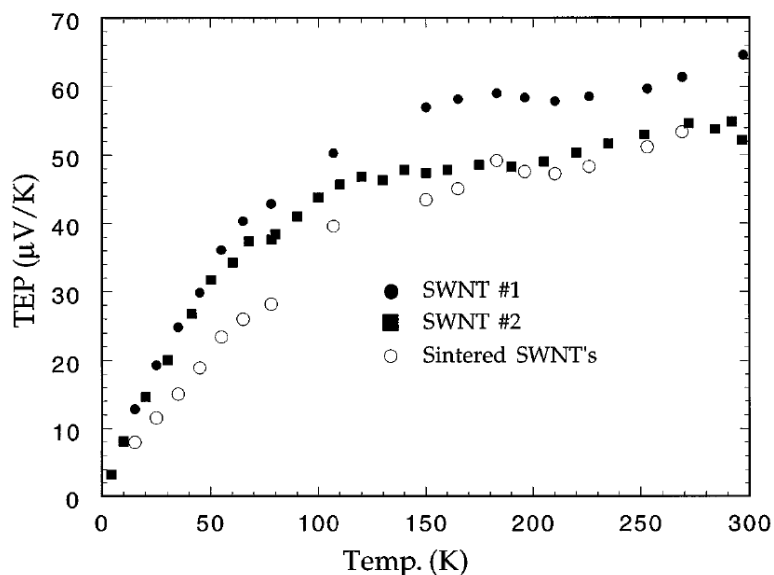


Рисунок 1.8 – Температурные зависимости коэффициента Зеебека для трех образцов массивов одностенных углеродных нанотрубок [72]

Также проводились исследования термоэлектрических свойств

индивидуальных подвешенных многослойных углеродных нанотрубок [80]. В этом случае наблюдалось линейное изменение коэффициента Зеебека  $S$  в зависимости от температуры (рисунок 1.9 [80]). При комнатной температуре значение коэффициента  $S$  составило порядка 80 мкВ/К.

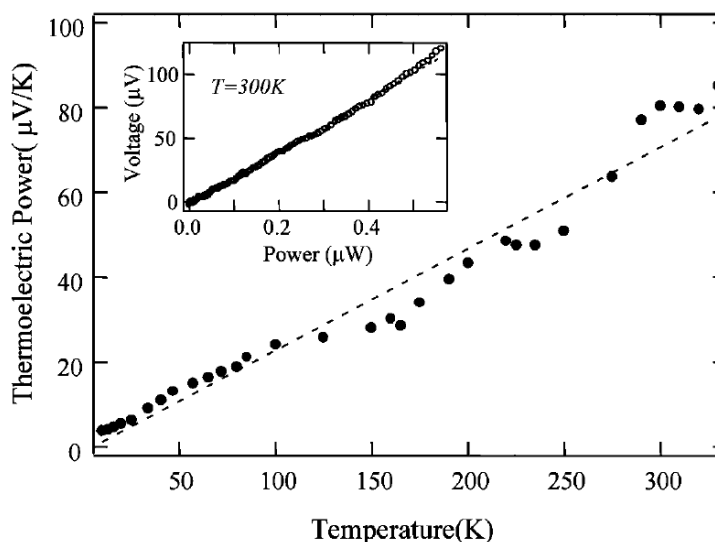


Рисунок 1.9 – Температурная зависимость коэффициента Зеебека изолированной многослойной углеродной нанотрубки [80]. На вставке показана зависимость разности потенциалов от мощности, приложенной к нагревающему резистору при 300 К

### 1.2.3 Теплопроводность

Перенос тепла в углеродных нанотрубках определяется фононами [1, 81]. Вкладом электронов проводимости в теплопроводность нанотрубок обычно пренебрегают, однако, в металлических УНТ данный вклад будет большим, по сравнению с полупроводниковыми нанотрубками [81]. В тех случаях, когда длина пробега фонона относительно упругого рассеяния превышает длину нанотрубки, имеет место баллистический перенос тепла. При таких условиях, рассеяние на дефектах структуры нанотрубки также не влияет на характер теплопроводности.

Баллистическая фононная теплопроводность углеродных нанотрубок соответствует высокотемпературному пределу, который реализуется при условии

$\hbar\omega \ll T$  ( $\omega$  – характерная частота фонона,  $T$  – температура). В этом случае теплопроводность каждого канала определяется квантовым значением  $G_{\text{th}}$ , которое имеет следующий вид:

$$G_{\text{th}} = \frac{\pi^2 k^2 T}{3h} = 9,46 \times 10^{-13} \frac{\text{Вт}}{\text{К}^2} T. \quad (3)$$

Таким образом, теплопроводность УНТ выражается как произведение квантовой теплопроводности  $G_{\text{th}}$  на полное число фононных каналов  $N_p$  в данной нанотрубке [1]. В данном случае, число фононных каналов — это утроенное число атомов в единичной ячейке  $2N$ , где  $N$  можно выразить через индексы хиральности по формуле:

$$N = \frac{2(n^2 + m^2 + mn)}{d_R}, \quad (4)$$

где  $d_R$  – наибольший общий делитель для чисел  $(2n + m)$  и  $(2m + n)$  [1].

Учет рассеяния фононов на структурных дефектах и примесных центрах производится по аналогии с описанием механизма электропроводности посредством введения поправки  $(L + l_p)/l_p$ , где  $l_p$  – длина пробега фонона относительно упругого рассеяния и  $L$  – длина нанотрубки. Следовательно, в случае квазибаллистического механизма переноса тепла коэффициент теплопроводности выражается соотношением:

$$G = G_{\text{th}} N_p \frac{l_p}{L + l_p}. \quad (5)$$

Таким образом, теплопроводность длинной нанотрубки обратно пропорциональна ее длине. Подобный подход позволяет по виду зависимостей коэффициента теплопроводности УНТ от ее длины и температуры делать выводы о преобладании того или иного механизма переноса тепла [1].

Теплопроводность жгутов одностенных нанотрубок подробно исследована в диапазоне температур 8 – 350 К в работе [82]. Температурная зависимость электропроводности исследованных в работе жгутов одностенных нанотрубок указывала на металлический характер проводимости при комнатной температуре, и на неметаллическую проводимость при температурах ниже 150 К.

На рисунке 1.10 [82] представлена зависимость значения коэффициента

теплопроводности  $K$  в диапазоне температур 8 – 350 К. Величина теплопроводности плавно возрастает при увеличении температуры от 40 до 350 К. Зависимость  $K(T)$  в области низких температур показана на вставке. Авторы считают, что измеренные значения коэффициента теплопроводности соответствуют отдельным жгутам и не зависят от передачи тепла между жгутами [82].

Значение коэффициента  $K$  жгутов одностенных УНТ вычислялось на основе результатов измерений с учетом размеров образца и степени его заполнения нанотрубками. Полученное значение составило  $35 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , и  $2,3 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  после термической обработки. Однако, при расчетах не учитывался вклад продольной теплопроводности образца, обусловленной контактами между запутанными жгутами. Вероятно, что коэффициент продольной теплопроводности жгута одностенных УНТ значительно превышает величину  $K$  для объемного образца [1].

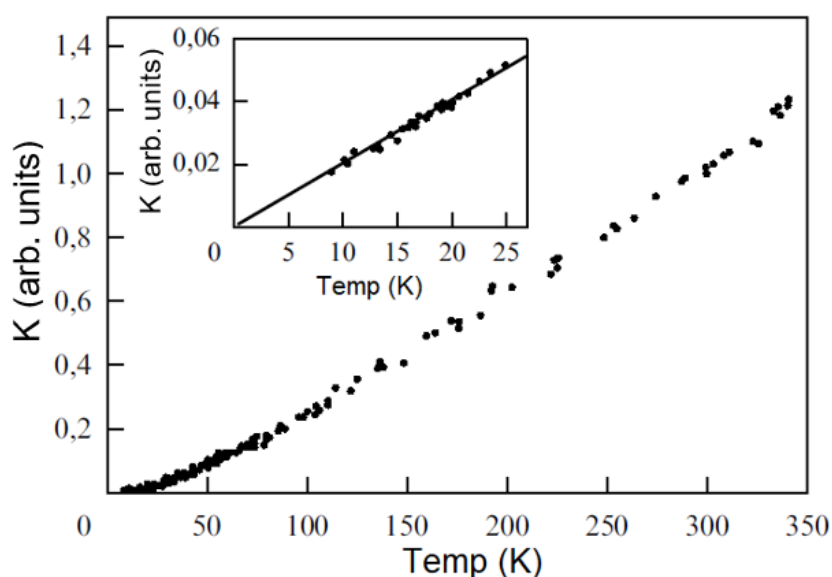


Рисунок 1.10 – Температурная зависимость теплопроводности жгутов одностенных УНТ. На вставке показана зависимость  $K(T)$  в области низких температур [82]

В целом, анализ существующих результатов показывает, что баллистический перенос тепла преобладает только в области низких температур, в то время как при

температурах выше комнатной происходит образование структурных дефектов, рассеяние на которых приводит к подавлению баллистического характера распространения фононов и соответствующему снижению коэффициента теплопроводности [1, 82].

### **1.3 Особенности спектроскопии комбинационного рассеяния углеродных нанотрубок**

Спектроскопия комбинационного рассеяния света, или Рамановская спектроскопия, является одним из видов колебательной спектроскопии и благодаря своим широким возможностям часто используется при исследовании, как углеродных нанотрубок, так и других аллотропных модификаций углерода [83].

Данный метод исследования основывается на эффекте Рамана. Его суть состоит в том, что при облучении исследуемого объекта монохроматическим оптическим излучением происходит как упругое, так и неупругое рассеяние падающих лучей. Неупруго рассеянное излучение имеет незначительные частотные сдвиги (красный или голубой) относительно частоты падающего излучения (Стоксова и анти-Стоксова линия). Направление и величина этих сдвигов, которые записываются на спектре, характеризуют процессы, происходящие в облучаемом образце на атомном уровне [84].

КР спектры углеродных нанотрубок обладают рядом дополнительных уникальных спектральных особенностей, которые не наблюдаются в спектрах других углеродных наноструктурированных материалов [85]. Их положение на шкале частот, ширина и относительная интенсивность несут информацию о различных свойствах исследуемых нанотрубок [83].

#### **1.3.1 Спектроскопия комбинационного рассеяния одностенных углеродных нанотрубок**

Типичные спектры комбинационного рассеяния одностенных углеродных

нанотрубок приведены на рисунке 1.11 [86]. В спектрах жгутов одностенных нанотрубок  $\text{HiPco}$  двумя доминирующими спектральными особенностями являются RBM-полоса радиальных дыхательных мод (radial breathing modes) в области низких частот, и тангенциальная (G-полоса) при высоких частотах (рисунок 1.11a). Другие, менее выраженные особенности спектров, это D-полоса, которая соответствует колебаниям разупорядоченных атомов, и G'-полоса, которую интерпретируют как первый обертоном D-полосы или комбинацию колебаний D- и G-мод. А также колебательные моды второго порядка: M- и iTOLA-полоса (рисунок 1.11b). M-полоса является обертоном, и связана с колебаниями поперечных оптических фононов вне плоскости (oTO). iTOLA-полоса также является обертоном, и связана с комбинацией поперечных оптических фононов в плоскости (iTO) и продольных акустических фононов (LA) [87]. При увеличении интенсивности фонового сигнала между RBM и G-модой, можно наблюдать несколько пиков фононных мод промежуточных частот (IFM) [83, 88].

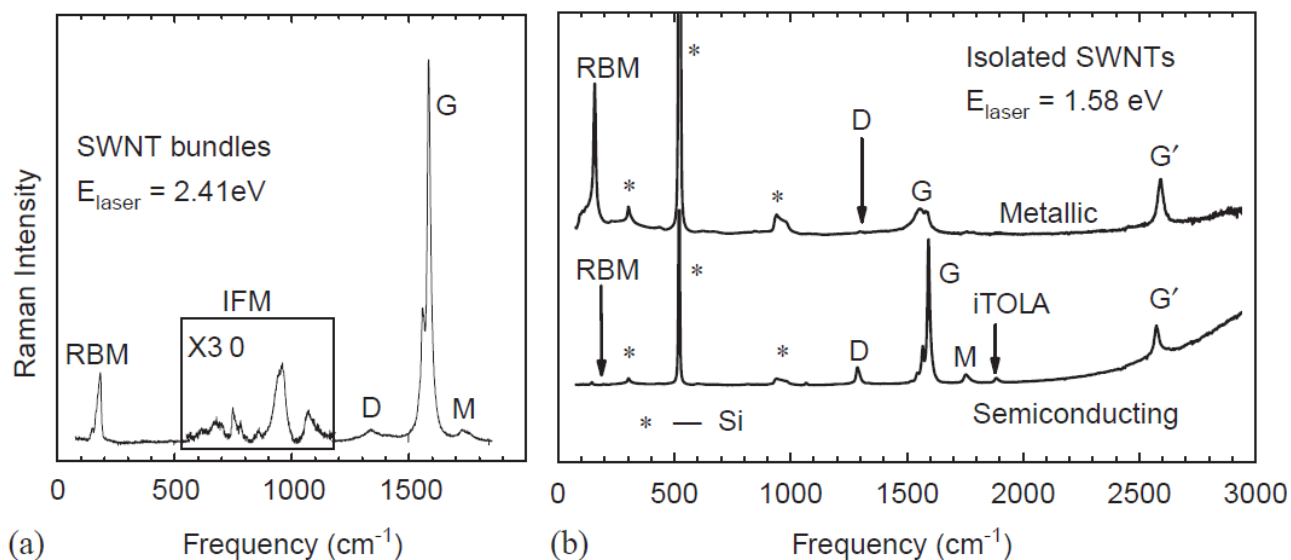


Рисунок 1.11 – Спектры комбинационного рассеяния: (a) жгутов одностенных УНТ  $\text{HiPco}$ ; (b) металлической (верхний) и полупроводниковой (нижний) изолированной одностенной углеродной нанотрубки; изолированные нанотрубки находятся на подложке из окисленного кремния: комбинационные моды, соответствующие кремнию обозначены символом \* [86]

### 1.3.1.1 RBM-полоса

RBM-полоса радиальных дыхательных мод находится в области низких частот (от 120 до 250  $\text{см}^{-1}$  для одностенных нанотрубок с диаметром  $1,5 \pm 0,5$  нм [89]) и обусловлена радиальными колебаниями атомов углерода в стенке нанотрубки (рисунок 1.12 [90]). Наличие и четкая выраженность этой полосы является характеристическим признаком присутствия в исследуемом образце одностенных УНТ, так как в многостенных нанотрубках радиальным колебаниям атомов препятствует взаимодействие с атомами в стенках соседних трубок. Поэтому их интенсивность очень мала и данная полоса на спектре либо не видна, либо слабо выражена (зависит от числа стенок, и диаметра внутренней трубки) [91].

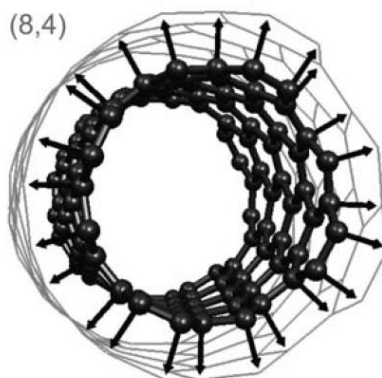


Рисунок 1.12 – Радиальная дыхательная мода нанотрубки с хиральностью (8, 4).

Показаны векторы смещения атомов вдоль радиус-вектора [90]

RBM-полоса является важной характеристикой для идентификации нанотрубок, в частности в определении их хиральности. Частота радиальной дыхательной моды  $\omega_{RBM}$  зависит от диаметра нанотрубки  $d_t$  согласно уравнению (6):

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B, \quad (6)$$

где  $A$  и  $B$  – экспериментально определяемые параметры. Это соотношение может быть получено при решении задачи механики сплошных сред о колебаниях полого цилиндра с тонкими стенками [92].

Считается, что параметр  $B$  в выражении (6) характеризует взаимодействие

между нанотрубкам в связке. Для типичных связок из одностенных УНТ, с диаметром порядка  $1,5 \pm 0,2$  нм, константы  $A$  и  $B$  соответственно составляют  $234 \text{ см}^{-1}$  и  $10 \text{ см}^{-1}$ . Для одностенных УНТ, изолированно расположенных на подложке из кремния,  $A = 248 \text{ см}^{-1}$ ,  $B = 0$  [86]. На рисунке 1.13 приведена зависимость частоты RBM-моды от диаметра при использовании в расчетах различных постоянных [89]. Пунктирной линией на данном графике изображена зависимость для нанотрубок в связке, а сплошной – для нанотрубок, изолированно расположенных на кремниевой подложке.

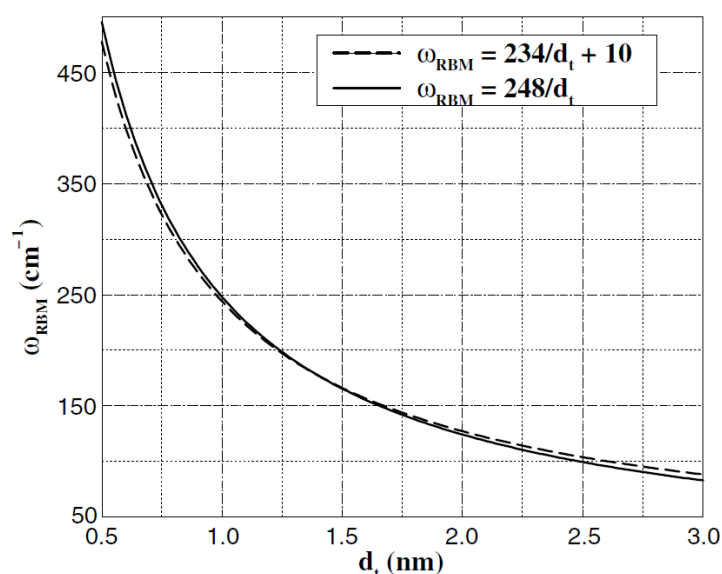


Рисунок 1.13 – График зависимости частоты RBM-моды от диаметра одностенных углеродных нанотрубок [89]

Проблема с использованием уравнения (6) для нахождения хиральных индексов заключается в том, что несколько нанотрубок с различными индексами могут обладать приблизительно одинаковым диаметром. Например, для распределения диаметра с центром около  $0,95$  нм и  $\sigma \approx 0,2$  нм (типично для нанотрубок NiPco), можно назначить 40 хиральных индексов [90]. При определении хиральности металлических нанотрубок эта задача значительно упрощается, так как, учитывая структурные особенности, в подобном случае число возможных комбинаций хиральных индексов значительно меньше [93].

### 1.3.1.2 G-полоса

В отличие от G-полосы в графите, которая имеет только один пик Лоренца с частотой  $1582\text{ см}^{-1}$ , связанный с тангенциальными колебаниями атомов углерода, G-полоса одностенной нанотрубки состоит из нескольких пиков, из-за влияния нарушения симметрии, связанного с кривизной поверхности нанотрубки. Частоту G-моды можно также использовать для оценки диаметра, однако, получаемые данные менее точны, по сравнению с расчетами с использованием частот RBM-мод [89]. Также G-полосу удобно использовать для определения типа проводимости нанотрубок (металлические или полупроводниковые) [86].

В спектрах одностенных углеродных нанотрубок G-полоса имеет наибольшую интенсивность и находится в области  $1550\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ . Данная полоса частот обусловлена тангенциальными колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя (рисунок 1.14 [89]).

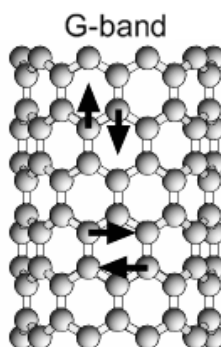


Рисунок 1.14 – Схематическое изображение колебаний атомов углерода вдоль оси и окружности нанотрубки [89]

В зависимости от структурного совершенства и величины искривленности графенового слоя, G-полоса может отличаться по частоте и форме. В КР спектрах высокоориентированного пиролитического графита G-полоса имеет узкую и неразделенную форму (рисунок 1.15 [89]). Это является следствием высокой симметрии и ненапряженного состояния связей между атомами углерода в плоских слоях данного материала. В стенках однослойных УНТ атомы углерода могут осуществлять колебания в различных, энергетически неидентичных, направлениях

[84]. Наиболее отличающимися по энергии являются колебания вдоль оси и окружности нанотрубки (рисунок 1.16).

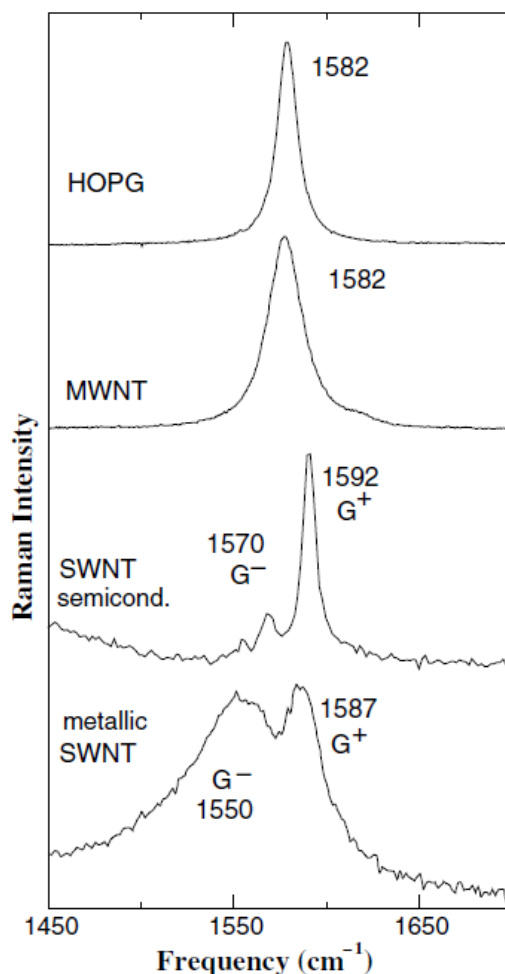


Рисунок 1.15 – Форма и положение G-полосы в КР-спектрах различных углеродных материалов [89]: (сверху вниз) высокоориентированный пиролитический графит, жгуты многослойных УНТ, изолированная полупроводниковая одностенная УНТ, изолированная металлическая ОУНТ

Из-за кривизны графенового листа в углеродных нанотрубках продольные оптические (LO) и поперечные оптические (iTO) фононы, которые вырождаются в графене, имеют разные частоты. В связи с этим, в спектрах одностенных УНТ G-полоса вырождается на несколько полос, образующих две подгруппы – G<sup>-</sup> и G<sup>+</sup> (рисунок 1.15). G<sup>+</sup>-мода обусловлена колебаниями атомов вдоль оси нанотрубки, а G<sup>-</sup>-мода связана со смещением атомов вдоль окружности. Пониженное значение

частоты  $G^-$ -моды, по сравнению  $G^+$ , объясняется искривлением графенового листа, что препятствует колебаниям атомов вдоль окружности трубки [83, 89]. В полупроводниковых нанотрубках смещения атомов в продольном направлении почти параллельны окружности (рисунок 1.16a). В металлических нанотрубках, которые обладают более высокой симметрией, смещения атомов практически параллельны С–С связям (рисунок 1.16b) [83, 94].

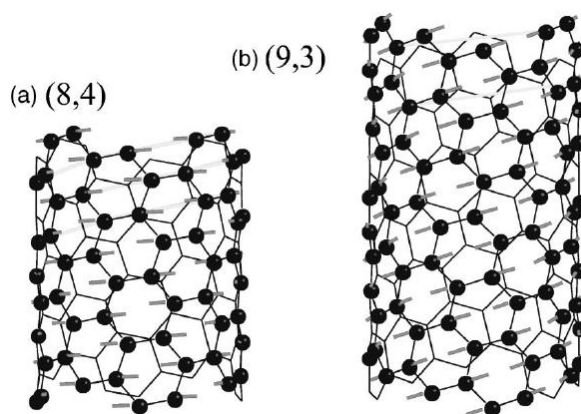


Рисунок 1.16 – Тангенциальные колебания атомов одностенных нанотрубок.

Полностью симметричные собственные векторы  $G$ -полосы: (а) для полупроводниковой ОУНТ с хиральностью (8, 4); (б) для металлической ОУНТ с хиральностью (9, 3) [94]

Различие между формой линии  $G$ -полосы для полупроводниковых и металлических одностенных нанотрубок проявляется в форме  $G^-$ -составляющей (1.15), которая значительно шире, в случае металлических УНТ, по сравнению с формой линии Лоренца для полупроводниковых трубок. Это расширение связано с наличием свободных электронов в нанотрубках с металлическим типом проводимости [89].

В многослойных УНТ одновременно осуществляются колебания большого количества атомов углерода, находящихся в стенках с разным диаметром и кривизной. Это приводит к тому, что  $G$ -полоса в спектрах таких трубок содержит очень много близко расположенных мод и поэтому является неразделенной и

похожей по форме на G-полосу в спектрах графита, однако, имеет большую ширину (рисунок 1.15).

### 1.3.1.3 D-полоса

Нарушение симметрии идеального графенового слоя с  $sp^2$ -гибридизацией атомов углерода, активирует определенные колебательные моды. В случае углеродных нанотрубок, частоты этих мод соответствуют D-полосе КР спектра. D-полоса находится в диапазоне частот 1250-1450  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 1.11а), и присутствует в КР спектрах всех углеродных материалов, включая аморфный углерод. Ее интенсивность характеризует дефектность, то есть степень нарушения симметрии идеального графенового слоя с  $sp^2$ -гибридизацией атомов углерода. Отношение интенсивностей D- и G-линий спектра  $I_D/I_G$  характеризует соотношение в анализируемом образце количества углеродных атомов с  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизацией и может эффективно использоваться, в частности, для определения процентного содержания углеродных нанотрубок в образце [84, 86]. В тех случаях, когда доля разупорядоченных атомов становится доминирующей, то есть имеют место только структурные корреляции ближайших соседних атомов (например, аморфный углерод), можно наблюдать только однофононные (с частотой более 1600  $\text{см}^{-1}$ ) или двухфононные (1600 – 3200  $\text{см}^{-1}$ ) Рамановские особенности [83].

Существуют две характерные особенности, которые отличают D-полосу в углеродных нанотрубках от D-полосы в дефектном графите. Первая особенность – это малая ширина пика. Для одностенных нанотрубок ширина D-моды обычно составляет 7 – 40  $\text{см}^{-1}$ . Часто наблюдаются КР спектры образцов одностенных УНТ, которые состоят из широкого пика, на который накладывается более острый пик, причем широкий пик происходит от аморфного углерода, а острый - от углеродных нанотрубок. Вторая особенность – более низкие частоты. Частота D-полосы  $\omega_D$  в углеродных нанотрубках обычно ниже, чем  $\omega_D$  объемных углеродных материалов, причем частота  $\omega_D$  углеродных нанотрубок пропорциональна  $1/d_t$  [89].

### 1.3.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния двустенных углеродных нанотрубок

На рисунке 1.17 представлены типичные КР спектры двустенных углеродных нанотрубок [95]. Из-за малого вклада взаимодействия внешних и внутренних трубок, новые моды в спектрах не появляются. Относительные интенсивности отдельных спектральных особенностей имеют ту же величину, что и в спектрах одностенных нанотрубок.

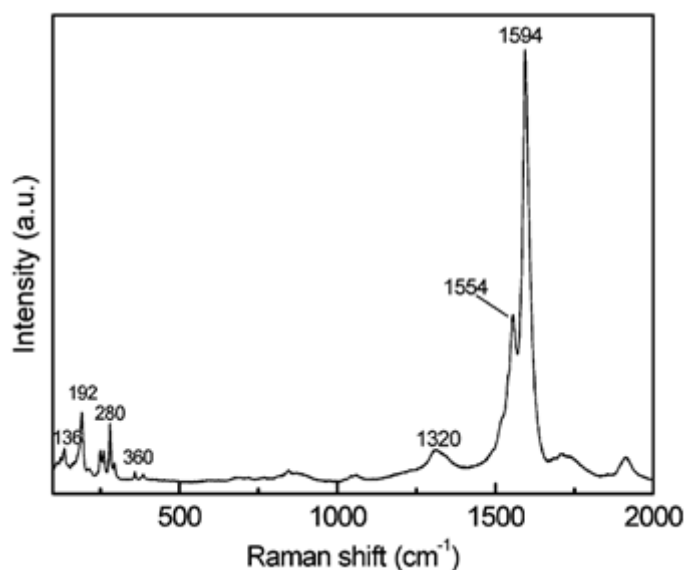


Рисунок 1.17 – Спектры комбинационного рассеяния двустенных углеродных нанотрубок CVD [95]

#### 1.3.2.1 RBM-полоса

Собственные RBM-моды внутренней и внешней трубок объединяются в синфазную и противофазную моды в двустенной нанотрубке (рисунок 1.18). Их связь лучше всего описывается с помощью взаимодействия между слоями графита [90]. RBM-полоса, в данном случае, разделяется на две группы мод: пики с меньшими частотами (136 и 192  $\text{cm}^{-1}$ ) соответствуют радиальным колебаниям внешних нанотрубок, а пики с большими частотами (280 и 360  $\text{cm}^{-1}$ ) колебаниям внутренних (рисунок 1.18) [96-97].

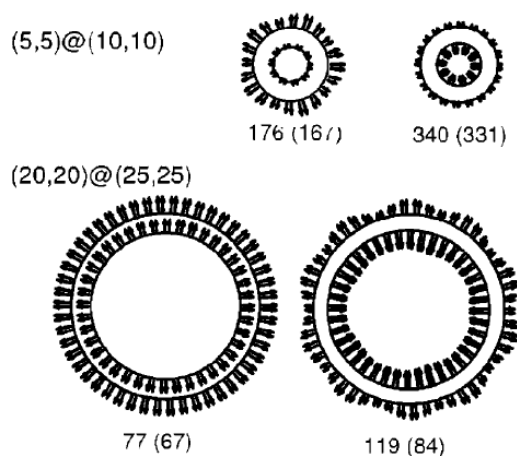


Рисунок 1.18 – Собственные векторы и собственные частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) RBM-мод двустенных УНТ малого ( $\sim 1$  нм) и большого диаметра ( $\sim 3$  нм). Видны синфазные и соответствующие противофазные моды [90]

### 1.3.2.2 G-полоса

В случае двустенных нанотрубок, G-полоса имеет большую ширину по сравнению с одностенными УНТ (рисунок 1.17). Это связано с тем, что в двустенных УНТ, G-полоса состоит из двух отдельных полос, которые соответствуют колебаниям внутренней и внешней трубок. Частота колебаний внутренней нанотрубки составляет около  $1581 \text{ см}^{-1}$ , а частота колебаний внешней трубки порядка  $1592 \text{ см}^{-1}$ . Из-за совмещения двух G-полос, в зависимости от распределения диаметра нанотрубок в образце, разделение на  $G^-$ - и  $G^+$ -составляющую может быть не таким выраженным, как в случае одностенных УНТ, или может совсем не наблюдаться [98].

### 1.3.2.3 D-полоса

В спектрах двустенных нанотрубок интенсивность и ширина D-полосы, как правило, больше по сравнению со спектрами одностенных УНТ. Это связано с тем, что при синтезе ДУНТ наблюдается большее количество структурных дефектов. В многостенных нанотрубках D-полоса может быть доминирующей в спектре, что объясняется не только высоким содержанием разупорядоченных атомов, но и

взаимодействием между атомами из разных слоев многостенной УНТ [83, 86, 96].

## **1.4 Углеродные нанотрубки при высоких давлениях**

Давление является эффективным средством для создания метастабильных фаз углерода, сильно зависящих от кристаллической структуры и гибридизации атомов. Теоретические вычисления и экспериментальные исследования углеродных нанотрубок выявили ряд структурных преобразований, происходящих под действием высокого давления [99]. Физические свойства нанотрубок сильно зависят от их геометрии, и могут быть легко изменены воздействием давления или напряжения, что может быть использовано при создании наноразмерных электромеханических связывающих устройств и преобразователей [12, 14].

### **1.4.1 Теоретические исследования**

Общий подход к моделированию механического поведения углеродных нанотрубок заключается в использовании неэмпирических квантовых методов (вычисления из первых принципов). Однако, такие методы вычислений затратны для больших молекулярных систем. Как правило в таких исследованиях используют модифицированные потенциалы, учитывающие кратность связи (REBO - reactive empirical bond order).

#### **1.4.1.1 Изолированные одностенные нанотрубки**

Расчеты из первых принципов показали, что под давлением изолированные нанотрубки проходят через ряд преобразований, связанных с изменением поперечного сечения. Например, в случае нанотрубки с хиральностью (10, 10) и диаметром 1,39 нм, при увеличении давления сечение нанотрубки переходит от круглой формы к эллиптической (рисунок 1.19а и б, соответственно). Дальнейшее увеличение давления приводит к сплюснутой форме, или овальной, или форме “трека” (по аналогии с четырехсотметровыми гоночными овалами [100]) (рисунок

1.19с). Затем, нанотрубка может перейти к форме “гантели”, или “арахисоподобной” форме [101-102], как показано на рисунке 1.19d.

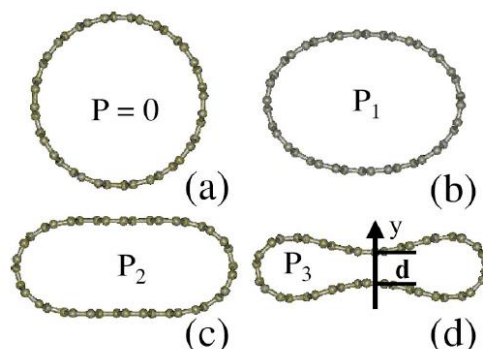


Рисунок 1.19 – Молекулярно-динамическое моделирование форм поперечного сечения одностенной нанотрубки с хиральностью (10, 10) при давлениях (a) 0, (b) 1,55, (c) 1,75, и (d) 2,2 ГПа [102]

Переход формы поперечного сечения от круга к эллипсу обусловлен конкуренцией между сжатием и изгибом трубки под давлением. Выше критического давления ( $P_1$ ), трубке становится проще сгибаться, увеличивая кривизну, чем сжиматься, уменьшая периметр трубки. Это приводит к спонтанной нестабильности формы, поэтому трубка из изотропной круглой формы переходит в анизотропную эллиптическую [102]. Микроскопически это отражает тот факт, что для изменения угла связи требуется меньше энергии, чем для изменения длины связи, что подтверждается результатами молекулярно-динамического моделирования [103]. По этой причине, радиальный модуль упругости (твердость) нанотрубки уменьшается на два порядка при первом переходе.

Давление перехода  $P_1$ , также может обозначаться как критическое давление  $P_c$ , соответствует началу непрерывной деформации круглой формы в эллиптическую и далее, пока расстояние между противоположными уплощенными стенками нанотрубки не достигнет определенного значения [33, 102, 104]. Вычисления показали, что давление перехода  $P_1$  (или  $P_c$ ), обратно пропорционально радиусу трубки в третьей степени:  $P_1 \approx \frac{3D}{R_0^3}$ , где  $R_0$  - исходный

радиус нанотрубки при давлении равно нулю, а  $D$  - жесткость при изгибе, постоянная, связанная с модулем и коэффициентом Пуассона трубки [102, 104]. Таким образом, чем больше нанотрубка, тем раньше происходит переход. Зависимость  $P_1$  от  $R_0$  показана на рисунке 1.20 [102].

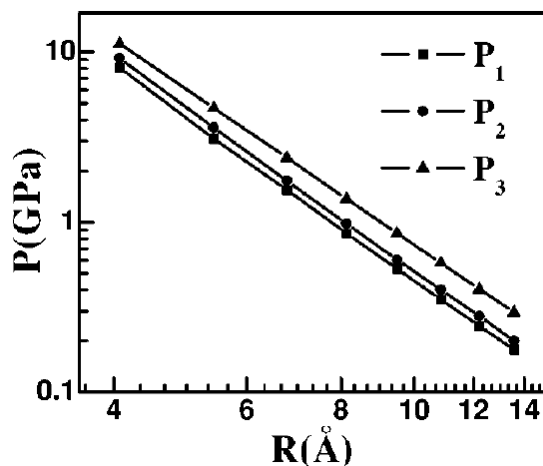


Рисунок 1.20 – Зависимость давлений перехода от радиуса нанотрубки. Точки отмеченные маркерами (квадраты, круги, треугольники) являются результатами молекулярно-динамического моделирования, а линии результатами расчетов механики сплошных сред и анализа вариационной геометрии.  $P_1$  (квадраты) – переход от формы круга к эллипсу;  $P_2$  (круги) – изменение формы от эллипса к гантели;  $P_3$  (треугольники) – переход от металлического типа проводимости к полупроводнику [102]

Второй переход, от формы эллипса к гантели, вызван геометрическими ограничениями, в то время как физические свойства нанотрубки (такие как твердость) одинаковы для обеих форм поперечного сечения. После первого перехода, по мере увеличения давления, трубка продолжает сокращаться, уменьшая площадь поперечного сечения. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что после первого перехода длина связи остается постоянной, в то время как угол связи уменьшается с увеличением давления как для формы эллипса, так и для гантели [103]. Отсюда возникает тенденция уменьшения общей кривизны трубки, что максимизирует ее изгиб, но, при этом,

сохраняется длина периметра, что сводит сжатие к минимуму. В конечном итоге, поперечное сечение должно принять форму гантели, что соответствует второму переходу (рисунок 1.19с и d). Подобный переход согласуется с математическими расчетами, согласно которым замкнутая граница с фиксированным периметром и ограниченной кривизной примет форму гантели (или “арахисоподобную” форму), чтобы иметь минимальную площадь [105]. Давление второго перехода ( $P_2$ ) можно рассчитать, как:  $P_2 = P_1 - B_s \ln\left(\frac{A_2}{A_1}\right)$ , где  $A_2$  и  $A_1$  - площади поперечного сечения нанотрубки при давлениях переходов  $P_2$  и  $P_1$ , соответственно.  $B_s$  – это радиальный модуль трубки после первого перехода, который приблизительно равен  $\frac{3D}{R_0^3}$ . Геометрически  $A_2$  соответствует точке, в которой кривизна становится равной нулю в середине сглаженной области (по нормали от направления  $y$ , как показано на рисунке 1.19d) [102]. Отношение  $A_2$  к  $A_1$  является универсальной постоянной, не зависящей от радиуса трубки, и приблизительно равной 0,819 [105]. Таким образом,  $P_2$  пропорционально  $1,2P_1$ . Это универсальное соотношение дополнительно подтверждается молекулярно-динамическим моделированием, как показано на рисунке 1.20 [102].

Индукцированное давлением изменение формы поперечного сечения одностенной нанотрубки, в свою очередь, вызывает электрический переход [101]. При увеличении давления, сечение нанотрубки сначала преобразуется в эллиптическую форму, нарушая первоначальную круговую симметрию. Нарушение симметрии повышает вырождение электронных энергетических зон. Следовательно, кривая проводимости демонстрирует дополнительные ступени при  $4G_0$ , как показано на рисунке 1.21b – 1.21d [102]. Ширина дополнительных ступеней по оси энергии увеличивается с ростом давления, так как расщепление вырожденных энергетических зон увеличивается из-за большей структурной деформации. При дальнейшем увеличении давления до 2,2 ГПа происходит заметное изменение кривой проводимости: проводимость вблизи энергии Ферми падает на два порядка до нуля (рисунок 1.21d). Это указывает на то, что трубка претерпевает переход металл-полупроводник, который открывает запрещенную

зону порядка 0,12 эВ. Рассчитанная вольт-амперная характеристика для данной нанотрубки при давлении 2,2 ГПа, является типичной для полупроводников [102].

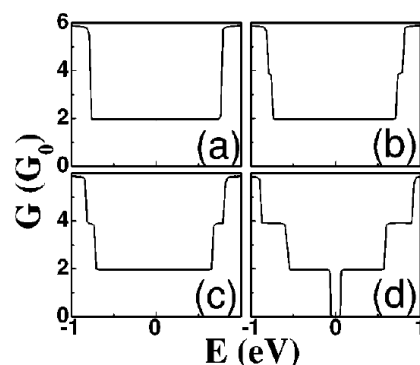


Рисунок 1.21 – Зависимость проводимости (в единицах  $G_0 = 2e^2/h$ ) от энергии одностенной нанотрубки с хиральностью (10, 10) при давлениях (a) 0, (b) 1,55, (c) 1,75, и (d) 2,2 ГПа [102]

Данный переход вызван комбинированным эффектом взаимодействия между двумя уплощенными областями (по нормали к направлению  $y$ , как показано на рисунке 1.19d), и самопроизвольным нарушением зеркальной симметрии вокруг оси  $y$ , что делает две эквивалентные подрешетки в одностенной УНТ физически различимыми [101]. Таким образом, переход происходит, когда минимальное расстояние между двумя уплощенными областями ( $d$ ), становится достаточно малым, чтобы атомы из противоположных областей начали взаимодействовать друг с другом, образуя новые связи (рисунок 1.19d). Соответствующее давление перехода ( $P_3$ ) можно рассчитать, аналогично  $P_2$ , как  $P_3 = P_1 - B_s \ln \left( \frac{A_3}{A_1} \right)$ , где  $A_3$  - площадь поперечного сечения нанотрубки при давлении  $P_3$  [102]. Используя, в качестве минимального расстояния  $d$  предельную длину взаимодействия С-С связей, равную 2,6 Å, можно численно оценить отношение  $A_3$  к  $A_1$  для различных размеров нанотрубок [105].

Также, согласно вычислениям радиальная деформация до состояния коллапса обратима, в случае одностенных нанотрубок с диаметрами менее 2,5 нм. Однако, деформация трубок большего диаметра может быть необратима, а

состояние коллапса нанотрубки является метастабильным или даже стабильным при атмосферном давлении [104].

#### 1.4.1.2 Жгуты одностенных нанотрубок

Теоретические исследования структурных свойств связок углеродных нанотрубок при гидростатическом давлении, также предполагают появление нарушающих симметрию структурных переходов [12, 100, 106]. В данном случае, обычно, рассматривают пять форм поперечного сечения: круглая, многоугольная (гексагональная), эллипс, овальная, и “арахисоподобная”. На рисунке 1.22 представлены различные формы поперечного сечения для связки одностенных нанотрубок с хиральностью (10, 10). При увеличении давления форма сечения УНТ переходит от круглой (А) к гексагональной (В), далее к форме “трека” (С), а затем к “арахисоподобной” (D). При снятии нагрузки сечение трубок принимает форму эллипса (Е), и далее релаксирует к круглой форме (А) [100].

Трубки разного диаметра проявляют различную последовательность форм поперечного сечения в зависимости от давления [104]. Многоугольная или гексагональная форма типична для нанотрубок в связке, а также для нанотрубок большого диаметра, так как плоскопараллельные поверхности между соседними нанотрубками позволяют уменьшить энергию взаимодействия Ван-дер-Ваальса [33]. Для связок одностенных УНТ малого диаметра (например, 1 нм, при хиральности (8, 8)) при увеличении давления, характерна последовательность переходов: от круглого сечения к овальному, и далее к “арахисоподобной форме”. В случае ОУНТ промежуточного диаметра (1,4 нм, при индексах (18, 0)), за круглой формой последует многоугольная, и далее к “арахисоподобная”. Для большого диаметра (1,9 нм, с хиральностью (24, 0)) при вычислениях получили только один переход от многоугольной формы к “арахисоподобной”, так как сечение нанотрубок уже имело гексагональную форму при нулевом давлении [33].

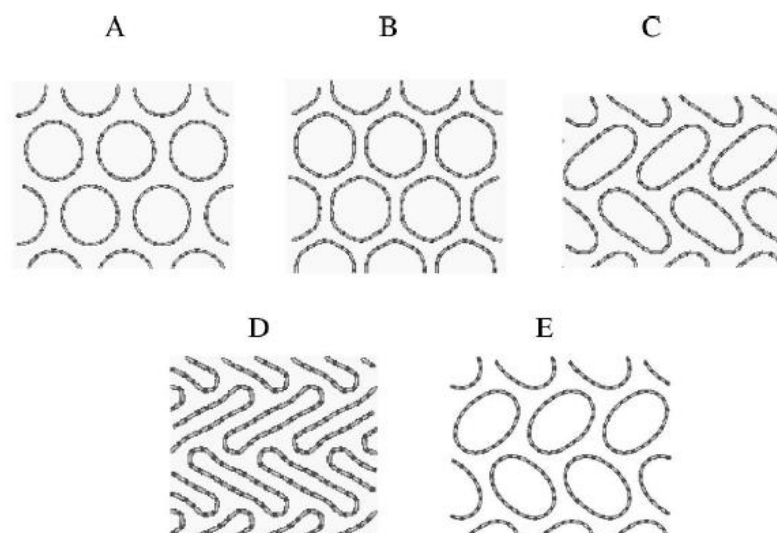


Рисунок 1.22 – Формы поперечного сечения связки одностенных нанотрубок с хиральностью (10, 10), образующиеся под действием гидростатического давления: (А) – круглая, (В) – гексагональная (многоугольная), (С) – овал (“трек”), (D) “арахисоподобная”, (Е) – эллипс [100]

Многие авторы отмечают, что критическое давление ( $P_1$ ), соответствующее переходу от круглого сечения к овальному обратно пропорционально диаметру трубки в третьей степени [104, 106]. На рисунке 1.23 представлена зависимость давления перехода от диаметра одностенных нанотрубок в связке [106]. Для некоторых нанотрубок давление перехода от овального сечения к “арахисоподобному” ( $P_2$ , или давление коллапса  $P_c$ ), также пропорционально  $d_t^{-3}$ , где  $d_t$  – это диаметр нанотрубки [33, 106].

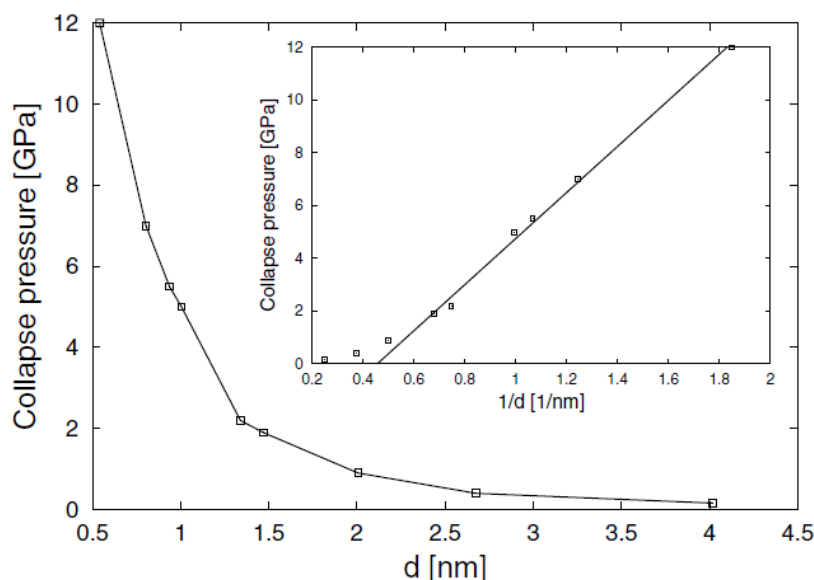


Рисунок 1.23 – Давление перехода  $P_2$  для связок одностенных УНТ как функция диаметра нанотрубки. На вставке показана зависимость от обратного диаметра с шестью самыми низкими диаметрами, установленными линейной зависимостью [106]

### 1.4.1.3 Изолированные двустенные нанотрубки

Чтобы проанализировать поведение двустенной нанотрубки под давлением, сначала исследуют ее отдельные составляющие, то есть рассматривают две одностенные нанотрубки. Это также позволяет сравнить характеристики одностенной и, сопоставимой по диаметру, двустенной структуры.

Результаты моделирования изолированных двустенных углеродных нанотрубок под действием гидростатического давления, с внешними диаметрами от 1,5 до 2 нм, свидетельствуют о том, что во всех случаях происходит структурный переход, при котором поперечные сечения внутренней и внешней трубок изменяются с круглых на эллиптические. На рисунке 1.24 показана эволюция поперечного сечения при увеличении внешнего давления для трубки с хиральностью (9, 9) @ (14, 14) [107]. При давлении 1,8 ГПа четко прослеживается структурный переход, соответствующий изменению поперечного сечения внутренней и внешней нанотрубок. Этот переход аналогичен тому, который наблюдался для одностенных УНТ [103]. При небольшом давлении длинные и

короткие оси поперечного сечения нанотрубок имеют практически одинаковую длину, в то время как после перехода длинная ось увеличивается, а короткая ось уменьшается. При дальнейшем увеличении давления эллиптическая форма сечения преобразуется в форму “гантели” (рисунок 1.24) [107].

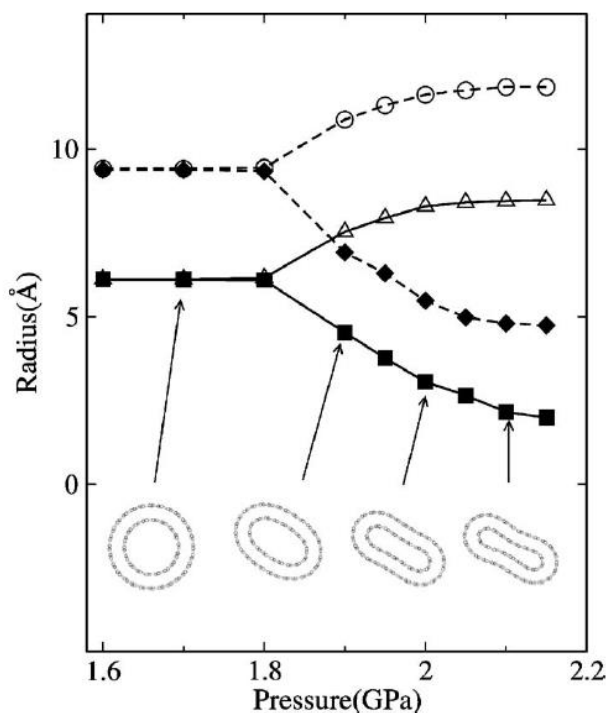


Рисунок 1.24 – Барическая зависимость радиуса двустенной углеродной нанотрубки (9, 9) @ (14, 14). Пунктирная линия для внешней трубки, сплошная линия для внутренней. Пустыми фигурами (треугольники, круги) обозначена длинная ось поперечного сечения, а закрашенными (квадраты, ромбы) короткая. Формы поперечного сечения показаны при давлениях 1,7, 1,9, 2,0, и 2,1 ГПа [107]

На рисунке 1.25 показаны зависимости давления перехода от радиуса для одностенных и двустенных нанотрубок. Давление перехода для изолированных двустенных УНТ немного выше, чем давление для изолированных одностенных нанотрубок. Отсюда можно предположить, что давление перехода в изолированной ДУНТ определяется внутренней нанотрубкой [107]. В случае двустенных УНТ, наблюдается та же обратно пропорциональная зависимость давления перехода от диаметра, что и в случае одностенных наотрубок ( $P_c \sim d^{-3}$ ).

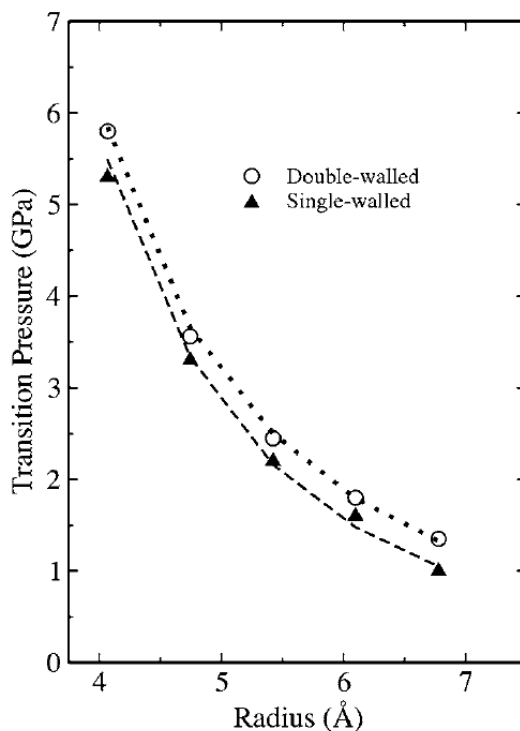


Рисунок 1.25 – Давление перехода как функция радиуса нанотрубок. Радиус внутренней нанотрубки использован как радиус ДУНТ. Давление перехода как одностенных УНТ, так двустенных пропорционально  $R^{-3}$  (показано пунктирной и точечной линиями) [107]

#### 1.4.1.4 Жгуты двустенных нанотрубок

Теоретические исследования показали, что для связок двустенных нанотрубок существует несколько вариантов последовательностей структурных переходов под действием гидростатического давления. Для дальнейшего рассмотрения двустенных нанотрубок, будет удобно ввести средний радиус ( $R_{cp}$ ) двустенной нанотрубки, который равен среднему значению от радиусов внешней и внутренней трубок, образующих двустенную УНТ [12].

Связка двустенных трубок малого диаметра претерпевает небольшое прерывистое изменение объема, и затем непрерывно деформируется. Например, для связки трубок с хиральностью (5, 5) @ (10, 10) (средний диаметр:  $d_{cp} = 1,02$  нм), небольшое прерывистое изменение объема появляется при  $P = 18,01$  ГПа. На рисунке 1.26 представлена барическая зависимость объема для данной связки

нанотрубок, а также аналогичные зависимости для связок одностенных нанотрубок с хиральностями (5, 5) и (10, 10) [12]. Как показывают расчеты, при давлении 18,01 ГПа, внешняя трубка в двустенной УНТ принимает форму многоугольника, а внутренняя форму эллипса. При дальнейшем увеличении давления, сечение внешней и внутренней трубок приобретает форму “трека”.

При максимальном давлении, используемом в эксперименте,  $\sim 23$  ГПа, внутренняя трубка (5, 5) не могла разрушиться, так как минимальное расстояние между двумя ее противоположными стенками составляет 4,35 Å. Это значительно больше, чем расстояние 3,4 Å между соседними слоями в графите. Если давление будет увеличиваться дальше, то это расстояние будет непрерывно приближаться к 3,4 Å. С другой стороны, авторы показали, что в случае связки одностенных нанотрубок (5,5), никакого резкого перехода не наблюдается. Однако, для связки одностенных УНТ (10, 10) коллапс наступает при давлении 3 ГПа, с формированием поперечного сечения “арахисоподобной” формы с приблизительным расстоянием между его двумя противоположными параллельными стенками равным 3,4 Å. Отсюда следует, что существование внутренней (5, 5) трубки увеличивает способность внешней (10, 10) трубки, сопротивляться оказанному давлению, поэтому связка двустенных УНТ с хиральностью (5, 5) @ (10, 10) не разрушается при 18,01 ГПа [12].

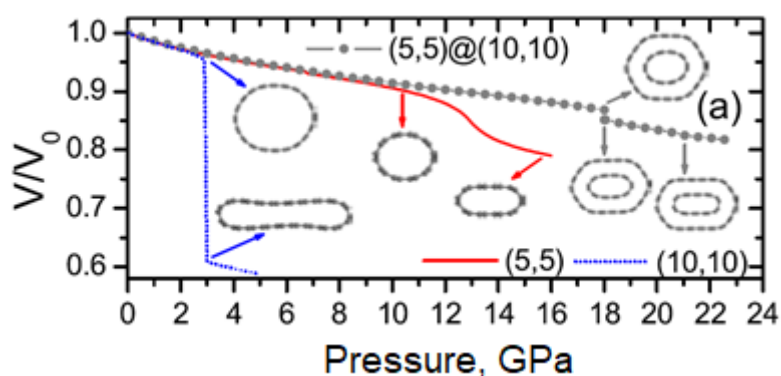


Рисунок 1.26 – Барическая зависимость объема связки двустенных УНТ (5, 5) @ (10, 10). Красной и синей линиями показаны аналогичные зависимости для одностенных нанотрубок (5, 5) и (10, 10), соответственно [12]

В случае некоторого промежуточного значения среднего диаметра нанотрубок: от 1,2 до 2,1 нм был обнаружен один структурный переход, при этом все трубки подверглись полному коллапсу (рисунок 1.27 [12]). Все нанотрубки, при некотором давлении, от многоугольной геометрии поперечного сечения переходят к “арахисоподобной”. Моделирования показали, что связки одностенных нанотрубок с той же структурой, что и внутренние нанотрубки в анализируемых двустенных УНТ, проходят через те же преобразования. При этом, давление коллапса у двустенных систем значительно выше, чем у одностенных. Например, давление перехода для связки ДУНТ (10, 10) @ (15, 15) составляет 4,68 ГПа [12] (4,1 ГПа [108]), что выше, чем у связок одностенных нанотрубок (10, 10) ~ 3 ГПа, или (15, 15) ~ 1,3 ГПа. Таким образом, связки двустенных нанотрубок с диаметрами трубок от 1,2 до 2,1 нм проявляют большую структурную стабильность, по сравнению со связками одностенных нанотрубок сопоставимого диаметра [12, 108].

На рисунке 1.28 представлены барические зависимости объема связки двустенных углеродных нанотрубок с хиральностью (10, 0) @ (18, 0). Для связок ДУНТ с хиральностями (12, 0) @ (20, 0) и (11, 0) @ (19, 0), были получены аналогичные зависимости [33]. В отличии от предыдущих результатов [12, 108], в данной работе вместо непрерывной деформации был обнаружен резкий переход от круглого поперечного сечения к многоугольному. Конфигурация А представляет собой недеформированную структуру с круглой формой как для внутренней, так и для внешней трубки. Для структуры В характерна многоугольная форма внешней нанотрубки, в то время как внутренняя сохраняет свое круглое поперечное сечение. Структура С характеризует случай с многоугольной внешней трубкой и овальной внутренней. Конфигурации D соответствует ситуация, когда внешняя и внутренняя трубки имеют овальную или “арахисоподобную” форму поперечного сечения [33].

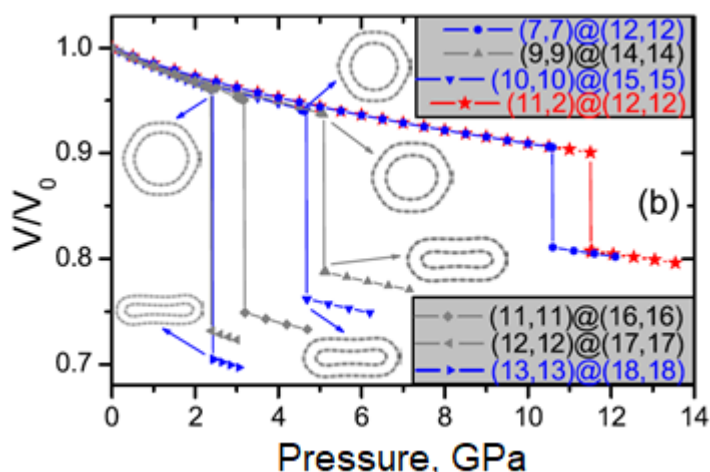


Рисунок 1.27 – Барическая зависимость объема связок двустенных УНТ со средними диаметрами от 1,2 до 2,1 нм [12]

Полигонизация, переход к многоугольной форме, поперечного сечения внешней трубки (фазовый переход А-В) в связке ДУНТ (10, 0) @ (18, 0) наблюдается при 0,8 ГПа, что ниже значения (1,2 ГПа), рассчитанного для того же перехода в одностенной УНТ с хиральностью (18, 0) [48]. Этот результат свидетельствует о том, что наличие внутренней трубки усиливает взаимодействие между внешними нанотрубками внутри связки, тем самым снижая значение критического давления для полигонизации. При увеличении давления происходит преобразование В-С (при  $6,2 \pm 0,2$  ГПа): сечение внутренней трубки становится овальным, а внешняя трубка достигает более высокой степени полигонизации. Вычисления показали, что можно увеличить давление в фазе С до 13 ГПа, не вызывая сильной деформации. Однако, фаза D более стабильна, чем фаза С, во всем диапазоне исследованных давлений. Таким образом, конфигурация С является метастабильной. D-фаза также является метастабильной даже при более низких давлениях, до 5,5 ГПа. Таким образом, авторы пришли к выводу, что последовательность фазовых переходов для связки ДУНТ (10, 0) @ (18, 0) будет следующей: А  $\rightarrow$  В при 0,8 ГПа и В  $\rightarrow$  D при  $5,7 \pm 0,2$  ГПа. Второе значение сильно отличается от вычисленного для одностенной трубки (18, 0) и составляющего 1,5 ГПа. Такая разница в значениях давления перехода объясняется тем, что внутренняя трубка создает механическую опору для всей системы [12, 108-109].

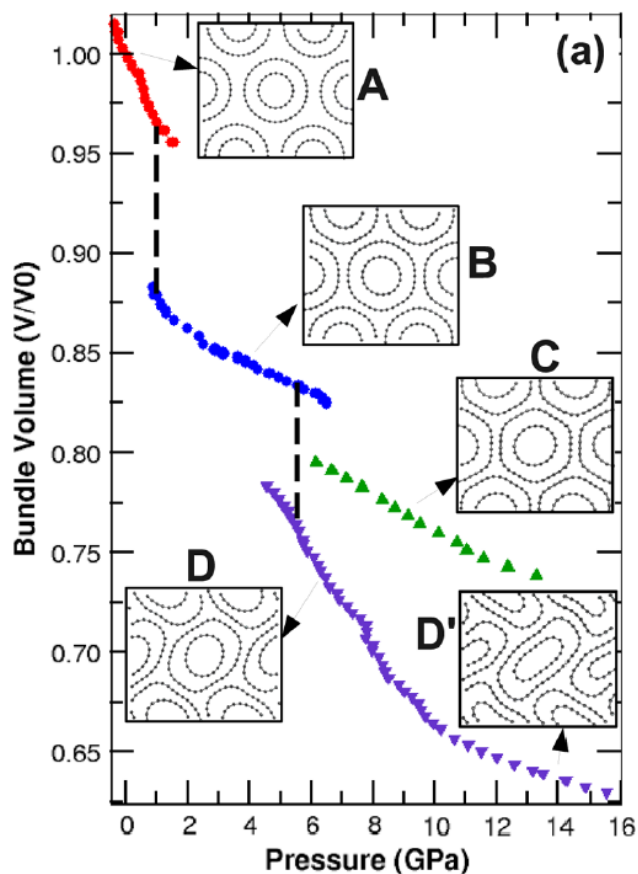


Рисунок 1.28 – Барические зависимости объема связки двустенных УНТ с хиральностью  $(10, 0) @ (18, 0)$ . Различные формы поперечного сечения соответствуют разным цветам на графике и показаны на вставках. Переходы между фазами А-В и В-Д, отмечены горизонтальными пунктирными линиями [33]

Для двустенных нанотрубок со средними диаметрами более 2,4 нм наблюдается более сложная последовательность преобразований (рисунок 1.29 [12]). В случае связок нанотрубок с хиральностями  $(16, 16) @ (21, 21)$  и  $(19, 19) @ (24, 24)$  наблюдается один переход от многоугольного сечения к “арахисоподобному”, аналогично тому, что авторы наблюдали для нанотрубок промежуточного диаметра. Остальные рассматриваемые в исследовании нанотрубки демонстрируют два перехода: первый от многоугольника к форме “трека”, второй от “трека” к “арахисоподобной” форме. Отличие в результатах для связок нанотрубок  $(16, 16) @ (21, 21)$  и  $(19, 19) @ (24, 24)$  авторы связывают с тем, что в случае остальных рассмотренных ДУНТ большого диаметра, внешняя

нанотрубка обладает  $C_6$  или  $C_3$  симметрией [12].

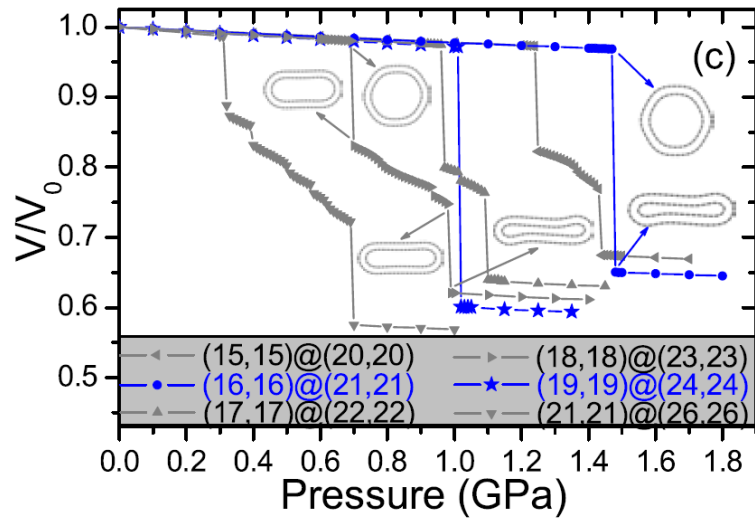


Рисунок 1.29 – Барическая зависимость объема связок двустенных УНТ со средними диаметрами более 2,4 нм [12]

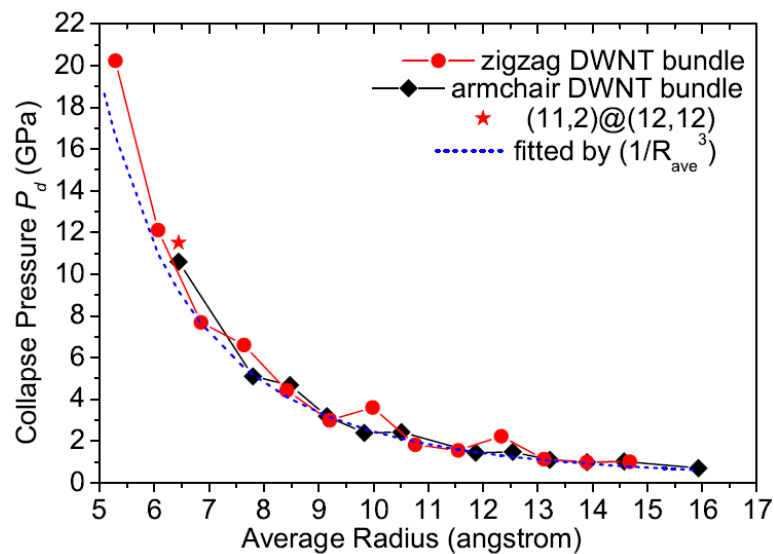


Рисунок 1.30 – Давление коллапса  $P_d$  как функция среднего радиуса двустенных нанотрубок в связке. Различными фигурами показаны разные типы нанотрубок.

Синей пунктирной линией показана зависимость  $1/R_{ave}^3$  [12]

Давление коллапса двустенных нанотрубок в связках, как и в случае одностенных нанотрубок, обратно пропорционально среднему радиусу, возведенному в третью степень ( $P \sim 1/R_{cp}^3$ ) (рисунок 1.30 [12]). На рисунке 1.30

также представлены рассчитанные значения давления коллапса для нанотрубок типа “зигзаг” и спиральных нанотрубок. Таким образом, давление коллапса двустенных УНТ определяется диаметром, и нет выраженной зависимости от структуры нанотрубок [12, 33, 99, 108-109].

#### 1.4.1.5 Полимеризация углеродных нанотрубок под давлением

Согласно результатам математического моделирования, под действием высокого давления, в жгутах углеродных нанотрубок могут возникать связи между соседними нанотрубками (рисунки 1.31-1.32). Таким образом, в результате индуцированной давлением полимеризации углеродных нанотрубок может происходить образование различных метастабильных фаз углерода. Конфигурация, электронные и механические характеристики подобных углеродных полимеров сильно зависят от геометрии углеродных нанотрубок, то есть от диаметра, хиральности, упорядоченности нанотрубок в связке и числа стенок [110]. Такие полимеризованные фазы принято обозначать как 3D-(n, m), где n и m – индексы хиральности. Многие 3D структуры, образованные углеродными нанотрубками под действием высокого давления, остаются стабильными после снятия нагрузки [99].

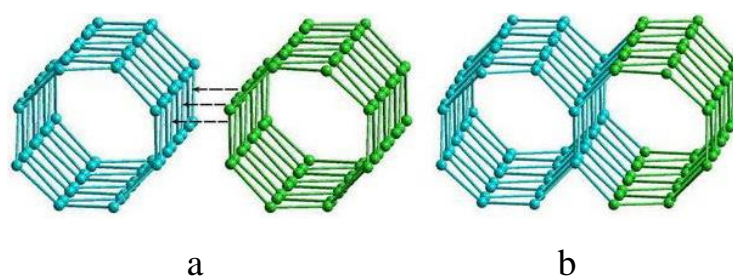


Рисунок 1.31 – Механизм получения структуры гибридных  $sp^2+sp^3$  соединений при совмещении углеродных нанотрубок: совмещение нанотрубок (a); результирующая структура после замещения части атомов совмещенных УНТ (b)

Известен ряд работ, в которых путём расчетов были установлены алмазоподобные фазы, которые могут образовываться в результате частичной сшивки, или совмещения нанотрубок в жгуте [34, 111-113]. Необходимым условием образования таких  $sp^2+sp^3$  гибридных углеродных фаз является то, что  $sp^2$  и  $sp^3$  атомы должны находиться в кристаллографически эквивалентных позициях (рисунок 1.31).

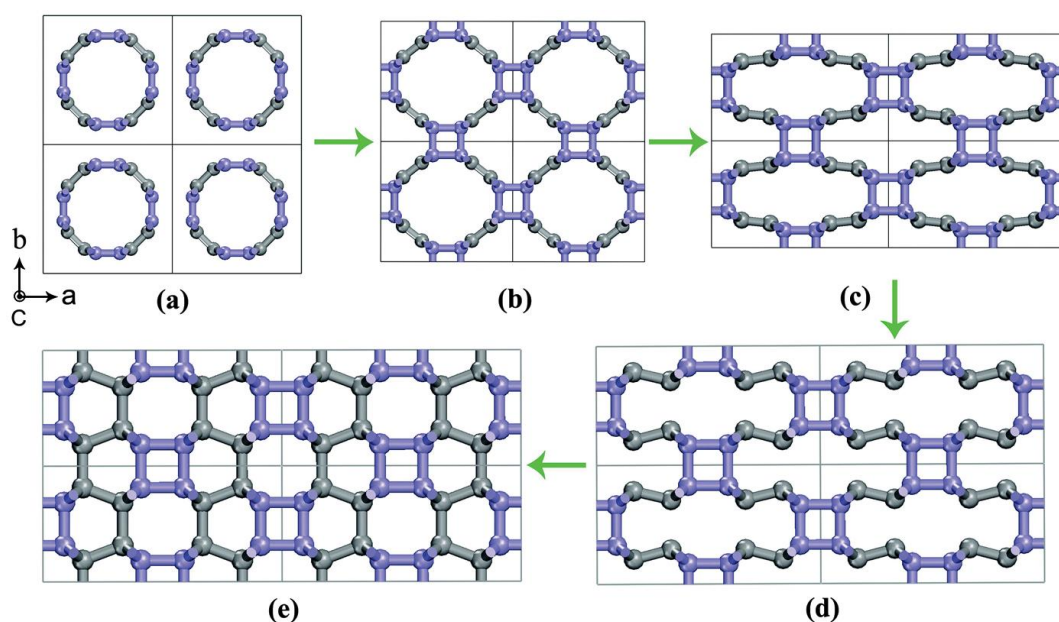


Рисунок 1.32 – Механизм преобразования связок одностенных нанотрубок с хиральностью (4, 4) в Cso-C<sub>8</sub> структуру при негидростатическом давлении: а) связка (4, 4) углеродных нанотрубок; (б) 3D-(4, 4) полимеризованная фаза нанотрубок; (с), (d) искаженная фаза 3D-(4, 4); и (е) структура Cso-C<sub>8</sub>. Давление вдоль оси *a* составляет 69 ГПа, и 70 ГПа вдоль оси *b* и *c* [114]

Подобные сверхтвердые фазы должны образовываться при достаточно высоких давлениях  $\sim 60$  ГПа [32, 99, 110-111, 114-115]. В перспективе, эти структуры должны демонстрировать такие физические свойства, как твердость сопоставимая с алмазом, высокая прочность на разрыв и пластичность, а также давать возможность получать полимерные композиты с определенными электрическими характеристиками [32, 99, 110]. Например, согласно расчетам, связки углеродных нанотрубок с хиральностями (4, 4) или (8, 8) при

негидростатическом сжатии ( $\sim 70$  ГПа) могут быть преобразованы в новую фазу углерода  $C_{so}-C_8$  (рисунок 1.32). Моделируемая твердость такой фазы может достигать 95,1 ГПа [99, 114]. Также, было показано, что электронный спектр кристалла, образованного углеродными нанотрубками, претерпевает существенные изменения при переходе от молекулярной фазы к полимеризованной, а именно, металлическое состояние должно переходить в полупроводниковое [32, 111].

#### 1.4.2 Экспериментальные исследования

Для идентификации структурных изменений в связках углеродных нанотрубок, происходящих под действием высокого давления, наиболее часто применяется спектроскопия комбинационного рассеяния. Также известен ряд экспериментов, в которых использовалась спектроскопия оптического поглощения и рентгеновская дифракция. Для создания высокого давления в таких экспериментах используют ячейки с алмазными наковальнями типа Меррилла-Бассета или Мао-Белла.

Исследования связок одностенных нанотрубок с помощью КР спектроскопии показало, что, при повышении давления, интенсивность низкочастотных мод (около  $180\text{ см}^{-1}$ ) значительно снижается по сравнению с интенсивностью мод, соответствующих тангенциальным колебаниям атомов углерода в плоскости графенового слоя (около  $1590\text{ см}^{-1}$ ) [116-118]. Исчезновение комбинационных мод с частотой около  $180\text{ см}^{-1}$ , соответствующих радиальным колебаниям атомов углерода в стенке нанотрубки, можно объяснить деформацией круглого поперечного сечения нанотрубок в гексагональную или овальную конфигурацию при сжатии. Этот эффект наблюдался различными исследовательскими группами для нанотрубок с диаметрами 1,3 - 1,5 нм при давлениях более 1,5 ГПа ( $\sim 1,3$  нм) [116], 1,7 ГПа (1,3 нм) [118], или 3 ГПа ( $\sim 1,4$  нм) [117].

На рисунке 1.33 представлены спектры связок одностенных нанотрубок в алмазной ячейке, полученные при различных давлениях [116]. Спектр при

давлении 1 бар был снят с образца вне алмазной ячейки. При давлениях более 1,5 ГПа, низкочастотная полоса в спектрах не прослеживается. Однако, при снятии нагрузки данную особенность снова можно наблюдать. Максимальное давление, использованное в эксперименте, составляло 5,2 ГПа, что недостаточно для разрушения структуры нанотрубок данного диаметра [116]. В аналогичном эксперименте максимальное давление составляло 25,9 ГПа при диаметре нанотрубок  $\sim 1,4$  нм, и также, при снятии нагрузки, наблюдалась та же низкочастотная полоса, что и до сжатия [117]. В целом, интенсивность и частота всех комбинационных мод, в данных исследованиях, обратимы при декомпрессии.

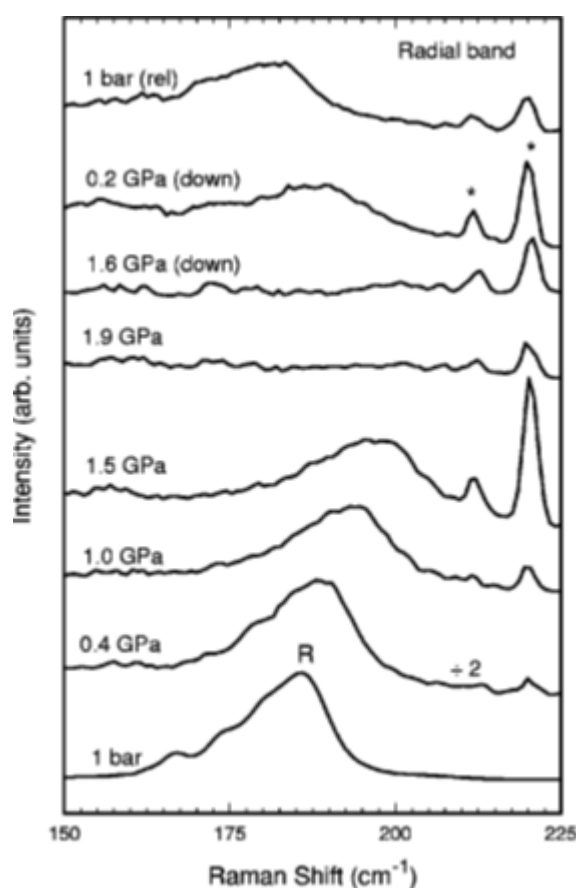


Рисунок 1.33 – Барическая зависимость КР спектров связок одностенных УНТ, полученных при комнатной температуре для низкочастотной полосы.

Звездочками отмечены спектральные артефакты, обусловленные плазменными линиями аргонового лазера [116]

Впоследствии было показано, что давление, при котором происходит

исчезновение резонансных колебаний в низкочастотной области, зависит от длины волны лазера, используемого для получения спектров [119]. Поэтому, постепенное исчезновение низкочастотной полосы при увеличении давления в *in situ* КР спектроскопии, следует понимать, как непрерывную деформацию поперечного сечения нанотрубок, а не как признак структурного фазового перехода [119]. Таким образом, *in situ* измерения спектров комбинационного рассеяния углеродных нанотрубок не дают достаточно полной информации о фазовых превращениях, происходящих под действием высокого давления.

Аналогичные результаты, свидетельствующие об обратимости преобразований, происходящих под давлением, также были получены с помощью *in situ* измерений картин рентгеновской дифракции при давлениях до 13 ГПа [120]. Авторы также отметили, что потеря трансляционного порядка в одностенных УНТ аналогична фуллеренам  $C_{70}$ , которые демонстрируют обратимую аморфизацию, в отличие от  $C_{60}$ , аморфизация в которых необратима.

В случае двустенных нанотрубок с внешним диаметром порядка 2 нм, в экспериментах с использованием *in situ* КР спектроскопии при одноосном сжатии до 10 ГПа [121] и гидростатическом давлении 13 ГПа [109], необратимых структурных изменений также, как и в исследованиях одностенных нанотрубок, не наблюдалось.

Экспериментальные исследования двустенных нанотрубок в условиях гидростатического сжатия показали, что внутренняя нанотрубка создает механическую поддержку для внешней. Это приводит к значительно более высоким давлениям коллапса, по сравнению с одностенными нанотрубками или заполненными фуллеренами одностенными УНТ аналогичного диаметра [48, 109, 122]. Давление коллапса двустенных нанотрубок в связках, как и в случае одностенных нанотрубок, обратно пропорционально среднему радиусу, возведенному в третью степень ( $P \sim 1/R_{cp}^3$ ), как и предполагалось ранее [12].

Связки двустенных углеродных нанотрубок также были исследованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния при высоких

негидростатических давлениях до 35 ГПа [122]. Диаметры исследованных нанотрубок составляли 1,48-2,87 и 0,78-0,96 нм для внешней и внутренней трубок соответственно. Комбинационные моды, соответствующие радиальным колебаниям углеродных нанотрубок наиболее чувствительны к искажению поперечного сечения УНТ. Поэтому, в исследованиях структурной стабильности нанотрубок барические зависимости низкочастотных мод служат индикатором структурного состояния нанотрубок. На рисунке 1.34 показаны спектры комбинационного рассеяния, полученные для образца двустенных УНТ, полученные в циклах повышения и снятия нагрузки [122]. Частоты, соответствующие внутренней и внешней нанотрубкам, смещаются к более высоким частотам при увеличении давления и расширяются при негидростатическом давлении (выше 1 ГПа). При использовании лазера с длиной волны 532 нм, комбинационные моды внешней нанотрубки не прослеживаются при давлении 14 ГПа, в то время как пик, соответствующий внутренней трубке, исчезает при 19 ГПа (рисунок 1.34 а). В случае лазера с длиной волны 633 нм, пики от наружных трубок исчезают между 9 и 12 ГПа, в то время как пики от внутренних нанотрубок сохраняются даже при 23 ГПа (рисунок 1.34 б).

Преобразования, происходящие в связках двустенных нанотрубок при давлениях порядка 23 ГПа, были полностью обратимы. Увеличение давления до 35 ГПа привело к значительному повышению концентрации дефектов структуры УНТ, при этом, в КР спектрах, полученных после снятия нагрузки, комбинационные моды, соответствующие радиальным колебаниям нанотрубок, также хорошо прослеживались [122].

Также на примере связок двустенных УНТ с внешним диаметром 1,56 нм, с помощью *in situ* КР спектроскопии, было показано, что коллапс данных структур, происходит в два этапа: сначала, при давлении  $\sim 21$  ГПа происходит коллапс внешней нанотрубки диаметром 1,56 нм, затем при давлении 25 ГПа следует коллапс внутренней трубки диаметром 0,86 нм [48]. Этот результат также был подтвержден расчетами [33].

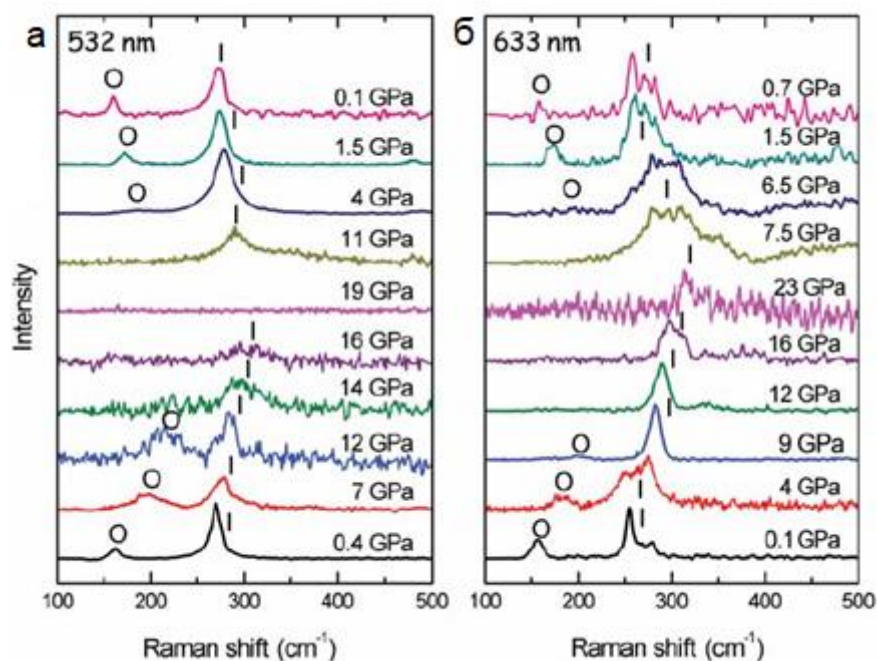


Рисунок 1.34 – Спектры комбинационного рассеяния двустенных углеродных нанотрубок. Спектры были получены в циклах повышения и снятия нагрузки (снизу вверх) с использованием лазеров с длиной волны (а) 532 нм и (б) 633 нм.

Символы O и I указывают комбинационные моды внешней и внутренней нанотрубок соответственно [122]

При более высоких давлениях наблюдается формирование новых углеродных фаз, на основе деформированных нанотрубок. КР спектроскопия хорошо зарекомендовала себя в идентификации подобных преобразований [123-124].

В квазигидростатических условиях, связки одностенных углеродных нанотрубок проявляют высокую структурную стабильность при давлениях до 35 - 40 ГПа [119, 125-126]. Изменения, происходящие в связках ОУНТ с диаметрами 1 – 2 нм, при давлениях ниже 16 ГПа, полностью обратимы, и частично обратимы между 16 и 35 ГПа. При давлениях более 35 - 40 ГПа, можно наблюдать значительный рост доли  $sp^3$ -гибридизованных атомов, что может свидетельствовать о полимеризации нанотрубок [125-126]. В то же время, в случае нанотрубок с диаметрами  $1,3 \pm 0,2$  нм при 40 ГПа необратимых изменений в

структуре нанотрубок не наблюдалось [119]. Таким образом, давление, при котором происходит полимеризация нанотрубок, должно сильно зависеть как от их диаметра, так и от их однородности в связке.

Негидростатическое сжатие при давлении порядка 45 – 65 ГПа в сочетании с деформацией сдвига, при комнатной температуре, приводит к возникновению связей между нанотрубками в жгуте и образованию некоторого количества графитовых фрагментов с  $sp^3$ -связями. Таким образом, при негидростатическом давлении 24 ГПа может быть получена сверхтвердая фаза углерода на основе одностенных нанотрубок различных типов с диаметром порядка 1,2 нм [127-129]. Обработка давлением более 24 ГПа приводит к значительному уширению спектральных линий при *in situ* КР спектроскопии [127]. На рисунке 1.35 представлены спектры, соответствующие исходным одностенным нанотрубкам и сверхтвердой фазе, полученной после обработки давлением [128].

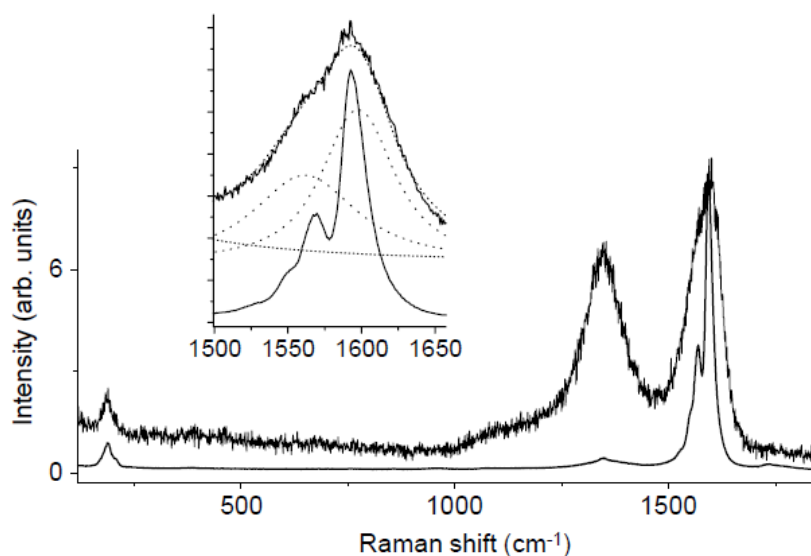


Рисунок 1.35 – КР спектры сверхтвердой фазы одностенных УНТ (верхний) и исходных одностенных нанотрубок (нижний спектр). На вставке дополнительно представлена область от 1500 до 1650  $\text{cm}^{-1}$  [128]

При давлениях более 2 ГПа, комбинационная мода в области низких частот пропадает из спектров, также как это ранее наблюдалось в работах других авторов

[116, 118]. После извлечения из алмазной камеры высокого давления, данная мода отчетливо прослеживается, что свидетельствует о сохранении радиальных колебаний нанотрубок в сверхтвердой фазе. Математическое моделирование предполагает возможность образования различных сложных 3D-фаз углерода, поэтому присутствие низкочастотной моды с КР спектрах таких структур вполне объяснимо [99, 110].

Частоты комбинационных мод новой углеродной фазы согласуются с частотами исходных одностенных УНТ с уширением всех спектральных линий, и значительным повышением интенсивности моды с частотой  $1344 \text{ см}^{-1}$ . Вывод о полимеризации был сделан на основе сохранения спектральных особенностей нанотрубок в КР спектрах после приложения высокого давления. Сверхтвердая фаза имела высокий объемный модуль упругости (от 462 до 546 ГПа) сопоставимый с алмазом [128]. Дальнейшие исследования показали, что твердость такой структуры составляет около 60 ГПа, что близко к твердости кубического нитрида бора [123].

Просвечивающая электронная микроскопия показала, что структура сверхтвердой фазы сильно разупорядочена, содержит кластеры (с размерами порядка 1 нм) параллельных графеновых листов с высоким искажением на границах, и отдельные участки, в которых образуются луковичные структуры, а разрушение нанотрубок является неполным. Это объясняет сохранение резонансных колебаний в области низких частот при КР спектроскопии сверхтвердых фаз. Луковичные структуры представляют из себя вложенные друг в друга углеродные сферы, или многослойные фуллерены [123-124]. Формирование луковичных структур наблюдалось также при аналогичном воздействии давлением порядка 65 ГПа на многослойные УНТ [124, 130-131].

## 1.5 Заключение к главе 1

1. Нанотрубки отличаются широким разнообразием форм и конфигураций. В зависимости от числа слоев, УНТ можно рассматривать как одностенные, двустенные и многослойные нанотрубки [44].
2. Проводимость однослойных трубок приближенно описывается в рамках баллистического механизма переноса заряда [1, 38]. Проводимость многослойных трубок носит более сложный характер: имеет место сочетание баллистического и диффузионного механизмов проводимости [1, 41].
3. Электрические свойства материалов образованных УНТ, в значительной степени зависят от их взаимного расположения, или от степени контакта между ними, а также от наличия и состава примесей [41].
4. Теоретические вычисления и экспериментальные исследования углеродных нанотрубок выявили ряд структурных преобразований, происходящих под действием высокого давления, которые можно объяснить [99, 111, 123].
5. Структурных преобразования, происходящих в углеродных нанотрубок под действием высокого давления ранее были изучены как методами математического моделирования [34, 106, 111], так и экспериментальным путем с помощью КР спектроскопии [122, 123]. Было показано, что данные преобразования связаны с изменением поперечного сечения нанотрубок, их полимеризацией, и формированием сверхтвердых фаз углерода на основе УНТ [33, 100, 111, 113, 123].
6. Также было показано, что барические зависимости частот комбинационных мод, или исчезновение резонансных колебаний RBM-мод из КР спектров, не дают точной информации о давлениях фазовых переходов [119, 122], поэтому *in situ* измерения спектров комбинационного рассеяния необходимо дополнять другими методами анализа.
7. Учитывая зависимость электрических характеристик углеродных нанотрубок от их структурного состояния, результаты *in situ* спектроскопии, необходимо дополнять исследованиями таких параметров как проводимость, теплопроводность, термоЭДС. Однако, влияние высокого давления на

электрические и термоэлектрические характеристики углеродных нанотрубок, и зависимость данных характеристик от структурного состояния нанотрубок исследованы недостаточно подробно, что связано с высокой сложностью организации подобных измерений [25, 27, 29], а также с определенными проблемами в исследованиях образцов после декомпрессии, связанными как с устройством самих камер высокого давления, так и с используемыми средами, передающими давление (при использовании ячеек с алмазными наковальнями типа Меррилла-Бассета или Мао-Белла) [132].

## **Глава 2. Исследуемые материалы, экспериментальные установки**

Во второй главе приводится устройство камеры высокого давления (КВД) с проводящими алмазными наковальнями, методика оценки давления, описываются экспериментальные установки для измерения термоэлектрических характеристик материалов при высоких давлениях.

Измерение таких параметров как проводимость, или термоЭДС может дать информацию о возникновении фазовых переходов различного типа, однако, для определения природы этих переходов необходимо проведение исследований структуры изучаемых фаз. В то же время, поведение проводимости в точке фазового перехода показывает, что переход происходит во всем объеме исследуемого вещества, тогда как структурные исследования указывают только на локальную трансформацию фаз [133-134]. Поэтому в данной работе, были использованы экспериментальные установки для электрических измерений при высоких давлениях, и спектроскопия комбинационного рассеяния света, которая позволила определить структурные особенности исследуемых образцов до и после воздействия высоким давлением. Таким образом, результаты электрических измерений и КР спектроскопии друг друга взаимодополняют.

### **2.1 Исследуемые материалы**

В работе исследованы образцы жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок различного диаметра, полученные методами химического парофазного осаждения [39]. Характеристики исследованных образцов приведены в таблице 2.1.

Первый образец жгутов одностенных нанотрубок (HiPco) синтезирован в университете города Нанси, Франция. Нанотрубки получены методом HiPco (The High pressure CO): диспропорционация оксида углерода при высоком давлении, одна из разновидностей метода парофазного осаждения. Процесс синтеза подробно описан в работах [135-136]. Содержание одностенных углеродных нанотрубок в образце составляло 99,4%, содержание частиц металлического катализатора менее

0,6%. Диаметр полученных УНТ оценен при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) и находится в диапазоне 0,7 – 1,3 нм (рисунок 2.1).

Таблица 2.1 – Характеристики исследованных в работе образцов жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок

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

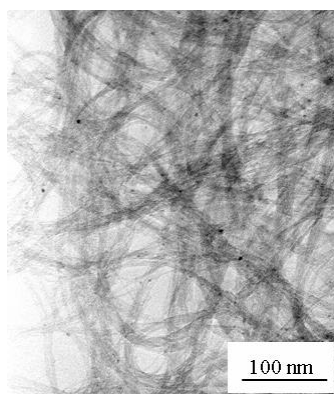


Рисунок 2.1 – ПЭМ-изображение жгутов одностенных углеродных нанотрубок.

Образец HiPco (Университет Нанси, Франция)

Второй образец жгутов одностенных нанотрубок (Elicarb® SW (SP2582)) произведен компанией Thomas Swan & Co. Ltd. Нанотрубки синтезированы методом химического осаждения из газовой фазы. Содержание одностенных

углеродных нанотрубок в образце составляло 90%, содержание частиц металлического катализатора порядка 1%. Диаметр полученных нанотрубок составлял 0,8 – 1,8 нм (рисунок 2.2).

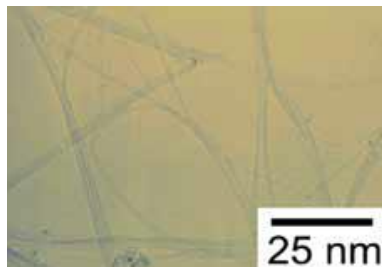


Рисунок 2.2 – ПЭМ-изображение жгутов одностенных углеродных нанотрубок.  
Образец SP2582 (Thomas Swan & Co. Ltd)

Образец жгутов двустенных углеродных нанотрубок (D4L1-5) синтезирован компанией NanoLab, Inc. США. Двустенные УНТ получены методом химического парофазного осаждения. Содержание двустенных углеродных нанотрубок в образце составляло 95%, содержание частиц металлического катализатора порядка 1%. Диаметр и длина полученных ДУНТ оценены при помощи просвечивающего электронного микроскопа и находятся в диапазоне 0,8 – 4,0 нм и 1 – 5 мкм, соответственно (см. рисунок 2.3).

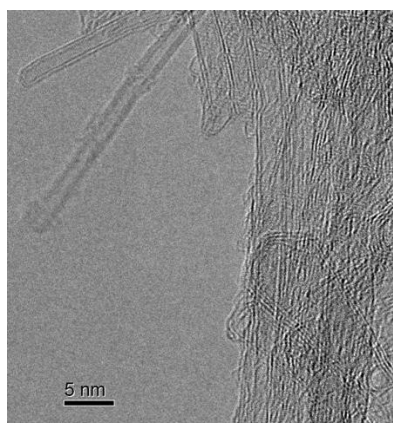


Рисунок 2.3 – ТЕМ-изображение жгутов двустенных углеродных нанотрубок  
(NanoLab, Inc.)

## **2.2. Электрические измерения при высоких давлениях**

Исследования влияния высокого давления на электрические и термоэлектрические свойства углеродных нанотрубок проводились с использованием камер высокого давления (КВД) типа “закругленный конус – плоскость” с проводящими алмазными наковальнями, изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов “карбонадо”. Передача усилия на КВД осуществлялась при помощи пресса. Диаметр исследуемого образца, в такой камере, составлял около 200 мкм, а толщина слоя порядка 20 - 30 мкм.

### **2.2.1 Камеры высокого давления**

Устройство камер высокого давления основано на двух принципиальных положениях. Первое заключается в том, что предельное значение интенсивности нагрузки, приложенной к поверхности любого тела, вызывающей разрушение этого тела, возрастает при уменьшении размеров площади, на которой распределена нагрузка. Второе основное положение, это принцип “массивной поддержки”: при нагружении наковален поддержка их наиболее напряженной части создается материалом самих наковален, примыкающим к этой области. В случае наковален типа “закругленный конус – плоскость” тупой угол конуса верхней наковальни обеспечивает массивную поддержку, делая возможным получение высоких давлений [137].

Алмазы типа карбонадо – это поликристаллические образования, состоящие из микроскопических зерен алмаза, прочно связанных между собой [138]. Между зернами располагаются проводящие металлические включения. Поэтому наковальни можно использовать в качестве контактов, что позволяет избежать сложностей с подведением к образцам дополнительных электрических контактов, которые неизбежны при использовании камер другого типа [25, 27, 139]. Также, применение данных наковален значительно упрощает исследования образцов после декомпрессии.

Схематическое изображение камеры высокого давления приведено на

рисунке 2.4 [137]. Устройство данной камеры высокого давления было предложено Л.Ф. Верещагиным и Е.Н. Яковлевым [138, 140]. Нижняя наковальня плоская, а верхняя – конус с закругленной вершиной и углом при вершине  $168^\circ$ . Такое техническое решение позволило избежать необходимости юстировки рабочих поверхностей наковален, а также исключить наличие острых ребер, являющихся концентраторами механических напряжений. Известно, что чаще всего плоские наковальни с огранкой разрушаются вблизи границы рабочей площадки [133].

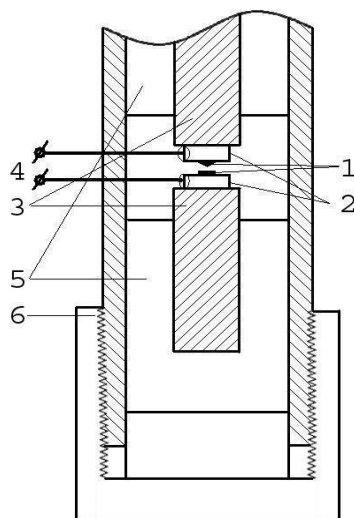


Рисунок 2.4 – Камера высокого давления (пояснения в тексте) [137]

При изготовлении алмазных наковален, синтетические алмазы (1) запрессовывают в обоймы из бронзы (2) (рисунок 2.4). Электрические выводы от наковален (4) припаяны к обоймам. Обоймы с алмазными наковальнями помещены в стаканы из изолирующего материала (текстолит) (3), обеспечивающего электрическую изоляцию наковален от металлических частей КВД. Центровку наковален относительно оси обеспечивают вкладыши (5) и цилиндр (6). Внутренняя поверхность цилиндра и внешние поверхности вкладышей шлифованы друг к другу [133, 137].

### 2.2.2 Низкотемпературный пресс

В работе был использован пресс, позволяющий нагружать камеру высокого давления, расположенную в области низких (высоких) температур. Данная конструкция позволила исследовать образец при давлениях до 50 ГПа, в диапазоне температур от 77 до 400 К.

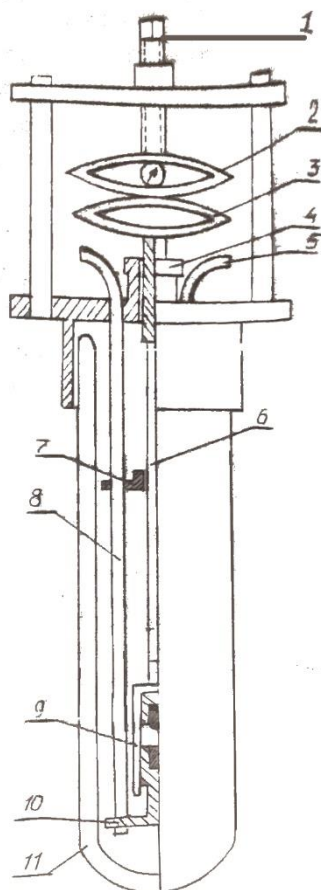


Рисунок 2.5 – Схема низкотемпературного прессы (пояснения в тексте)

Схема низкотемпературного прессы приведена на рисунке 2.5. С помощью винта (1) сжимают тензодатчик (2) и пружину (3), передающие усилие на штоку (6), введенный в криостат через герметичное уплотнение (4). На противоположном конце штока закреплена верхняя наковальня. Нижняя наковальня закреплена на платформе (10). Центровку штока (6) относительно оси КВД обеспечивают направляющие (7), в которые для уменьшения трения вставлены фторопластовые

втулки. Платформа (10) с размещенной на ней нижней наковальной закреплена на трех силовых направляющих (8) с помощью винтов. Пресс с камерой высокого давления помещали в сосуд Дьюара (11), куда по переливному сифону заливали криогенный хладагент (жидкий азот) [133].

### 2.2.3 Измерение электрического сопротивления

Измерение температурных зависимостей электрического сопротивления при высоких давлениях проводили с использованием КВД и низкотемпературного прессы, описанных выше. Для создания электрического контакта к образцу в данной камере высокого давления могут быть использованы сами наковальни. Сопротивление накоротко замкнутых наковален составляет 7 – 12 Ом и слабо меняется с температурой, то есть вклад в измеряемое, достаточно большое, сопротивление будет незначителен. Относительная систематическая погрешность измерения электросопротивления не превышала 1% [133, 141-142].

Методика позволяет изучать образец при последовательном увеличении и снижении давления, выдерживать его под нагрузкой в течение длительного времени [133]. Температуру камеры высокого давления в интервале от 77 до 400 К измеряли с помощью термопары медь-константан. Точность измерения температуры составляла 0,05 К [142].

### 2.2.4 Измерение термоЭДС

Наиболее распространены измерения такой термоэлектрической характеристики материала, как коэффициент Зеебека  $S$ . Обычно применяют следующий метод: образец нагревают с одного конца, а другой приводят в тепловой контакт с массивным холодильником; при этом, градиент температур по образцу должен быть достаточно мал, чтобы в выбранном интервале коэффициент  $S$  не менялся [133].

Схема измерений коэффициента Зеебека в камере высокого давления с наковальнями типа “закругленный конус – плоскость” приведена на рисунке 2.6.

Образец исследуемого материала (2) помещен в камеру высокого давления (1) на плоскую алмазную наковальню (4). Вблизи образца, между металлической обоймой и алмазом зачеканены спаи термопар медь-константан (6, 7). Спаи сравнения помещали в сосуд Дьюара с тающим льдом [133].

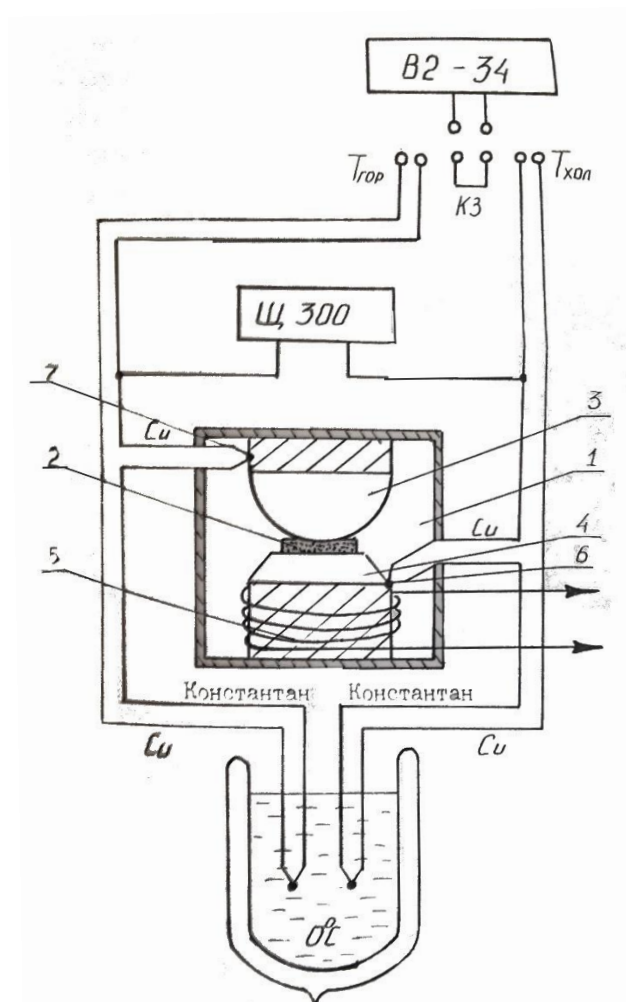


Рисунок 2.6 – Схема установки для измерения термоЭДС в условиях высоких давлений (пояснения в тексте)

Использование двух независимых термопар связано с необходимостью одновременного измерения барических зависимостей как коэффициента Зеебека, так и электрического сопротивления. Разность потенциалов и сопротивление камеры высокого давления с образцом измеряли с помощью ампервольтметра Щ300. Все измерения проводили при комнатной температуре. Градиент температур по образцу не превышал 1 К. Погрешность определения абсолютного

значения температуры не превышала 0,05 К. Для образцов с малым значением термоЭДС (например меди) относительная погрешность измерения коэффициента Зеебека не превышала 10% [133, 143-144].

### 2.2.5 Измерение относительной теплопроводности

Исследуемый образец известной толщины помещался между двумя алмазными наковальнями с теплопроводностью, существенно превышающей теплопроводность образца. Нагреватель помещен в верхнюю наковальню. Спаи термопар, установленные в верхней и нижней алмазных наковальнях, регистрировали изменение разности температур, по которому рассчитывали относительную теплопроводность образца. Мощность источника теплоты при этом постоянна ( $N = \text{const}$ ).

При начальном давлении  $P_0$  измеряли разность температур между верхней и нижней наковальнями  $\Delta T_0$ . То есть:

$$N = \kappa_0 \Delta T_0. \quad (7)$$

Затем увеличивали давление до значения  $P_1$ , и снова измеряли разность температур. Из второго измерения получаем:

$$N = \kappa_1 \Delta T_1. \quad (8)$$

Так как мощность источника теплоты постоянна, можем приравнять правые части уравнений (7) и (8):

$$\kappa_0 \Delta T_0 = \kappa_1 \Delta T_1. \quad (9)$$

Выражение (9) можно привести к следующему виду:

$$\frac{\kappa_0}{\kappa_1} = \frac{\Delta T_1}{\Delta T_0}. \quad (10)$$

Данный способ оценки относительной теплопроводности позволил проводить измерения непосредственно в процессе эксперимента при изменении внешнего воздействия, без использования эталонных образцов и нагрева до сверхвысоких температур [145].

### **2.2.6 Калибровка камеры высокого давления**

Калибровка камеры высокого давления проводилась по известным давлениям фазовых переходов в различных материалах. Данные свидетельствуют о согласованности результатов, получаемых в КВД с наковальнями типа “закругленный конус – плоскость”, с результатами исследований в камерах другого типа, где оценка давления осуществляется другими методами [25, 139], а также с оценкой величины давления при использовании решения осесимметричной контактной задачи о внедрении абсолютно жесткого сферического индентора в двухслойное основание, состоящее из тонкого упругого слоя и упругого бесконечного полупространства [133, 146].

Метод оценки давлений с использованием данных о механических свойствах сжимаемого материала, алмаза и геометрии наковален проверен на значительной группе материалов в широком диапазоне температур и давлений и подробно описан в ряде работ [133, 137, 142, 147-148].

При использовании такой методики, погрешность определения давления не превышает 10% в области давлений 15 – 50 ГПа [133, 137].

### **2.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния**

КР спектроскопия является одним из самых чувствительных и информативных методов исследования углеродных материалов. При исследовании углеродных нанотрубок данный метод позволяет определять как чистоту образцов, так и различные их свойства – количество слоев, диаметр, хиральность, тип проводимости, дефектность структуры, наличие примесей, заполнение внутренних полостей и многое другое.

Локальные исследования структурных особенностей углеродных нанотрубок проводились с помощью системы отображающей конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300+ AR компании WiTec GmbH, Германия. Система состоит из конфокального сканирующего лазерного микроскопа высокого разрешения и оптического спектрометра комбинационного рассеяния света.

В качестве источника лазерного излучения в этой системе используется твердотельный лазер с длиной волны 488 нм и максимальной мощностью 27 мВт. Для фокусировки лазерного луча использовался объектив с увеличением  $\times 100$  и числовой апертурой  $NA = 0,75$ . Для разложения света, рассеянного образцом, применяется дифракционная решетка с 600 штрих/мм, которая обеспечивает спектральное разрешение  $3 \text{ см}^{-1}$ . В качестве конфокального отверстия в системе используется многомодовый оптоволоконный кабель с диаметром 50 мкм. Время накопления спектра составляло 3 секунды. Усреднение проводилось по 10 спектрам.

## **2.4 Заключение к главе 2**

В данной главе рассмотрены устройство камеры высокого давления (КВД) с проводящими алмазными наковальнями, и методика оценки давления. Описаны, используемые в работе, экспериментальные установки для измерения термоэлектрических характеристик материалов при высоких давлениях. Приведено описание оборудования, использованного для спектроскопии комбинационного рассеяния одностенных и двустенных углеродных нанотрубок.

Электрические измерения в камерах высокого давления с проводящими алмазными наковальнями позволяют исследовать термоэлектрические свойства материалов в широком диапазоне температур и давлений. Проверенные на различных материалах методики генерации давлений и калибровки наковален, позволяют изучать термоэлектрические свойства образцов, сопротивление которых значительно превосходит сопротивление накоротко замкнутых наковален.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света, позволяет определить ряд структурных особенностей исследуемых образцов до и после воздействия высоким давлением.

Таким образом, в представленной работе результаты электрических измерений и КР спектроскопии друг друга взаимодополняют.

### **Глава 3. Влияние высокого давления на электрические свойства и структуру одностенных углеродных нанотрубок**

В экспериментальных исследованиях структуры углеродных нанотрубок, обычно, давления не превышают 35 ГПа. Существует небольшое число экспериментальных работ, посвященных изучению электрических и термоэлектрических свойств УНТ при давлениях более 10 ГПа. Отсутствуют исчерпывающие экспериментальные подтверждения, теоретически предложенных механизмов разрушения двустенных углеродных нанотрубок при осевом сжатии и гидростатическом давлении [12].

Для осуществления цели работы, и выполнения поставленных задач, исследовалось влияние высокого давления на электрические и термоэлектрические характеристики образцов при давлениях до 50 ГПа, а также структурные особенности образцов до и после воздействия высоким давлением.

Исследования электрических и термоэлектрических свойств углеродных нанотрубок проводили с помощью экспериментальных установок и камер высокого давления типа “закругленный конус - плоскость”, рассмотренных во второй главе. Исследование структуры углеродных нанотрубок, до и после воздействия высокими давлениями, проводили с помощью системы отображающей конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR+, описание которой также приведено во второй главе.

В качестве объектов исследования выбраны жгуты одностенных углеродных нанотрубок, синтезированные методами парофазного осаждения. Диаметр нанотрубок составлял от 0,7 до 1,5 нм.

Ниже приведены барические зависимости электрического сопротивления, коэффициента Зеебека, и относительной теплопроводности жгутов одностенных нанотрубок при давлениях до 50 ГПа и комнатной температуре, а также температурные зависимости электросопротивления, полученные в диапазоне температур 77 – 400 К при статических давлениях 20 – 44 ГПа. Рассмотрены спектры комбинационного рассеяния одностенных углеродных нанотрубок, подвергнутых давлениям до 50 ГПа.

### 3.1 Электрическое сопротивление и термоЭДС одностенных углеродных нанотрубок при высоких давлениях

Барические зависимости электрического сопротивления жгутов одностенных углеродных нанотрубок  $\text{HiPco}$  при давлениях до 28 ГПа и комнатной температуре представлена на рисунке 3.1. Здесь и далее, пустыми символами отмечены значения полученные при увеличении давления, а закрашенными – при уменьшении нагрузки. Изменение в наклоне зависимости наблюдаются при давлении 8 ГПа, как при увеличении, так и при уменьшении нагрузки. На кривой, соответствующей повышению нагрузки, в интервале от 2 до 8 ГПа величина сопротивления слабо меняется, и далее сопротивление монотонно уменьшается. При снижении нагрузки, имеет место выраженный барический гистерезис. После уменьшения давления до исходного значения, сопротивление принимает большие значения, по сравнению с циклом повышения нагрузки.

Для подтверждения обратимости преобразований, происходящих под действием давлений до 28 ГПа, был проведен эксперимент с тремя последовательными циклами повышения и снижения нагрузки (рисунок 3.2). Стрелки показывают направление увеличения и снижения давления. На всех трех циклах, особенности в виде точек перегиба наблюдаются при одном и том же давлении порядка 8 ГПа. В каждом из трех измерений, сопротивление практически возвращается к своему исходному значению. В то же время, во втором и третьем циклах измерений, барический гистерезис менее выражен, и сопротивление принимает меньшие значения при уменьшении нагрузки.

Теоретические исследования структурных свойств жгутов одностенных углеродных нанотрубок при гидростатическом давлении, предполагают появление нарушающих симметрию переходов при критических давлениях в диапазоне 1,5 – 2,1 ГПа, для нанотрубок с диаметрами 1,2 – 1,4 нм, и порядка 6,6 ГПа для одностенных УНТ с диаметром  $\sim 0,8$  нм [104, 106]. Согласно зависимости давления перехода от диаметра нанотрубки, представленной на рисунке 1.23 [106], при давлениях 7,5 – 8 ГПа, подобные переходы должны происходить в нанотрубках с диаметрами 0,75 – 0,8 нм.

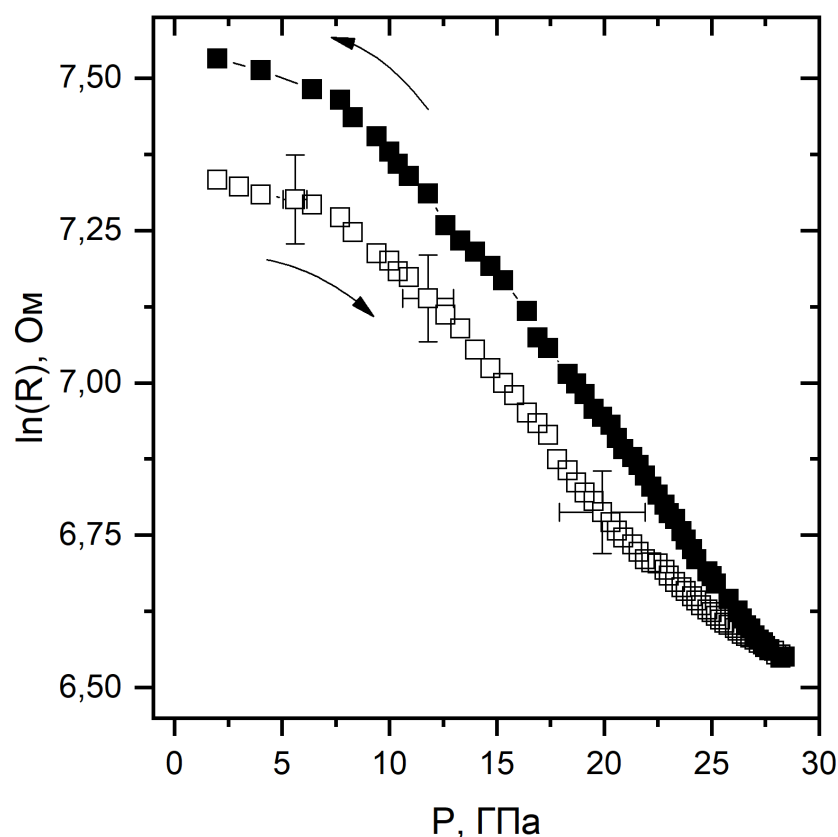


Рисунок 3.1 – Барическая зависимость электрического сопротивления одностенных УНТ при давлениях до 28 ГПа (образец NiPco). Стрелки указывают направление увеличения и снижения давления

Некоторые расхождения с теоретическими вычислениями (рисунок 1.23) могут возникать в связи с тем, что в синтезируемых жгутах образуются нанотрубки с различным диаметром и хиральностью, а при моделировании подобных процессов создаются ансамбли идентичных нанотрубок [111, 113].

Таким образом, особенности сопротивления при 8 ГПа могут быть связаны с переходами нанотрубок разного диаметра от цилиндрической или гексагональной формы поперечного сечения к уплощенной форме (“трека” или “тантели”). В то же время, падение сопротивления объясняется уменьшением доли контактов между соседними нанотрубками: под действием внешнего усилия и потенциалов отталкивания между атомами соседних нанотрубок, трубкам энергетически выгоднее ориентироваться преимущественно параллельно друг другу.

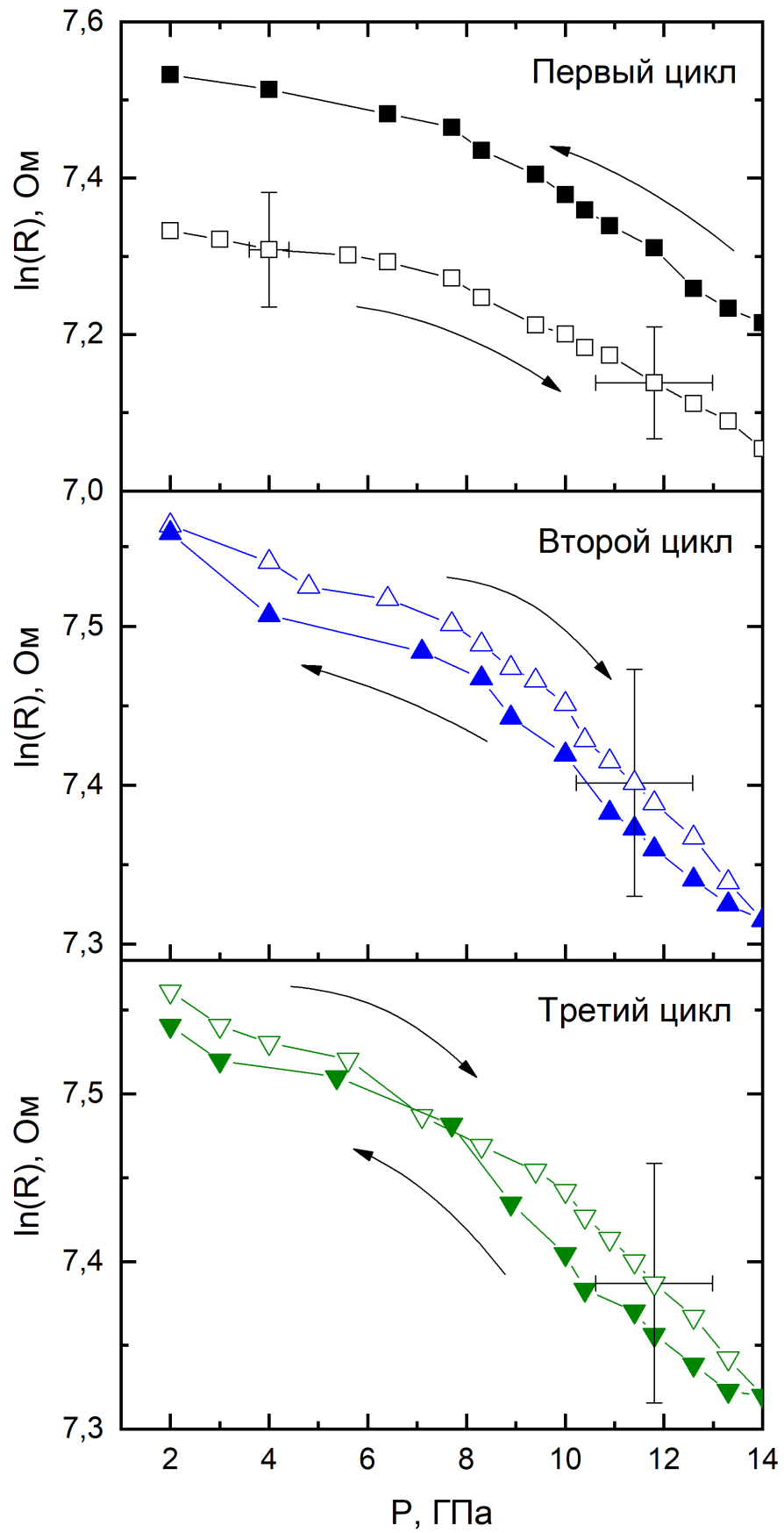


Рисунок 3.2 – Барические зависимости электрического сопротивления одностенных УНТ при давлениях до 14 ГПа (образец NiPcO, пояснения в тексте)

Слабое изменение сопротивления в области давлений от 2 до 8 ГПа, может соответствовать непрерывной деформации нанотрубок с диаметрами менее 1,2 нм от искаженной гексагональной, или эллиптической формы сечения трубок к форме “трека”. Дальнейший плавный спад сопротивления от 8 ГПа может быть обусловлен как постепенным сокращением расстояния между противоположными стенками в сжатой нанотрубке (рисунок 1.19с-d), так и изменением взаимодействия между соседними нанотрубками в сжимаемом жгуте.

Возвращение сопротивления к своему исходному значению свидетельствует о том, что давление 28 ГПа не является критическим, для исследуемого образца, и разрушение стенок нанотрубок не происходит. Однако, наблюдаемый в первом цикле измерений барический гистерезис, может быть обусловлен разрушением некоторого числа нанотрубок, с наибольшими диаметрами.

На рисунке 3.3 представлены барические зависимости электрического сопротивления жгутов одностенных углеродных нанотрубок  $\text{HiPco}$  в диапазоне давлений от 16 до 48 ГПа и комнатной температуре, полученные при трех измерениях, следующих одно за другим. Стрелки показывают направление увеличения и снижения давления.

В первом цикле измерений, при плавном увеличении давления с 16 до 48 ГПа сопротивление немонотонно уменьшается на 2 порядка, и при уменьшении нагрузки, также, немонотонно увеличивается во всех трех циклах измерений. В первом цикле повышения и снижения давления, при уменьшении нагрузки сопротивление не возвращается к исходному значению.

Во втором цикле, начальное и конечное значение сопротивления при 16 ГПа приблизительно равны. В третьем цикле, конечное значение ненамного превышает начальное. В отличие от предыдущих зависимостей, полученных при меньших давлениях, в данном случае, при уменьшении давления до 16 ГПа, сопротивление не возвращается к исходному значению, и наблюдается выраженный гистерезис сопротивления: около 10%. Данные наблюдения могут быть связаны с разрушением некоторого числа нанотрубок наибольших диаметров, в первом цикле измерений.

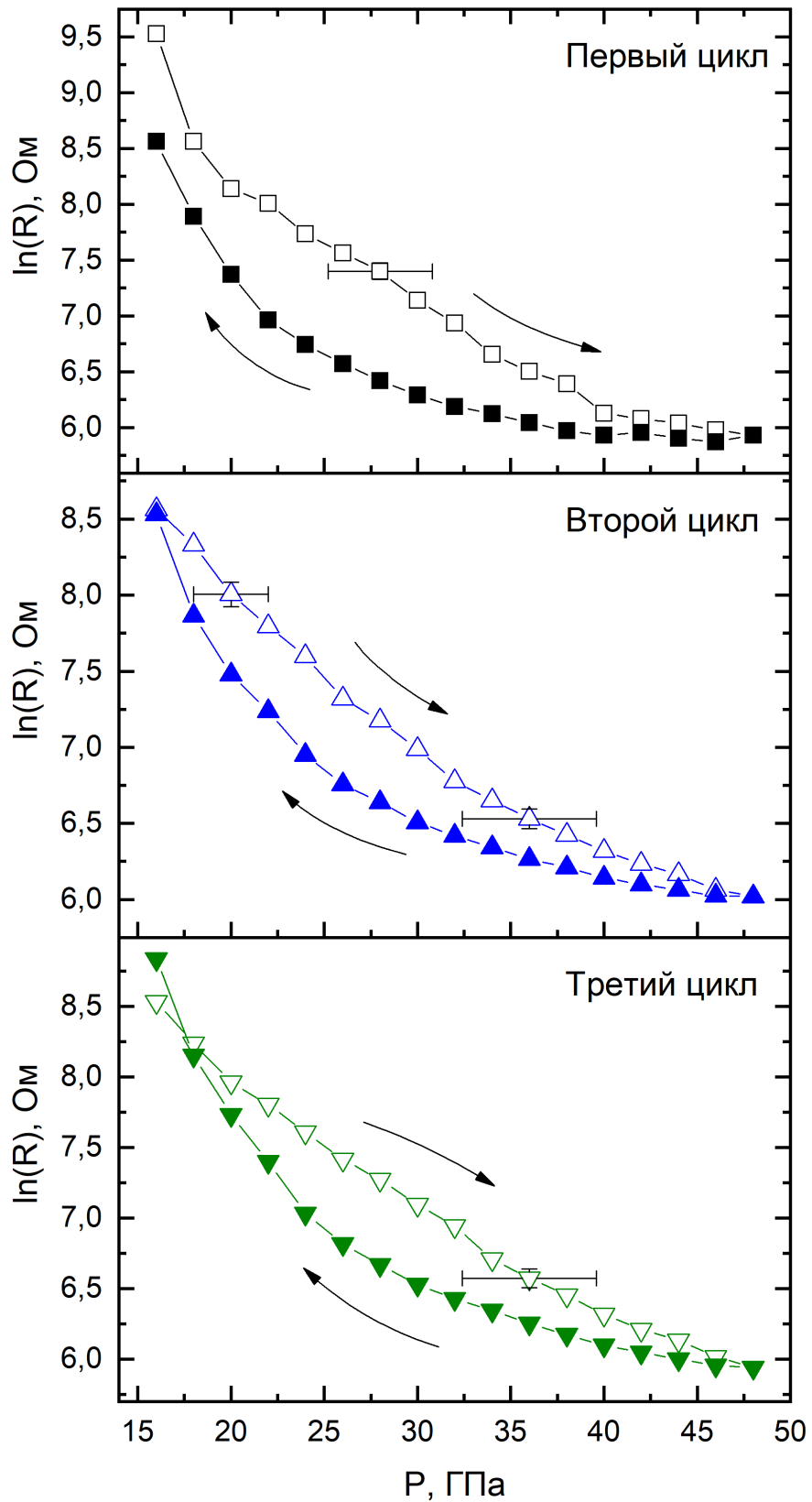


Рисунок 3.3 – Барические зависимости электрического сопротивления одностенных УНТ в диапазоне давлений от 16 до 48 ГПа в трех измерениях, следующих одно за другим (образец NiPco, пояснения в тексте)

Учитывая значительные падения сопротивления, можно предположить, что в интервале давлений от 20 до 42 ГПа, нанотрубки достигают устойчивого состояния, в котором расстояния между противоположными стенками сжатой нанотрубки составляет порядка 0,34 нм (рисунок 1.19d). В таком случае, расстояние между двумя уплощенными областями, становится достаточно малым, чтобы атомы из противоположных областей начали взаимодействовать друг с другом, образуя новые связи (рисунок 1.19d) [102]. Таким образом, подобные преобразования могут быть частично обратимы, однако, приводят к увеличению доли разупорядоченных, то есть  $sp^3$ -гибридизованных атомов, в исследуемом образце [125]. Проверить данные предположения позволила КР спектроскопия, результаты которой представлены в следующем параграфе.

Барические зависимости электрического сопротивления жгутов одностенных углеродных нанотрубок SP2582 при давлениях до 28 ГПа и комнатной температуре, полученные при трех измерениях, следующих одно за другим, представлены на рисунке 3.4. Стрелками показано направление увеличения и снижения давления.

В каждом из трех циклов, сопротивление не возвращается к исходному значению, и с каждым последующим измерением оно уменьшается. В первом цикле измерений можно отметить значительный гистерезис сопротивления. В интервале от 8 до 22 ГПа, при повышении давления в первом цикле, зависимость  $R(P)$  носит сложный характер. При снижении нагрузки сопротивление монотонно возрастает в интервале до 2 ГПа.

Во втором цикле, наблюдается падение сопротивления при 5 и 14 ГПа. Выраженный гистерезис сопротивления находится в области давлений менее 14 ГПа. При декомпрессии сопротивление также монотонно возрастает в интервале до 2 ГПа. В третьем цикле повышения и снижения нагрузки, падение сопротивления наблюдается при 5 и 12 ГПа. Гистерезис сопротивления значительно менее выражен, по сравнению с предыдущими двумя циклами измерений.

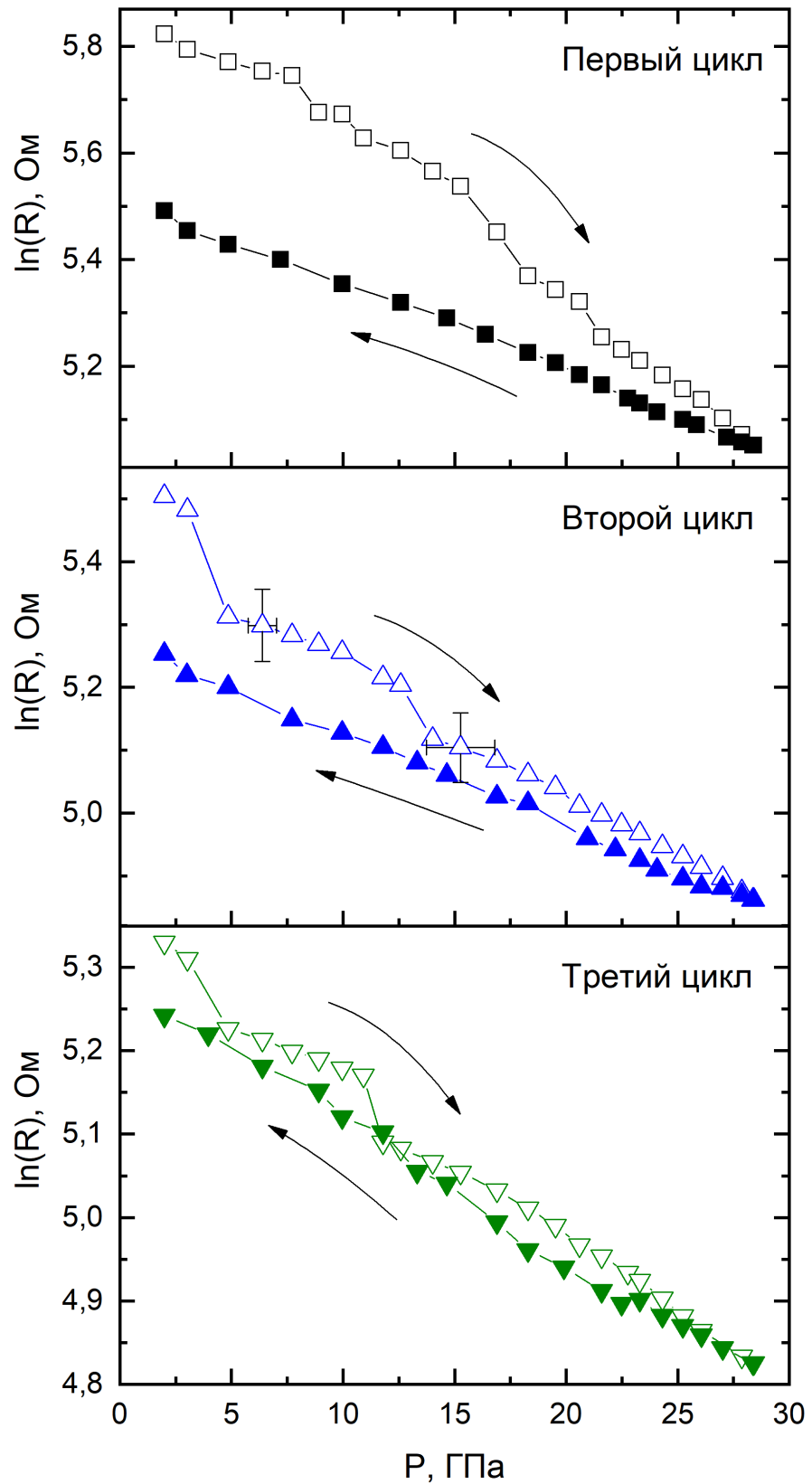


Рисунок 3.4 – Барические зависимости электрического сопротивления одностенных УНТ при давлениях до 28 ГПа (образец SP2582, пояснения в тексте)

Согласно зависимости давления перехода от диаметра нанотрубки, представленной на рисунке 1.23 [106], при давлениях менее 2 ГПа, структурные переходы должны происходить в нанотрубках с диаметрами менее 1,4 нм. Аналогичные переходы при 3 – 5 ГПа, должны происходить в нанотрубках с диаметрами 1 – 1,3 нм, при давлениях 11 – 14 ГПа, в нанотрубках с диаметрами 0,5 – 0,6 нм. Также следует упомянуть о том, что содержание одностенных углеродных нанотрубок в образце составляло 90%, поэтому в данном случае возможны серьезные отклонения от теоретической зависимости давления перехода от диаметра нанотрубки. Поскольку, в образце присутствуют нанотрубки с различными диаметрами и некоторая доля углеродного материала с  $sp^3$ -гибридизацией атомов.

Таким образом, особенности сопротивления при 5 и 12 ГПа могут быть связаны с переходами нанотрубок разного диаметра от цилиндрической или гексагональной к уплощенной форме поперечного сечения. Также, падение сопротивления объясняется уменьшением доли контактов между соседними нанотрубками. Монотонный характер зависимостей в интервалах 2 – 4 ГПа, 5 – 11 ГПа, и 14 – 28 ГПа, может быть обусловлен как постепенным сокращением расстояния между противоположными стенками в сжатых нанотрубках различного диаметра (рисунок 1.19с-d), так и изменением взаимодействия между соседними нанотрубками в сжимаемом жгуте.

Постепенное уменьшение сопротивления и величины гистерезиса в каждом последующем измерении, говорит о стабилизации сопротивления образца в процессе циклических измерений. Это может быть связано с разрушением крупных агломераций  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода, или с их постепенным вытеснением из пространства между нанотрубками. Значительных, необратимых падений сопротивления в каждом из трех циклов также не наблюдалось, что свидетельствует о частичной обратимости происходящих структурных преобразований.

На рисунке 3.5 представлена барическая зависимость электрического сопротивления жгутов одностенных углеродных нанотрубок SP2582 в диапазоне

давлений от 20 до 50 ГПа и комнатной температуре. Стрелками показано направление увеличения и снижения давления.

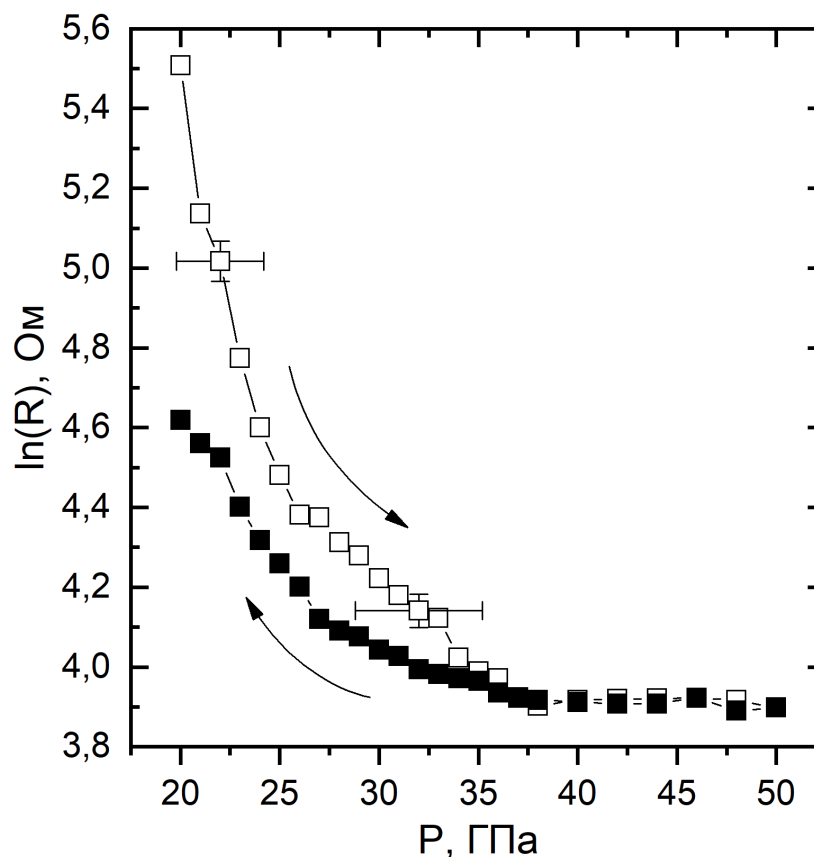


Рисунок 3.5 – Барические зависимости электрического сопротивления одностенных УНТ в диапазоне давлений от 20 до 50 ГПа (образец SP2582, пояснения в тексте)

При постепенном увеличении давления до 50 ГПа сопротивление немонотонно уменьшается в пять раз, и при уменьшении нагрузки, также немонотонно возрастает. В области давлений от 20 до 36 ГПа наблюдается выраженный гистерезис сопротивления. При декомпрессии сопротивление не возвращается к исходному значению. В диапазоне давлений от 26 до 36 ГПа зависимость имеет сложный характер. Данные наблюдения могут быть связаны с разрушением некоторого числа нанотрубок.

Как и в предыдущем случае, можно предположить, что в интервале давлений от 20 до 42 ГПа, нанотрубки достигают некоторого устойчивого состояния, в

котором атомы из противоположных областей начинают взаимодействовать друг с другом, образуя новые связи [102]. Подобные преобразования могут быть частично обратимы, однако, должны приводить к увеличению доли  $sp^3$ -гибридизованных атомов, в исследуемом образце [125].

Температурные зависимости электросопротивления жгутов одностенных углеродных нанотрубок в координатах Аррениуса образца SP2582 в диапазоне от 77 до 400 К, полученные при статических давлениях от 20 до 44 ГПа, в цикле увеличения давления, представлены на рисунке 3.6. На рисунке 3.7 приведены аналогичные температурные зависимости в цикле уменьшения давления. С увеличением давления, зависимость электрического сопротивления от температуры значительно снижается, а при уменьшении давления увеличивается. Это отчетливо наблюдается при давлениях более 30 ГПа. Данные наблюдения хорошо согласуются с барическими зависимостями электрического сопротивления, описанными выше.

Зависимости  $R(T)$  одностенных нанотрубок образца SP2582 обладают видом характерным для невырожденных полупроводников. Температурные зависимости имеют активационный характер, с двумя энергиями активации. Изменение наклона в зависимости  $R(T)$  наблюдается при различных температурах, в зависимости от давления. Например, в цикле повышения давления, при  $P = 20$  ГПа, изменение в наклоне кривой происходит при температуре 297 К; в диапазоне давлений 22 – 30 ГПа при  $T \sim 125$  К; при давлении 44 ГПа при температуре порядка 150 К. Также наблюдаются особенности в виде точек перегиба: при давлении 20 ГПа около 227 К; в интервале 22 – 30 ГПа при  $T \sim 225$  К; и 260 К при давлении 44 ГПа.

В измерениях, выполненных при понижении давления, изменение наклона во зависимостях  $R(T)$  наблюдается при температуре порядка 150 К. Особенности в виде точек перегиба, также прослеживаются во всех зависимостях, при одной температуре около 260 К. Таким образом, при уменьшении давления, все кривые  $R(T)$  подобны зависимости, полученной при максимальном давлении достигнутом в эксперименте: 44 ГПа.

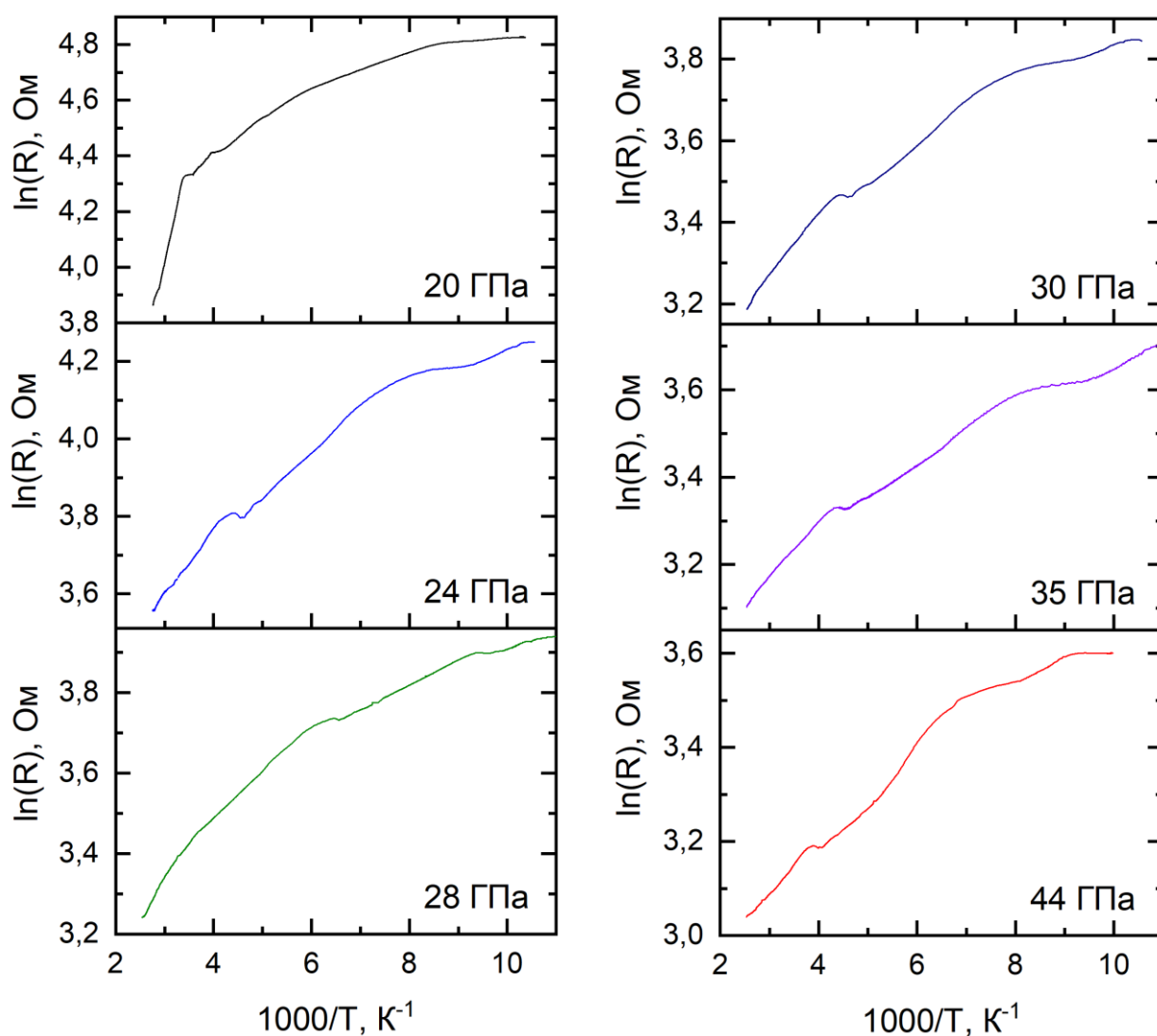


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости электрического сопротивления жгутов одностенных УНТ в координатах Аррениуса в цикле повышения нагрузки от 20 до 44 ГПа (образец SP2582)

Вероятно, наблюдаемая картина связана со структурными преобразованиями, происходящими в образце под действием высоких давлений: некоторая часть нанотрубок в образце претерпевает коллапс, или разрушается. Также подобный характер зависимостей может быть связан с изменением ширины запрещенной зоны в сжатых нанотрубках. Необратимые изменения температурной зависимости при достижении давления 44 ГПа, хорошо согласуются с барической зависимостью электросопротивления в диапазоне давлений от 20 до 50 ГПа

(рисунок 3.5).

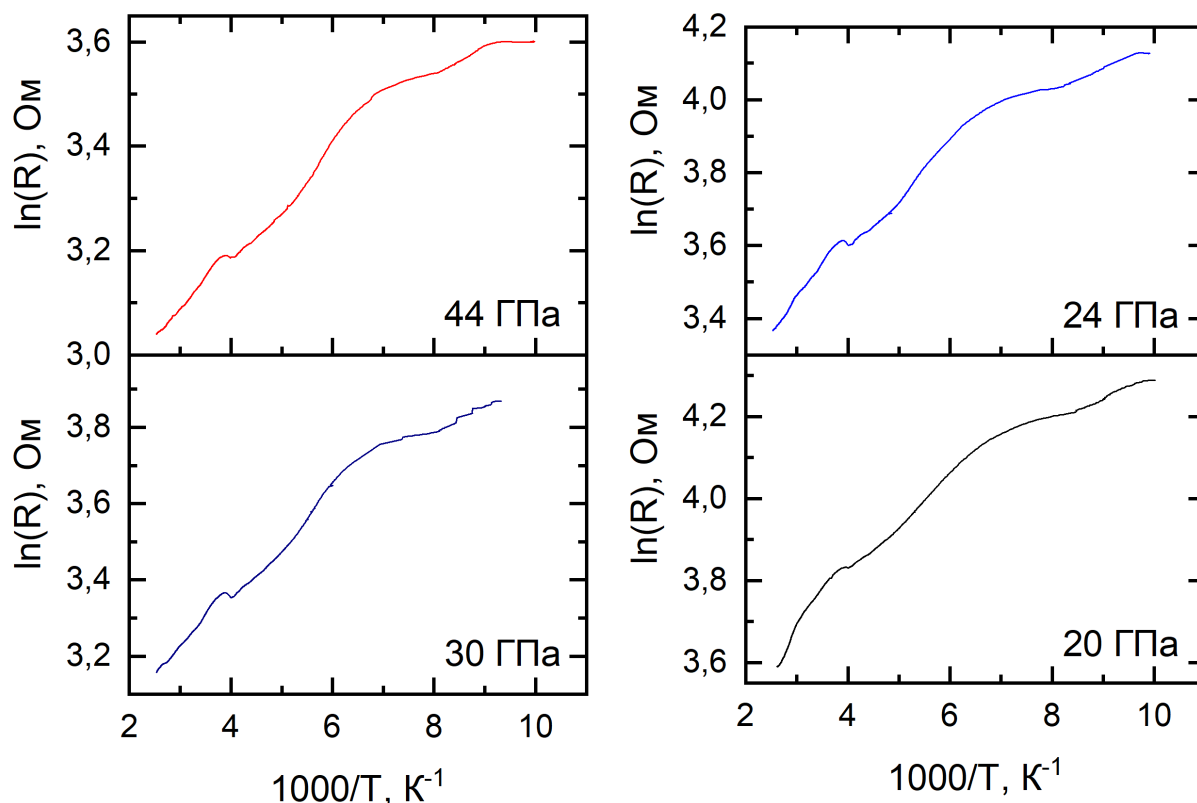


Рисунок 3.7 – Температурные зависимости электрического сопротивления жгутов одностенных УНТ в координатах Аррениуса в цикле снижения нагрузки от 44 до 20 ГПа (образец SP2582)

На рисунке 3.8 приведены барические зависимости коэффициента Зеебека  $S(P)$  одностенных УНТ образца SP2582, полученные в двух измерениях, следующих одно за другим, при давлениях до 46 ГПа. Знак коэффициента Зеебека и его величина, при учете устройства экспериментальной установки и схемы подключения, свидетельствует об электронном типе носителей, что характерно для полупроводниковых материалов. Характер барических зависимостей коэффициента Зеебека одностенных углеродных нанотрубок демонстрирует частичную обратимость фазовых преобразований, происходящих в образце под давлением.

Коэффициент Зеебека  $S$  уменьшается с увеличением давления во всем исследованном диапазоне давлений, в обоих циклах повышения и снижения нагрузки. В первом цикле, при увеличении давления наблюдается небольшой рост коэффициента  $S$  в диапазоне 18 – 24 ГПа. Аналогичная особенность наблюдается во втором цикле при 24 – 26 ГПа. При уменьшении давления подобная особенность наблюдается только на первом цикле.

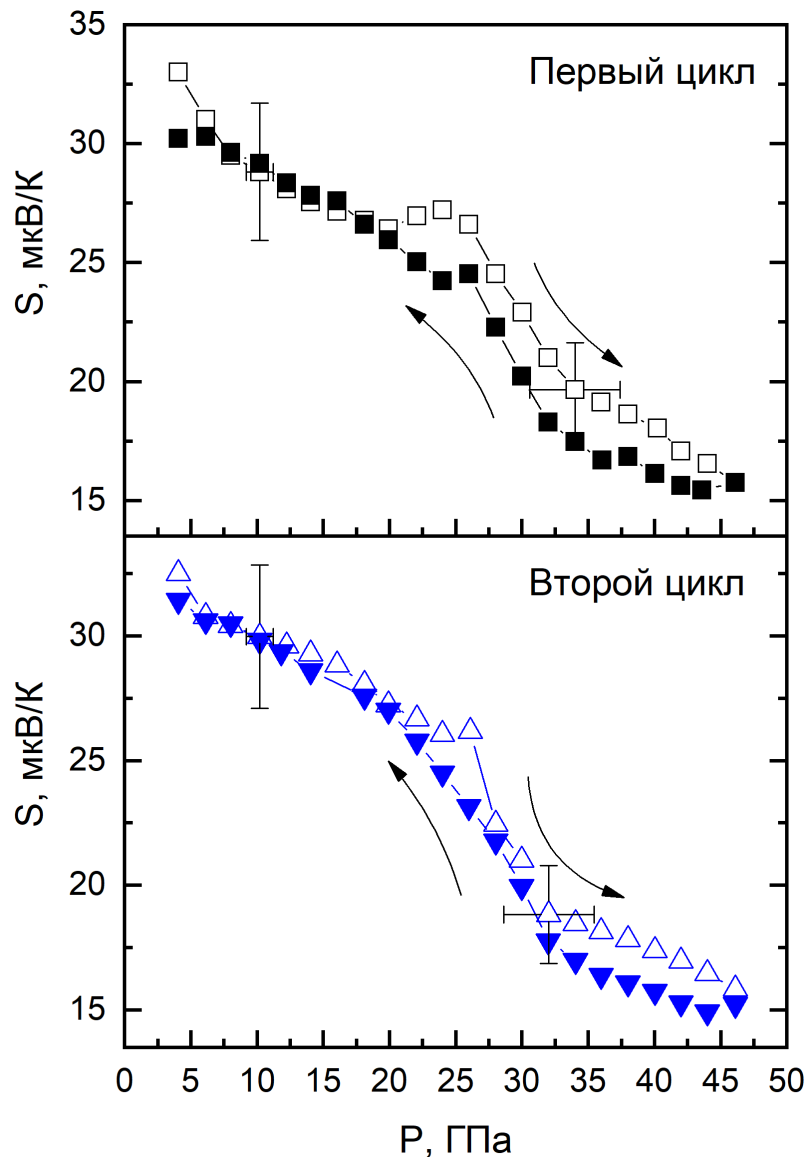


Рисунок 3.8 – Барические зависимости коэффициента Зеебека одностенных УНТ при давлениях до 46 ГПа (образец SP2582). Стрелки указывают направление увеличения и снижения давления

Барические зависимости коэффициента Зеебека в обоих циклах измерений, имеют особенности, схожие с теми, что наблюдались в барических зависимостях электрического сопротивления, представленных на рисунке 3.4. Вероятно, наблюдаемые в зависимости  $S(P)$  точки перегиба, также объясняются структурными преобразованиями, связанными с изменением поперечного сечения нанотрубок, различных диаметров. В барической зависимости электросопротивления данного образца в диапазоне давлений от 20 до 50 ГПа (рисунок 3.5), также присутствуют аналогичная особенность при давлениях около 26 ГПа.

На рисунке 3.9 представлены барические зависимости относительной теплопроводности одностенных УНТ образца SP2582, полученные в двух измерениях, следующих одно за другим, при давлениях до 46 ГПа. При увеличении давления зависимости теплопроводности имеют минимум при 12 – 14 ГПа. При дальнейшем повышении нагрузки относительная теплопроводность немонотонно возрастает. В первом цикле измерений, при увеличении давления в области давлений от 16 до 24 ГПа наблюдается выраженная особенность теплопроводности. При уменьшении давления, и в первом и во втором цикле измерений, теплопроводность немонотонно уменьшается. В первом цикле, при завершении измерений, значение теплопроводности составило ~ 75% от исходного значения, во втором цикле измерений ~ 62%.

Уменьшение значения теплопроводности в области давлений 12 – 14 ГПа может быть связано с изменением поперечного сечения нанотрубок, и сокращением доли контактов между соседними нанотрубками. При достижении некоторого устойчивого состояния, должна происходить смена механизма теплопроводности, как и в случае с электропроводностью [1]. Данные наблюдения находятся в хорошем соответствии с барическими зависимостями электросопротивления и коэффициента Зеебека.

В случае жгутов одностенных нанотрубок, барические зависимости производной теплопроводности по давлению имеют максимум при 30 ГПа (рисунок 3.10). В данном случае можно говорить о фазовых переходах второго

рода, обусловленных частично обратимыми преобразованиями, происходящими в структуре образца под действием высоких давлений.

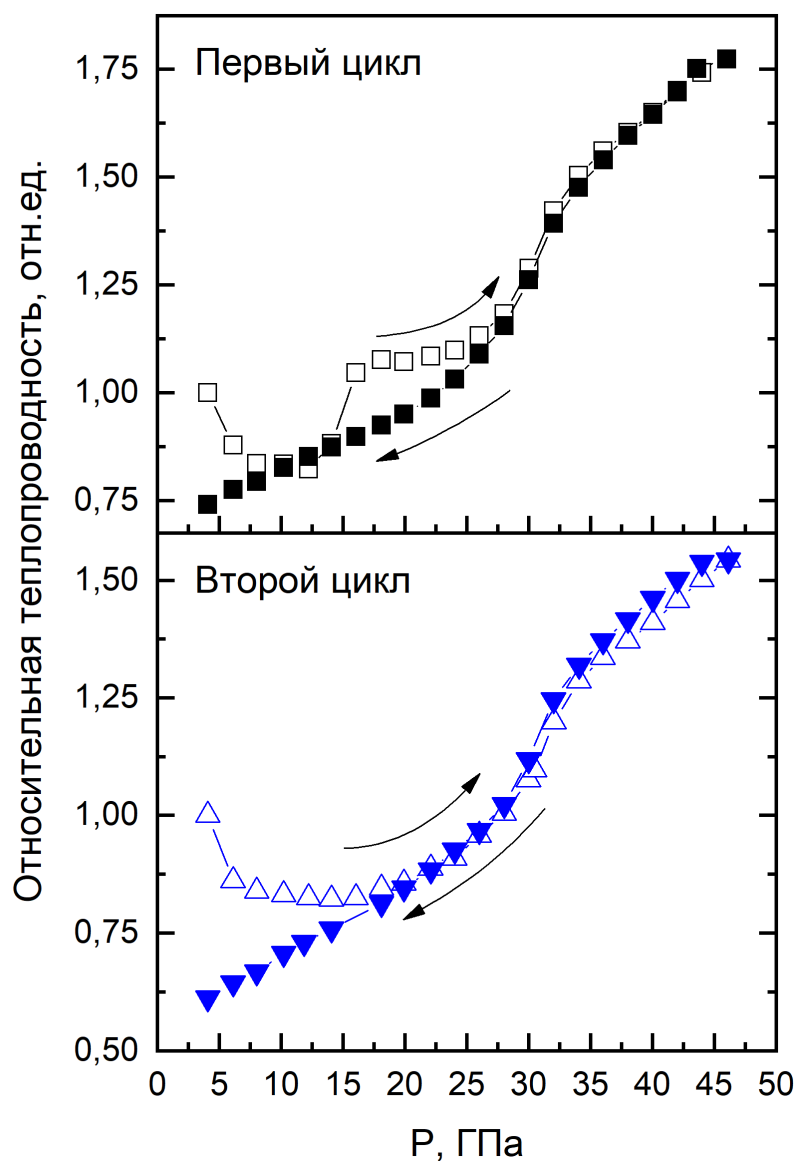


Рисунок 3.9 – Барические зависимости относительной теплопроводности одностенных УНТ при давлениях до 46 ГПа (образец SP2582). Стрелки указывают направление увеличения и снижения давления

Данные наблюдения могут быть обусловлены формированием двумерных или трехмерных структур на основе нанотрубок, то есть их полимеризацией [99]. При некотором критическом давлении происходит образование связей между двумя уплощенными областями нанотрубки, или соседними нанотрубками.

Подобные преобразования приводят к увеличению доли разупорядоченных, то есть  $sp^3$ -гибридизованных атомов, в исследуемом образце, и должны сопровождаться изменением электрофизических свойств.

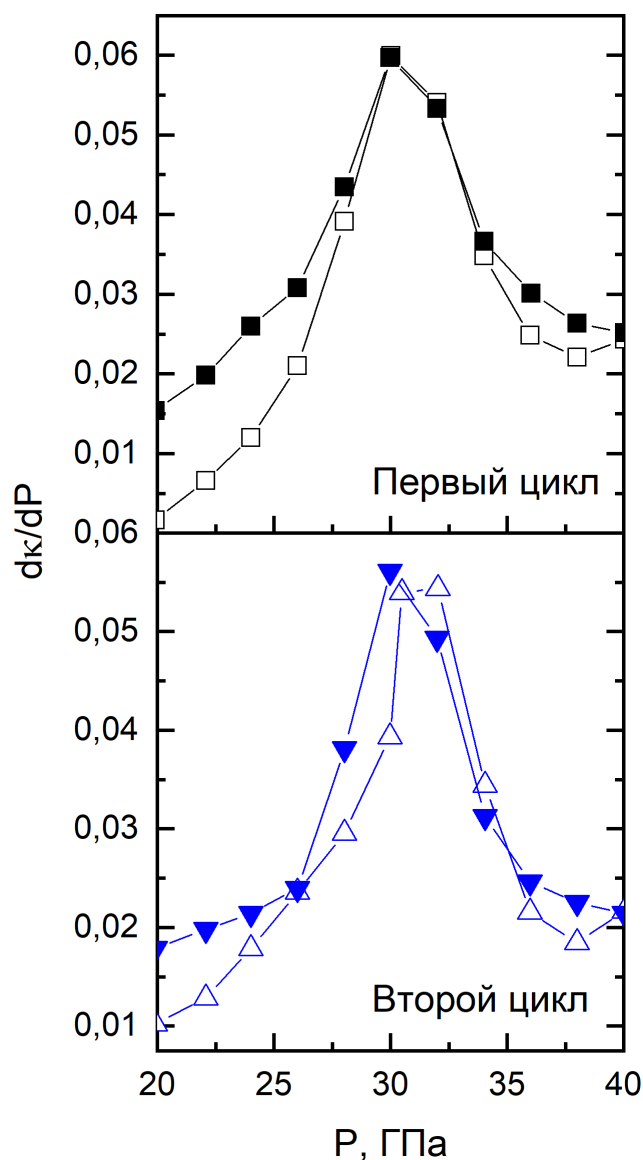


Рисунок 3.10 – Барические зависимости производной относительной теплопроводности по давлению одностенных УНТ (образец SP2582). Пустыми символами отмечены значения полученные при увеличении давления, закрашенными – при уменьшении нагрузки

Таким образом, наблюдаемые особенности электросопротивления при давлениях до 14 ГПа связаны с переходами одностенных нанотрубок разного

диаметра от цилиндрической или гексагональной к уплощенной форме поперечного сечения. Особенности электрического сопротивления, коэффициента Зеебека, и относительной теплопроводности в диапазоне давлений 16 – 42 ГПа, вероятно, связаны с достижением устойчивого состояния, при котором происходит образование связей между двумя уплощенными областями нанотрубки, или соседними нанотрубками. Преобразования, происходящие при давлениях порядка 44 ГПа, могут быть частично обратимы, что также подтверждается температурными зависимостями электросопротивления.

### 3.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния одностенных углеродных нанотрубок

На рисунке 3.11 представлен спектр комбинационного рассеяния исходного образца одностенных углеродных нанотрубок HiPco, не подвергнутого воздействию высокого давления. В данном случае, двумя доминирующими спектральными особенностями являются RBM-полоса радиальных дыхательных мод в области низких частот, и тангенциальная (G-полоса) при высоких частотах. Другой, менее выраженной особенностью спектров, является D-полоса, которая соответствует колебаниям разупорядоченных атомов в образце ( $sp^3$ -гибридизованных атомов) [86].

D-полоса частот КР спектра, с максимумом при  $1314\text{ см}^{-1}$ , имеет малую интенсивность: порядка 6% от интенсивности  $G^+$ -моды, и ширину на половине высоты равную  $30\text{ см}^{-1}$ . Данное наблюдение свидетельствует о низком содержании  $sp^3$ -гибридизованных атомов, то есть о высокой чистоте исследуемого образца [90].

G-полоса частот обусловлена тангенциальными колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя (рисунок 1.14 [89]). В стенках однослойных УНТ атомы углерода могут осуществлять колебания в различных, энергетически неидентичных, направлениях [84]. Наиболее отличающимися по энергии являются колебания вдоль оси и окружности нанотрубки (рисунок 1.16). Поэтому данная

полоса частот, в спектрах однослойных УНТ, вырождается на несколько полос, образующих две подгруппы –  $G^-$  и  $G^+$  (рисунок 3.11), в данном случае, с максимальной интенсивностью при 1563 и 1599  $\text{см}^{-1}$ , соответственно.  $G^+$ -мода обусловлена колебаниями атомов вдоль оси нанотрубки, а  $G^-$ -мода связана со смещением атомов вдоль окружности. Пониженное значение частоты  $G^-$ -моды, по сравнению  $G^+$ , объясняется искривлением графенового листа, что препятствует колебаниям атомов вдоль окружности нанотрубки [38, 89].

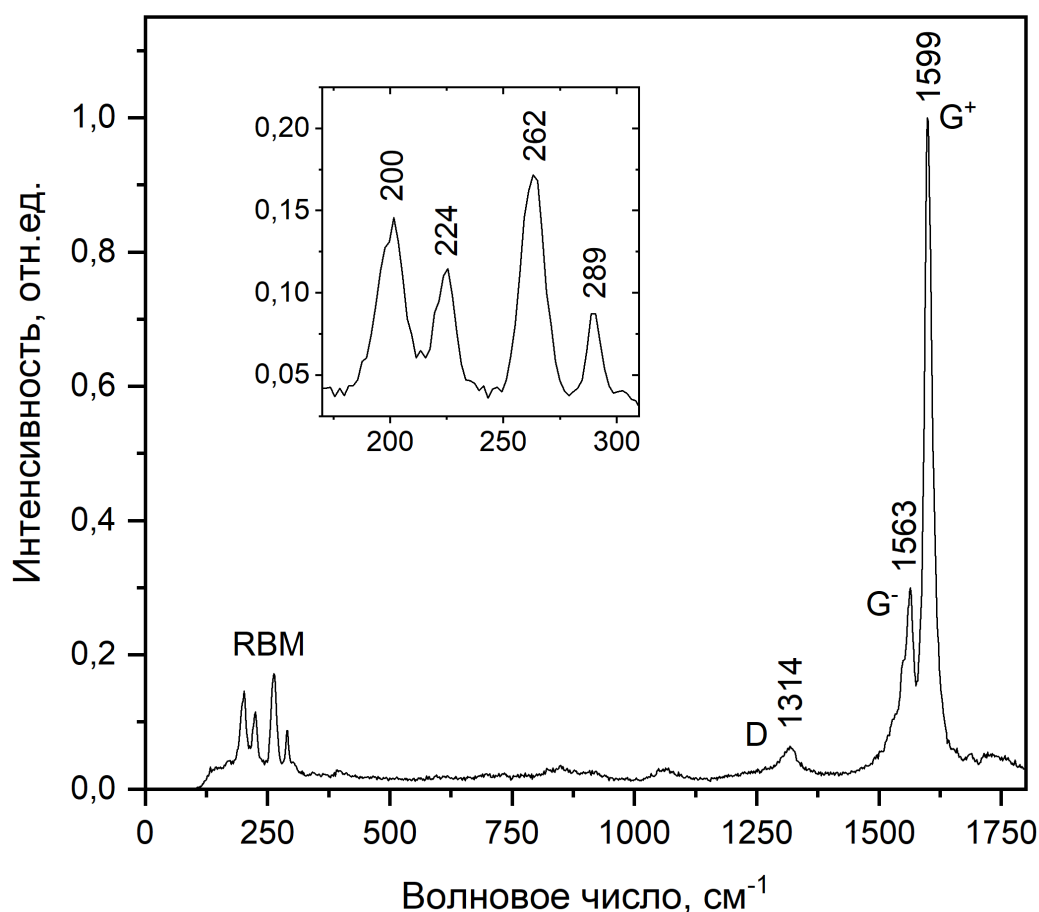


Рисунок 3.11 – Спектры КР исходного образца одностенных углеродных нанотрубок (образец NiPco). На вставке дополнительно показана RBM-полоса в увеличенном масштабе

Малая ширина (18  $\text{см}^{-1}$  на половине высоты пика  $G^+$ ) и форма G-полосы позволяют сделать вывод о том, что исследованные в работе одностенные углеродные нанотрубки NiPco обладают полупроводниковыми свойствами [83, 89].

Различие между формой линии G-полосы для полупроводниковых и металлических одностенных нанотрубок проявляется в форме G'-составляющей (рисунок 1.15), которая значительно шире, в случае металлических УНТ, по сравнению с формой линии Лоренца для полупроводниковых трубок. Это расширение связано с наличие свободных электронов в нанотрубках с металлическими свойствами [89].

RBM-полоса радиальных дыхательных мод образца NiPco находится в области низких частот: от 185 до 320  $\text{см}^{-1}$ . КР моды данной полосы частот обусловлены радиальными колебаниями атомов углерода в стенке нанотрубки (рисунок 1.12 [90]). Наличие и четкая выраженность этой полосы является характеристическим признаком присутствия в исследуемом образце одностенных УНТ, так как в многостенных нанотрубках радиальным колебаниям атомов препятствует взаимодействие с атомами в стенках соседних трубок [91].

Частоты RBM-полосы позволяют достаточно точно определить диаметр исследуемых нанотрубок. Частота радиальной дыхательной моды  $\omega_{RBM}$  зависит от диаметра нанотрубки  $d_t$  согласно уравнению  $\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B$ , где  $A$  и  $B$  – экспериментально определяемые параметры [86, 92]. Параметр  $B$  в выражении характеризует взаимодействие между нанотрубками в жгуте. Диаметр образца нанотрубок NiPco был оценен при помощи просвечивающего электронного микроскопа и находится в диапазоне 0,7 – 1,3 нм (рисунок 2.1) (после синтеза в Университете Нанси, Франция). Для нанотрубок с диаметрами в диапазоне от 0,6 до 1,3 нм, наиболее оптимальными считаются значения постоянных  $A$  и  $B$  соответственно равные 223,5 и 12,5  $\text{см}^{-1}$  [149].

На рисунке 3.11 в области низких частот отчетливо видны четыре RBM пика, при 200, 224, 262 и 289  $\text{см}^{-1}$ . Расчёты с использованием формулы (6) показали, что RBM-полоса соответствует заявленному при аттестации диапазону диаметров. По частотам резонансных пиков были рассчитаны средние значения диаметров для исследуемых нанотрубок: 0,81, 0,90, 1,06 и 1,19 нм.

КР спектры образца одностенных нанотрубок NiPco, подвергнутых давлению

35 ГПа, полученные после снятия нагрузки, представлены на рисунке 3.12. В данном случае разделение G-полосы на подгруппы G<sup>-</sup> и G<sup>+</sup>, слабо различимо. При этом частота G<sup>-</sup>-моды, также, как и в случае исходного образца, составляет 1563 см<sup>-1</sup>, а частота G<sup>+</sup>-моды увеличилась до 1602 см<sup>-1</sup>. Ширина на половине высоты G<sup>+</sup>-пика увеличилась до 40 см<sup>-1</sup>. Также можно заметить значительное увеличение интенсивности D-полосы спектра. В случае образца, подвергнутого давлению 35 ГПа, D-полоса имеет максимум при 1315 см<sup>-1</sup>, и порядка 60% от интенсивности G<sup>+</sup>-моды. Ширина на половине высоты D-моды увеличилась до 90 см<sup>-1</sup>. Данные наблюдения свидетельствует о значительном увеличении количества разупорядоченных атомов углерода в образце.

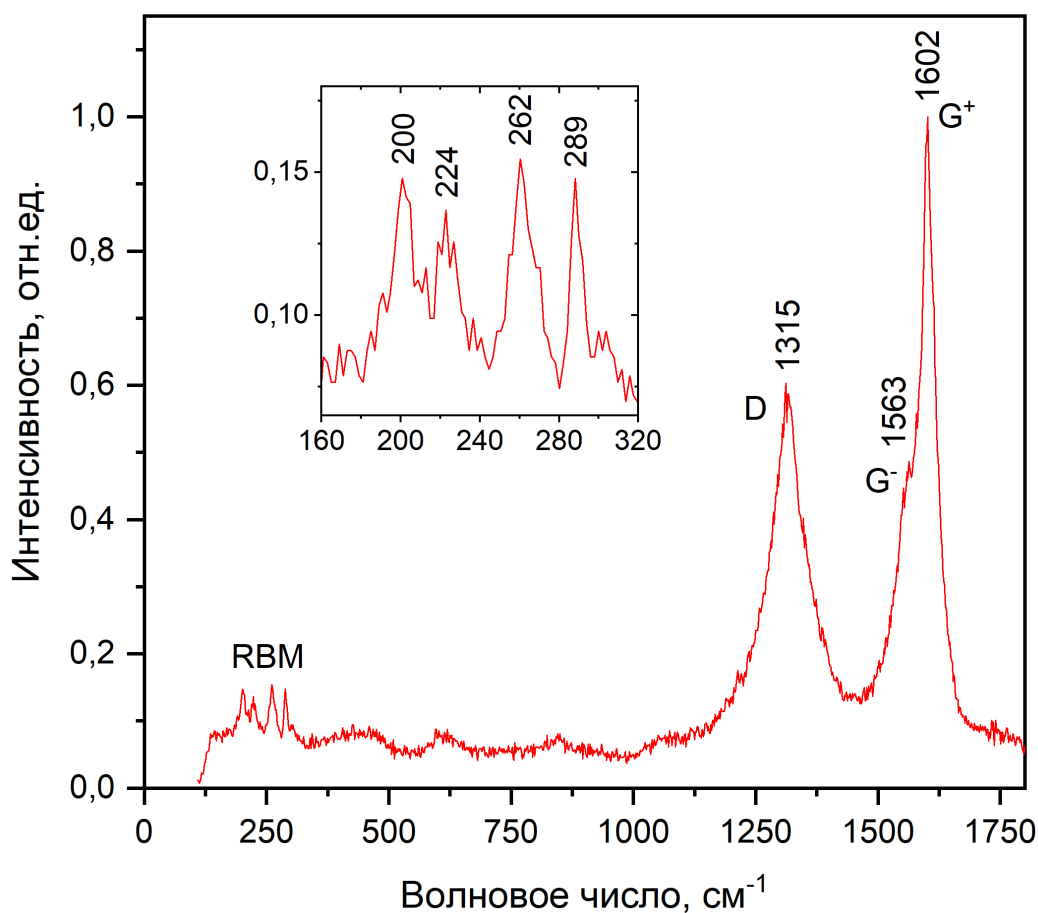


Рисунок 3.12 – Спектры КР одностенных углеродных нанотрубок подвергнутых давлению 35 ГПа (образец HiPco). На вставке дополнительно показана RBM-полоса в увеличенном масштабе

Изменения, произошедшее в спектрах после воздействия высокого давления, продемонстрированы на рисунке 3.13. Отношение интенсивностей полос 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 [84, 86]. 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 (рисунок 3.13).

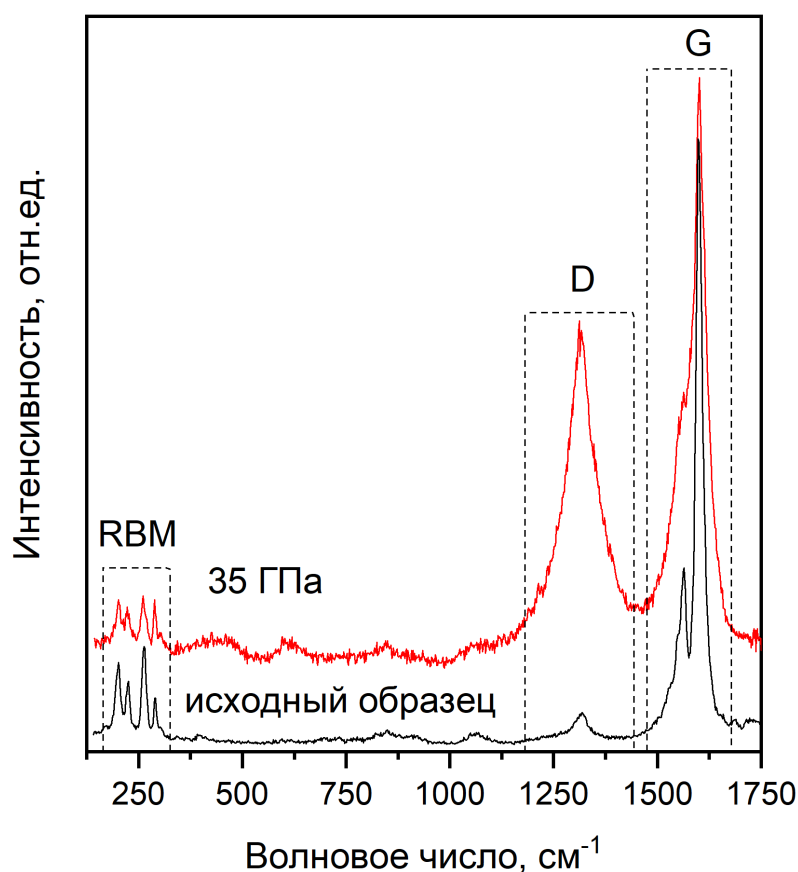


Рисунок 3.13 – Спектры КР одностенных углеродных нанотрубок до и после воздействия высокого давления (образец NiPco)

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. Таким образом, давление порядка 35

ГПа не является критическим для одностенных нанотрубок NiPco со средними диаметрами нанотрубок: 0,81, 0,90, 1,06 и 1,19 нм. В то же время, можно отметить почти двукратное уменьшение относительных интенсивностей пиков в области RBM (рисунок 3.14), и некоторое увеличение фонового сигнала во всем спектральном диапазоне (рисунок 3.13).

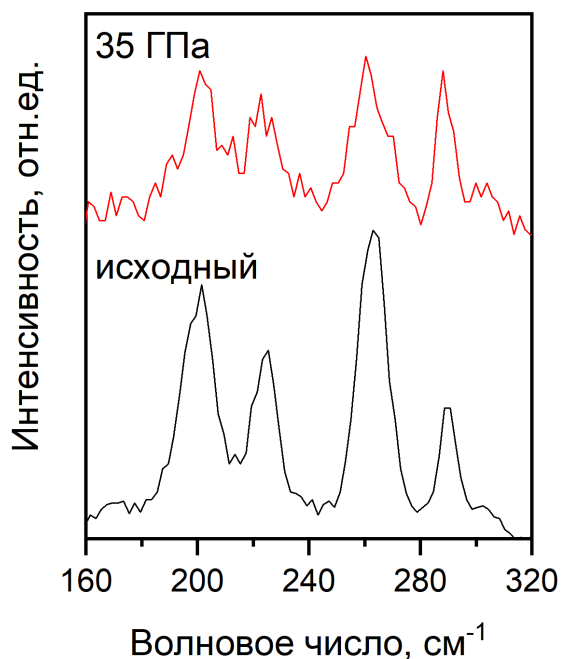


Рисунок 3.14 – RBM-полоса частот КР спектров для исходного образца, и нанотрубок подвергнутых давлению 35 ГПа (образец NiPco)

Вместе с увеличением интенсивности и ширины D-полосы спектра, данные наблюдения свидетельствуют об увеличении числа дефектов структуры нанотрубок, после воздействия давления 35 ГПа. Это может быть связано, с разрушением нанотрубок с диаметрами более 1,2 нм, в том случае если их колебания не входят в резонанс при энергии возбуждения 488 нм. Так как, согласно аттестации, максимальный диаметр нанотрубок в образце составляет 1,3 нм, однако, на спектрах исходного образца не наблюдаются пики нанотрубок с диаметрами менее 1,2 нм. С другой стороны, увеличение числа  $sp^3$ -гибридизованных атомов может быть вызвано полимеризацией углеродных нанотрубок под давлением [99, 110, 126].

На рисунке 3.15 представлен спектр комбинационного рассеяния исходного образца одностенных углеродных нанотрубок SP2582, не подвергнутого воздействию высокого давления. КР спектры данного образца существенно отличаются от спектров одностенных УНТ HiPco (рисунок 3.11), что связано с большим распределением диаметров нанотрубок, и более высокой долей *sp*<sup>3</sup>-гибридизованных атомов углерода в образце, то есть с большей дефектностью структуры нанотрубок.

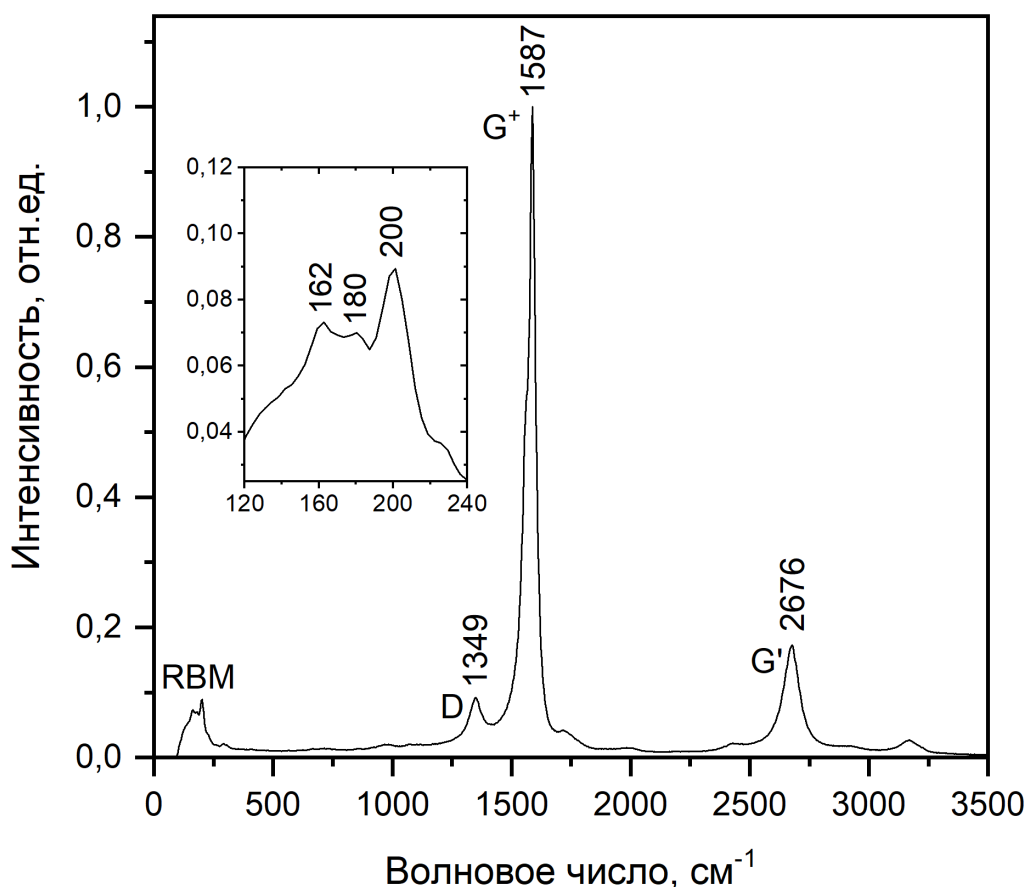


Рисунок 3.15 – Спектры КР одностенных углеродных нанотрубок не подвергнутых высокому давлению (образец SP2582). На вставке дополнительно показана RBM-полоса в увеличенном масштабе

D-полоса, с максимумом при  $1349 \text{ см}^{-1}$ , имеет малую интенсивность: порядка 9% от интенсивности  $G^+$ -моды, и ширину на половине высоты равную  $46 \text{ см}^{-1}$ . Данное наблюдение свидетельствует о более высокой дефектности исходного

образца, по сравнению с нанотрубками NiPco [86]. В данном случае разделение G-полосы на подгруппы  $G^-$  и  $G^+$ , слабо различимо. При этом частота  $G^-$ -моды, составляет  $1563 \text{ см}^{-1}$ , а частота  $G^+$ -моды  $1587 \text{ см}^{-1}$ . Ширина  $G^+$ -моды на половине высоты составляет  $21 \text{ см}^{-1}$ . Данные нанотрубки, также, как и одностенные УНТ NiPco, обладают полупроводниковыми свойствами [83, 89].

RBM-полоса радиальных дыхательных мод образца SP2582 находится в области низких частот: от  $110$  до  $320 \text{ см}^{-1}$ . Диаметр нанотрубок в образце SP2582 был оценен при помощи просвечивающего электронного микроскопа и находится в диапазоне  $0,8 - 1,8 \text{ нм}$  (рисунок 2.2) (Thomas Swan & Co. Ltd). В области RBM можно отметить три пика с частотами  $200$ ,  $180$ , и  $162 \text{ см}^{-1}$ . Для расчета диаметров по формуле (6) также были использованы постоянные  $A$  и  $B$  равные  $223,5$  и  $12,5 \text{ см}^{-1}$ , соответственно [149]. По частотам пиков были рассчитаны средние значения диаметров:  $1,19$ ,  $1,33$ , и  $1,49 \text{ нм}$ .

КР спектры образца одностенных нанотрубок SP2582, подвергнутых давлению  $28 \text{ ГПа}$ , полученные после снятия образца с наковальни, представлены на рисунке 3.16.

В данном случае, ширина на половине высоты  $G^+$ -пика увеличилась до  $27 \text{ см}^{-1}$ . D-полоса имеет максимум при  $1352 \text{ см}^{-1}$ , и порядка  $38\%$  от интенсивности  $G^+$ -моды. Ширина на половине высоты D-моды увеличилась до  $51 \text{ см}^{-1}$ . В области низких частот можно выделить один пик с частотой  $202 \text{ см}^{-1}$  ( $1,18 \text{ нм}$ ), и широкую область с центром около  $170 \text{ см}^{-1}$ .

Изменения в области RBM, увеличение интенсивности и ширины D-линии спектра могут быть обусловлены как разрушением нанотрубок наибольших диаметров, так и образованием связей между соседними нанотрубками.

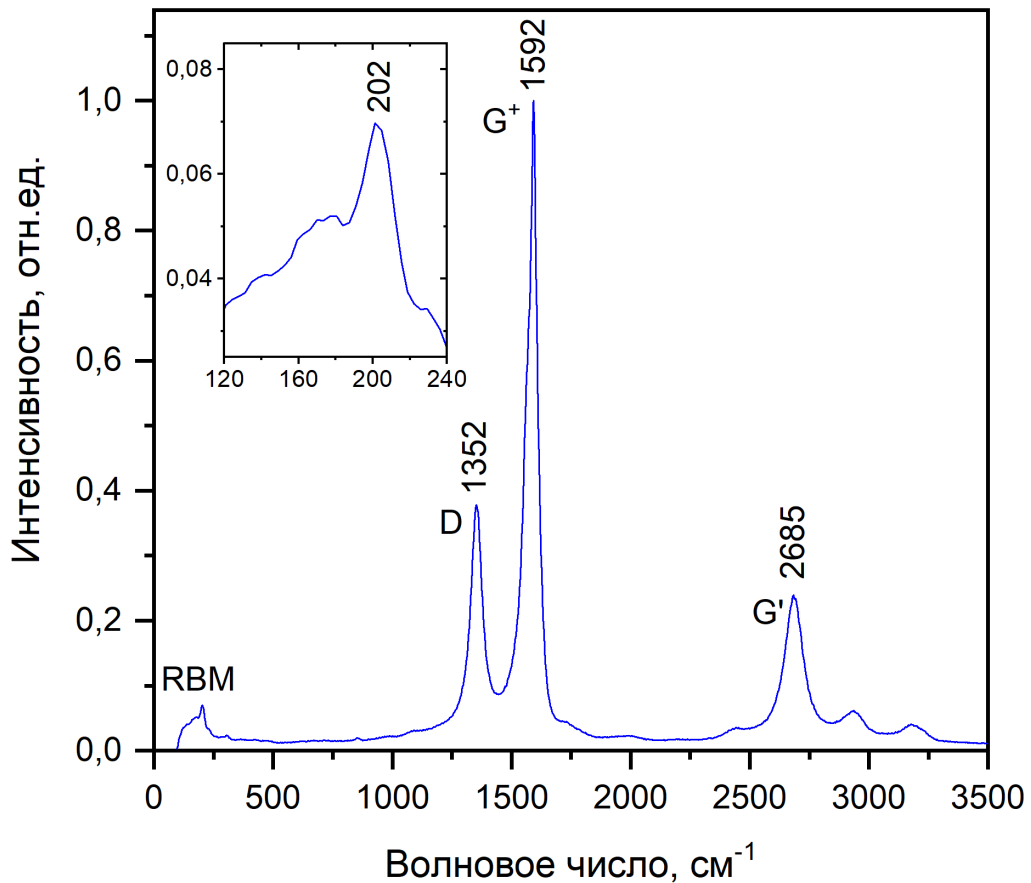


Рисунок 3.16 – Спектры КР одностенных углеродных нанотрубок подвергнутых давлению 28 ГПа (образец SP2582). На вставке дополнительно показана RBM-полоса в увеличенном масштабе

КР спектры образца одностенных УНТ SP2582, подвергнутых давлению 50 ГПа, представлены на рисунке 3.17. Ширина на половине высоты  $G^+$ -пика увеличилась до  $35 \text{ см}^{-1}$ . Также можно заметить значительное увеличение интенсивности D-полосы спектра. В случае образца, подвергнутого давлению 50 ГПа, D-полоса имеет максимум при  $1352 \text{ см}^{-1}$ , и порядка 70% от интенсивности  $G^+$ -моды. Ширина на половине высоты D-моды увеличилась до  $54 \text{ см}^{-1}$ . В области низких частот можно выделить два пика с частотой  $202 \text{ см}^{-1}$  (1,18 нм), и  $163 \text{ см}^{-1}$  (1,49 нм). Данные наблюдения свидетельствует о значительном увеличении количества разупорядоченных атомов углерода в образце.

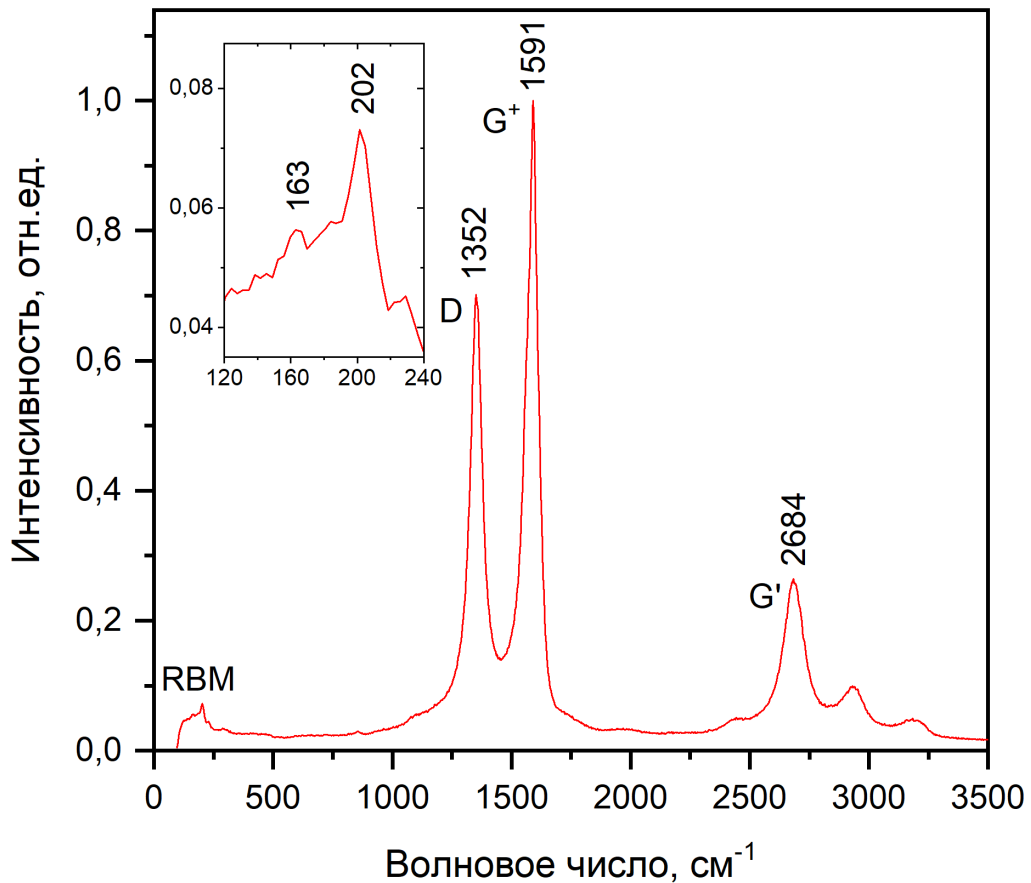


Рисунок 3.17 – Спектры КР одностенных углеродных нанотрубок подвергнутых давлению 50 ГПа (образец SP2582). На вставке дополнительно показана RBM-полоса в увеличенном масштабе

Изменения, произошедшее в спектрах после воздействия высокого давления, продемонстрированы на рисунке 3.18. 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 (рисунок 3.19). В то же время, присутствие RBM-полосы в спектрах нанотрубок подвергнутых давлению 50 ГПа, является доказательством того, что при давлениях порядка 50 ГПа, необратимый коллапс нанотрубок с диаметрами менее 1,49 нм не происходит.

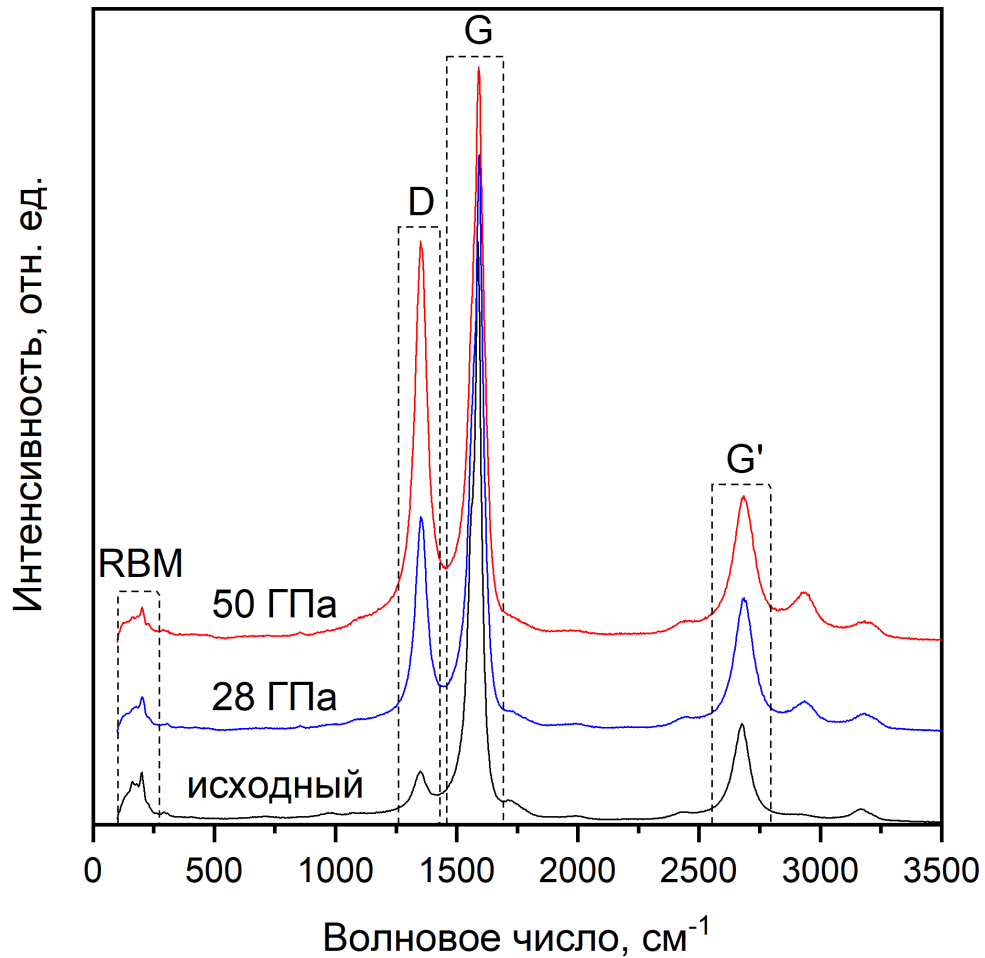


Рисунок 3.18 – Спектры КР одностенных углеродных нанотрубок до и после воздействия давлениями 28 и 50 ГПа (образец SP2582)

Вместе с увеличением интенсивности и ширины D-полосы спектра, данные наблюдения свидетельствуют об увеличении числа  $sp^3$ -гибридизованных атомов, при этом структура нанотрубок, после воздействия высокого давления сохраняется.

Данные наблюдения могут быть обусловлены, как разрушением нанотрубок с диаметрами более 1,49 нм, так и полимеризацией углеродных нанотрубок под давлением [99, 110, 126].

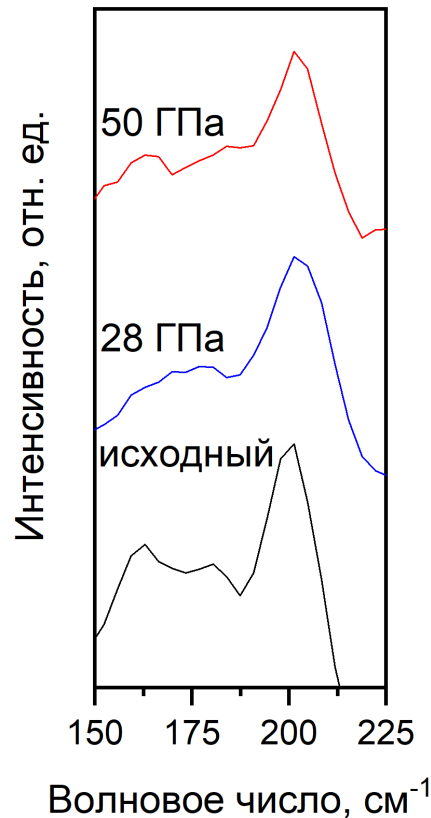


Рисунок 3.19 – Спектры КР одностенных углеродных нанотрубок (образец SP2582). RBM-полоса для исходного образца, и нанотрубок подвергнутых давлениям 28 и 50 ГПа

### 3.3 Краткие выводы к главе 3

Особенности электросопротивления при давлениях до 14 ГПа связаны с переходами поперечного сечения одностенных нанотрубок разного диаметра к уплощенной форме. Особенности электрического сопротивления, коэффициента Зеебека, и относительной теплопроводности в диапазоне давлений 16 – 42 ГПа, можно объяснить уменьшением степени контакта между нанотрубками в жгутах, а также переходом от сочетания баллистического и диффузионного механизмов проводимости, к диффузионному механизму, в случае сжатых нанотрубок [1, 41].

Фазовые переходы второго рода, наблюдаемые в зависимостях относительной теплопроводности жгутов одностенных УНТ при давлениях 22 – 36 ГПа, обусловлены частично обратимыми преобразованиями структуры жгутов

одностенных нанотрубок: процессами коллапса и разрушения нанотрубок наибольших диаметров, при сохранении структуры нанотрубок с диаметрами менее 1,49 нм.

Результаты КР спектроскопии свидетельствуют об увеличении числа разупорядоченных атомов в образцах, подвергнутых воздействию высокого давления. При этом структура одностенных нанотрубок, после воздействия давлением порядка 50 ГПа сохраняется.

Подобная картина может быть обусловлена, как разрушением нанотрубок с диаметрами более 1,49 нм, так и полимеризацией углеродных нанотрубок, то есть образованием новых связей между соседними нанотрубками под действием высокого давления [34, 99, 110, 126, 128].

Полученные результаты опубликованы в ряде работ, полный список которых представлен в соответствующем разделе диссертации.

## **Глава 4. Влияние высокого давления на электрические свойства и структуру двустенных углеродных нанотрубок**

В данной главе представлены результаты исследования влияния высокого давления на структурные, электрические и термоэлектрические свойства двустенных углеродных нанотрубок при давлениях до 50 ГПа в интервале температур от 77 до 400 К.

Исследования электрических и термоэлектрических свойств углеродных нанотрубок проводили с помощью экспериментальных установок и камер высокого давления типа “закругленный конус - плоскость”, рассмотренных во второй главе. Исследование структуры углеродных нанотрубок, до и после воздействия высокими давлениями, проводили с помощью системы отображающей конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR+, также описанной во второй главе.

В качестве объектов исследования выбраны жгуты двустенных углеродных нанотрубок, синтезированные методами парофазного осаждения. Диаметр нанотрубок составлял 0,8 – 4,0 нм.

Ниже приведены барические зависимости электрического сопротивления, коэффициента Зеебека, и относительной теплопроводности жгутов двустенных нанотрубок при давлениях до 50 ГПа и комнатной температуре, а также температурные зависимости электросопротивления, полученные в диапазоне температур 77 – 400 К при статических давлениях 20 – 50 ГПа. Рассмотрены спектры комбинационного рассеяния двустенных углеродных нанотрубок, до и после воздействия давлениями до 50 ГПа.

### **4.1 Электрическое сопротивление и термоЭДС двустенных углеродных нанотрубок при высоких давлениях**

Представленная на рисунке 4.1 барическая зависимость электрического сопротивления жгутов двустенных УНТ при давлениях до 28 ГПа подобна ранее полученным для одностенных нанотрубок (рисунки 3.1 и 3.4): при увеличении

давления сопротивление немонотонно уменьшается, а при снижении нагрузки, также немонотонно увеличивается. Здесь и далее, пустыми символами отмечены значения полученные при увеличении давления, а закрашенными – при уменьшении нагрузки. По сравнению с образцами жгутов одностенных нанотрубок, в данном случае гистерезис сопротивления менее выражен. При снижении нагрузки сопротивление не возвращается к исходному значению. При увеличении давления, изменения в наклоне кривой зависимости наблюдаются при давлениях 8, 21 и 24 ГПа. Особенность при 24 ГПа, отсутствует в барической зависимости электросопротивления при уменьшении давления (рисунок 4.1).

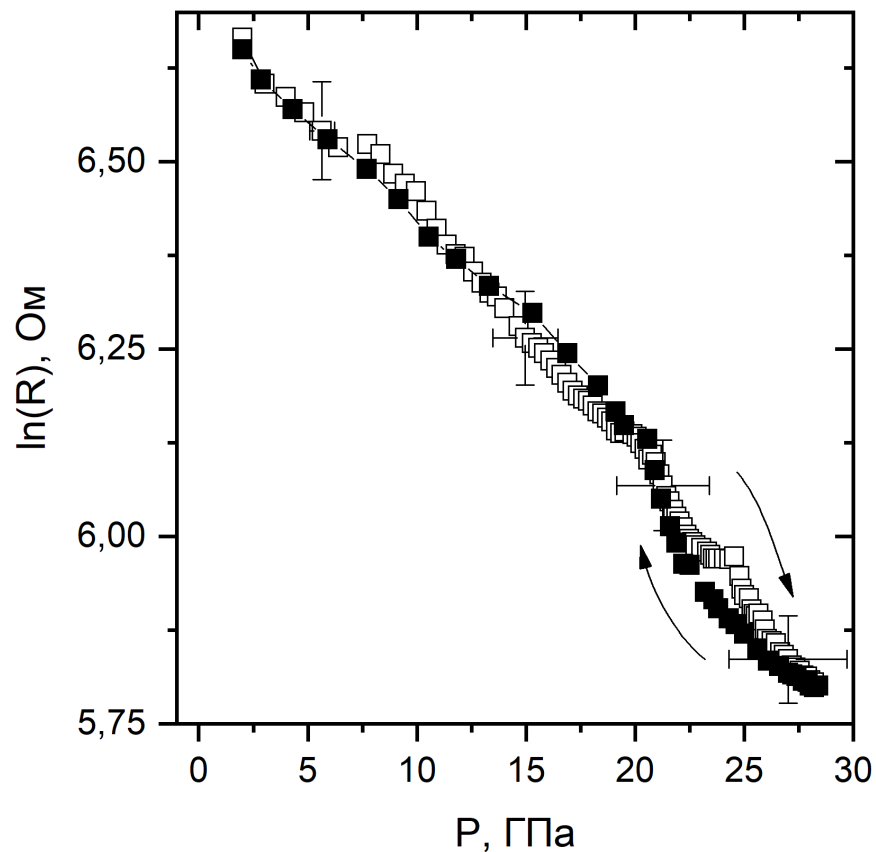


Рисунок 4.1 – Барическая зависимость электрического сопротивления двустенных УНТ при давлениях до 28 ГПа. Стрелки указывают направление увеличения и снижения давления

Изменения в наклоне кривой зависимости при 8 ГПа, могут быть связаны с переходом поперечного сечения нанотрубок от цилиндрической к уплощенной

форме (рисунки 1.26-1.27) [12]. При давлениях менее 2 ГПа, структурные переходы должны происходить в нанотрубках с диаметрами более 1,4 нм [106]. Аналогичные переходы при 8 ГПа, должны наблюдаться в нанотрубках с диаметрами 0,75 – 0,8 нм [104, 106]. Однако, в случае двустенных нанотрубок наблюдается значительное расхождение с теоретическими зависимостями, что связано со сложным характером взаимодействия внутренних и внешних нанотрубок различного диаметра в двустенных УНТ, и двустенных нанотрубок в жгуте.

Слабое изменение наклона кривой на интервале от 8 до 21 ГПа, можно объяснить непрерывной деформацией нанотрубок от искаженной гексагональной или эллиптической формы поперечного сечения нанотрубок к форме “трека” (рисунок 1.28) [33]. Падения сопротивления около 21 и 24 ГПа, вероятно, вызваны коллапсом или разрушением сначала внешних, затем внутренних нанотрубок. При уменьшении давления, электросопротивление не возвращается к своему исходному значению. Особенность сопротивления при 24 ГПа, при обратном ходе зависимости не наблюдается. Вероятно, это связано с необратимым коллапсом внешних нанотрубок, или в целом двустенных нанотрубок наибольших диаметров [12, 33].

С целью подтверждения предположений о необратимости происходящих преобразований, был проведен эксперимент с тремя последовательными циклами повышения и снижения давления в диапазоне до 28 ГПа (рисунок 4.2). В каждом из трех циклов измерений, электросопротивление немонотонно уменьшается при увеличении давления, и также немонотонно возрастает при снижении нагрузки.

В первом цикле измерений, сопротивление не возвращается к исходному значению при снижении давления. В давлениях порядка 21 и 24 ГПа наблюдаются особенности сопротивления, вероятно, связанные с коллапсом внешних и внутренних нанотрубок. При уменьшении давления, можно выявить только одну особенность сопротивления около 21 ГПа. Также следует отметить выраженный гистерезис сопротивления.

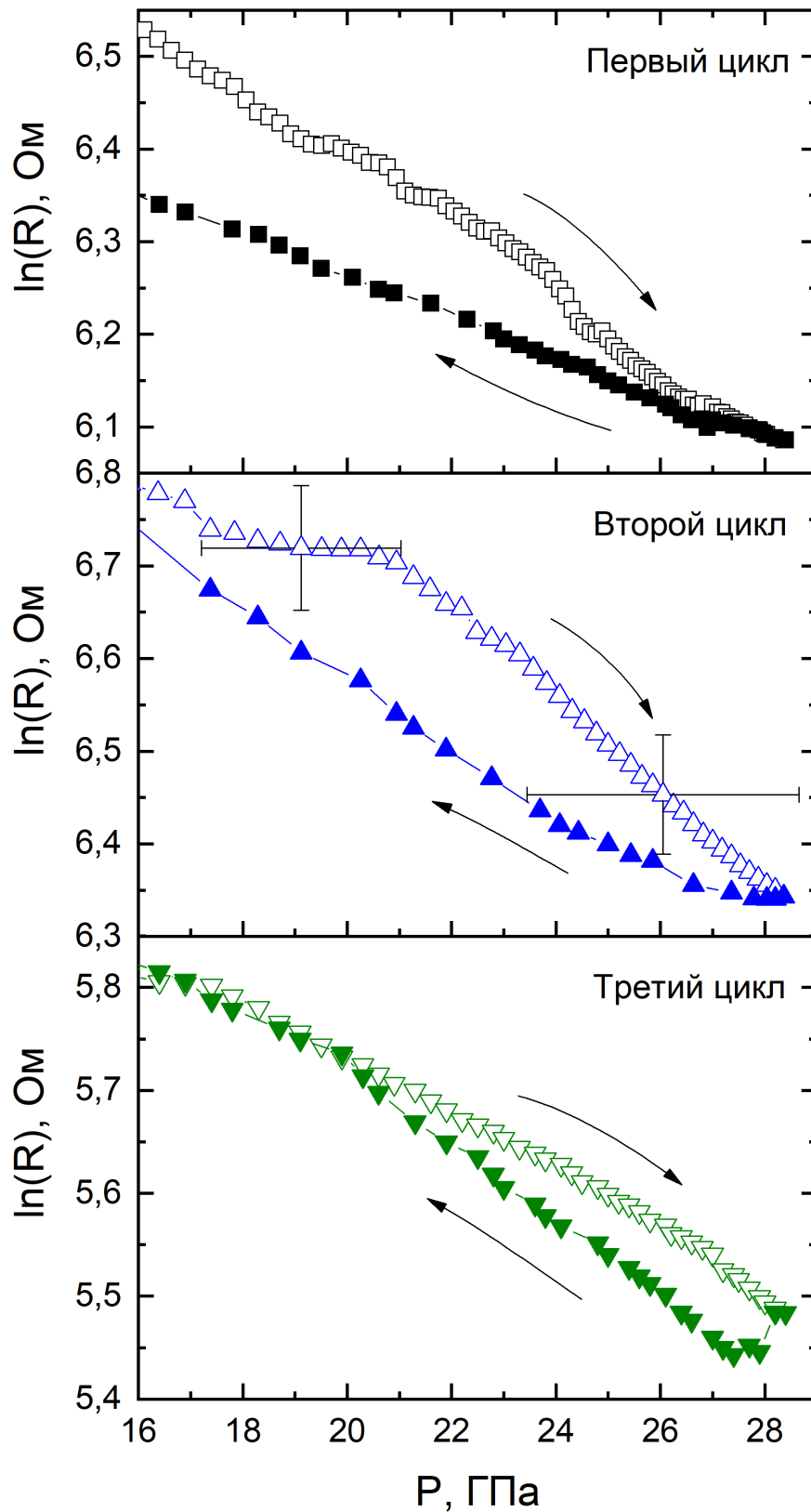


Рисунок 4.2 – Барические зависимости электрического сопротивления двустенных УНТ при давлениях от 16 до 28 ГПа в трех измерениях, следующих одно за другим (пояснения в тексте)

Во втором цикле измерений, наблюдается изменения наклона кривой при 21 ГПа. При снятии нагрузки сопротивление плавно возрастет с возвращением к начальному значению. Вторая особенность сопротивления при 24 ГПа, в данном случае не наблюдается. Можно также отметить выраженный гистерезис сопротивления в интервале от 16 до 28 ГПа.

На третьем цикле, при повышении давления, значение электросопротивления убывает с изменением наклона кривой при 17 ГПа. При снятии нагрузки сопротивление возвращается к исходному значению. На обратном ходе зависимости, можно отметить падение сопротивления при 28 – 27 ГПа, с дальнейшим постепенным сокращением гистерезиса сопротивления. При 20 ГПа, наблюдается изменение наклона кривой зависимости  $R(P)$ .

Анализируя полученные данные, можно полагать, что особенность сопротивления при 24 ГПа, является следствием разрушением структуры внешних нанотрубок, или двустенных УНТ наибольшего диаметра. Также, данное наблюдение может быть связано с образованием новых связей между соседними внешними нанотрубками ДУНТ, то есть может являться следствием частичной полимеризации нанотрубок [99, 110]. Сложный характер кривой зависимости  $R(P)$ , и уменьшения гистерезиса сопротивления во втором и третьем циклах измерений можно объяснить процессами стабилизации структуры жгутов нанотрубок давлением, после необратимых преобразований, произошедших во время первого цикла измерений. Данный процесс заключается в образовании новых связей, и вытеснении из пространства между нанотрубками разупорядоченных фрагментов. Полученная на третьем цикле зависимость, по-видимому, характеризует сопротивление не разрушившихся двустенных нанотрубок меньшего диаметра, и образовавшихся, в результате разрушения более крупных ДУНТ, одностенных УНТ.

На рисунке 4.3 представлены барические зависимости электрического сопротивления жгутов двустенных углеродных нанотрубок  $\text{HiPco}$  в диапазоне давлений от 20 до 50 ГПа и комнатной температуре. Стрелки показывают направление увеличения и снижения давления. В данном случае, при увеличении

нагрузки можно также наблюдать падения сопротивления при давлениях около 20 и 25 ГПа, а также при 48 ГПа. При уменьшении давления сопротивление немонотонно возрастает, и не возвращается к исходному значению. Наблюдается выраженный гистерезис сопротивления во всем диапазоне давлений. Особенности сопротивления при 48 и 25 ГПа на обратном ходе зависимости не наблюдаются. Очевидно, что в данном случае в образце происходят необратимые преобразования. Наблюдаемые падения сопротивления можно объяснить коллапсом и разрушением двустенных нанотрубок различного диаметра.

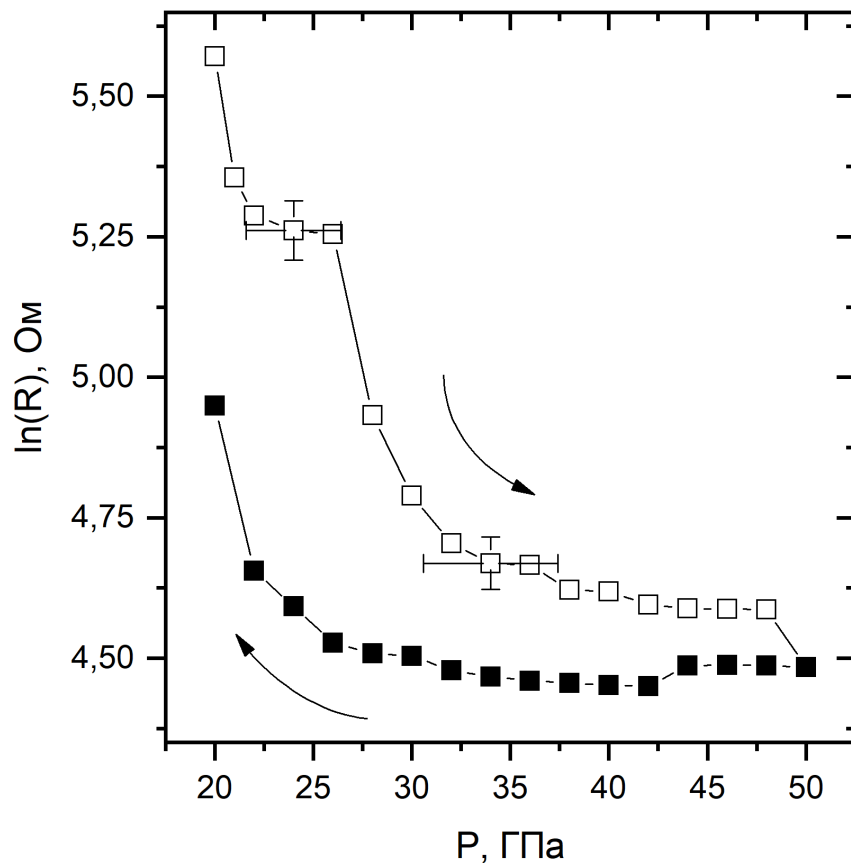


Рисунок 4.3 – Барическая зависимость электрического сопротивления двустенных УНТ в диапазоне давлений от 20 до 50 ГПа. Стрелки указывают направление увеличения и снижения давления

Таким образом, особенность сопротивления при 20 – 21 ГПа обусловлена частично обратимым коллапсом нанотрубок; аналогичная особенность при 24 – 25 ГПа связана с разрушением внешних нанотрубок, или в целом двустенных

нанотрубок наибольших диаметров (рисунки 4.1 – 4.3); падение сопротивления около 48 ГПа может быть обусловлено как разрушением оставшихся нанотрубок, так и образованием связей между нанотрубками: полимеризацией нанотрубок. Проверить данные предположения позволила КР спектроскопия, результаты которой приведены в следующем параграфе.

Температурные зависимости электросопротивления жгутов двустенных углеродных нанотрубок в диапазоне температур от 77 до 400 К, полученные при постоянных давлениях от 22 до 50 ГПа, в цикле увеличения давления, представлены в координатах Аррениуса на рисунке 4.4. На рисунке 4.5 приведены аналогичные температурные зависимости в цикле уменьшения давления. Как и в случае одностенных УНТ SP2582, с увеличением давления, зависимость электрического сопротивления от температуры значительно снижается, а при уменьшении давления увеличивается. Особенно это проявляется при давлениях более 28 ГПа. Данные наблюдения хорошо согласуются с барическими зависимостями электрического сопротивления, представленными на рисунках 4.1 и 4.3.

Температурные зависимости  $R(T)$  исследованных двустенных УНТ, также имеют вид характерный для невырожденных полупроводников. При температурах до 210 – 225 К (для разных давлений) наблюдается тот же активационный характер зависимости, что и в случае одностенных нанотрубок SP2582. Однако, при дальнейшем увеличении температуры зависимость  $R(T)$  приобретает более сложный характер. Например, при 20 ГПа, в цикле повышения давления, появляются две точки перегиба: около 250 и 350 К (рисунок 4.4). При повышении давления до 26 ГПа, наблюдается только одна такая особенность при температуре порядка 250 К. 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. Однако, при 46 и 50 ГПа, были получены зависимости, аналогичные тем, что наблюдались при давлениях ниже

35 ГПа.

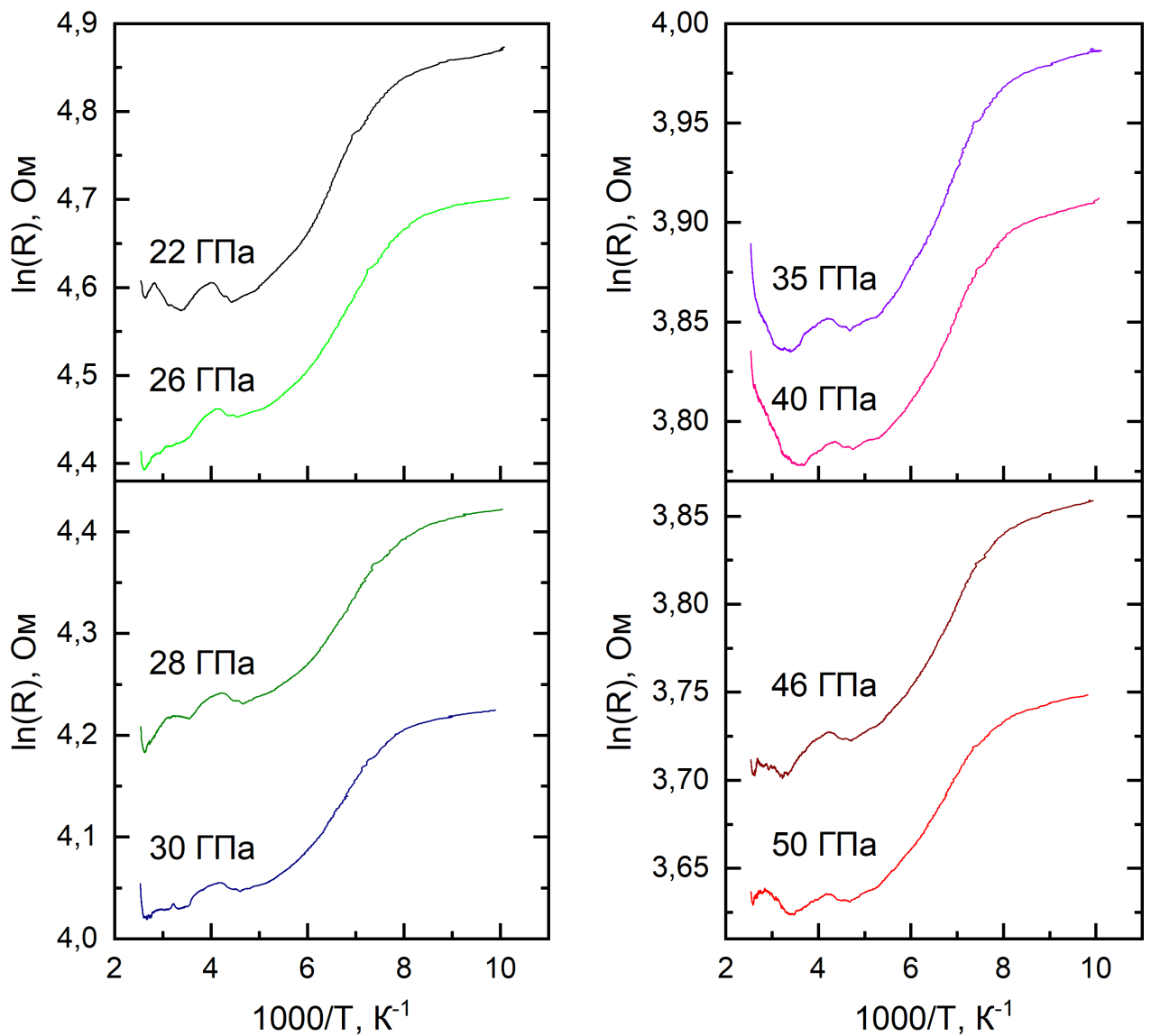


Рисунок 4.4 – Температурные зависимости электрического сопротивления жгутов двустенных УНТ в координатах Аррениуса в цикле повышения нагрузки от 22 до 50 ГПа

В измерениях, выполненных при понижении давления от 50 ГПа (рисунок 4.5), наблюдаются зависимости аналогичного типа: тот же активационный характер зависимости при температурах до 225 К, и особенности в виде точек перегиба, при тех же давлениях. Однако, при давлениях 35 и 40 ГПа, рост сопротивления при температуре 295 К не наблюдался, что может

свидетельствовать о необратимых преобразованиях, происходящих в образце при давлениях порядка 46 – 50 ГПа.

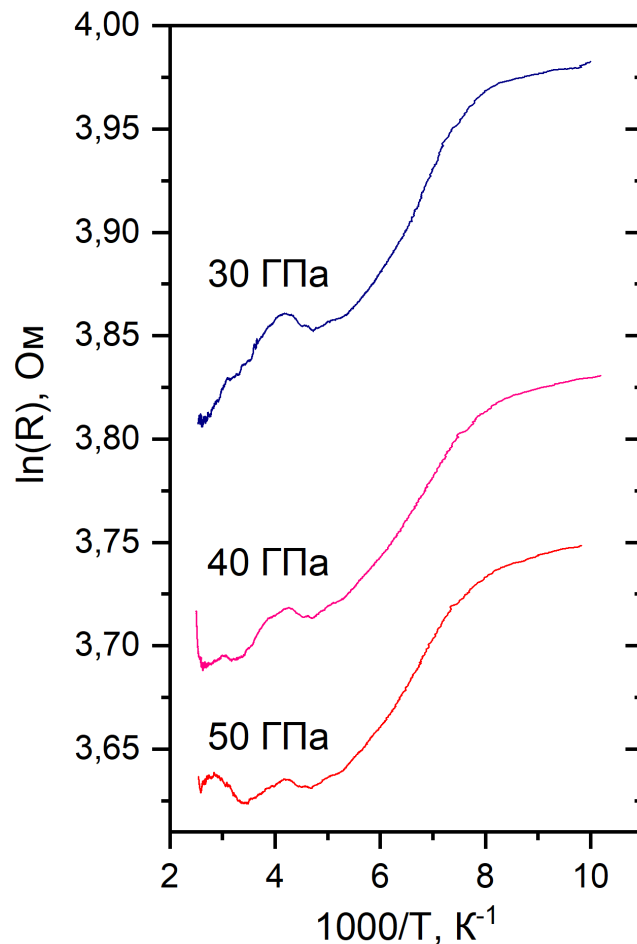


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости электрического сопротивления жгутов двустенных нанотрубок в координатах Аррениуса в цикле снижения давления от 50 до 30 ГПа

Наблюдаемая картина связана со структурными преобразованиями, происходящими в образце при высоких давлениях. При различных давлениях, нанотрубки разных диаметров претерпевают коллапс или разрушаются. Также подобный характер зависимостей  $R(T)$  обусловлен изменением механизма переноса заряда при сжатии нанотрубок в жгуте: изменяется расстояние между соседними нанотрубками и противоположными стенками самих нанотрубок. 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 4.6 представлены барические зависимости коэффициента Зеебека  $S$  двустенных УНТ, полученные в трех 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, также, как и в случае одностенных нанотрубок SP2582, свидетельствует об электронном типе носителей. Характер барических зависимостей коэффициента Зеебека двустенных углеродных нанотрубок демонстрирует частичную обратимость фазовых преобразований, происходящих в образце под давлением.

Барическая зависимость коэффициента  $S$  образца двустенных УНТ аналогична зависимости  $S(P)$  одностенных нанотрубок SP2582, однако, в каждом из трех циклов присутствуют определенные особенности, вероятно, связанные с изменениями, происходящими в структуре образца.

На первом цикле, при сжатии видны две точки перегиба при давлениях 16 и 26 ГПа. При уменьшении нагрузки наблюдается только одна подобная особенность при 18 ГПа (рисунок 4.6). Во втором цикле, на обеих кривых видны две точки перегиба: около 18 и 26 ГПа в случае повышения давления, 20 и 28 ГПа при понижении давления. В третьем цикле измерений, наблюдались те же особенности, что и во втором, но в данном случае они были более выражены. Также, в третьем цикле можно отметить выраженный барический гистерезис при давлениях менее 28 ГПа.

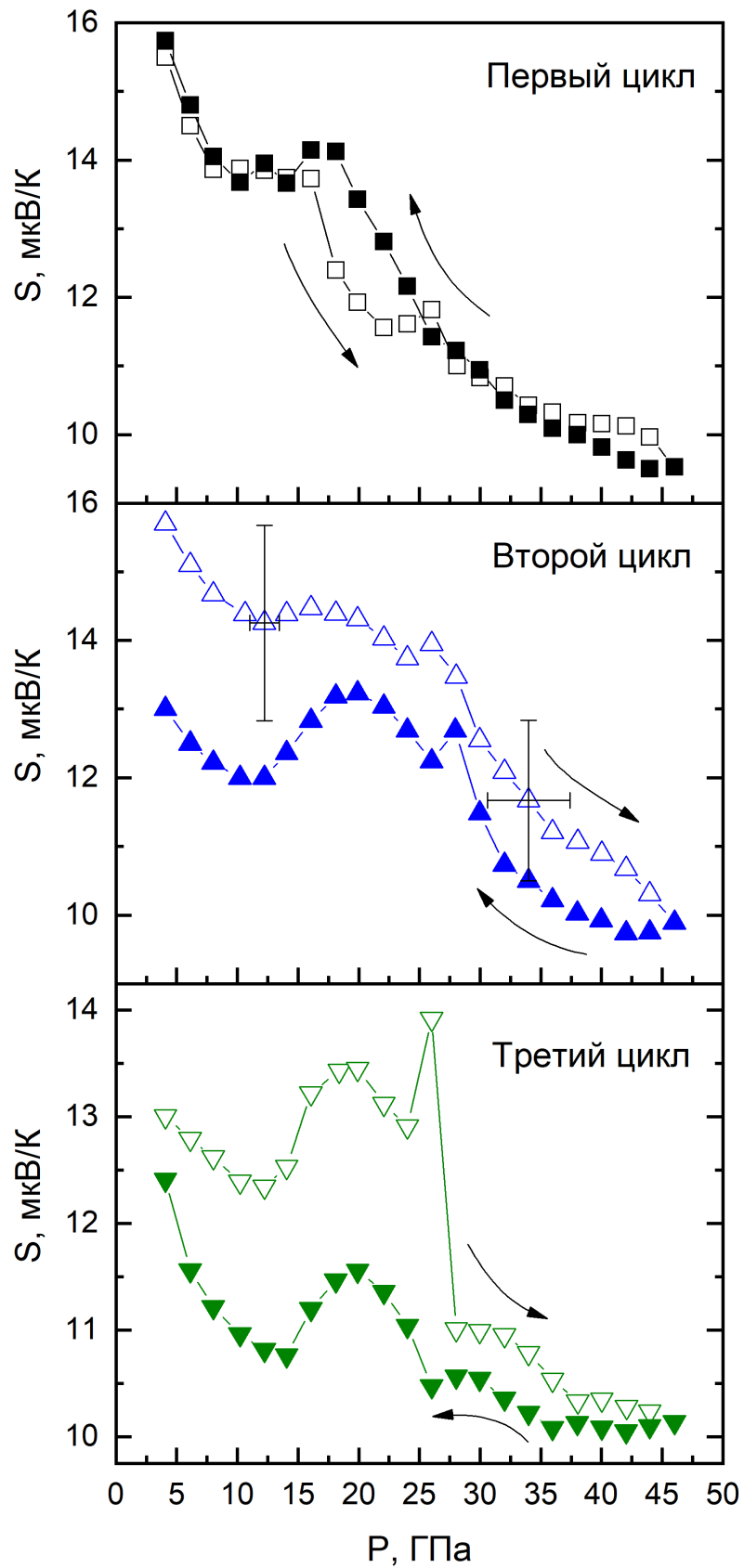


Рисунок 4.6 – Барические зависимости коэффициента Зеебека двустенных УНТ при давлениях до 46 ГПа. Стрелки указывают направление увеличения и снижения давления (пояснения в тексте)

Барические зависимости относительной теплопроводности двустенных УНТ, полученные в трех измерениях, следующих одно за другим, при давлениях до 46 ГПа, приведены на рисунке 4.7. При увеличении давления относительная теплопроводность образца немонотонно возрастает, и также немонотонно убывает при снижении давления. В каждом последующем цикле измерений наблюдается увеличение гистерезиса теплопроводности. При уменьшении давления, величина относительной теплопроводности практически возвращается к исходному значению.

На каждом из трех циклов измерений, в барической зависимости относительной теплопроводности можно отметить две особенности в виде точек перегиба при 22 и 36 ГПа. Данные особенности могут быть связаны с изменением механизма теплопроводности: с переходом от сочетания баллистического и диффузионного переноса тепла к диффузионному транспорту [1], при коллапсе и разрушении двустенных нанотрубок различного диаметра.

Характер барических зависимостей коэффициента Зеебека и относительной теплопроводности двустенных углеродных нанотрубок демонстрирует частичную обратимость фазовых преобразований, происходящих в образце под давлением.

На рисунке 4.8 представлены барические зависимости производной теплопроводности по давлению для образца жгутов двустенных нанотрубок. Производная теплопроводности имеет максимум при давлении 30 ГПа, как и в случае одностенных нанотрубок (рисунок 3.10). Учитывая существенные различия в диаметрах исследованных образцов одностенных и двустенных нанотрубок, можно предположить, что наблюдаемые обратимые фазовые переходы второго рода, не связаны с преобразованиями формы поперечного сечения нанотрубок. Более вероятно, что данные переходы обусловлены образованием связей между соседними углеродными нанотрубками. Подобные преобразования должны приводить к увеличению доли  $sp^3$ -гибридизованных атомов. Данные предположения позволила проверить спектроскопия комбинационного рассеяния.

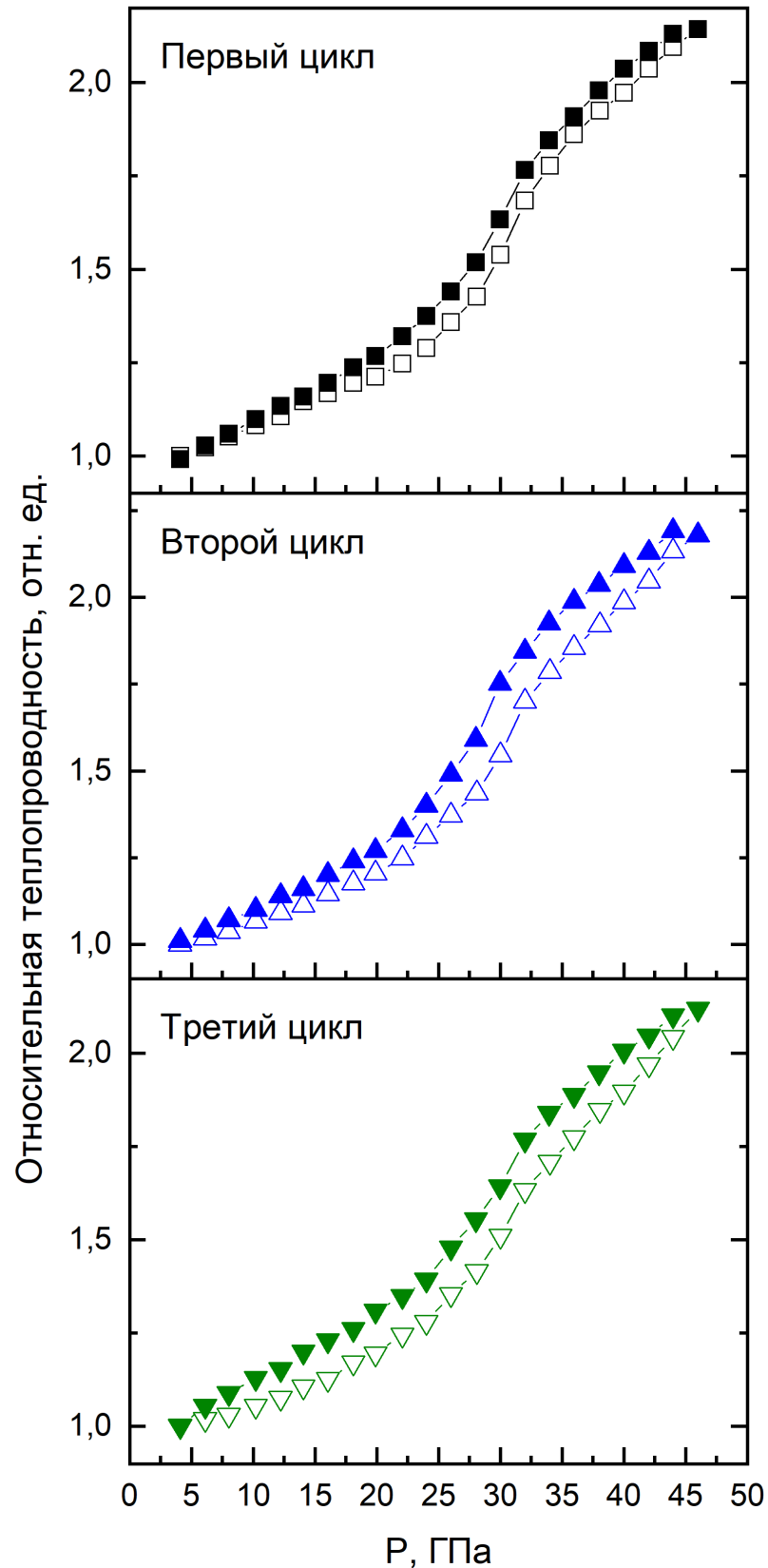


Рисунок 4.7 – Барические зависимости относительной теплопроводности двустенных УНТ. Стрелки указывают направление увеличения и снижения давления (пояснения в тексте)

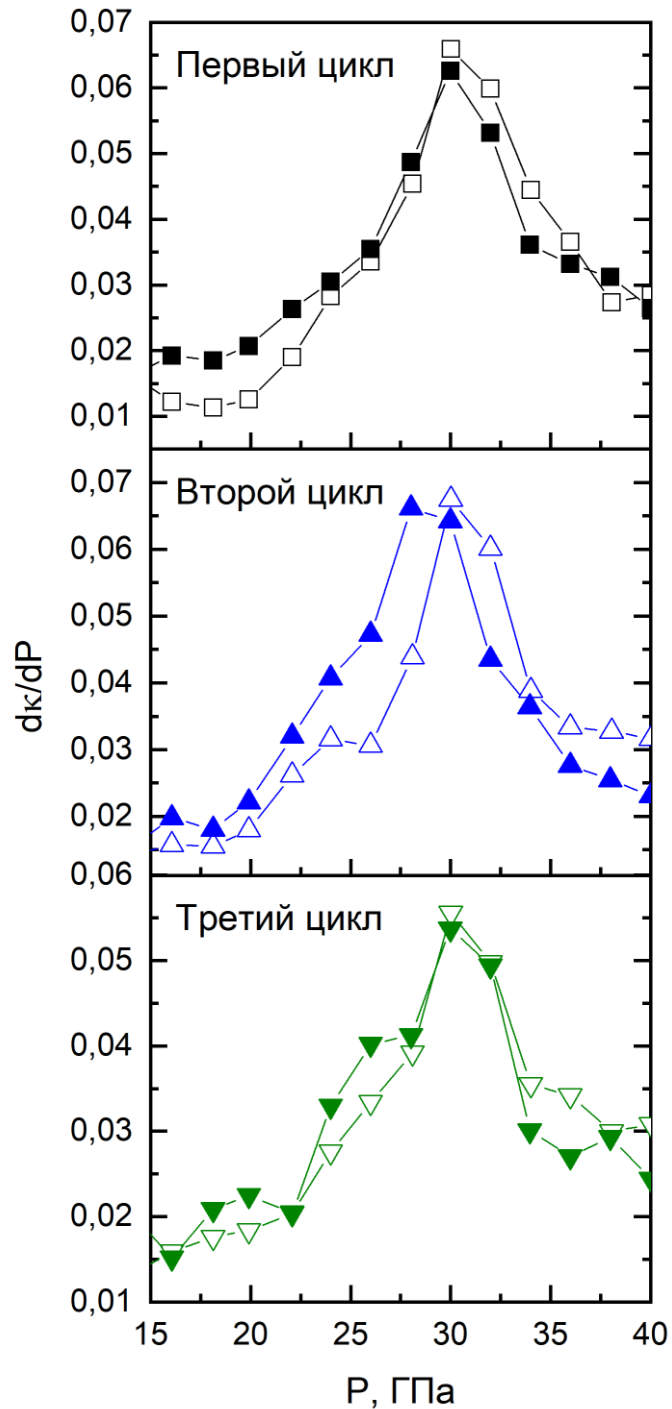


Рисунок 4.8 – Барические зависимости производной относительной теплопроводности по давлению жгутов двустенных нанотрубок. Пустыми символами отмечены значения полученные при увеличении давления, закрашенными – при уменьшении нагрузки

Вероятно, полное разрушение структуры исследуемы двустенных нанотрубок происходит при давлениях порядка 48 ГПа, которое не было

достигнуто при измерениях коэффициента Зеебека и относительной теплопроводности. Данные наблюдения находятся в хорошем соответствии с барическими зависимостями электросопротивления и коэффициента Зеебека.

Таким образом, особенности сопротивления при давлениях до 8 ГПа связаны с переходами нанотрубок различного диаметра от цилиндрической или гексагональной к уплощенной форме поперечного сечения. Особенности электрического сопротивления, коэффициента  $S$ , и относительной теплопроводности в диапазоне давлений 14 – 36 ГПа, связаны с коллапсом и разрушением внешних и внутренних нанотрубок различного диаметра под действием высокого давления. При этом, коллапс внешних нанотрубок, происходящий при давлении 24 – 25 ГПа, необратим, что также подтверждается температурными зависимостями электросопротивления.

Трехмерные структуры на основе нанотрубок, устойчивые после воздействия давлением порядка 50 ГПа, вероятно, в данном случае не образуются, и структура двустенных нанотрубок полностью разрушается. Преобразования, происходящие при давлениях менее 46 ГПа, могут быть частично обратимы, что подтверждается барическими зависимостями электрического сопротивления при давлениях до 28 ГПа и барическими зависимостями коэффициента Зеебека и относительной теплопроводности при давлениях до 46 ГПа.

## **4.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния двустенных углеродных нанотрубок**

Для проверки ряда предположений выдвинутых при анализе результатов исследования влияния высокого давления на электрические характеристики жгутов двустенных углеродных нанотрубок были получены спектры комбинационного рассеяния для исходного образца, и жгутов двустенных нанотрубок подвергнутых давлениям порядка 28 и 50 ГПа.

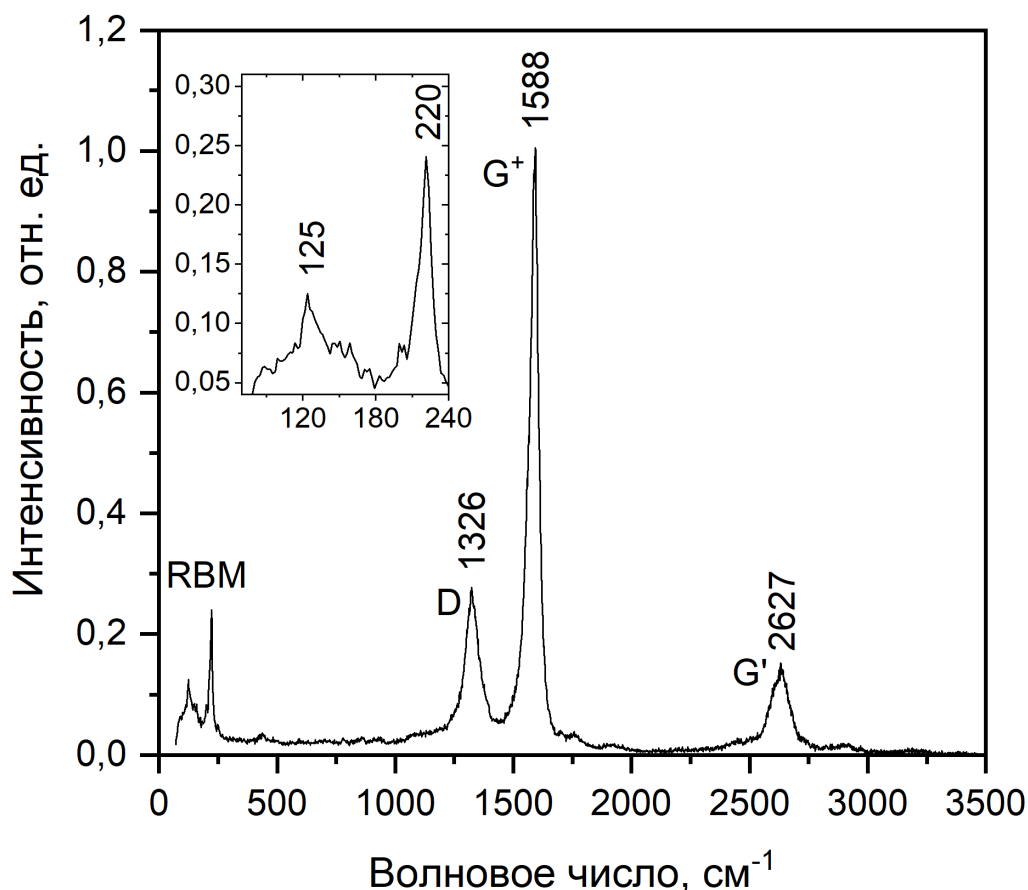


Рисунок 4.9 – Спектры КР исходного образца двустенных углеродных нанотрубок. На вставке дополнительно показана RBM-полоса в увеличенном масштабе

На рисунке 4.9 представлен спектр комбинационного рассеяния исходного образца двустенных углеродных нанотрубок, не подвергнутого обработке давлением. В данном случае, можно отметить такие особенности КР спектров, как: RBM-полоса, разделенная на две группы мод; D-полоса, имеющая большую интенсивность по сравнению с одностенными УНТ (рисунки 3.11 и 3.15), не разделенная G-полоса и G'-мода.

D-полоса спектра, с максимумом около  $1326 \text{ см}^{-1}$ , имеет интенсивность порядка 28% от G<sup>+</sup>-моды, и ширину на половине высоты равную  $52 \text{ см}^{-1}$ . Более высокие значения, по сравнению с исследованными образцами одностенных нанотрубок, обусловлены большим количеством дефектов структуры УНТ, а также широким диапазоном диаметров нанотрубок в образце (0,8 – 4 нм).

Разделение G-линии на две подгруппы  $G^-$  ( $1562,45 \text{ см}^{-1}$ ) и  $G^+$  ( $1588 \text{ см}^{-1}$ ) слабо различимо, как и в случае образца одностенных нанотрубок SP2582. Подобная особенность G-полосы обусловлена тем, что в двустенных нанотрубках одновременно осуществляются колебания атомов углерода в стенках с разным диаметром и кривизной. G-полоса в спектрах таких трубок содержит много близко расположенных мод и поэтому близка по форме к G-модам, наблюдаемым в спектрах графита, однако, имеет большую ширину (рисунок 1.15). Ширина  $G^+$ -моды на половине высоты составляет  $41 \text{ см}^{-1}$ . Также, как и в случае одностенных нанотрубок, достаточно малая ширина и форма G-полосы позволяют сделать вывод о том, что исследованные в работе двустенные УНТ, обладают полупроводниковыми свойствами [83, 89].

RBM-полоса радиальных дыхательных мод образца двустенных УНТ находится в диапазоне  $80 - 290 \text{ см}^{-1}$ . В случае двустенных нанотрубок, RBM-полоса разделяется на две группы мод: пики с меньшими частотами соответствуют радиальным колебаниям внешних нанотрубок, а пики с большими частотами колебаниям внутренних (рисунок 1.18) [96, 97]. На рисунке 4.9 в области низких частот можно отметить два RBM пика, при  $220$ , и  $125 \text{ см}^{-1}$ . Для расчета диаметров по формуле (6), наиболее оптимальными в случае двустенных УНТ считаются значения постоянных  $A$  и  $B$  равные  $233$  и  $14 \text{ см}^{-1}$ , соответственно [96, 150-151]. Параметр  $B$  в выражении характеризует взаимодействие между внутренней и внешней трубками в двустенной УНТ, и нанотрубками в жгуте. По частотам пиков были рассчитаны средние значения диаметров:  $1,13 \text{ нм}$  для внутренних нанотрубок, и  $2,10 \text{ нм}$  для внешних.

КР спектры образца двустенных нанотрубок, подвергнутых давлению  $28 \text{ ГПа}$ , полученные после снятия нагрузки, представлены на рисунке 4.10. Ширина на половине высоты  $G^+$ -пика увеличилась до  $55 \text{ см}^{-1}$ . D-полоса имеет максимум при  $1324 \text{ см}^{-1}$ , и интенсивность около  $51\%$  от  $G^+$ -моды. Ширина на половине высоты D-моды увеличилась до  $73 \text{ см}^{-1}$ . В области низких частот можно обозначить только один пик с частотой  $219 \text{ см}^{-1}$  ( $1,14 \text{ нм}$ ), и широкую область с центром около  $120 \text{ см}^{-1}$ .

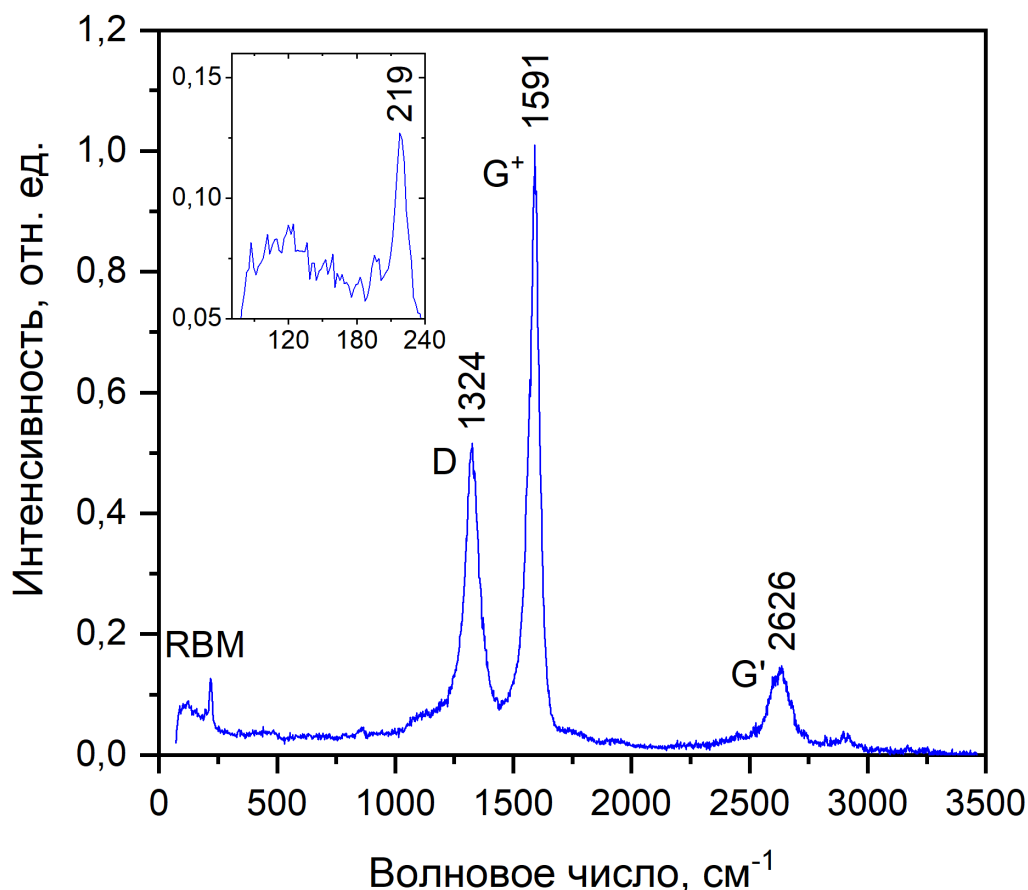


Рисунок 4.10 – Спектры КР двустенных углеродных нанотрубок подвергнутых давлению 28 ГПа. На вставке дополнительно показана RBM-полоса в увеличенном масштабе

Значительный рост интенсивности D-линии, свидетельствует об увеличении количества разупорядоченного углерода в образце. Вместе с этим, исчезновение резонансного пика, соответствующего радиальным колебаниям внешних нанотрубок в двустенных УНТ, позволяет предположить несколько возможных вариантов происходящих преобразований: 1) разрушение стенок внешних нанотрубок, 2) образование связей между внешними нанотрубками в жгуте, то есть полимеризация нанотрубок, и 3) разрушение двустенных нанотрубок с наибольшими диаметрами.

Третий вариант в данном случае маловероятен, так как значительного положительного частотного смещения комбинационной моды, соответствующей колебаниям внутренних нанотрубок, не наблюдается, однако, можно отметить

уменьшении ее интенсивности. Первый вариант более соответствует наблюдаемой картине: ослабление интенсивности моды с частотой  $219 \text{ см}^{-1}$ , может быть обусловлено тем, что фрагменты разрушившихся внешних нанотрубок препятствуют радиальным колебаниям внутренних нанотрубок. Второй вариант также нельзя исключать из рассмотрения, учитывая высокую структурную стабильность двустенных нанотрубок [48]. В то же время, образование связей между внешними нанотрубками не должно препятствовать радиальным колебаниям внутренних УНТ.

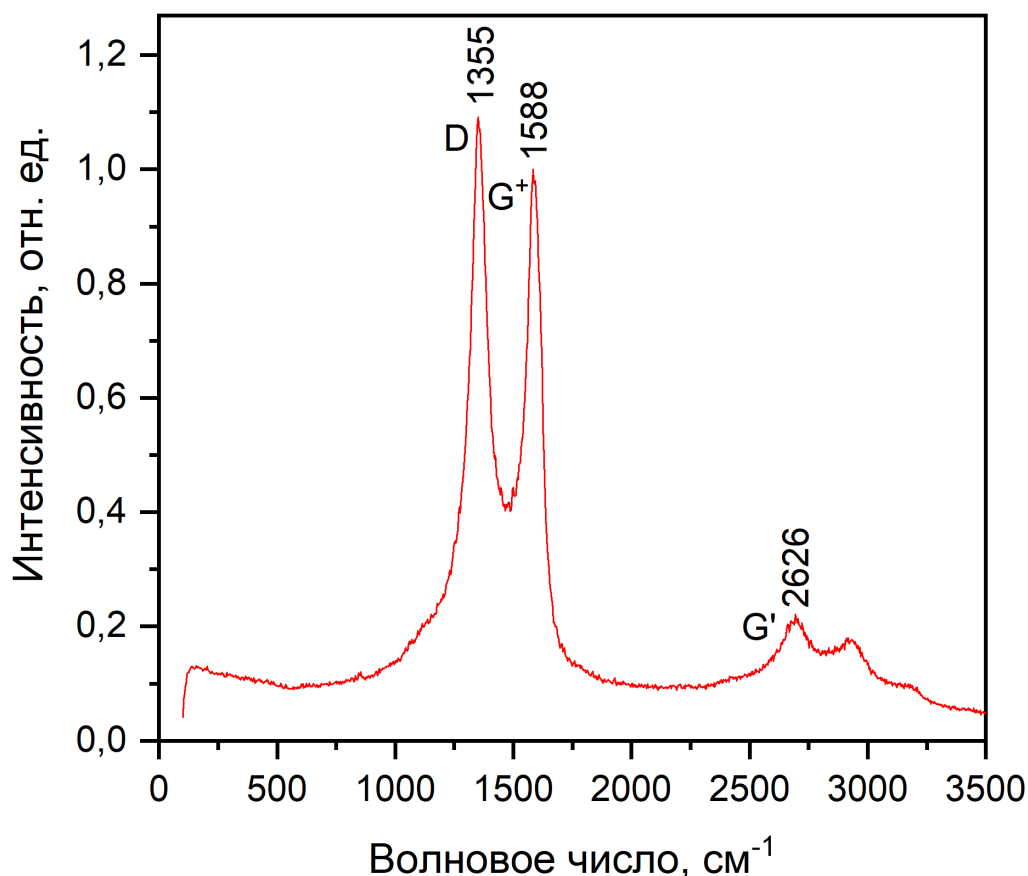


Рисунок 4.11 – Спектры КР одностенных углеродных нанотрубок подвергнутых давлению 50 ГПа (образец SP2582). На вставке дополнительно показана RBM-полоса в увеличенном масштабе

КР спектры образца двустенных УНТ, подвергнутых давлению 50 ГПа, представлены на рисунке 4.11. Ширина на половине высоты  $G^+$ -пика увеличилась

до  $92 \text{ см}^{-1}$ . D-полоса имеет максимум при  $1355 \text{ см}^{-1}$ , и интенсивность порядка 109% от G<sup>+</sup>-моды. Ширина на половине высоты D-полосы увеличилась до  $93 \text{ см}^{-1}$ . В области низких частот резонансные пики не наблюдаются. Более широкая и обладающая высокой интенсивностью D-линия, а также отсутствие пиков в области низких частот свидетельствуют о разрушении структуры углеродных нанотрубок. В случае образования сверхтвёрдой фазы, то есть полимеризации нанотрубок, в области низких частот должны прослеживаться моды, соответствующие радиальным колебаниям нанотрубок [127].

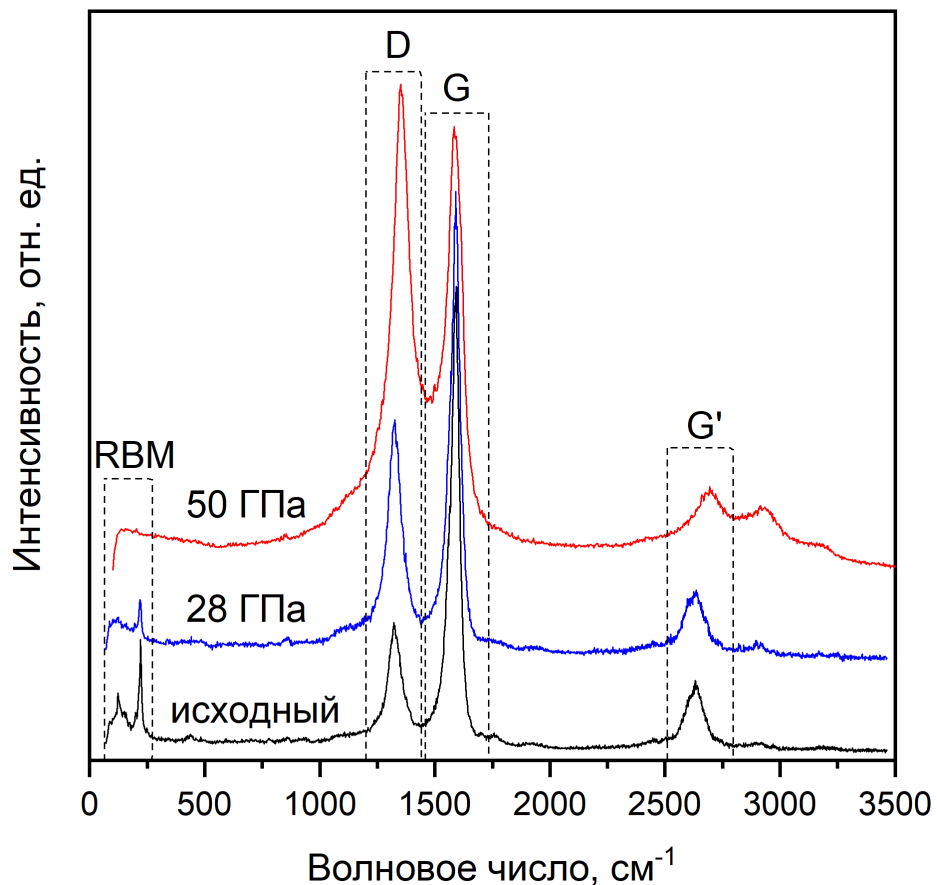


Рисунок 4.12 – Спектры КР двустенных углеродных нанотрубок до и после воздействия давлениями 28 и 50 ГПа

Изменения, происходящие в спектрах после воздействия давлениями 28 и 50 ГПа, продемонстрированы на рисунках 4.12 и 4.13. Сравнительный анализ КР спектров показал, что отношение интенсивностей  $I_D/I_G$ , характеризующее

соотношение в анализируемом образце количества атомов углерода с упорядоченной и разупорядоченной структурой, 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 (рисунок 4.12).

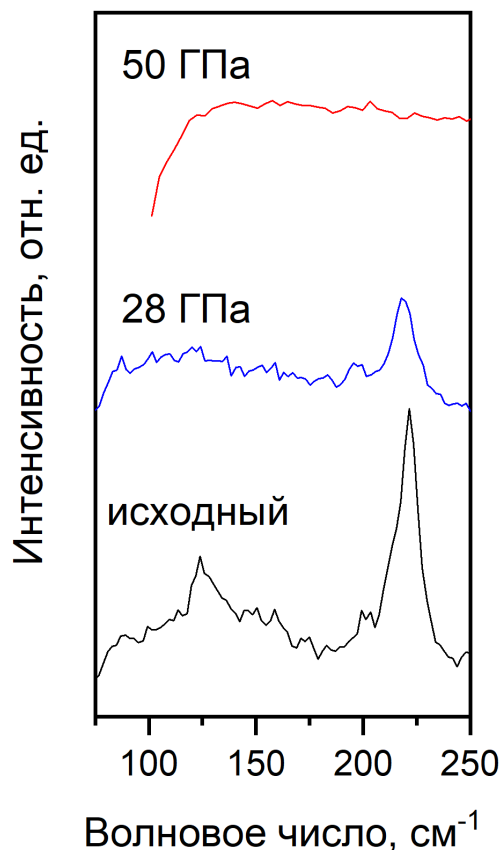


Рисунок 4.13 – Спектры КР двустенных углеродных нанотрубок. RBM-полоса для исходного образца, и нанотрубок подвергнутых давлениям 28 и 50 ГПа

Наблюдаемая картина свидетельствует о значительном увеличении числа  $sp^3$ -гибридизованных атомов, при этом структура двустенных нанотрубок изменяется уже при давлениях порядка 28 ГПа. При рассмотрении области низких частот в более крупном масштабе (рисунок 4.13) можно сделать вывод о том, что разрушение двустенных нанотрубок происходит в два этапа. При давлениях менее 28 ГПа происходит необратимый коллапс, или разрушение внешних нанотрубок, при этом структура внутренних нанотрубок сохраняется. После воздействия

давлением 50 ГПа, структурные особенности УНТ не прослеживаются, то есть происходит разрушение стенок внутренних нанотрубок.

### 4.3 Краткие выводы к главе 4

Особенности электрического сопротивления при давлениях до 8 ГПа связаны с изменением формы поперечного сечения нанотрубок различного диаметра. Особенности барических зависимостей коэффициента Зеебека, электросопротивления и относительной теплопроводности в диапазоне давлений 14 – 36 ГПа, обусловлены коллапсом и разрушением внешних и внутренних нанотрубок различного диаметра под действием высокого давления, и изменением механизма переноса заряда при сжатии нанотрубок в жгутах.

Частичная обратимость фазовых переходов второго рода, наблюдаемых в зависимостях относительной теплопроводности жгутов двустенных углеродных нанотрубок при давлениях 22 – 36 ГПа, обусловлена сохранением структуры нанотрубок с наименьшими диаметрами при давлениях порядка 46 ГПа.

На основании результатов КР спектроскопии и электрических измерений при давлениях до 50 ГПа, можно заключить, что разрушение структуры двустенных нанотрубок со средним диаметром порядка 1,5 нм, происходит в два этапа при разных критических давлениях: сначала разрушаются внешние нанотрубки (при давлении 24 – 25 ГПа), затем внутренние. Разрушение внутренних нанотрубок наименьших диаметров происходит при давлениях более 48 ГПа.

Полученные результаты опубликованы в ряде работ, полный список которых представлен в соответствующем разделе диссертации.

## Основные результаты и выводы работы

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.

**Список литературы**

1. Елецкий, А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179, № 3. – С. 225-242.
2. Shulaker, M.M. Three-dimensional integration of nanotechnologies for computing and data storage on a single chip / M.M. Shulaker, G. Hills, R.S. Park, R.T. Howe, K. Saraswat, H.-S.P. Wong, S. Mitra // Nature. – 2017. – V. 547. – P. 74-78.
3. Fedotov, P.V. Enhanced optical transparency of films formed from sorted metallic or semiconducting single-walled carbon nanotubes filled with CuCl / P.V. Fedotov, V.A. Eremina, A.A. Tonkikh, A.I. Chernov, and E.D. Obraztsova // Physica Status Solidi B. – 2016. – V. 253, Iss. 12. – P. 2400-2405.
4. 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.
5. Zhai, Y. Carbon materials for chemical capacitive energy storage / Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P.F. Fulvio, R.T. Mayes, and S. Dai // Advanced Materials. – 2011. – V. 23. – P. 4828-4850.
6. Shen, C. Double-walled carbon nanotubes: Challenges and opportunities / C. Shen, A.H. Brozena, Y. Wang // Nanoscale. – 2011. – V. 3. – P. 503-518.
7. Yu, L. Recent Development of Carbon Nanotube Transparent Conductive Films / L. Yu, C. Shearer, and J. Shapter // Chemical Reviews. – 2016. – V. 116, Iss. 22. – P. 13413–13453.
8. Franklin, A.D. Sub-10 nm Carbon Nanotube Transistor / A.D. Franklin, M. Luisier, S.-J. Han, G. Tulevski, C.M. Breslin, L. Gignac, M.S. Lundstrom, and W. Haensch // Nano Letters. – 2012. – V. 12. – P. 758-762.
9. Shulaker, M.M. Carbon nanotube computer / M.M. Shulaker, G. Hills, N. Patil, H. Wei, H.-Y. Chen, H.-S.P. Wong, S. Mitra // Nature. – 2013. – V. 506. – P. 526-530.

10. Hills, G. Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors / G. Hills, C. Lau, A. Wright, S. Fuller, M.D. Bishop, T. Srimani, P. Kanhaiya, R. Ho, A. Amer, Y. Stein, D. Murphy, Arvind, A. Chandrakasan, and M.M. Shulaker // *Nature*. – 2019. – V. 572. – P. 595-602.
11. Kleshch, V.I. Field emission from single-walled carbon nanotubes modified by annealing and CuCl doping / V.I. Kleshch, A.A. Tonkikh, S.A. Malykhin, E.V. Redekop, A.S. Orekhov, A.L. Chuvilin, E.D. Obraztsova, and A.N. Obraztsov // *Applied Physics Letters*. – 2016. – V. 109. – P. 143112.
12. Yang, X. Structural transformations of double-walled carbon nanotube bundle under hydrostatic pressure / X. Yang, G. Wu, and J. Dong // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 89. – P. 113101.
13. Liang, B. Highly Sensitive, Flexible MEMS Based Pressure Sensor with Photoresist Insulation Layer / B. Liang, W. Chen, Z. He, R. Yang, Z. Lin, H. Du, Y. Shang, A. Cao, Z. Tang, and X. Gui // *Small*. – 2017. – V. 13, Iss. 44. – P. 1702422.
14. 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.
15. Slattery, A.D. Improved application of carbon nanotubes atomic force microscopy probes using peakforce tapping mode / A.D. Slattery, C.J. Shearer, J.G. Shapter, A.J. Blanch, J.S. Quinton, and C.T. Gibson // *Nanomaterials*. – 2018. – V. 8, Iss. 10. – P. 807.
16. Hu, X. Amplitude response of conical multiwalled carbon nanotube probes for atomic force microscopy / X. Hu, H. Wei, Y. Deng, X. Chi, J. Liu, J. Yue, Z. Peng, J. Cai, P. Jiang and L. Sun // *RSC Advanced*. – 2019. – V. 9, Iss. 1. – P. 429-434.
17. Natsuki, T. Analysis of Vibration Frequency of Carbon Nanotubes used as Nano-Force Sensors Considering Clamped Boundary Condition / T. Natsuki, and K. Urakami // *Electronics*. – 2019. – V. 8, Iss. 10. – P. 1082.

18. Jian, M. Flexible and Highly Sensitive Pressure Sensors Based on Bionic Hierarchical Structures / M. Jian, K. Xia, Q. Wang, Z. Yin, H. Wang, C. Wang, H. Xie, M. Zhang, and Y. Zhang // *Advanced Functional Materials*. – 2017. – V. 27, Iss. 9. – P. 1606066.
19. Sun, X. Flexible Tactile Electronic Skin Sensor with 3D Force Detection Based on Porous CNTs/PDMS Nanocomposites / X. Sun, J. Sun, T. Li, S. Zheng, C. Wang, W. Tan, J. Zhang, C. Liu, T. Ma, Z. Qi, C. Liu, N. Xue // *Nano-Micro Letters*. – 2019. – V. 11, Iss. 57. – P. 1-14.
20. Zhou, G. Highly Sensitive Wearable Textile-Based Humidity Sensor Made of High-Strength, Single-Walled Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Filaments / G. Zhou, J.-H. Byun, Y. Oh, B.-M. Jung, H.-J. Cha, D.-G. Seong, M.-K. Um, S. Hyun, T.-W. Chou // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – V. 9, Iss. 5. – P. 4788-4797.
21. Suh, D. Enhanced thermoelectric properties of tungsten disulfide-multiwalled carbon nanotube composites / D. Suh, D. Lee, C. Kang, I.-J. Shon, W. Kim, and S. Baik // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22, Iss. 40. – P. 21376.
22. Kulbachinskii, V.A. Composites of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  nanocrystals and fullerene molecules for thermoelectricity / V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, M.Yu. Popov, S.G. Buga, P.B. Stepanov, V.D. Blank // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – V. 193. – P. 64-70.
23. Ovsyannikov, D.A. Transport properties of nanocomposite thermoelectric materials based on Si and Ge / D.A. Ovsyannikov, M.Yu. Popov, S.G. Buga, A.N. Kirichenko, S.A. Tarelkin, V.V. Aksenkov, E.V. Tat'yanin, and V.D. Blank // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V. 57, Iss. 3. – P. 605-612.
24. Xie, D. Synergistic optimization of thermoelectric performance in p-type  $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ /Graphene composite / D. Xie, J. Xu, G. Liu, Z. Liu, H. Shao, X. Tan, J. Jiang, and H. Jiang // *Energies*. – 2016. – V. 9, Iss. 4. – P. 236.
25. Eremets, M.I. *High Pressure Experimental Methods*. – Oxford University Press Inc., NY. – 1996. – 390 p.

26. Tang, D.S. The electrical behavior of carbon nanotubes under high pressure / D.S. Tang, Z.X. Bao, L.J. Wang, L.C. Chen, L.F. Sun, Z.Q. Liu, W.Y. Zhou, S.S. Xie // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2000. – V. 61. – P. 1175-1178.
27. Falconi, R. Electronic behavior in mats of single-walled carbon nanotubes under pressure / R. Falconi, J.A. Azamar, R. Escudero // *Solid State Communications*. – 2004. – V. 129. – P. 569-572.
28. Shchennikov, V.V. Measurement of Seebeck effect (thermoelectric power) at high pressure up to 40 GPa / V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, A.Y. Manakov // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2010. – V. 71. – P. 1168-1174.
29. Morozova, N.V. Strategies and challenges of high-pressure methods applied to thermoelectric materials / N.V. Morozova, I.V. Korobeinikov, and S.V. Ovsyannikov // *Journal of Applied Physics*. – 2019. – V. 125. – P. 220901.
30. Drozdov, A.P. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system / A.P. Drozdov, M.I. Erements, I.A. Troyan, V. Ksenofontov and S.I. Shylin // *Nature*. – 2015. – V. 525. – P. 73-76.
31. Matsumoto, R. Diamond anvil cells using boron-doped diamond electrodes covered with undoped diamond insulating layer / R. Matsumoto, A. Yamashita, H. Hara, T. Irifune, S. Adachi, H. Takeya, and Y. Takano // *Applied Physics Express*. – 2018. – V. 11. – P. 053101.
32. 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).
33. 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.
34. Tingaev, M.I. Hybrid  $sp^2+sp^3$  carbon phases created from carbon nanotubes / M.I. Tingaev and E.A. Belenkov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – V. 917, Iss. 3. – P. 032013.

35. Charlier, J.-C. Electronic and transport properties of nanotubes / J.-C. Charlier, X. Blase, S. Roche // *Reviews of Modern Physics*. – 2007. – V. 79, Iss. 2. – P. 677-732.
36. Dresselhaus, M.S. Down the straight and narrow / M.S. Dresselhaus // *Nature*. – 1992. – V. 358. – P. 195-196.
37. Dresselhaus, M. S. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund // Academic Press, San-Diego. – 1996. – 965 p.
38. Saito, R. *Physical Properties of Carbon Nanotubes* / R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // World Scientific, Singapore. – 1998. – 258 p.
39. Harris, P.J.F. *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications*. – Cambridge University Press, Cambridge. – 2009. – 301 p.
40. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – V. 354. – P. 56-58.
41. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401-438.
42. Iijima, S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // *Nature*. – 1993. – V. 363. – P. 603-605.
43. Hamada, N. New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules / N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama // *Physical Review Letters*. – 1992. – V. 68, Iss. 10. – P. 1579-1581.
44. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945-972.
45. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2004. – Т. 174. – С. 1191-1231.
46. Hersam, M.C. Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes / M.C. Hersam // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – V. 3. – P. 387-394.
47. Li, Y. Tensile properties of long aligned double-walled carbon nanotube strands / Y. Li, K. Wang, J. Wei, Z. Gu, Z. Wang, J. Luo, D. Wu // *Carbon*. – 2005. – V. 43. – P. 31-35.

48. Aguiar, A.L. Pressure-Induced Collapse in Double-Walled Carbon Nanotubes: Chemical and Mechanical Screening Effects / A.L. Aguiar, E.B. Barros, R.B. Capaz, A.G. Souza Filho, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, D. Machon, Ch. Caillier, Y.A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, and A. San-Miguel // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115, Iss. 13. – P. 5378-5384.
49. Peng, B. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements / B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S. Li, S.L. Mielke, G.C. Schatz and H.D. Espinosa // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – V. 3. – P. 626-631.
50. Kim, Y.A. Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment / Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – V. 398. – P. 87-92.
51. Sun, Y. Field emission behavior of carbon nanotube field emitters after high temperature thermal annealing / Y. Sun, D.H. Shin, K.N. Yun, Y.M. Hwang, Y. Song, G. Leti, S.-G. Jeon, J.-I. Kim, Y. Saito, and C.J. Lee // *AIP Advances*. – 2014. – V. 4, Iss. 7. – P. 077110.
52. Sun, Y. High-performance field emission of carbon nanotube paste emitters fabricated using graphite nanopowder filler / Y. Sun, K.N. Yun, G. Leti, S.H. Lee, Y.-H. Song and C.J. Lee // *Nanotechnology*. – 2017. – V. 28, Iss. 6. – P. 065201.
53. Kim, J.H. Fabrication of Stable Carbon Nanotube Cold Cathode Electron Emitters with Post-Growth Electrical Aging / J.H. Kim, J.S. Kang, and K.C. Park // *Micromachines*. – 2018. – V. 9, Iss. 12. – P. 648.
54. Kaempgen, M. Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes / M. Kaempgen, C.K. Chack, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner // *Nano Letters*. – 2009. – V. 9, Iss. 5. – P. 1872-1876.
55. Yang, Y. Improved conductivity and capacitance of interdigital carbon microelectrodes through integration with carbon nanotubes for micro-supercapacitors / Y. Yang, L. He, C. Tang, P. Hu, X. Hong, M. Yan, Y. Dong,

- X. Tian, Q. Wei, and L. Mai // *Nano Research*. – 2016. – V. 9, Iss. 8. – P. 2510-2519.
56. Kymakis, E. Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices / E. Kymakis, G.A.J. Amaratunga // *Applied Physics Letters*. – 2002. – T. 80, № 1. – C. 112-114.
57. Tung, V.C. Low-temperature solution processing of graphene-carbon nanotube hybrid materials for high-performance transparent conductors / V.C. Tung, L.M. Chen, M.J. Allen, J.K. Wassei, K. Nelson, R.B. Kaner, Y. Yang // *Nano Letters*. – 2009. – T. 9, № 5. – C. 1949-1955.
58. Zheng, Q. Multiwalled carbon nanotubes as gigahertz oscillators / Q. Zheng, and Q. Jiang // *Physical Review Letters*. – 2002. – V. 88. – P. 045503.
59. Kang, J.W. A double-walled carbon nanotube oscillator encapsulating a copper nanowire / J.W. Kang, Q. Jiang, and H.J. Hwang // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17, Iss. 21. – P. 5485-5490.
60. Regan, B.C. Carbon nanotubes as nanoscale mass conveyors / B.C. Regan, S. Aloni, R.O. Ritchie, U. Dahmen, A. Zettl // *Nature*. – 2004. – V. 428. – P. 924-927.
61. Ebbesen, T.W. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes / T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennet, H.F. Ghaemi and T. Thio // *Nature*. – 1996. – V. 382. – P. 54-56.
62. Kasumov, A.Yu. Conductivity and atomic structure of isolated multiwalled carbon nanotubes / A.Yu. Kasumov, H. Bouchiat, B. Reulet, O. Stephan, I.I. Khodos, Yu.B. Gorbatov and C. Colliex // *Europhysics Letters*. – 1998. – V. 43, Iss. 1. – P. 89-94.
63. Gao, B. Four-point resistance of individual single-walled carbon nanotubes / B. Gao, Y.F. Chen, M.S. Fuhrer, D.C. Glattli, and A. Bachtold // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 95, Iss. 19. – P. 196802.
64. Skakalova, V. Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks / V. Skakalova, A.B. Kaiser, Y.-S. Woo, and S. Roth // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74, Iss. 8. – P. 085403.

65. Postma, H.W.Ch. Electrical transport through carbon nanotube junctions created by mechanical manipulation / H.W.Ch. Postma, M. de Jonge, Z. Yao and C. Dekker // *Physical Review B*. – 2000. – V. 62, Iss. 16. – P. R10653-R10656.
66. Yorikawa, H. Electronic properties of semiconducting graphitic microtubules / H. Yorikawa and S. Muramatsu // *Physical Review B*. – 1994. – V. 50, Iss. 16. – P. 12203-12206.
67. Odom, T.W. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes / T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C.M. Lieber // *Nature*. – 1998. – V. 391. – P. 62-64.
68. Odom, T.W. Structure and electronic properties of carbon nanotubes / T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C.M. Lieber // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – V. 104, Iss. 13. – P. 2794-2809.
69. Delaney, P. Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes / P. Delaney, H.J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie, and M.L. Cohen // *Nature*. – 1998. – V. 466. – P. 466-468.
70. Lambin, Ph. Electronic band structure of multilayered carbon tubules / Ph. Lambin, L. Philippe, J.C. Charlier, J.P. Michenaud // *Computational Materials Science*. – 1994. – V. 2, Iss. 2. – P. 350-356.
71. Kwon, Y.-K. Electronic and structural properties of multiwall carbon nanotubes / Y.-K. Kwon, and D. Tomanek // *Physical Review B*. – 1998. – V. 58, Iss. 24. – P. R16001-R16004.
72. Hone, J. Thermoelectric power of single-walled carbon nanotubes / J. Hone, I. Ellwood, M. Munro, A. Mizel, M.L. Cohen, and A. Zettl // *Physical Review Letters*. – 1998. – V. 80, Iss. 5. – P. 1042-1045.
73. Kane, C.L. Temperature-dependent resistivity of single-wall carbon nanotubes / C.L. Kane, E.J. Mele, R.S. Lee, J.E. Fischer, P. Petit, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, A.R.M. Verschueren, S.J. Tans, and C. Dekker // *Europhysics Letters*. – 1998. – V. 41, Iss. 6. – P. 683-688.

74. Lan, C. Correlating electrical resistance to growth conditions for multiwalled carbon nanotubes / C. Lan, P.B. Amama, T.S. Fisher, R.G. Reifengerger // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 91. – P. 093105.
75. Graugnard, E. Temperature dependence of the conductance of multiwalled carbon nanotubes / E. Graugnard, P.J. de Pablo, B. Walsh, A.W. Ghosh, S. Datta, R. Reifengerger // *Physical Review B*. – 2001. – V. 64. – P. 125407.
76. Bandaru, P.R. Electrical properties and applications of carbon nanotube structures / P.R. Bandaru // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2007. – V. 7. – P. 1239-1267.
77. Popov, M. C<sub>60</sub>-doping of nanostructured Bi–Sb–Te thermoelectrics / M. Popov, S. Buga, P. Vysikaylo, P. Stepanov, V. Skok, V. Medvedev, E. Tatyandin, V. Denisov, A. Kirichenko, V. Aksenkov, and V. Blank // *Physica Status Solidi A*. – 2011. – V. 208, Iss. 12. – P. 2783-2789.
78. Mahan, G.D. Thermoelectric power of carbon nanotubes / *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. Edited by D.M. Rowe – CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca-Raton, FL. – 2005. – Ch. 17.
79. Grigorian, L. Giant thermopower in carbon nanotubes: A one-dimensional Kondo system / L. Grigorian, G.U. Sumanasekera, A.L. Loper, S.L. Fang, J.L. Allen and P.C. Eklund // *Physical Review B*. – 1999. – V. 60, Iss. 16. – P. R11309-R11312.
80. Kim, P. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes / P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P.L. McEuen // *Physical Review Letters*. – 2001. – V. 87, Iss. 21. – P. 215502.
81. Yamamoto, T. Universal Features of Quantized Thermal Conductance of Carbon Nanotubes / T. Yamamoto, S. Watanabe, & K. Watanabe // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 92, Iss. 7. – P. 075502.
82. Hone, J. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes / J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, & A. Zettl // *Physical Review B*. – V. 59, Iss. 4. – P. R2514-R2516.

83. Saito, R. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes / R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus // *Advances in Physics*. – 2011. – V. 60, Iss. 3. – P. 413-550.
84. УдОВИЦКИЙ, В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок / В.Г. УдОВИЦКИЙ // *Физическая инженерия поверхности*. – 2009. – Т. 7, № 4. – С. 351-373.
85. Dresselhaus, M.S. Raman spectroscopy of carbon nanotubes in 1997 and 2007 / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111. – P. 17887-17893.
86. 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.
87. Brar, V.W. Second-order harmonic and combination modes in graphite, single-wall carbon nanotube bundles, and isolated single-wall carbon nanotubes / V.W. Brar, Ge.G. Samsonidze, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A.K. Swan, M.S. Unlu, B.B. Goldberg, A.G. Souza Filho, and A. Jorio // *Physical Review B*. – 2002. – V. 66. – P. 155418.
88. Dresselhaus, M.S. Single nanotube Raman spectroscopy / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, M.A. Pimenta, and R. Saito // *Accounts of Chemical Research*. – 2002. – V. 35, Iss. 12. – P. 1070-1078.
89. Jorio, A. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering / A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus // *New Journal of Physics*. – 2003. – V. 5. – P. 139.1-139.17.
90. Thomsen, C. Raman scattering in carbon nanotubes / C. Thomsen, S. Reich // *Light Scattering in Solid IX, Topics in Applied Physics* / Edited by M. Cardona, R. Merlin. – Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. – 2007. – V. 108. – P. 115-234.
91. Costa, S. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy / S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszynska, A. Bachmatiuk, R.J. Kalenczuk // *Materials Science Poland*. – 2008. – V. 26, Iss. 2. – P. 433-441.
92. Mahan, G.D. Oscillations of a thin hollow cylinder: Carbon nanotubes / G.D. Mahan // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65. – P. 235402.

93. Giusca, C.E. Inner-tube chirality determination for double-walled carbon nanotubes by scanning tunneling microscopy / C.E. Giusca, Y. Tison, V. Stolojan, E. Borowiak-Palen, P. Ravi, S. Silva // *Nano Letters*. – 2007. – V. 7, Iss. 5. – P. 1232-1239.
94. Reich, S. Phonon eigenvectors of chiral nanotubes / S. Reich, C. Thomsen, P. Ordejon // *Physical Review B*. – 2001. – V. 64. – P. 195416.
95. Ci, L. Raman characterization and tunable growth of double-wall carbon nanotubes / L. Ci, Z. Zhou, X. Yan, D. Liu, H. Yuan, L. Song, J. Wang, Y. Gao, J. Zhou, W. Zhou, G. Wang, and S. Xie // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107, Iss. 34. – P. 8760-8764.
96. Simon, F. The Raman response of double wall carbon nanotubes / F. Simon, R. Pfeiffer, C. Kramberger, M. Holzweber, H. Kuzmany // *Applied Physics of Carbon Nanotubes, NanoScience and Technology* / Edited by S.V. Rotkin, S. Subramoney. – Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. – 2005. – P. 203-224.
97. Kuzmany, H. Raman scattering from double-walled carbon nanotubes / H. Kuzmany, W. Plank, R. Pfeiffer and F. Simon // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2008. – V. 39. – P. 134-140.
98. Puech, P. Raman G band in double-wall carbon nanotubes combining p doping and high pressure / P. Puech, A. Ghandour, A. Sapelkin, C. Tinguely, E. Flahaut, D.J. Dunstan, and W. Bacsá // *Physical Review B*. – 2008. – V. 78. – P. 045413.
99. Zhao, Z.S. High pressure behaviors of carbon nanotubes / Z.S. Zhao, X.-F. Zhou, M. Hu, D.L. Yu, J.L. He, H.-T. Wang, Y.J. Tian, and B. Xu // *Journal of Superhard Materials*. – 2012. – V. 34, Iss. 6. – P. 371-385.
100. Chan, S.-P. Carbon nanotube bundles under high pressure: Transformation to low-symmetry structures / S.-P. Chan, W.-L. Yim, X.G. Gong, and Z.-F. Liu // *Physical Review B*. – 2003. – V. 68. – P. 075404.
101. Lu, J.-Q. Metal-to-semiconductor transition in squashed armchair carbon nanotubes / J.-Q. Lu, J. Wu, W. Duan, F. Liu, B.-F. Zhu, and B.-L. Gu // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 90, Iss. 15. – P. 156601.

102. Wu, J. Computational design of carbon nanotube electromechanical pressure sensors / J. Wu, J. Zang, B. Larade, H. Guo, X.G. Gong, and F. Liu // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69. – P. 153406.
103. Sun, D.Y. Pressure-induced hard-to-soft transition of a single carbon nanotube / D.Y. Sun, D.J. M. Shu, Ji, F. Liu, M. Wang, and X.G. Gong // *Physical Review B*. – 2004. – V. 70. – P. 165417.
104. Tangney, P. Structural transformations of carbon nanotubes under hydrostatic pressure / P. Tangney, R.B. Capaz, C.D. Spataru, M.L. Cohen, S.G. Louie // *Nano Letters*. – 2005. – V. 5, Iss. 11. – P. 2268-2273.
105. Zang, J. Geometric constant defining shape transitions of carbon nanotubes under pressure / J. Zang, A. Treibergs, Y. Han, and F. Liu // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 92, Iss. 10. – P. 105501.
106. 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.
107. Ye, X. Pressure-induced structural transition of double-walled carbon nanotubes / X. Ye, D.Y. Sun, X.G. Gong // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72, Iss. 3. – P. 035454.
108. Gadagkar, V. Collapse of double-walled carbon nanotube bundles under hydrostatic pressure / V. Gadagkar, P.K. Maiti, Y. Lansac, A. Jagota, and A.K. Sood // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – P. 085402.
109. Gadagkar, V. Double-walled carbon nanotubes under hydrostatic pressure: Raman experiments and simulations / V. Gadagkar, S. Saha, D.V.S. Muthu, P.K. Maiti, Y. Lansac, A. Jagota, A. Moravsky, R.O. Loutfy, and A.K. Sood // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2007. – V. 7, Iss. 6. – P. 1753-1759.
110. Hu, M. Compressed carbon nanotubes: A family of new multifunctional carbon allotropes / M. Hu, Z. Zhao, F. Tian, A.R. Oganov, Q. Wang, M. Xiong, C. Fan, B. Wen, J. He, D. Yu, H.-T. Wang, B. Xu and Y. Tian // *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3. – P. 1331.

111. Chernozatonskii, L.A. Carbon systems of polymerized nanotubes: crystal and electronic structures / L.A. Chernozatonskii, M. Menon, T.Yu. Astakhova, and G.A. Vinogradov // JETP Letters. – 2001. – V. 74, Iss. 9. – P. 467-470.
112. Беленков, Е.А. Структура новых  $sp^2+sp^3$  гибридных углеродных фаз, получаемых совмещением (n,n) однослойных углеродных нанотрубок / Е.А. Беленков, М.И. Тиньгаев // Письма о материалах. – 2015. – Т. 5, № 1. – С. 15-19.
113. Беленков, Е.А. Алмазоподобные фазы, получаемые из нанотрубок и трехмерных графитов / Е.А. Беленков, В.А. Грешняков // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 6. – С. 1229-1239.
114. Zhao, Z. Novel superhard carbon: C-centered orthorhombic C8 / Z. Zhao, B. Xu, X.F. Zhou, L.M. Wang, B. Wen, J. He, Z. Liu, H.T. Wang, and Y. Tian // Physical Review Letters. – 2011. – V. 107, Iss. 21. – P. 215502.
115. Chernozatonskii, L.A. Polymerized nanotube structures – new zeolites? / L.A. Chernozatonskii // Chemical Physics Letters. – 1998. – V. 297. – P. 257-260.
116. Venkateswaran, U.D. Probing the single-wall carbon nanotube bundle: Raman scattering under high pressure / U.D. Venkateswaran, A.M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R.E. Smalley, and P.C. Eklund // Physical Review B. – 1999. – V. 59, Iss. 16. – P. 10928-10934.
117. Teredesai, P.V. Pressure-induced reversible transformation in single-wall carbon nanotube bundles studied by Raman spectroscopy / P.V. Teredesai, A.K. Sood, D.V.S. Muthu, R. Sen, A. Govindaraj, C.N.R. Rao // Chemical Physics Letters. – 2000. – V. 319. – P. 296-302.
118. Peters, M.J. Structural phase transition in carbon nanotube bundles under pressure / M.J. Peters, L.E. McNeil, J.P. Lu, and D. Kahn // Physical Review B. – 2000. – V. 61, Iss. 9. – P. 5939-5944.
119. Merlen, A. Resonant Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes under pressure / A. Merlen, N. Bendiab, P. Toulemonde, A. Aouizerat, A. San Miguel,

- J.L. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon, and P. Petit // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72. – P. 035409.
120. Sharma, S.M. Pressure-induced phase transformation and structural resilience of single-wall carbon nanotube bundles / S.M. Sharma, S. Karmakar, S.K. Sikka, P.V. Teredesai, A.K. Sood, A. Govindaraj, and C.N.R. Rao // *Physical Review B*. – 2001. – V. 63, Iss. 20. – P. 205417.
121. del Corro, E. Raman spectra of double-wall carbon nanotubes under extreme uniaxial stress / E. del Corro, J. González, M. Taravillo, E. Flahaut, and V.G. Baonza // *Nano Letters*. – 2008. – V. 8, Iss. 8. – P. 2215-2218.
122. You, S. Probing structural stability of double-walled carbon nanotubes at high non-hydrostatic pressure by Raman spectroscopy / S. You, M. Mases, I. Dobryden, A.A. Green, M.C. Hersam and A.V. Soldatov // *High Pressure Research*. – 2011. – V. 31, Iss. 1. – P. 186-190.
123. Blank, V.D. Nanostructured superhard carbon phase obtained under high pressure with shear deformation from single-wall nanotubes HiPco / V.D. Blank, V.N. Denisov, A.N. Kirichenko, N.A. Lvova, S.Y. Martyushov, B.N. Mavrin, D.M. Popova, M.Y. Popov, E.V. Tat'yanin, and A.A. Zakhidov // *Physica B: Condensed Matter*. – 2006. – V. 382. – P. 58-64.
124. Blank, V.D. Pressure-induced transformation of graphite and diamond to onions / V.D. Blank, V.D. Churkin, B.A. Kulnitskiy, I.A. Perezhogin, A.N. Kirichenko, S.V. Erohin, P.B. Sorokin and M.Yu. Popov // *Crystals*. – 2018. – V. 8. – P. 68.
125. Chen, J.-Y. High structural stability of single wall carbon nanotube under quasi-hydrostatic high pressures / J.-Y. Chen, M. Kim, C.-S. Yoo // *Chemical Physics Letters*. – 2009. – V. 479. – P. 91-94.
126. Noël, M. Probing structural integrity of single walled carbon nanotubes by dynamic and static compression / M. Noël, S. Ananev, M. Mases, X. Devaux, J. Lee, I. Evdokimov, M. Dossot, E. McRae, A.V. Soldatov // *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters*. – 2014. – V. 8, Iss. 11. – P. 935-938.

127. Popov, M. Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes / M. Popov, M. Kyotani, R.G. Nemanich, and Y. Koga // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65, Iss. 3. – P. 033408.
128. Popov, M. Superhard phase of single-wall carbon nanotube / M. Popov, M. Kyotani, Y. Koga // *Physica B*. – 2002. – V. 323. – P. 262-264.
129. Popov, M. Superhard phase of single wall carbon nanotube: comparison with fullerite C<sub>60</sub> and diamond / M. Popov, M. Kyotani, Y. Koga // *Diamond and Related Materials*. – 2003. – V. 12. – P. 833-839.
130. Pashkin, E.Y. The unexpected stability of multiwall nanotubes under high pressure and shear deformation / E.Y. Pashkin, A.M. Pankov, B.A. Kulnitskiy, I.A. Perezhugin, A.R. Karaeva, V.Z. Mordkovich, M.Y. Popov, P.B. Sorokin, and V.D. Blank // *Applied Physics Letters*. – 2016. – V. 109. – P. 081904.
131. Pankov, A.M. Transformation of multiwall carbon nanotubes to onions with layers cross-linked by sp<sup>3</sup> bonds under high pressure and shear deformation / A.M. Pankov, A.S. Bredikhina, B.A. Kulnitskiy, I.A. Perezhugin, E.A. Skryleva, Yu.N. Parkhomenko, M.Yu. Popov, and V.D. Blank // *AIP Advances*. – 2017. – V. 7. – P. 085218.
132. Liu, D. Pressure-induced phase transitions of C<sub>70</sub> nanotubes / D. Liu, M. Yao, L. Wang, Q. Li, W. Cui, B. Liu, R. Liu, B. Zou, T. Cui, B. Liu, J. Liu, B. Sundqvist, and T. Wagberg // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – P. 8918-8922.
133. Бабушкин, А.Н. Электропроводность и термоЭДС галогенидов щелочных металлов и других материалов при давлениях 20-50 ГПа: дис. д-ра физ.-мат. наук / Бабушкин Алексей Николаевич. – Екатеринбург, 1991. – 316 с.
134. Тихомирова, Г.В. Сравнительное исследование проводимости графита и фуллерена при высоких давлениях / Г.В. Тихомирова, А.Н. Бабушкин // *Физика твердого тела*. – 2002. – Т. 44, № 4. – С. 618-620.
135. Nikolaev, P. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide / P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund,

- D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – V. 313. – P. 91-97.
136. Nikolaev, P. Gas-phase production of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide: a review of the HiPco process / P. Nikolaev // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2004. – V. 4, Iss. 4. – P. 307-316.
137. Волкова, Я.Ю. Особенности формирования проводящих состояний в галогенидах щелочных металлов при высоких давлениях: дис. канд. физ.-мат. наук / Волкова Яна Юрьевна. – Екатеринбург, 2013. – 105 с.
138. Верещагин, Л.Ф. Давление 2,5 мегабара в наковальнях, изготовленных из алмаза типа карбонадо / Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Т.Н. Степанов, К.Х. Бибаев, Б.В. Виноградов // *Письма в ЖЭТФ*. – 1972. – Т. 16, № 4. – С. 240-242.
139. Jayaraman, A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations / A. Jayaraman // *Reviews of Modern Physics*. – 1983. – V. 55, Iss. 1. – P. 65-108.
140. Vereschagin, L.F. Megabar Pressure Between Anvils / L.F. Vereschagin, E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, K.Kh. Bibaev, T.J. Alaeva, V.P. Sakun // *High Temperatures, High Pressures*. – 1974. – V. 6, Iss. 5. – P. 499-504.
141. Babushkin, A.N. Electrical conductivity and thermal EMF of CsI at high pressures / A.N. Babushkin // *High Pressure Research*. – 1992. – V. 6. – P. 349-356.
142. Ignatenko, O.A. Pressure hysteresis of electrical conductivity and thermoelectric power in the high-pressure phases of germanium telluride / O.A. Ignatenko, A.N. Babushkin and Yu.V. Gorlanova // *Physics of The Solid State*. – 1996. – V. 38, Iss. 1. – P. 130-133.
143. Melnikova, N. Transport properties of amorphous chalcogenides in the system Cu-Ag-Ge-As-Se in a broad range of temperatures and pressures / N. Melnikova, O. Kheifets, A. Babushkin and G. Sukhanova // *EPJ Web of Conferences*. – 2011. – V. 15. – P. 03004.
144. Мельникова, Н.В. Термоэлектрические свойства ферромагнитного полупроводника на основе дираковского полуметалла  $Cd_3As_2$  при высоком

- давлении / Н.В. Мельникова, А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, А.Н. Бабушкин, Л.А. Сайпулаева, В.С. Захвалинский, С.Ф. Габибов, А.Г. Алибеков, А.Ю. Моллаев // *Физика твердого тела*. – 2018. – Т. 60, № 3. – С. 490-494.
145. Способ измерения относительной теплопроводности при внешнем воздействии: пат. 2569933 Рос. Федерация. № 2014147751/28; заявл. 26.11.2014; опубл. 10.12.2015, Бюл. № 34. 4 с. / Бабушкин А.Н., Крупина М.А.
146. Макушкин, А.П. Исследование напряженно - деформированного состояния полимерного слоя при внедрении в него сферического индентора / А.П. Макушкин // *Трение и износ*. – 1984. – Т. 5. – С. 823-832.
147. Yakovlev, E.N. Dielectric-to-metal transitions and superconductivity of new metals / E.N. Yakovlev, B.V. Vinogradov, G.N. Stepanov, and Yu.A. Timofeev // *The Review of Physical Chemistry of Japan*. – 1980. – V. 50. – P. 243-258.
148. Babushkin, A.N. The electrical conductivity and thermal electromotive force of lithium hydride and lithium deuteride at 20-50 GPa / A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, and F.F. Gavrillov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1993. – V. 5, Iss. 46. – P. 8659-8664.
149. Bachilo, S.M. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes / S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman // *Science*. – 2002. – V. 298, Iss. 5602. – P. 2361-2366.
150. Preiffer, R. Interaction between concentric tubes in DWCNTs / R. Preiffer, Ch. Kramberger, F. Simon, H. Kuzmany, V.N. Popov, and H. Kataura // *The European Physical Journal B*. – 2004. – V. 42. – P. 345-350.
151. Kramberger, Ch. Assignment of chiral vectors in carbon nanotubes / Ch. Kramberger, R. Preiffer, H. Kuzmany, V. Zolyomi, and J. Kurti // *Physical Review B*. – 2003. – V. 68. – P. 235404.

## Список основных публикаций по теме диссертации

### *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.