

УДК 53.092:538.911

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. Д. Н. Соколовский^{1,2,*}, Я. Ю. Волкова², А. Н. Бабушкин²

¹ Уральский государственный медицинский университет, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*E-mail: dmitry.sokolovsky@urfu.ru

Поступила в редакцию 01.12.2021 г.

После доработки 01.12.2021 г.

Принята к публикации 07.01.2022 г.

Представлены результаты исследований влияния высокого давления на теплопроводность жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок и фуллерена C₇₀. Определены области давления, в которых происходит значительное изменение термоэлектрических свойств данных структур. Характер барических зависимостей свидетельствует о частично обратимых структурных преобразованиях углеродных нанотрубок и указывает на необратимую аморфизацию фуллерена C₇₀ при давлениях ~50 ГПа.

DOI: 10.56304/S1992722322040240

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений исследований в области нанотехнологий является изучение физико-химических свойств углеродных наноматериалов. Значительный интерес со стороны ученых объясняется уникальными механическими, химическими и электрическими характеристиками углеродных нанотрубок (УНТ), фуллеренов, графена и других структур.

В связи с высокой сложностью создания устройств на основе индивидуальных углеродных наноструктур особый интерес представляет исследование свойств объектов, образованных ими. Прозрачные проводящие пленки на основе заполненных нанотрубок, обладающие высокой электропроводностью, рассматриваются в качестве альтернативы пленкам оксида индия—олова в оптоэлектронике [1]. 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 [2]. Высокопрочные [3], хорошо проводящие электрический ток композиты на основе УНТ находят применение в “гибкой” электронике в качестве основы для гибких тактильных датчиков [4, 5].

Таким образом, изучение механизмов преобразования одной углеродной формы в другую и получение новых углеродных структур с уникальными физическими свойствами представляют

значительный интерес для многих отраслей промышленности. Вместе с тем зависимость термоэлектрических свойств от структурного состояния углеродных материалов, которое изменяется под действием давления, изучена недостаточно, что связано с высокой сложностью организации подобных измерений [6, 7].

Представленная работа направлена на изучение особенностей формирования фаз высокого давления углеродных наноструктур, таких как одностенные и двустенные УНТ и фуллерен C₇₀. Структурные исследования указывают только на локальную трансформацию фаз и не дают исчерпывающей информации о давлениях фазовых переходов [8]. В то же время поведение проводимости или теплопроводности в точке фазового перехода может свидетельствовать о том, что переход происходит во всем объеме исследуемого вещества. В работе был использован метод оценки относительной теплопроводности для определения точек фазовых переходов в жгутах одностенных и двустенных УНТ, а также в кристаллах фуллерена C₇₀.

МЕТОДЫ

Влияние высокого давления на теплопроводность УНТ исследовали с помощью камер высокого давления типа “закругленный конус—плоскость” с проводящими алмазными наковальнями [9]. Такое техническое решение позволило избежать необходимости юстировки рабочих поверх-

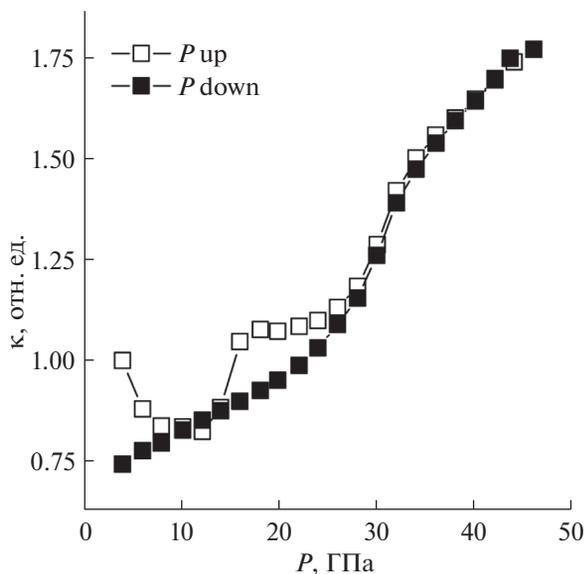


Рис. 1. Барические зависимости относительной теплопроводности одностенных УНТ.

ностей наковален, а также исключить наличие острых ребер, являющихся концентраторами механических напряжений. Передача усилия на камеру высокого давления осуществлялась при помощи пресса. Диаметр образца в такой камере составлял ~ 200 мкм, а толщина слоя ~ 20 мкм.

Наковальни изготовлены из синтетических алмазов типа карбонадо-поликристаллических образований, состоящих из микроскопических зерен алмаза, прочно связанных между собой. Между зернами располагаются проводящие металлические включения, поэтому наковальни можно использовать в качестве контактов. Данная особенность конструкции позволяет избежать сложностей с подведением к образцам дополнительных электрических выводов, которые неизбежны при использовании камер другого типа. Также применение данных наковален значительно упрощает исследование образцов после декомпрессии.

Калибровку камеры высокого давления проводили по известным давлениям фазовых переходов в различных материалах. 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 [10, 11].

Оценку теплопроводности проводили следующим образом. Исследуемый образец известной толщины помещали между двумя алмазными наковальнями. Одну сторону образца нагревали, а другую приводили в тепловой контакт с массивным холодильником. Нагреватель помещен в

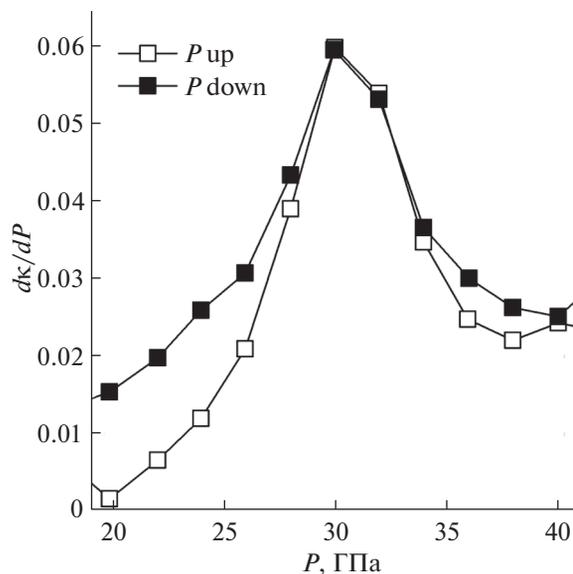


Рис. 2. Барические зависимости производной относительной теплопроводности по давлению одностенных УНТ.

верхнюю наковальню. Спаи термодпар, установленные в верхней и нижней алмазных наковальнях, регистрировали изменение разности температур, по которому рассчитывали относительную теплопроводность образца. Мощность источника теплоты при этом оставалась постоянной. 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.

В работе исследованы образцы жгутов одностенных и двустенных УНТ различного диаметра, а также образец фуллерена C_{70} . Содержание частиц металлического катализатора, использованного при синтезе нанотрубок, не превышало 1 мас. %. Диаметр одностенных и двустенных УНТ составил 0.8–1.8 нм и 0.8–4.0 нм соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены барические зависимости относительной теплопроводности одностенных УНТ. Здесь и далее пустыми и закрашенными символами отмечены значения, полученные при повышении и уменьшении давления соответственно.

При увеличении давления зависимость теплопроводности имеет минимум при 12–14 ГПа. При дальнейшем повышении нагрузки относительная теплопроводность немонотонно возрастает. При снижении нагрузки теплопроводность также

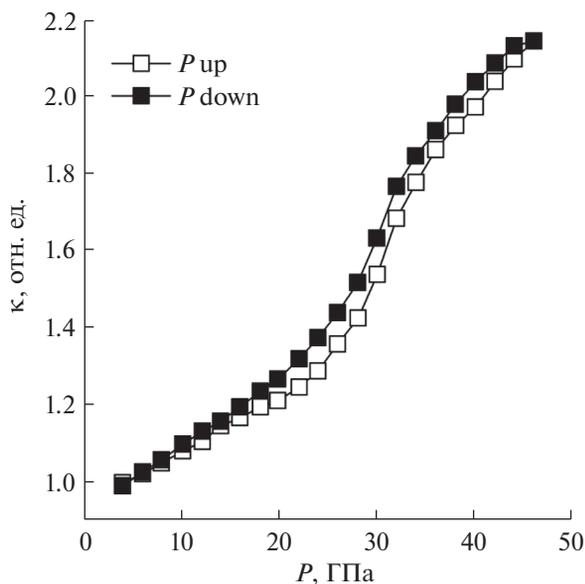


Рис. 3. Барические зависимости относительной теплопроводности двустенных УНТ.

немонотонно уменьшается. В диапазоне от 16 до 24 ГПа наблюдается выраженная особенность теплопроводности. Уменьшение значения теплопроводности в области давлений 12–14 ГПа может быть связано с изменением поперечного сечения нанотрубок и сокращением доли контактов между соседними УНТ [12, 13].

Барические зависимости производной теплопроводности по давлению имеют максимум при 30 ГПа (рис. 2). В данном случае можно говорить о фазовых переходах второго рода, обусловленных частично обратимыми преобразованиями, происходящими в структуре образца под действием высоких давлений.

Зависимости относительной теплопроводности двустенных нанотрубок от приложенного давления приведены на рис. 3. При увеличении давления относительная теплопроводность образца немонотонно возрастает и также немонотонно убывает при снижении давления. При уменьшении давления величина относительной теплопроводности практически возвращается к исходному значению. В зависимостях наблюдаются две особенности в виде точек перегиба при 22 и 36 ГПа.

На рис. 4 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 (рис. 2). Здесь также можно говорить о фазовых переходах второго рода, обусловленных частично обратимыми преобразованиями в структуре образца.

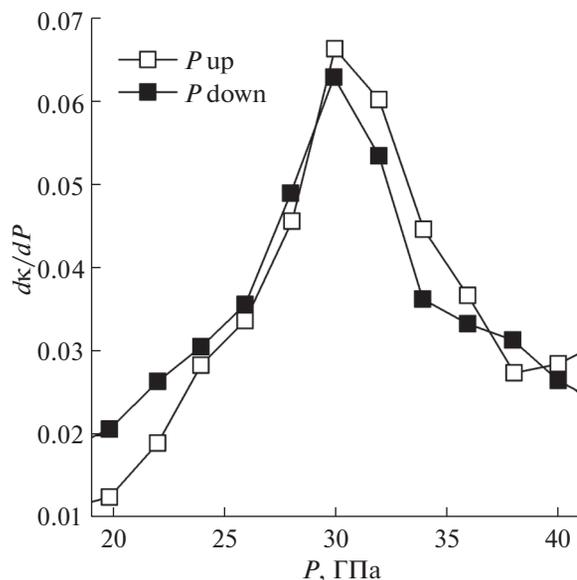


Рис. 4. Барические зависимости производной относительной теплопроводности по давлению двустенных УНТ.

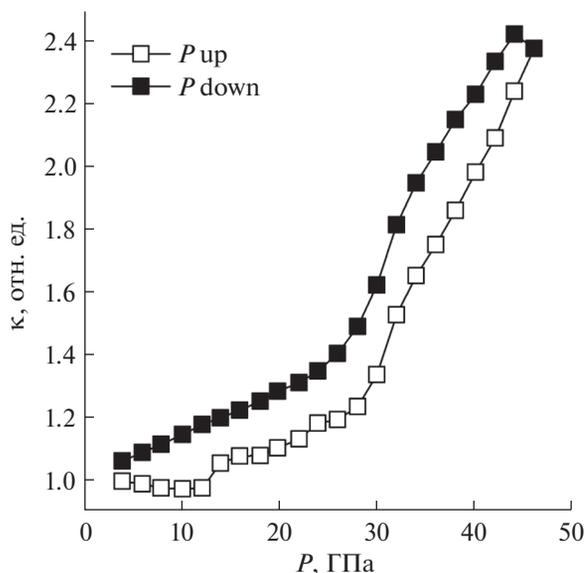


Рис. 5. Барические зависимости относительной теплопроводности фуллерена C_{70} .

Аналогичные барические зависимости относительной теплопроводности фуллерена C_{70} представлены на рис. 5. В диапазоне давлений до 12 ГПа относительная теплопроводность значительно снижается, что может быть обусловлено изменением кристаллической решетки под действием давления [14]. При давлении 14 ГПа теплопроводность возрастает, что обусловлено аморфизацией кристалла фуллерена. При дальнейшем повышении давления наблюдается немонотон-

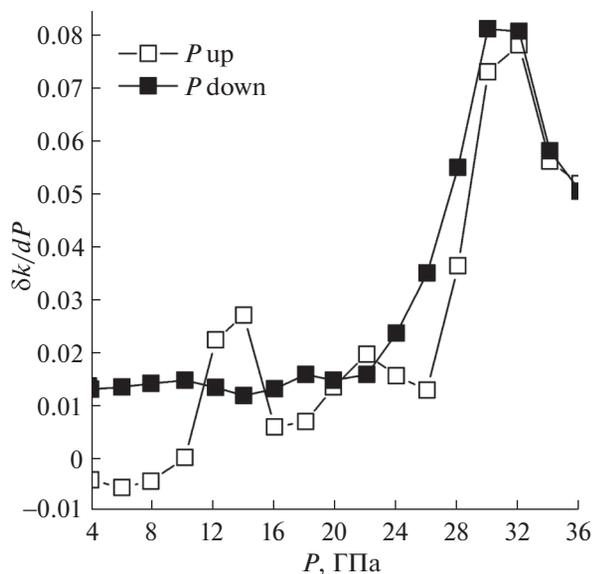


Рис. 6. Барические зависимости производной относительной теплопроводности по давлению фуллерена C_{70} .

ное увеличение относительной теплопроводности, что может быть вызвано процессами полимеризации C_{70} .

При давлениях ~ 30 ГПа в циклах увеличения и уменьшения нагрузки можно наблюдать особенности в виде точек перегиба. В то же время в цикле уменьшения нагрузки при давлениях ниже 26 ГПа каких-либо особенностей барической зависимости теплопроводности не наблюдается, что объясняется необратимой аморфизацией кристалла фуллерена C_{70} [14].

При увеличении давления барические зависимости производной теплопроводности по давлению имеют максимумы при 14, 23 и 30 ГПа (рис. 6). При снижении нагрузки можно наблюдать только один максимум при 30 ГПа. В данном случае можно говорить о фазовых переходах второго рода, обусловленных аморфизацией кристаллов C_{70} (14 ГПа), возможной полимеризацией самих молекул фуллеренов (20–24 ГПа) и их дальнейшей аморфизацией (30 ГПа).

ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные барические зависимости относительной теплопроводности жгутов УНТ (рис. 1, 3) свидетельствуют о фазовых преобразованиях, происходящих под действием высокого давления. Согласно известным теоретическим моделям под действием высокого давления в жгутах УНТ могут возникать связи между соседними нанотрубками: так называемая полимеризация нанотрубок. Конфигурация, электронные и меха-

нические характеристики подобных полимеров сильно зависят от геометрии исходных УНТ [15].

Перенос тепла в УНТ определяется фононами. В случаях, когда длина пробега фонона относительно упругого рассеяния превышает длину нанотрубки, имеет место баллистический перенос тепла. Наличие большого числа дефектов структуры нанотрубки приводит к подавлению баллистического характера распространения фононов [16]. Таким образом, под действием высоких давлений при достижении некоторого устойчивого состояния должна происходить смена механизма теплопроводности [13].

В данном случае наблюдаемые особенности теплопроводности могут быть обусловлены формированием двумерных или трехмерных структур на основе нанотрубок, т.е. их полимеризацией [17]. При некотором критическом давлении происходит образование связей между двумя уплотненными областями нанотрубки или соседними нанотрубками. Подобные преобразования приводят к увеличению доли sp^3 -гибридизованных атомов в исследуемом образце, и должны сопровождаться изменением физических свойств [18, 19].

Таким образом, в случае одностенных УНТ особенности относительной теплопроводности в диапазоне давлений 16–36 ГПа (рис. 1, 2), вероятно, связаны с достижением устойчивого состояния, при котором происходит образование связей между двумя уплотненными областями нанотрубки или соседними нанотрубками. Также наблюдаемые особенности могут быть обусловлены необратимым коллапсом нанотрубок диаметром более 1 нм, происходящим при давлениях менее 30 ГПа. Характер барических зависимостей свидетельствует о частично обратимых структурных преобразованиях.

В случае двустенных УНТ аналогичные особенности теплопроводности в диапазоне давлений 22–36 ГПа (рис. 3, 4) могут быть обусловлены не только полимеризацией нанотрубок, но и разрушением двустенных нанотрубок наибольших диаметров и образованием связей между внутренними и внешними оболочками двустенных нанотрубок. Характер барических зависимостей относительной теплопроводности двустенных УНТ демонстрирует частичную обратимость фазовых преобразований, происходящих в образце под давлением, что также может свидетельствовать о полимеризации нанотрубок.

Сверхтвердые фазы высокого давления на основе УНТ [19], устойчивые после снятия нагрузки, вероятно, в данном случае не образуются, так как происходящие преобразования частично обратимы.

В случае кристаллов фуллерена C_{70} (рис. 5, 6) при давлении ~ 14 ГПа происходит необратимая

аморфизация кристаллов. В области давлений 20–24 ГПа возможна частичная полимеризация самих молекул фуллерена C_{70} , как это ранее наблюдалось для молекул C_{60} [20]. При давлениях ~30 ГПа начинается процесс необратимой аморфизации молекул фуллерена C_{70} . Данные наблюдения хорошо согласуются с полученными ранее результатами спектроскопии комбинационного рассеяния и температурными зависимостями электрического сопротивления [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния высокого давления на теплопроводность жгутов УНТ показало, что при давлениях 16–36 ГПа наблюдается ряд особенностей теплопроводности, обусловленных процессами разрушения нанотрубок наибольших диаметров и их частично обратимой полимеризацией. В барических зависимостях теплопроводности кристаллов фуллерена C_{70} также наблюдается ряд особенностей, связанных как с аморфизацией кристаллической структуры, так и с аморфизацией самих молекул C_{70} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tonkikh A.A., Tsebro V.I., Obratsova E.A. et al. // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 6755. <https://doi.org/10.1039/C8NR10238D>*
2. *Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Popov M.Yu. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 193. P. 64. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.065>*
3. *Krestinin A.V. // Nanotechnologies in Russia. 2019. V. 14. P. 411. <https://doi.org/10.1134/S1995078019050094>*
4. *Jian M., Xia K., Wang Q. et al. // Adv. Funct. Mater. 2017. V. 27. № 9. P. 1606066. <https://doi.org/10.1002/adfm.201606066>*
5. *Sun X., Sun J., Li T. et al // Nanomicro Lett. 2019. V. 11. № 57. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0288-7>*
6. *Morozova N.V., Korobeinikov I.V., Ovsyannikov S.V. // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. P. 220901. <https://doi.org/10.1063/1.5094166>*
7. *Matsumoto R., Yamashita A., Hara H. et al. // Appl. Phys. Express. 2018. V. 11. P. 053101. <https://doi.org/10.7567/APEX.11.053101>*
8. *You S., Mases M., Dobryden I. et al. // High Press. Res. 2011. V. 31. P. 186. <https://doi.org/10.1080/08957959.2011.562897>*
9. *Vereschagin L.F., Yakovlev E.N., Vinogradov B.V. et al. // High Temp. – High Press. 1974. V. 6. № 5. P. 499.*
10. *Yakovlev E.N., Vinogradov B.V., Stepanov G.N., Timofeev Yu.A. // Rev. Phys. Chem. Jpn. 1980. V. 50. P. 243.*
11. *Ignatenko O.A., Babushkin A.N., Gorlanova Yu.V. // Phys. Solid State. 1996. V. 38. № 1. P. 130.*
12. *Aguiar A.L., Capaz R.B., Souza-Filho A.G. et al. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 22637. <https://doi.org/10.1021/jp3093176>*
13. *Wu J., Zang J., Larade B. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 153406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.153406>*
14. *Liu B., Liu D., Yao M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 8918. <https://doi.org/10.1021/jp2005666>*
15. *Hu M., Zhao Z., Tian F. et al. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1331. <https://doi.org/10.1038/srep01331>*
16. *Hone J., Whitney M., Piskoti C., Zettl A. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 4. P. R2514. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.R2514>*
17. *Zhao Z.S., Zhou X.-F., Hu M. et al. // J. Superhard Mater. 2012. V. 34. № 6. P. 371. <https://doi.org/10.3103/S1063457612060111>*
18. *Noël M., Ananev S., Mases M. et al. // Phys. Status Solidi. 2014. V. 8. № 11. P. 935. <https://doi.org/10.1002/pssr.201409353>*
19. *Popov M., Kyotani M., Nemanich R.G. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 3. P. 033408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.033408>*
20. *Moshary F., Chen N.H., Silvera I.F. et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 466. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.466>*
21. *Sokolovsky D.N., Zelenovskiy P.S., Volkova Ya.Yu. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2019. V. 83. № 6. P. 730. <https://doi.org/10.3103/S1062873819060273>*