

Влияние электронов высоких энергий на электропроводность и дефектную структуру многослойных углеродных нанотрубок

Л. И. Иванов, В. М. Лазоренко, Г. Ю. Михайлова, М. М. Нищенко,
Ю. М. Платов, С. И. О. Садыхов, В. И. Товтин

Изучено влияние электронов высоких энергий на электрические свойства пространственно неориентированных многослойных углеродных нанотрубок (УНТ), в процессах циклических нагрузок – разгрузок, приводящих к упорядочению массива УНТ. После облучения электронами высоких энергий электропроводность углеродных нанотрубок возрастает в 2 – 5 раз вследствие появления дефектов. При циклическом воздействии изменяется упругость УНТ, что связано с действием двух механизмов: первый, приводящий к снижению вклада неупругих процессов, связан с упорядочением нанотрубок в массиве, а второй — с образованием вторичных дефектов в процессах деформация-релаксация.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, электроны высоких энергий, циклическая деформация.

The effect of high energy electrons on the electrical properties of spatially non-oriented multiwalled CNTs are studied in process of cyclic deformation: loading – unloading. CNTs was placed in the reserved volume (cylinder under a piston). After irradiation by high energy electrons conductivity of carbon nanotubes increases two to five times due to the occurrence of defects. Elasticity of carbon nanotubes in process of cyclic deformation changing due to the action of two mechanisms: first, leading to a decrease in the contribution of inelastic processes associated with ordering of nanotubes in the array, and the second — with the formation of secondary defects in the processes of strain-relaxation.

Keywords: carbon nanotubes, high energy electrons, cyclic deformation.

Введение

Актуальность исследований УНТ связана с открытием в последнее время необычных физических свойств и эффектов УНТ, которые могут определять новое перспективное направление развития современной физики. К ним относятся уникальная анизотропная форма в виде цилиндра диаметром ~1 – 10 нм и длиной ~10 мкм, способная обеспечить усиление электрического поля на острие до 1000 раз, стабильная и стойкая к механическим и химическим воздействиям структура. В [1] на основе квантово-химических расчетов электронной структуры УНТ было установлено влияние структурных искажений на электрические и электронные свойства однослойных нанотрубок со структурой типа *armchair*, обладающих металлической проводимостью. Расчёты

показали, что сопротивление УНТ возрастает с ростом угла ее изгиба. Прямой эксперимент в [2] подтвердил зависимость проводимости однослойной УНТ от величины приложенной механической нагрузки. Механизм обнаруженной зависимости авторы объясняют эффектом изменения ширины запрещённой зоны при деформации.

Ситуация для массива индивидуальных нанотрубок или материала, который состоит из УНТ может оказаться иной из-за наличия контактов между соседними нанотрубками, нанотрубками и металлическими электродами, контактного давления между нанотрубками и других факторов. При уменьшении объёма, в который заключён массив электропроводящих УНТ, и достижении некоторого критического значения может произойти замыкание электродов проводящим кластером из нанотрубок с появлением

характерных признаков перколяционного перехода. Последний, как известно, является геометрическим аналогом перехода диэлектрик – металл. Геометрия нанотрубок, содержащих дефекты отличается от идеальной трубки. Например, введение только одного дефекта типа пары “пять-семь” (дефект Стоуна-Велса) приводит к перегибу нанотрубки и появлению перехода металл – полупроводник в области дефекта [3]. Очевидно, что изогнутые или спиралевидные многослойные УНТ также содержат дефекты структуры. Появление дефектов в основном связано с технологией получения нанотрубок, однако не исключается возможность их образования и в процессе внешних воздействий, например, при деформации или радиационном облучении. Известно, что одним из эффективных методов создания радиационных дефектов является электронное облучение. В меди, например, одиночные пары Френкеля образуются при энергиях E первично выбитого атома в пределах $E_d \leq E < 2,5E_d$, где E_d — средняя энергия смещения атома, что характерно для облучения электронами с энергией < 1 МэВ [4]. Радиационное дефектообразование в фуллеритах [5], которые представляют собой закристаллизованные молекулы фуллеренов C_{60} , — способствует сшивкам соединённых молекул C_{60} , что приводит к слабой полимеризации кристаллической структуры фуллеритов с образованием sp^3 -связи. При облучении высокоэнергетическими частицами, способными приводить к смещению атомов углерода в каркасе фуллеренов, кроме возбуждения электронной подсистемы молекул, наблюдается введение радиационных дефектов, роль которых в деградации или сшивки молекул не изучена [6].

В [7] показано, что в результате облучения УНТ ионами Ag с энергиями от 50 до 3000 эВ возникают дефекты: “5 – 1” — образуется пентагон и один атом с “оборванными” связями; “5 – 6” — центральный атом принадлежит двум пяти- и двум шестиугольникам, и др. После облучения многослойных УНТ электронами с энергией $E = 1,25$ МэВ возникают дефекты Френкеля и Стоуна-Велса [8], их накопление приводит к появлению в нанотрубках напряжений и изгибов, а это способствует их структурной перестройке и появлению сферических углеродных структур. Облучение предоставляет возможность создания определенных дефектов, которые влияют на структуру и электронные свойства материалов, что представляет практический интерес. Влияние дефектов на структуру и электрические свойства УНТ, возникших вследствие облучения, сегодня остается открытым вопросом.

Цель данной работы — изучение электропроводности массива многослойных УНТ в процессах

циклических нагрузок – разгрузок в цилиндре под поршнем, влияющих на их плотность, до и после облучения электронами высоких энергий (2,2 и 21 МэВ).

Методика

Многослойные УНТ получали методом термокаталитического разложения пропилена при 650 °С на катализаторах из смеси оксидов Al – Fe – Mo (CVD-метод).

УНТ идентифицировали методом трансмиссионной электронной микроскопии (JEM-100CX11, Япония)). Диаметр полученных нанотрубок находился в пределах 10 – 26 нм с толщиной стенок 4 – 5 нм. Чистота нанотрубок составляла 99 % (1% — углерод в другом фазовом состоянии, большей частью аморфном).

Многослойные УНТ облучали в двух режимах: 1) на линейном ускорителе электронов У-10 с энергией 2,2 МэВ при токе 200 мкА с использованием водяного охлаждения при комнатной температуре, доза облучения составляла $1,9 \cdot 10^{17}$ эл./см²; 2) на ускорителе электронов Микротрон-Ст с энергией 21 МэВ, при комнатной температуре, токе 4,5 мкА, без принудительного охлаждения, доза облучения составляла $8,9 \cdot 10^{16}$ эл./см².

Электропроводность массива УНТ измеряли в диэлектрическом цилиндре, который заполняли нанотрубками. Их подвергали сжатию при опускании поршня. Поршень и дно цилиндра служили электродами. После сжатия до плотности УНТ ~ 1 г/см³ поршень постепенно поднимали и одновременно измеряли электропроводность упруго релаксируемого материала. Прекращение релаксации УНТ приводило к резкому падению электропроводности и разрыву электрической цепи. Образцы подвергали циклическому воздействию нагрузка-разгрузка многократно с целью их переориентации и упорядочения.

Результаты и обсуждения

На рис. 1 приведены зависимости электропроводности σ массива произвольно ориентированных УНТ от их плотности ρ при прямом и обратном ходе поршня для первого цикла измерений до и после облучения электронами. При уменьшении объёма в цилиндре под поршнем, в котором сжимаются необлучённые УНТ (рис. 1а), наименьшее начальное значение электропроводности, которое зафиксировано составляет $\sigma = (1,00 \pm 0,01) \cdot 10^{-7}$ (Ом·см)⁻¹ при плотности $\rho = 0,09$ г/см³. Но уже при незначительном сжатии массива УНТ до $\rho = 0,10$ г/см³ зависимость

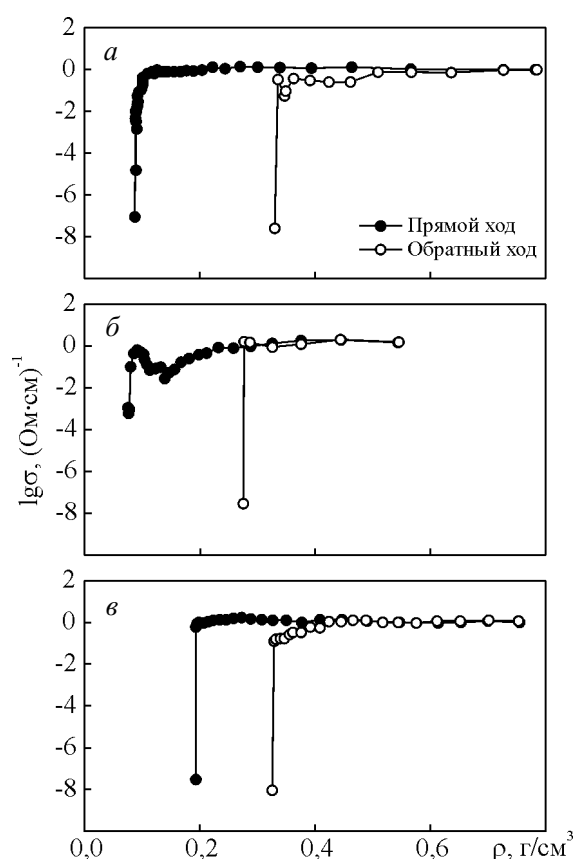


Рис. 1. Зависимость логарифма электропроводности $\lg\sigma$ массива УНТ от изменения его плотности ρ под действием деформации и последующей разгрузки для первого цикла измерений при облучении электронами энергиями: а — без облучения, б — 2,2 МэВ, в — 21 МэВ.

$\sigma(\rho)$ стремительно (в 10^7 раз) растёт. Максимальное значение, равное $\sigma = 1,60 \pm 0,09$ (Ом·см) $^{-1}$ достигается при $\rho = 0,27$ г/см 3 . Дальнейшее сжатие до плотности $\rho = 0,78$ г/см 3 приводит к падению электропроводности до $\sigma = 1,10 \pm 0,14$ (Ом·см) $^{-1}$, то есть на 32%. В насыпном состоянии нанотрубки неэлектропроводящие. Скачок же электропроводности на малом интервале перемещений поршня обусловлен образованием проводящего кластера в результате перегруппировки, уплотнения массива УНТ и увеличения общей плотности контактов между соседними УНТ. При обратном ходе поршня и увеличении объёма, заполненного нанотрубками, происходит упругая релаксация массива УНТ, которая сохраняет их контакт с электродами. Подъём поршня ниже $\rho = 0,33$ г/см 3 приводит к резкому падению электропроводности из-за достижения предела упругой релаксации, уменьшения общей площади контакта между нанотрубками и нанотрубок с электродами и разрыву электрической цепи [9].

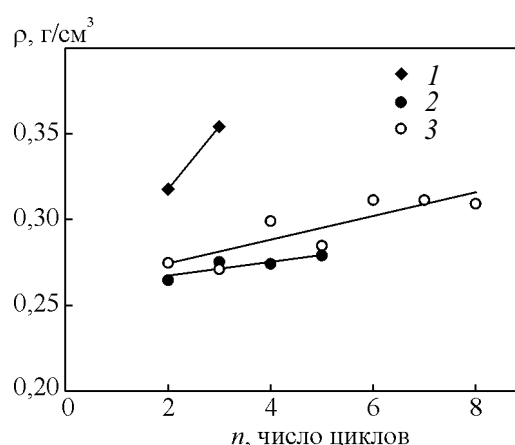


Рис. 2. Зависимость изменения перколяционного порога от числа циклов (n) деформация-разгрузка для образцов УНТ — без облучения (1) и облучённых электронами с энергиями: 2 — 2,2 МэВ, 3 — 21 МэВ.

Наблюдаемые отличия зависимостей $\sigma(\rho)$ для первого цикла измерений образцов, облучённых электронами энергией 2,2 МэВ и 21 МэВ (рис. 1б и в), в основном связаны с влиянием частичного компактирования УНТ после электронного облучения с $E = 2,2$ МэВ (рис. 1б), где на кривой $\sigma(\rho)$ появляется минимум при прямом ходе, который связывается с разрушением компактного образца в результате деформации. Перед вторым и последующими циклами измерений все три образца приведены к одинаковым стартовым условиям после первого и других циклов сжатия — разгрузки.

Для второго цикла измерений перколяционный порог снижается от $\rho = 0,32$ г/см 3 для не облучённого образца до $\rho = 0,27$ г/см 3 для двух образцов, облучённых электронами в разных режимах (рис. 2). Это указывает на разрыхление структуры массива УНТ после облучения электронами. Такое поведение является следствием образования дефектов строения УНТ и дефектов упаковки графеновых слоёв.

На рис. 2 представлена зависимость смещения перколяционного порога с увеличением числа циклов деформация-разгрузка (n) для образцов УНТ — без облучения и облучённых электронами с энергиями 2,2 МэВ и 21 МэВ. При облучении образца электронами с большей энергией (21 МэВ) они пролетают сквозь тонкий образец и величина эффекта становится заниженной (рис. 2, прямая 3).

Видно, что для всех трёх образцов увеличение n приводит к росту плотности материала, при котором имеет место перколяционный порог. Это указывает на непрерывное протекание процессов упорядочения при циклической деформации, которое и приводит к уплотнению массива УНТ. Оно оказывается наиболее существенным для необлучённого

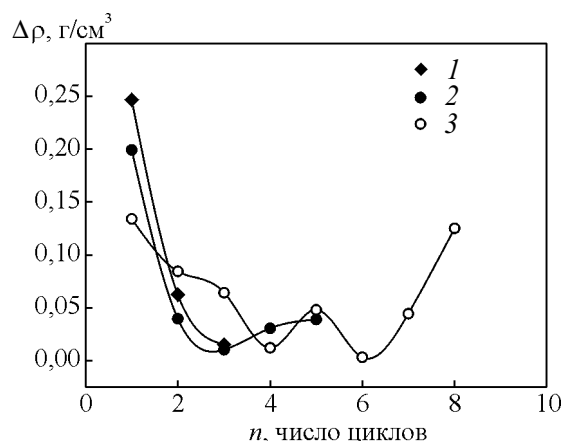


Рис. 3. Разность перколяционного и релаксационного порога $\Delta\rho$ для всех циклов для образцов УНТ — без облучения (1) и облучённых электронами с энергиями: 2 — 2,2 МэВ, 3 — 21 МэВ.

образца (рис. 2, прямая 1). Таким образом, необлучённый образец, содержащий наименьшую концентрацию дефектов, характеризуется наиболее плотной упаковкой УНТ.

Для второго цикла измерений значения электропроводности σ для эталонного образца и облучённого электронами с энергией $E = 21$ МэВ находятся в диапазоне значений $0,4 - 0,6$ (Ом·см) $^{-1}$. Однако электропроводность образца облучённого электронами с $E = 2,2$ МэВ для $n = 4$ увеличивается и достигает значения $2,0 \pm 0,3$ (Ом·см) $^{-1}$ в диапазоне плотностей $0,3 - 0,7$ г/см 3 упаковки массива УНТ. В этом случае разрыхление структуры наибольшее (рис. 2, прямая 2) и оно является следствием образования радиационных дефектов: вакансий, дивакансий и междоузельных атомов. Последние, как более подвижные, чем вакансии, могут, по аналогии с металлами [4], уходить на поверхность нанотрубок.

На рис. 3 изображена разность плотностей ($\Delta\rho$) перколяционного и релаксационного переходов для разных циклов деформация-релаксация (n). Физический смысл этой величины связан с неупругой деформацией. Наличие минимума на кривых свидетельствует о том, что действуют два механизма, которые влияют на неупругие деформационные процессы. Первый, приводящий к снижению вклада неупругих процессов, связан с процессами упорядочения нанотрубок в массиве, в связи с чем УНТ приобретают преимущественную ориентацию, а второй — с образованием вторичных дефектов, которые в процессах деформация-релаксация приводят к снижению упругих свойств.

Увеличение концентрации дефектов в УНТ после облучения электронами снижает перколяционный

порог на 15 – 20 % (рис. 3), что может быть связано с увеличением рыхлости (пушистости) структуры массива УНТ.

Выводы

1. Установлено, что при увеличении плотности упаковки массива нанотрубок ρ при сжатии под поршнем от 0,09 до 0,10 г/см 3 электропроводность увеличивается в 10^7 раз (перколяционный переход) до значения ~ 1 (Ом·см) $^{-1}$ и связано это с образованием проводящего кластера в результате перегруппировки нанотрубок, уплотнения их массива и увеличения общей плотности контактов между соседними УНТ.

2. После облучения массива УНТ электронами высоких энергий перколяционный порог снижается на 15 – 20 %, что указывает на увеличение рыхлости (пушистости) структуры массива УНТ из-за образования дефектов в гексагональном слое.

Литература

1. Rochefort A., Avouris P., Lesage F., Salagub D.R. Electrical and mechanical properties of distorted carbon nanotubes. *Phys. Rev.*, 1999, v. B60, p. 13824 – 13830.
2. Grow R.J., Wang Q., Cao J. Piezoresistance of carbon nanotubes on deformable thin-film membranes. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, v. 86, p. 093104 – 093106.
3. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки. *Успехи физических наук*, 1997, т. 167, № 9, с. 945 – 972.
4. Иванов Л.И., Платов Ю.М. Радиационная физика металлов и её приложения. М.: Интерконтакт Наука, 2002, 300 с.
5. Talysin A.V., Dzulevski A., Wagberg T. Temperature dependence of C60 Raman Spectra up to 840 K. *Sol. State Commun.* 2006, v. 125, p. 178 – 181.
6. Дмитренко О.П., Кулиш Н.П., Прилуцкий Ю.И. и др. Радиационные повреждения плёнок C60 при дозовых нагрузках, создаваемых электронным облучением. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 2008, № 2, с. 48 – 52.
7. Krashennnikov A.V., Nordlund K. Signatures of irradiation-induced defects in scanning-tunneling microscopy images of carbon nanotubes. *ФТТ*, 2002, т. 44, вып. 3, с. 452-454.
8. Banhart F., Structural transformations in carbon nanoparticles induced by electron irradiation. *ФТТ*, 2002, т. 44, вып. 3, с. 388 – 392.
9. Tombler T.W., Zhou C., Alekseyev L., Kong J., Dai H., Liu L., Jayanthi C.S., Tang M., Wu S.Y. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local –probe manipulation. *Nature*, 2000, v. 405, p. 769 – 792.

Статья поступила в редакцию 5.03.2012 г.

Иванов Лев Иванович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (ИМЕТ РАН), доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник. Специалист в области физики конденсированного состояния и радиационного материаловедения. Скончался в 2012 году.

Лазоренко Валентин Михайлович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (ИМЕТ РАН), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области радиационной физики конденсированного состояния.

Михайлова Галина Юрьевна — Институт металлофизики Национальной академии наук Украины (НАНУ) (г. Киев, Украина), инженер. Специалист в области электропроводности.

Нищенко Михаил Маркович — Институт металлофизики Национальной академии наук Украины (НАНУ) (г. Киев, Украина), доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом. Специалист в области электронной структуры и электронных свойств. E-mail: nish@imp.kiev.ua.

Платов Юрий Михайлович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (ИМЕТ РАН), доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник. Специалист в области физики конденсированного состояния и радиационного материаловедения. E-mail: platov@imet.ac.ru.

Садыхов Сабир Иманверды Оглы — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (ИМЕТ РАН), старший научный сотрудник. Специалист в области радиационной физики конденсированного состояния.

Товтин Василий Иванович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (ИМЕТ РАН), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области радиационной физики конденсированного состояния. E-mail: tovtinv@list.ru.