

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК

Т. И. Буряков^{a,c}, А. И. Романенко^{a,c}, О. Б. Анижеева^{a,c},
В. Л. Кузнецов^{b,c}, А. Н. Усольцева^{b,c}, Е. Н. Ткачев^c*

^a *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^b *Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^c *Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, Россия*

Изучено влияние различных газовых сред на электропроводность многослойных углеродных каталитических нанотрубок. Исследования температурных зависимостей электропроводности $\sigma(T)$ многослойных углеродных нанотрубок проводились в интервале температур 4.2–300 К в гелии, а также в его смесях с воздухом, метаном, кислородом и водородом. В процессе исследования было выявлено, что добавление различных газов в гелиевую атмосферу приводит к существенному уменьшению проводимости в интервале между температурами конденсации и плавления адсорбируемых газов. После цикла нагрев–охлаждение проводимость возвращалась к исходному значению. На основе полученных данных был сделан вывод, что уменьшение проводимости образцов связано с адсорбцией различных газов на поверхность углеродных нанотрубок.

PACS: 73.63.Fg, 68.43.Mn

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники XXI века в значительной степени связывают с разработкой наноматериалов (НМ), которые могут обладать рядом уникальных свойств по сравнению с массивными материалами [1, 2]. Изменение свойств НМ, как правило, связывается со следующими основными факторами: 1) небольшим размером частиц и их распределением по размерам; 2) химическим составом компонентов; 3) наличием развитых границ раздела между частицами, гетерофазных контактов или свободных поверхностей; 4) природой взаимодействий между отдельными частицами. Одну из важнейших ролей играет и то, что доля поверхностных атомов в таких материалах составляет заметную часть от полного числа атомов объекта. Следовательно, изменение состояния поверхностных атомов в результате их взаи-

модействия с окружающей средой влияет не только на поверхностные, но и на объемные свойства наноструктур. Одним из наиболее широко исследуемых НМ являются углеродные нанотрубки [3, 4]. Следует отметить, что основная масса теоретических работ, связанных с изучением свойств углеродных нанотрубок, проводится для нанотрубок с малым количеством слоев (1–2 слоя). Вместе с тем, наиболее значимые практические результаты достигнуты при разработке новых материалов на основе многослойных углеродных нанотрубок [5–7]. Ряд практических приложений многослойных нанотрубок (разработка газовых датчиков, холодных катодов, полевых транзисторов и т. д.) базируется на их электрофизических свойствах. Одним из важнейших вопросов, для разработки новых устройств на основе данных объектов, является воздействие окружающей среды на электрофизические свойства нанотрубок и его механизмы [8, 9]. В силу этого в данной ра-

*E-mail: factorial@gorodok.net, factorial@ngs.ru

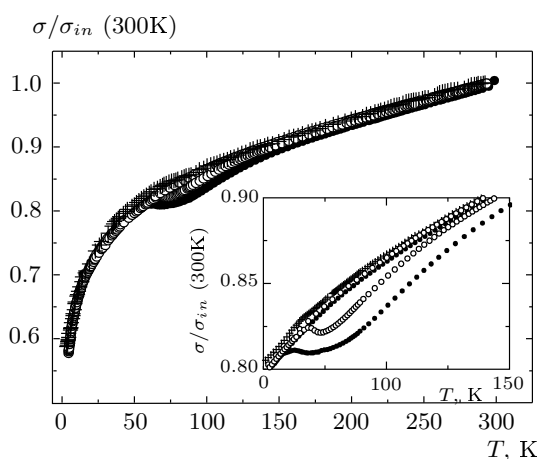


Рис. 1. Приведенная температурная зависимость проводимости многослойных углеродных каталитических нанотрубок: + — в атмосфере гелия (кривая 1), • — первое измерение в атмосфере воздуха (кривая 2), o — второе измерение в атмосфере воздуха. На вставке изображены те же кривые в интервале температур 50–150 К

боте были исследованы зависимости электропроводности от температуры $\sigma(T)$ в интервале температур 4.2–300 К объемных образцов, состоящих из многослойных углеродных каталитических нанотрубок с близкими диаметрами и с малым содержанием примесей, в различных газовых средах.

2. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Многослойные углеродные нанотрубки, исследуемые в данной работе, были получены методом термохимического разложения ацетилена на поверхности катализатора (5 % 2Fe:1Co)/CaCO₃(CVD), полученного одновременным осаждением активных компонентов из растворов нитратов. Особенностью данного синтеза является наличие в газовой среде, окружающей образец, окислительного газа (CO₂), который ингибирует образование аморфной фазы углерода в процессе синтеза [10]. Согласно данным электронной микроскопии, исследуемые нанотрубки содержат менее 5 вес. % аморфизованных примесей углерода [11]. После синтеза проводилась очистка нанотрубок от катализатора, что приводило к открытию концов трубок. Очистка проводилась кипячением в 10 %-ной соляной кислоте в течение 6–12 ч с последующим промыванием образца от кислоты дистиллированной водой и фильтрованием; затем они

были высушены на воздухе. При определенных условиях синтеза получались нанотрубки с узким спектром распределения по диаметру (средний диаметр около 20 нм), что немаловажно для исследования свойств нанотрубок. Исследуемые образцы представляли собой порошок, который запрессовывался в ампулу до состояния, когда его резистивные свойства переставали зависеть от степени сжатия. Контакт с материалом осуществлялся серебряной проволокой диаметром 0.1 мм. Измерения проводились по четырехконтактной схеме в интервале температур 4.2–300 К, погрешность измерения составляла около 0.1 %. Температура измерялась железо-родиевым термометром сопротивления. Перед измерением образцы выдерживались в вакууме 10⁻² Торр при температуре 500 К в течение 12 ч. В дальнейшем они были установлены в измерительный объем, который после откачки форвакуумным насосом в течение часа заполнялся газообразным гелием или смесью, состоящей из 50 % гелия и 50 % газов: воздуха, кислорода, метана, водорода. Детальные исследования показали, что результат является воспроизводимым для каждой из приведенных выше смесей.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые приведенной зависимости $\sigma(T)$ для многослойных углеродных нанотрубок, измеренные в газообразном гелии (кривая 1) и смеси гелий–воздух (кривая 2). На вставке представлены те же кривые в интервале температур 50–150 К; $\sigma_{in}(300 \text{ K})$ — здесь и далее по тексту значение проводимости при комнатной температуре до измерения, ее величина равна 200 (Ом·см)⁻¹. После добавления любой из перечисленных выше смесей газов изменения проводимости при комнатной температуре не превышали погрешности измерения. Зависимость $\sigma(T)$, измеренная в газообразном гелии, не имеет каких-либо особенностей как на кривой, полученной в процессе охлаждения, так и на кривой нагрева. На рисунке обе кривые совпадают. Зависимость $\sigma(T)$, полученная в присутствии воздуха, имеет аномалию на кривой нагрева в интервале температур от 64 до 200 К; $T = 64 \text{ K}$ — это температура плавления азота (в воздухе его содержится около 78 %). Величина отклонения кривой нагрева от кривой охлаждения равна 4 %, для первого измерения, в котором кривая нагрева проходит ниже кривой охлаждения. При повторном измерении это отклонение уменьшается до величины 2 % и кривая нагрева совпадает с кривой охлаждения при температурах вы-

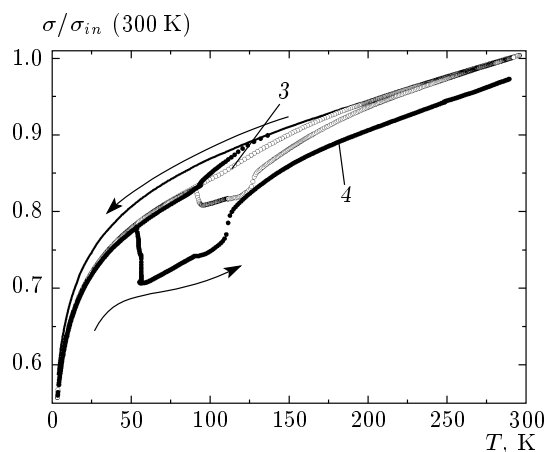


Рис. 2. Приведенная температурная зависимость проводимости многослойных углеродных каталитических нанотрубок: сплошная кривая — в атмосфере гелия, \bullet — в атмосфере кислорода (кривая 4), \circ — в атмосфере метана (кривая 3). Стрелками указано направление изменения температуры

ше 150 К. При последующих измерениях эта кривая полностью воспроизводится.

На рис. 2 представлены приведенные зависимости $\sigma(T)$ для многослойных углеродных нанотрубок, полученные в смесях гелий–метан (кривая 3) и гелий–кислород (кривая 4). Для этих кривых характерным является то, что при температурах около 150–200 К кривая охлаждения отклоняется от кривой, полученной в гелии. Убывание проводимости наблюдается до температур конденсации этих газов, составляющих для метана 111 К, для кислорода 90 К. В дальнейшем на кривой нагрева, так же как и в случае с воздухом, наблюдается убывание проводимости при температурах плавления данных веществ: метан — 90 К, кислород — 54 К. Наблюдаемое уменьшение проводимости составляет: для кислорода — 10 %, для метана — 5 %. Выше, при температурах конденсации используемых газов, на кривой нагрева наблюдается излом, соответствующий возрастанию проводимости. При температурах 200–250 К кривая нагрева становится аналогичной кривой 1, полученной в гелии. После первого измерения, как и в случае с добавками воздуха, кривая нагрева в газовой смеси с добавкой кислорода является необратимой по отношению к кривой охлаждения. При последующих измерениях кривые нагрева и охлаждения в высокотемпературной области (выше 200 К) совпадают.

Кроме описанных выше экспериментов, были проведены эксперименты в смеси водород–гелий

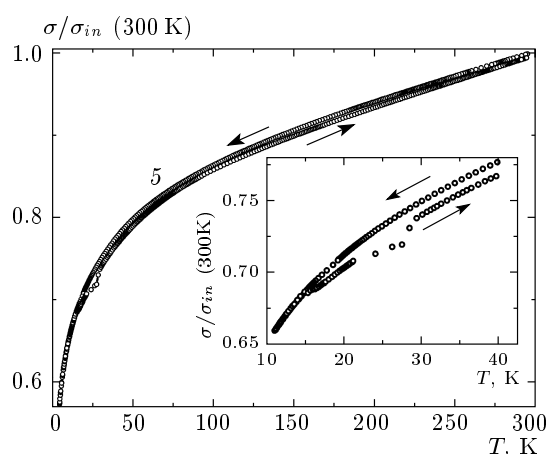


Рис. 3. Приведенная температурная зависимость проводимости многослойных углеродных каталитических нанотрубок в атмосфере водорода (кривая 5). На вставке та же кривая в интервале температур 10–40 К. Стрелками указано направление изменения температуры

(рис. 3). На рисунке представлена кривая 5 приведенной зависимости $\sigma(T)$ для многослойных углеродных нанотрубок, полученная в присутствии водорода. На вставке представлена та же кривая в интервале температур 4.2–40 К. Как видно из рисунка, на кривой нагрева $\sigma(T)$ наблюдается аномалия, аналогичная аномалии на кривой 2, измеренной в смеси гелий–воздух. Температура ее появления соответствует температуре плавления водорода около 14 К. При температуре кипения водорода (примерно 21 К) наблюдается увеличение проводимости, аналогичное увеличению, полученному в присутствии метана и кислорода при их температурах кипения.

На основе полученных результатов нами были выдвинуты предположения, объясняющие зависимость $\sigma(T)$ для многослойных углеродных каталитических нанотрубок, измеренные в различных газовых средах: гелии и смесях гелия с воздухом, метаном, кислородом, водородом. Из экспериментов следует, что наличие особенностей $\sigma(T)$ обусловлено присутствием какого-либо газа в измерительном объеме, за исключением инертного гелия, который в интервале 4.2–300 К не имеет каких-либо особенностей и выполняет функцию теплообменного газа.

В работах [12, 13] показано, что электронные свойства многослойных углеродных нанотрубок диаметром больше 14 нм схожи с электронными свойствами квазидвумерного графита. Если принять во внимание двухзонную модель квазидвумерного графита [14–16] и учесть межслоевое взаимодействие,

ответственное за перекрытие зоны проводимости и валентной зоны (модель полуметалла) [17], то на качественном уровне изменение проводимости многослойных нанотрубок с температурой можно описать следующим образом. При температуре $T = 0$ в идеальной многослойной нанотрубке валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости пуста, но в силу наличия дефектов слоев, являющихся акцепторами, в реальных нанотрубках уровень Ферми (E_f) смещен в глубь валентной зоны, что приводит к появлению дырочных носителей тока. Так как $E_f \sim kT$, где k — постоянная Больцмана, с ростом температуры будет происходить размытие уровня Ферми, которое приведет к заметному увеличению концентрации носителей тока, т. е. к увеличению проводимости, что мы и наблюдаем в интервале температур 20–300 К на рис. 1 (гелиевая кривая). Ниже 20 К наблюдаются квантовые поправки к проводимости, описанные в [11, 18]. Кроме описанного выше изменения проводимости в наших экспериментах параллельно с размытием будет происходить влияние адсорбированных на поверхность газов, которое мы опишем более подробно ниже.

В процессе охлаждения газ, окружающий нанотрубки, адсорбируется на их поверхность, начиная с температур около 200 К и до температуры конденсации. Адсорбция сопровождается уменьшением проводимости, так как охлаждение всех используемых газов, за исключением кислорода, сопровождается физической адсорбцией на поверхность нанотрубок и допированием нанотрубок электронами [19]. В работах [12, 20–22] показано, что основной вклад в проводимость многослойных нанотрубок вносят дырочные носители тока. Следовательно, частичный перенос заряда от адсорбированного газа к углеродным нанотрубкам приведет к смещению уровня Ферми в направлении границы валентной зоны, т. е. к уменьшению концентрации дырочных носителей тока. Уменьшение концентрации дырочных носителей тока обуславливает убывание проводимости, которое мы наблюдаем в наших экспериментах в процессе охлаждения. В работе [23] показано, что химическая адсорбция кислорода на многослойных углеродных нанотрубках сопровождается его акцепторным воздействием на их электронную систему. Следовательно, его адсорбция на поверхность многослойных нанотрубок должна привести к увеличению концентрации дырочных носителей тока, т. е. к увеличению электропроводности. Тем не менее наши результаты показывают, что электропроводность уменьшается. Это связано с тем, что наличие дефектов в многослойных углеродных каталитических на-

нотрубках обуславливает наличие дырочных носителей тока [12]. После химической адсорбции кислорода на дефектах, дефекты модифицируются, что может приводить к уменьшению концентрации дырочных носителей тока, другими словами, к ухудшению проводимости [23].

В процессе нагрева наблюдается процесс обратный описанному выше. При температурах выше температур кипения введенных в гелий добавок происходит процесс десорбции газа с поверхности нанотрубок. Он сопровождается ростом проводимости в интервале от температур кипения примерно до 200 К (рис. 2).

К сожалению, пока не совсем понятно, с чем связано убывание проводимости при температурах плавления используемых веществ: азот — 64 К, кислород — 54 К, метан — 90 К, водород — 14 К. При изменении скорости охлаждения и нагрева с 60 К до 6 К в час никаких изменений в поведении кривых не наблюдалось. Из чего мы заключили, что это не может быть связано с релаксационными процессами на поверхности нанотрубки (длительное плавление газа внутри нанотрубки, либо на ее поверхности). В то же время падение проводимости говорит нам о том, что сжиженный газ воздействует на электронную систему нанотрубки либо каким-то образом меняет сам контакт между трубками, что также может приводить к уменьшению проводимости. На данном этапе работы мы считаем, что в процессе охлаждения происходит капиллярная конденсация в места соединения нанотрубок. Это связано с тем, что, согласно уравнению Кельвина, в местах стыка давление паров будет ниже, чем на искривленной поверхности нанотрубок. При охлаждении ниже температур плавления образованный таким образом «клин» замерзает и уменьшается в объеме, что не приводит к изменениям проводимости. В процессе нагрева происходит расширение данного клина сначала в твердой фазе, а затем в жидкой. Это приводит к ухудшению контактов между трубками, т. е. к уменьшению путей протекания тока, а следовательно, к уменьшению проводимости в интервале от температур плавления до температур кипения введенных в гелий добавок. После цикла охлаждения–нагрев проводимость в первом эксперименте (в последующих экспериментах кривая возвращается к исходному значению) не возвращается к исходному значению либо из-за необратимого разрушения контактов между трубками, либо из-за остаточной адсорбции кислорода на поверхности нанотрубок (измерения в среде гелий–кислород и гелий–воздух).

4. ВЫВОДЫ

В данной работе обнаружено, что температурные зависимости электропроводности многослойных углеродных каталитических нанотрубок без примесей других фаз углерода имеют особенности в различных газовых средах, таких как воздух, метан, кислород, водород. В процессе нагрева наблюдалось уменьшение проводимости при температурах плавления кислорода, метана, азота, водорода. Для метана и кислорода наблюдалось убывание проводимости в процессе охлаждения до температур кипения. Исходя из полученных результатов, мы предположили, что в процессе охлаждения в интервале от $T = 200$ К до температур кипения происходит физическая (метан, воздух, водород) и химическая (кислород) адсорбция используемых газов, которая приводит к убыванию проводимости. В том же интервале температур в процессе нагрева происходит десорбция газов с поверхности, сопровождающаяся возрастанием проводимости. Также выдвинуто предположение о капиллярной конденсации газов в местах соединения нанотрубок, которая приводит к убыванию проводимости при характерных температурах плавления: азот — 64 К, кислород — 54 К, метан — 90 К, водород — 14 К. После цикла охлаждение–нагрев значение проводимости в первом эксперименте не возвращается к исходному значению либо из-за необратимого разрушения контактов между трубками, либо из-за остаточной адсорбции кислорода на поверхности нанотрубок. В последующих экспериментах кривая обратима, значения проводимости до и после цикла нагрев–охлаждение совпадают.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (гранты №№ РНП.2.1.1.1604, РФФИ 06-03-81038-Бел-а и 05-03-32901).

ЛИТЕРАТУРА

1. H. S. Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Academic Press (2000), p. 3461.
2. R. W. Seigel, *Mater. Sci. Eng. B* **19**, 37 (1993).
3. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer-Verlag, Berlin (2000), p. 448.
4. S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*, Wiley-VCH, Berlin (2004), p. 215.
5. M. Meuyappan, *Carbon Nanotubes: Science and Applications*, CRC Press (2004), p. 304.
6. M. J. O'Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, CRC Press (2006), p. 360.
7. M. Endo, in *NanoCarbon & NanoDiamond 2006*, Санкт-Петербург (2006), с. 11.
8. А. В. Елецкий, УФН **174**, 1191 (2004).
9. Y. Gogotsi, *Carbon Nanomaterials*, CRC Press (2006), p. 344.
10. A. Magrez, Jin W. Seo, V. L. Kuznetsov, and L. Forro, Submitted to *Angewandte Chemie International Edition* (2006).
11. А. И. Романенко, О. Б. Анিকেева, Т. И. Буряков et al., E-print archives, cond-mat/0608437; submitted to *NATO Science Series «Electron Correlations in New Materials and Nanosystems»*, Springer (2006).
12. А. С. Котосонов, В. В. Атражев, Письма в ЖЭТФ **72**, 76 (2000).
13. А. С. Котосонов and D. V. Shilo, *Mol. Materials* **13**, 113 (2000).
14. А. С. Котосонов, ЖЭТФ **93**, 1870 (1987).
15. А. С. Котосонов, *Carbon* **26**, 735 (1988).
16. Е. М. Байтингер, *Электронное строение конденсированного углерода*, Изд-во Урал. ун-та, Свердловск (1989), с. 152.
17. C. V. Haesendonck, L. Stockman, R. J. M. Vullers et al., *Surface Science* **386**, 279 (1997).
18. А. И. Романенко, А. В. Окоотруб, В. Л. Кузнецов и др., УФН **175**(9), 1000 (2005).
19. J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and J. Ping Lu, *Nanotechnology* **13**, 195 (2002).
20. L. Valentini, C. Cantalini, I. Armentano et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**(5), 1996 (2003).
21. А. И. Романенко, О. Б. Анিকেева, А. В. Окоотруб и др., ФТТ **44**, 634 (2002).
22. J.-P. Issi, L. Langer, J. Heremans, and C. H. Olk, *Carbon* **33**, 941 (1995).
23. S. H. Jhi, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1710 (2000).