

Т. И. Буряков<sup>1,2</sup>, А. И. Романенко<sup>1,2</sup>, О. Б. Анисеева<sup>1,2</sup>  
Е. Н. Ткачев<sup>1,2</sup>, В. Л. Кузнецов<sup>2,3</sup>, С. И. Мосеев<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>3</sup> Институт катализа СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: factorial@ngs.ru

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОДА ЛУКОВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ В РАЗНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ \*

В данной работе были исследованы температурные зависимости электропроводности углерода луковичной структуры в различных газовых средах, таких как: гелий и смесях гелия с кислородом или метаном. Выявлено, что в интервале температур от 4,2 до 300 К температурная зависимость электропроводности углерода луковичной структуры описывается одномерной прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка. Наличие в измерительном объеме кислорода или метана приводит к падению проводимости при температурах плавления и кипения данных веществ. Этот эффект описан в рамках капиллярной конденсации газов в места стыков нанолуковиц или их конгломератов.

*Ключевые слова:* электропроводность, углерод луковичной структуры, прыжковая проводимость.

### Введение

В последние десятилетия усиливается интерес исследователей к наноразмерным материалам. Это связано с тем, что они обладают необычными физико-химическими свойствами, нехарактерными для макроскопических объектов. Наличие необычных свойств обуславливает большое количество возможных приложений наноразмерных объектов, например: датчики газовой среды, проводящие элементы в нанoeлектронике; материалы, поглощающие электромагнитное излучение и т. д. Одним из наиболее интересных элементов, с точки зрения образования наноструктур, является углерод. Такие структуры как фуллерены, углеродные нанотрубки, углеродные волокна образованы из него [1]. Новым и малоизученным ма-

териалом на основе углерода является углерод луковичной структуры (нанолуковицы), исследуемый в данной работе [2]. Нанолуковица, являясь структурой масштаба несколько нанометров, должна быть подвержена сильному влиянию газов на ее электрофизические свойства в силу большого значения отношения поверхности к объему. Таким образом, целями данной работы являются: исследование характера температурной зависимости электропроводности нанолуковиц, а также изучение влияния газов на данную зависимость.

### Синтез углерода луковичной структуры и методика эксперимента

Материал, состоящий из углерода луковичной структуры, был получен методом термической графитизации наноалмазов при

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования и науки РНП.2.1.1.1604, РФФИ (проекты № 05-03-32901 и 06-03-81038-Бел.-а), в рамках государственного контракта № 02.513.11.3348.

температуре 1 800 К. При таком способе получения метастабильная при нормальных условиях форма углерода «алмаз» переходит в стабильное состояние – углерод луковичной структуры. Главное преимущество этого способа синтеза нанолуковиц состоит в том, что в полученном углероде луковичной структуры отсутствуют другие формы углерода, такие как сажа и другие углеродные наноструктуры, а также примеси катализатора. На рис. 1 представлена фотография углерода луковичной структуры. Сферические объекты – это нанолуковицы с несколькими графеновыми слоями. Расстояние между слоями 0,35 нм. В процессе синтеза луковички образуют конгломераты, иногда объединенные общими графеновыми слоями. Средний диаметр лукович, исследуемых в данной работе, 3,5 нм.

Синтезированный вышеописанным способом материал представлял собой порошок, который запрессовывался в ампулу до состояния, когда его резистивные свойства не зависят от степени сжатия. Измерения проводимости проводились четырехконтактным методом. Контакты с образцом осуществлялись серебряной проволокой диаметром 0,1 мм. Температура измерялась железо-родиевым термометром сопротивления. Относительная погрешность измерения проводимости составляла 0,01 %. В измерительный объем напускали гелий либо смеси гелия с метаном или кислородом в объемном соотношении 1 : 1.

### Результат и его обсуждение

На рис. 2 показана приведенная температурная зависимость электропроводности углерода луковичной структуры в различных осях, измеренная в гелии. Здесь и далее по тексту  $\sigma_{290}$  – значение проводимости при комнатной температуре в начале эксперимента. Представление результатов в осях  $\ln(\sigma/\sigma_{290}) - T^{-1/2}$  обусловлено спрямлением температурной зависимости электропроводности, характерной для одномерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Данный характер температурной зависимости подробно будет описан ниже. В осях  $\ln(\sigma/\sigma_{290}) - T^{-1/2}$  температурная зависимость электропроводности нанолуковиц линейна во всем интервале температур. Отметим тот факт, что кривая охлаждения сов-

падает с кривой нагрева, другими словами, в гелиевой среде не наблюдается никаких особенностей.

На рис. 3 представлена приведенная температурная зависимость электропроводности углерода луковичной структуры в  $\ln(\sigma/\sigma_{290}) - T^{-1/2}$  осях, измеренная в смеси гелий – кислород. Из рисунка видно, что кривая охлаждения линейна во всем интервале температур, как и в случае измерения в гелии. На кривой нагрева при температуре плавления кислорода

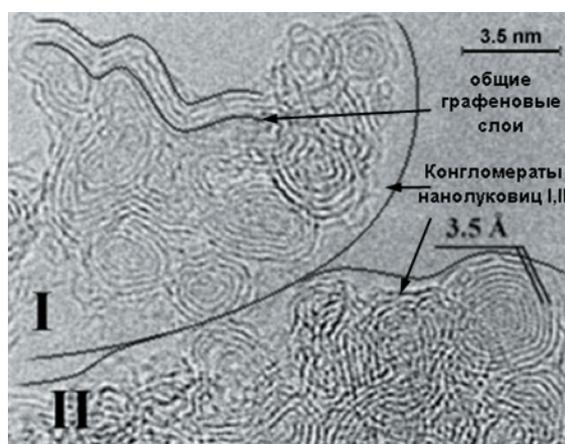


Рис. 1. Фотография углерода луковичной структуры в просвечивающий электронный микроскоп: сферические объекты – нанолуковицы с несколькими графеновыми слоями; I, II – конгломераты нанолуковиц

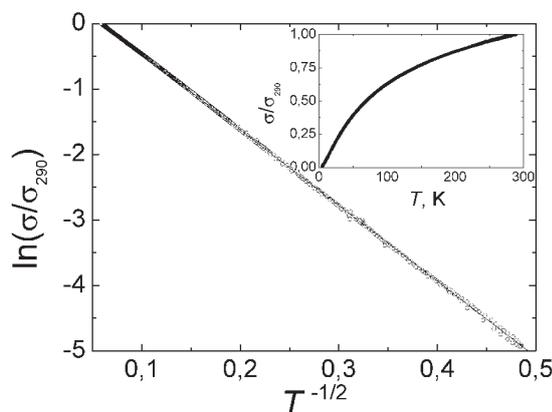


Рис. 2. Приведенная температурная зависимость электропроводности углерода луковичной структуры, измеренная в гелии, в координатах  $\ln(\sigma/\sigma_{290}) - T^{-1/2}$ . На вставке та же кривая в координатах  $\sigma/\sigma_{290} - T$ . Символами показаны экспериментальные данные, линия – аппроксимация

да 54 К наблюдается падение проводимости, что более наглядно представлено на вставке рис. 3. При температуре кипения кислорода (91 К) на кривой нагрева наблюдается излом, после которого проводимость увеличивается. Тем не менее при комнатной температуре значения проводимости до и после цикла охлаждения – нагрев не совпадают в первом эксперименте. В последующих экспериментах значения совпадают.

На рис. 4 изображена приведенная температурная зависимость электропроводности углерода луковичной структуры в  $\ln(\sigma/\sigma_{290}) - T^{-1/2}$  осях, измеренная в сме-

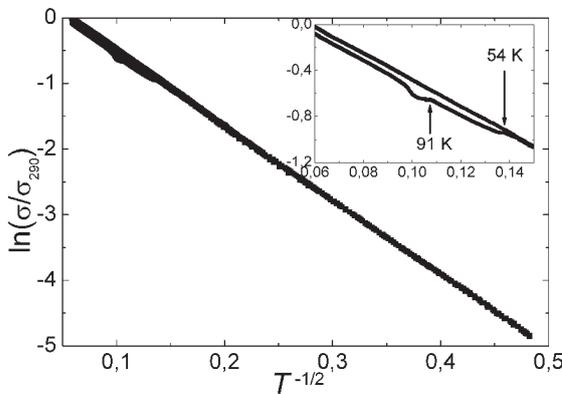


Рис. 3. Приведенная температурная зависимость электропроводности углерода луковичной структуры, измеренная в смеси гелий – кислород, в координатах  $\ln(\sigma/\sigma_{290}) - T^{-1/2}$ . На вставке та же кривая в увеличенном масштабе

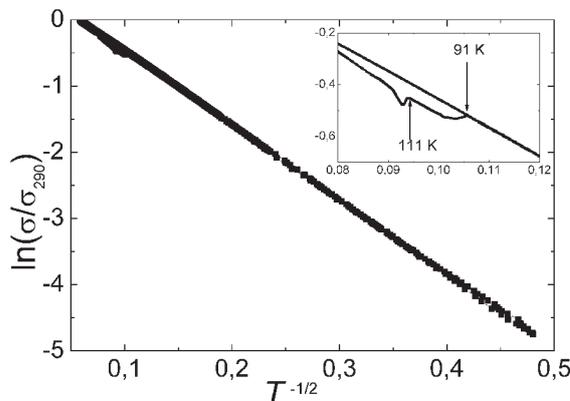


Рис. 4. Приведенная температурная зависимость электропроводности углерода луковичной структуры, измеренная в смеси гелий – метан, в координатах  $\ln(\sigma/\sigma_{290}) - T^{-1/2}$ . На вставке та же кривая в увеличенном масштабе

си гелий – метан. Из приведенных данных видно, что кривая охлаждения линейна во всем интервале температур, аналогично измерениям в гелии и в смеси гелий – кислород. На кривой нагрева при температуре плавления метана 91 К, как и в случае с кислородом, наблюдается падение проводимости, что более наглядно представлено на вставке рис. 4. При температуре кипения метана 111 К на кривой нагрева наблюдается излом, после которого проводимость увеличивается. В отличие от кислородной кривой нагрева в случае с метаном, проводимость при комнатной температуре слабо различается до и после цикла охлаждения – нагрев.

Одним из возможных механизмов температурной зависимости проводимости является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка [3]. Суть данного механизма заключается в том, что проводимость обусловлена термически активированными перескоками электронов из одного локализованного состояния в другое посредством обмена энергией с фононом. Переменная длина прыжка обусловлена возможностью перепрыгивать на малое расстояние со значительной разницей энергий локализованных состояний либо на удаленное расстояние с малой разницей энергий. Проводимость в случае переменной длины прыжка описывается формулой:

$$\sigma = A \exp \left[ - \left( \frac{B}{\alpha^d N(E) k_B T} \right)^{\frac{1}{1+d}} \right],$$

где  $d$  – размерность движения носителей заряда;  $\alpha$  – длина локализации, описывающая быстроту спада огибающей волновой функции электрона;  $N(E)$  – плотность состояний на уровне Ферми;  $k_B$  – константа Больцмана;  $B$  – константа, зависящая от размерности проводимости;  $A$  – константа. Таким образом, в случае одномерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка ее температурная зависимость должна линеаризоваться в координатах

$$\ln(\sigma) \propto (T)^{-\frac{1}{2}}.$$

Из наших результатов (рис. 2–4) следует, что на образцах углерода луковичной структуры наблюдается од-

номерная прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, так как кривые проводимости спрямляются в координатах  $\ln(\sigma/\sigma_{290}) - T^{-1/2}$ . Этот результат говорит о том, что с точки зрения проводимости углерод луковичной структуры является одномерным объектом. Наличие локализованных состояний электрона в нанолуковицах обусловлено большим количеством дефектов, т. е. луковицу можно считать сферой, но с большими дефектными областями, обрамленными графитовыми нитями, характерный размер которых меньше, чем длина локализации электронов проводимости. Именно проводимость данных нитей вносит основной вклад в проводимость углерода луковичной структуры.

В работах [4; 5] было показано, что на проводимость углеродных нанотрубок, которые, как и нанолуковицы, являются наноразмерными углеродными объектами, оказывают влияние различные газы. Это влияние можно разделить на два типа: адсорбция газа с переносом заряда, что приводит к изменению концентрации носителей, и капиллярная конденсация в места стыка наноразмерных объектов, приводящая к уменьшению путей протекания тока в образце. Из полученных нами данных следует, что в углероде луковичной структуры не наблюдается перенос заряда от адсорбированного газа к луковицам. Наличие этого факта не исключает существование адсорбционных процессов. Тем не менее можно сказать, что в случае наличия адсорбции адсорбированный газ не влияет на локализованные состояния, но может воздействовать на хорошо проводящие области, которые дают малый вклад в проводимость образца, сравнимый с погрешностью измерений.

На кривых нагрева температурной зависимости электропроводности углерода луковичной структуры, измеренных в смеси гелия с кислородом и метаном, присутствуют особенности при температурах плавления и кипения вышеупомянутых веществ. Наличие данных особенностей мы связываем с капиллярной конденсацией в места стыка нанолуковиц в процессе охлаждения, которая приводит к расклинивающему избыточному давлению в процессе нагрева (более подробно см. ниже).

В процессе охлаждения происходит капиллярная конденсация газа – кислорода, метана, в места соединения нанолуковиц вплоть до температуры жидкого гелия. Это связано с тем, что, согласно уравнению Кельвина, в местах стыка давление паров будет ниже, чем на искривленной поверхности нанолуковиц. При охлаждении ниже температур кипения образованный «клин» замерзает и уменьшается в объеме, что не приводит к изменениям проводимости. В процессе нагрева происходит расширение данного клина в начале в твердой фазе, а затем в жидкой. Это приводит к ухудшению контактов между луковицами или их конгломератами, т. е. к уменьшению путей протекания тока, следовательно, к падению проводимости в интервале от температур плавления до температур кипения введенных в гелий добавок. При температуре выше температуры кипения в процессе нагрева газ испаряется и пути протекания тока восстанавливаются. Различия в значениях проводимости до и после цикла охлаждения – нагрев, по-видимому, связано с необратимым разрушением путей протекания тока в образце.

### Выводы

В результате исследований температурной зависимости проводимости углерода луковичной структуры показано: 1) для нанолуковиц характерна одномерная прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка; 2) наличие в измеряемом объеме газа (метан, кислород) приводит к появлению особенностей (падение проводимости) при температурах плавления и кипения данных веществ. Падение проводимости описывается разрушением путей протекания тока в силу расширения сконденсированного в места стыка луковиц газа. Возможная адсорбция этих веществ не влияет на характер проводимости углерода луковичной структуры.

### Список литературы

1. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структуры углерода // УФН. 1995. Т. 165, № 9. С. 977–1009.
2. Kuznetsov V. L., Chuvilin A. L., Butenko Yu. V. et al. Onion-like carbon from ultra-

disperse diamond // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 222. No. 4. P. 343–348.

3. Mott N. F., Davis E. A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford: Clarendon Press, 1971.

4. Буряков Т. И., Романенко А. И., Анискина О. Б. и др. Влияние газов на температурную зависимость электропроводности многослойных углеродных каталитических нанотрубок // ЖЭТФ. 2007. Т. 132, № 1. С. 178–182.

5. Буряков Т. И., Романенко А. И., Анискина О. Б. Воздействие различных газовых сред на температурную зависимость электропроводности многослойных углеродных каталитических нанотрубок // Вестн. Новосибир. гос. ун-та. Серия: Физика. 2007. Т. 2, вып. 1. С. 94–99.

*Материал поступил в редколлегию 10.12.2007*