

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

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

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: factorial@ngs.ru

## ВОЗДЕЙСТВИЕ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕД НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК \*

В данной работе представлены результаты исследования электросопротивления  $\rho$  многослойных углеродных каталитических нанотрубок в различных газовых средах в интервале температур 4,2–300 К. Исследования температурных зависимостей электросопротивления  $\rho(T)$  многослойных углеродных нанотрубок проводились в гелии, а также в его смесях с воздухом, метаном, кислородом и водородом. Выявлено, что введение добавок газов в гелиевую атмосферу приводит к существенному увеличению сопротивления в интервале между температурами конденсации и плавления добавленных газов. После цикла нагрев-охлаждение сопротивление возвращалось к исходному значению, кроме измерений, проведенных на смесях с присутствием кислорода. Был сделан вывод, что возрастание сопротивления образцов связано с адсорбцией добавочных газов на поверхности углеродных нанотрубок.

### Введение

Одним из наиболее развивающихся направлений науки и техники в последние десятилетия являются нанотехнологии, что связано с рядом уникальных свойств наноматериалов [1; 2]. В наноматериалах, в том числе и углеродных, одной из важнейших особенностей является то, что доля поверхностных атомов составляет заметную часть от полного числа атомов нанобъекта. Таким образом, изменение состояния поверхностных атомов влияет не только на поверхностные, но и на объемные свойства наноматериалов. Одними из наиболее интересных и широко исследуемых представителей углеродных наноматериалов являются материалы, состоящие из углеродных нанотрубок [3; 4]. К сожалению, основная масса теоретических работ, направленных на изучение различных свойств углеродных нанотрубок, проводится для нанотрубок с малым количеством стенок (одна-две).

вании материалов на основе многослойных углеродных нанотрубок [5–7]. Ряд практических приложений многослойных углеродных нанотрубок основан на их электрофизических свойствах: проводящие элементы наноэлектроники, газовые датчики, холодные катоды, полевые транзисторы и т. д. В случае широкого применения устройств на основе углеродных нанотрубок одним из основных вопросов будет влияние окружающей среды на электрофизические свойства нанотрубок и его механизмы [8; 9]. В данной работе исследовались температурные зависимости электросопротивления  $\rho(T)$  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: гелий и смеси гелия с воздухом, метаном, кислородом, водородом.

### Исследуемые образцы и методика измерения

Тем не менее наиболее значимые практические результаты достигнуты при использо-

Многослойные углеродные каталитические нанотрубки были получены методом термохимического разложения ацетилена на поверхности катализатора 5% (2Fe : 1Co) / CaCO<sub>3</sub> (так называемый CVD-метод). Катализатор был получен соосаждением активных компонентов из растворов нитратов. Нововведением в данной работе являлось наличие в газовой среде, окружающей образец, окислительного газа (CO<sub>2</sub>), который ингибирует образование аморфной фазы углерода в процессе синтеза [10]. Согласно данным электронной микроскопии, исследуемые нанотрубки содержат менее 5 wt% примеси аморфной фазы углерода [11]. После синтеза была проведена очистка нанотрубок от катализатора, что привело к открытию концов трубок. Очистка проводилась кипячением в 10% соляной кислоте в течение 6–12 ч, с последующим промыванием образца от кислоты дистиллированной водой и фильтрованием. В дальнейшем образцы были высушены на воздухе. Итогом проведенной работы является то, что при определенных условиях синтеза были получены нанотрубки с узким спектром распределения по диаметру (диаметр ~ 20 nm), что немаловажно для исследования свойств многослойных углеродных нанотрубок.

Исследуемые образцы представляли собой порошок, который запрессовывался в ампулу до состояния, когда его резистивные свойства переставали зависеть от степени

сжатия. Измерения проводились по четырехконтактной схеме в интервале температур 4,2–300 К. Температура измерялась при помощи железо-родиевого термометра сопротивления. Контакт с материалом осуществлялся серебряной проволокой диаметром 0,1 mm. С целью исключения неконтролируемого воздействия окружающей среды на свойства образцов в процессе хранения, перед измерением они помещались в вакуум 10<sup>-2</sup> torr при температуре 500 К и находились там в течение 12 ч. В дальнейшем образцы устанавливались в измерительный объем, который после откачки форвакуумным насосом в течение двух часов при давлении 10<sup>-2</sup> torr заполнялся газообразным гелием или смесью гелия с газами: воздухом, кислородом, метаном, водородом. Погрешность проведенных измерений была ~ 0,1%. Полученный результат является воспроизводимым для каждой из приведенных выше смесей.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены кривые приведенной зависимости  $\rho(T) / \rho(290 \text{ K})$  для многослойных углеродных каталитических нанотрубок, измеренные в газообразном гелии (кривая 1, линия) и воздухе (кривая 2, полые символы). На вставке представлены те же кривые в интервале температур 50–150 К.

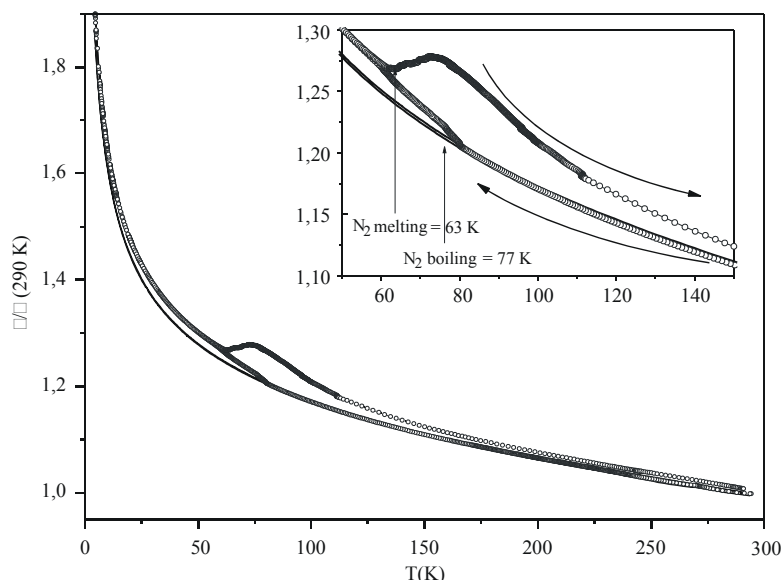


Рис. 1. Приведенная температурная зависимость электросопротивления многослойных углеродных каталитических нанотрубок: линия - в атмосфере гелия, символы - измерение в атмосфере воздуха.  $\rho(290 \text{ K})$  – значение электросопротивления при комнатной температуре в начале измерения. Стрелками показано направление изменения температуры. На вставке изображены те же кривые в интервале температур 50–150 К

у значение электросопротивления при комнатной тем-

пературе до измерения. Стрелками на вставке показано направление изменения сопротивления с изменением температуры. Зависимость  $\rho(T)$ , измеренная в газообразном гелии, не имеет каких-либо особенностей как на кривой охлаждения, так и на кривой нагрева. На рисунке обе кривые совпадают. В процессе охлаждения кривая 2 отклоняется от кривой 1 при температурах 77–82 К. Температура 77 К соответствует температуре кипения азота (в воздухе его содержится ~ 78 %). Зависимость  $\rho(T)$ , полученная в присутствии воздуха, имеет аномалию возрастания сопротивления и на кривой нагрева в интервале температур от 54 до 200 К. 54 К – это температура плавления кислорода, при этой температуре начинается отклонение кривой нагрева от кривой охлаждения (содержание кислорода в воздухе ~ 20 %). 63 К – это температура плавления азота, при этой температуре наблюдается основное увеличение электросопротивления. Величина отклонения кривой нагрева от кривой охлаждения равна 4 %, для первого измерения. При последующих измерениях это отклонение составляло 2 %, увеличение сопротивления происходило при 63 К, и кри-

вая нагрева совпадала с кривой охлаждения при температурах выше 150 К.

На рис. 2 представлены приведенные зависимости  $\rho(T) / \rho(290 \text{ К})$  для многослойных углеродных каталитических нанотрубок, полученные в метане (кривая 3, пустые символы) и кислороде (кривая 4, полные символы), линия, соответствующая измерению в гелии (кривая 1), приведена для сравнения. На вставке те же кривые в масштабе 40–200 К. Стрелками на графике показано изменение сопротивления с изменением температуры. Аналогично рис. 1, на этих кривых характерным является то, что при температурах ~ 150–200 К кривые охлаждения отклоняются от кривой, полученной в гелии. Увеличение сопротивления происходит до температур конденсации этих газов для метана – 111 К, для кислорода – 90 К. В дальнейшем на кривой нагрева, так же как и в случае с воздухом, наблюдается увеличение сопротивления при температурах плавления данных газов: метан – 90 К, кислород – 54 К. Выше при температурах кипения используемых газов на кривых нагрева наблюдается излом, соответствующий падению сопротивления. При температурах 200–250 К кривые отогрева становятся аналогичными кривой 1, полученной в гелии.

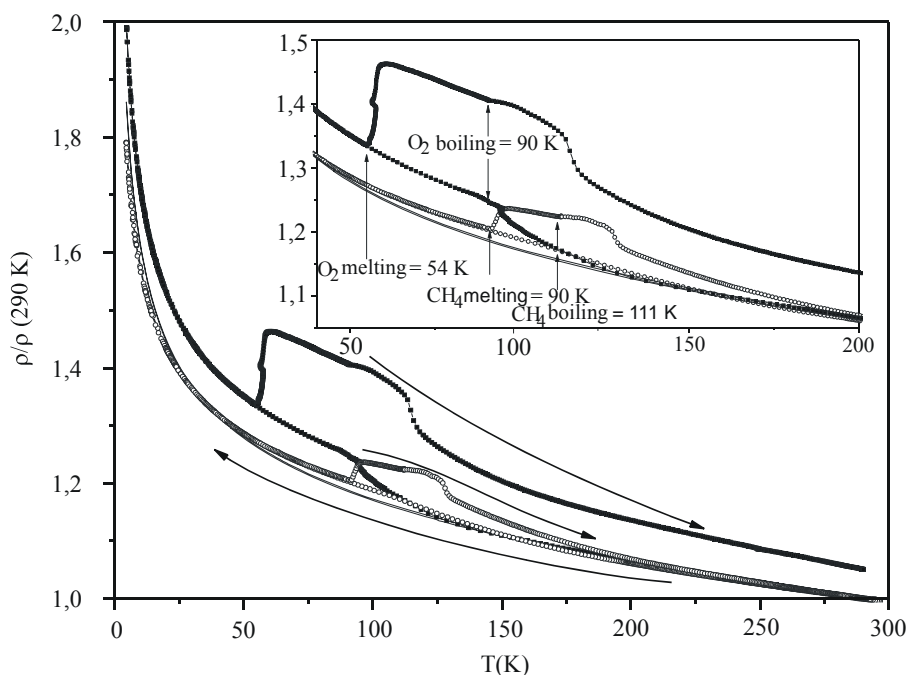


Рис. 2. Приведенная температурная зависимость электросопротивления многослойных углеродных каталитических нанотрубок: линия – в атмосфере гелия, ● – в атмосфере кислорода, ○ – в атмосфере метана.  $\rho(290 \text{ К})$  – значение электросопротивления при комнатной температуре в начале измерения. Стрелками указано направление изменения температуры.

На вставке изображены те же кривые в интервале температур 40–200 К

После первого измерения, как и в случае с воздухом, кривая нагрева для кислорода является необратимой по отношению к кривой охлаждения. При последующих измерениях кривая становится обратимой. Величина возрастания сопротивления при температурах плавления данных газов, для кислорода – 10 %, для метана – 5 %.

Также были проведены эксперименты в смеси водород-гелий (рис. 3). На рисунке представлена кривая 5 приведенной зависимости  $\rho(T) / \rho(290 \text{ K})$  для многослойных углеродных каталитических нанотрубок, полученная в присутствии водорода. На вставке представлена та же кривая в интервале температур 4,2–30 К. Как видно из рисунка, на кривой нагрева  $\rho(T) / \rho(290 \text{ K})$  наблюдается увеличение электросопротивления, аналогичное вышеописанному. Температура его появления соответствует температуре плавления водорода  $\sim 14 \text{ K}$ . При температуре кипения водорода ( $\sim 21 \text{ K}$ ) на кривой нагрева наблюдается излом, аналогичный уменьшению сопротивления, полученному в присутствии метана и кислорода при их температурах кипения.

На основе полученных результатов нами были выдвинуты предположения, объясняющие зависимости  $\rho(T)$  для многослойных углеродных каталитических нанотрубок, полученные в различных газовых средах: гелий и смеси гелия с воздухом, метаном, кислородом, водородом. Из экспериментальных данных следует, что наличие особенностей  $\rho(T)$  обусловлено присутствием используемого газа в измерительном объеме, за исключением теплообменного гелия, который в интервале 4,2–300 К не имеет каких-либо особенностей.

В процессе охлаждения газ, окружающий нанотрубки, адсорбируется на их поверхность, начиная с температур  $\sim 200 \text{ K}$  и до температуры кипения. Адсорбция сопровождается увеличением сопротивления, так как охлаждение всех используемых газов, за исключением кислорода, сопровождается физической адсорбцией на поверхность нанотрубок и допированием нанотрубок электронами [12]. В работах [13; 14] 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 к границе валентной зоны, т. е. к падению концентрации дыроч-

ных носителей тока. Уменьшение концентрации дырочных носителей тока обуславливает увеличение электросопротивления, которое мы наблюдаем в наших экспериментах в процессе охлаждения. В работе [15] 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 уменьшению сопротивления. Тем не менее наши результаты показывают, что сопротивление увеличивается. Это связано с тем, что наличие дефектов в многослойных углеродных каталитических нанотрубках обуславливает наличие дырочных носителей тока [16]. После химической адсорбции кислорода на дефектах, дефекты модифицируются, что может приводить к падению концентрации дырочных носителей тока, другими словами, к увеличению сопротивления.

В процессе нагрева наблюдается обратный процесс. При температурах выше температур кипения газов происходит процесс десорбции газа с поверхности нанотрубок, что сопровождается падением сопротивления в интервале от температур кипения до  $\sim 200 \text{ K}$  (см. рис. 1–3).

К сожалению, пока не совсем понятно, с чем связано увеличение сопротивления при температурах плавления газов, находящихся в смеси: азот – 64 К, кислород – 54 К, ме-

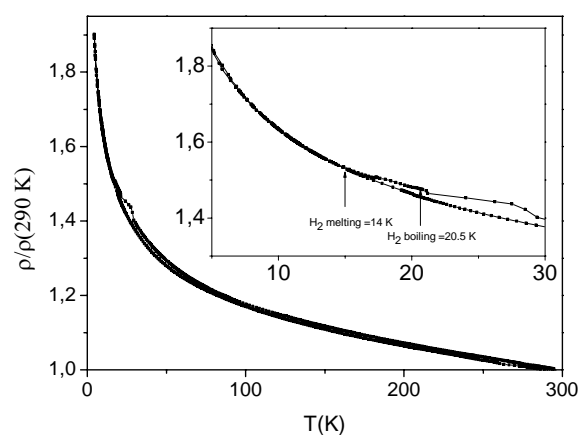


Рис. 3. Приведенная температурная зависимость электросопротивления многослойных углеродных каталитических нанотрубок в атмосфере водорода.  $\rho(290 \text{ K})$  – значение электросопротивления при комнатной температуре в начале измерения

тан – 90 К, водород – 14 К. Варьируя скорость охлаждения и нагрева с 60 до 6 К/ч, было выявлено, что это никак не влияет на поведение кривых. Из чего сделан вывод, что это не может быть связано с длительным плавлением газа внутри нанотрубок либо на их поверхности. В то же время увеличение сопротивления говорит нам о том, что переход твердая – жидкая фаза воздействует на электронную систему нанотрубки либо каким-то образом меняет сам контакт между трубками, что также может приводить к увеличению сопротивления. 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. В процессе охлаждения образованный «клин» замерзает и уменьшается в объеме, что не приводит к изменению сопротивления. В то же время в процессе нагрева происходит расширение данного клина, сначала в твердой фазе, а затем в жидкой. Это приведет к ухудшению контактов между трубками, т. е. к уменьшению путей протекания тока, следовательно, к возрастанию сопротивления в интервале от температур плавления данных газов до температур кипения. После цикла охлаждения-нагрев сопротивление в экспериментах с присутствием кислорода не возвращается в исходное значение либо из-за необратимого разрушения контактов между трубками, либо из-за остаточной адсорбции кислорода на поверхности нанотрубок.

### Выводы

В процессе исследований было выявлено, что электросопротивление многослойных углеродных каталитических нанотрубок без примесей других фаз углерода чувствительно к различным газовым средам, таким как воздух, метан, кислород, водород. Для всех газов наблюдалось возрастание сопротивления в процессе нагрева при их температурах плавления. Для воздуха, метана и кислорода наблюдалось увеличение сопротивления в процессе охлаждения до температур кипения данных газов. Было предположено, что в процессе охлаждения в интервале от 200 К до температур кипения данных газов происходит физическая (метан, воздух, водород) и химическая (кислород) адсорбция, которые

приводят к увеличению сопротивления. В процессе нагрева наблюдается обратный процесс, происходит десорбция газов с поверхности нанотрубок, сопровождающаяся падением сопротивления. Кроме процессов адсорбции/десорбции, сделано предположение о капиллярной конденсации газов в места соединения нанотрубок, которая приводит к увеличению сопротивления при температурах плавления данных газов: азот – 64 К, кислород – 54 К, метан – 90 К, водород – 14 К. После цикла охлаждения – нагрев в экспериментах с присутствием кислорода значение сопротивления не возвращается в исходное значение либо из-за необратимого разрушения контактов между трубками, либо из-за остаточной адсорбции кислорода на поверхности нанотрубок.

### Список литературы

1. *Nalwa H. S.* Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology // Academic Press, 2000. P. 3461.
2. *Seigel R. W.* Nanophase materials assembled from atom clusters // Materials science and engineering B. 1993. Vol. 19. No. 1–2. P. 37–43.
3. *Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris P.* Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. Berlin: Springer-Verlag, 2000. P. 448.
4. *Reich S., Thomsen C., Maultzsch J.* Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties. Berlin: Wiley-VCH, 2004. P. 215.
5. *Meeyappan M.* Carbon nanotubes: science and applications // CRC Press. 2004. P. 304.
6. *Michael J. O'Connell.* Carbon nanotubes: properties and applications // CRC Press. 2006. P. 360.
7. *Endo M.* Catalytically Grown Carbon Nanotubes and Their Applications // Programme and book of abstracts nanocarbon and nanodiamond. September 11–15. St. Petersburg, 2006. P. 11.
8. *Елецкий А. В.* Сорбционные свойства углеродных наноструктур // УФН. 2004. Т. 174. С. 1191–1231.
9. *Gogotsi Y.* Carbon nanomaterials // CRC Press. 2006. P. 344.
10. *Magrez A., Jin W., Seo, Kuznetsov V. L. et al.* Evidences of an equimolar C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – CO<sub>2</sub> reaction in the synthesis of carbon nanotubes // Submitted to Angewandte Chemie International Edition. 2006.

11. Romanenko A. I., Anikeeva O. B., Buryakov T. I. et al. Electron-electron interaction in carbon nanostructures // Preprint condmat/0608437; accepted for publication in NATO Science Series «Electron correlations in new materials and nanosystems». Springer. 2006. P. 405.
12. Zhao J., Buldum A., Han J. et al Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles // Nanotechnology. 2002. Vol. 13 P. 195–200.
13. Valentini L., Cantalini C., Armentano I. et al. Investigation of the NO<sub>2</sub> sensitivity properties of multiwalled carbon nanotubes prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition // J. of Vac. Scien. Technol. B. 2003. Vol. 21. No. 5. P. 1996–2000.
14. Романенко А. И., Аникеева О. Б., Окопуб А. В. и др. Транспортные и магнитные свойства многослойных углеродных нанотрубок до и после интеркалирования бромом // ФТТ. 2002. Т. 44, вып. 4. С. 634–637.
15. Jhi S. H., Louie S. G., Cohen M. L. Electronic properties of oxidized carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. No. 8. P. 1710–1713.
16. Котосонов А. С., Атражев В. В. Особенности электронной структуры многослойных углеродных нанотрубок // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72, вып. 2. С. 76–80.

Материал поступил в редколлегию 29.11.2006