

04;05

Структура и термо-ЭДС нанотрубного углеродного депозита, полученного в плазме электрического разряда

© И.В. Золотухин, И.М. Голев, Е.К. Белоногов, В.П. Иевлев,
Д.А. Держнев, А.Е. Маркова

Воронежский государственный технический университет
E-mail: paul@zolot.vrn.ru

Поступило в Редакцию 27 мая 2003 г.

Проведены исследования структуры и термо-ЭДС углеродного депозита, полученного в плазме электрической дуги. Обнаружено, что углеродный депозит содержит хлопьевидные гранулы размером $15\text{--}20\ \mu\text{m}$ с глубиной залегания на поверхности подложки $20\text{--}60\ \mu\text{m}$, которые имеют достаточно высокие значения термо-ЭДС и электрической проводимости — $60\ \mu\text{V/K}$ и $600\ \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ соответственно.

В настоящее время интенсивно изучаются как методы получения углеродных нанотрубок (УНТ), так и их свойства, что связано с возможностью их использования в качестве основного материала нанoeлектроники. Наиболее развитым методом получения углеродных нанотрубок является распыление графита в плазме электрической дуги. В процессе испарения графитового анода и последующего осаждения на катоде формируется депозит (осадок), содержащий одно- или многослойные нанотрубки, а также различные производные углерода (аморфный углерод, наночастицы графитовых структур, фуллерены и т. д.), которые часто объединяют общим термином — сажа.

В настоящем сообщении предлагаются результаты исследования структуры и термо-ЭДС (S) углеродного депозита, полученного в плазме электрической дуги, при оптимизации технологии получения УНТ.

Синтез нанотрубных депозитов осуществлялся термическим распылением графитового электрода марки ОСЧ-7-3 в плазме дугового разряда в атмосфере гелия при давлении 500 Torr, плотности тока $65\text{--}75\ \text{A/cm}^2$ и напряжении 21 V. Время осаждения 180–300 s. Объемный слой углеродного депозита толщиной 1–1.5 mm отделялся

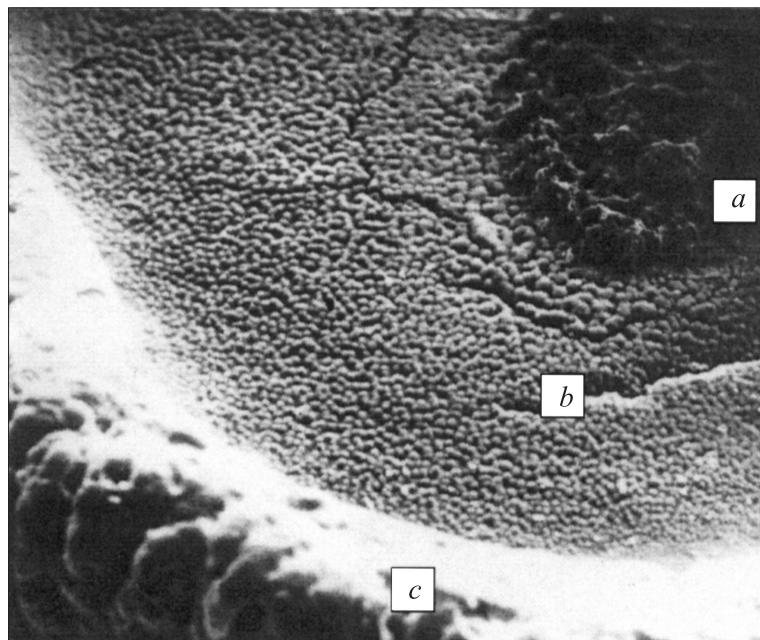


Рис. 1. Общий вид поверхностной структуры углеродного депозита, содержащего углеродные нанотрубки, $\times 110$. *a* — центральная часть, поверхность которой напоминает лепестки махровой розы, $S = 20 \mu\text{V/K}$; *b* — поверхность с хаотично расположенными хлопьевидными гранулами, $S = 55\text{--}60 \mu\text{V/K}$; *c* — столбчатая структура внешней границы депозита, $S = 7\text{--}8 \mu\text{V/K}$.

от графитового катода, и его поверхностная структура изучалась с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-300 (рис. 1).

В центральной части депозита диаметром $\sim 3\text{--}5 \text{ mm}$ формируется структура, испещренная кратерами, стенки которых напоминают протуберанцы [1]. Она окружена кольцом с внешним диаметром $10\text{--}12 \text{ mm}$, состоящим из хлопьевидных образований (гранул), беспорядочно расположенных на его поверхности, размер которых $15\text{--}20 \mu\text{m}$. Глубина залегания этих образований от 20 до $60 \mu\text{m}$. Периферийная область депозита — кольцо шириной $1\text{--}2 \text{ mm}$, имеющее столбчатую структуру.

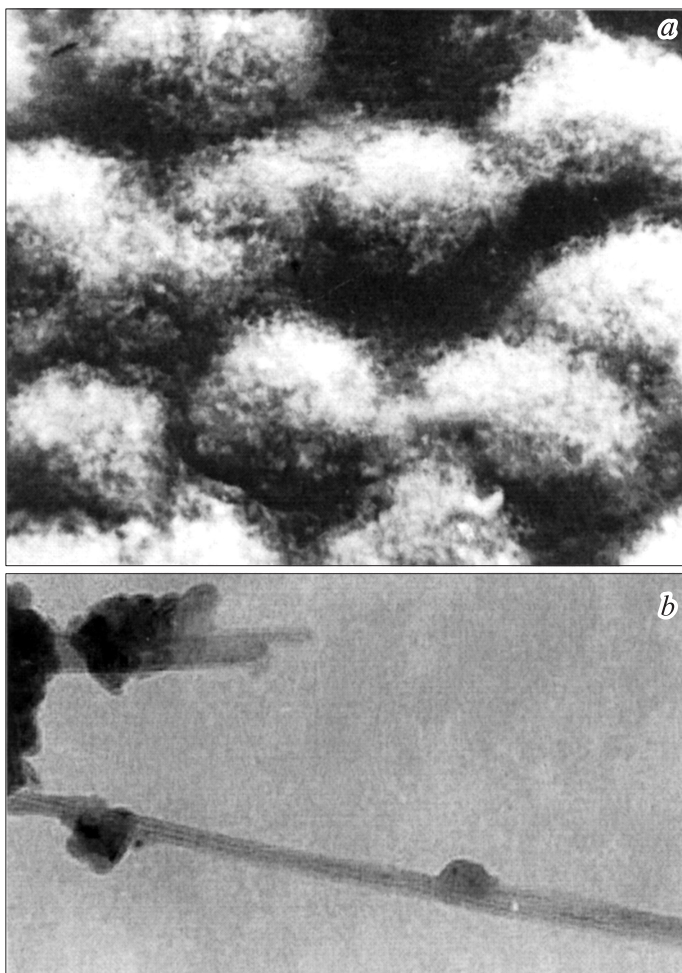


Рис. 2. Хлопьевидная структура гранул, сформированная из связок углеродных нанотрубок, $\times 2400$ (*a*); связки углеродных нанотрубок, $\times 30\,000$ (*b*); связка углеродных многослойных нанотрубок, покрытая оболочкой из аморфного углерода, $\times 600\,000$ (*c*).

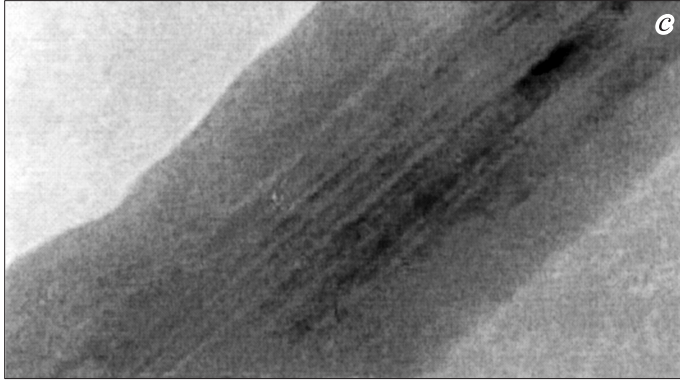


Рис. 2 (продолжение).

На рис. 2, *a* представлена общая структура хлопьевидных гранул, каждая из которых представляет собой неупорядоченный каркас из нитеподобных образований, достаточно жестко соединенных между собой.

Хлопьевидные образования подвергались обычному ультразвуковому диспергированию, продукты которого изучались с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Исследования показали (рис. 2, *b*), что эти нитеподобные образования имеют диаметр 50–60 нм, длину 0.5–2 μm и покрыты слоем аморфного углерода толщиной 20–30 нм. Они содержат 100–150 параллельно расположенных вдоль ее продольной оси многослойных УНТ диаметром 2.5–4 нм (рис. 2, *c*).

На рис. 1 представлены значения S для различных участков углеродного депозита. Дифференциальная термо-ЭДС S измерялась по методике, изложенной в [2]. Все полученные нами значения S отрицательны. Центральная часть имеет значения $S \sim 20 \mu\text{V/K}$. Наиболее высокие значения характерны для области с хлопьевидными гранулами, где S достигает значений 55–60 $\mu\text{V/K}$. Более низкие значения S , равные 7–8 $\mu\text{V/K}$, наблюдаются на периферийных участках депозита.

Сосредоточим внимание на особенностях структуры хлопьевидных образований, обеспечивающих максимальные значения величины S . Для определения ее термо-ЭДС и удельной проводимости σ использовался микрозонд из серебряной проволоки диаметром 0.3 мм с плоской

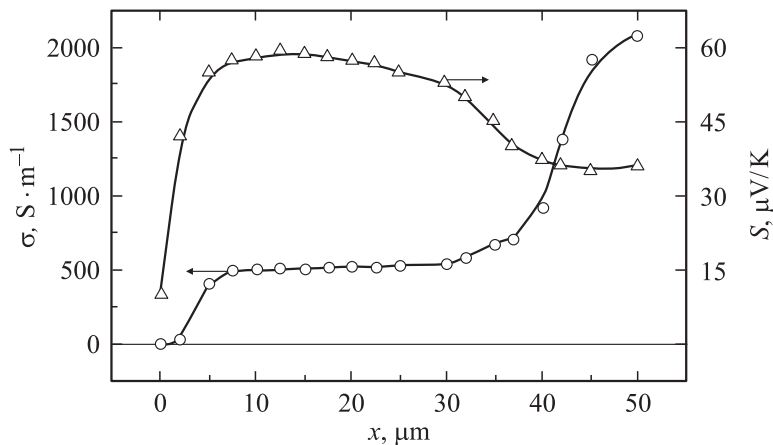


Рис. 3. Зависимость S и σ от глубины погружения x датчика в хлопьевидную структуру гранул нанотрубного депозита.

торцевой и изолированной боковой поверхностями, с помощью которого создавался градиент температур. С помощью микрометрического винта он вдавливался в глубь образца с точностью позиционирования $x = \pm 1 \mu\text{m}$. Оценка величины σ проводилась по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{\Delta x}{A}, \quad (1)$$

где R — величина измеренного сопротивления; A — площадь торцевой поверхности зонда; Δx — расстояние между зондом и базовым контактом.

На рис. 3 представлена зависимость S (кривая 1) от глубины погружения x торцевой поверхности горячего электрода в хлопьевидную структуру углеродного депозита. Начальный контакт электрода с поверхностью хлопьевидных образований ($x = 0$) дает значения $S = 10 \mu\text{V/K}$, максимальные значения $S \approx 60 \mu\text{V/K}$ достигаются при глубине погружения $x = 10 \mu\text{m}$. На глубинах $x = 10\text{--}30 \mu\text{m}$ наблюдаются значения $S \approx 58 \mu\text{V/K}$. Кривой 2 на рис. 3 представлена зависимость удельной проводимости от глубины погружения измерительного электрода в массу хлопьевидной структуры. На этой кривой также имеется плато $\sigma(x)$ со средним значением $\sigma \approx 500 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. При погружении

зонда на глубину более чем $50 \mu\text{m}$ он достигает подложки, для которой характерны значения $S \approx 27\text{--}35 \mu\text{V/K}$ и $\sigma \approx 2000 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. С вычетом сопротивления подложки удельная проводимость хлопьевидных структур составляет $600 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, которая одного порядка со значениями проводимости для матов многослойных УНТ толщиной $7\text{--}17 \mu\text{m}$ [3]. Результаты измерения S и σ при обратном ходе измерительного электрода повторяются с некоторым небольшим гистерезисом по x . Эти данные показывают, что хлопьевидные образования достаточно жестки, допускают упругое сжатие и затем почти полное восстановление своей формы после снятия нагрузки.

Хлопьевидные образования, сформированные из связок углеродных нанотрубок, подобных хлопьевидным клубкам коллоидных агрегатов, полученных из различных органических и неорганических материалов и имеющих фрактальную внутреннюю структуру [4]. Фрактальная размерность D таких объемных структур находится в пределах $D = 2.4\text{--}2.7$. Для структур подобного типа характерны высокие значения удельной внутренней поверхности, которая определяется как

$$A = a \left(\frac{R}{r_0} \right)^D, \quad (2)$$

где a — площадь поверхности единичного элемента, из которых формируется фрактальная структура; R — радиус хлопьевидного фрактального клубка и r_0 — радиус единичного элемента. В нашем случае в качестве единичного элемента может служить связка длиной $1 \mu\text{m}$, состоящая из $100\text{--}120$ нанотрубок с диаметром $r_0 = 0.05 \mu\text{m}$. Элементарный подсчет при $D = 2.5$ показывает, что 1m^3 хлопьевидных фрактальных клубков из связок углеродных нанотрубок имеет поверхность площадью $A = (5\text{--}9) \cdot 10^2 \text{m}^2$, образованную границами раздела между нанотрубками.

Фрактальность структуры позволяет оценить и среднюю плотность хлопьевидного клубка из общеизвестного выражения [5]:

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{r_0}{R} \right)^{3-D}. \quad (3)$$

Приняв $\rho_0 = 2.2 \text{g/cm}^3$, $r_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{cm}$, $R = 10^{-3} \text{cm}$, получаем $\rho = 0.16 \text{g/cm}^3$. Такие значения плотности характерны для аэрогелей, пористых веществ, имеющих жесткий каркас, образованный молекулами оксидов, например, SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и т. д.

Таким образом, при распылении графитового анода в плазме электрической дуги образуется углеродный депозит в виде хлопьевидных гранул, каркас которых состоит из связок углеродных нанотрубок, имеющий фрактальную структуру. Хлопьевидные фрактальные клубки, формирующие в массе мультифрактальную структуру, с достаточно высокими значениями S и σ , могут служить в качестве перспективного термоэлектрического материала.

Список литературы

- [1] Грушко Ю.С., Егоров В.М., Зимкин И.М. и др. // ФТТ. 1995. Т. 37. В. 6. С. 1838–1842.
- [2] Золотухин И.В., Голев И.М., Попов А.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 16. С. 32–36.
- [3] Yosida Y.J. // Phys. and Chem. Solids. 1999. V. 60. P. 1–4.
- [4] Marangoni A.J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. N 21. P. 13951–13955.
- [5] Смирнов Б.М. // УФН. 1987. Т. 152. В. 1. С. 133–157.