

# Электрические и термоэлектрические свойства нанопористого углерода

© В.В. Попов, С.К. Гордеев\*, А.В. Гречинская\*, А.М. Данишевский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Центральный научно-исследовательский институт материалов,  
191014 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Valeri.Popov@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 18 мая 2001 г.  
В окончательной редакции 2 августа 2001 г.)

В интервале температур 1.5–300 К проведено исследование температурных зависимостей удельного сопротивления, коэффициента Холла и термоэдс нанопористого углерода, полученного из поликристаллических карбидов ( $\alpha$ -SiC, TiC, Mo<sub>2</sub>C) и монокристаллов 6H-SiC. Структурными единицами, определяющими характер переноса заряда в этих материалах, являются нанокластеры углерода с размерами  $\sim 10$ – $30$  Å. Обнаружено, что во всех исследованных образцах имеет место проводимость дырочного типа с высокой концентрацией носителей ( $n_h \sim 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>). Обсуждаются особенности поведения кинетических коэффициентов при низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-17984), Российской научной программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред" (направление "Фуллерены и атомные кластеры", тема № 98-059), гранта INTAS и Skeleton Technology Group (Sweden).

В последнее время большое внимание уделяется исследованию разнообразных модификаций углерода, образующих структуры с размерами порядка нанометров — фуллеренов, нанотрубок, нанокластеров и др. При объединении таких структур в макроскопические объемные материалы транспортные свойства последних будут зависеть как от свойств самих наноструктурных элементов, так и от способов их объединения в конкретных образцах [1]. Одним из новых объектов, в котором наноструктурные составляющие объединяются в компактный высокопористый материал, является нанопористый углерод (*npor-C*). Он получается путем химической реакции из карбидных соединений (SiC, TiC, Mo<sub>2</sub>C). В результате химического удаления неуглеродных атомов образуется нанокластерный углеродный остов со средним размером кластеров 10–25 Å и высокой пористостью до 70 vol% [2]. Возможность создания механически прочных изделий заданной формы в сочетании с нанопористой структурой обуславливает его перспективы для практических приложений, например в качестве электродного материала для электролитических конденсаторов с рекордными емкостными характеристиками [3]. В то же время электрические свойства *npor-C* детально еще не изучались. Отсутствуют сведения о механизмах проводимости и характере рассеяния носителей тока в этих материалах.

В настоящей работе проведено исследование электрических и термоэлектрических свойств нанопористого углерода в широком интервале температур. Обнаружено, что различие транспортных свойств образцов *npor-C*, изготовленных в разных технологических условиях, носит в основном количественный характер, в то время как

качественные характеристики всех исследованных образцов близки и обусловлены, по-видимому, свойствами их структурных элементов — нанокластеров углерода.

## 1. Приготовление образцов

Приготовление *npor-C* осуществлялось путем хлорирования исходных карбидов ( $\alpha$ -SiC, TiC, Mo<sub>2</sub>C) при температурах 700–1000°C. Композитные образцы формировались из поликристаллического порошка соответствующего карбида. Порошок с размером частиц до 40  $\mu$ m формовался в образец на временном связующем, затем в порах происходил синтез пироуглерода для связывания частиц карбида в единый материал, после чего проводилось высокотемпературное (950°C) хлорирование и удаление хлора в потоке аргона. При такой обработке в образцах (в дальнейшем обозначаемых буквой *B*) остается 8–11% связующего непористого пироуглерода. Часть образцов, приготовленных из порошков SiC, до хлорирования подвергалась высокотемпературному силицированию (образцы типа *A*). При этом включения пироуглерода путем химической реакции переходили в неупорядоченный  $\beta$ -SiC и после хлорирования также трансформировались в нанопористый углерод. Кроме того, исследовались образцы *npor-C*, полученные хлорированием монокристаллов 6H-SiC, имеющих форму пластин толщиной 0.5–1 mm.

Структура *npor-C* изучалась с помощью рентгеновской дифракции и малоуглового рентгеновского рассеяния [4], а также электронной микроскопии. Обнаружено, что рассеивающие структурные элементы —

углеродные нанокластеры и нанопоры — имеют приблизительно одинаковые размеры. Размер нанокластеров и пор зависит, в первую очередь, от типа исходного карбида, а степень их однородности — от размеров зерен исходного карбидного порошка, температуры и скорости процесса карбонизации, зависящей в свою очередь от скорости выхода реакционных газов. Наиболее однородными по размеру нанокластеров являются образцы, сформированные на основе поликристаллического SiC (*npor-C(poly-SiC)*): основную долю объема в них составляют структурные элементы с размерами 10–15 Å. В образцах *npor-C(poly-TiC)* средний размер таких наночастиц больше — 14–16 Å, в образцах *npor-C(poly-Mo<sub>2</sub>C)* — 20–25 Å. Процесс карбонизации *npor-C* из монокристаллического 6H-SiC требует гораздо большего времени, чем из поликристаллических карбидов, вследствие затрудненности выхода реакционных газов (более плотная структура); в результате из-за низкой скорости продвижения фронта реакции в *npor-C(6H-SiC)* успевают формироваться относительно большие квазиграфитовые нанокластеры с размерами 30–120 Å и более.

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$ , а на рис. 2 — коэффициента Холла  $R$  для ряда образцов *npor-C*, приготовленных из разных карбидов и в разных технологических условиях. Номера кривых на всех графиках соответствуют номерам образцов в таблице. Там же показаны тип исходного карбида, технология приготовления (A или B для поликристаллических карбидов), а также электрические параметры образцов при 300 К (рассчитанные без учета пористости материала). Видно, что характер зависимости  $\rho(T)$  и  $R(T)$  у большинства образцов одинаковый: наблюдается рост сопротивления и коэффициента Холла с понижением температуры. У некоторых образцов наблюдается насыщение зависимости  $R(T)$  при низких температурах, а у образца *npor-C(6H-SiC)* № 9 коэффициент Холла не зависит от температуры во всем измеренном интервале температур. Знак  $R$  соответствует дырочному

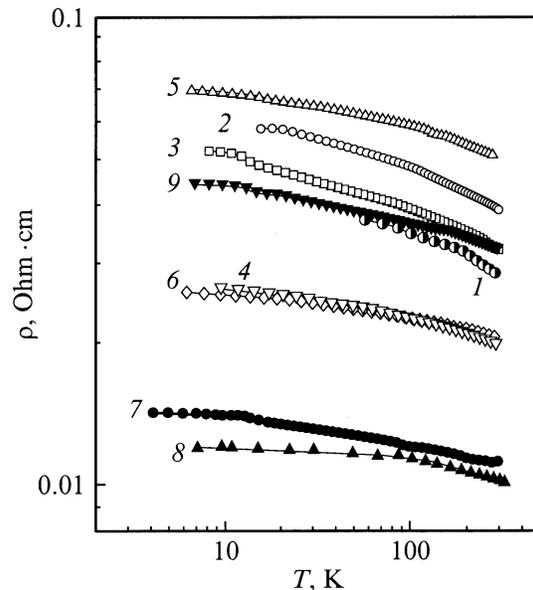


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления нанопористого углерода. Здесь и далее номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

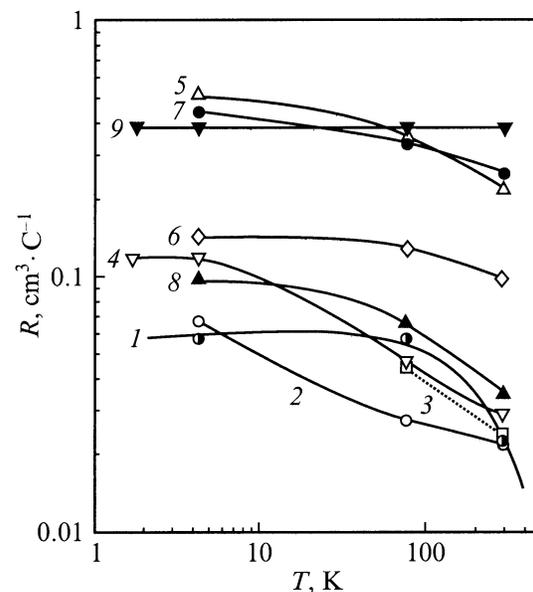


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла нанопористого углерода.

Характеристики исследованных образцов *npor-C*

№ образца	Исходный карбид	$R(300\text{ K}), \text{ cm}^3/\text{C}$	$\rho(300\text{ K}), \text{ Ohm} \cdot \text{ cm}$	$\mu(300\text{ K})=R/\rho, \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{ s}$
1	SiC-A	0.023	0.028	082
2	SiC-A	0.022	0.038	0.58
3	SiC-B	0.024	0.032	0.75
4	SiC-B	0.029	0.019	1.5
5	TiC-B	0.22	0.51	4.3
6	Mo <sub>2</sub> C-B	0.1	0.02	5.0
7	6H-SiC	0.255	0.011	23
8	6H-SiC	0.035	0.01	3.5
9	6H-SiC	0.38	0.033	12

механизму проводимости. Зависимости холловского напряжения от магнитного поля для большинства образцов имеют линейный характер до полей  $H = 30\text{ kOe}$ . Таким образом, можно предположить, что проводимость имеет в основном однозонный характер. Концентрация дырок  $n_h$  в однозонном случае для исследованных образцов лежит в пределах  $n_h = 1/eR > 10^{19} - 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ .

Соответствующая холловская подвижность  $\mu(T = 300\text{ K})$ , рассчитанная по формуле  $\mu = R/\rho$ ,

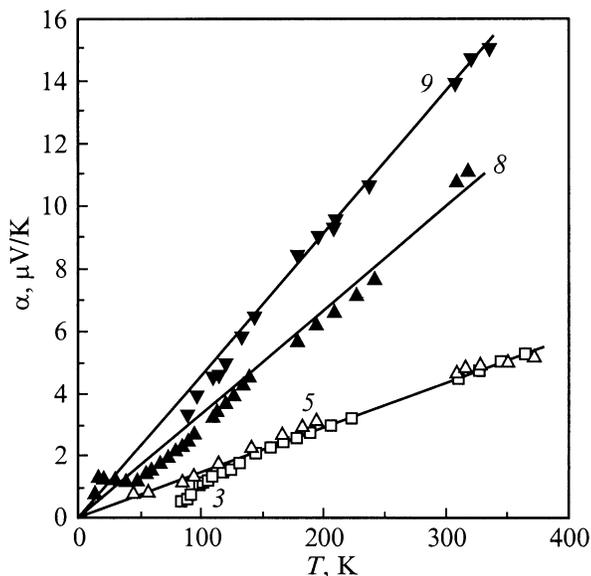


Рис. 3. Температурная зависимость термоэдс нанопористого углерода.

составляет величину порядка  $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  в образцах *npor-C(poly)* и достигает  $23 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  в одном из образцов *npor-C(6H-SiC)* (№ 7).

На рис 3 показана температурная зависимость термоэдс  $\alpha$  ряда образцов *npor-C*. Знак термоэдс — дырочный и совпадает со знаком коэффициента Холла. Видно, что при  $T > 50 \text{ K}$  зависимость  $\alpha(T)$  имеет линейный вид, характерный для диффузионной термоэдс  $\alpha_d$  вырожденного состояния носителей заряда с одним типом носителей [5]

$$\alpha_d = \pi^2 k^2 T (1 + r) / 3eE_F. \quad (1)$$

Отсюда, зная показатель рассеяния  $r$ , концентрацию носителей  $n_h$  и учитывая, что энергия Ферми  $E_F = \pi^2 \hbar^2 (3n_h/\pi)^{2/3} / 2m^*$ , можно оценить эффективную массу носителей  $m^*$  в нанокластерах. Принимая  $r = -0.5$ , что соответствует рассеянию на границах кристаллитов (нанокластеров) [5], получаем  $m^* \sim 0.1m_0$  ( $m_0$  — масса свободного электрона). Особенностью поведения термоэдс в *npor-C* является отсутствие максимума фоновонного увлечения в зависимости  $\alpha(T)$ , наблюдаемого как в чистом, так и в микрокристаллическом графите [6] при температуре  $T_{\text{max}} \sim 90 \text{ K}$ . Действительно, эффект фоновонного увлечения проявляется при низких температурах, когда возрастает взаимодействие электронов с длинноволновыми фононами и к диффузионной термоэдс добавляется фоновонная составляющая  $\alpha_{ph}$ :  $\alpha = \alpha_d + \alpha_{ph}$ . С уменьшением размеров кластеров меняется фоновонный спектр, увеличивается рассеяние фононов, что приводит к изменению характера электрон-фоновонного взаимодействия, и эффект фоновонного увлечения подавляется. Ранее подавление фоновонной составляющей наблюдалось в нанокластерном PbSe, введенном в матрицу опала [7].

Как известно, различие кристаллических структур и электрических свойств различных модификаций углерода связано с тем, что его атомы могут находиться в разных валентных состояниях, и в результате  $s-p$  гибридизации могут образовывать связи трех основных типов ( $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизация). Кроме того, реальные структуры в зависимости от условий их формирования могут образовывать промежуточные типы структур [8]. Соответственно, электрические свойства различных модификаций углерода могут меняться в широких пределах. Сравнение электрических свойств исследованных образцов нанопористого углерода с другими его модификациями показывает, что характер зависимости сопротивления от температуры не соответствует как поведению аморфного углерода, когда наблюдается сильное возрастание сопротивления при понижении температуры ( $\rho \sim \exp(T_0/T^n)$ ,  $n = 1/2 \dots 1/4$ ), так и металлическому ходу  $\rho(T)$  в кристаллическом графите [8].

В чистом монокристаллическом графите перекрытие зон приводит к электронно-дырочной анизотропной проводимости с высокой подвижностью носителей. В микрокристаллическом графите происходит сдвиг уровня Ферми в  $p$ -зону, и при концентрациях  $n_h \geq 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  для описания явлений переноса достаточно пользоваться однозонной моделью [10]. Рост концентрации дырок при уменьшении размеров кристаллитов обычно связывают с увеличением числа поверхностных состояний, играющих роль центров захвата электронов. Таким образом, высокая концентрация дырок в нанокристаллическом углероде может быть связана с развитой свободной поверхностью и соответственно с большой концентрацией акцепторных состояний. Малая подвижность дырок, по-видимому, обусловлена искажением зонной структуры у границ нанокластеров и ограничением длины свободного пробега их размерами. Действительно, значения подвижности в образцах, приготовленных из разных карбидов, возрастают пропорционально размерам нанокластеров и степени их заполнения объема образца и принимают максимальные значения в *npor-C(6H-SiC)*, где роль относительно крупных квазиграфитовых кластеров существенно выше. Не оказывает заметного влияния на подвижность наличие связующего пироуглерода в образцах типа *B*, изготовленных из поликристаллических карбидов. Поскольку длина свободного пробега носителей заряда, по-видимому, определяется размерами кристаллитов, обычные механизмы ее ограничения (фоновонный, примесный), которые определяют температурную зависимость в обычных материалах на основе графита, в нашем случае не играют существенной роли. В этих условиях температурные зависимости кинетических коэффициентов могут определяться квантовыми поправками к проводимости, для детального исследования которых необходимо провести измерения кинетических коэффициентов в магнитных полях при низких температурах.

Таким образом, исследования электрических и термоэлектрических свойств нанопористого углерода, приготовленного в указанных технологических условиях, показывают, что проводимость имеет дырочный характер с высокой концентрацией носителей заряда. Основной механизм рассеяния носителей, приводящий к низкой подвижности, связан с наноразмерами углеродных кластеров. Особенности структуры нанокластеров объясняется также подавление составляющей термоэдс, обусловленной фононным увлечением.

## Список литературы

- [1] M. Baxendale, K.G. Lim, G.A.J. Amaratunga. *Phys. Rev.* **B61**, 19, 12 075 (2000).
- [2] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. *ЖПХ* **66**, 7, 1080 (1994); 9, 1375 (1994).
- [3] Р.Г. Аварбэ, С.К. Гордеев, А.В. Варганова и др. Патент РФ № 2084036, МКлб H0169/00 Бюл. № 19 (1997).
- [4] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморогонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **41**, 5, 891 (1999); 8, 1484 (1999).
- [5] R.D. Bernard. *Thermoelectricity in Metals and Alloys*. Taylor & Francis, London (1992).
- [6] Л.В. Вовченко, И.В. Дворкина, Л.Ю. Мацуей. *ФНТ* **20**, 5, 463 (1994).
- [7] Л.И. Арутюнян, В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, В.В. Попов, А.В. Прокофьев, И.А. Смирнов. *ФТТ* **40**, 4, 781 (1998).
- [8] N.B. Brandt, S.M. Chudinov, Ya.G. Ponomarev. *Semimetals. Graphite and its Compounds. Problems in Condensed Matter Sciences*. Vol. 20.1. N. Holland (1988).
- [9] J.J. Hauser, *Sol. Stat. Commun.* **17**, 1557 (1975).
- [10] M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev.* **B15**, 6, 3181 (1977).