

05;12

## Термоэлектрические свойства нанотрубных и фрактальных углеродных депозитов

© И.В. Золотухин, И.М. Голев, А.А. Попов, В.П. Иевлев

Воронежский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 18 марта 2002 г.

Изучались структура и термоэлектродвижущая сила (т.э.д.с.) нанотрубных и фрактальных углеродных депозитов, полученных в плазме электрического разряда. Показано, что э.д.с. фрактальных и нанотрубных структур почти на порядок выше, чем у поликристаллического графита, и обусловлено наноструктурным состоянием вещества.

К настоящему времени кинетические свойства многих материалов с моно-, поликристаллической и аморфной структурой достаточно хорошо изучены и достигли своих предельных значений. Повышение кинетических свойств можно ожидать только в том случае, когда кардинальным образом изменяется структурное состояние вещества. С этой точки зрения многообещающими являются системы с фрактальной и нанотрубной структурой.

Как известно, фрактальные структуры твердотельных веществ формируются в открытых системах с мощной диссипацией энергии. В термодинамически неравновесных условиях атомы или молекулы начинают самоорганизовываться в частицы или кластеры нанометрового размера, из которых затем формируются фрактальные агрегаты вещества, характерной особенностью которых является структурная иерархия, самоподобие, масштабная инвариантность, низкие значения плотности и пористость нанометрового размера.

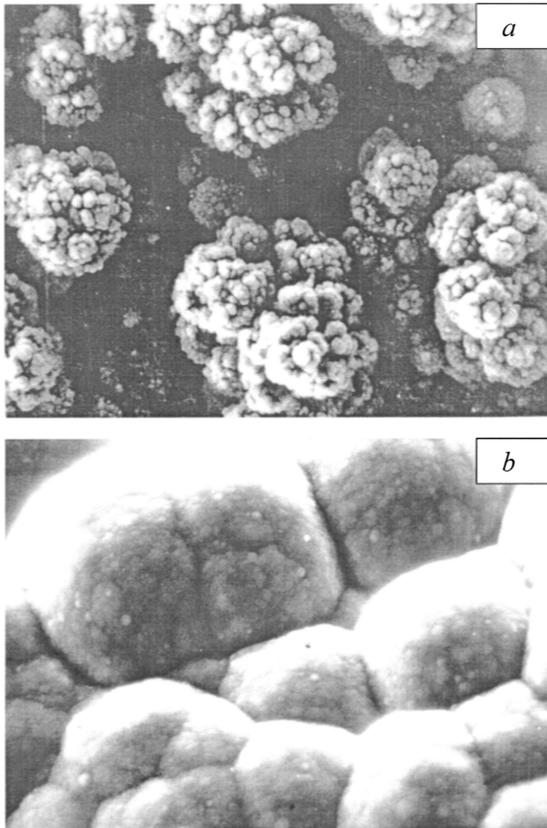
В настоящем сообщении мы представляем результаты исследований термоэлектродвижущей силы (т.э.д.с.) в углеродных депозитах, имеющих фрактальную и нанотрубную структуру.

Углеродный депозит с фрактальной структурой формировался при распылении графита марки ОСЧ-7-3 в электрической дуге в атмосфере аргона при давлении  $P = 300\text{--}400$  Торг, плотности тока

$j = 1100\text{--}1250 \text{ A/cm}^2$  и напряжении  $U = 20\text{--}25 \text{ V}$ . Время осаждения 30–120 s. Нанотрубный депозит формировался в электрической дуге при распылении графита этой же марки в атмосфере газообразного гелия при  $P = 500 \text{ Torr}$ ,  $j = 65\text{--}75 \text{ A/cm}^2$  и  $U = 20 \text{ V}$ . Время осаждения 900–1800 s. Полученный плотный слой углеродного депозита толщиной 1–1.5 mm отделялся от полированного графитового катода, и часть его использовалась для изучения поверхностной структуры с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-300. Плотность углеродных депозитов измерялась с помощью гидростатического взвешивания с погрешностью 3–5% и оказалась равной 1.32 и 1.7 g/cm<sup>3</sup> для фрактального и нанотрубного депозитов соответственно. В исследованиях использовались также образцы моно- и поликристаллического (размер зерна 20–50 μm) графита площадью 10–20 mm<sup>2</sup> при толщине 0.5–1.5 mm, служащие в качестве эталонов. Их поверхность подвергалась шлифовке и полировке. Напряжения, полученные в результате механической обработки, устранялись отжигом образцов при 873 K.

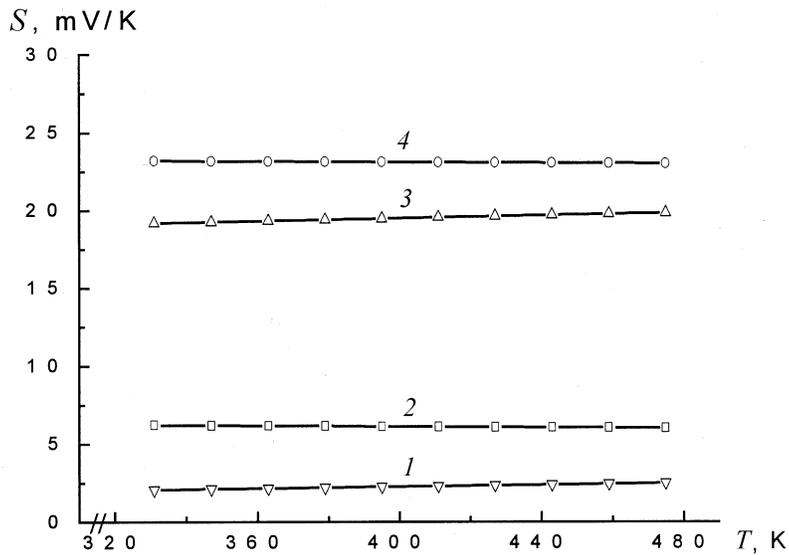
Поверхностная структура углеродных осадков, полученных в атмосфере аргона, представлена на рис. 1, *a*. Она самоподобна и масштабно-инвариантна, что является характерным признаком структуры фракталов. Видны достаточно крупные облакоподобные образования со средним размером 10–20 μm, состоящие из более мелких скоплений размером 1–2 μm, которые в свою очередь состоят из шарообразных кластеров углерода размером 6–10 nm. Плотность фрактальных углеродных осадков составляет 59–61% от плотности графита, фрактальная размерность  $D = 2.89$ . На рис. 1, *b* представлена поверхностная структура нанотрубного депозита. Видны скопления величиной 2.5–5.5 μm, включающие округлые фрагменты размером 100–350 nm, состоящие из многослойных нанотрубок диаметром 12–15 nm. На вершинах таких фрагментов просматривается „пух“ из нанотрубок углерода.

Изучалась температурная зависимость дифференциальной электродвижущей силы ( $S$ ) относительно свинца, имеющего, как известно, нулевое значение т.э.д.с. Холодный спай представлял собой электрический контакт плоскости поверхности образца углеродного депозита (со стороны катода) с массивной свинцовой пластиной, температура которой поддерживалась равной температуре окружающей среды. Горячий спай реализован со стороны, противоположной поверхности образцов, с помощью свинцовой иглы диаметром 0.1 mm, прижатой с силой порядка 0.2–2 N к поверхности фрактального или нанотрубного



**Рис. 1.** Поверхностная структура фрактального (*a*) и нанотрубного (*b*) депозита:  $\times 2600$  и  $\times 8400$  соответственно.

депозита. Свинцовая игла находилась внутри медного цилиндра, размещенного в объеме электрического нагревателя, с помощью которого ее температура регулировалась в пределах 290–550 К. В непосредственной близости к точке контакта иглы с образцом находился спай хромель-алюмелевой термопары, выполненной из проволочек диаметром  $50\ \mu\text{m}$ . В такой конструкции при измерении величины  $S$  по толщине образца



**Рис. 2.** Термоэдс в зависимости от температуры: 1, 2 — полимонокристаллического графита; 3, 4 — фрактального и нанотрубного депозитов.

создавался градиент температур в пределах 250 К/мм. Контрольные измерения т.э.д.с. для пластинок серебра (имеющего существенно большую теплопроводность) показали значения  $S$ , хорошо совпадающие с табличными данными. Относительная погрешность измерения  $S$  составляла 2–3%.

На рис. 2 представлены данные по т.э.д.с., полученные для фрактального (кривая 3) и нанотрубного (кривая 4) углеродных депозитов. Для сравнения приведена зависимость  $S(T)$  для моно- и поликристаллического графита. В диапазоне температур 300–500 К т.э.д.с. фрактального и нанотрубного углеродных депозитов превышает значение т.э.д.с. поликристаллического графита примерно в 8–9 раз.

Величина и знак т.э.д.с. для графита, имеющего мелкозернистую (размер зерна 30 нм) структуру, изучались и в работе [1]. В мелкодисперсном графите она положительна в интервале температур 4.2–300 К, и при температуре 300 К ее значения не превышают  $10 \mu\text{V/K}$ . Поэтому

полученные нами значения  $\sim 20 \mu\text{V/K}$  не должны вызывать удивления, так как фрактальный депозит сформирован из частиц углерода размером 6–10 nm.

В [2,3] высказаны идеи о том, что для повышения т.э.д.с. материала необходимо, чтобы он имел „квантово-решеточную“ структуру и значительные активные площади межфазных и межзеренных границ. С этой точки зрения как фрактальный, так и нанотрубный углеродные депозиты вполне подходят под определение квантово-решеточных материалов, так как сформированы из частиц углерода размером 6–10 nm или многослойных углеродных нанотрубок размером 10–15 nm. Оба материала являются пористыми, плотность их составляет 60 и 77% от плотности графита соответственно. Кроме того, оценки удельной плотности внутренней поверхности показали, что фрактальный и нанотрубный депозиты имеют значения 270 и 120  $\text{m}^2/\text{g}$  соответственно.

Известно также, что величина т.э.д.с. возрастает и при увеличении подвижности носителей зарядов, как, например, в полупроводниковых материалах [3]. В нанотрубном депозите наблюдается бездиссипативный электронный транспорт [4], т.е. проводимость многослойных углеродных нанотрубок является квантовой, не зависящей от длины нанотрубки и ее диаметра даже при комнатной температуре. Углеродный фрактальный депозит также обладает достаточно высокой проводимостью ( $\sim 10^4 \text{ S/m}$  при 300 K) [5], что позволяет предположить баллистический перенос заряда в объеме полученных структур.

Таким образом, перевод графита в нанотрубную и фрактальную структуру сопровождается значительным возрастанием т.э.д.с. Полученные структурные состояния могут быть использованы для создания новых материалов с улучшенными термоэлектрическими характеристиками.

## Список литературы

- [1] Мацуи Л.Ю., Овсиенко И.В., Вовченко Л.Л. // ФНТ. 2001. Т. 27. № 1. С. 68–72.
- [2] Sewen N. // Science foundation in China. 1999. V. 7. N 1. P. 23–27.
- [3] Rontani M., Sham L.J. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. N 19. P. 3033–3035.
- [4] Цебро В.И., Омеляновский О.Е. // УФН. 2000. Т. 170. № 8. С. 906–912.
- [5] Золотухин И.В., Соколов Ю.В., Иевлев В.П. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 3. С. 584–586.