

# SULPHUR AND SELENIUM IN NANOPOROUS CARBON

Danishevskii A.M.\*, Shuman V.B., Shchukarev A.V.<sup>1</sup>, Popov V.V., Veinger A.I.,  
Shanina B.D.<sup>2</sup>, Yagovkina M.A.<sup>3</sup>, Gordeev S.K.<sup>4</sup>

Ioffe Physico-Technical Institute of RAS, Politechnicheskaya 26, St. Petersburg, Russia;

1) Department of Inorganic Chemistry, Umea University, Umea, Sweden;

2) Institute of Semiconductors of NANU, Kiev, Ukraine;

3) RAS "Mehanobr-Analyt", St. Petersburg, Russia;

4) Central Scientific Research Institute of Materials, St. Petersburg, Russia.

## Introduction

Sulfur-graphite compounds have recently attracted a great deal of attention from scientific community owing to the observation of superconductivity and ferromagnetism in the system. A continuous transition from superconductivity state to the ferromagnetic state could be achieved by simply increasing the applied magnetic field [1,2]. Though authors suppose that sulfur intercalates graphite their X-ray patterns show only graphite and sulfur reflexes. Superconductivity phase volume was estimated by them at the level ~0.02% of total volume [2].

Here we study properties of carbon-sulfur and carbon-selenium nanocomposites prepared by filling of bulk nanoporous carbon (NPC) pores with sulphur or selenium. It is possible to obtain homogeneous and considerable filling of nanopores with these elements owing to a small surface tension near the boiling temperature of the elements. Quasi-graphite clusters in NPC may be intercalated by sulfur and selenium.

Preparation procedure of bulk NPC samples of types A and B from carbides (SiC, TiC, Mo<sub>2</sub>C, B<sub>4</sub>C) by their chlorinating was described elsewhere [3]. Typical sizes of micropores depending on the initial carbide type and technological conditions are 0.8÷3 nm [4], total porosity is up to 70 % and nanoporosity 40-45 %.

## Results and discussion

Sulfur and selenium were introduced in MPC samples in the course of evaporation in sealed silica ampoule by two-zone method. The estimates made on the base weight changes with due regard for the densities of solid sulfur or selenium showed that the fractions of the pore space filled by the elements were 40-60 vol. % of the total pore volume for MPC prepared from different carbides. X-ray diffraction measurements of obtained samples yielded two wide asymmetrical reflexes.

For example, they occupy the interplanar distances in the intervals 3,178÷4,393 Å and 1,778÷2,266 Å for the NPC sample C(SiC)B:S. The lines of different sulfur and carbon modifications fall into the intervals. The first reflex for the sample C(Mo<sub>2</sub>C)B is slightly more narrow being consistent with larger pores sizes in this material [4]. It is interesting that the first reflexes on X-ray patterns obtained for all types of NPC:Se turned out to be noticeably wider and more symmetrical in comparison with the sulphur-carbon reflexes. For example, it occupies the interplanar distances in the interval 2.895÷5.076 Å for the sample C(SiC)B:Se. On the base of the observations it may be concluded that sulfur and selenium are in amorphous or small nanocrystallite states in nanopores. More widths of reflexes for NPS:Se samples may be connected as with appearance of Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phase as an intercalation in carbon. However, it is obvious, that the question, if there is a sulfur-carbon or selenium-carbon interaction and what it is, can not be solved from X-ray diffraction measurements. So XPS study of NPC:S,Se samples and also transport and galvanomagnetic measurements were conducted on the samples.

The lines of 1s of carbon (C1s) and 2s, 2p lines of sulfur (S2s, S2p) as well as more weak 1s line of oxygen were observed in full XPS spectra of NPC:S samples. The most intensive lines S2p<sub>3/2</sub> and S2p<sub>1/2</sub> turned out to be very close on energy (S2p<sub>3/2</sub>~164,06 eV) to analogues lines of elementary sulfur (S2p<sub>3/2</sub>~163.9-164.0 eV) [5]. It is known that the electronegativities of sulfur and graphite are rather close. However in CS<sub>2</sub> the energy of S2p<sub>3/2</sub> line is ~163,65 eV and C1s ~287 eV (in graphite C1s ~284.4 eV) that is an electron density is shifted to sulfur atoms. Hence it follows that if the bonds CS<sub>x</sub> appear in NPC:S the C1s line must be shifted to higher energies. The C1s electron bond energies in NPC have been studied by XPS method [6]. For NPC produced from different carbides these energies were in interval 284.63÷284.7 eV. C1s lines in NPC:S opposite turned out to be shifted to smaller energies (284.5 eV for C-(SiC)B and

\*fax:+7 812 2473612, e-m:alex.d@mail.ioffe.ru

284.46 eV for C-(TiC)B). The energy shifts of C1s lines in NPC:Se are still further. For example, C1s line energy for C-(TiC)B is 283.66 eV. These facts argue for availability of sulfur (or selenium) chemical combinations with carbon in NPC:S,Se. However these bonds have other character in comparison with CS<sub>2</sub>. On this base it can be supposed that an intercalation of carbon clusters by sulfur and selenium atoms is in NPC. In the case of graphite intercalation by donor atoms (Li, K, Rb, Cs) 1s line of graphite is shifted to higher energies [5]. Hence, it must be probably shifted to smaller energies when graphite is intercalated by acceptor atoms. So we suppose that sulfur and selenium in quasi-graphite clusters in NPC could act as acceptors.

It has been shown in [7] that conductivity in NPC is conditioned by holes and their averaged concentrations in the samples obtained from Hall-effect measurements fall into diapason  $5(10^{19}-10^{20})$  cm<sup>-3</sup>.

Investigations of temperature dependencies of Hall-effect for NPC:S samples and controls shown that Hall coefficient R is lowered by factor 1.3-1.8 when sulfur is incorporated in C-(SiC)A,B but it do not change for C-(TiC)B. The conductivities of C-(SiC)A,B:S samples increase by factor 1.25÷1.4 in comparison with controls. Small decreasing of conductivity (~10 and 17%) were observed for C-(TiC)B and C-(B<sub>4</sub>C)B samples with sulfur.

It is important that signs of R and thermoemf do not change when sulphur is incorporated and they correspond to hole conductivity.

Positive component of magnetoresistance increases in the all samples with sulfur and this effect is most pronounced at the lowest used temperature (T=1.8 K).

Thus, the introduction of sulphur to NPC can noticeably change free carriers concentrations and a character of their flow. One can say that some

interactions are in carbon-sulphur and, probably, carbon-selenium systems.

### Conclusion

1. The investigations of NPC:S,Se structures, chemical bonds of the elements with carbon and also measurements of conductivity, Hall coefficient and magnetoresistance are conducted.

2. It is shown that sulphur or selenium turn out to be in NPC as small nanoclusters at boundaries of carbon grains.

3. The effect of sulphur in NPC:S on conductivity, Hall coefficient and magnetoresistance was observed.

4. The probability of partial intercalation of carbon clusters by sulphur and selenium is supposed.

The support of the INTAS (project 00-761) and RF Ministry of I.S.T. (program "Controllable synthesis of fullerenes and other atomic clusters") is gratefully acknowledged.

### References

1. Kopelevich Y., Esquinazi P., Torres J.H.S., S. Moehlecke, J. Low Temp. Phys. 2000, 119, 691.
2. Moehlecke S., Pei-Chun Ho, Maple M.B., cond.-mat/0204006 (Web Version).
3. Gordeev S.K., Vartanova A.V., Zh. Prikl. Khim. (Russ. J. Appl. Chem.) 1991, 63, 1178; 1994, 66, 1080; 66, 1375.
4. Kyutt R.N., Smorgonskaya E.A., Danishevskii A.M., Gordeev S.K., Grechinskaya A.V., Phys. Solid State 1999, 41(5), 808; 1999, 41(8), 1359.
5. Wagner C.D., Naumkin A.V. et.al. NIST XPS Database (Web Version).
6. Gordeev S.K., Grechinskaya A.V., Danishevskii A.M. et.al., Mol. Materials 2000, 13, 355.
7. Popov V.V. Gordeev S.K., Grechinskaya A.V., Danishevskii A.M., Phys. Solid State 2002, 44(4), 758.

# СЕРА И СЕЛЕН В НАНОПОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ

Данишевский А.М.\*, Шуман В.Б., Щукарев А.В.<sup>1</sup>, Попов В.В., Вейнгер А.И., Шанина Б.Д.<sup>2</sup>, Яговкина М.А.<sup>3</sup>, Гордеев С.К.<sup>4</sup>

Физико-Технический Институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая 26 Ст. Петербург, Россия;

1) Department of Inorganic Chemistry, Umea University, Umea, Sweden;

2) Институт Полупроводников НАНУ, Киев, Украина

3) АО «Механобр-Аналит», Ст. Петербург, Россия;

4) Центральный Научно-Исследовательский Институт Материалов, Ст. Петербург, Россия.

## Введение

Создание и исследование серо-графитовых композитов в последние несколько лет привлекло внимание ряда специалистов вследствие обнаружения в них характерных особенностей, присущих с одной стороны сверхпроводящей, а с другой - ферромагнитной фазе в зависимости от приложенного магнитного поля [1,2]. Хотя авторы предполагают интеркаляцию графита серой, обнаружить это с помощью рентгенодифракционных исследований им не удалось, и данный вопрос остался пока открытым. Объем сверхпроводящей фазы в исследуемом образце оценивался ими на уровне 0,02 % общего объема [2].

В данной работе исследуется поведение серы и селена в нанопористом углероде (НПУ), где можно получить равномерное и значительное заполнение образцов серой и селеном, т.к. вследствие малого поверхностного натяжения особенно вблизи температуры кипения, указанные элементы должны входить в нанопоры углеродного каркаса и, возможно, интеркалировать имеющиеся в нем квази-графитовые кластеры.

Для указанных целей были использованы объемные образцы НПУ, полученные хлорированием ( $T \sim 600-900^\circ\text{C}$ ) заготовок, приготовленных из порошкообразных карбидов (SiC, TiC, Mo<sub>2</sub>C, V<sub>4</sub>C; технологии типа А и В) [3] путем удаления карбидообразующих элементов. В образцах типа В имеется некоторое количество (9-12 вес.%) непористого пироуглерода (ПУ), модифицированного при хлорировании образцов. В образцах типа А ПУ отсутствует. Выбором исходного карбида и изменением скорости реакции карбонизации можно варьировать размеры нанопор в интервале 0,8÷3 нм [4] при объеме пор до 70% общего объема и объеме нанопор до 40-45 %.

## Результаты экспериментов и обсуждение

Введение серы и селена в образцы ПУ проводилось в запаянной вакуумной ампуле двухзонным методом. Заполнение пор серой и селеном, оцененное по изменению веса образцов, составляло 40 – 65 % для НПУ, приготовленных из разных карбидов.

На полученных образцах проводились рентгенодифракционные (РД) исследования. На картинах РД наблюдаются широкие асимметричные рефлексы. Например, для C(SiC):S, они лежат в диапазоне межплоскостных расстояний  $3,178 \div 4,393 \text{ \AA}$  и  $1,778 \div 2,266 \text{ \AA}$ , куда попадают линии различных модификаций серы и графита. Для образца C(Mo<sub>2</sub>C):V:S первый рефлекс несколько уже, что согласуется с большими размерами нанопор в этом материале [4]. Интересно, что для всех образцов НПУ:Se первый рефлекс оказывается заметно шире и более симметричным, чем для образцов с серой. Так для C(SiC)V он оказался в интервале межплоскостных расстояний  $2,895 \div 5,076 \text{ \AA}$ . Можно полагать, что сера и селен находятся в порах в аморфном состоянии, либо в виде малых нанокристаллитов. Уширение рефлексов в НПУ:Se, может быть связано как с наличием фазы Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, так и с интеркаляцией углерода. Тем не менее сделать определенный вывод о наличии взаимодействий в системах сера-углерод или селен-углерод из данных РД нельзя. Поэтому проводились также исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), изучались электрические и гальваномагнитные характеристики образцов. Обзорные спектры РФЭС НПУ:S показывают 1s линии углерода и 2s, 2р линии серы, а также более слабые линии 1s кислорода. Наиболее интенсивные линии S2P<sub>3/2</sub> и S2P<sub>1/2</sub> в исследованных образцах разных типов НПУ:S оказались очень близкими по энергии ( $2p_{3/2} \sim 164,06 \text{ эВ}$ ) к линиям элементарной серы, для которой  $2P_{3/2} \sim 163,9-$

\*факс:+7 812 247 36 12; e-m:alex.d@mail.ioffe.ru

164 эВ [5]. Следует учесть, что электроотрицательности серы и углерода почти равны, однако, в  $CS_2$ , где энергии линий  $S2P_{3/2} \sim 163,65$  эВ, а  $C1s \sim 287$  эВ (в графите  $C1s \sim 284,4$  эВ) [5], электронная плотность все же смещена к сере. Отсюда следует, что, если в НПУ:S возникает связь  $CS_x$ , то линия углерода должна была бы сдвинуться немного в сторону больших энергий. В [6] образцы НПУ изучались методом РФЭС. Энергия связи  $C1s$  электрона в них оказалась  $284,63 \div 284,7$  эВ. В НПУ:S энергии связей против ожидания оказались меньшими: для  $C(SiC)V - 284,5$  эВ;  $C(TiC)V - 284,46$  эВ. Аналогичные энергии в образцах НПУ:Se оказались еще заметно меньшими. Так для  $C(TiC)V:Se$  энергия линии  $C1s \sim 283,66$  эВ. Это говорит в пользу наличия химической связи серы и селена с углеродом, а, кроме того, о том, что эта связь имеет иной характер в сравнении с  $CS_2$ . Поэтому можно предположить наличие интеркаляции квазиграфитовых кластеров в НПУ:S и НПУ:Se. В случае интеркаляции донорами (Li, K, Cs, Rb) линия  $C1s$  графита во всех случаях смещается к большим энергиям [5]. Поэтому можно было бы, ожидать, что сера и селен в НПУ окажутся акцепторами.

В [7] было показано, что проводимость в НПУ дырочная с концентрациями дырок, усредненными по объему образцов, в диапазоне  $\sim 5(10^{19} \div 10^{20}) \text{ см}^{-3}$ .

Изучение температурных зависимостей проводимости, эффекта Холла и магнетосопротивления (МС) в образцах НПУ:S и контрольных (без серы) показало, что введение серы приводит к относительно небольшому ( $1,3 \div 1,8$  раза) уменьшению константы Холла  $R$  в образцах  $C(SiC)A, B$ . Проводимость этих образцов увеличивается при введении серы в  $1,25 \div 1,4$  раза. В  $C(TiC)V$  константа  $R$  с введением серы не изменяется, но немного (~на 10%), уменьшается проводимость, небольшое падение проводимости (17%) отмечено и в  $C(B_4C)V$ . Знаки константы Холла и термо-эдс при введении серы не изменяются и соответствуют

дырочной проводимости. Введение серы во всех образцах приводит к росту положительной компоненты МС ( $\delta\rho/\rho$ ) особенно значительному при наиболее низкой температуре, использованной в экспериментах,  $T=1,8$  К.

Таким образом, в заключение можно сказать, о наличии взаимодействий в системах углерод-сера и углерод-селен, приведены аргументы указывающие на возможность интеркаляции углерода указанными элементами.

## Выводы

1. Проведены исследования структуры НПУ:S,Se, характера химических связей данных элементов с углеродом, проводимости, эффекта Холла и магнетосопротивления.
2. Показано, что данные элементы находятся в НПУ в основном в виде малых кластеров, граничащих с углеродными кластерами.
3. Обнаружено их влияние на проводимость и гальваноманнитные свойства в углеродной системе.
4. Предполагается также возможность частичной интеркаляции более упорядоченных углеродных кластеров серой и селеном.

Работа поддержана грантом Intas 00-761 и Мин. ИНТ РФ (программа “Контролируемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров”)

## Литература

1. Kopelevich Y., Esquinazi P., Torres J.H.S., S. Moehlecke, J. Low Temp.Phys. 2000, 119, 691.
2. Moehlecke S., et.al., cond.-mat/0204006 (Web Version).
3. Гордеев С. К., Варганова А. В., ЖПХ 1991, 63, 1178; 1994, 66, 1080; 66, 1375.
4. Кютт Р.Н., Сморгонская Э.А., Гордеев С.К. и др. ФТТ 1999, 41, 1484.
5. Wagner C.D., Naumkin A.V. et.al. NIST XPS Database (Web Version).
6. Gordeev S.K., Grechinskaya A.V., Danishevskii A.M. et.al., Mol. Materials 2000, 13, 355.
7. Попов В.В, Гордеев С.К., Гречинская А.В. Данишевский А.М., ФТТ 2002, 44, 758.