

Е. Н. Ткачев^{1,2}, **А. И. Романенко**^{1,2}, **О. Б. Анисеева**^{1,2},
Т. И. Буряков^{1,2}, **В. Е. Федоров**¹, **А. С. Назаров**¹,
В. Г. Макотченко¹, **В. Л. Кузнецов**³, **А. Н. Усольцева**³

¹ Институт неорганической химии СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

³ Институт катализа СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия

РАЗДЕЛЕНИЕ ВКЛАДОВ ЭФФЕКТОВ СЛАБОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРОВОДИМОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ КАРКАСНЫХ НАНОСТРУКТУР *

В данной работе исследовалось влияние модификации криволинейных углеродных наноструктур на электрофизические свойства. Использована специальная методика синтеза, исключающая наличие примесей аморфного углерода в каталитических многослойных углеродных нанотрубках (MWNTs) и расширенном графите. Это позволило наблюдать квадратично возрастающую положительную магнетопроводимость в интервале полей до 1 Тл, так называемые эффекты электрон-электронного взаимодействия. Они не проявлялись в объектах, синтезированных обычным способом.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, расширенный графит, проводимость, квантовые поправки.

Введение

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованиям, направленным на получение, теоретическое и экспериментальное изучение физико-химических характеристик и определение путей наиболее эффективного практического использования углеродных наноструктур. Интерес к таким работам обусловлен, с одной стороны, фундаментальными исследованиями наноразмерных материалов, а с другой – широкими перспективами прикладного использования таких объектов.

Некоторые возможные применения, такие как полевая эмиссия, электромеханический привод, хранилище газов и жидкостей, нанoeлектронные устройства, могут быть реализованы на основе особых электронных и структурных свойств нанострук-

тур [1–3]. Наряду с интересными эмиссионными, капиллярными и механическими свойствами таких объектов, большой интерес для исследования представляют явления переноса заряда при низких температурах, что, в частности, и рассматривается в данной работе. Перед нами стояла задача: выяснить природу доминирования эффектов слабой локализации в углеродных наноструктурах, на фоне которых не удастся увидеть эффекты взаимодействия. Для этого производилась модификация криволинейных углеродных наноструктур, с целью выделить вклад электрон-электронного взаимодействия в проводимость.

Образцы и методика измерений

Для синтеза MWNTs использовался метод термохимического разложения углеродосодержащих соединений на поверхнос-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект РНП 2.1.1.1604), РФФИ (проекты № 05-03-33209, 05-03-32901, 06-03-81038-Бел-а), ФЦП № 02.513.11.3314, 02.513.11.3348.

ти металлического катализатора (Chemical Vapor Deposition method, CVD). Образцы многослойных углеродных нанотрубок были синтезированы путем каталитического разложения ацетилена на FeCo-катализаторе, нанесенном на CaCO_3 (с содержанием металла – 5 весовых %) при 950 К. Синтез проводился с использованием аргона или азота в качестве газа-носителя, соотношение ацетилен / газ-носитель составляло 4 об. %. Более дефектными являются образцы MWNTs, синтезированные в атмосфере азота, чем в атмосфере аргона.

Отличительная особенность данной методики синтеза – наличие в реакционной среде окислительного газа CO_2 , выделяющегося при разложении носителя CaCO_3 . CO_2 при данной реакционной температуре реагирует с аморфным углеродом, сжигая его, и не взаимодействует с нанотрубками [4]. Это позволило получить образцы нанотрубок с минимальным содержанием примеси аморфного углерода. После синтеза металлический катализатор был удален из образца путем растворения в 10 % азотной кислоте с последующим фильтрованием и сушкой образцов на воздухе. Синтезированные образцы представляли собой порошок.

Расширенный графит без примеси и с примесями сажи был получен методом быстрого термораспада интеркалированных соединений окисленного графита и аминифторида графита соответственно. Полученный таким способом расширенный графит имеет вид мятых листов бумаги с характерным периодом структуры 3–4 нм.

Проводимость $\sigma(T)$ измерялась по четырехконтактной схеме в интервале температур 4,2–300 К, магнетопроводимость $\sigma(B)$ – при температуре 4,2 К в интервале магнитных полей до 10 кГс, магнитное поле прикладывалось перпендикулярно направлению тока.

Температурные зависимости проводимости

В неупорядоченных системах диффузное движение носителей тока может осуществляться по траекториям с самопересечением, в результате чего появляется квантовая интерференция волновых функций невзаимодействующих электронов – так называемые эффекты слабой локализации. Также при низких температурах в таких системах начинают доминировать эффекты электрон-

электронного взаимодействия, которые менее заметны в упорядоченных системах, таких как кристалл. Все эти эффекты приводят к тому, что к классической проводимости (определяемой формулой Друде: $\sigma = ne^2\tau/m$, где n – концентрация носителей тока; e – заряд электрона; τ – время релаксации импульса; m – эффективная масса) добавляется вклад квантовых поправок, который зависит от температуры, магнитного поля и других параметров.

На рис. 1 представлена температурная зависимость проводимости каталитических MWNTs. Подобная зависимость проводимости наблюдалась и для термической сажи и расширенного графита. В области температур от 4,2 до 20 К поправки к проводимости для каталитических нанотрубок с понижением температуры увеличиваются логарифмически (см. вставку на рис. 1): $\sigma_{\text{exp}}(T) - \sigma_{\text{ext}}(T) \sim \ln(T)$, где σ_{exp} – экспериментальное значение проводимости; σ_{ext} – экстраполированное значение проводимости. Сплошная линия – аппроксимация регулярной части экспериментальных данных выше 50 К в предположении ее выхода на постоянное значение при 4,2 К. Такая зависимость проводимости при низких температурах характерна для идеального квазидвумерного графита. Известно, что электронная структура MWNTs (содержащих более 20 слоев) подобна структуре двумерного графита [5]. Следовательно, чтобы найти поправку к проводимости для каталитических MWNTs, мы можем сравнить нашу кривую с характерной температурной зависимостью проводимости идеального графита, полученной аппроксимацией экспериментальных данных прово-

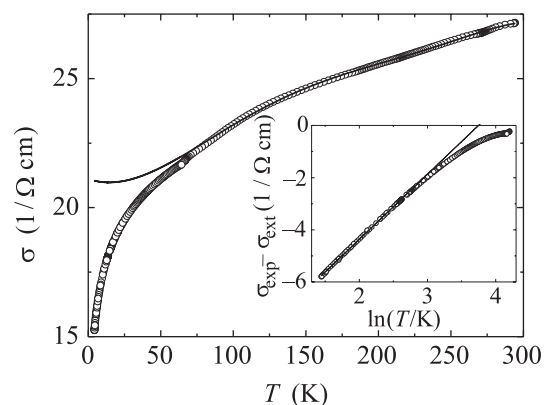


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости и поправка к проводимости – логарифмический масштаб температуры, для каталитических MWNTs

димости MWNTs выше 50 К. Разность экспериментальных данных и аппроксимации регулярной части и будет искомой поправкой к проводимости. Проводимость идеального квазидвумерного графита остается почти постоянной при температурах ниже 30 К. Приведем простые рассуждения, позволяющие качественно объяснить температурную зависимость проводимости графита при низких температурах. В большинстве металлов энергия Ферми $E_F \gg k_{BT}$ (k_B – константа Бо-

льцмана) при температурах $T \sim 300$ К, и поэтому концентрация носителей на масштабе $\sim k_{BT}$ – постоянная величина. Для графита, который является полуметаллом ($E_F \sim k_{BT}$), картина иная. При комнатной температуре происходит перенос электронов из валентной зоны в зону проводимости, в результате чего концентрация носителей n заряда растет на масштабе $\sim k_{BT}$ ($\Delta n/n \propto k_{BT}/E_F$, где Δn – изменение концентрации носителей). Следовательно, по формуле Друде при повышении температуры растет проводимость и падает удельное электросопротивление идеального квазидвумерного графита, а при низких температурах, когда $E_F \gg k_{BT}$, проводимость остается почти постоянной.

Логарифмическая зависимость проводимости от температуры проявляется в системах с локальным беспорядком в двумерном случае. Основной вклад в проводимость в таких системах дают квантовые поправки [6]. Это объясняется тем, что L_ϕ и L_T больше одного характерного размера структуры (например, толщина стенок нанотрубок или пакета графеновых слоев в расширенном графите) при температуре 4,2 К: $L_\phi \sim 10$ нм, $L_T \sim 20$ нм, $D \sim 2$ см²/с [7; 8]. L_ϕ – длина сбоя фазы волновой функции невзаимодействующего электрона, L_T – длина когерентности. Итак, для каталитических MWNTs, расширенного графита и термической сажи наблюдаются двумерные квантовые поправки к проводимости ниже 20 К.

Магнетопроводимость

На рис. 2 представлены зависимости магнетопроводимости для термической сажи, каталитических MWNTs, расширенного графита. Сплошная линия – логарифмическая аппроксимация, прерывистая – квадратичная. Кривая магнетопроводимости для расширенного графита с наличием примеси аморфного углерода подобна кривой для сажи (рис. 2, а). Согласно теории квантовых поправок, должен появиться вклад в магнетопроводимость, обусловленный эффектами взаимодействия и слабой локализацией. Поправка к проводимости в магнитном поле должна быть положительна, если электроны отталкиваются, т. е. константа электрон-электронного взаимодействия $g(T, B)$ положительна. Зависимость проводимости от магнитного поля $\sigma(B)$ обусловлена подавлением квантовых поправок. Асимптотические приближения $\sigma(B)$ для

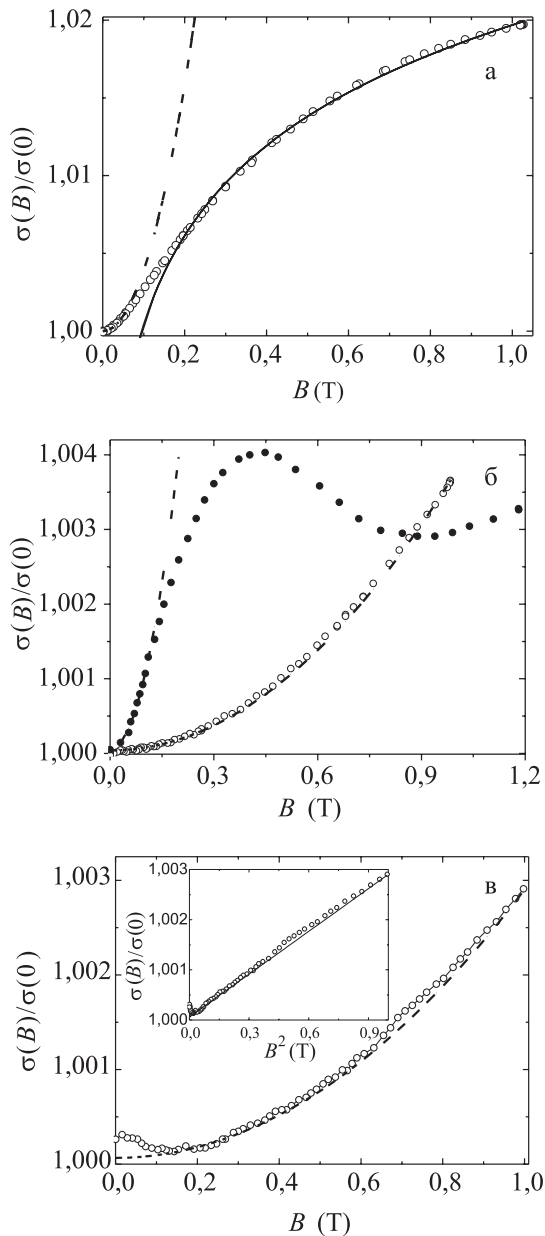


Рис. 2. Зависимость относительной проводимости $\sigma(B)/\sigma(0)$ от магнитного поля B при температуре 4,2 К: а – термическая сажа; б – каталитические MWNTs, полученные по методике, исключающей наличие примесей аморфного углерода (\circ), каталитические MWNTs с примесями сажи (\bullet); в – расширенный графит без примесей аморфного углерода

двумерного случая в слабых полях квадратичны по полю, а в сильных – логарифмически зависят от магнитного поля [6; 9]. Зависимость магнетопроводимости эффектов слабой локализации в присутствии магнитного поля в двумерном случае:

$$\Delta\sigma^{WL}(B) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} Y\left(\frac{4eDB}{\hbar}\tau_\phi\right),$$

$$Y(x) = \begin{cases} x^2/24, & x \ll 1 \\ \ln x, & x \gg 1 \end{cases},$$

где $\Delta\sigma(B) = \sigma(B) - \sigma(B=0)$; \hbar – постоянная Планка; D – коэффициент диффузии; τ_ϕ – время сбоя фазы из-за неупругого рассеяния или из-за рассеяния с переворотом спина. Характерное поле: $B_{WL} \sim \pi\hbar/(eD\tau_\phi)$.

Зависимость магнетопроводимости эффектов взаимодействия в двумерном случае:

$$\Delta\sigma^{DOS}(B) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} g(T, B) f_2\left(\frac{2DeB}{\pi k_B T}\right),$$

$$f_2(x) = \begin{cases} 0,3x^2, & x \ll 1 \\ \ln x, & x \gg 1 \end{cases}.$$

Характерное поле определяется условием $\Phi \sim \Phi_0$; $B_C \sim \pi k_B T / (eD)$.

Сравнивая выражения для характерных полей, получаем

$$\frac{B_C}{B_{WL}} = \frac{k_B T}{\hbar/\tau_\phi} \gg 1.$$

Оценки характерного поля можно найти из формул $B_{WL} = \hbar c/(e l^2)$ и $B_C = \hbar c / e(L_T)^2$ ($l \sim 1$ нм, где l – длина свободного пробега носителей тока) для эффектов слабой локализации – несколько сотен гауссов, для эффектов взаимодействия – несколько килогауссов.

Характер кривых для термической сажи, каталитических MWNTs [10] и расширенного графита, содержащих примеси сажи, одинаков: квадратичная зависимость в слабых магнитных полях (до 100 Гс) с выходом на логарифмическую зависимость от магнитного поля $\sigma(B) / \sigma(0) \sim \ln(B)$. Следовательно, из величин характерных полей можно сделать вывод, что для этих объектов доминируют эффекты слабой локализации в интервале полей 0–1 Тл. На рис. 2, б, в показаны зависимос-

ти относительной проводимости $\sigma(B) / \sigma(0)$ от магнитного поля B при температуре 4,2 К для каталитических MWNTs и расширенного графита без примесей аморфного углерода. Наблюдается квадратичная зависимость проводимости от магнитного поля при $B < 1$ Тл, что является асимптотическим приближением эффектов электрон-электронного взаимодействия в слабых магнитных полях [9]. Таким образом, в каталитических MWNTs и расширенном графите без примесей аморфного углерода не наблюдается вклада эффектов слабой локализации в магнетосопротивление от присутствия сажи, что согласуется с процессом синтеза образцов и данными электронной микроскопии.

Примерные оценки поля, при котором происходит полное подавление квантовых поправок для каталитических MWNTs, дают величину порядка 7 Тл. При этом характерный диаметр потока Φ при таком поле составляет величину порядка 200 Å, что согласуется с диаметром нанотрубок – тоже порядка 200 Å.

Заключение

В работе изучены электрофизические свойства каталитических MWNTs и расширенного графита с малым содержанием аморфного углерода (менее 5 весовых %). На температурных зависимостях проводимости каталитических MWNTs, термической сажи и расширенного графита наблюдается вклад двумерных квантовых поправок к проводимости ниже температуры 20 К. Как и предсказывает теория квантовых поправок, для двумерного случая соответствующая добавка к проводимости логарифмически зависит от температуры. Определен тип вклада квантовой поправки в магнетопроводимость исследуемых каталитических MWNTs и образцов расширенного графита с малым содержанием аморфного углерода – эффекты электрон-электронного взаимодействия. Для этих объектов не наблюдается вклада эффектов слабой локализации в магнетопроводимость от присутствия аморфного углерода. Отсутствие примеси аморфного углерода и эффектов слабой локализации доказывает связь доминирования эффектов слабой локализации с наличием аморфной фазы углерода в ранее синтезированных образцах. В дальнейшем новая методика синтеза позволит нам находить константы электрон-электронного взаимодействия.

Список литературы

1. Rinzler A. G., Hafner J. H., Nikolaev P. et al. Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire // *Science*. 1995. Vol. 269. No. 5230. P. 1550–1553.
2. Baughman R. H., Cui C., Zakhidov A. A. et al. Carbon nanotube actuators // *Science*. 1999. Vol. 284. No. 5418. P. 1340–1344.
3. Collins P. G., Zettl A., Bando H. et al. Nanotube nanodevice // *Science*. 1997. Vol. 278. No. 5335. P. 100–102.
4. Couteau E., Hernadi K., Seo J. W. et al. CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO_3 catalyst support for large-scale production // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 378. P. 9–17.
5. Котосонов А. С., Атражес В. В. Особенности электронной структуры углеродных многослойных нанотрубок // *Письма в ЖЭТФ*. 2000. Т. 72, вып. 1. С. 76–80.
6. Lee P. A., Ramakrishnan T. V. Disordered electronic systems // *Rev. Mod. Phys.* 1985. Vol. 57. P. 287–337.
7. Kang N., Hu J. S., Kong W. J. et al. Consistent picture of strong electron correlation from magnetoresistance and tunneling conductance measurements in multiwall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 66. P. 241403-1–241403-4.
8. Baxendale M., Mordkovich V. Z., Yoshimura S. Magnetotransport in bundles of intercalated carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 56. P. 2161–2165.
9. Altshuler B. L., Khmel'nitskii D. E., Larkin A. I. et al. Magnetoresistance and Hall effect in a disordered two-dimensional electron gas // *Phys. Rev. B*. 1980. Vol. 22. P. 5142–5153.
10. Романенко А. И., Окопуб А. В., Кузнецов В. Л. и др. Неоднородные электронные состояния в углеродных наноструктурах различной размерности и кривизны образующих их графеновых слоев // *Успехи физических наук*. 2005. Т. 175, вып. 9. С. 1000–1004.

Материал поступил в редколлегию 02.05.2007