

Е. Н. Ткачев^{1,2}, А. И. Романенко^{1,2}, О. Б. Аникеева^{1,2}, Т. И. Буряков^{1,2},
К. Р. Жданов^{1,2}, В. Л. Кузнецов^{2,3}, С. И. Мосеенков^{2,3}

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
E-mail: b@ngs.ru

МАГНИТОПОЛЕВЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ УГЛЕРОДА ЛУКОВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ *

В работе исследовались электрофизические свойства образцов углерода луковичной структуры, которые были синтезированы методом термической графитизации наноалмазов. Были измерены температурные зависимости электросопротивления от 4,2 до 300 К и зависимости магнетосопротивления в магнитных полях до 6 Тл при температуре 4,2 К. Установлено, что температурная зависимость электросопротивления образцов подчиняется закону Мотта для одномерного случая. Также наблюдалось квадратично возрастающее положительное магнетосопротивление до 6 Тл. Из полученных результатов измерений была оценена плотность состояний электронов проводимости на уровне Ферми и рассчитан радиус локализации, который сопоставим с размером луковиц.

Ключевые слова: электросопротивление, магнетосопротивление, нанолуковицы, одномерная прыжковая проводимость, углерод луковичной структуры.

Введение

Создание новых нанотехнологий в значительной мере связывают с разработкой материалов на основе углеродных наноструктур (нанотрубок, фуллеренов, наноалмазов, углерода луковичной структуры, нанографеновых пленок). Эти объекты обладают необычными, по сравнению с традиционными углеродными материалами, свойствами: механическими, электронными, эмиссионными, капиллярными, сорбционными и др. Недавно было обнаружено, что материалы на основе углерода луковичной структуры обладают повышенной способностью поглощать электромагнитное излучение в широком диапазоне длин волн [1]. Для понимания этого явления необходимо детальное исследование электрофизических свойств такого материала, которое было на-

чато в [2]. Целью данной работы являлось исследование зависимости электросопротивления $\rho(T)$ нанолуковиц от температуры T , а также магнетосопротивления $\rho(B)$ от магнитного поля B .

Образцы и методика измерений

Образцы углерода луковичной структуры были синтезированы методом термического отжига наноалмазов при температуре 1 800–1 900 К [3]. В ходе отжига образование частиц углерода луковичной структуры происходит путем послойной графитизации частиц наноалмаза. Этот процесс начинается с поверхности и распространяется к центру частицы. Образующиеся при этом графитовые слои искривляются и затем замыкаются с образованием вложенных друг в друга фуллереноподобных оболочек. Образование замкнутых оболочек обуслов-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (проект РНП.2.1.1.1604), ИНТАС (проект № 06-1000013-9225) в рамках госконтракта № 02.513.11.3348. Данная работа представлена на семинаре по сверхпроводимости и смежным проблемам (ОКНО-5) в сентябре 2007 г. в Красноярске.

лено существенным энергетическим выигрышем по сравнению с образованием плоских слоев, содержащих оборванные краевые связи. Поскольку исходные наноалмазы с размером 4–5 нм объединены в плотные агрегаты размером 50–200 нм, на местах стыков первичных частиц происходит формирование общих для нескольких ядер графеновых оболочек.

На рис. 1 приведен характерный электронно-микроскопический снимок образца, состоящего из углерода луковичной структуры, полученного отжигом наноалмазов при 1 800–1 900 К. На снимке показаны прямые темные линии, соответствующие кристаллографическим плоскостям графита {0002}, расстояние между которыми примерно равно 3,5 Å (3,345 Å для идеального графита). Средний размер луковиц составляет 5–7 нм. Можно также видеть, что отдельные луковицы в пределах одного агрегата связаны между собой общими графеновыми оболочками.

Синтезированные образцы представляли собой порошок. Для измерений порошок запрессовывали в ампулу. Контакты к ампуле подводились серебряной проволокой прижимным методом. Для осуществления контакта порошка с проволокой ампулу поджимали до тех пор, пока проводимость почти не изменялась при увеличении поджатия. Измерение электросопротивления $\rho(T)$ проводилось по четырехконтактной

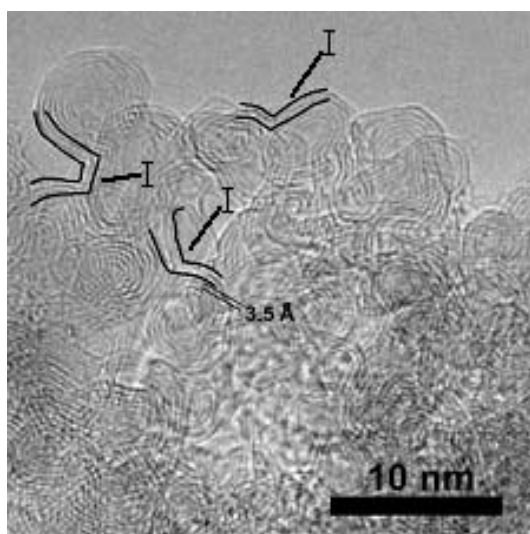


Рис. 1. Характерное электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения образца углерода луковичной структуры, полученного прогревом наноалмазов при температуре 1 850 К (DB-3) и графеновые оболочки, соединяющие несколько нанолуковиц (I)

схеме в интервале температур 4,2–300 К. Измерение магнетосопротивления $\rho(B)$ проводилось при температуре 4,2 К в магнитных полях до 6 Тл.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показана характерная температурная зависимость логарифма электросопротивления образцов углерода луковичной структуры в $\ln(\rho(T)/\rho_{300\text{К}}) - T^{-1/2}$ осях в интервале температур 4,2–300 К. Электросопротивление нормировалось на величину $\rho_{300\text{К}}$ – электросопротивление при комнатной температуре. В этих осях зависимость сопротивления линейна. На вставке показаны данные в осях $\rho(T)/\rho_{300\text{К}} - T$, в которых видно, что образцы имеют полупроводниковую зависимость электросопротивления ρ от температуры T . Существует несколько моделей, в рамках которых можно описать зависимости такого вида. Например, модель прыжковой проводимости Мотта [4] и модель кулоновской щели Шкловского и Эфроса [5]. Обе модели предсказывают сходный вид температурной зависимости электросопротивления $\rho(T)$, но значения размерности пространства могут отличаться. В работе [6] экспериментально показано, что углеродные одномерные структуры можно описать в рамках теории одномерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Электросопротивление в этом случае описывается следующей формулой:

$$\rho = \rho_0 \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{1+d}} \right], \quad (1)$$

где ρ_0 – константа; $T_0 = \frac{A_d}{a^d N(E_F) k_B}$; d –

размерность пространства ($d = 1$ – одномерный случай); A_d – константа, зависящая от размерности пространства; k_B – константа Больцмана; $N(E_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми; a – радиус локализации волновой функции. Физический смысл прыжковой проводимости – туннелирование электронов между локализованными состояниями, сопровождающееся обменом энергией с фононом. Переменная длина прыжка означает туннелирование на большое расстояние с малым изменением энергии или на малое расстояние с большим из-

менением энергии [4]. Иначе говоря, при понижении температуры энергетически выгодным становится туннелирование на большие расстояния. На рис. 2 в осях $\ln(\rho(T)/\rho_{300\text{К}}) - T^{-1/2}$ полученные данные линейно аппроксимируются в интервале температур 4,2–300 К. Такая зависимость соответствует одномерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для исследуемых образцов углерода луковичной структуры.

На рис. 3 представлена характерная зависимость логарифма относительного сопротивления $\ln[\rho(B)/\rho(0)]$ от магнитного поля B образцов углерода луковичной структуры при температуре 4,2 К. Эта зависимость квадратично аппроксимируется в интервале магнитных полей 0–6 Тл. Такое квадратично возрастающее магнетосопротивление можно связать с эффектом сжатия волновой функции электронов проводимости [5]. Магнетосопротивление в рамках этой модели описывается следующим образом:

$$\ln \left[\frac{\rho(B)}{\rho(0)} \right] = t_d \frac{e^2 a^4 B^2}{c^2 \hbar^2} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\left(\frac{3}{1+d} \right)}, \quad (2)$$

где t_d – численный коэффициент, слабо зависящий от размерности пространства, e – заряд электрона, c – скорость света, \hbar – постоянная Планка. В работе [7] говорится о том, что для оценок в одномерном случае можно использовать коэффициент $t_2 = 1/360$. Таким образом, определив параметр T_0 из измеренной температурной зависимости $\rho(T)$ и используя формулу (2), можно рассчитать радиус локализации a . Рассчитанные из экспериментальных данных значения a составили от 5 до 8 нм для разных образцов, что сравнимо со средним размером нанолуковиц и, соответственно, с размером ширины обобщенных графеновых оболочек, соединяющих нанолуковицы в агломераты. Исходя из имеющихся представлений о строении углерода луковичной структуры и данных об одномерном характере проводимости, можно предположить, что основной вклад в проводимость образцов вносят огибающие несколько луковиц графеновые слои, образующие одномерные (с точки зрения прыжковой проводимости) полосы протекания тока. Ширина этих полос имеет величину порядка радиуса локализации a . Используя полученные значения, можно оценить плотность состояний на уровне

Ферми $N(E_F) \sim 10^9$ (эВ · см)⁻¹ в одномерном случае. Тогда оценка плотности состояний в трехмерном случае $N(E_F) \sim 10^{21}$ (эВ · см³)⁻¹, если считать, что одна линия протекания тока расположена на сечении одной луковицы. Полученное значение $N(E_F)$ типично для нанокompозитов с прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка [8].

Выводы

В работе изучены электрофизические свойства образцов углерода луковичной структуры. Установлено, что для них характерна одномерная прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. А положительное магнетосопротивление образцов

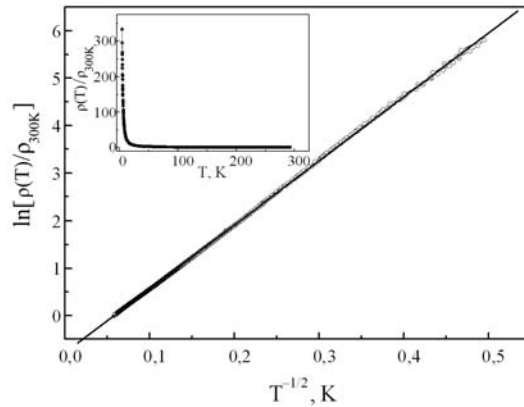


Рис. 2. Типичная температурная зависимость логарифма электросопротивления образцов углерода луковичной структуры (полученных прогревом наноалмазов при температуре 1850 К) в $\ln(\rho(T)/\rho_{300\text{К}}) - T^{-1/2}$ осях, сплошная линия – линейная аппроксимация. На вставке показаны данные в $\rho(T)/\rho_{300\text{К}} - T$ осях

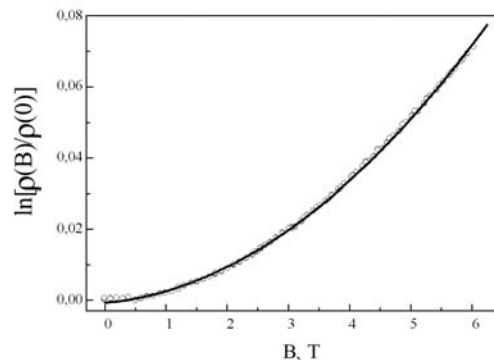


Рис. 3. Типичная зависимость логарифма относительного магнетосопротивления $\rho(B)/\rho(0)$ от магнитного поля B образцов углерода луковичной структуры (полученных прогревом наноалмазов при температуре 1850 К) при температуре 4,2 К. Сплошная линия – квадратичная аппроксимация

связано с эффектом сжатия волновой функции электронов проводимости. Был рассчитан радиус локализации $a \sim 5\text{--}8$ нм и оценена плотность состояния на уровне Ферми $N(E_F) \sim 10^{21}$ (эВ · см³)⁻¹. В будущем проведенные измерения позволят получить лучшее описание физико-химических свойств углерода луковичной структуры, которые на данный момент мало изучены, в частности, их взаимодействие с электромагнитным излучением.

Список литературы

1. Maksimenko S. A., Rodionova V. N., Slepuyan G. Ya. et al. Attenuation of Electromagnetic Waves in Onion-Like Like Carbon Composites // *Diamond and Related Materials*. 2007. Vol. 16. P. 1231–1235.
2. Романенко А. И., Анисеева О. Б., Окопуб А. В. и др. Температурная зависимость электросопротивления и отрицательное магнетосопротивление углеродных наночастиц // *ФТТ*. 2002. Т. 44, вып. 3. С. 468–470.
3. Kuznetsov V. L., Chuvilin A. L., Butenko Yu. V. et al. Onion-Like Carbon from Ultra-Disperse Diamond // *Chemical Physics Letters*. 1994. Vol. 222. No. 4. P 343–348.
4. Мотт Н. Ф. Переходы металл-изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.
5. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
6. Демисhev С. В., Пронин А. А., Глушков В. В. и др. Особенности электронного транспорта карбинов, модифицированных в условиях высокого давления // *Письма в ЖЭТФ*. 2003. Т. 78, вып. 8. С. 984–993.
7. Demishev S. V., Pronin A. A., Sluchanko N. E. et al. New Nanocluster Carbyne-Based Material Synthesized under High Pressure // *ФТТ*. 2002. Т. 44, вып. 4. С. 585–588.
8. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Ситников А. В. Нанокompозитные структуры на пути в наноэлектронику // *Природа*. 2006. № 1. С. 11–19.

Материал поступил в редколлегию 10.12.2007

In this paper electro physical properties of samples of onion-like carbon have been investigated. Samples have been synthesized by method of thermal graphitization of nanodiamonds. 1D Mott variable-range hopping conductivity has been observed for temperature dependences of resistance of nanoonions volume samples at temperature range 4.2 K – 300 K. Also second-degree increase of positive magnetoresistance up to 6 tesla has been revealed. Some coefficients such as localization radius a , density of states on Fermi level $N(E_F)$ have been estimated.

Keywords: Electrical resistance, magnetoresistance, onion-like carbon, nanoonions, 1D Mott variable-range hopping conductivity.