

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

Е. Н. Ткачев^{a,b}, А. И. Романенко^{a,b}, О. Б. Аникеева^{a,b}, Т. И. Буряков^{a,b}, В. Е. Федоров^a,
А. С. Назаров^a, В. Г. Макотченко^a, В. Л. Кузнецов^c, А. Н. Усольцева^c*

^a *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^b *Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, Россия*

^c *Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Исследовано влияние модификации криволинейных углеродных наноструктур на электрофизические свойства. Использована специальная методика синтеза, исключающая наличие примесей аморфного углерода в каталитических многослойных углеродных нанотрубках и расширенном графите. Это позволило наблюдать квадратично возрастающую положительную магнитопроводимость в полях до 1 Тл. Эти эффекты не проявлялись в объектах, синтезированных обычным способом.

PACS: 73.63.-b, 73.63.Fg

1. 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, наноэлектронные устройства, могут быть реализованы на основе особых электронных и структурных свойств наноструктур [1–3]. Наряду с интересными эмиссионными, капиллярными и механическими свойствами таких объектов большой интерес для исследования пред-

ставляют явления переноса заряда при низких температурах, что, в частности, рассматривается в данной работе. Перед нами стояла задача выяснить природу доминирования эффектов слабой локализации в углеродных наноструктурах, на фоне которых не удается увидеть эффекты взаимодействия. Для этого с целью выделения вклада электрон-электронного взаимодействия в проводимость криволинейные углеродные наноструктуры модифицировались.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для синтеза многослойных углеродных нанотрубок использовался метод термохимического разложения углеродосодержащих соединений на поверхности металлического катализатора (chemical vapor deposition method). Образцы многослойных углеродных нанотрубок были синтезированы путем каталитического разложения ацетилена на FeCo-катализаторе, нанесенном на CaCO₃ (с содержанием металла

*E-mail: b@ngs.ru

5 вес. %) при температуре 950 К. Синтез проводился с использованием аргона или азота в качестве газа-носителя, соотношение ацетилен/газ-носитель составляло 4 об. %. Образцы многослойных углеродных нанотрубок, синтезированные в атмосфере азота, являются более дефектными, чем синтезированные в атмосфере аргона.

Отличительной особенностью данной методики синтеза является наличие в реакционной среде окислительного газа CO_2 , выделяющегося при разложении носителя — CaCO_3 . При данной температуре реакции CO_2 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-процентной 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 соответственно окисленного графита и аминофторида графита. Полученный таким способом расширенный (expanded) 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. Измерение магнитопроводимости $\sigma(B)$ проводилось при температуре 4.2 К в магнитных полях до 10 кГс, магнитное поле прикладывалось перпендикулярно направлению тока.

3. 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. 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

$$\sigma = ne^2\tau/m,$$

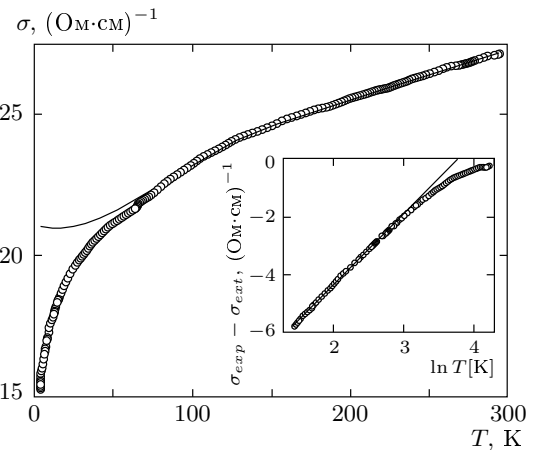


Рис. 1. Зависимости проводимости σ и поправки к проводимости $\sigma_{exp}(T) - \sigma_{ext}(T)$ от температуры для каталитических нанотрубок: сплошная линия — аппроксимация регулярной части экспериментальных данных выше 50 К в предположении ее выхода на постоянное значение при 4.2 К

где e — заряд электрона, n — концентрация носителей тока, m — эффективная масса, τ — время релаксации импульса) добавляется вклад квантовых поправок, который зависит от температуры, магнитного поля и других параметров.

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):

$$\sigma_{exp}(T) - \sigma_{ext}(T) \propto \ln T.$$

Здесь σ_{exp} и σ_{ext} — соответственно экспериментальное и экстраполированное значения проводимости. Подобная зависимость проводимости наблюдалась также для термической сажи и расширенного графита. На вставке к рис. 1 приведена 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 углеродных нанотрубок, содержащих более двадцати слоев, подобна структуре двумерного графита [5]. Следовательно, чтобы найти поправку к проводимости для каталитических нанотрубок, можно сравнить нашу кривую с характерной температурной зависимостью проводимости графита. 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 $E_F \gg k_B T$ при температурах $T \approx 300$ К, поэтому концентрация носителей на масштабе порядка $k_B T$ — постоянная величина. Для графита, который является полуметаллом ($E_F \sim k_B T$), картина иная. При комнатной температуре происходит перенос электронов из валентной зоны в зону проводимости, в результате чего концентрация n носителей заряда растет на масштабе порядка $k_B T$ ($\Delta n/n \propto k_B T/E_F$, где Δn — изменение концентрации носителей). Следовательно, по формуле Друде при повышении температуры растет проводимость и уменьшается удельное электро-сопротивление идеального квазидвумерного графита, а при низких температурах, когда $E_F \gg k_B T$, 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 длина соя фазы волновой функции невзаимодействующего электрона L_φ и длина когерентности L_T больше одного характерного размера структуры (например, толщины стенок нанотрубок или пакета графеновых слоев в расширенном графите) при температуре 4.2 К: $L_\varphi \approx 10$ нм, $L_T \approx 20$ нм, коэффициент диффузии $D \approx 2$ см²/с [7, 8]. Итак, для каталитических, электродуговых многослойных углеродных нанотрубок и термической сажи наблюдаются двумерные квантовые поправки к проводимости при температуре ниже 20 К.

4. МАГНИТОПРОВОДИМОСТЬ

На рис. 2 представлены зависимости магнитопроводимости для термической сажи и каталитических многослойных углеродных нанотрубок. Кривая магнитопроводимости для расширенного графита с наличием примеси аморфного углерода подобна кривой для сажи (рис. 2а). Согласно теории квантовых поправок, должен появиться вклад в магнитопроводимость, обусловленный эффектами взаимодействия и слабой локализацией. Поправка к проводимости должна быть положительна, если электроны отталкиваются, т.е. константа $g(T, B)$ электрон-электронного взаимодействия положительна.

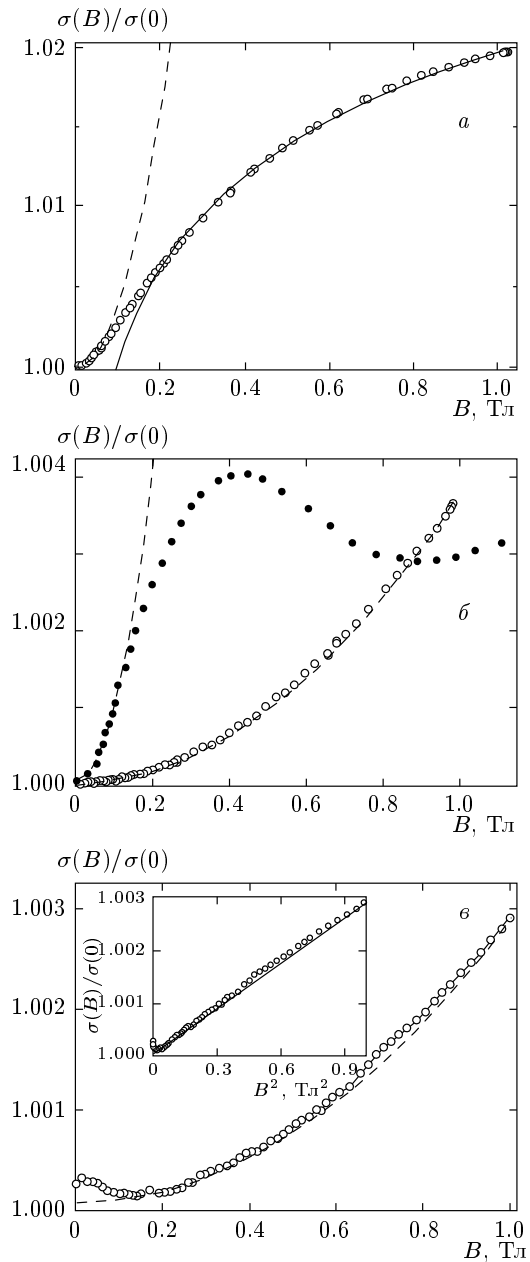


Рис. 2. Зависимость относительной проводимости $\sigma(B)/\sigma(0)$ от магнитного поля B при температуре 4.2 К: а — термическая сажа; б — каталитические нанотрубки, полученные по методике, исключаяющей наличие примесей аморфного углерода (○), и с примесью сажи (●), в — расширенный графит без примесей аморфного углерода. Сплошная линия — логарифмическая аппроксимация, штриховая — квадратичная

Зависимость проводимости от магнитного поля, $\sigma(B)$ обусловлена подавлением квантовых поправок. Асимптотические приближения зависимости $\sigma(B)$ для двумерного случая в слабых полях квадратичны по полю, а в сильных полях логарифмически зависят от магнитного поля [6, 9–11]. Зависимость магнитопроводимости для эффектов слабой локализации в присутствии магнитного поля в двумерном случае имеет вид

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

где $\Delta\sigma(B) = \sigma(B) - \sigma(B=0)$, D — коэффициент диффузии, τ_φ — время сбоя фазы из-за неупругого рассеяния или из-за рассеяния с переворотом спина,

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

Характерное поле в этом случае составляет $B_{WL} \sim \pi\hbar/eD\tau_\varphi$.

Зависимость магнитопроводимости для эффектов взаимодействия в двумерном случае дается формулой

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

где

$$f_2(x) = \begin{cases} 0.3x^2, & x \ll 1, \\ \ln x, & x \gg 1. \end{cases}$$

Характерное поле определяется условием $\Phi \sim \Phi_0$ и составляет $B_c \sim \pi k_B T / eD$ (Φ_0 — квант потока). Сравнивая выражения для характерных полей, получаем

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

Оценки характерных полей можно найти из формул

$$B_{WL} = \frac{\hbar c}{e l^2}, \quad B_c = \frac{\hbar c}{e L_T^2}$$

(длина свободного пробега $l \sim 1$ нм). Они составляют несколько сотен гаусс для эффектов слабой локализации и несколько килогаусс для эффектов взаимодействия.

Характер кривых для термической сажи, каталитических нанотрубок [12] и расширенного графита, содержащих примеси сажи, одинаков: квадратичная зависимость в слабых магнитных полях (до 100 Гс) с выходом на логарифмическую зависимость от магнитного поля, $\sigma(B)/\sigma(0) \propto \ln B$. Следовательно, из величин характерных полей можно сделать вывод,

что для этих объектов доминируют эффекты слабой локализации в интервале полей 0–1 Тл. Для каталитических многослойных углеродных нанотрубок и расширенного графита без примесей аморфного углерода характерна квадратичная зависимость сопротивления от магнитного поля при $B < 1$ Тл, что является асимптотическим приближением эффектов электрон-электронного взаимодействия в слабых магнитных полях [13]. Таким образом, в каталитических нанотрубках и расширенном графите без примесей аморфного углерода вклада эффектов слабой локализации в магнитосопротивление от присутствия сажи не наблюдается, что согласуется с процессом синтеза образцов и данными электронной микроскопии.

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

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены электрофизические свойства каталитических многослойных углеродных нанотрубок и расширенного графита с малым содержанием аморфного углерода (менее 5 вес. %). На температурных зависимостях проводимости каталитических нанотрубок, 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. Определено, что квантовые поправки в магнитопроводимость исследуемых каталитических нанотрубок и образцов расширенного графита с малым содержанием аморфного углерода вносят эффекты электрон-электронного взаимодействия. Для исследуемых объектов вклад эффектов слабой локализации в магнитопроводимость в присутствии аморфного углерода не наблюдается. 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 находить константу электрон-электронного взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № РНП.2.1.1.1604) и РФФИ (грант № 05-03-33209).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev et al., *Science* **269**, 1550 (1995).
2. R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov et al., *Science* **284**, 1340 (1999).
3. P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando et al., *Science* **278**, 100 (1997).
4. E. Couteau, K. Hernadi, J. W. Seo et al., *Chem. Phys. Lett.* **378**, 9 (2003).
5. А. С. Котосонов, В. В. Атражев, *Письма в ЖЭТФ* **72**, 76 (2000).
6. Б. Л. Альтшулер, А. Г. Аронов, А. Ю. Зюзин, *ЖЭТФ* **84**, 1525 (1983).
7. N. Kang, J. S. Hu, W. J. Kong et al., *Phys. Rev. B* **66**, 241403 (2002).
8. M. Baxendale, V. Z. Mordkovich, and S. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **56**, 2161 (1997).
9. Б. Л. Альтшулер, А. А. Варламов, М. Ю. Рейзер, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 2280 (1983).
10. A. Kawabata, *Sol. St. Comm.* **34**, 431 (1980).
11. P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
12. А. И. Романенко, А. В. Окотруб, В. Л. Кузнецов и др., *УФН* **175**, 1000 (2005).
13. B. L. Altshuler, D. E. Khmel'nitskii, A. I. Larkin, and P. A. Lee, *Phys. Rev. B* **11**, 5142 (1980).