

УДК 621.921.343-492.2:541.128.13

И. В. Золочевский¹, А. В. Терехов¹, кандидаты физико-математических наук;
С. А. Глаголев¹, А. С. Степанов²; А. Д. Шевченко³, Г. П. Богатырёва⁴, доктора технических наук;
Я. Цвик⁵, канд. физ.-мат. наук

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков

²Харьковский Национальный Университет Радиоэлектроники, Украина

³Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев

⁴Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Киев

⁵Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 4,2–252 К В МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ ДО 140 000 ЭРСТЕД

Приведены результаты исследования магниторезистивных свойств композитов из углеродных нанотрубок (УНТ), полученных методом CVD на Ni–Mg катализаторе. Обнаружено, что в интервале температур 4.2 - 252 К наблюдается отрицательное магнитосопротивление, следовательно, композиты из УНТ можно использовать в качестве сенсоров магнитного поля.

Ключевые слова: компакты, углеродные нанотрубки, резистивные свойства, электросопротивление, магнитные свойства.

В настоящее время углеродные нанотрубки (УНТ), благодаря своим уникальным физическим свойствам относятся к наиболее перспективным материалам микроэлектроники. Для этой области электроники особо важны магниторезистивные свойства материала. Как известно, в зависимости от технологии приготовления УНТ могут проявлять металлические, полупроводниковые, полуметаллические и сверхпроводящие свойства. Такое широкое изменение электротранспортных свойств позволяет на основе одной углеродной нанотрубки получить множество разнообразных компонентов для микроэлектроники (транзисторы, диоды, микросхемы и пр.) и тем самым существенно уменьшить размеры конечных электронных устройств. Исследование резистивных свойств одиночных УНТ – довольно сложная задача. Вместе с тем нанокompозиты, состоящие из большого количества УНТ, гораздо проще исследовать, а их свойства не менее интересны. Исследованию резистивных свойств нанокompозиционного материала на основе УНТ при воздействии сильного магнитного поля и низкой температуры и посвящена настоящая работа.

УНТ – исходный материал для нанокompозита – были изготовлены из продукта пиролиза метана с применением Ni–Mg катализатора (CVD-синтез), производитель – фирма «Алит» (Украина).

УНТ, полученные методом CVD-синтеза, были подвергнуты специальной химической обработке (очистке) для удаления сторонних примесей. Очищенные УНТ представляют собой пучки спутанных изогнутых нанотрубок (отдельных волокон) с вкраплениями остатков катализатора (~ 0.4%) и аморфного углерода (до 0.5 %) (рис. 1).

Для получения непосредственно композитов (компактов) очищенные УНТ подвергались действию высокого давления (7.5 ГПа) в аппаратах типа наковальни

Бриджмена с тороидальным углублением под действием гидравлического прессы усилием 2 000 т.

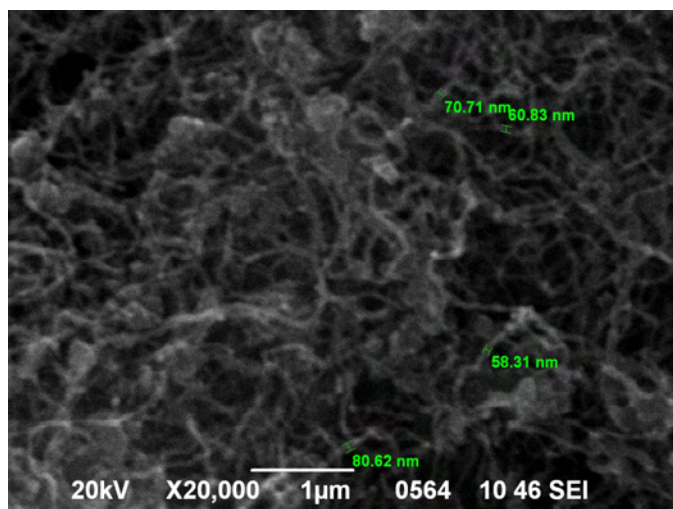


Рис. 1. Микрофотография УНТ, полученных CVD-методом

Магнитные характеристики композиционных материалов на основе УНТ (УНТ-композиты) изучались методом магнитометрии.

Измерения удельного электросопротивления и магнитосопротивления были выполнены четырехзондовым методом в Международной лаборатории высоких полей и низких температур (Вроцлав, Польша). Эксперименты проводились в температурном интервале 4.2 - 252 К и при действии магнитных полей до 14 000 эрстед (14 kOe). Для создания магнитного поля применяли сверхпроводящий магнит производства фирмы “Oxford Instruments”. Эксперименты проводили в геометрии $I \perp H$.

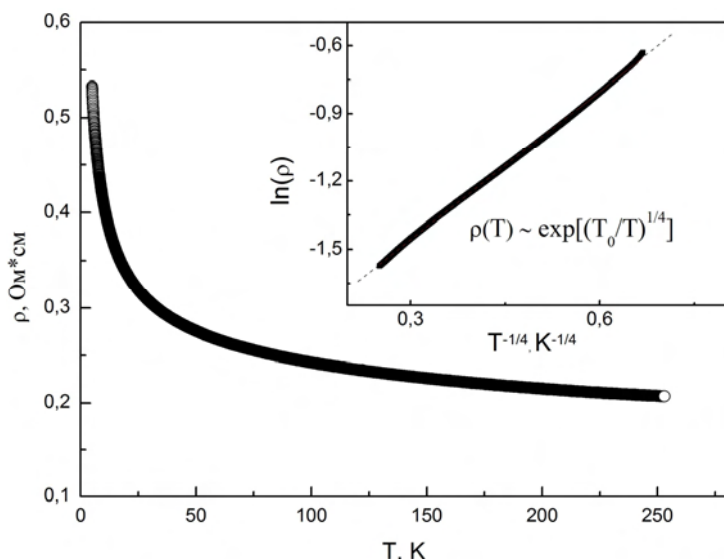


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления УНТ-композита с содержанием Ni (0.4%)

исследования были выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа “JEOL JSM-6490LV” (Япония).

Температурная зависимость удельного электросопротивления наноконпозиционного материала на основе УНТ с примесью Ni (0.4 %) представлена на рис. 2.

Во всём интервале температур изменение электросопротивления имеет полупроводниковый характер (омические потери растут со снижением температуры). Анализ данных показывает, что температурная зависимость $\rho(T)$ имеет экспоненциальный характер и во всём интервале температур хорошо описывается законом Мотта:

$$\rho(T) \sim \exp\left[\left(T_0/T\right)^n\right],$$

где T_0 – постоянная, зависящая от радиуса локализации и плотности локализованных состояний в системе;
 $n = 1 / (1 + d)$, d – размерность системы.

В нашем случае показатель степени n численно равен 1/4, что свидетельствует о преобладании 3D прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (рис. 2, вставка) [1, 2].

Для образца исследуемого материала были определены значения энергии активации примесных уровней E_g и E_a – стандартным методом – по тангенсу угла наклона зависимости десятичного логарифма проводимости $\lg(1/\rho)$ от обратной температуры ($1000/T$):

$$E_a = 0.4 \operatorname{tg} \alpha, \text{ где } \operatorname{tg} \alpha = 0.43 E_a / (2 k_B \cdot 1000), k_B \text{ – постоянная Больцмана.}$$

$$E_g = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}, \quad E_a = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ эВ.}$$

Из приведенных данных следует, что величина энергетической щели в УНТ на несколько порядков меньше, чем в типичных полупроводниках (например, Si – 1.105 эВ, Ge – 0.665 эВ). В то же время в литературе указывается, что для УНТ ширина запрещенной зоны составляет 0 - 1.2 эВ и существенно зависит от хиральности нанотрубок [3]. Например, трубка с $E_g = 0$ является полуметаллом с хиральностью (7, 1), а трубка с $E_g = 1.2$ эВ уже является полупроводником с хиральностью (8, 0). Значение $E_g = 5.0 \cdot 10^{-3}$ эВ указывает на то, что исследуемый наноконкомпозит находится между полуметаллами и узкозонными полупроводниками.

Магнитные характеристики наноконпозиционных композитов исследовали с помощью вибрационного магнитометра “Vibrating Magnetometer 7404 VSM” (фирма “Lake Shore Cryotronics, Inc.”, США) в магнитных полях напряженностью до 13 000 эрстед (13 kOe). Чувствительность магнитометра составляет $\approx 10^{-7}$ EMU, что позволяет измерять магнитный момент образцов массой несколько миллиграммов. Массу исследуемых образцов измеряли на электронных микровесах AB135-S/FACT с автокомпенсацией (фирма “Mettler Toledo”, Швейцария). Чувствительность весов составляет 10^{-5} г. Электронно-графические

Также были исследованы магнитопольевые зависимости удельного электросопротивления материала ($\Delta\rho/\rho_0$) при температуре 5, 72 и 252 К в интервале полей 0 - 14 Т (Тесла) (рис. 3).

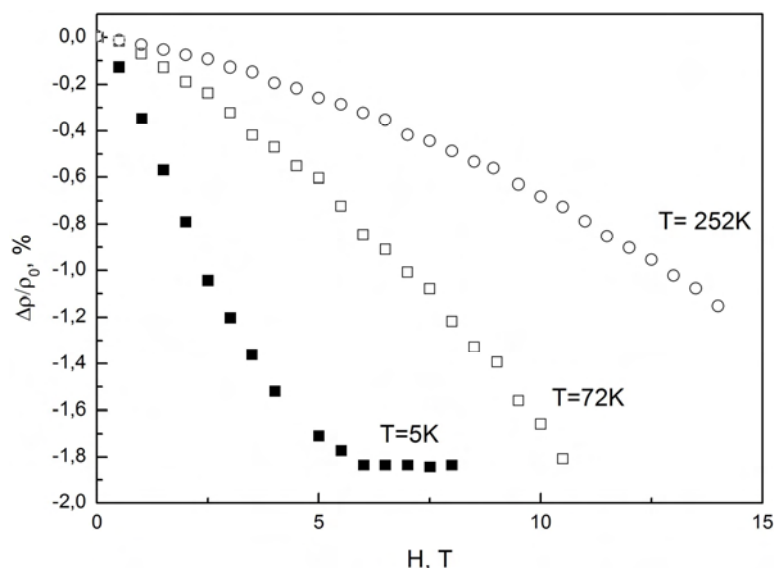


Рис. 3. Зависимость относительного изменения удельного электро-сопротивления УНТ-композиата с содержанием Ni (0.4)% от напряжённости магнитного поля при температуре 5, 72 и 252 К

Как видим, при всех трёх значениях температуры при повышении напряжённости магнитного поля электросопротивление материала снижается, т.е. наблюдается отрицательное магнитосопротивление (ОМ). При этом при температуре 5 К кривая $\Delta\rho/\rho_0$ выходит на постоянное значение при 6 Т, в то время как при других температурах магниторезистивные кривые не выходят на насыщение вплоть до самых высоких – доступных в эксперименте – уровней магнитного поля. Со снижением температуры скорость спада кривой $\Delta\rho/\rho_0$ растёт.

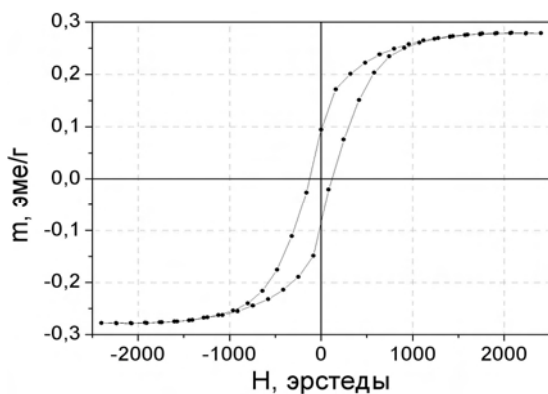


Рис. 4. Зависимость удельного магнитного момента УНТ-композиата с содержанием Ni (0.4)% от напряжённости магнитного поля (коэрцитивная сила $H_C = 121.73$ эрстед)

Объяснение появления ОМ не является единственно возможным. Вполне вероятно, что могут существовать альтернативные механизмы, приводящие к появлению ОМ. Также появление ОМ может быть результатом одновременного действия нескольких механизмов. Например, не исключено, что при низкой температуре и в слабых магнитных полях необходимо учитывать квантовые эффекты, связанные с интерференцией электронных волн [4].

Зависимость удельного магнитного момента m композиционного материала на основе УНТ с примесью Ni (0.4)% от напряжённости магнитного поля H представлена на рис. 4.

Возможно, ОМ композита УНТ обусловлено наличием в материале небольшого количества примесных магнитных атомов Ni. В этом случае электроны проводимости могут рассеиваться на магнитных моментах атомов Ni с перевертыванием спина, т.е. наблюдается эффект Кондо. Воздействие магнитного поля приводит к подавлению такого вида рассеяния, росту проводимости и появлению отрицательного магнитосопротивления. При низкой температуре для подавления кондовского рассеяния требуется меньшая магнитная энергия, поэтому насыщение наблюдается в меньших магнитных полях, чем при более высокой температуре. Отметим, что на кривой $\rho(T)$ не наблюдается минимум, который обычно связывают с появлением эффекта Кондо. Не исключено, что он находится в зоне более высоких температур. Вместе с тем приведенное

Зависимость $m = f(H)$ имеет вид петли гистерезиса, что свидетельствует о ферромагнитном упорядочении (магнитотвёрдый ферромагнетик, коэрцитивная сила $H_c = 121.73$ эрстед) в исследуемых магниточувствительных композиционных материалах на основе УНТ и, следовательно, о ферро-магнитной природе отрицательного магнитосопротивления в изучаемых материалах. Действительно, внешнее магнитное поле ориентирует магнитные домены, приводя к магнитному насыщению, а это, в свою очередь, уменьшает рассеяние носителей тока на границах доменов, что и является причиной отрицательного магнитосопротивления.

Выводы

Показано, что температурная зависимость исследуемого нано-композитного материала на основе УНТ имеет полупроводниковый вид, хорошо следует закону Мотта и может быть описана в рамках 3D прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Обнаружено, что во всей исследуемой области температур [5–252 К] существует обратная зависимость: при повышении напряжённости магнитного поля электросопротивление снижается, т.е. наблюдается отрицательное магнитосопротивление.

Предложено объяснение отрицательного магнитосопротивления в рамках кондовского рассеяния электронов проводимости на атомах Ni. В то же время, не исключается, что при низких температурах и в слабых магнитных полях вклад в магнитосопротивление могут вносить также квантовые эффекты, связанные с интерференцией электронных волн.

Из приведенных данных следует, что компакты из УНТ, можно успешно использовать в качестве сенсоров магнитного поля.

Наведено результати дослідження магніторезистивних властивостей композитів з вуглецевих нанотрубок (ВНТ), отриманих методом CVD на Ni–Mg каталізаторі. Виявлено, що в інтервалі температур 4.2 - 252 К спостерігається від'ємний магнітоопір, тому композити з ВНТ можна використовувати як сенсори магнітного поля.

Ключові слова: *компакти, вуглецеві нанотрубки, резистивні властивості, електроопір, магнітні властивості.*

The results of studies of magnetoresistive properties of composites of carbon nanotubes (CNT) produced by CVD method on Ni–Mg catalyst are presented. It is ascertained that negative magnetoresistance takes place in the whole temperature interval [4.2 - 252 K] and therefore carbon nanotube composites can be used as magnetic field sensors.

Key words: *compacts, carbon nanotubes, resistive properties, electrical resistance, magnetic properties.*

Литература

1. Mott N.F. Conduction in non-crystalline systems. IV Anderson localization in a disordered lattice // Phil. Mag. – 1970. – 22, N 175. – P. 7–29.
2. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // УФН. – 1975. – 117, N 3. – P. 401–435.
3. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки // СОЖ. – 1999. – N 3. – С. 111–115.
4. Альшутлер Б.Л., Аронов А.Г., Ларкин А.И., Хмельницкий Д.Е. Об аномальном магнитном сопротивлении в полупроводниках // ЖЭТФ. – 1981. – 81, N. 2. – С. 768–783.

Поступила 09.06.11