

Исследование методом ЯМР локальных диамагнитных свойств углеродных структур с многослойными нанотрубками

Е.Г. Николаев

Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, ул. Косыгина, 2, г. Москва, 119334, Россия
E-mail: nikolaev@kapitza.ras.ru

О.Е. Омеляновский, В.С. Прудковский, А.В. Садаков, В.И. Цебро

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский просп., 53, г. Москва, 119991, Россия

Статья поступила в редакцию 19 июня 2008 г., после переработки 10 сентября 2008 г.

Методом ЯМР изучены причины большой диамагнитной восприимчивости покрытых нанотрубной сеткой углеродных колонок из внутренней части катодных депозитов. Проведено сравнительное исследование спектров ЯМР ^{13}C и магнитной восприимчивости углеродных колонок до и после ультразвуковой обработки, а также обогащенного многослойными нанотрубками мелкодисперсного материала, полученного в результате такой обработки. Сильный диамагнетизм углеродных колонок, по-видимому, связан с достаточно плотным конгломератом графитовых частиц, нанотрубок и многослойных полиэдрических частиц в их сердцевине, а не с поверхностной сеткой из многослойных нанотрубок. Для уточнения характера анизотропии магнитной восприимчивости многослойных углеродных нанотрубок проведен анализ формы спектров ЯМР ^{13}C обогащенных многослойными нанотрубками образцов, в которых нанотрубки были не ориентированы и ориентированы частично. Показано, что диамагнитная восприимчивость многослойных углеродных нанотрубок максимальна для направления магнитного поля перпендикулярно их оси.

Методом ЯМР вивчено причини великої діамагнітної сприйнятливості вуглецевих колонок, які покриті нанотрубною сіткою, із внутрішньої частини катодних депозитів. Проведено порівняльне дослідження спектрів ЯМР ^{13}C і магнітної сприйнятливості вуглецевих колонок до й після ультразвукової обробки, а також збагаченого багат шаровими нанотрубками дрібнодисперсного матеріалу, отриманого в результаті такої обробки. Сильний діамагнетизм вуглецевих колонок, очевидно, пов'язаний з досить щільним конгломератом графітових часток, нанотрубок і багат шарових поліедричних часток у їхній серцевині, а не з поверхневою сіткою з багат шарових нанотрубок. Для уточнення характеру анизотропії магнітної сприйнятливості багат шарових вуглецевих нанотрубок проведено аналіз форми спектрів ЯМР ^{13}C збагачених багат шаровими нанотрубками зразків, у яких нанотрубки були не орієнтовані й орієнтовані частково. Показано, що діамагнітна сприйнятливість багат шарових вуглецевих нанотрубок максимальна для напрямку магнітного поля перпендикулярно їхньої осі.

PACS: **75.20.-g** Диамагнетизм, парамагнетизм и суперпарамагнетизм;
76.60.-k Ядерный магнитный резонанс и релаксация;
81.05.Uw Углерод, алмаз, графит;
81.07.De Нанотрубки.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, магнитная восприимчивость, ядерный магнитный резонанс, диамагнетизм.

Введение

В последние годы значительное внимание уделяется исследованию новых углеродных форм — фуллеренов, однослойных и многослойных нанотрубок, графена, обладающих нетривиальными физическими свойствами и перспективных с точки зрения их практического применения в сфере нанотехнологий. В частности, обнаружение в углеродных нанотрубках баллистического транспорта на длине в несколько микрон при комнатной температуре [1,2] поставило вопрос о возможности их использования в качестве бездиссипативных нанопроводников. Уже имеются сообщения о сверхпроводимости многослойных углеродных нанотрубок при температурах ниже 12 К [3], а наблюдение захвата магнитного потока при комнатной температуре в образцах, содержащих сетчатую многосвязную нанотрубную структуру [4,5], и в пучках из связок многослойных нанотрубок [6] не исключают возможности существования в этих структурах сверхпроводимости (или бездиссипативного электронного транспорта иной природы) при существенно более высоких (комнатной и выше) температурах. Для выяснения возможного механизма такого бездиссипативного транспорта в многослойных углеродных нанотрубках (МУНТ) наряду с изучением необратимых свойств (гистерезис кривой намагничивания, захват потока) большое значение имеет изучение обратимых магнитных свойств этих систем, как макроскопических, так и локальных. Уже первые измерения диамагнитной восприимчивости образцов, содержащих МУНТ [7–9], дали значения, сравнимые с восприимчивостью монокристаллического квазидвумерного графита (КДГ) (несколько единиц на 10^{-5} СГСМ/г для ориентации магнитного поля перпендикулярно слоям [10]). Квазидвумерный графит, как известно, обладает наибольшим диамагнетизмом после сверхпроводников. Следует отметить, что для высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) часто наблюдается диамагнетизм с объемной восприимчивостью на порядки меньше значения $-1/4\pi$, характерного для обычного эффекта Мейсснера, так что в этом смысле отличие ВТСП от КДГ и МУНТ не такое уж большое.

Вышеупомянутые большие значения диамагнитной восприимчивости МУНТ (см. также [11–15]) были измерены на образцах, полученных с помощью электродугового синтеза [16]. Эти образцы представляют собой рыхлую внутреннюю часть катодного осадка (депозита), имеющую, по данным [7,11,13,14,17], колончатую структуру. В работах [13,17] показано, что колонки покрыты сеткой из многослойных нанотрубок, а их сердцевина содержит наряду с МУНТ и другие углеродные фазы. Следует отметить, что в работе [17], по-видимому, наиболее подробно исследованы строение и фазовый состав таких колонок. В работах

[12,13,18] измерения магнитной восприимчивости проводились и на образцах многослойных нанотрубок, выделенных из катодных депозитов путем обработки ультразвуком. Оказалось, что восприимчивость таких образцов существенно меньше, чем у исходного материала. По мнению авторов [12], такое уменьшение восприимчивости может происходить из-за разрушения замкнутых контуров в нанотрубной сетке при ультразвуковой обработке.

Немногочисленные работы по изучению анизотропии магнитных свойств МУНТ [11,12,14,18] содержат довольно противоречивые результаты. В работе [11] была измерена магнитная восприимчивость связок нанотрубок (которые, судя по представленным данным, на самом деле представляли собой колонки из внутренней части катодного депозита) и было показано, что анизотропия магнитной восприимчивости таких образцов при низких температурах не превышает 25%. По данным работы [12], где исследовалась восприимчивость многослойных нанотрубок, ориентированных с использованием керамического фильтра, диамагнитная восприимчивость вдоль оси трубки χ_{\parallel} почти вдвое превышает по абсолютной величине соответствующее значение χ_{\perp} для поля перпендикулярно оси. Противоположный результат приведен в [18], где ориентация достигалась путем растягивания в несколько раз композита, состоящего из термопластичного полимера и замешанных в нем многослойных нанотрубок. Полученное в этой работе значение χ_{\perp} на 50% превышает χ_{\parallel} . В работе [14] исследовались магнитная восприимчивость в очень широком диапазоне температур и параметры текстуры образцов из внутренней части углеродных катодных депозитов с большим содержанием многослойных нанотрубок. Текстура обусловлена тем, что нанотрубки ориентированы преимущественно под углами больше 45° к оси депозита [17]. Проведенный в этой работе анализ полученных результатов с использованием зонной модели квазидвумерного графита показал, что величина $\chi_{\perp} = -2,7 \cdot 10^{-5}$ СГСМ/г при низких температурах и в несколько раз уменьшается при повышении температуры до 900 К. При этом $\chi_{\parallel} = (-0,3 \pm 0,35) \cdot 10^{-6}$ СГСМ/г во всем диапазоне температур, т.е. сравнима с восприимчивостью графита для поля, параллельного слоям.

Существенные расхождения между имеющимися в литературе данными по величине магнитной восприимчивости МУНТ и ее анизотропии могут быть связаны с неоднородностью образцов (содержание и состав фаз могут отличаться у разных авторов). Кроме того, заметную погрешность при измерении анизотропии восприимчивости вносит низкая степень ориентации образцов и в отдельных случаях наличие пластикового наполнителя. Обойти эти трудности позволяет метод ядерного магнитного резонанса, особенно эффек-

тивный в случае неоднородных и неоднородных образцов, так как он дает возможность изучать локальные магнитные свойства. Необходимо подчеркнуть, что работ по систематическому исследованию МУНТ с помощью ЯМР практически нет, хотя имеется ряд публикаций по исследованию этим методом однослойных нанотрубок (см., например, [19–21]).

В настоящей работе ЯМР был использован для выяснения причины большой диамагнитной восприимчивости исходных образцов углеродных колонок из внутренней части депозитов и для уточнения характера анизотропии магнитных свойств многослойных углеродных нанотрубок. Основная задача — исследование особенностей диамагнитных свойств углеродных колонок, как исходных, так и обработанных ультразвуком для разрушения поверхностной нанотрубной сетки, а также полученного в результате такой обработки мелкодисперсного материала с большим содержанием МУНТ. На этих образцах измерена магнитная восприимчивость в широком диапазоне температур, а также проведено сравнительное исследование спектров ЯМР ^{13}C при 4,2 К. Для уточнения знака и величины анизотропии восприимчивости МУНТ проанализирована форма полученного спектра ЯМР неориентированного нанотрубного образца, а также исследованы спектры ЯМР композитных образцов, представляющих собой полимерную матрицу с частично ориентированными нанотрубками.

Образцы и методика измерений

В работе использовались углеродные катодные депозиты, полученные в результате электродугового синтеза в гелиевой атмосфере (см. первые работы [16,22], а также ссылки на технологические работы в обзорах [23,24]). Одним из преимуществ этого метода является то, что, в отличие от другого распространенного метода приготовления МУНТ — термического разложения углеводородов в присутствии катализатора (никель, железо) [23,24], при электродуговом синтезе удается получить достаточно чистый по магнитным примесям углеродный материал, общая чистота которого определяется чистотой углеродных электродов и условий проведения самого синтеза. Исследованные нами образцы депозитов были приготовлены А.П. Моравским при параметрах синтеза (давление гелия, сила тока, скорость перемещения анода), соответствующих, по данным [17], максимальному выходу многослойных углеродных нанотрубок. Согласно данным изготовителя, содержание МУНТ в этих депозитах не менее 30%.

Образующийся в результате электродугового синтеза катодный депозит имеет в своей центральной рыхлой части (под твердой внешней корой) хорошо выраженную колончатую структуру (рис. 1,а), состоя-

щую из отдельных слабо связанных между собой колонок диаметром 50–60 мкм, ориентированных вдоль оси роста депозита. Согласно [17], многослойные нанотрубки в виде достаточно густой многосвязной нанотрубной сетки находятся на поверхности колонок и в виде разреженной многосвязной сетки — в пространстве между ними. При этом переплетенные на поверхности колонок нанотрубки ориентированы достаточно хаотично и преимущественно под углами 45–75° к оси колонок. Более плотная сердцевина колонок состоит из смеси нанотрубок, полиэдрических углеродных наночастиц и графитовых частиц. Строеие отдельной углеродной колонки схематически показано на рис. 1,б.

Обработка углеродных колонок для удаления нанотрубной сетки и получения мелкодисперсного нанотрубного материала проводилась в этиловом спирте с помощью ультразвуковой ванны (мощность 100 Вт, объем 1 л, частота 27 кГц). Характерное время обработки составляло 10–15 мин, при этом получалась быстро коагулирующая взвесь, которая затем отделялась и высушивалась, а неразбитые колонки выпадали в осадок. Получаемый после высушивания взвеси мелкодисперсный порошок имел существенно большее содержание многослойных нанотрубок по сравнению с исходным материалом, так как в результате обработки колонок ультразвуком происходит преимущественно разрушение нанотрубной сетки на их поверхности [13].

Выпавшие в осадок углеродные колонки очищались от остатков мелкодисперсной фракции с помощью дополнительной обработки ультразвуком и также высушивались. Для приготовления образцов с ориентированными нанотрубками мелкодисперсный порошок тщательно перемешивался с клеем БФ-2 в

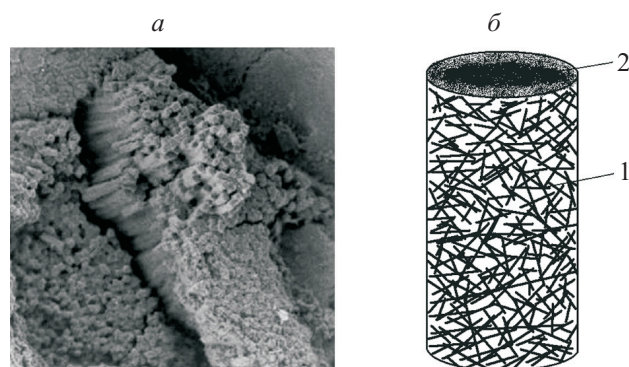


Рис. 1. а — Изображение колончатой структуры внутренней части катодного депозита, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, размер показанной области $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ (из работы [17]). б — Строеие отдельной углеродной колонки: 1 — нанотрубная сетка на поверхности колонки; 2 — плотная сердцевина колонки.

течение 10 мин также с использованием ультразвуковой ванны. Полученная смесь распределялась тонким слоем на резиновой пленке, которая растягивалась в 3–5 раз после подсыхания слоя. Полученные таким способом образцы имели содержание углеродного материала от 15 до 19 % по отношению к полному весу образца.

Спектры ЯМР были получены при 4,2 К в поле 21,7 кЭ с использованием импульсного фурье-спектрометра со сверхпроводящим магнитом. Следует отметить, что все использованные в работе углеродные образцы имели естественное содержание изотопа ^{13}C 1,1%. Поэтому они обладали очень большим временем спин-спиновой релаксации (порядка миллисекунды), что позволяло без труда избавиться от сигнала углерода в клее БФ-2 и от других частей датчика ЯМР, используя большие времена задержки между формирующими спиновое эхо импульсами (для органических веществ с большим содержанием протонов характерное время спин-спиновой релаксации ^{13}C составляет меньше 100 мкс). Измерения магнитной восприимчивости проводились на СКВИД-магнитометре MPMS-7 фирмы «Quantum Design».

Сравнительный анализ спектров ЯМР углеродных колонок и мелкодисперсного нанотрубного материала

На рис. 2 показаны результаты измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости исходных колонок, колонок, которые остались неразрушенными в процессе ультразвуковой обработки, и нанотрубного порошка, полученного нами в результате диспергирования. Как видно на рисунке, оба образца колонок показывают сходные результаты, а воспри-

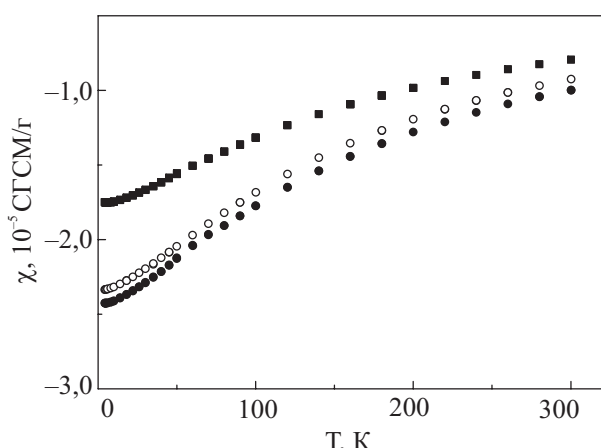


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости исходных углеродных колонок (●), колонок после УЗ обработки (○) и нанотрубного материала, полученного в результате УЗ обработки (■). Поле 20 кЭ, диапазон температур 4,2–300 К.

имчивость порошка оказывается примерно на 30% меньше. Характер температурной зависимости восприимчивости совпадает с ранее опубликованными результатами [7–9,12,14,15], хотя абсолютная величина восприимчивости в ряде случаев отличается, в частности, она на 20% больше, чем в [14]. На рис. 3 показаны полученные при 4,2 К спектры ЯМР ^{13}C тех же образцов, для которых на рис. 2 приведены результаты измерения восприимчивости, а также полученный нами спектр графитового порошка, который использовался в качестве репера (см. ниже). Как видно, все спектры имеют характерную асимметрию с более широким крылом в диамагнитной области. Наиболее широкими оказались спектры исходных колонок и колонок, которые остались неразбитыми в процессе ультразвукового диспергирования, при этом край диамагнитного крыла этих спектров соответствует величине сдвига примерно -2000 ppm. Спектр нанотрубного порошка, полученного в результате ультразвукового диспергирования, заметно эже (основная часть диамагнитного крыла заканчивается около -600 ppm, а затаянутый «хвост» малой интенсивности, по-видимому, связан с небольшим количеством присутствующих в образце неразбитых колонок), однако существенно превышает ширину спектра графита. Отметим, что практически такой же спектр наблюдается для того же порошка в клее БФ-2.

В работе [20], где проведен анализ различных вкладов в сдвиг линии ЯМР в графите на основании большого числа опубликованных данных, указано, что для ориентации магнитного поля в углеродной плоскости сдвиг δ_{ab} составляет 180 ppm, и эта величина характерна для большинства углеродных материалов с sp^2 -связью. Этой ориентации соответствует пик порошкового спектра графита на рис. 3. Определяющим

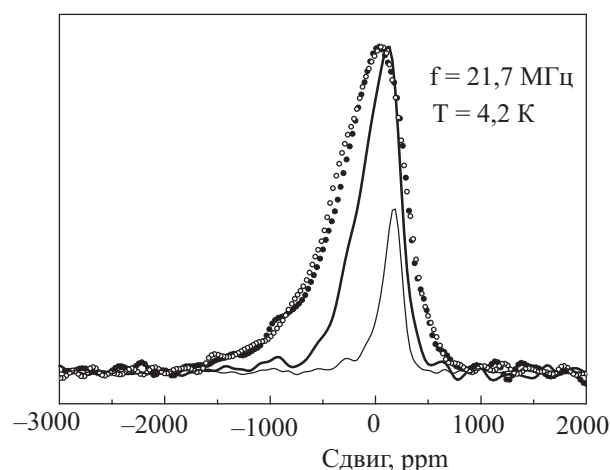


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{13}C исходных углеродных колонок (●), колонок после УЗ обработки (○), нанотрубного материала, полученного в результате УЗ обработки (—), и порошка графита (—).

в данном случае является орбитальный парамагнитный вклад, связанный с орбитальной восприимчивостью Ван Флека. В случае ориентации магнитного поля перпендикулярно углеродным слоям ($\mathbf{H}||\mathbf{c}$) единственным существенным является диамагнитный вклад, который связан с так называемым полем Лорентца, обусловленным макроскопической намагниченностью среды. Как уже отмечалось, в графите наблюдается аномально большой диамагнетизм для $\mathbf{H}||\mathbf{c}$, причина которого — особенности его электронной структуры (малая эффективная масса носителей и сильные межзонные эффекты, возникающие из-за того, что уровень Ферми расположен вблизи вырожденной точки касания зоны проводимости и валентной зоны) [26].

Парамагнитный орбитальный вклад для этой ориентации пренебрежимо мал. Для структуры графита вклад, связанный с полем Лорентца, выражается простым соотношением $\delta_c = 4\pi\chi_{cV}$ [20], где восприимчивость единицы объема χ_{cV} связана с восприимчивостью единицы массы через плотность $\chi_{cV} = \chi_{c\rho}$. Можно попытаться использовать такой подход для оценки максимального значения локальной диамагнитной восприимчивости из приведенных на рис. 3 спектров ЯМР. При этом подразумевается, что диамагнитный край спектра соответствует локальным областям образца, в которых магнитное поле перпендикулярно углеродным плоскостям, и не учитывается размагничивающий эффект. Вычислив таким образом магнитную восприимчивость этих областей, получаем, что для исходных и неразбитых углеродных колонок эта величина составляет около $-7 \cdot 10^{-5}$ СГСМ/г. Для сравнения отметим, что по данным [10] значения восприимчивости лучших образцов квазидвумерного графита $\chi_c = -8 \cdot 10^{-5}$ СГСМ/г, что, по-видимому, является наибольшим известным значением диамагнитной восприимчивости среди модификаций графита.

О том, что существование таких сильно диамагнитных областей никак не связано с поверхностной нанотрубной сеткой в исследованных углеродных колонках, свидетельствуют следующие факты. Во-первых, согласно нашим данным, диамагнетизм нанотрубного порошка, полученного в результате ультразвуковой обработки, существенно меньше диамагнетизма самих колонок (см. рис. 2 и 3). Можно предположить, что в результате обработки ультразвуком из-за роста числа дефектов происходит значительное уменьшение диамагнитной восприимчивости нанотрубок и, соответственно, сужение спектра. Однако в этом случае должна иметь место зависимость ширины спектра от времени обработки материала ультразвуком, которая, как показали специально проведенные эксперименты, отсутствует. Таким образом, собственный диамагнетизм нанотрубок не объясняет особенности диамагнитных свойств колонок.

Во-вторых, короткозамкнутые контуры, образование которых возможно в поверхностной нанотрубной сетке, также не могут быть причиной сильного диамагнетизма в углеродных колонках. Индуцируемые в таких контурах токи, казалось бы, могут быть ответственны и за большое значение средней восприимчивости, и за наблюдаемое затянутое диамагнитное крыло спектров ЯМР этих объектов. Как показано в работе [13], поверхностная нанотрубная сетка разрушается в результате обработки колонок ультразвуком. При этом из-за ее разрушения оставшиеся колонки, как и полученный в результате нанотрубный материал, должны были бы иметь заметно более узкий спектр и меньшее значение полной восприимчивости. Однако из наших данных следует, что после ультразвуковой обработки спектр колонок остается таким же широким и магнитная восприимчивость практически не меняет свою величину.

Таким образом, остается единственная возможность связать сильный диамагнетизм с сердцевинной углеродных колонок, которая не разрушается в результате ультразвуковой обработки. По данным [13], сердцевина колонок состоит главным образом из частиц турбостратного графита (в котором отсутствует корреляция между соседними углеродными слоями) размером порядка одного микрона, которые, по мнению автора этой работы, и ответственны за сильный диамагнетизм. Как показали электронно-микроскопические исследования [17], в состав сердцевины колонок кроме частиц графита входят также нанотрубки и многослойные углеродные полиэдры, соотношение между которыми зависит от условий электродугового синтеза. Можно полагать, что в нашем случае диамагнитные свойства колонок определяет образующий сердцевину достаточно плотный конгломерат графитовых частиц, углеродных нанотрубок и многослойных полиэдров, который не разрушается даже после длительной ультразвуковой обработки. Не исключено, что в этом конгломерате нанотрубки образуют замкнутые контуры, дающие свой вклад в диамагнетизм.

Анизотропия магнитной восприимчивости многослойных углеродных нанотрубок

Для рассмотрения магнитной анизотропии многослойной углеродной нанотрубки в настоящей работе были использованы простые представления о локальной намагниченности этого объекта, основанные на модели квазидвумерного графита [10] и ранее использованные в [14]. В рамках этих представлений диамагнетизм максимален в областях нанотрубки, в которых магнитное поле перпендикулярно углеродным слоям, и минимален для областей, в которых поле лежит в плоскости слоев. Поэтому намагниченность нанотрубки в целом должна быть минимальна для направ-

ления поля вдоль ее оси. Спектр ЯМР такой трубки будет представлять собой узкую линию со сдвигом δ_{ab} . В случае магнитного поля, перпендикулярного оси нанотрубки, намагниченность существенно неоднородно распределена по сечению. На вставке на рис. 4 условно показано сечение многослойной углеродной нанотрубки. Темные и светлые области соответствуют максимальной и минимальной намагниченности для такой ориентации магнитного поля. Спектр ЯМР в этом случае без учета других источников уширения будет располагаться в пределах от δ_c до δ_{ab} .

В рамках такого простого подхода нами было проведено моделирование формы спектра порошкового нанотрубного образца. Поскольку ближайшее окружение углеродного атома в нанотрубке считается таким же, как в квазидвумерном графите, величина анизотропного сдвига для каждого атома определяется углом между направлением магнитного поля и локальной нормалью к углеродному слою в месте нахождения атома. Исходя из этого была рассчитана форма линии отдельной нанотрубки для произвольного угла между осью нанотрубки и направлением магнитного поля, а затем путем суммирования отдельных спектров для разных углов рассчитан порошковый спектр в предположении равной вероятности всех возможных направлений осей нанотрубок. На рис. 4 показаны расчетные спектры без учета и с учетом дополнительного гауссового уширения в сравнении с приведенным на рис. 3 экспериментальным спектром образца с большим содержанием нанотрубок. В результате подгонки по методу наименьших квадратов

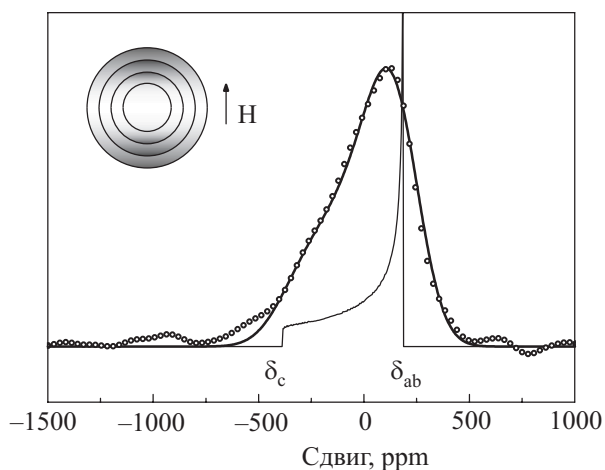


Рис. 4. Экспериментальный спектр ЯМР ^{13}C неориентированного нанотрубного углеродного материала (O) и симуляция без учета (—) и с учетом (—) уширения. На вставке — схематическое изображение распределения намагниченности по сечению многослойной углеродной нанотрубки в поперечном магнитном поле (см. текст).

получены следующие параметры расчетного спектра: $\delta_{ab} = (180 \pm 20)$ ppm, $\delta_c = -(390 \pm 20)$ ppm, $\sigma = (115 \pm 10)$ ppm (величина дополнительного гауссового уширения).

В рамках использованной модели намагниченности многослойной нанотрубки характер магнитной анизотропии задан однозначно. Поэтому с целью независимой проверки этой модели были выполнены эксперименты ЯМР на композитных образцах, в которых нанотрубки ориентировались в клее БФ-2 за счет растягивания смеси на резиновой пленке в направлении растяжения. На рис. 5,а показаны нормированные по амплитуде спектры для двух ориентаций магнитного поля, полученные на одном из таких образцов. Как видно на рисунке, из-за невысокой степени ориентации и присутствия в образцах кроме нанотрубок некоторого количества других углеродных частиц отличие спектров для двух направлений магнитного поля небольшое, хотя и вполне заметное. Так, спектры для направления магнитного поля перпендикулярно оси ориентации оказываются несколько шире, причем их левое крыло уширено заметно сильнее по сравнению с правым.

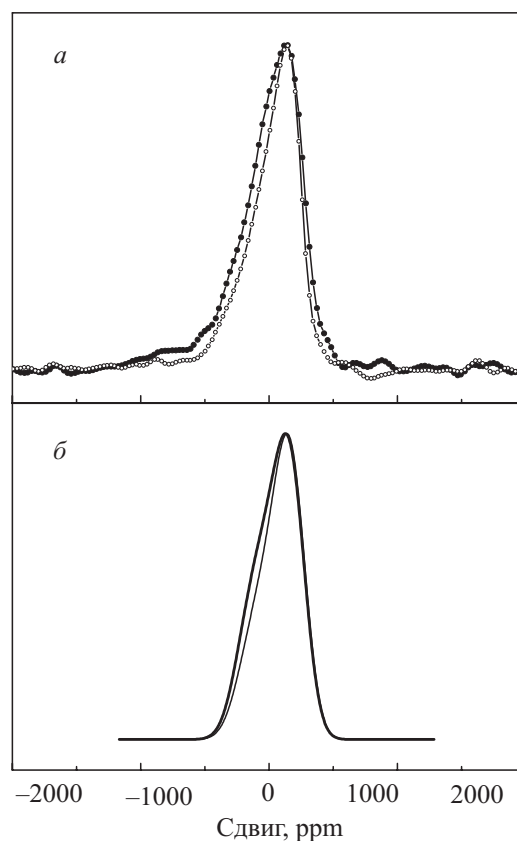


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{13}C нанотрубного углеродного материала в БФ-2, ориентированного за счет растягивания на резиновой пленке; а — эксперимент: направление ориентации параллельно (O) и перпендикулярно (●) H; б — моделирование: направление ориентации параллельно (—) и перпендикулярно (—) H.

Моделирование спектров ориентированных образцов проведено с использованием следующих соображений. Неориентированный нанотрубный образец можно рассматривать как множество одинаковых нанотрубок, равномерно распределенных по некоторой сфере перпендикулярно ее поверхности. Для частично ориентированного образца эта сфера была заменена сплюснутым эллипсоидом вращения, малая ось которого соответствует направлению ориентации. Понятно, что в результате такой деформации растет число нанотрубок с направлением оси, близким к малой оси эллипсоида. На рис. 5,б показаны расчетные спектры для направлений магнитного поля перпендикулярно и параллельно оси ориентации для отношения осей эллипсоида, равного 1,2. Как видно на рисунке, эта простая модель удовлетворительно описывает экспериментальные спектры ориентированного образца, несмотря на отмеченный выше малый эффект ориентации. Таким образом, можно полагать, что исследование спектров ЯМР ориентированных образцов МУНТ подтвердило исходное предположение о том, что намагниченность нанотрубок максимальна для направления магнитного поля перпендикулярно оси трубки и минимальна в случае поля, направленного вдоль оси.

Используя полученное значение $\delta_c = -(390 \pm 20)$ ppm и выражение для поля Лорентца $\delta_c = 4\pi\chi_{c\parallel}$, можно оценить значение локальной восприимчивости для областей, где магнитное поле перпендикулярно слоям, $\chi_{\perp}^{NMR} = -(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ СГСМ/г. В качестве локальной восприимчивости областей, где поле параллельно слоям, возьмем соответствующее значение для графита $\chi_{ab} = -0,4 \cdot 10^{-6}$ СГСМ/г. Очевидно, что в рамках принятой модели восприимчивость нанотрубки для поля вдоль ее оси χ_{\parallel} будет иметь то же значение, а восприимчивость нанотрубки для поля перпендикулярно ее оси можно рассчитать по формуле $\chi_{\perp}^{NMR} = (\chi_c^{NMR} + \chi_{ab})/2$, что дает величину $-(7 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ СГСМ/г. Соответственно, усредненная по всем направлениям восприимчивость $\chi_{aver}^{NMR} = (\chi_c^{NMR} + 2\chi_{ab})/3$ будет равна $-(5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ СГСМ/г. Измеренная на СКВИД-магнитометре макроскопическая восприимчивость неориентированного нанотрубного образца χ_{aver} при 4,2 К составляет $-(1,75 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$ СГСМ/г. Из этой величины в рамках используемой модели можно также получить соответствующие значения восприимчивости: $\chi_c = 3\chi_{aver} - 2\chi_{ab} = -(5,17 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$ СГСМ/г, $\chi_{\perp} = (\chi_c + \chi_{ab})/2 = -(2,61 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$ СГСМ/г. Как видно, все эти значения в 3,5 раза превышают приведенные выше соответствующие оценки, полученные из анализа спектра ЯМР. В значительной степени такую большую разницу можно приписать эффекту размагничивания. Причина заключается в том, что размагничивающее поле не оказывает заметного влияния на

макроскопическую намагниченность M в случае восприимчивости много меньше единицы в соответствии с формулой $M = \chi_{\parallel}H/(1 + D\chi_{\parallel})$ (D — размагничивающий фактор), но дает существенный вклад в уменьшение определяемого с помощью ЯМР локального поля, так как входит в него аддитивно. Если в нашем случае ввести эффективный размагничивающий фактор для области максимальной намагниченности $D_{eff} = 1 - \chi_c^{NMR}/\chi_c$, то его оценка дает величину 0,73. Эта величина лежит между значениями $D = 1$, размагничивающего фактора для тонкой пластины, расположенной поперек поля, и $D = 1/2$, размагничивающего фактора для однородно намагниченного длинного цилиндра, перпендикулярного полю. Как уже отмечалось, многослойная углеродная нанотрубка, расположенная перпендикулярно полю, намагничена существенно неоднородно (см. вставку на рис. 4). В связи с этим следует отметить, что, согласно расчетам [27,28], восприимчивость однослойной нанотрубки пропорциональна радиусу и поэтому внешние слои намагничены заметно сильнее внутренних, что делает область максимальной намагниченности более плоской, тем самым дополнительно увеличивая размагничивающее поле.

Полученные в настоящей работе значения магнитной восприимчивости многослойных углеродных нанотрубок при низких температурах и ее анизотропии вместе с данными других авторов приведены в таблице.

Источник	χ_{\parallel} , 10^{-5} СГСМ/г	χ_{\perp} , 10^{-5} СГСМ/г	$\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, 10^{-5} СГСМ/г
Данные настоящей работы	-0,04*	-2,61	2,57
X.K. Wang et al. [11]	-2,4	-1,75	-0,55
O. Chauvet et al. [12]	-1,1	-0,65	-0,45
A.C. Котосонов [14]	-0,03	-2,75	2,72
F. Tsui et al. [18]	-0,2	-0,3	0,1
M. Fujiwara et al. [29]	—	—	0,07
J.P. Lu [27]	-0,33	-1,67	1,34
H. Ajiki et al. [28]	-0,46	-2,02	1,56

*Значение для графита.

Как уже отмечалось во введении, большинство результатов существенно расходятся между собой как по величине, так и по знаку. Комментируя эти данные, отметим следующее. В [11] исследовалась фактически совокупность ориентированных углеродных колонок из внутренней части катодных депозитов. Расхождение с большинством других работ в этом случае связано с неправильным представлением авторов об

ориентации нанотрубок в колонках. В работе [12] так же, как и в [11], получен знак анизотропии восприимчивости, противоположный данным всех последующих работ. Причины такого расхождения непонятны. Данные работы [18] по исследованию нанотрубок, ориентированных в полимерной матрице, и работы [29], в которой оценка разницы $\chi_{||} - \chi_{\perp}$ получена из анализа результатов ориентации многослойных нанотрубок в магнитном поле, совпадают по знаку, но существенно меньше полученного в настоящей работе значения $\chi_{||} - \chi_{\perp} = (2,57 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$ СГСМ/г. На результаты [18] могла повлиять точность учета вкладов в суммарную восприимчивость полимерной матрицы, а также правильность выбора функции углового распределения нанотрубок. Что касается [29], то проводить количественное сравнение наших результатов с данными этой работы затруднительно, так как они относятся к комнатной температуре.

Как видно из таблицы, наши результаты наилучшим образом согласуются с данными Котосонова [14], полученными на основе совместного анализа текстуры образцов из внутренней части катодного депозита и анизотропии их магнитных свойств. Тем не менее такое согласие представляется несколько удивительным, так как по данным, полученным в настоящей работе, свойства углеродных колонок из внутренней части депозита заметно отличаются от свойств мелкодисперсного нанотрубного материала. По утверждению автора [14] исследованные им образцы состояли преимущественно из нанотрубок с небольшой примесью многослойных углеродных частиц. В нашем же случае содержание нанотрубок в колонках составляет около 30%. Возможно, хорошее согласие с нашими результатами связано с тем, что содержание нанотрубок в образцах, исследованных в [14], примерно такое же, как в нашем мелкодисперсном образце, обогащенном нанотрубками.

Для сравнения в таблице приведены результаты теоретических расчетов для полупроводниковых однослойных нанотрубок, проведенных с использованием метода сильной связи и $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -модели [28], которые дали практически одинаковые результаты. Полученные нами значения $\chi_{||} - \chi_{\perp}$ ближе к этим результатам расчетов, чем, например, экспериментальные данные [18]. Следует также отметить, что, если принять во внимание эти расчеты, для полупроводниковых нанотрубок величина $\chi_{||}$ может быть заметно больше по абсолютной величине использованного для наших оценок значения, равного χ_{ab} для графита (см. таблицу). Последнее обстоятельство может качественно объяснить, почему, как видно на рис. 5,а, парамагнитный край спектра для направления поля перпендикулярно оси ориентации смещен в парамагнитную сторону по сравнению со спектрами для направления поля параллель-

но оси ориентации, что может указывать на то, что в действительности $|\chi_{||}| > |\chi_{ab}|$. Однако окончательная ясность здесь может быть достигнута, если провести исследования спектров ЯМР и магнитной восприимчивости на образцах с высокой степенью ориентации нанотрубок.

Заключение

С целью выяснения причин сильного диамагнетизма покрытых многослойными нанотрубками углеродных колонок из внутренней части катодных депозитов проведено сравнительное исследование спектров ЯМР ^{13}C и магнитной восприимчивости самих колонок, а также мелкодисперсного материала с большим содержанием многослойных нанотрубок, полученного в результате их ультразвуковой обработки. Установлено, что спектры ЯМР углеродных колонок после ультразвуковой обработки практически не меняются, в частности, они остаются широкими и асимметричными с затянутым диамагнитным крылом. Спектр ЯМР мелкодисперсного материала оказывается существенно более узким. Величина макроскопической магнитной восприимчивости исследованных образцов коррелирует с шириной спектров ЯМР. Такое поведение магнитных свойств не позволяет объяснить сильный диамагнетизм углеродных колонок наличием поверхностной нанотрубной сетки с замкнутыми контурами, которая разрушается в результате ультразвуковой обработки. По-видимому, диамагнитные свойства колонок определяет составляющий сердцевину достаточно плотный конгломерат графитовых частиц, углеродных нанотрубок и многослойных полиэдров, который не разрушается даже после длительной ультразвуковой обработки.

Исследован также характер анизотропии магнитных свойств многослойных углеродных нанотрубок. С этой целью были приготовлены композитные образцы, представляющие собой частично ориентированную взвесь многослойных нанотрубок в полимерной матрице. Нанотрубки ориентировались за счет растягивания композитной пленки. Наблюдаемая ориентационная зависимость спектров ЯМР таких образцов согласуется с представлениями о неоднородной намагниченности многослойных нанотрубок, которые предполагают, что локальная диамагнитная восприимчивость максимальна для направления магнитного поля перпендикулярно углеродным плоскостям и существенно меньше для направления магнитного поля в плоскости углеродных слоев и, в частности, вдоль оси нанотрубок. Проведенный с учетом этого анализ формы спектра ЯМР неориентированного нанотрубного образца в рамках модели квазидвумерного графита позволил оценить локальную восприимчивость многослойных нанотрубок, причем сопоставление ее

с результатами измерений макроскопической восприимчивости этих же образцов дало возможность учесть эффект размагничивания. Полученная в результате величина магнитной восприимчивости многослойных углеродных нанотрубок для ориентации перпендикулярно направлению магнитного поля χ_{\perp} составляет $-(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ СГСМ/г при 4,2 К.

Авторы признательны А.П. Моравскому за предоставленные углеродные катодные депозиты и А.И. Харьковскому за плодотворное обсуждение результатов и полезные замечания. Работа поддержана программой Президиума РАН «Квантовая макрофизика» (подпрограмма №2, проект № 2.25).

1. S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, and C. Dekker, *Nature* **386**, 474 (1997).
2. M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. McEuen, N.G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, and R.E. Smalley, *Science* **275**, 1922 (1997).
3. I. Takesue, J. Haruyama, N. Kobayashi, S. Chiashi, S. Maruyama, T. Sugai, and H. Shinohara, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057001 (2006).
4. В.И. Цебро, О.Е. Омеляновский, А.П. Моравский, *Письма в ЖЭТФ* **70**, 457 (1999).
5. В.И. Цебро, О.Е. Омеляновский, *УФН* **170**, 906 (2000).
6. G.M. Zhao and Y.S. Wang, *arXiv:cond-mat/0111268v2*, (2001).
7. A.P. Ramirez, R.C. Haddon, O. Zhou, R.M. Fleming, J. Zhang, S.M. McClure, and R.E. Smalley, *Science* **265**, 84 (1994).
8. J. Heremans, C.H. Olk, and D.T. Morelli, *Phys. Rev.* **B49**, 15122 (1994).
9. X.K. Wang, R.P.H. Chang, A. Patashinski, and J.B. Ketterson, *J. Mater. Res.* **9**, 1578 (1994).
10. А.С. Котосонов, *Письма в ЖЭТФ* **43**, 30 (1986).
11. X.K. Wang, X.W. Lin, S.N. Song, V.P. Dravid, J.B. Ketterson, and R.P.H. Chang, *Carbon* **33**, 949 (1995).
12. O. Chauvet, L. Forro, W. Bacsa, D. Ugarte, B. Doudin, and W. de Heer, *Phys. Rev.* **B52**, R6963 (1995).
13. S. Bando, *J. Appl. Phys.* **80**, 1020 (1996).
14. А.С. Котосонов, *Письма в ЖЭТФ* **70**, 468 (1999).
15. V. Likodimos, S. Glenis, N. Guskos, and C.L. Lin, *Phys. Rev.* **B68**, 045417 (2003).
16. T.W. Ebbesen and P.M. Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992).
17. N.A. Kiselev, A.P. Moravsky, A.B. Ormont, and D.N. Zakharov, *Carbon* **37**, 1093 (1999).
18. F. Tsui, L. Jin, and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1452 (2000).
19. X.-P. Tang, A. Kleinhammes, H. Shimoda, L. Fleming, K.Y. Bennoune, S. Sinha, C. Bower, O. Zhou, and Y. Wu, *Science* **288**, 492 (2000).
20. C. Goze-Bac, S. Latil, P. Lauginie, V. Jourdain, J. Conrad, L. Duclaux, A. Rubio, and P. Bernier, *Carbon* **40**, 1825 (2002).
21. P.M. Singer, P. Wzietek, H. Alloul, F. Simon, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 236403 (2005).

22. D.T. Colbert, J. Zhang, S.M. McClure, P. Nikolaev, Z. Chen, J.H. Hafner, D.W. Owens, C.B. Carfer, J.H. Weaver, A.G. Rinzier, and R.E. Smalley, *Science* **266**, 1218 (1994).
23. H. Dai, in *Carbon Nanotubes*, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris (eds.), Springer, Berlin (2001), p. 29.
24. А.В. Елецкий, *УФН* **167**, 945 (1997).
25. J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **37**, 53 (1962).
26. J.W. McClure, *Phys. Rev.* **104**, 666 (1956).
27. J.P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1123 (1995).
28. H. Ajiki and T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 4382 (1995).
29. M. Fujiwara, E. Oki, M. Hamada, Y. Tanimoto, I. Mukouda, and Y. Shimomura, *J. Phys. Chem.* **105**, 4383 (2001).

NMR study of local diamagnetic properties of carbon structures with multiwalled nanotubes

E.G. Nikolaev, O.E. Omel'yanovskii,
V.S. Prudkovskii, A.V. Sadakov, and V.I. Tsebro

NMR was used to study the origin of high diamagnetic susceptibility of carbon columns (these columns being from the inner part of cathodic deposits) coated with a nanotube net. For this purpose a comparative study of ^{13}C NMR spectra and magnetic susceptibility of the carbon columns was made before and after ultrasonic treatment. The same was made with a powder enriched with multiwalled nanotubes and obtained by the above treatment. The data obtained suggest that the strong diamagnetism of the carbon columns appears to be connected with a sufficiently dense conglomeration of the graphite particles, the nanotubes, and the multilayer polyhedral particles in the column core rather than with the surface nanotube net. The analysis of the NMR spectra of the samples enriched with multiwalled nanotubes was performed to specify the anisotropy of the diamagnetic susceptibility of the multiwalled carbon nanotubes. In these samples, the nanotubes were not aligned or were partially aligned. As a consequence, the diamagnetic susceptibility of the multiwalled carbon nanotubes is shown to be maximum for a magnetic field perpendicular to their axis.

PACS: **75.20.-g** Diamagnetism, paramagnetism, and superparamagnetism;
76.60.-k Nuclear magnetic resonance and relaxation;
81.05.Uw Carbon, diamond, graphite;
81.07.De Nanotubes.

Keywords: multiwall carbon nanotubes, magnetic susceptibility, nuclear magnetic resonance, diamagnetism.