

Эффекты электрон-электронного взаимодействия в многослойных углеродных нанотрубках

Е.Н. Ткачев, А.И. Романенко, О.Б. Аникеева

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090, Россия
Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, г. Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: b@ngs.ru*

В.Л. Кузнецов, А.Н. Усольцева

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
просп. Акад. Лаврентьева, 5, г. Новосибирск, 630090, Россия*

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2006 г.

Исследована температурная зависимость удельной электропроводности σ и полевая зависимость магнитосопротивления ρ образцов многослойных каталитических углеродных нанотрубок с малым содержанием примеси аморфного углерода. Ниже температуры 20 К на температурных зависимостях проводимости нанотрубок наблюдался вклад двумерных квантовых поправок к проводимости. При температуре 4,2 К обнаружено отрицательное магнитосопротивление на зависимостях $\rho(B)$ в интервале полей 0–10 кГс, обусловленное доминированием вклада квантовых поправок к магнитосопротивлению для взаимодействующих электронов. Использование специальной методики синтеза позволило получить многослойные каталитические углеродные нанотрубки практически без примесей аморфного углерода, что дало возможность наблюдать эффекты электрон-электронного взаимодействия, которые были не заметны в ранее синтезированных таких нанотрубках.

Досліджено температурну залежність електропровідності σ і польову залежність магнітоопору ρ зразків багатослойних каталітичних вуглецевих нанотрубок з малим змістом домішки аморфного вуглецю. Нижче температури 20 К на температурних залежностях провідності нанотрубок спостерігався внесок двовимірних квантових виправлень до провідності. При температурі 4,2 К виявлено негативний магнітоопір на залежностях $\rho(B)$ в інтервалі полів 0–10 кГс, який пов'язано з домінуванням внеску квантових виправлень до магнітоопору для взаємодіючих електронів. Використання спеціальної методики синтезу дозволило одержати багатослойні каталітичні вуглецеві нанотрубки практично без домішок аморфного вуглецю, що дозволило спостерігати ефекти електрон-електронної взаємодії, які були не помітні в раніше синтезованих таких нанотрубках.

PACS: **73.63.-b** Электронный перенос в наномасштабных материалах и структурах.

Ключевые слова: нанотрубки, 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 ис-

пользования углеродных нанотрубок. Этот интерес обусловлен, с одной стороны, фундаментальными исследованиями, а с другой, — широкими перспективами прикладного использования таких объектов. Углеродные нанотрубки — это протяженные цилиндрические структуры, диаметром от десятков до тысяч ангстрем и длиной до нескольких микрон, со-

стоящие из одного или нескольких свернутых в трубку графеновых слоев.

Некоторые возможные применения, такие как полевая эмиссия, электромеханический привод, хранилище газов и наноэлектронные устройства, могут быть реализованы на основе особых электронных и структурных свойств нанотрубок [1–3]. Наряду с эмиссионными, капиллярными и механическими свойствами таких объектов, большой интерес для исследования представляют явления переноса заряда в нанотрубках при низких температурах, чему, в частности, и посвящена данная работа, цель которой — исследование температурной зависимости электропроводности $\sigma(T)$ в интервале температур 4,2–300 К и магнитопольной зависимости магнитосопротивления $\rho(B)$ в интервале магнитных полей до 10 кГс. Исследуемые образцы представляли собой порошок каталитических многослойных углеродных нанотрубок (MWNTs). Использование специальной методики синтеза впервые позволило получить такие нанотрубки практически без примесей аморфного углерода. Кроме того, проведена очистка образцов от примеси катализатора.

Образцы и методика измерений

Для синтеза MWNTs использован метод термохимического разложения углеродосодержащих соединений на поверхности металлического катализатора. Образцы многослойных углеродных нанотрубок синтезированы путем каталитического разложения ацетилена на FeCo-катализаторе, нанесенном на CaCO_3 (с содержанием металла 5 весовых %) при 950 К. Синтез проводили с использованием аргона или азота в качестве газа-носителя, соотношение ацетилен/газ-носитель составляло 4 об.%. Образцы MWNTs, синтезированные в атмосфере

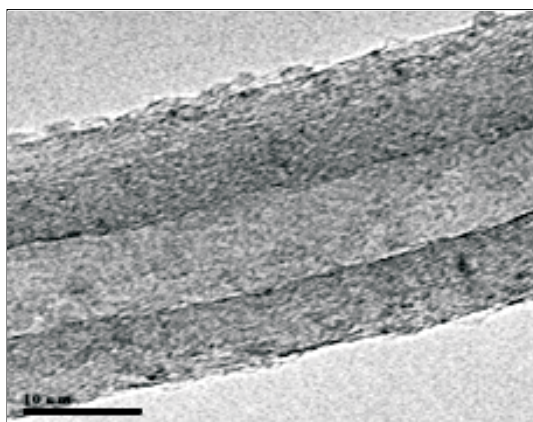
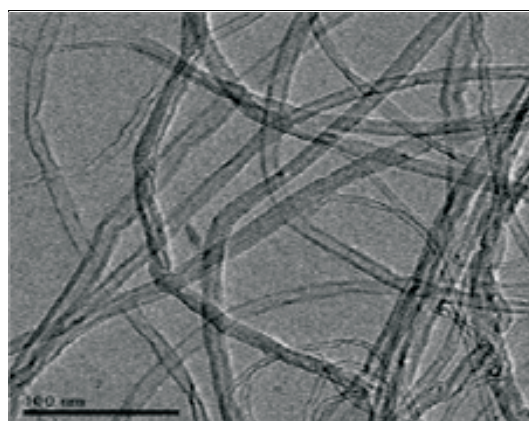


Рис. 1. Фотография аргонной многослойной углеродной нанотрубки, полученная с помощью электронного просвечивающего микроскопа, $d \approx 20$ нм, ~ 25 слоев.

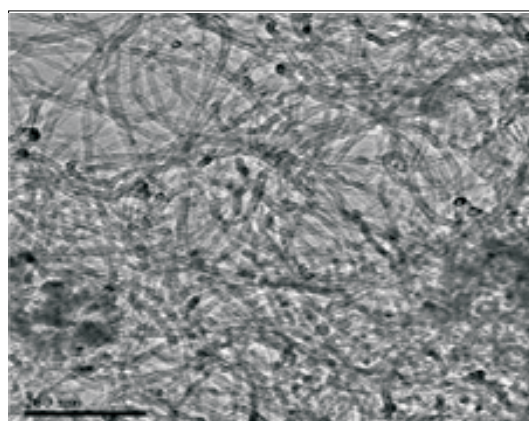
азота, имеют больше дефектов, чем синтезированные в атмосфере аргона.

Отличительная особенность данной методики синтеза — наличие в реакционной среде окислительного газа CO_2 , выделяющегося при разложении носителя (CaCO_3). Газ CO_2 при данной реакционной температуре реагирует с аморфным углеродом, сжигает его и не взаимодействует с нанотрубками [4], что 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. Для исследования структуры полученных MWNTs использован метод просвечивающей электронной микроскопии.

Согласно данным электронной микроскопии и условиям синтеза, полученные MWNTs обладают хорошей однородностью и почти не содержат примеси аморфного С, в отличие от MWNTs, синтезированных ранее. На рис. 1 приведена фотография многослойной углеродной нанотрубки, выращенной в атмосфере аргона. На рис. 2 представлены обзор-



а



б

Рис. 2. Фотографии объемных образцов аргонных (а) и азотных (б) MWNTs, полученные с помощью электронного просвечивающего микроскопа.

ные фотографии объемных образцов MWNTs, синтезированных в атмосфере аргона и азота. Темные пятна на рис. 2,б соответствуют частицам катализатора.

Ранее в условиях дугового разряда с графитовыми электродами были синтезированы [5] и исследованы [6] пучки электродуговых MWNTs. Эти объемные образцы содержали примерно 10% примеси аморфного углерода.

Для измерений каталитических MWNTs и термической сажи порошок запрессовывали в ампулу. К ампуле прижимным методом подводили контакты из серебряной проволоки диаметром 0,1 мм. Для измерений электродуговых MWNTs вырезали объемные образцы и размещали на подложке из Al_2O_3 . Контакты подводили золотой проволокой толщиной 30 мкм и крепили к образцу с помощью серебряной пасты. Измерение температурной зависимости проводимости $\sigma(T)$ проводили по четырехконтактной схеме в интервале температур 4,2–300 К. Измерение магнитопольевой зависимости магнитосопротивления $\rho(B)$ проводили при температуре 4,2 К в магнитных полях до 10 кГс.

Температурные зависимости проводимости

На рис. 3 представлена зависимость электропроводности от температуры в интервале температур 4,2–300 К для каталитических MWNTs, сплошная линия – аппроксимация регулярной части экспериментальных данных выше 50 К в предположении ее выхода на постоянное значение при 4,2 К при низких температурах; такая зависимость проводимости характерна для идеального квазидвумерного графита. Вид кривых электропроводности подобен для всех типов синтезированных образцов, а также об-

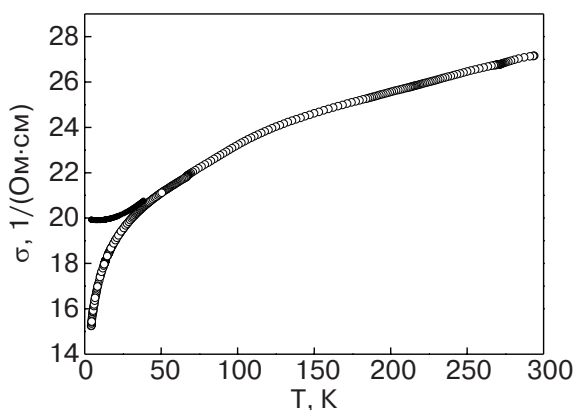


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ для каталитических MWNTs, сплошная линия – аппроксимация регулярной части экспериментальных данных выше 50 К в предположении ее выхода на постоянное значение при 4,2 К.

разцов, очищенных от примеси катализатора. Известно, что электронная структура MWNTs (более 20 слоев) подобна структуре двумерного графита [7]. Следовательно, чтобы найти поправку к проводимости для каталитических MWNTs, можно сравнить полученную нами кривую с характерной температурной зависимостью проводимости графита. Разность экспериментальных данных и аппроксимации регулярной части и будет искомым 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. При температурах $T \sim 300$ К в большинстве металлов энергия Ферми $E_F \gg k_B T$, и поэтому концентрация носителей на масштабе $\sim k_B T$ – 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 этого концентрация носителей заряда n растет на масштабе $\sim k_B T$ ($\Delta n/n \propto k_B T/E_F$, где Δn – изменение концентрации носителей). Следовательно, при повышении температуры проводимость растет по формуле Друде и падает удельное электросопротивление идеального квазидвумерного графита, а при низких температурах, когда $E_F \gg k_B T$, проводимость остается почти постоянной.

На рис. 4 представлена зависимость поправки к электропроводности от температуры в логарифмическом масштабе в интервале температур 4,2–50 К для каталитических MWNTs, сплошная кривая – линейная аппроксимация. Видно, что при $4,2 \text{ К} \leq T \leq 20 \text{ К}$ поправка к проводимости с понижением температуры увеличивается логарифмически ($\Delta\sigma \propto \ln(T)$). Логарифмическая зависимость

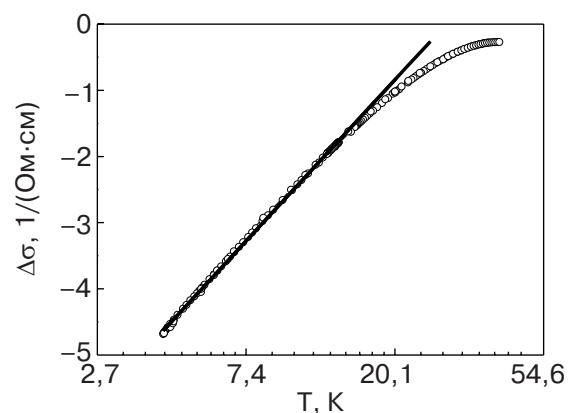


Рис. 4. Температурная зависимость поправки к проводимости $\Delta\sigma(T)$ для каталитических MWNTs, логарифмический масштаб температуры.

проводимости от температуры проявляется в системах с локальным беспорядком в двумерном случае. Основной вклад в проводимость в таких системах дают квантовые поправки.

При температуре 4,2 К оценка сверху длины когерентности $L_T \propto \sqrt{\hbar D/k_B T}$ (коэффициент диффузии $D \approx 40 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ взят из работы [8]) дает величину $L_T \sim 100 \text{ нм}$. При этой температуре оценка длины диффузии $L_\phi \propto \sqrt{D\tau_\phi}$ дает по порядку такую же величину $L_\phi \sim 15 \text{ нм}$ [9]. Температурная зависимость вклада квантовых поправок в проводимость изменяется в зависимости от соотношения L_T , L_ϕ и характерных размеров системы. В исследуемых трубках возможно три направления распространения носителей тока в цилиндрических координатах: вдоль трубки (z), радиальное (r) и угловое (ϕ). Движение по r ограничено внутренним (2–7 нм) и внешним (10–20 нм) диаметрами трубки, по z длиной (0,5–5 мкм) трубки и по ϕ возможны неограниченные кольцевые траектории. При понижении температуры длина когерентности L_T и длина диффузии L_ϕ растут, если L_ϕ становится больше, чем толщина стенки труб, то квантовые поправки можно считать двумерными. При температуре 4,2 К в рассматриваемом нами случае толщина стенок труб примерно 10 нм, а L_T и L_ϕ больше. Все типы квантовых поправок к проводимости (слабая локализация, диффузионный канал, куперовский канал) в двумерном случае логарифмически зависят от температуры [10–13]. Следовательно, ниже 20 К для экспериментально измеренной зависимости проводимости от температуры синтезированных каталитических MWNTs характерны двумерные квантовые поправки.

Магнитосопротивление

Согласно теории квантовых поправок, возможно появление вклада в магнитосопротивление, обусловленное эффектами взаимодействия и слабой локализацией. Поправка к проводимости должна быть отрицательна, если электроны отталкиваются, т.е. константа электрон-электронного взаимодействия положительна. Зависимость проводимости от магнитного поля $\sigma(B)$ обусловлена подавлением квантовых поправок. Для двумерного случая в слабых полях асимптотические приближения $\sigma(B)$ квадратичны по полю, а в сильных полях логарифмически зависят от величины магнитного поля [10–13].

Ранее нами обнаружено отрицательное магнитосопротивление для сажи и электродуговых MWNTs [6], одна из таких зависимостей представлена на рис. 5. Сплошная линия — логарифмическая аппроксимация. Электродуговые MWNTs содержали примерно 10% примеси аморфного углерода. Харак-

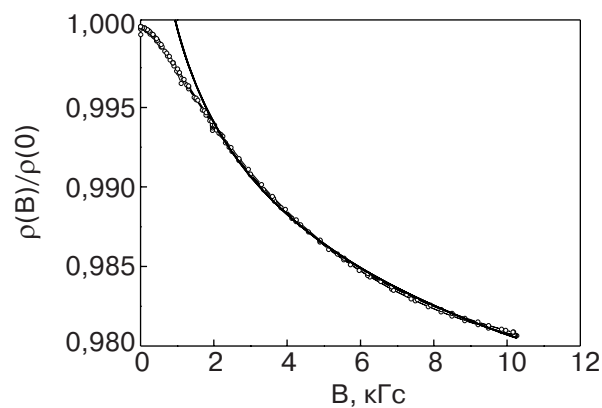


Рис. 5. Зависимость относительного электросопротивления $\rho(B)/\rho(0)$ от магнитного поля B для сажи и электродуговых MWNTs.

тер кривых для сажи и электродуговых MWNTs одинаков: квадратичная зависимость в слабых магнитных полях (до 100 Гс) с выходом на логарифмическую зависимость в больших магнитных полях. Характерным полем для эффектов слабой локализации является несколько сотен гаусс, для взаимодействия в диффузионном канале — несколько десятков килогаусс, а куперовский канал находится в интервале магнитных полей между слабой локализацией и диффузионным каналом [10–13]. Следовательно, можно сделать вывод, что для сажи и электродуговых MWNTs наблюдалось доминирование эффектов слабой локализации.

Для всех исследованных образцов каталитических MWNTs, полученных по методике, описанной в работе [4], наблюдалось отрицательное магнитосопротивление. На рис. 6 сплошная линия — квадратичная аппроксимация. Квадратичная зависимость от поля одинакова для всех образцов, причем не наблюдается выхода на насыщение. Из величин характерных полей квантовых поправок следует, что

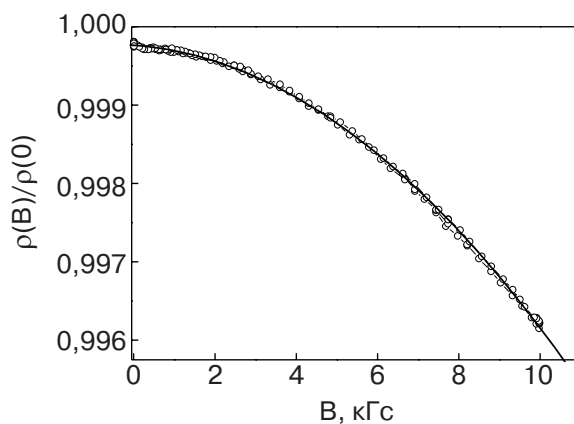


Рис. 6. Зависимость относительного электросопротивления $\rho(B)/\rho(0)$ от магнитного поля B для каталитических MWNTs.

для синтезированных каталитических MWNTs наблюдался вклад эффектов электрон-электронного взаимодействия. Таким образом, для каталитических MWNTs не наблюдается вклад эффектов слабой локализации в магнитосопротивление от присутствия примеси аморфного углерода, что согласуется с процессом синтеза нанотрубок. В ранее синтезированных нанотрубках нами не обнаружены эффекты взаимодействия из-за примеси аморфного углерода.

При 4,2 К в магнитном поле 10 кГс величина подавления квантовых поправок к магнитосопротивлению $\Delta\sigma$ составляет приблизительно 0,004 σ ($B=0$) (рис. 6). Примерные оценки поля, при котором происходит полное подавление квантовых поправок ($\Delta\sigma \approx 0,25 \sigma$ ($T = 4,2$ К) рис. 3), дают величину порядка 8 Тл. Причем диаметр характерного кванта потока Φ_0 при таком поле составляет величину порядка 200 Å, что совпадает с диаметром нанотрубок (~ 200 Å).

Заключение

В настоящей работе впервые изучены электрофизические свойства каталитических MWNTs с малым содержанием аморфного углерода в отличие от MWNTs, синтезированных ранее. Ниже температуры 20 К на всех температурных зависимостях проводимости, как исходных, так и очищенных от примеси катализатора нанотрубок, наблюдается вклад двумерных квантовых поправок к проводимости. Как и предсказывает теория квантовых поправок, для двумерного случая соответствующая добавка к проводимости логарифмически зависит от температуры.

Определен тип вклада квантовой поправки в магнитосопротивление исследуемых каталитических MWNTs — эффекты электрон-электронного взаимодействия. Для синтезированных каталитических MWNTs не наблюдается вклад эффектов слабой локализации в магнитосопротивление, обусловленный присутствием аморфного углерода. Отсутствие примеси аморфного углерода и ненаблюдение эффектов слабой локализации доказывают связь доминирования эффектов слабой локализации с наличием аморфной фазы углерода в ранее синтезированных образцах. В дальнейшем новая методика синтеза нанотрубок позволит нам определить константу электрон-электронного взаимодействия.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки РФ № 1.1.1.1604, гранта президента РФ № НШ-4419,2006,3, гранта NATO SfP 981051 и гранта РФФИ 05-03-32901.

1. A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D.T. Colbert, and R.E. Smalley, *Science* **269**, 1550 (1995).
2. R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaszinski, S. Roth, and M. Kertesz, *Science* **284**, 1340 (1999).
3. P.G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, and R.E. Smalley, *Science* **278**, 100 (1997).
4. E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, L. Thien-Nga, Cs. Miko, R. Gaal, and L. Forro, *Chem. Phys. Lett.* **378**, 9 (2003).
5. A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, A.I. Romanenko, A.L. Chuvilin, N.A. Rudina, Y.V. Shubin, N.F. Yudanov, and A.V. Gusel'nikov, *Appl. Phys.* **A72**, 481 (2001).
6. А.И. Романенко, О.Б. Аникеева, А.В. Окоотруб, Л.Г. Булушева, Н.Ф. Юданов, С. Dong, and Y. Ni, *ФТТ* **44**, 634 (2002).
7. А.С. Котосонов, В.В. Атражев, *Письма в ЖЭТФ* **72**, 76 (2000).
8. V. Bayot, L. Piraux, J.-P. Michenaud, and J.-P. Issi, *Phys. Rev.* **B40**, 3516 (1989).
9. N. Kang, J.S. Hu, W.J. Kong, L. Lu, D.L. Zhang, Z.W. Pan, and S.S. Xie, *Phys. Rev.* **B66**, 241403 (2002).
10. Б.Л. Альтшулер, А.А. Варламов, М.Ю. Рейзер, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 2280 (1983).
11. A. Kawabata, *Solid State Commun.* **34**, 431 (1980).
12. P.A. Lee and T.V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
13. Б.Л. Альтшулер, А.Г. Аронов, А.Ю. Зюзин, *ЖЭТФ* **84**, 1525 (1983).

Effects of electron–electron interaction in multi-walled carbon nanotubes

E.N. Tkachev, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, V.L. Kuznetsov, and A.N. Usoltseva

The temperature dependence of electrical conductivity, σ , and the field dependence of magnetic resistivity, ρ , of catalytic multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) with a low content of amorphous carbon have been studied. Below 20 K the $\sigma(T)$ dependences display a contribution of two dimensional quantum corrections. At $T = 4,2$ K the $\rho(B)$ dependences exhibit a negative magnetoresistance due to the dominating contribution of quantum corrections to magnetoresistance for interacting electrons. A special method of synthesizing has made it possible to prepare MWNTs almost without any impurity of amorphous carbon. This permitted as to reveal the effects of electron–electron interaction not observed in the previous synthesized MWNTs.

PACS: **73.63.-b** Electronic transport in nanoscale materials and structures.

Keywords: nanotubes, conductivity, quantum corrections.