На правах рукописи

ТКАЧЕВ Евгений Николаевич

ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Новосибирск–2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Научный руководитель
доктор физико-математических наук, профессор
Романенко Анатолий Иванович

Официальные оппоненты
доктор физико-математических наук, профессор
Найден Евгений Петрович

доктор физико-математических наук, профессор
Кибис Олег Васильевич

Ведущая организация
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН г. Красноярск

защита состоится «1» июля 2010 г. в $14^{\underline{30}}$ часов
на заседании диссертационного совета Д 212.267.07
при Томском государственном университете
по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук Института неорганической
химии им. А.В. Николаева СО РАН
и в библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан «28» мая 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук, профессор Ивонин И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие элементной базы электроники в настоящее время идет по направлению к созданию новых наноматериалов с целью уменьшения размеров и улучшения характеристик. Одними из основных исследуемых в мире материалов, подходящих под эти условия, являются наноматериалы на основе углерода. Помимо применения углеродных наноструктур в наноэлектронике, такие объекты широко применяются и в других областях: газовые и биосенсоры, хранение веществ (водород, радиоактивные элементы, и другие вещества), сорбционные материалы (например, локализация и устранение нефтяных пятен), поглощение электромагнитного излучения, суперконденсаторы, полевые эммитеры, солнечные элементы и другие сферы применения. Многие из этих приложений основаны на проводящих свойствах углеродных наноматериалов. Параметры углеродных нанотрубок, в первую очередь, такие как диаметр, длина, хиральность, количество слоев и другие, напрямую влияют на их электронный транспорт. Синтез нанотрубок различными методами приводит к значительному разбросу выше перечисленных параметров. Особенно это проявляется при синтезе наностуктур в макроскопическом количестве. Электрофизические свойства разных видов объемных образцов углеродных наноструктур систематически практически никто не изучал. Это связано с тем, что исследуемые в науке углеродные материалы не имеют идеальной структуры и содержат помимо неоднородностей, структурных дефектов, также примеси химических элементов и других фаз углерода. Электронный транспорт напрямую зависит от качества структуры и наличия примесей в углеродных наноматериалах. В силу этих особенностей электрофизические свойства углеродных нанотрубок характеризуются значительным несоответствием в различных публикациях. Особенности электронного транспорта наиболее сильно проявляются при низких температурах и в магнитных полях. Таким образом, исследуя электрофизические свойства углеродных наноструктур при низких температурах, мы можем сказать о дефектности, однородности, наличии примесей других фаз углерода в изучаемых объектах.

Цель диссертационной работы заключалась в экспериментальном исследовании электронного траспорта в материале, состоящем из многослойных углеродных нанотрубок, а также в материале на основе расширенного графита, и выделении вкладов в их электрофизические свойства, связанных с дефектами и примесями других фаз углерода в этих углеродных материалах.

Научная новизна работы. Впервые изучено влияние примесей других фаз углерода на электрофизические свойства материалов на основе многослойных углеродных нанотрубок или расширенных графитов. Установлено, что в магнетопроводимости материала, состоящего

из расширенных графитов или многослойных углеродных нанотрубок с присутствием примесей других фаз углерода наблюдается доминирование вклада квантовых поправок эффектов слабой локализации. Показано, что в магнетопроводимости образцов расширенных графитов, многослойных углеродных нанотрубок без примесей других фаз углерода основной вклад составляют квантовые поправки эффектов взаимодействия. Ранее эффекты слабой локализации относили к изучаемому нанообъекту (например, нанотрубка), а не к примесям других фаз углерода, находящихся в этом наноматериале.

Впервые проведены комплексные экспериментальные исследования и анализ электронного транспорта в отожженных при температурах до 2800°С материалах, состоящих из каталитических многослойных углеродных нанотрубок. Отжиг образцов приводит к уменьшению их дефектности и увеличению эффективной константы электрон-электронного взаимодействия. Показано, что электрофизические свойства образцов каталитических многослойных углеродных нанотрубок со средним внешним диаметром 20 нм отожженные при температуре 2800°С приближаются к свойствам пиролитического графита.

Практическая значимость работы. Установленные в работе взаимосвязи между составом, качеством структуры и электронным транспортом в материалах на основе углеродных наноструктур позволяют целенаправленно управлять электрофизическими свойствами создаваемых материалов и дают возможность осуществлять выбор наиболее оптимальных условий синтеза с точки зрения различных функциональных характеристик.

Основные положения, выносимые на защиту:

– вклад квантовых поправок эффектов слабой локализации в магнетопроводимость углеродных материалов на основе расширенных графитов или многослойных углеродных нанотрубок связан с присутствием примесей в таких материалах других фаз углерода (аморфный углерод, сажа);

– вклад квантовых поправок эффектов взаимодействия в магнетопроводимость углеродного материала на основе расширенных графитов, а также материала, состоящего из многослойных углеродных нанотрубок, доминирует, что обусловлено отсутствием примесей других фаз углерода в этих материалах;

– зависимость магнетопроводимости каталитических многослойных углеродных нанотрубок приближается к зависимости магнетосопроводимости пиролитического графита с увеличением температуры отжига многослойных углеродных нанотрубок, что обусловлено увеличением длины свободного пробега носителей тока и уменьшением дефектности структуры многослойных углеродных нанотрубок при отжиге. Длина

свободного пробега увеличивается в четыре раза при максимальной температуре отжига 2800°С;
– отжиг каталитических многослойных углеродных нанотрубок приводит к увеличению амплитуды квантовой поправки к магнетопроводимости, что вызвано увеличением электрон-электронного взаимодействия. Эффективная константа межэлектронного взаимодействия увеличивается в четыре раза при максимальной температуре отжига 2800°С.

Личный вклад автора. Автором восстановлена и модернизирована установка, позволяющая проводить измерения температурной зависимости магнетопроводимости. Экспериментальные исследования температурных зависимостей электропроводности и магнетопроводимости образцов многослойных углеродных нанотрубок и расширенного графита проведены лично автором. Автор принимал активное участие в постановке задач, интерпретации полученных результатов, написании и подготовке к публикации научных статей и тезисов конференций.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: X Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Москва, 2004), XI Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург, 2005), XLIII международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2005), V семинаре СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение” (Новосибирск, 2005), XVI Уральской международной зимней школе по физике полупроводников (Екатеринбург, 2006), XII Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых (Новосибирск, 2006), XXXIV совещании по физике низких температур (г. Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2006), II Всероссийской конференции по наноматериалам (Новосибирск, 2007), XIII Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых (Ростов-на-Дону – Таганрог, 2007), XLV международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2007), X международной конференции “Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-10)” (Кемерово, 2007), First Russian German Seminar “Thermodynamics and Materials Science” (RGS T&MS-1) (Novosibirsk, 2008), The Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology, AsiaNANO2008 (Singapore, 2008), XV Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых (Кемерово – Томск, 2009), 16-ой конкурс-конференции имени академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2009), 23rd International winterschool on electronic properties of novel materials (Kirchberg, Austria, 2009), Fourth Joint Russia – China Workshop on Advanced Semiconductors Materials and Devices (Novosibirsk, 2009), International conference on Nanoscience and Technology, ChinaNANO2009 (Beijing, China, 2009), 20th European conference on diamond, diamond-like materials,

carbon nanotubes, and nitrides (Athens, Greece, 2009), Всероссийской конференции “Современные проблемы термодинамики и теплофизики” (Новосибирск, 2009).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 5 статьях в российских и зарубежных реферируемых журналах и 23 трудах и тезисах докладов конференций.

Благодарность. Автор искренне благодарен коллегам по работе д.х.н., проф. В.Е. Федорову, д.ф.-м.н., проф. А.В. Окотрубу, к.ф.-м.н. А.Н. Лаврову, к.ф.-м.н. К.Р. Жданову, к.ф.-м.н. Т.И. Бурякову, к.х.н. В.Л. Кузнецову, к.х.н. А.Н. Усольцевой, к.х.н. В.И. Сачкову, О.Б. Аникеевой, К.В. Елумеевой за помощь и плодотворное обсуждение материалов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 127 страниц, в том числе 39 рисунков и 1 таблица. Список цитированной литературы содержит 103 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен обзор работ, посвященных описанию структуры и электрофизических свойств графита, однослойных и многослойных углеродных нанотрубок. Представлен обзор по квантовым поправкам к проводимости, которые наблюдается при низких температурах в графите и многослойных углеродных нанотрубках (**МУНТ**). Показано, что комплексный анализ электронного транспорта в материалах на основе углеродных наноструктур при низких температурах почти никто не делал. Сформулированы задачи исследований.

Во второй главе описаны методики синтеза многослойных углеродных каталитических и электродуговых нанотрубок (**МУНТ$_{кат}$** и **МУНТ$_{эл}$**, соответственно) и расширенных графитов (**РГ**), обсуждаются свойства и структура данных объектов, дано подробное описание экспериментальной установки и методики измерения температурной зависимости электропроводности и магнетопроводимости.

МУНТ$_{кат}$ были охарактеризованы и синтезированы методом термохимического разложения углеродсодержащих соединений на поверхности металлического катализатора (**CVD-метод**) в группе к.х.н. В.Л. Кузнецова в ИК СО РАН. В качестве углеродсодержащих соединений использовали ацетилен или этилен. Металлическим катализатором являлся сплав железа и кобальта в соотношении 2Fe:1Co. Носитель для катализатора – $CaCO_3$, что позволяло в дальнейшем его растворять. Отличительной особенностью данной методики синтеза является наличие в реакционной среде окислительного газа CO_2, который при данной реакционной температуре

препятствует образованию других фаз углерода кроме нанотрубок. Это позволило получить образцы нанотрубок с минимальным содержанием примесей других фаз углерода, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) менее 5 вес. % (рис. 1, *а*). Специальным образом приготовленный катализатор позволил получить $МУНТ_{кат}$ с узким распределением по диаметрам нанотрубок (рис. 1, *а*). После синтеза металлический катализатор был удален из образца путем растворения в 15 % соляной кислоте с последующим фильтрованием и сушкой образцов на воздухе. В конечном продукте содержалось около 0,2–0,5 массовых % примесей металлов (определено с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного метода). На рис. 1, *б* показана фотография $МУНТ_{кат}$, средний внешний диаметр 13±5 нм.

Полученные образцы $МУНТ_{кат}$ отжигали при высоких температурах для того чтобы, уменьшив дефектность нанотрубок, проследить изменения электрофизических свойств. Прокаливание образцов проводили в токе высокочистого аргона при 2200–2800°С, в результате чего получали МУНТ с содержанием металлических примесей менее 0,001 масс. %. Кроме этого, в группе к.х.н. Кузнецова В.Л. было показано уменьшение дефектности структуры с увеличением температуры прокаливания образцов и отсутствие других фаз углерода исходных и отожженных $МУНТ_{кат}$ с помощью метода исследования электрокоррозионной устойчивости и метода дифференциального термического анализа. На рис. 1, *в* показана фотография исходных образцов $МУНТ_{кат}$ и отожженных при температуре 2800°С (рис. 1, *г*) со средним внешним диаметром 20±8 нм. Видно, что при отжиге дефектность в слоях нанотрубок заметно уменьшилась, количество слоев с одной и с другой стороны нанотрубки выровнялось, поэтому появились углы в структуре нанотрубки. Фотографии для $МУНТ_{кат}$ прогретых при температурах 2200°С, 2600°С отличаются от приведенной фотографии (рис. 1, *г*) только частичным улучшением структуры, уменьшением дефектности при отжиге.

Синтез электродуговым методом и характеризация композита, состоящего из $МУНТ_{эл}$ и других фаз углерода не более 30 вес. % (рис. 1, *д*) проведены в ИНХ СО РАН в лаборатории д.ф.-м.н. А.В. Окотруба. Средний внешний диаметр составлял ~ 14 нм, внутренний ~ 3 нм, количество слоев ~ 16.

Характеризация и синтез CVD-методом материала на основе $МУНТ_{кат}$ с примесью других фаз углерода (рис. 1, *е*) проведены также в ИНХ СО РАН в лаборатории д.ф.-м.н. А.В. Окотруба.

Вторым типом исследуемых в работе объектов являлись РГ. Синтез и характеризация РГ проведены в ИНХ СО РАН в группе д.х.н. В.Е. Федорова. Материал на основе РГ получен методом быстрого термораспада интеркалированных соединений аминофторида графита

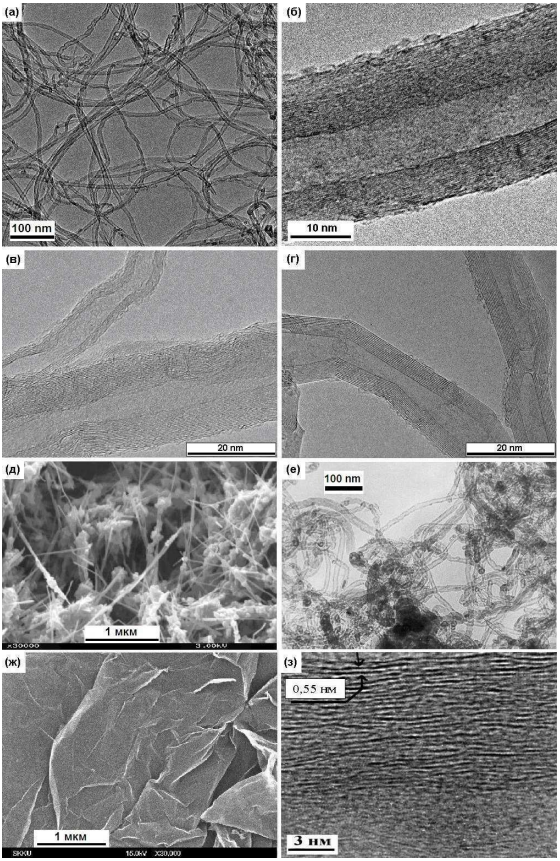

Рис. 1. ПЭМ микрофотографии образцов $МУНТ_{кат}$ со средним внешним диаметром 13±5 нм без примеси других фаз углерода **(а), (б)**;
ПЭМ микрофотографии образцов $МУНТ_{кат}$ со средним внешним диаметром 20±8 нм исходный **(в)**, отожженный при температуре 2800°С **(г)**;
изображение композита на основе $МУНТ_{эл}$, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа **(д)**;
ПЭМ микрофотографии материала на основе $МУНТ_{кат}$ с примесью других фаз углерода **(е)**;
изображение материала на основе РГ, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа **(ж)**;
ПЭМ микрофотографии образца РГ **(з)**:
масштабы приведены на рисунке

$C_xF(NH_2)_y$ при температурах больше 200°С – с примесями других фаз углерода, меньше 200°С – без примесей (исследования рентгенофазовым анализом). РГ имеет вид мятых листков бумаги с характерным периодом структуры по оси *c* 3–4 нм (рис. 1, *ж*). Межслоевое расстояние РГ $d_c \approx 0{,}55$ нм (рис. 1, *з*, в идеальном графите $d_c \approx 0{,}34$ нм).

Все типы исследуемых объектов представляли собой порошок. Для исследований электронного транспорта в $МУНТ_{эл}$ композит, состоящий в основном из них, растирали в механической шаровой мельнице. Порошок запрессовывали в стеклянный цилиндр до состояния, когда проводящие свойства почти не зависели от степени поджатия (менее 100 атмосфер). При такой методике измерения электропроводности существует контактное сопротивление между гранулами порошка, в случае материала из нанотрубок – это контакт между нанотрубками. В работе приведены простые оценки, показывающие, что основной вклад в измеряемое сопротивление вносят сами объекты (нанотрубки), а не контакты между ними (вклад контакта

в общее сопротивление не более 10%). Измерение температурной зависимости электропроводности (**σ(*T*)**) проводилось по четырехконтактной схеме в интервале температур 4,2–300 K. Измерение магнетопроводимости (**σ(*B*)**) проводилось при температуре 1,9–4,2 K в магнитных полях *B* до 60 кГс (6 Тл). Магнитное поле *B* прикладывалось преимущественно параллельно направлению тока *I*. Исследования электрофизических свойств углеродных материалов показали, что результаты являются воспроизводимыми по величине проводимости и характеру ее изменения с температурой *T* или магнитным полем *B*.

Третья глава посвящена исследованию электронного транспорта в РГ, МУНТ. В **разделе 3.1** рассматриваются температурные зависимости электропроводности σ(*T*) исследуемых в работе материалов. На рис. 2 представлена зависимость σ(*T*) РГ в интервале температур 4.2–300 K. Сплошная линия – аппроксимация регулярной части экспериментальных данных выше 50 K в предположении ее выхода на постоянное значение при температуре ~ 4 K. Почти постоянная зависимость σ(*T*) при температуре ниже 30 K характерна для идеального квазидвумерного графита (**КДГ**). Приведем простые рассуждения, позволяющие качественно объяснить σ(*T*) графита при низких температурах. В большинстве металлов энергия Ферми (**E_F**) $E_F >> k_BT$ при температуре T ~ 300 K и поэтому концентрация носителей тока (***n***) на масштабе ~ k_BT является постоянной величиной. Для графита, который является полуметаллом (E_F ~ k_BT), картина иная. При комнатной температуре происходит перенос электронов из валентной зоны в зону проводимости, в результате чего концентрация носителей тока n растет на масштабе ~ k_BT ($\Delta n/n \propto k_BT/E_F$, где Δn – изменение концентрации носителей тока). Следовательно, по формуле Друде ($\sigma = ne^2\tau/m$, m – эффективная масса, τ – время релаксации импульса) при повышении температуры растет проводимость, а при низких температурах, когда $E_F >> k_BT$, проводимость остается почти постоянной. Следовательно, чтобы найти поправку к проводимости РГ мы можем сравнить нашу экспериментальную зависимость σ(*T*) с характерной зависимостью σ(*T*) идеального КДГ,

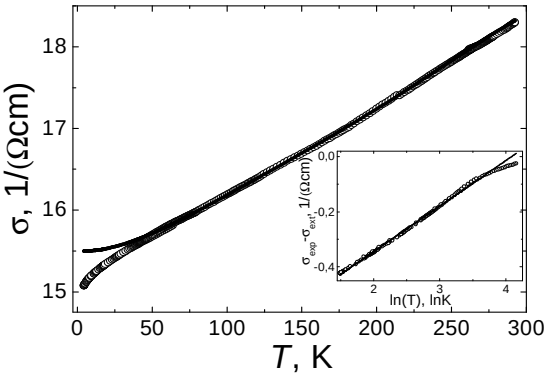

Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности σ(*T*) для расширенного графита

полученной аппроксимацией экспериментальных данных зависимости $\sigma(T)$ РГ выше 50 К. Разность экспериментальных данных и аппроксимации регулярной части и будет искомая поправка к проводимости. На вставке рис. 2 показана поправка к проводимости в области температур от 4.2 К до 20 К, которая с понижением температуры увеличивается логарифмически $\sigma_{exp}(T) - \sigma_{ext}(T) \sim \ln(T)$, где σ_{exp} – экспериментальное значение проводимости, σ_{ext} – экстраполированное значение проводимости. Логарифмическая зависимость проводимости от температуры проявляется в системах с локальным беспорядком в двумерном случае. Основной вклад в проводимость при низких температурах в таких системах дают квантовые поправки. 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 **(СЛ)**. Также при низких температурах в таких системах начинают доминировать эффекты электрон-электронного взаимодействия **(ЭЭВ)**. Все эти эффекты приводят к тому, что к классической проводимости, определяемой формулой Друде, добавляется вклад квантовых поправок, который зависит от температуры, магнитного поля и других параметров. Рассмотренные выше типы квантовых поправок к проводимости (эффекты СЛ, эффекты ЭЭВ) в двумерном случае зависят от температуры логарифмически. Следовательно, для экспериментальной кривой $\sigma(T)$ РГ характерны двумерные квантовые поправки ниже температуры ~ 20 К. Это также объясняется тем, что при понижении температуры характерные длины квантовых поправок L_T, $L_\varphi \sim (\hbar D/k_B T)^{1/2}$ растут (L_T – длина когерентности, L_φ – длина сбоя фазы волновой функции невзаимодействующих электронов). Если он и становятся больше, чем один характерный размер системы, то квантовые поправки можно считать двумерными. В нашем случае этот параметр – межслоевое расстояние, примерно 0,55 нм для расширенного графита, а длина когерентности больше $L_T \sim 50$ нм ($D \sim 15$ см^2/с) при температуре 4.2 К (L_φ всегда больше, чем L_T). На рис. 3 представлена $\sigma(T)$ МУНТ$_{кат}$ в интервале температур от 4.2 К до 300 К. Сплошная линия, как и в случае описанном выше с РГ – аппроксимация регулярной части экспериментальных данных выше 50 К в предположении ее выхода на постоянное значение при температуре ~ 4 К. Электронная структура МУНТ, содержащих более 20 слоев, подобна структуре КДГ. Если проделать все вышеизложенные действия по нахождению поправки к проводимости, то ниже 20 К поправка к проводимости для МУНТ$_{кат}$ с понижением температуры увеличивается логарифмически $\sigma_{exp}(T) - \sigma_{ext}(T) \sim \ln(T)$. Результат этих действий представлен на *вставке* рис. 3. Таким образом, для экспериментальной кривой $\sigma(T)$ МУНТ$_{кат}$ наблюдаем двумерные квантовые поправки ниже темпера-

туры 20 K. В этом случае характерный размер системы – также межслоевое расстояние, примерно 0,34 нм, длина когерентности больше при температуре 4.2 K (L_T ~ 20 нм, D ~ 3 см^2/с).

Температурная зависимость электропроводности σ(T) для сажи представлена на рис. 4. Здесь также наблюдаются двумерные квантовые поправки ниже 20 K.

Исследованная графитизированная термическая сажа синтезирована при температуре 3000°C, характерный размер частиц ~ 150 нм, площадь поверхности ~ 10 м^2/г.

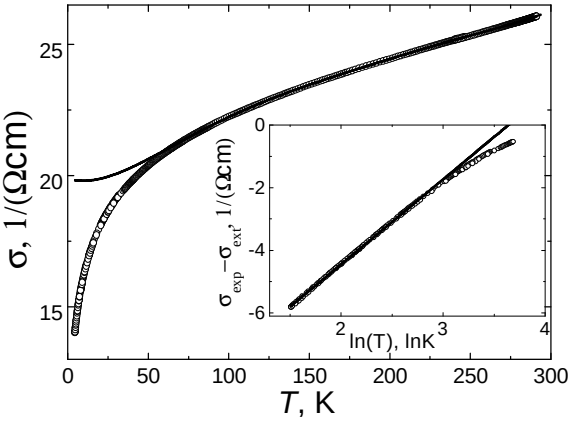

Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности σ(T) каталитических многослойных углеродных нанотрубок

На рис. 5 показана σ(T) для композита на основе МУНТ$_{эл}$. Для этой экспериментальной кривой σ(T) наблюдаем двумерные квантовые поправки ниже температуры 20 K, δσ(T) ~ ln$T$ (*вставка* на рис. 5). В этом случае характерный размер системы – также межслоевое расстояние, примерно 0,34 нм, длина сбоя фазы больше L_φ ~ 100 нм при температуре 4.2 K.

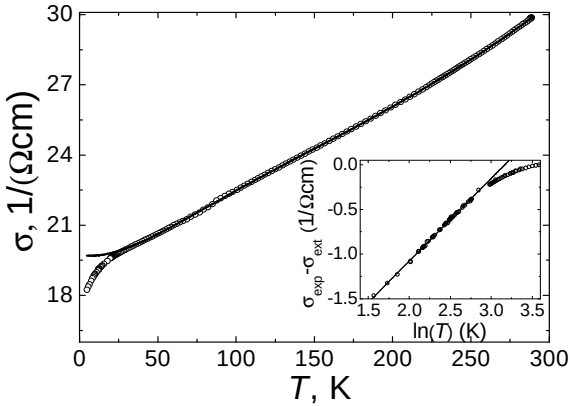

Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности σ(T) для сажи

Температурные зависимости относительной электропроводности σ(T)/σ$_{300K}$ для образцов МУНТ$_{кат}$ со средним внешним диаметром 20±8 нм исходных, отожженных при температурах 2200°C, 2600°C, 2800°C представлены на рис. 6. Эти зависимости нормировались на σ$_{300K}$ – значение

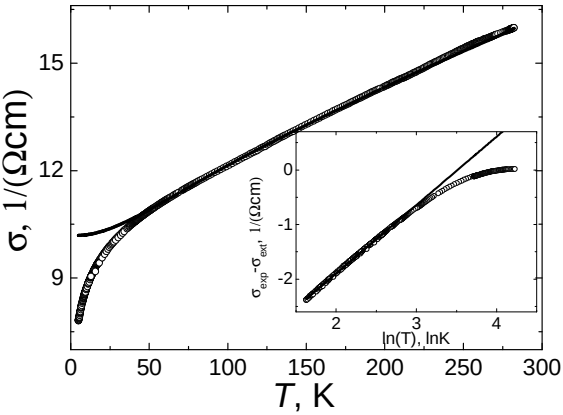

Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности σ(*T*) композита на основе электродуговых многослойных углеродных нанотрубок

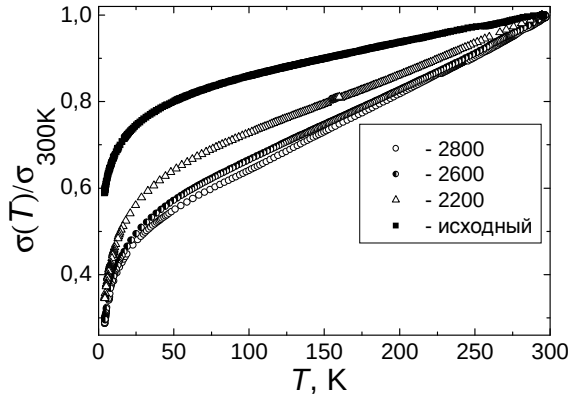

Рис. 6. Температурная зависимость относительной электропроводности $\sigma(T)/\sigma_{300K}$ образцов каталитических многослойных углеродных нанотрубок со средним внешним диаметром 20±8 нм исходных, отожженных при температурах 2200ºС, 2600ºС, 2800ºС

электропроводности при комнатной температуре. На рис. 6 прослеживается тенденция: при увеличении температуры отжига увеличивается угол наклона температурной зависимости относительной проводимости $\sigma(T)/\sigma_{300K}$ растет. Такое явление может объясняться уменьшением концентрации носителей тока *n* с увеличением температуры отжига образцов. Величина подвижности $\mu = e\tau/m$ должна расти с увеличением температуры отжига образцов, так как улучшается струк-тура нанообъектов и уменьшается их дефектность. На рис. 6 эта тенденция не прослеживается, потому что зависимости при-ведены нормирован-ными на σ_{300K}.

Температурная зависимость поправки к проводимости $МУНТ_{кат}$ со средним внешним диаметром 20±8 нм исходных, отожженных при температурах 2200°С, 2600°С, 2800°С показана на рис. 7. Эта поправка $\sigma_{exp}(T) - \sigma_{ext}(T)$ получена по вышеизложенной схеме: как разность экспериментальных данных и экстраполированной зависимости проводимости. Экстраполяция температурной зависимости проводимости выше 50 К (рис. 6) к $T = 0$ К сделана в предположении, что проводимость при $T \sim 0$ К имеет постоянное значение. На рис. 7 видно,

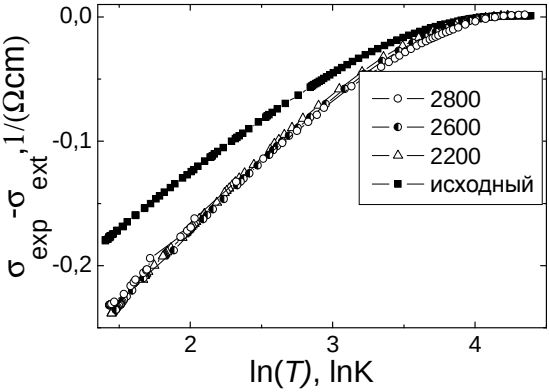

Рис. 7. Температурная зависимость поправки к проводимости $\sigma_{exp}(T) - \sigma_{ext}(T)$ образцов МУНТ$_{кат}$ со средним внешним диаметром 20±8 нм исходных, отожженных при температурах 2200°C, 2600°C, 2800°C

что ниже темпе-ратуры 20 K поправка к проводимости для МУНТ$_{кат}$ исходных, отожженных при температурах 2200°C, 2600°C, 2800°C с понижением температуры увеличивается логарифмически $\sigma_{exp}(T) - \sigma_{ext}(T) \sim \ln(T)$. Таким образом, для экспериментальной зависимости электропроводности от температуры МУНТ$_{кат}$ со средним внешним диаметром 20±8 нм исходных, отожженных при температурах 2200°C, 2600°C, 2800°C наблюдаются двумерные квантовые поправки ниже температуры 20 K.

В **разделе 3.2** рассматриваются результаты измерений магнетопроводимости $\sigma(B)$ исследуемых в работе материалов. Согласно теории квантовых поправок, при включении магнитного поля B должен появиться вклад в магнетопроводимость, обусловленный эффектами ЭЭВ и СЛ. Этот вклад подавляет температурную часть квантовой поправки к проводимости. Зависимость магнетопроводимости $\sigma(B)$ эффектов СЛ в присутствии магнитного поля B в двумерном случае:

$$\Delta\sigma^{WL}(B) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} Y\left(\frac{4eDB}{\hbar}\tau_\varphi\right), \tag{1}$$

где $\Delta\sigma(B) = \sigma(B) - \sigma(B{=}0)$,

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

D – коэффициент диффузии, τ_φ – время сбоя фазы из-за неупругого рассеяния или из-за рассеяния с переворотом спина, $\psi(y)$ – логарифмическая производная гамма-функции Эйлера.

Выражение для магнитополевой зависимости поправки к проводимости $\sigma(B)$, обусловленной изменением плотности состояний в результате взаимодействия в куперовском канале, для двумерного случая:

$$\Delta\sigma^{DOS}(B) = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar} g(T,B) f_2\left(\frac{2DeB}{\pi k_B T}\right), \tag{3}$$

где g – эффективная константа электрон-электронного взаимодействия,

$$f_2 = \int_0^\infty \frac{tdt}{sh^2 t}\left(1 - \frac{xt}{sh(xt)}\right) = \begin{cases} 0.3x^2, & x << 1, \\ \ln x, & x >> 1. \end{cases} \quad (4)$$

Как видно из выражений (2), (4) асимптотические приближения σ(*B*) эффектов СЛ и ЭЭВ для двумерного случая в слабых полях квадратичны по полю *B*, а в сильных – логарифмически зависят от магнитного поля *B*.

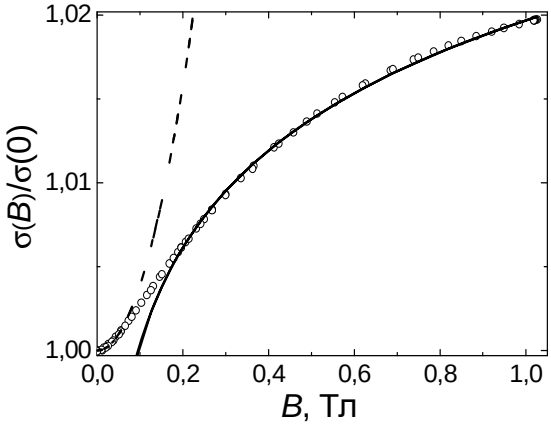

Рис. 8. Зависимость относительной проводимости σ(*B*)/σ(0) от магнитного поля *B* при температуре 4.2 К для сажи

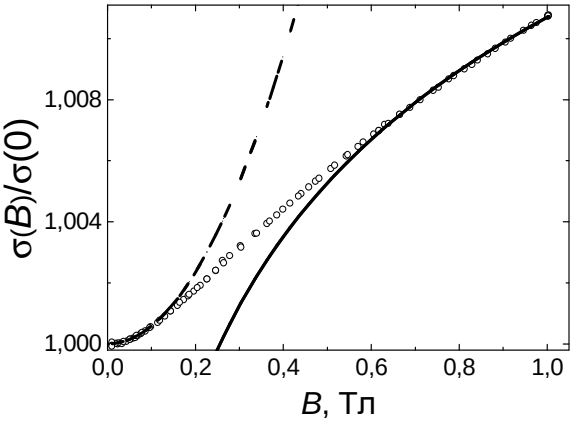

Рис. 9. Зависимость относительной проводимости σ(B)/σ(0) от магнитного поля B при температуре 4.2 К для расширенного графита с примесью других фаз углерода

Зависимость относительной проводимости σ(*B*)/σ(0) в магнитном поле *B* для сажи представлена на рис. 8. Далее в графиках 8 - 11 сплошная линия – логарифмическая аппроксимация данных по магнитному полю *B*, прерывистая – квадратичная аппроксимация. Характер кривой для термической сажи: квадратичная зависимость в слабых магнитных полях (до ~ 0,1 Тл) с выходом на логарифмическую зависимость от магнитного поля σ(*B*)/σ(0) ~ ln(*B*).

Оценки характерного поля квантовых поправок при температуре 4.2 К для углеродных систем, используемых в работе, можно получить из формул $B_{СЛ} = \hbar c/e(L_\varphi)^2$ и $B_{ЭЭВ} = \hbar c/e(L_T)^2$ с этими параметрами L_φ ~ 100 нм, L_T ~ 20 нм для эффектов СЛ – несколько 0,01 Тл, для эффектов ЭЭВ – несколько единиц Тл. Следовательно, из величин характерных полей можно сделать вывод, что для сажи доминируют эффекты СЛ в интервале полей 0−1 Тл.

На рис. 9 показана зависимость σ(*B*)/σ(0) для РГ с примесью других фаз углерода (аморфный углерод). Характер зависимости проводимости от магнитного поля такой же, как и для сажи. Следовательно, наблюдаем эффекты СЛ в том же интервале полей.

Характер зависимости σ(*B*)/σ(0) от магнитного поля *B* для композита на основе МУНТ$_{эл}$, который содержал порядка 30% других фаз углерода подобен зависимости σ(*B*)/σ(0) для сажи (рис. 8). Т.е. наблюдаем эффекты СЛ в полях до 1 Тл.

Для образца РГ без примеси других фаз углерода зависимость σ(*B*)/σ(0) иная (рис. 10). Для этих образцов наблюдается квадратичная зависимость проводимости от магнитного поля при *B* < 1 Тл, причем не заметно выхода на насыщение, что является асимптотическим приближением эффектов ЭЭВ в слабых магнитных полях. Таким образом, в РГ без примеси других фаз углерода не наблюдается вклада эффектов СЛ в магнетосопротивление от присутствия сажи и других углеродных фаз, что согласуется с процессом синтеза РГ и данными электронной микроскопии. Из величин характерных полей можно сказать, что в этих объектах доминирует вклад эффектов ЭЭВ.

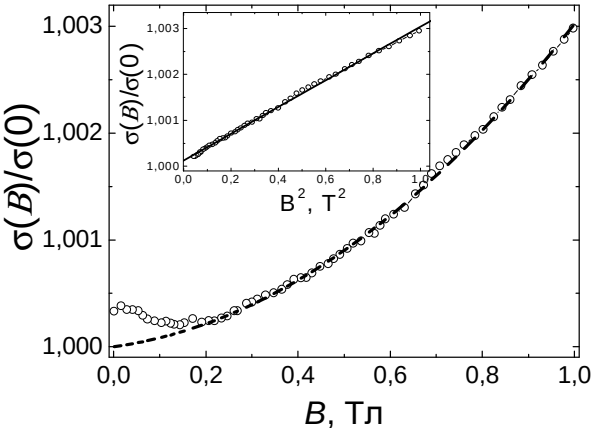

Рис. 10. Зависимость относительной проводимости σ(B)/σ(0) от магнитного поля B при температуре 4.2 K для расширенного графита без примеси аморфного углерода

На рис. 11 представлены зависимости σ(*B*)/σ(0) при температуре 4.2 K для МУНТ$_{кат}$ без примеси других фаз углерода (○) и с примесью (●). Для образцов без примесей наблюдается квадратичная зависимость проводимости от магнитного поля при *B* < 1 Тл, причем не заметно выхода на насыщение, что является асимптотическим приближением эффектов ЭЭВ в слабых магнитных полях. Таким образом, в МУНТ$_{кат}$ без примесей не наблюдается вклада эффектов СЛ в магнетосопротивление от присутствия других углеродных фаз, что согласуется с процессом синтеза и характеризацией нанотрубок.

Итак, из вышесказанных рассуждений о магнитополевых зависимостях σ(*B*) образцов можно сделать вывод, что вид зависимости магнетопроводимости σ(*B*) от магнитного поля *B* напрямую характеризует нали-

чие в углеродных наноматериалах примесей других фаз углерода, таких как аморфный углерод, сажа.

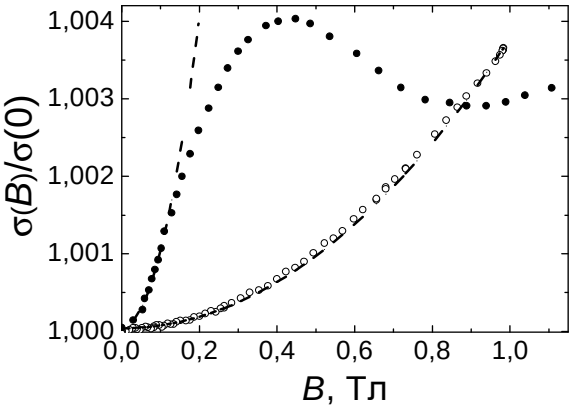

Рис. 11. Зависимость относительной проводимости σ(*B*)/σ(0) от магнитного поля *B* при температуре 4.2 К для:
● – МУНТ$_{кат}$ с примесью других фаз углерода;
○ – МУНТ$_{кат}$ с малым содержанием примеси других фаз углерода

Перейдем к измерениям σ(*B*)/σ(0) в полях *B* до 1 Тл при температуре 4,2 К для отожженных при различных температурах образцов МУНТ$_{кат}$ со средним внешним диаметром 20±8 нм (рис. 12). Наблюдается такая тенденция: с увеличением температуры отжига образцов зависимость магнепроводимости σ(*B*) всё более приближается к зависимости σ(*B*) пиролитического графита, т.е. амплитуда магнетопроводимости при *B* = 1 Тл МУНТ$_{кат}$ растет с увеличением темпе-ратуры отжига. Это связано с тем, что амплитуда магнетопроводимости связана с эффективной константой ЭЭВ (3) и при отжиге образцов эта величина увеличивается. Температурная зависимость электропроводности σ(*T*) для пиролитического графита подобна σ(*T*) РГ (рис. 2) и ниже 20 К наблюдаются двумерные квантовые поправки.

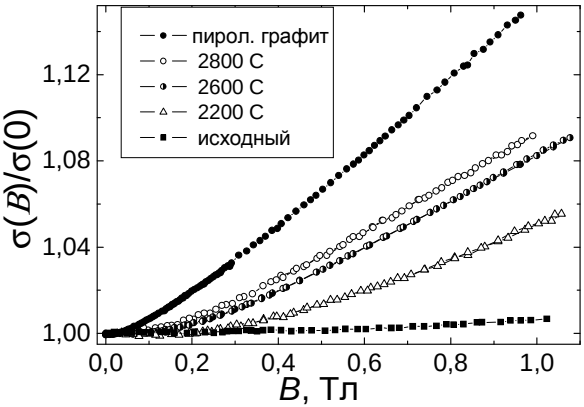

Рис. 12. Зависимость относительной проводимости σ(*B*)/σ(0) от магнитного поля *B* при температуре 4.2 К для образцов МУНТ$_{кат}$ со средним внешним диаметром 20±8 нм исходных, отожженных при температурах 2200°С, 2600°С, 2800°С и образца пиролитического графита

Для определения изменения электрофизических параметров образцов МУНТ$_{кат}$ при отжиге были измерены зависимости

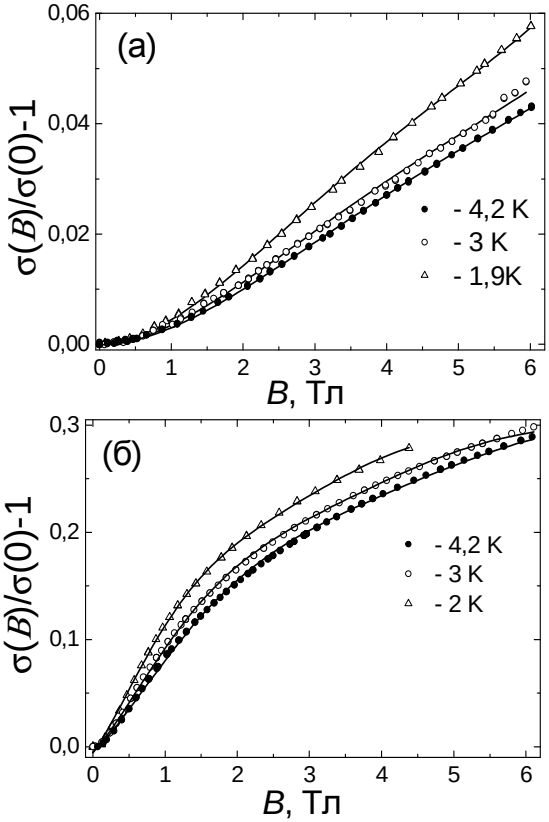

Рис. 13. Зависимость поправки к проводимости σ(*B*)/σ(0) - 1 от магнитного поля *B* при температуре 1.9, 3, 4.2 K для образцов МУНТ$_{кат}$: **(а)** исходного; **(б)** для отожженного при температуре 2800°C. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных

σ(*B*) в полях *B* до 6 Тл для исходных и отожженных при температурах 2600°C, 2800°C МУНТ$_{кат}$ со средним внешним диаметром 20±8 нм. На рис. 13 показаны зависимости поправки к проводимости σ(*B*)/σ(0) - 1 от магнитного поля *B* при температуре 1.9, 3, 4.2 K для исходных (рис. 13 *а*) и отожженных при температуре 2800°C (рис. 13 б) образцов МУНТ$_{кат}$ со средним внешним диаметром 20±8 нм. Аппроксимация этих экспериментальных данных производилась согласно выражению (3) для квантовых поправок взаимодействие в куперовском канале к магнетопроводимости. Перед этим выражение (4) вычислялось численным методом в программной среде Maple. Эти численные значения аппроксимировались в программной среде Origin полиномами различной степени. После этого экспериментальные данные обрабатывались полученной полиномиальной зависимостью с двумя параметрами. В первый параметр входил множитель перед функцией f_2, из которого можно извлечь относительное изменение эффективной константы ЭЭВ *g*. Второй параметр – $2De/(\pi k_B T)$, что полностью входит в длину когерентности $L_T = (\hbar D/k_B T)^{1/2}$. Таким образом, мы варьируем L_T и *g* как параметры и подгоняем теоретическую зависимость (3) под полученные экспериментальные данные.

Таким образом, из обработки экспериментальных данных получены следующие результаты. Константа ЭЭВ увеличивается в 4 раза и для

образцов отожженных МУНТ$_{кат}$ при температуре 2800°С почти достигает значения для пиролитического графита. Возможно этот эффект связан с тем, что при прогреве межслоевое расстояние в нанотрубках (0.344 нм) уменьшается в сторону значений для графита (0,335 нм). Также с отжигом увеличивается коэффициент диффузии D в 4,5 раза (для исходного образца МУНТ$_{кат}$ D = 2.8 см^2/с, l = 0.7 нм), и, соответственно длина свободного пробега $l = 2D/\upsilon_F$ ($\upsilon_F = 8\cdot10^7$ см/с), что говорит об уменьшении дефектности структуры МУНТ$_{кат}$ и согласуется с исследованиями, характеризующими эти объекты. Для образца МУНТ$_{кат}$ со средним внешним диаметром 20±8 нм отожженного при 2800°С коэффициент диффузии D = 12.9 см^2/с (l = 3.2 нм) приближается к значениям для пиролитического графита (D = 17.2 см^2/с, l = 4.3 нм), из чего можно сделать вывод, что электрофизические свойства этого образца становятся схожи с электрофизическими свойствами пиролитического графита.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследованы температурные зависимости электропроводности в интервале температур от 4.2 К до 300 К материала на основе каталитических многослойных углеродных нанотрубок и материала, состоящего из расширенных графитов. Вклад двумерных квантовых поправок к проводимости наблюдается ниже температуры порядка 20 К. Как и предсказывает теория квантовых поправок, для двумерного случая соответствующая добавка к проводимости логарифмически зависит от температуры.

2. Определен тип вклада квантовой поправки в магнетопроводимость образцов без примесей других фаз углерода – эффекты электрон-электронного взаимодействия. Для каталитических многослойных углеродных нанотрубок и расширенного графита без примесей не наблюдается вклада эффектов слабой локализации в магнетосопротивление от присутствия сажи, аморфного углерода, что согласуется с процессом синтеза и исследованиями по охарактеризованию этих объектов.

3. Экспериментально показано, что отжиг каталитических многослойных углеродных нанотрубок приближает их электрофизические свойства к свойствам пиролитического графита, что согласуется с исследованиями, характеризующими эти объекты. Длина свободного пробега образцов каталитических многослойных углеродных нанотрубок со средним внешним диаметром 20±8 нм отожженных при максимальной температуре отжига 2800°С увеличивается в 4,5 раза по сравнению с исходными образцами.

4. Установлено, что амплитуда квантовой поправки к магнетопроводимости многослойных углеродных нанотрубок увеличивается при отжиге образцов, что вызвано увеличением константы электрон-электронного взаимодействия. Эффективная константа межэлектронного взаимодейст-

вия увеличивается в четыре раза для образцов каталитических многослойных углеродных нанотрубок со средним внешним диаметром 20±8 нм отожженных при максимальной температуре отжига 2800°С.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ткачев Е.Н., Романенко А.И., Аникеева О.Б., Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н. Эффекты электрон-электронного взаимодействия в многослойных углеродных нанотрубках. // Журнал физики низких температур. – 2007. – Т. 33, № 2-3. – С. 364-368.

2. Ткачев Е.Н., Романенко А.И., Аникеева О.Б., Буряков Т.И., Федоров В.Е., Назаров А.С., Макотченко В.Г., Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н. Разделение вкладов эффектов слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия в проводимость углеродных наноструктур // ЖЭТФ. – 2007. – Т. 132, № 1. – С. 250-254.

3. Ткачев Е.Н., Романенко А.И., Аникеева О.Б., Буряков Т.И., Федоров В.Е., Назаров А.С., Макотченко В.Г., Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н. Разделение вкладов эффектов слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия в проводимость углеродных каркасных структур // Вестник НГУ. – 2007. – Т. 2. – Серия физика. – Вып. 3. – С. 76-80.

4. Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Buryakov T.I., Tkachev E.N., Zhdanov K.R., Kuznetsov V.L., Usoltseva A.N., Ischenko A.V. Influence of Curvature of Graphene Layers of Multiwalled Carbon Nanostructures on Electrophysical Properties // International Journal of Nanoscience. – 2009. – V. 8. – N 1-2. – P. 1-4.

5. Romanenko A. I., Anikeeva O. B., Buryakov T. I., Tkachev E. N., Zhdanov K. R., Kuznetsov V. L., Mazov I. N. and Usoltseva A. N., Electrophysical properties of multiwalled carbon nanotubes with various diameters // Phys. Status Solidi B. – 2009. – V. 246. – P. 2641-2644.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 27.05.2010
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”.

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 74
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090