

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ И МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПРЕССОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ИЗ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК СО СТРУКТУРОЙ ВЛОЖЕННЫХ КОНУСОВ

*В. И. Цебро**, *О. Е. Омеляновский*

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
117924, Москва, Россия*

Е. Ф. Куковицкий, Н. А. Саинов

*Казанский физико-технический институт
420029, Казань, Россия*

Н. А. Киселев, Д. Н. Захаров

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук
177333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 октября 1997 г.

Массивные, пригодные для измерений транспортных свойств, образцы из многослойных углеродных нанотрубок со структурой вложенных конусов («fishbone»-type structure) приготавливались прессовкой под большим (~ 25 кбар) давлением нанотрубного материала, синтезированного термическим разложением полиэтилена с использованием никеля в качестве катализатора. Структура исходного нанотрубного материала исследовалась при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. При низких (4.2–100 К) температурах электросопротивление исследованных образцов следует закону $\ln R \propto (T_0/T)^{1/3}$ с $T_0 \sim 7$ К. Наблюдаемое магнитосопротивление квадратично по магнитному полю и линейно по обратной температуре. Полученные данные рассматриваются в рамках двумерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Предполагается, что роль двумерной среды играет пространство между наружной и внутренней стенками нанотрубок. Проведенные оценки дают высокие значения плотности электронных состояния на уровне Ферми $\sim 5 \cdot 10^{21}$ эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$.

Исследования электрических транспортных свойств углеродных нанотрубных материалов вызывают большой интерес. Согласно теоретическим представлениям [1], отдельная углеродная нанотрубка может быть металлом, полуметаллом или изолятором в зависимости от таких структурных параметров как диаметр, степень геликоидальности и число составляющих нанотрубку углеродных концентрических слоев. Несмотря на чрезвычайно сложную экспериментальную задачу проведения электрических измерений на отдельных нанотрубках или их пучках, в последнее время было осуществлено несколько успешных попыток [2–4]. Последняя работа [4] отчетливо показала наличие как металлических, так и неметаллических нанотрубок в одном наборе образцов, приготовленных в идентичных условиях. При этом подчеркивается, что каждая отдельная многослойная нанотрубка проявляет свои уникальные проводящие свойства, демон-

* E-mail: tsebro@sci.lebedev.ru

стрируя, таким образом, сильную связь между структурными и электронными параметрами.

В этой связи, кроме измерений транспортных свойств на отдельных углеродных нанотрубках, представляет определенный интерес исследовать проводящие свойства плотного массивного нанотрубного материала, в котором контакты между нанотрубками и/или их отдельными частями осуществляются случайным образом. В нашей предыдущей работе [5] исследовались температурная зависимость проводимости и структура (см. также [6]) углеродных нанотрубных пленок, приготовленных электронно-лучевым испарением графита. Полученные в этой работе данные рассматривались в рамках трехмерной модели прыжковой проводимости с проявлением кулоновской щели в плотности состояний на уровне Ферми (закон $\ln \rho \propto (T_0/T)^{1/2}$). Для пленок, содержащих по данным структурных исследований преимущественно однослойные углеродные нанотрубки (отдельные или собранные в пучки) и имеющих достаточно высокую проводимость, оценки дали большую величину плотности состояний на уровне Ферми, $g(\mu) \sim 10^{21} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$. С другой стороны, пленки, содержащие многослойные углеродные нанотрубки, характеризовались достаточно высокими величинами удельного сопротивления, изменение которого с температурой на много порядков величины строго следовало закону Мотта, $\ln \rho \propto (T_0/T)^{1/4}$. Оцененные в этом случае величины $g(\mu) \sim 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ соответствовали значениям $g(\mu)$ для аморфного углерода. Аморфный углерод на внешней поверхности многослойных нанотрубок в таких пленках в заметных количествах был обнаружен при электронно-микроскопических структурных исследованиях [5, 6], и именно наличием углерода, по-видимому, объясняется такой характер проводимости этих пленок.

Известно, что кроме однослойных и многослойных нанотрубок с коаксиальными углеродными слоями, формирующими их стенку, существуют нанотрубки, стенки которых образуются из вложенных друг в друга усеченных конусов (так называемые fishbone-структура) [7]. Такие наноконусы обычно обнаруживаются на концах углеродных нанотрубок, но они могут существовать и как отдельные структуры, наблюдаемые в продуктах дугового разряда в гелиевой атмосфере [8], обычно используемого для синтеза углеродных нанотрубок.

В последнее время нами было показано [9–11], что хорошим способом получения больших количеств fishbone-нанотрубок является их синтез термическим разложением полиэтилена с использованием металлического никеля в качестве катализатора. Этот метод позволяет за относительно короткое время получать достаточно однородный нанотрубный материал в больших количествах (измеряемых в граммах). Согласно данным термического анализа в окислительной атмосфере, содержание никеля в таком материале не превышает 15% по массе. Сам никель находится в материале в виде наночастиц, которые могут быть полностью удалены при термической обработке нанокompозита в вакууме при температурах до 2800°C [10].

В настоящей работе приводятся результаты измерений температурной зависимости электросопротивления и магнитосопротивления на массивных нанокompозитных образцах, приготовленных прессовкой исходного нанотрубного порошка, состоящего из углеродных fishbone-нанотрубок. Структура углеродной фазы в исходном порошке исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) на приборе Philips EM 430ST при ускоряющем напряжении 200 кВ. Эти исследования установили, что основная масса углеродного материала является фактически многослойными углеродными нанотрубками длиной до нескольких микрон, внеш-

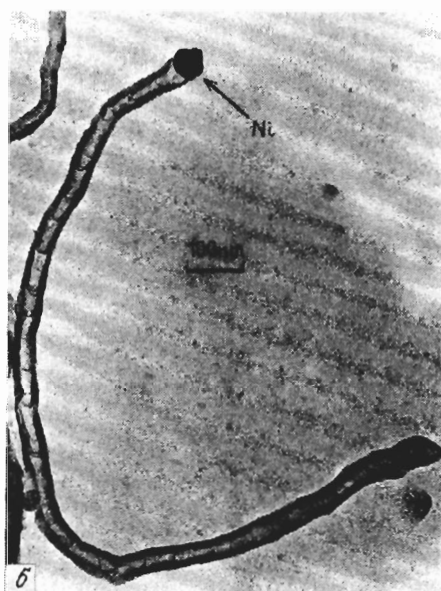
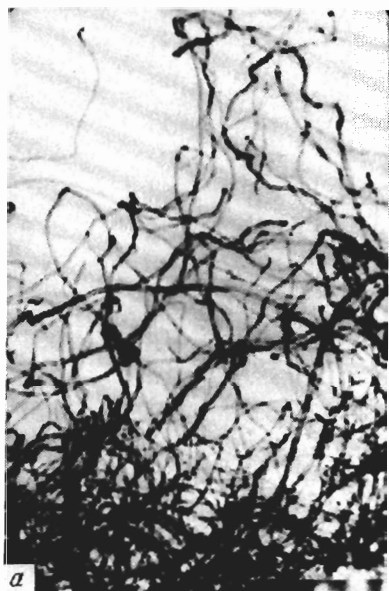


Рис. 1. ЭМВР изображения составляющих композит нанотрубок при малом *a*, среднем *б*, и высоком *в* разрешениях

ним диаметром 40–50 нм и диаметром внутреннего канала 9–20 нм. Трубы состоят из относительно прямых участков длиной 100–300 нм, повернутых по отношению друг к другу. На рис. 1*a, б, в* в качестве примера приведены ЭМВР изображения составляющих композит нанотрубок при малом (*a*), среднем (*б*) и высоком (*в*) разрешениях.

Анализ изображений ЭМВР показывает, что, как правило, стенки нанотрубок построены из 40–65 конусообразных графитовых слоев. Вдоль трубы конусность меняется в

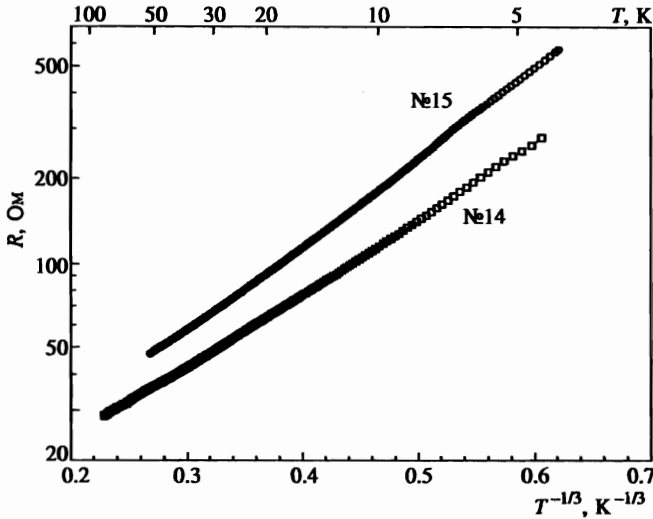


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления в координатах $\ln R$ от $T^{-1/3}$ для образцов № 14 и № 15

пределах 16–35°. Изменяется также и внутренний диаметр. Размеры и форма широкой части внутреннего канала примерно соответствуют размерам и форме каталитических никелевых наночастиц, наблюдаемых в большинстве случаев на концах нанотрубок. В целом в зависимости от угла конусности наблюдаются как так называемые бамбукообразные (с углом конусности до 20–25°), так и, большей частью, fishbone-структуры с большими углами конусности.

Массивные пригодные для измерений транспортных свойств образцы изготавливались холодной прессовкой нанотрубного порошка под большим (~ 25 кбар) давлением. Образцы имели форму бруска размерами ~ 1 × 2 × 3 мм³. Токовые и потенциальные контакты изготавливались при помощи токопроводящей эпоксидной пасты. Следует отметить, что образцы были достаточно прочными и при комнатной температуре имели сравнительно низкое удельное сопротивление $\rho(300\text{ K}) \sim 1\text{ Ом}\cdot\text{см}$. Измерения температурной зависимости электросопротивления проводились вплоть до температур жидкого гелия в магнитных полях до 75 кЭ.

Для всех исследованных образцов наиболее сильное изменение электросопротивления с температурой (примерно на порядок величины) происходило в интервале от гелиевых температур до ~100 К, при этом сама температурная зависимость сопротивления следовала закону

$$R(T) = R_0 \exp \left[(T_0/T)^{1/3} \right], \tag{1}$$

характерному для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в двумерном случае. В качестве примера на рис. 2 приведены две такие зависимости в координатах $\ln R$ от $T^{-1/3}$ для образцов № 14 и № 15.

Известно [12], что в этом случае величина T_0 в (1) дается выражением

$$T_0 = \frac{13.8}{k_B g^*(\mu) a^2}, \tag{2}$$

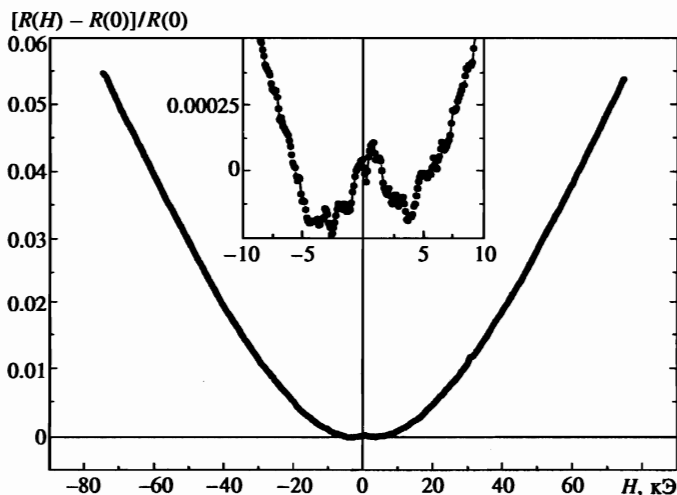


Рис. 3. Полевая зависимость магнитосопротивления при $T = 4.2$ К для образца № 15. На вставке в увеличенном масштабе показана область отрицательного магнитосопротивления на начальном участке экспериментальной кривой

где $g^*(\mu)$ — двумерная плотность состояний на уровне Ферми, а a — длина локализации.

Насколько нам известно, характерный для двумерного случая закон $\ln R \propto (T_0/T)^{1/3}$ для системы со столь низкими значениями удельного сопротивления, как исследованная нами, наблюдается, по-видимому, впервые. Другой интересной особенностью полученных данных являются очень низкие значения T_0 (например, для образца № 15 $T_0 = 7.3$ К, а для всех исследованных нами образцов величина T_0 находилась в интервале 6.5–7.5 К), что согласно (2) является прямым указанием на высокую величину плотности состояний на уровне Ферми.

В связи с этим представляло особый интерес исследовать магнитосопротивление, особенно его температурную зависимость, так как последняя позволяет непосредственно оценить величину длины локализации a и затем из (2) величину двумерной плотности состояний $g^*(\mu)$.

Известно (см. [12]), что в системах с прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка магнитосопротивление положительно и (в не очень сильных полях) дается выражением

$$\ln \left[\frac{\rho(H)}{\rho(0)} \right] = t \left(\frac{a}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/p} \equiv A(T)H^2, \quad (3)$$

где λ — магнитная длина, t — безразмерный фактор ≈ 0.0025 , а $p = D + 1$ (D — размерность системы). Так как в нашем случае $p = 3$, из (3) следует, что величина магнитосопротивления в некотором заданном магнитном поле должна быть обратно пропорциональна температуре.

Пример экспериментальной полевой зависимости магнитосопротивления при $T = 4.2$ К для одного из образцов (№ 15) представлен на рис. 3. Видно, что магнитосопротивление достаточно хорошо описывается квадратичной зависимостью от H в области средних магнитных полей, $H < 30$ кЭ, а в больших полях стремится к линейной зависимости.

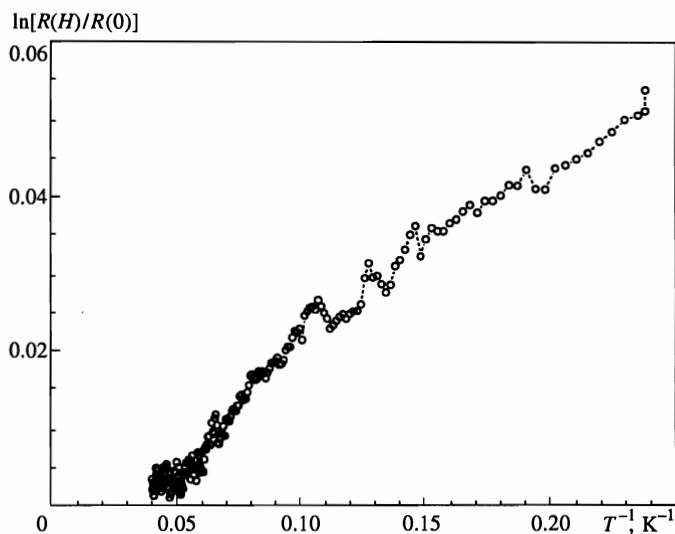


Рис. 4. Температурная зависимость магнитосопротивления в координатах $\ln[R(H)/R(0)]$ от T^{-1} для образца № 15 в магнитном поле 75 кЭ

Следует особо отметить поведение магнитосопротивления в области очень малых полей. Как правило, на самом начальном участке экспериментальной кривой имеет место очень слабое отрицательное магнитосопротивление, которое становится положительным в полях выше 7 кЭ. Это приводит к очень слабому широкому минимуму магнитосопротивления в районе 3–4 кЭ. Кроме того, на фоне этого широкого минимума наблюдается также ряд узких дополнительных локальных минимумов (см. вставку на рис. 3). Подчеркнем, что показанные на вставке рис. 3 кривые магнитосопротивления, несмотря на очень малую его величину в этой области полей, не есть результат шума в измерительных цепях. Специальная проверка при многократном накоплении и усреднении сигнала (результат именно таких измерений приведен на вставке рис. 3) показала, что положение и величина локальных минимумов достаточно хорошо воспроизводятся на одном и том же образце при повторных измерениях, в том числе и после отогрева образца до комнатной температуры. По-видимому, происхождение области отрицательного магнитосопротивления и локальных минимумов связано с сетчатой структурой проводящих путей по соприкасающимся случайным образом нанотрубкам. При этом основной широкий минимум магнитосопротивления при 3–4 кЭ связан с основным средним размером ячейки сетки, а локальные минимумы — с некоторыми дополнительными характерными размерами данной сетки случайным образом установившимися в системе. Когда магнитное поле достигает величины, при которой магнитный поток через ячейку сетки сравнивается с квантом потока hc/e , вероятность туннелирования носителей с одной нанотрубки на другую увеличивается, что и приводит к уменьшению интегральной величины сопротивления системы. Простая оценка показывает, что при $H_{min} \sim 3.5$ кЭ средний диаметр ячейки проводящей сетки должен быть равен 120 нм, что выглядит вполне правдоподобным с учетом наблюдаемой внутренней структуры нанотрубного материала.

Температурная зависимость магнитосопротивления для образца № 15 в магнит-

ном поле 75 кЭ показана на рис. 4 в координатах $\ln[R(H)/R(0)]$ от T^{-1} . Видно, что низкотемпературное поведение магнитосопротивления достаточно хорошо описывается линейной зависимостью от T^{-1} в полном соответствии с выражением (3). Оценка длины локализации дает величину $a = 17$ нм. Таким образом, величина двумерной плотности состояний на уровне Ферми может быть оценена, согласно (2), как $g^*(\mu) \sim 7.5 \cdot 10^{15} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.

Предполагая, что роль двумерной среды играет пространство между наружной и внутренней стенками нанотрубок, можно оценить уже величину трехмерной плотности состояний на уровне Ферми $g(\mu)$. Используя соотношение $g^*(\mu) = g(\mu)d$, где d — средняя толщина стенок нанотрубок (в нашем случае порядка 15 нм), получаем $g(\mu) \sim 5 \cdot 10^{21} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$.

Представляет также интерес оценить зависящую от температуры величину двумерной n_S и трехмерной n_V плотностей носителей заряда. Это может быть сделано из соотношения

$$n_S = 2g^*(\mu)\epsilon_0(T), \quad (4)$$

где $\epsilon_0(T)$ — величина энергетического интервала вблизи уровня Ферми, внутри которого находится энергия носителей, принимающих участие в прыжковой проводимости [12]. В двумерном случае величина этого интервала определяется выражением

$$\epsilon_0(T) = (k_B T)^{2/3} / [g^*(\mu)a^2]^{1/3}. \quad (5)$$

Из (4) и (5) при $T = 25$ К имеем $n_S \sim 9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и, следовательно, $n_V \sim 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, в данной работе низкотемпературные транспортные свойства массивных прессованных образцов из хаотически распределенных многослойных углеродных нанотрубок со структурой вложенных конусов интерпретируются в рамках двумерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. При этом предполагается, что роль двумерной среды играет пространство между наружной и внутренней стенками нанотрубок. В предыдущей нашей работе [5] низкотемпературные транспортные свойства углеродных нанотрубных пленок рассматривались в рамках трехмерной модели прыжковой проводимости с проявлением кулоновской щели в плотности состояний на уровне Ферми. В обоих случаях низкотемпературное поведение электросопротивления описывается общим законом $\ln \rho \propto (T_0/T)^{1/n}$ с низкими значениями T_0 , откуда следует утверждение о том, что исследованные нанотрубные углеродные среды, сильно отличающиеся по своей морфологии, характеризуются очень высокими (характерными уже для металлов) значениями плотности электронных состояний на уровне Ферми $\sim 10^{21} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$. Этот результат несомненно важен для понимания фундаментальных электронных свойств углеродных нанотрубок и материалов на их основе, но может также оказаться важным и с точки зрения возможных практических приложений.

Работа поддержана Российской научно-технической программой «Актуальные направления в физике конденсированных сред», Направление «Фуллерены и атомные кластеры» (проект № 96147) и Международным научно-техническим центром (проект № 079).

Литература

1. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press (1996), p. 814.
2. L. Langer, V. Bayot, E. Grivei et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 479 (1996).
3. H. Dai, E. W. Wong, and C. M. Lieber, *Science* **272**, 523 (1996).
4. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura et al., *Nature* **382**, 54 (1996).
5. О. Е. Омеляновский, В. И. Цebro, О. И. Лебедев et al., *Письма в ЖЭТФ* **62**, 483 (1995).
6. N. A. Kiselev, O. I. Lebedev, A. N. Kiselev et al., *Inst. Phys. Conf. Ser.* **146**, 65 (1995).
7. Y. Saito and T. Yoshikawa, *J. Crystals Growth* **134**, 154 (1993).
8. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press (1996), p. 777.
9. E. F. Kukovitskii, L. A. Chernozatonskii, S. G. L'vov, and N. N. Melnik, *Chem. Phys. Lett.* **266**, 323 (1997).
10. N. A. Kiselev, D. N. Zakharov, J. Sloan et al., *Mol. Mat.* **10**, № 1–4 (1998).
11. E. F. Kukovitskii, S. G. L'vov, and N. A. Sainov, *Mol. Mat.* **10**, № 1–4 (1998).
12. Б. И. Шклоvский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).