

Транспортные и магнитные свойства многослойных углеродных нанотруб до и после интеркалирования бромом

© А.И. Романенко^{*,**}, О.Б. Аникеева^{*,***}, А.В. Окотруб^{*}, Л.Г. Булушева^{*}, Н.Ф. Юданов^{*},
C. Dong^{****}, Y. Ni^{****}

* Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

** Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия

*** Новосибирский государственный технический университет,
630092 Новосибирск, Россия

**** National Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics,
Chinese Academy of Science,
100080 Beijing, China

E-mail: romanenk@casper.che.nsk.su

Объемные образцы ориентированных углеродных нанотруб приготовлены на установке с электродуговым испарением графита в атмосфере гелия. Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$, а также температурная и полевая зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T, B)$ и магнетосопротивления $\rho(B, T)$ измерены как для исходных образцов, так и для образцов интеркалированных бромом. Исходные образцы характеризуются анизотропией электропроводности $\sigma_{\parallel}(T)/\sigma_{\perp}(T) > 50$, которая исчезает в бромированных образцах. Из данных $\chi(T, B)$ оценена концентрация носителей тока n_0 в образцах: $n_{0ini} \sim 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ — для исходного образца; $n_{0Br} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ — для бромированного образца. Оценка полной концентрации носителей тока $n = n_e + n_p$ на основании данных по $\rho(B, T)$ дает $n_{ini} = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (или $1.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) и $n_{Br} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (или $6.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Эти оценки хорошо согласуются и указывают на приблизительно четырехкратное возрастание концентрации носителей тока в образцах после бромирования.

Работа поддержана Российской научно-технической программой «Фуллерены и атомные кластеры» (грант № 5-1-98), Федеральной программой «Интеграция» (грант № K0042), Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 00-02-17987, 01-02-06500), Министерством образования России (грант № E00-3.4-506), Междисциплинарной интеграционной программой СО РАН (грант № 061), ИНТАС (гранты № 97-170, 00-237).

Углеродные нанотрубы, как новый тип квазиодномерных объектов вызывают значительный интерес из-за их важности для фундаментальной физики и практического использования. В объемных образцах, состоящих из углеродных нанотруб, естественно ожидать проявления новых свойств, связанных с коллективными явлениями. Изменение взаимодействия между нанотрубками в таких образцах должно приводить к качественно новым свойствам материала. В нашем случае взаимодействие между нанотрубками изменялось химическим интеркалированием. В данной работе мы приводим результаты изучения электрофизических и магнитных свойств объемных образцов углеродных нанотруб, исходных, так и модифицированных бромированием.

1. Эксперимент

Объемные образцы многослойных углеродных нанотрубготавливались на установке с электродуговым испарением графита в атмосфере гелия. Центральная часть полученного катодного нароста содержала более 50 vol% многослойных углеродных нанотруб (рис. 1). Для наших экспериментов мы использовали исходные образцы с максимальным содержанием нанотруб (~ 80%). Интеркалированные образцы получались из

исходных с помощью выдержки в парах брома при комнатной температуре в течение нескольких недель. Согласно данным фотоэлектронной спектроскопии, полученные образцы имели состав $\text{CBr}_{0.06}$. После бромирования образцы выдерживались при комнатной температуре несколько месяцев до прекращения релаксационных процессов, связанных с перераспределением брома по объему образца. Исходные образцы состояли из многослойных углеродных нанотруб диаметром 50–150 Å (рис. 1, а), упакованных в пучки диаметром ~ 500–1500 Å (рис. 1, б), которые в объемном образце ориентированы вдоль слоев, перпендикулярных оси нароста. Образцы легко расщеплялись вдоль этих слоев. После бромирования образец становился монолитным, и его невозможно было расщепить вдоль этих слоев.

Температурная зависимость анизотропии электропроводности $\sigma_{\parallel}(T)/\sigma_{\perp}(T)$ образцов ($\sigma_{\parallel}(T)$ и $\sigma_{\perp}(T)$ — электропроводность вдоль слоев и перпендикулярно слоям соответственно) измерялась по методу Монтгомери в интервале температур 4.2–500 К (рис. 2). Максимальное значение $\sigma_{\parallel}(T)/\sigma_{\perp}(T) \sim 50$ наблюдалось в окрестности комнатной температуры для исходного образца. В бромированных образцах анизотропия отсутствовала ($\sigma_{\parallel} \sim \sigma_{\perp}$). Кроме того, электропроводность бромированного образца при комнатной температуре была

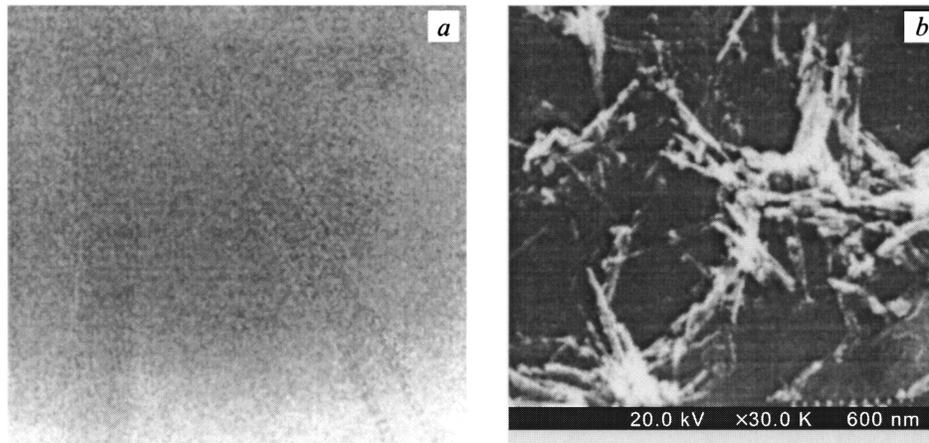


Рис. 1. Фотографии исходных образцов, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (a) и электронного сканирующего микроскопа (b). Ось нароста перпендикулярна плоскости рисунка.

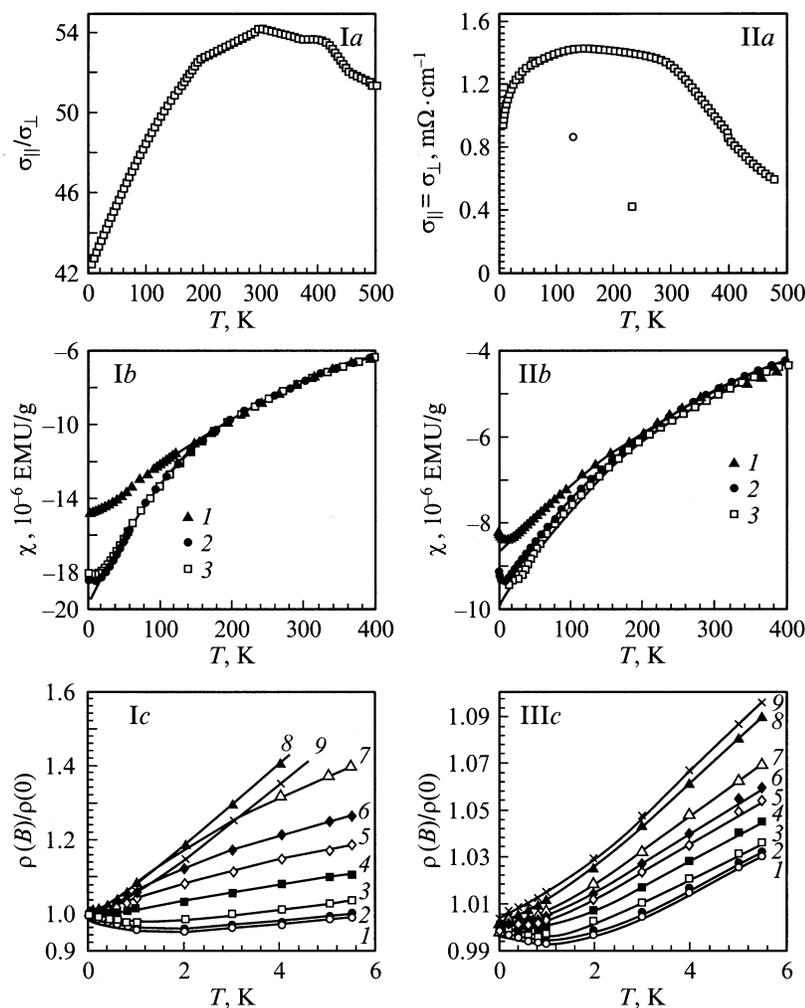


Рис. 2. Температурные зависимости анизотропии электропроводности $\sigma_{\parallel}(T)/\sigma_{\perp}(T)$ (Ia), удельной электропроводности $\sigma_{\parallel}(T) = \sigma_{\perp}(T)$ (IIa) и магнитной восприимчивости $\chi(T)$, измеренной при различных значениях магнитного поля (Ib, IIb), а также кривые магнетосопротивления $\rho(B)$, измеренные при фиксированных температурах (Ic и IIc), в исходных (Ia–Ic) и бромированных (IIa–IIc) образцах. Iб, IIб: $H = 0.01$ (1), 0.5 (2) и 5.5 Т (3). Ic, IIc: $T = 4.5$ (1), 10 (2), 25 (3), 50 (4), 75 (5), 100 (6), 150 (7), 300 (8) и 400 К (9). Непрерывными линиями на Iб и IIб показаны результаты аппроксимации экспериментальных данных уравнением (1) в интервале 50–400 К. Значения параметров аппроксимации γ_0 eV, T_0 (К) и δ (К) для исходного образца (Ib): 1, 2 — 1.6, 215 и 159, 3 — 1.7, 327 и 210, для бромированного образца (IIб): 1 — 1.4, 340 и 252, 2 — 1.4, 300 и 273, 3 — 1.5, 435 и 325.

примерно в 4 раза больше электропроводности вдоль слоев исходного образца. Согласно литературным данным [1], после бромирования однослойных углеродных нанотруб концентрация носителей тока в них возрастает. Увеличение электропроводности в наших бромированных образцах, состоящих из многослойных углеродных нанотруб, так же может быть связано с ростом концентрации носителей тока. С целью проверки этого предположения мы провели исследование температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости $\chi(T, B)$ и магнетосопротивления $\rho(B, T)$ как исходных, так и бромированных образцов.

Образцы для магнитных измерений вырезались в виде цилиндров диаметром 3 mm и длиной 10 mm из исходных и бромированных образцов, причем ось цилиндра была ориентирована вдоль оси нароста. $\chi(T, B)$ измерялась на СКВИД-магнитометре модели MPMS-5 SQUID (QUANTUM DESIGN, USA). Измерения проводились в интервале температур 4.5–400 K при трех фиксированных значениях магнитного поля 0.01, 0.5 и 5.5 T (рис. 2). Экспериментальные данные в интервале температур 50–400 K хорошо аппроксимируются выражением (непрерывные линии на рис. 2)

$$\chi(T) = \frac{-5.45 \cdot 10^{-3} \gamma_0^2}{k_B(T + \delta) \{2 + \exp(\eta) + \exp(-\eta)\}} \text{ emu/g}, \quad (1)$$

предложенным Котосоновым для квазидвумерных графитов [2–4]. В дальнейшем им с соавторами как экспериментально [5–7], так и теоретически [8] была обоснована применимость этой модели для описания магнитной восприимчивости многослойных углеродных нанотруб. Согласно этой модели, диамагнитная восприимчивость в основном определяется концентрацией несобственных носителей тока n_0 , связанных со структурными дефектами. Соответственно значения параметров в выражении (1) определяются величиной n_0 . γ_0 — зонный параметр, параметр δ характеризует размытие плотности состояний на поверхности Ферми в результате рассеяния носителей тока на структурных дефектах, а величина η может быть выражена через δ и T_0 , где T_0 — температура вырождения носителей тока. В подписи к рис. 2 приведены значения этих параметров, полученные аппроксимацией экспериментальных данных уравнением (1). Оценка n_0 по данным аппроксимации экспериментальных значений $\chi(T, B)$ выражением (1) дала $n_{0ini} \sim 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ для исходного и $n_{0Br} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ для бромированного образца. Как можно видеть из полученных данных в результате бромирования образца n_0 возрастает в 3.3 раза. С целью независимой оценки n_0 из других данных мы провели исследование $\rho(B, T)$ в интервале магнитных полей 0–5.5 T при фиксированных температурах: 4.5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 300 и 400 K (рис. 2). Непрерывными линиями на этом рисунке (Ic, Ic) показаны результаты аппроксимации эксперимен-

тальных данных выражением

$$\rho(H)/\rho(0) = \frac{\sigma_e \sigma_p (\mu_e + \mu_p) B^2 / \cos^2 \theta}{(\sigma_e + \sigma_p)^2 + (\sigma_e \mu_p - \sigma_p \mu_e)^2 B^2 \cos^2 \theta}, \quad (2)$$

описывающим магнетосопротивление многослойных углеродных нанотруб в рамках двухзонной модели [9]. В нашем случае магнитное поле было ориентировано перпендикулярно плоскости ориентации нанотруб ($\theta = 0$). Аналогично [9] мы предположили, что подвижности электронов и дырок мало отличаются ($\mu_e \sim \mu_p = \mu$). Используя полученные значения аппроксимационных параметров выражения (2), мы оценили концентрацию электронных ($n_e = \frac{\sigma}{e\mu(\sigma_e/\sigma_p)+1}$) и дырочных ($n_p = \frac{\sigma(\sigma_e/\sigma_p)}{e\mu(\sigma_e/\sigma_p)+1}$) носителей тока. Полная концентрация носителей тока $n = n_e + n_p$ оказалась не зависящей от температуры и равной $n_{ini} = 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($1.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) и $n_{Br} = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($6.7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

2. Обсуждение результатов

Согласно данным по измерению анизотропии электропроводности $\sigma_{||}(T)/\sigma_{\perp}(T)$, а также данным электронной микроскопии, в объемных образцах, состоящих более чем на 80% из многослойных углеродных нанотруб, проводимость определяется электропроводностью вдоль пучков нанотруб, контактирующих между собой. Проводимость исходного образца вдоль слоев, образованных этими пучками, гораздо выше, чем проводимость поперек слоев, поскольку в поперечном направлении проводимость осуществляется по зигзагообразным каналам, образованным контактами пучков нанотруб из разных слоев. Количество таких контактов достаточно мало в исходном образце, что и приводит к анизотропии электропроводности и к легкому расщеплению исходных образцов вдоль этих слоев. В результате бромирования появляются дополнительные контакты между пучками нанотруб из разных слоев в местах расположения брома. В результате электропроводность поперек слоев становится сравнимой с электропроводностью вдоль слоев, а образец перестает расщепляться и становится трехмерным. Электропроводность вдоль нанотруб увеличивается примерно в 4 раза в результате возрастания концентрации носителей тока в бромированных образцах. Оценка концентрации носителей тока на основании данных по $\chi(T, B)$ и $\rho(B, T)$ так же указывает на примерно четырехкратное (в 3.3 раза из данных по $\chi(T, B)$ и в 5 раз из данных по $\rho(B, T)$) возрастание концентрации носителей тока в бромированных образцах. Довольно близкие значения концентрации носителей тока, полученные из аппроксимации $\chi(T, B)$ и $\rho(B, T)$, указывают на правомерность таких оценок и возможность их использования при целенаправленной модификации образцов.

Список литературы

- [1] A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley. *Nature* **388**, 257 (1997).
- [2] А.С. Котосонов. Письма в ЖЭТФ **43**, 1, 30 (1986).
- [3] А.С. Котосонов. ЖЭТФ **93**, 5(11), 1870 (1987).
- [4] А.С. Котосонов. ФТТ **33**, 9, 2616 (1991).
- [5] A.S. Kotosonov, S.V. Kuvshinnikov. *Phys. Lett.* **A230**, 377 (1997).
- [6] A.S. Kotosonov, D.V. Shilo. *Carbon* **36**, 1649 (1998).
- [7] А.С. Котосонов. Письма в ЖЭТФ **70**, 468 (1999).
- [8] А.С. Котосонов, В.В. Атражев. Письма в ЖЭТФ **72**, 2, 76 (2000).
- [9] S.N. Song, X.K. Wang, R.P.H. Chang, J.B. Ketterson. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 697 (1994).