

Температурная зависимость электросопротивления и отрицательное магнетосопротивление углеродных наночастиц

© А.И. Романенко^{*,**}, О.Б. Аникеева^{*,***}, А.В. Окопуб^{*}, Л.Г. Булушева^{*}, В.Л. Кузнецов^{****},
Ю.В. Бутенко^{****}, А.Л. Чувиллин^{****}, С. 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

^{****}Институт катализа Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

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

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

Исследованы температурные зависимости электросопротивления образцов углеродных наночастиц, полученных из мелкодисперсного алмаза отжигом при температурах 1800, 1900 и 2140 К. Измерено магнетосопротивление этих образцов при температуре 4.5 К. Из данных по положительному магнетосопротивлению в полях выше 3 Т сделана оценка длины свободного пробега l носителей тока при температуре жидкого гелия: $l \sim 12 \text{ \AA}$ для образца, отожженного при 1800 К, $l \sim 80 \text{ \AA}$ для образца, отожженного при 1900 К и $l \sim 18 \text{ \AA}$ для образца, отожженного при 2140 К. В образцах, отожженных при температуре 1800 и 2140 К, в полях ниже 2 Т наблюдается отрицательное магнетосопротивление. Оценка концентрации носителей тока n из данных по отрицательному магнетосопротивлению дает: $n \sim 8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ для образца, отожженного при 1800 К; $n \sim 3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ для образца, отожженного при 2140 К.

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

Изучение электронных транспортных свойств углеродных материалов привлекает большой интерес, поскольку позволяет получить информацию об их структурном совершенстве и электронной структуре. Структурные дефекты в углеродных материалах непосредственно влияют на их электронные, транспортные и магнитные свойства. Так, например, концентрация несобственных носителей тока в квазидвумерных графитах определяется концентрацией и структурой дефектов [1], а их электрические и магнитные свойства определяются этой концентрацией [2,3]. Целый ряд экспериментальных [4-6] и теоретических [7] работ указывает

на такую же роль дефектов в многослойных углеродных нанотрубках. В настоящей работе проводятся экспериментальные свидетельства аналогичной роли дефектов в углеродных наночастицах, полученных графитизацией наночастиц алмаза.

Исследовавшиеся объемные образцы углеродных наночастиц получались из мелкодисперсного алмаза отжигом при температурах 1800 (образец 1), 1900 (образец 2) и 2140 К (образец 3). Полученные таким образом образцы (рис. 1) состояли в основном из многослойных сфер с расстояниями между слоями внутри сферы $\sim 3.5 \text{ \AA}$, что соответствует расстоянию

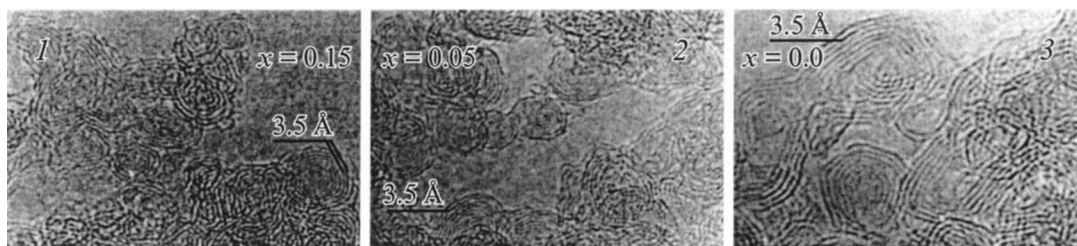


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии образцов углеродных наночастиц, полученных из мелкодисперсного алмаза отжигом: 1 — при температуре 1800 К, 2 — при 1900 К и 3 — при 2140 К. Параметр x на фотографиях указывает количество оставшегося мелкодисперсного алмаза, определенное весовым методом.

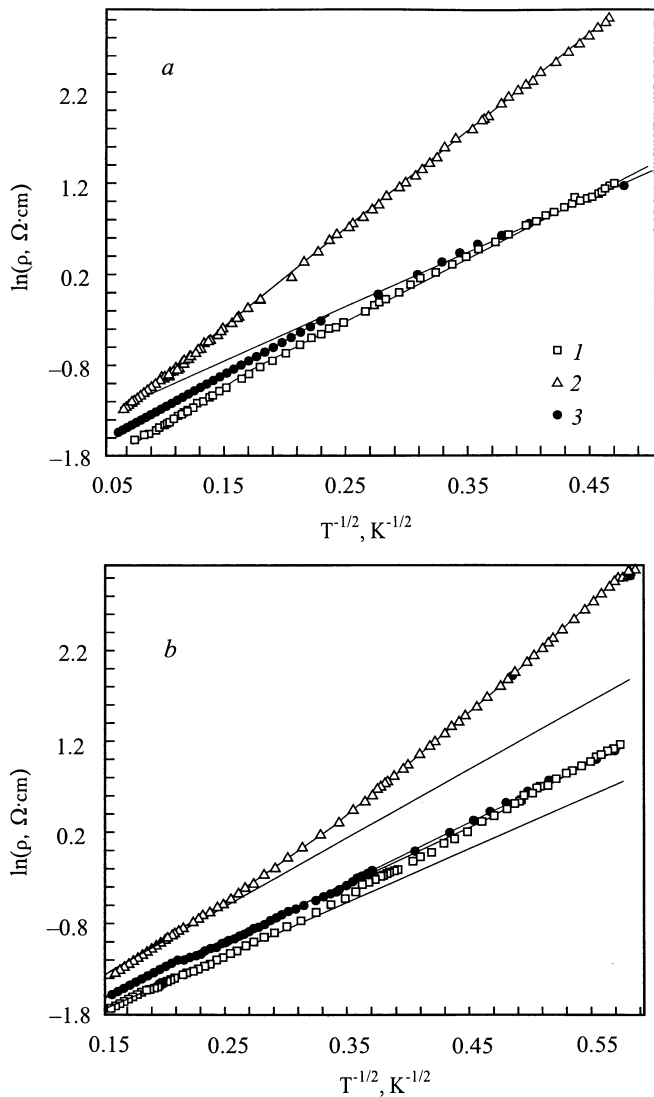


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления образцов углеродных наночастиц, полученных из мелкодисперсного алмаза отжигом: 1 — при температуре 1800 К, 2 — при 1900 К, 3 — при 2140 К. Непрерывными линиями показаны зависимости вида (1) со значениями параметров: $n = 2$ для всех кривых (а), $C = 47$ К и $\rho_0 = 140$ мΩсм для кривой 1, $C = 121$ К и $\rho_0 = 141$ мΩсм для кривой 2, $C = 38$ К и $\rho_0 = 189$ мΩсм для кривой 3, $n = 3$ для всех кривых (б); $C = 174$ К и $\rho_0 = 75$ мΩсм для кривой 1, $C = 355$ К и $\rho_0 = 91$ мΩсм для кривой 2, $C = 180$ К и $\rho_0 = 87$ мΩсм для кривой 3.

между слоями в квазидвумерных графитах. Эти сферы объединены в агломераты с размерами 500–5000 Å. Объемный образец в виде порошка состоит из этих агломератов. Для проведения измерений порошок засыпался в цилиндрическую ампулу с четырьмя серебряными контактами. Электросопротивление приготовленных таким образом образцов измерялось четырехконтактным методом. На рис. 2 приведены кривые температурных зависимостей электросопротивления $\rho(T)$ для этих трех видов образцов. Непрерывными линиями показаны ре-

зультаты аппроксимации экспериментальных данных зависимостью (1):

$$\rho(T) = \rho_0 \cdot \exp(-C/k_B T)^{1/n}, \quad (1)$$

где ρ_0 и C — константы, значения которых приведены в подписи к рис. 2. Экспериментальные данные наилучшим образом аппроксимируются зависимостью (1) со значением параметра $n = 2$ при низких температурах (рис. 1, а) и $n = 3$ при высоких температурах (рис. 1, б). Зависимость (1) характерна для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (так называемая сильная локализация [8]) в системах с полупроводниковым характером электропроводности при наличии локального беспорядка. Значение коэффициента n в выражении (1) может изменяться от 1/2 до 1/4 в зависимости от размерности движения носителей

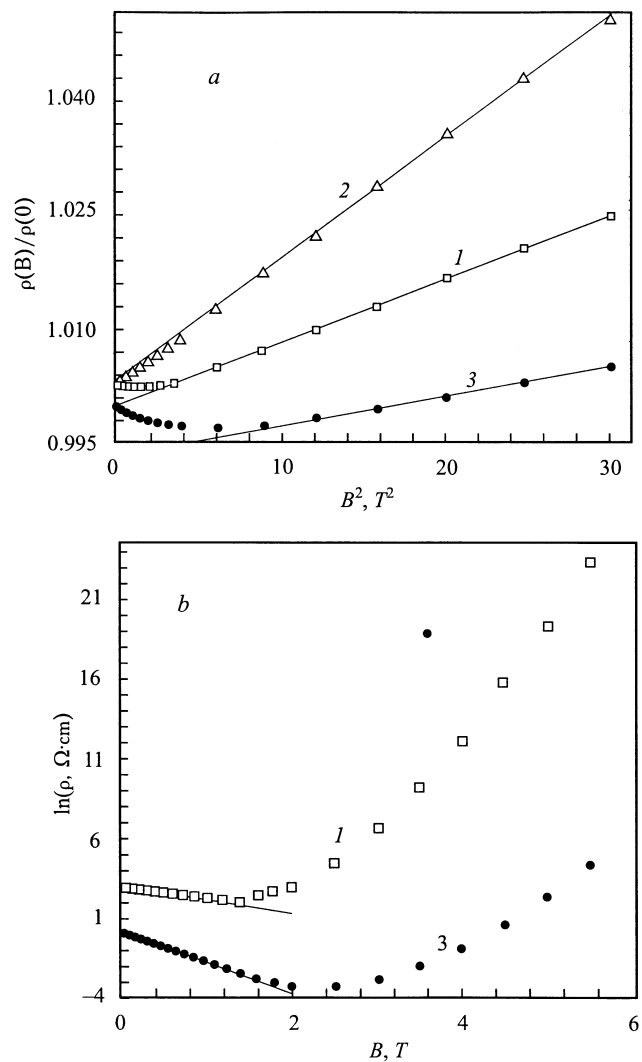


Рис. 3. Зависимость относительного электросопротивления от магнитного поля B образцов углеродных наночастиц, полученных из мелкодисперсного алмаза отжигом: 1 — при температуре 1800 К, 2 — при температуре 1900 К, 3 — при температуре 2140 К. Непрерывными линиями на части а показаны зависимости вида (2), на части б — вида (3).

тока [8] и от того существенна или нет кулоновская щель [9]. Значение $n = 2$, наблюдаемое для всех образцов при низких температурах (при $T < 100$ К для образца 2 и при $T < 20$ К для образцов 1 и 3), указывает на доминирующую роль кулоновской щели. При температуре $T > 20$ К для образцов 1 и 3 и при $T > 100$ К для образца 2 наблюдается зависимость (1) с $n = 3$ (двумерная локализация), что указывает на ослабление роли кулоновской щели в температурной зависимости электросопротивления этих образцов при высоких температурах.

Для этих же образцов была измерена зависимость электросопротивления от магнитного поля при температуре жидкого гелия (4.5 К) с помощью СКВИД-магнитометра модели MPMS-5 SQUID (QUANTUM DESIGN, USA). Полученные данные приведены на рис. 3. Для обоих образцов в магнитных полях B выше 3 Т экспериментальные зависимости описываются выражением (2), типичным для положительного классического магнетосопротивления (непрерывные линии на рис. 3, а) [10]

$$\Delta\rho(B)/\rho(0) \cong (l/r_L)^2, \quad (2)$$

где l — длина свободного пробега носителей тока, $r_L = veB/mc$ — ларморовский радиус прецессии электрона в магнитном поле, а v , e , m — его скорость, заряд и эффективная масса соответственно. Оценка длины свободного пробега l из данных по положительному магнетосопротивлению дает величину: $l \sim 12$ Å для образца 1, $l \sim 80$ Å для образца 2 и $l \sim 18$ Å для образца 3. Как видно из полученных оценок, образец 1 более дефектный, чем образец 3. Наиболее упорядоченным является образец 2. Согласно данным электронной микроскопии (рис. 1) в образце 2 наблюдаются хорошо сформировавшиеся многослойные наносферы с характерными диаметрами $D \sim 30-50$ Å. В образцах с меньшей и большей температурами отжига эти сферы объединены в агломераты с общими поверхностными слоями. Эти слои более дефектны, чем поверхностные слои почти изолированных наночастиц в образце с промежуточной температурой отжига. При столь малой длине свободного пробега как у образцов 1 и 3 движение носителей тока диффузно и должно приводить к появлению отрицательного магнетосопротивления в слабых магнитных полях [11]. Как можно видеть из рис. 3, в полях до 2 Т наблюдается отрицательное магнетосопротивление для образцов 1 и 3. Непрерывными линиями на рис. 3, б показана зависимость (3) [11]

$$\ln[\rho(T, H)/\rho(T, 0)] = A\{(eB/\hbar c)n_c^{-2/3}\} \ln[\rho(T)/\rho_0], \quad (3)$$

где A — константа порядка единицы, n_c — критическая концентрация носителей тока вблизи порога подвижности, ρ_0 — остаточное сопротивление. Из полученных экспериментальных данных сделана оценка концентрации носителей тока n в образцах (в предположении $n \sim n_c$): $n \sim 8 \cdot 10^{21}$ см⁻³ для образца 1 и $n \sim 3 \cdot 10^{21}$ см⁻³ для образца 3.

Как видно из полученных оценок, концентрация носителей тока в образце с максимальной температурой отжига 2140 К ниже, чем в образце с температурой отжига 1800 К. Этот результат согласуется с тем фактом, что в графитоподобных системах существенный вклад в концентрацию носителей вносят несобственные носители тока, связанные с дефектами в графитовых слоях [1–7]. В образце 1 с меньшей температурой отжига таких дефектов больше, что и приводит к увеличению концентрации носителей тока в нем по сравнению с образцом 3. Это вывод полностью согласуется с оценкой длины свободного пробега из данных по положительному магнетосопротивлению ($l \sim 12$ Å для образца 1 и $l \sim 18$ Å для образца 3). Значение l для образцов 1 и 3, меньше характерного диаметра сфер, следовательно, дефекты сосредоточены внутри этих сфер. Образец 2 с промежуточной температурой отжига (1900 К) оказался состоящим из практически бездефектных многослойных сфер (рис. 1, б), что и приводит к гораздо большей длине свободного пробега ($l \sim 80$ Å) и отсутствию отрицательного магнетосопротивления.

Таким образом, на основе полученных данных по температурной зависимости электросопротивления и магнетосопротивления можно сделать вывод, что в образцах углеродных наночастиц, полученных из мелкодисперсного алмаза отжигом при температурах 1800 и 2140 К, присутствуют дефекты внутри образующих их графитоподобных слоев. Эти дефекты приводят к уменьшению длины свободного пробега носителей тока и возрастанию их концентрации, как и в квазидвумерных графитах и многослойных углеродных нанотрубках. В образце с температурой отжига 1800 К длина свободного пробега меньше, а концентрация носителей тока выше, чем в образце с температурой отжига 2140 К. В образце с промежуточной температурой отжига (1900 К) преобладают практически бездефектные многослойные сферические наночастицы (рис. 2, б).

Список литературы

- [1] А.С. Котосонов. Письма в ЖЭТФ **43**, 1, 30 (1986).
- [2] А.С. Котосонов. ЖЭТФ **93**, 5(11), 1870 (1987).
- [3] А.С. Котосонов. ФТТ **33**, 9, 2616 (1991).
- [4] A.S. Kotosonov, S.V. Kuvshinnikov. Phys. Lett. **A230**, 377 (1997).
- [5] A.S. Kotosonov, D.V. Shilo. Carbon **36**, 1649 (1998).
- [6] А.С. Котосонов. Письма в ЖЭТФ **70**, 468 (1999).
- [7] А.С. Котосонов, В.В. Атражев. Письма в ЖЭТФ **72**, 2, 76 (2000).
- [8] Н. Мотт, Ф. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Пер. с англ. Мир, М. (1982).
- [9] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979).
- [10] А.А. Абрикосов. Основы теории металлов. Наука, М. (1987).
- [11] Б.Л. Альтшулер, А.Г. Аронов, Д.Е. Хмельницкий. Письма в ЖЭТФ **36**, 5, 157 (1982).