

НЕЗАТУХАЮЩИЕ ТОКИ И ЗАХВАТ МАГНИТНОГО ПОТОКА В ФРАГМЕНТАХ УГЛЕРОДНЫХ ДЕПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МНОГОСЛОЙНЫЕ НАНОТРУБКИ

В.И.Цебро¹⁾, О.Е.Омельяновский, А.П.Моравский⁺

Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, 117924 Москва, Россия

Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур
53421 Вроцлав, Польша

⁺ Институт химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 30 августа 1999 г.

Обнаружено, что кривые намагничивания образцов фрагментов катодных углеродных депозитов с высоким содержанием многослойных нанотрубок носят ярко выраженный необратимый характер, свидетельствующий об индуцировании в образцах незатухающих токов и о захвате магнитного потока подобно тому, как это происходит в многосвязной сверхпроводящей структуре. При низких (гелиевых) температурах не удалось заметить уменьшения во времени захваченного потока при продолжительности измерений около 20 ч. При промежуточной (~ 30 K) и комнатной температурах захваченный магнитный поток медленно затухает с характерными временами релаксации порядка 150 и 15 ч, соответственно.

PACS: 72.80.Rj

1. Электронные свойства углеродных нанотрубок являются предметом повышенного интереса и интенсивных исследований [1, 2]. Среди работ последнего времени выделяются экспериментальные и теоретические работы, посвященные когерентному электронному транспорту в однослойных нанотрубках [3–7] и теоретические работы [8–10] рассматривающие связанный с этим вопрос о циркуляционных незатухающих токах в замкнутых тороидальных нанотрубках.

Полученные методом транспортной спектроскопии данные [3, 4] говорят о том, что в однослойных нанотрубках при очень низких температурах имеет место когерентный электронный транспорт, причем на очень больших расстояниях, по оценкам [3] вплоть до полной длины нанотрубки в несколько микрон. Согласно выводам теоретической работы [5], электроны проводимости в однослойной нанотрубке испытывают влияние беспорядка, усредненного по ее длине окружности, и это приводит к увеличению длины свободного пробега электронов с ростом диаметра нанотрубки и, как следствие, к исключительным баллистическим транспортным свойствам на беспрецедентно больших расстояниях порядка 10 мкм и более, что и объясняет результаты экспериментальных работ. Отметим, что в силу понятных причин большая часть теоретических и экспериментальных работ, посвященных когерентному транспорту, относится к однослойным нанотрубкам. Поэтому весьма знаменательным представляется результат работы [11], в которой показано, что проводимость многослойных углеродных нанотрубок диаметром от 5 до 25 нм и длиной до 10 мкм, измеренная при комнатной температуре, является квантовой в том смысле, что не зависит от длины нанотрубки и ее диаметра, будучи равной $G_0 = 2e^2/h = (12.9 \text{ кОм})^{-1}$.

¹⁾ e-mail: tsebro@sci.lebedev.ru

Многослойные углеродные нанотрубки по данным работы [11] способны при комнатной температуре нести ток плотностью свыше 10^7 А/см², что говорит о том, что высокотемпературный электрический транспорт в них является баллистическим и происходит без выделения тепла.

В связи с вышесказанным весьма актуальным является вопрос об экспериментальном наблюдении незатухающих токов в замкнутых нанотрубных структурах. В настоящей работе сообщаются результаты измерений кривых намагничивания образцов фрагментов катодных углеродных депозитов, образующихся в процессе дугового синтеза многослойных нанотрубок. Из полученных данных следует, что углеродная среда таких депозитов, состоящая из соприкасающихся компонент различной морфологии, основная из которых – это многослойные нанотрубки, способна нести незатухающие при низких (гелиевых) температурах или очень слабо затухающие даже при высоких (комнатных) температурах токи, и в ней происходит захват магнитного потока, приводящий к гистерезису кривых намагничивания подобно тому, как это происходит в многосвязной сверхпроводящей структуре.

2. Исследованные нами образцы представляли собой небольшие фрагменты, извлеченные из центральной части углеродных депозитов, образующихся на катоде в процессе дугового синтеза многослойных нанотрубок по ставшей уже традиционной технологии их приготовления (см., например, [1]). Обычно такие катодные депозиты подвергаются специальной интенсивной обработке (ультразвуковое диспергирование с последующим воздействием сильными окислителями) с целью очистки от наночастиц и других углеродных образований и получения материала, состоящего практически из одних многослойных нанотрубок. Мы же использовали для исследований фрагменты депозитов, не подвергавшихся после завершения дугового разряда какой-либо специальной разрушающей структуре материала обработке.

Подробно качественный состав и внутренняя структура приготовленных в разных технологических режимах депозитов, в том числе и тех, из которых нами были приготовлены образцы для магнитных измерений, исследовались в работе [12]. Как правило, их центральная часть имеет колончатую структуру, ориентированную вдоль оси роста депозита. Согласно [12], углеродные колонки такой структуры состоят из трех основных компонент: многослойных нанотрубок диаметром от 5 до 45 нм (наиболее вероятная величина ~ 15 нм), многослойных полиэдрических частиц размером от 20 до 90 нм и искривленных графитизированных образований. Их относительные количества и характерные размеры определяются параметрами дугового процесса. В то время как внутри колонок присутствуют все три компонента, наружная оболочка колонок состоит преимущественно из одних переплетенных между собой многослойных нанотрубок. Многослойные нанотрубки в виде хаотического сплетения присутствуют и в пространстве между колонками. Что касается ориентации нанотрубок, то нанотрубки из различных частей депозита ориентированы преимущественно под тупыми углами к оси его роста.

Образцы для измерений кривых намагничивания представляли собой либо (1) выделенные из центральной части депозита, собранные вместе и скрепленные ничтожным количеством немагнитного клея углеродные колонки (средний диаметр колонок ~ 50 мкм), ориентированные вдоль одной оси z_c , либо (2) вырезанные из центральной части депозита вдоль оси его роста z_d небольшие объемные цилиндры диаметром ~ 2.5 мм. В первом варианте вес образцов был от 1 до нескольких миллиграмм, и предназначались они для измерений кривых намагничивания в слабых магнитных полях (< 500 Э) при помощи СКВИД-магнитометра, имеющего чувст-

вительность по магнитному моменту порядка $5 \cdot 10^{-9}$ СГСМ. На рис.1 показано оптическое изображение профиля торца образца (#196-1s), состоящего из собранных вместе углеродных колонок. Во втором варианте вес вырезанных цилиндрических образцов составлял величину порядка нескольких десятков миллиграмм, и предназначались они для магнитных измерений в сильных магнитных полях при помощи автокомпенсационного магнитометра с емкостным датчиком [13].

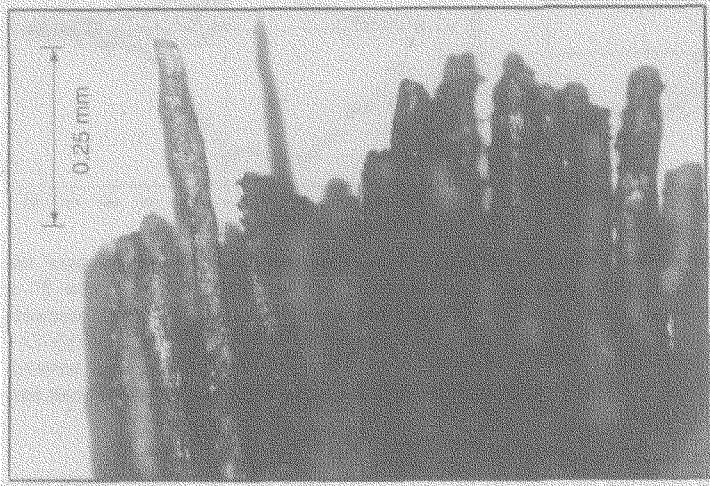


Рис.1. Оптическое изображение профиля торца образца #196-1s, состоящего из собранных вместе углеродных колонок

3. Слабые магнитные поля. На рис.2 приведены результаты измерений на СКВИД-магнитометре при $T = 4.2$ К кривой намагничивания образца #196-1s (масса образца 1.65 мг, $H \perp z_c$), длительное время находившегося при комнатной температуре в нулевом (земном) магнитном поле. Начальный ввод поля в этом случае всегда приводит к практически линейной зависимости $M(H)$ (кривая 1) с наклоном (магнитной восприимчивостью), равным для данного образца величине $\chi = -3.8 \cdot 10^{-4}$ СГСМ/(моль С). При выводе магнитного поля (кривая 2) в образце остается захваченный магнитный поток, соответствующий в данном случае парамагнитному моменту $M_r \approx 0.04$ СГСМ/(моль С), а при дальнейшем циклическом изменении магнитного поля от -500 до 500 Э (кривые 2, 3) наблюдается характерная петля гистерезиса.

Длительные (до 20 ч) наблюдения за величиной M_r при температуре жидкого гелия не обнаружили в пределах точности измерений ($\sim 1\%$) какого-либо заметного его уменьшения, что позволяет говорить о том, что индуцируемые в образце токи являются при низких (гелиевых) температурах незатухающими. Измерения зависимостей M_r от времени и температуры при более высоких температурах показали, что вплоть до комнатных температур величина M_r зависит главным образом от времени, а не от температуры. Так, при отогреве образца до уровня промежуточных температур (~ 20 К) величина M_r не меняется, но уже обнаруживается заметная его релаксация по экспоненциальному закону с характерным временем релаксации $\tau_0 \sim 150$ ч. При относительно быстром (чтобы исключить временной фактор) отогреве образца до комнатной температуры величина M_r уменьшается на несколько процентов, а измерения временных зависимостей $M_r(t)$ показали, что и при столь высоких температурах время релаксации τ_0 остается достаточно большим, порядка 15 ч. Таким образом, чтобы практически вернуть образец в исходное состояние (что

значит, скажем, уменьшить величину M_r до уровня $< 1\%$ от исходной), требуется его выдержка при комнатной температуре в течение примерно трех суток.

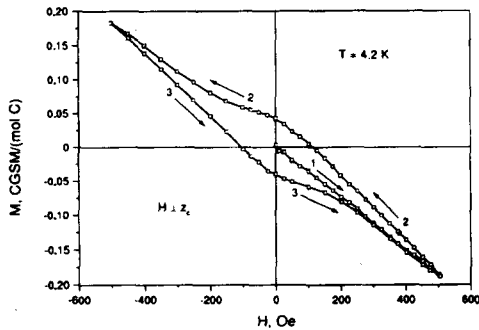


Рис.2. Петля гистерезиса кривой намагничивания образца #196-1s при $T = 4.2$ К. Масса образца 1.65 мг. Магнитное поле направлено перпендикулярно оси углеродных колонок

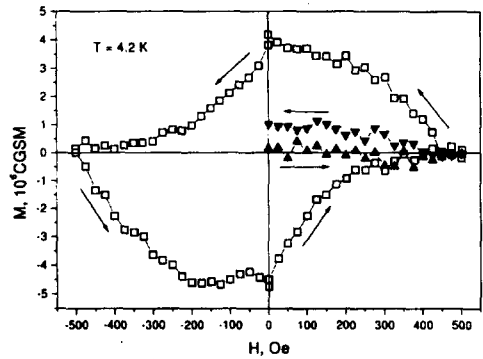


Рис.3. Анизотропия гистерезиса кривых намагничивания для образца #196-11 при $T = 4.2$ К. Приведены абсолютные значения магнитного момента за вычетом $\chi_0 H$ (см. текст): \square — полная петля гистерезиса при $H \perp z_c$, начальный ввод (\blacktriangle) и вывод (\blacktriangledown) магнитного поля при $H \parallel z_c$

Многочисленная проверка разных образцов, приготовленных как из различных частей одного депозита, так и из разных депозитов, показала, что гистерезис кривых намагничивания имеет место практически во всех случаях — меняется только его величина, причем от образца к образцу в очень широких пределах. Для ряда образцов вклад необратимой части намагниченности был очень малым, и удовлетворительно иллюстрировать гистерезисные свойства кривых $M(H)$ можно было только приводя разностные зависимости вида $M(H) - \chi_0 H$ (где χ_0 — статическая магнитная восприимчивость в крайних точках петли гистерезиса). В этом смысле данные, приведенные на рис.2, представляют собой лучшие по величине эффекта данные, полученные нами в слабых магнитных полях для образцов из углеродных колонок.

Отметим также, что величина гистерезиса кривых намагничивания образцов из углеродных колонок очень сильно зависит от направления магнитного поля относительно оси колонок z_c . Сама магнитная восприимчивость или намагниченность образца также анизотропна, но если анизотропия намагниченности в малых магнитных полях очень невелика — порядка нескольких процентов, и магнитная восприимчивость, как правило, больше в том случае, когда $H \parallel z_c$, то величина гистерезиса кривых $M(H)$ при изменении ориентации образца меняется в несколько раз, при этом эффект максимален при $H \perp z_c$. В качестве примера на рис.3 для одного из образцов (#196-11) приведена полная петля гистерезиса вида $M(H) - \chi_0 H$ при $H \perp z_c$ и начальные кривые $M(H) - \chi_0 H$ при вводе и выводе магнитного поля для ориентации $H \parallel z_c$. Видно, что величина захваченного потока M_r в случае $H \parallel z_c$ примерно в четыре раза меньше, чем в случае $H \perp z_c$.

4. **Сильные магнитные поля.** Измерения проводились при $T = 4.2$ К в неоднородном поле сверхпроводящего соленоида при помощи автокомпенсационного магнитометра с емкостным датчиком [13] на цилиндрических образцах, вырезанных из центральной части депозита вдоль оси его роста z_d . Магнитное поле не коммутировалось, то есть измерялись кривые $M(H)$ при вводе и выводе поля. На рис.4

показаны кривые намагничивания одного из образцов (#140) при вводе и выводе поля для двух ориентаций: $H \parallel z_d$ (кривые 1) и $H \perp z_d$ (кривые 2). Эти данные иллюстрируют общую картину полученных в сильных магнитных полях результатов. Во-первых, кривые намагничивания существенно нелинейны, и это говорит о сложном характере магнитных взаимодействий в системе. Отметим, что при этом имеет место сильно нелинейная полевая зависимость анизотропии намагниченности, когда резкое возрастание отношения M_{\parallel}/M_{\perp} в интервале полей $0 \div 20$ кЭ сменяется медленным монотонным его ростом вплоть до значений $M_{\parallel}/M_{\perp} \sim 1.5$ при $H \sim 100$ кЭ. Во-вторых, кривые намагничивания являются необратимыми и в области сильных магнитных полей. При этом, как и в случае слабых магнитных полей и образцов из углеродных колонок, имеет место заметная анизотропия величины гистерезиса кривых $M(H)$, но величина гистерезиса существенно больше, когда $H \parallel z_d$ (см. рис.4). Отметим также, что при полном выводе поля из области сильных магнитных полей величина остаточного момента M_r достигает для некоторых образцов значений ~ 2 СГСМ/(моль С) при $H \parallel z_d$.

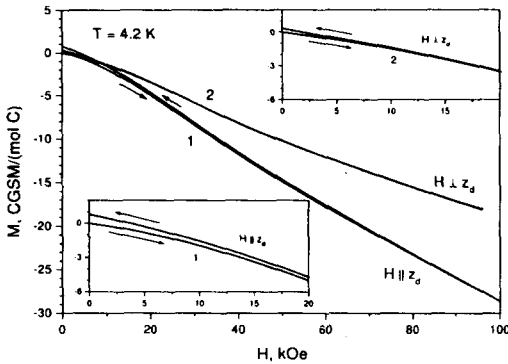


Рис.4. Кривые намагничивания образца #140 в сильных магнитных полях при вводе и выводе поля для ориентации магнитного поля вдоль оси роста депозита (1) и перпендикулярно к ней (2). $T = 4.2$ К. Масса образца 66.6 мг. На вставках показаны начальные участки кривых для различных ориентаций магнитного поля

5. Таким образом, нами обнаружено, что образцы фрагментов катодных углеродных депозитов, не подвергшихся разрушению в процессе специальной обработки с целью выделения и очистки содержащихся в них многослойных нанотрубок, могут нести индуцируемые магнитным полем незатухающие при низких (гелиевых) или очень слабо затухающие при высоких (комнатных) температурах токи. Свойство это обнаруживается по кривым намагничивания, которые носят ярко выраженный необратимый характер, то есть в образцах происходит захват магнитного потока, подобно тому, как это имеет место в многосвязной сверхпроводящей структуре.

О том, как устроена система путей, проводящих незатухающие или слабо затухающие токи в углеродной среде таких образцов, можно пока только предполагать. Возможно, что она имеет структуру, подобную так называемой "губке Мендельсона" [14] (многосвязная система тонких нитей сверхпроводника в нормальной матрице), при этом характер необратимого поведения ее намагниченности соответствует хорошо известной так называемой модели критического состояния [15]. Если это так, то практически линейная зависимость $M(H)$ при начальном вводе поля (см. кривую 1 на рис.2) говорит о том, что критический ток нитей имеет очень большую величину, и соответствующая ему, зависящая от поля, глубина проникновения магнитного поля в такую губку мала. Чем именно образуется такая структура губки, также неясно, но, по-видимому, в этом случае следует говорить о системе соединенных между со-

бой нанотрубок, электрический транспорт в которых осуществляется без потерь или с ничтожно малыми потерями. Под структуру такой губки, согласно электронно-микроскопическим данным [12], прежде всего подходит структура наружной оболочки углеродных колонок депозита, состоящая из достаточно плотной сетки переплетенных и соединенных между собой нанотрубок. Поскольку плоскости ячеек такой сетки перпендикулярны оси колонок, становится понятным большая анизотропия величины гистерезиса кривых намагничивания и тот факт, что захватываемый поток больше в случае $H \perp z_c$. Более разреженная, но также микронных размеров, сетка из нанотрубок присутствует и в пространстве между колонками вдоль всей их длины [12]. Данная сетчатая структура, в которой плоскости ячеек перпендикулярны оси роста депозита, также, по-видимому, хорошо захватывает магнитный поток, и ее влияние становится определяющим в случае вырезанных из депозита объемных образцов, когда захваченный поток максимален при $H \parallel z_d$. Поскольку, как выше отмечалось, величина гистерезиса кривых $M(H)$ очень сильно меняется от образца к образцу, можно предположить, что именно качеством межтрубных соединений определяется целостность губки и соответствующий эффект захвата магнитного потока, приводящий к гистерезису кривых намагничивания. Как правило, заметный гистерезис кривых намагничивания всегда наблюдался в образцах, магнитная восприимчивость которых при низкой температуре по абсолютной величине заметно превышала принятое для нанотрубок значение $\chi \sim -3 \cdot 10^{-4}$ СГСМ/(моль С) [16, 17]. По-видимому, в величину диамагнитного отклика таких образцов на внешнее магнитное поле существенный вклад уже вносят незатухающие токи. Не исключено, что предполагаемая токонесущая губка в том смысле, какой ей придается, как целое не работает, и тогда следует предположить, что захват магнитного потока происходит в отдельных не связанных или слабо связанных между собой ячейках нанотрубной сетки. Для выяснения природы обнаруженных незатухающих токов и соответствующей токонесущей структуры требуются дальнейшие исследования.

Авторы благодарны за поддержку Государственной научно-технической программе "Актуальные направления в физике конденсированных сред" ("Фуллерены и атомные кластеры" #2-5-99).

-
1. T.W.Ebbesen, *Physics Today* **49**, 26 (1996).
 2. R.E.Smalley, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 723 (1997).
 3. S.J.Tans, M.H.Devoret, H.Dai et al., *Nature* **386**, 474 (1997).
 4. M.Bockrath, D.H.Cobden, P.L.McEuen et al., *Science* **275**, 1922 (1997).
 5. C.T.White and T.N.Todorov, *Nature* **393**, 240 (1998).
 6. R.Egger and A.O.Gogolin, preprint cond-mat/9803128.
 7. M.Bockrath, D.H. Cobden, J.Lu et al., *Nature* **397**, 598 (1999).
 8. R.C.Haddon, *Nature* **388**, 31 (1997).
 9. M.F.Lin and D.S.Chuu, *Phys. Rev.* **B57**, 6731 (1998).
 10. A.A.Odintsov, W.Smit, and H.Yoshioka, preprint cond-mat/9805164.
 11. S.Frank, P.Poncharal, Z.L.Wang, and W.A. de Heer, *Science* **280**, 1744 (1998).
 12. N.A.Kiselev, A.P.Moravsky, A.B.Ormont, and D.N.Zakharov, *Carbon* **37**, 1093 (1999).
 13. *Null-balance magnetometer with capacitance sensor, internal specification*, International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, Wroclaw, Poland, 1998.
 14. K.Mendelssohn, *Proc. Roy. Soc.* **A152**, 34 (1935).
 15. C.P.Bean, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 250 (1962).
 16. R.C.Haddon, *Nature* **378**, 249 (1995).
 17. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, and P.C.Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, Inc., San Diego, California, 1996, p.836.