

ТЕКСТУРА И МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В КАТОДНЫХ ОСАДКАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ СПОСОБОМ

А.С.Котосонов

Научно-исследовательский институт графитовых материалов
111524 Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 сентября 1999 г.

Из сопоставления параметров текстуры углеродных многослойных нанотрубок в катодных осадках с их магнитной анизотропией найдены главные значения диамагнитной восприимчивости нанотрубок. Показано, что восприимчивость вдоль нанотрубок практически совпадает с атомной восприимчивостью углерода, а большой средний диамагнетизм многослойных нанотрубок связан с нормальной к углеродным слоям составляющей восприимчивости, значение которой в интервале температур 4–900 К полностью объясняется в рамках зонной модели квазидвумерного графита.

PACS: 61.10.Lx, 61.46.+w, 75.20.-g

Углеродные нанотрубки состоят из свернутых "графеновых" слоев и представляют собой полые бесшовные цилиндры нанометрового диаметра длиной до нескольких микрометров [1]. В углеродных многослойных нанотрубках (МСНТ) цилиндры коаксиально вложены друг в друга, причем из-за стерических условий между соседними слоями отсутствует трехмерный порядок, а межслоевое расстояние (≈ 0.342 нм) больше, чем для кристалла графита (0.3354 нм). Обычно для получения МСНТ в макроскопических объемах применяется электродуговой метод на постоянном токе [2]. При использовании цилиндрических графитовых электродов и оптимальных режимов получения испаряемый с анода углерод осаждается на катоде в виде стержня, имеющего тонкую внешнюю оболочку серого цвета и темную сердцевину, содержащую в основном МСНТ и небольшую долю наночастиц типа "луковиц" и полиэдров. Одной из практически важных характеристик многослойных нанотрубок является большая величина диамагнитной восприимчивости (ДМВ) [3–7]. Экспериментально установлено [3–6], что ориентационно усредненное значение ДМВ нанотрубок может заметно превышать среднюю восприимчивость графита, считавшегося до недавнего времени лучшим диамагнетиком после сверхпроводников. Согласно распространенной в литературе точке зрения [3–6, 8], большой средний диамагнетизм МСНТ обусловлен дополнительным вкладом в восприимчивость кольцевых токов, возникающих под действием составляющей магнитного поля, приложенной вдоль оси нанотрубки. Более того, в работах [4, 6, 8–10] утверждалось, что компонента ДМВ вдоль нанотрубки является преобладающей. Вместе с тем, согласно теоретическим оценкам, проведенным в работах [11, 12], ДМВ вдоль оси нанотрубок должна быть на 1–2 порядка меньше, чем в перпендикулярном к оси направлении.

По нашему мнению, неясности с анизотропией ДМВ нанотрубок могут быть связаны с неточной оценкой их ориентации в макроскопических объемах, на которых проводились измерения ДМВ. Как правило, катодные осадки состоят из отчетливо наблюдаемых в оптическом микроскопе столбчатых структур диаметром 50–250 мкм, оси которых ориентированы вдоль оси электродов, то есть вдоль линий

электрического тока. В литературе традиционно считается [3–6, 13, 14], что нанотрубки и образованные из них пучки преимущественно ориентированы вдоль столбчатых образований, то есть также вдоль оси электродов. В связи с этим измерения восприимчивости вдоль "столбцов" отождествлялись с измерениями вдоль нанотрубок, хотя количественные данные по ориентации нанотрубок в осадках обычно не приводились. В настоящей работе проведены текстурные измерения на полученных осадках в сопоставлении с их магнитной анизотропией, что позволило уточнить угловую ориентацию трубок в образцах и найти компоненты ДМВ для отдельных нанотрубок.

Исследования проводили на стержнях диаметром 2 мм и высотой 3 мм, вырезанных из центральной части катодных осадков с внешним диаметром 6–7 мм. По данным электронной микроскопии высокого разрешения отобранные образцы содержали в основном МСНТ со средним диаметром 14 нм и небольшую долю наночастиц полиэдрической формы с диаметром 20–25 нм. Образцы имели осевую текстурную симметрию, причем ось текстуры совпадала с осью электрода. В качестве характеристики текстуры был выбран параметр $\langle \sin^2 \theta \rangle$, где θ – угол между осью текстуры z (ось электрода) и локальными нормальными к углеродным слоям в МСНТ, а угловые скобки означают усреднение по образцу. Для оценки $\langle \sin^2 \theta \rangle$ применялся рентгеновский текстурный анализ [15] с использованием наиболее интенсивной для МСНТ линии (002). Измерения магнитной восприимчивости вдоль и перпендикулярно оси текстуры проводили в диапазоне температур 4–900 К при напряженности магнитного поля 2–9 кЭ с применением электронных микровесов. Погрешность измерения не превышала 10^{-8} СГСМ/г.

На рис.1 представлена текстурная кривая для исследованных образцов. Известно [15], что для таких широких кривых ориентационная функция $J_{002}(\theta)$ практически не зависит от параметров линии (002) отдельных МСНТ, а ее интенсивность пропорциональна массовой доле нанотрубных слоев, нормали к которым составляют локальный угол θ с осью текстуры. Методом графического интегрирования было найдено, что для данного образца средний текстурный параметр $\langle \sin^2 \theta \rangle = 0.61$. Поскольку нанотрубки являются цилиндрами, то средний текстурный параметр для осей самих нанотрубок $\langle \sin^2 \alpha \rangle = 2(1 - \langle \sin^2 \theta \rangle) = 0.78$, где α – локальный угол между осью текстуры и осью отдельной нанотрубки. В изотропном случае $\langle \sin^2 \theta \rangle = \langle \sin^2 \alpha \rangle = 2/3$. Отсюда следует, что нанотрубки в катодном осадке ориентированы преимущественно перпендикулярно "столбцам" и оси электрода, а не вдоль этой оси, как обычно принято считать в литературе. Ранее аналогичное заключение о текстуре МСНТ в осадках было сделано на основе анализа температурного поведения их магнитной анизотропии [16].

Результаты измерений восприимчивости на макрообразце представлены на рис.2. Как видно, ДМВ вдоль оси текстуры (χ_z), то есть вдоль столбчатых образований, во всем интервале температур измерения по абсолютному значению больше, чем ДМВ в перпендикулярном направлении (χ_y), что соответствует измерениям других исследователей [3–6]. Зная $\langle \sin^2 \theta \rangle$ и значения χ_z и χ_y , можно оценить компоненты восприимчивости вдоль ($\chi_{||}$) и перпендикулярно (χ_{\perp}) оси отдельных нанотрубок:

$$\chi_{||} = \chi_y - (\chi_z - \chi_y) \langle \sin^2 \theta \rangle / (2 - 3 \sin^2 \theta), \quad \chi_{\perp} = (\chi_z + 2\chi_y - \chi_{||}) / 2. \quad (1)$$

Эти соотношения сохраняются и при наличии в образце изотропных наночастиц типа "луковиц" и полиэдров при условии совпадения средних значений восприимчивости

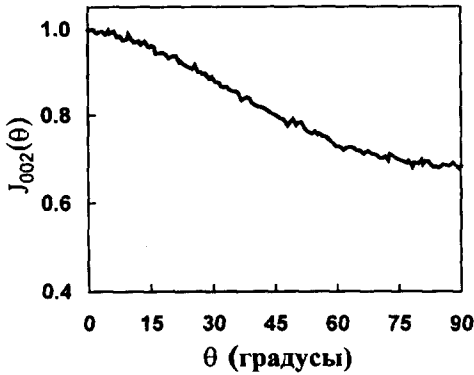


Рис.1. Рентгеновская текстурная функция

наночастиц и МСНТ. Для выполнения этого условия при подборе катодных осадков использовался дополнительный контроль образцов по форме линии сигнала ЭПР [17], что позволило выбрать наиболее однородные по магнитным свойствам пробы. Как правило, в таких пробах средний диаметр наночастиц на 50-70% превышает диаметр нанотрубок. Отметим, что в этом случае увеличение в образце доли изотропных частиц по их влиянию на $\langle \sin^2 \theta \rangle$, χ_z и χ_y эквивалентно увеличению доли МСНТ с равновероятной угловой ориентацией.

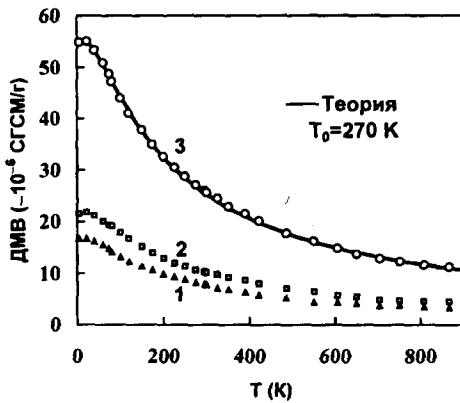


Рис.2. Температурная зависимость ДМВ цилиндра, вырезанного вдоль оси катодного осадка. Точки - эксперимент; линия - расчет в рамках зонной модели КДГ с указанной величиной T_0 : 1 - $(\chi_y - \chi_a)$, магнитное поле перпендикулярно оси цилиндра; 2 - $(\chi_z - \chi_a)$, магнитное поле параллельно оси цилиндра; 3 - $(\chi_{or} = \chi_z + 2\chi_y - 3\chi_a)$

На рис.3 представлены значения $\chi_{||}$ и χ_{\perp} для МСНТ, полученные с помощью соотношений (1) из измерений χ_z и χ_y на макрообъемах (рис. 2). Видно, что ДМВ вдоль оси нанотрубки почти не зависит от температуры и ее значение $\chi_{||} = (-0.3 \pm 0.35) \cdot 10^{-6}$ CGSM/г, то есть практически совпадает с ДМВ вдоль плоскости слоев графита (χ_1), которая близка к атомной восприимчивости углерода $\chi_a = -0.3 \cdot 10^{-6}$ CGSM/г. Величина ДМВ перпендикулярно оси нанотрубки, χ_{\perp} , существенно зависит от температуры и значительно больше, чем величина $\chi_{||}$. Таким образом, большой средний диамагнетизм многослойных нанотрубок связан с компонентой χ_{\perp} . Вместе с тем, $\chi_{\perp} = (\chi_z + \chi_1)/2 \approx (\chi_z + \chi_a)/2$, где χ_z - ДМВ в перпендикуляром к двумерному слою направлении. В то же время, основную долю в величину χ_z вносит орбитальный диамагнетизм (χ_{or}) 2D электронов, представляющий собой межзонный вклад токовых носителей в наблюдаемую восприимчивость:

$\chi_z = \chi_a + \chi_{or}$. Именно χ_{or} определяет высокие средние значения ДМВ ряда углеродных материалов, включая нанотрубки [16]. Большая величина χ_{or} в графитах и квазидвумерных графитах (КДГ) обусловлена особенностями их зонной структуры в окрестности контакта заполненной и пустой зон. Как оказалось [16], χ_{or} для МСНТ, так же как и для КДГ, может быть описана в широком интервале температур в рамках зонной модели КДГ следующим соотношением:

$$\chi_{or} = \frac{5.45 \cdot 10^{-3} \gamma_0^2}{(T + \delta)(2 + \exp(\eta) + \exp(-\eta))} \text{ СГСМ/г}, \quad (2)$$

где γ_0 – 2D зонный параметр (≈ 3 эВ); T – температура решетки; δ – дополнительный параметр, формально учитывающий размытие плотности состояний в окрестности уровня Ферми из-за влияния потенциала структурных дефектов; $\eta = E_F/k_B(T + \delta)$ – приведенный уровень Ферми (E_F); k_B – константа Больцмана. Значение η при любой температуре может быть найдено из уравнения электронейтральности в рамках той же модели:

$$F_1(\eta) - F_1(-\eta) = (\eta_0^2/2) \text{sgn}(\eta_0). \quad (3)$$

Здесь $F_1(\eta)$ – интеграл Ферми первого индекса, $\eta_0 = T_0/(T + \delta)$; T_0 – температура вырождения несобственных токовых носителей.

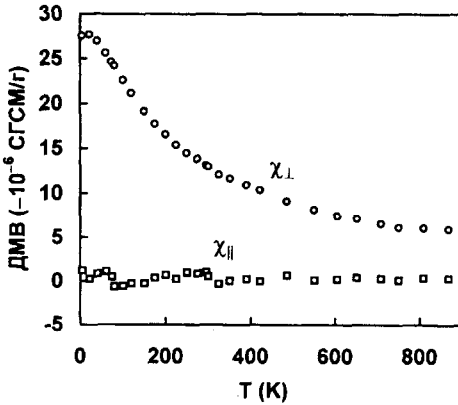


Рис.3. Температурная зависимость составляющих $\chi_{||}$ и χ_{\perp} нанотрубок

Экспериментальные значения χ_{or} для исследованных нанотрубок были получены из измерений χ_z и χ_y на макрообразцах с помощью соотношения $\chi_{or} = \chi_z - \chi_a = \chi_z + 2\chi_y - 3\chi_a$, которое является следствием аддитивности ДМВ. Полученные значения χ_{or} представлены точками на рис.2 (серия 3). Как видно, экспериментальные данные хорошо аппроксимируются расчетной кривой с применением модели КДГ [18]. В качестве подгоночных параметров использовались температура вырождения T_0 несобственных носителей и дополнительный параметр δ . Значение T_0 ($=270$ К) соответствует концентрации несобственных носителей порядка $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, которая в КДГ, как правило, совпадает с концентрацией дефектов в слоях, и в данном случае свидетельствует о достаточно совершенной структуре графеновых слоев в МСНТ. Подгоночное значение δ оказалось равным $0.5T_0$, что свидетельствует о линейном характере слоевых дефектов [18]. В случае точечных дефектов величина δ для КДГ обычно составляет $\approx 0.15T_0$.

Таким образом, сопоставлением результатов рентгенотекстурного анализа с магнитной анизотропией осадков многослойных нанотрубок удалось показать, что большой средний диамагнетизм нанотрубок связан с составляющей, перпендикулярной углеродным слоям нанотрубки, и имеет межзонную природу, как и в случае квазидвумерных графитов. Малая величина ДМВ вдоль нанотрубки согласуется с общими теоретическими оценками в работах [9, 10] и, следовательно, не подтверждает концепцию диамагнитных токов вокруг поясков нанотрубок [3, 6–8]. Полученные экспериментальные данные о преимущественной ориентации нанотрубок перпендикулярно оси депозита являются чрезвычайно важными для уточнения механизма роста нанотрубок при дуговом методе получения.

Автор признателен А.П.Моравскому, Н.А.Киселеву и Д.М.Хейкеру за помощь в проведении исследований и плодотворное обсуждение результатов. Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 99-03-32382) и программой "Фуллерены и атомные кластеры" (проект #98030).

-
1. S.Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
 2. T.W.Ebbesen and P.M.Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992).
 3. J.Heremans, C.H.Olk, and D.T.Morelli, *Phys. Rev.* **B49**, 15122 (1994).
 4. X.K.Wang, R.P.H.Chang, A.Patashinski, and J.B.Ketterson, *J. Mater. Res.* **9**, 1578 (1994).
 5. A.P.Ramirez, R.C.Haddon, O.Zhou et al., *Science* **265**, 84 (1994).
 6. O.Chauvet, L.Forro, W.Basca et al., *Phys.Rev.* **B52**, 6963 (1995).
 7. S.Bandow, *J. Appl. Phys.* **80**, 1020 (1996).
 8. A.A.Ovchinnikov, *Phys. Lett.* **A195**, 95 (1994).
 9. J.P.Lu, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1123 (1995).
 10. R.C.Haddon, *Nature* **378**, 249 (1995).
 11. R.Saito, G.Dresselhaus, and M.S.Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B50**, 14698 (1994).
 12. H.Ajiki and T.Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 2470 (1993); **64**, 4382 (1995).
 13. M.Kosaka, T.W.Ebbesen, H.Hiura, and K.Tanigaki, *Chem. Phys. Lett.* **225**, 161 (1994); **233**, 47 (1995).
 14. T.W.Ebbesen, *Physics Today* **49**, 26 (1996).
 15. R.Bacon, in *Chemistry and Physics of Carbon*, V.9, Marcel Dekker, NY, 1973, p.2.
 16. A.S.Kotosonov and S.V.Kuvshinnikov, *Phys. Lett.* **A230**, 377 (1997).
 17. A.S.Kotosonov and D.V.Shilo, *Carbon* **36**, 1649 (1998).
 18. А.С.Котосонов, *Письма в ЖЭТФ* **43**, 30 (1986); *ФТТ* **33**, 2616 (1991).