

Електроопір та магнітоопір модифікованих вуглецевих нанотрубок

Т.А. Лень*, І.В. Овсієнко, Л.Ю. Мацуї, А.В. Тугай

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, просп. Глушкова, 4, 01601, МСП, Київ, Україна

(Одержано 22.05.2014; у відредагованій формі – 19.11.2014; опубліковано online 29.11.2014)

У роботі наведено результати експериментальних досліджень магнітоопору та електроопору модифікованих залізом та оксидом заліза ВНТ. Проведено комплексне дослідження процесів, що відбуваються при зміні температури модифікованих ВНТ. Поєднання структурних досліджень та електро-транспортних характеристик дало можливість інтерпретувати нові та цікаві результати. Виявлено, що модифікування залізом та його оксидом досить слабо впливає на електроопір, однак знаходить більш сильне відображення на феромагнітній анізотропії опору. Показано, що в магнітоопорі проявляються: локалізаційний механізм та анізотропний магнітоопір, що виникає внаслідок особливостей намагнічування частинок феромагнітної фази в зовнішньому магнітному полі.

Ключові слова: Багатостінні вуглецеві нанотрубки, Електроопір, Магнітоопір.

PACS numbers: 65.80.-g, 78.67.Ch

1. ВСТУП

З кожним роком вчені відкривають і досліджують все нові цікаві властивості вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Це і новий магнітометр, що створений на основі вуглецевих нанотрубок і призначений для дослідження властивостей окремих атомів і молекул. Наприклад, сумісна група із США, Німеччини і Японії запропонувала доказ того, що трьохстінні вуглецеві нанотрубки можуть бути навіть цікавішими за одностінні. Все завдяки тому, що внутрішні шари структури виявляються екранованими від зовнішнього впливу [1]. ВНТ та композитні матеріали на їх основі викликають великий науковий та прикладний інтерес, насамперед завдяки унікальній комбінації їх фізичних характеристик. ВНТ представляють собою надзвичайно цікавий клас матеріалів як з точки зору практичного використання, так і з точки зору теоретичних уявлень про природу нанорозмірних систем. До таких цікавих властивостей належать електротранспортні властивості [2-3].

Однак на сьогоднішній час недостатньо вивченими є питання взаємозв'язку між умовами отримання, структурними характеристиками та їх електротранспортними властивостями. Це питання є досить важливим з точки зору нових можливостей використання ВНТ.

Основною метою роботи було виявлення механізмів провідності багатостінних ВНТ та встановити зв'язок з їх магніторезистивними характеристиками.

2. ОПИС ОБ'ЄКТУ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктом досліджень були модифіковані багатостінні ВНТ були отримані методом конверсії оксиду вуглецю [4] з використанням каталізатору оксиду заліза Fe_3O_4 .

На рис. 1 наведено електронно-мікроскопічне зображення ВНТ, отриманої вказаним методом.

Як видно з рисунку, середній діаметр ВНТ складає ~ 40 нм, частинки заліза розміром 3-5 нм знаходяться на поверхні і частково в міжшаровому прос-

торі ВНТ. За даними рентгенівської дифракції (рис. 2) в зразку ВНТ ідентифікуються лінії, що відповідають 002-рефлексам графіту ($d_{002} = 0,337$ нм), залізу та оксиду заліза.

Детально структура модифікованих ВНТ, що досліджувалися, описана в [5].

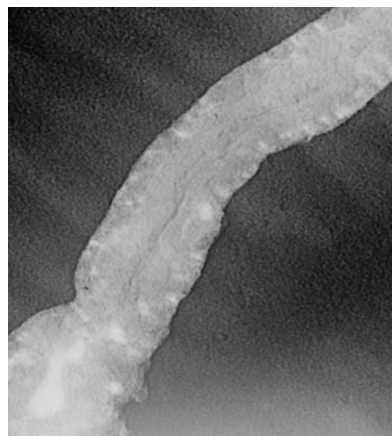


Рис. 1 – Електронно-мікроскопічне зображення ВНТ, модифікованої залізом

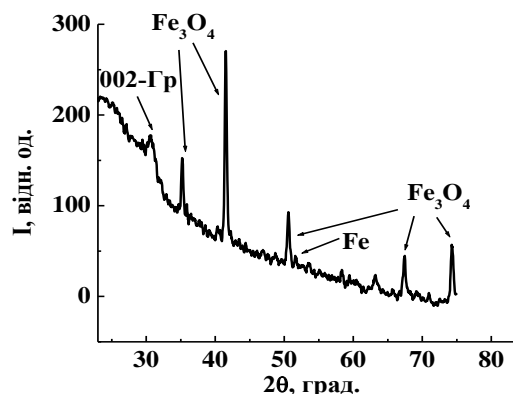


Рис. 2 – Фрагмент дифрактограми зразка модифікованих ВНТ

* talen148@gmail.com

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Температурна залежність електроопору

На рис. 3 наведено температурну залежність модифікованих ВНТ.

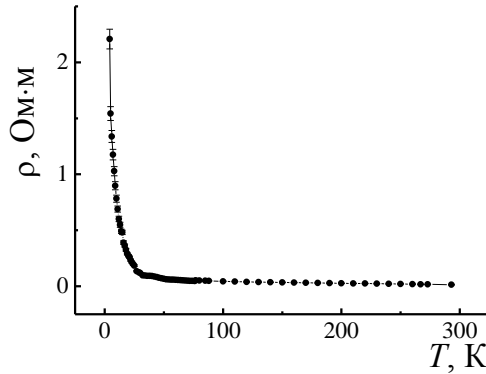


Рис. 3 – Температурна залежність електроопору модифікованих багатостінних ВНТ

Як видно з рисунку, вигляд температурної залежності питомого електроопору є характерним для неупорядкованих вуглецевих матеріалів: залежність $\rho(T)$ є практично лінійною в температурному інтервалі від 300 К до 62 К. При подальшому зменшенні температури спостерігається різке зростання електроопору. Відношення $\rho_{4.2\text{К}} / \rho_{300\text{К}}$ для даного зразка складає $\rho_{4.2\text{К}} / \rho_{300\text{К}} = 163.70$. Величина питомого електроопору є суттєво більшою в порівнянні з зразками не модифікованих ВНТ [6]: $\rho_{4.2\text{К}} = 221 \cdot 10^{-2}$ Ом·м та $\rho_{300\text{К}} = 1.35 \cdot 10^{-2}$ Ом·м. Це, очевидно, пов'язано, як з дефектною структурою самих ВНТ, так і з достатньо високим вмістом оксиду заліза, який перешкоджає утворенню неперервних струмопровідних каналів через весь зразок ВНТ.

Проаналізуємо, які механізми провідності реалізуються в даному зразку модифікованих ВНТ. Як впливає з наведених вище даних структурно-фазового аналізу зразка [5], даний матеріал являє собою складну гетеросистему до складу якої входять впорядкована (багатостінні ВНТ та, можливо, нанографіт) й неупорядкована вуглецеві фази, а також частинки заліза та оксидів заліза, причому останні не формують неперервний кластер в зразку. Кожна з вуглецевих фаз, що присутня у зразку, характеризується своїм механізмом провідності [6]. Для аналізу електроопору наноматеріалу, що містить ВНТ, запропонована гетерогенна модель, яка враховує різні механізми провідності окремих фаз, що входять до складу зразка. Подібні моделі були запропоновані для опису провідності складних систем, що містять полімерну матрицю та нановуглецевий наповнювач [7-9].

В рамках запропонованої моделі опір зразка, що містить ВНТ, може бути представлений як сума з'єднаних ефективних опорів, які відповідають різним фазам в зразку [5]

$$\rho(T) = \sum_{i=1}^n C_i \rho_i(T) = C_1 \rho_1(T) + C_2 \rho_2(T) + C_3 \rho_3(T) + C_4 \rho_4(T), \quad (1)$$

де ρ_1 – опір одностінних ВНТ або ВНТ з невеликою кількістю шарів, ρ_2 – опір впорядкованої або слабоупорядкованої вуглецевої фази (багатостінні ВНТ з різним ступенем структурної досконалості, нанографіт), ρ_3 – опір неупорядкованої вуглецевої фази (аморфний вуглець, структурнонедосконали трубокподібні утворення), ρ_4 – характеризує металічну провідність. Кожний ефективний опір характеризується своїм ваговим коефіцієнтом C_i , що відображає відносний вміст фази в зразку. Очевидно, що даний зразок ВНТ не містить одностінні ВНТ та, як вказувалося вище, частинки металу в ньому не утворюють суцільний кластер.

Таким чином, з усіх наведених можливих механізмів електроопору для даного матеріалу механізми що дають вклад до загальної провідності зразка є такі механізми, які формують опір впорядкованої вуглецевої фази (другий доданок) та механізми, які формують опір неупорядкованої вуглецевої фази (третій доданок). Електроопір слабоупорядкованих матеріалів, в яких реалізуються ефекти слабкої локалізації та взаємодії носіїв струму, і до яких можуть відноситись багатостінні ВНТ, у двовимірному випадку записується у вигляді [9]:

$$\Delta \rho_{sp} = \left\{ -\frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \frac{v_1^2 \lambda_1 \rho(T_0)}{d_{002}} \times \left[(v\rho + \gamma) \ln \frac{T}{T_{4.2}} + \gamma \ln \frac{2\pi k_B \tau_0}{\hbar} + \nu \ln \left(\frac{\tau_0}{A^*} \right) \right] \right\} + \rho_0, \quad (2)$$

$$\text{де} \quad \frac{1}{A^*} = \frac{k_B}{2E_F \tau_0} \ln \left(\frac{E_F \tau_0}{\hbar} \right), \quad (3)$$

де E_F – енергія Фермі; λ_1 – параметр, що приймає значення від 0.1 до 1 [9], ν – числовий коефіцієнт, який залежить від співвідношення між τ_ϕ та τ_0 , $\tau_0 = L_a / V_F$ – час релаксації носіїв струму при різних механізмах розсіювання, $\tau_\phi = A^* T^{-m}$ – час релаксації фази хвильової функції електронів, m – коефіцієнт, який відповідає за тип розсіювання носіїв струму (для двовірних матеріалів $m \sim 1$), γ – числовий коефіцієнт, який відображає міру екранування носіїв струму, ν_1 – константа, яка приймає значення 1 у випадку турбостратного графіту, й дорівнює 0 у випадку високоорієнтованого графіту, ρ_0 – це класичний електроопір, який для турбостратних графітів згідно до моделі Уоллеса, записується виразом:

$$\rho_0 = \frac{\pi \sqrt{3} \hbar a_0 \gamma_0}{e^2} \frac{d_{002}}{k_F L_K} = \frac{\pi \sqrt{3} \hbar a_0 \gamma_0 d_{002}}{e^2 k_F L_{\text{eff}}}, \quad (4)$$

$$\text{де} \quad \frac{1}{L_{\text{eff}}} = \frac{1}{L_\phi} + \frac{1}{L_K} + \frac{1}{L_{\text{def}}} + \frac{1}{L_\theta}, \quad (5)$$

$\gamma_0 = 2.8$ eВ – інтеграл перекриття, який характеризує взаємодію між атомами в графітовому шарі, a_0 – вектор трансляції елементарної решітки, k_F – фермівський хвильовий вектор, L_{eff} – ефективна довжина вільного пробігу носіїв струму, L_ϕ – довжина вільного пробігу носіїв струму (електронів та дірок) при розсіюванні на фононах, L_K – довжина вільного пробігу носіїв струму при розсіюванні на межах кристалітів,

L_{def} – довжина вільного пробігу носіїв струму при розсіюванні на дефектах, L_{∂} – довжина вільного пробігу носіїв струму при розсіюванні на домішках. Оскільки L_k , L_{def} , L_{∂} від температури не залежать, то температурна залежність ефективної довжини пробігу L_{eff} визначається величиною L_{ϕ} .

Опір неупорядкованої вуглецевої фази (третій доданок в (1)) визначається стрибковим механізмом провідності із змінною довжиною стрибка для тривимірного випадку [10]:

$$\rho_3 = \rho_{01/4} \exp \left[\left(\frac{T_{01/4}}{T} \right)^{1/4} \right], \quad (6)$$

де $T_{01/4}$ та $\rho_{01/4}$ – це коефіцієнти, які змінюються в широких межах в залежності від ступеню впорядкування неупорядкованої фази вуглецю.

При низьких температурах для таких матеріалів характерним є формування кулонівської щільності. При цьому електроопір, згідно до моделі Ефроса-Шкловського, залежить від температури як [10]:

$$\rho_{1/2} = \rho_{01/2} \exp \left[\left(\frac{T_{01/2}}{T} \right)^{1/2} \right], \quad (7)$$

де $T_{01/2}$ та $\rho_{01/2}$ – сталі величини.

Таким чином, (1) у випадку модифікованих ВНТ, що досліджуються, набуває вигляд [2-3, 7]:

$$\rho(T) = C_2 \rho_2 + C_3 (\rho_{1/4} + \rho_{1/2}) \quad (8)$$

В рамках запропонованої моделі з використанням експериментальних даних з температурної залежності електроопору були оцінені значення коефіцієнтів C_2 та C_3 для ВНТ, що досліджуються, та розраховані температурні залежності складових електроопору, які визначаються локалізаційним механізмом та стрибковим механізмом (рис. 4).

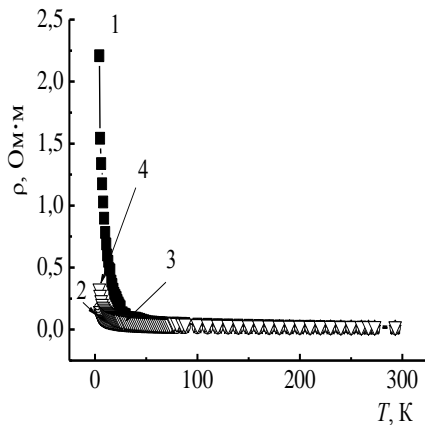


Рис. 4 – Розраховані залежності складових $\rho(T)$ для НВМ згідно до формули (1) для модифікованих ВНТ (крива 1 – експериментальні значення ρ , крива 2 – $C_3 \rho_2$, крива 3 – $C_2 \rho_2$, 4 – теоретично розраховані значення ρ)

Отримані значення складають $C_2 = 0.31$, $C_3 = 0.69$. Таким чином, основним механізмом, що формує електроопір ВНТ, що досліджується, є стрибковий механізм провідності.

3.2 Магнітоопір зразків модифікованих ВНТ

На рис. 5 наведені експериментальні залежності магнітоопору $(R_B - R_0) / R_0$ для модифікованих ВНТ від величини магнітного поля при перпендикулярній орієнтації магнітного поля відносно струму через зразок (рис 5а та б) та при паралельній орієнтації магнітного поля (рис. 5в).

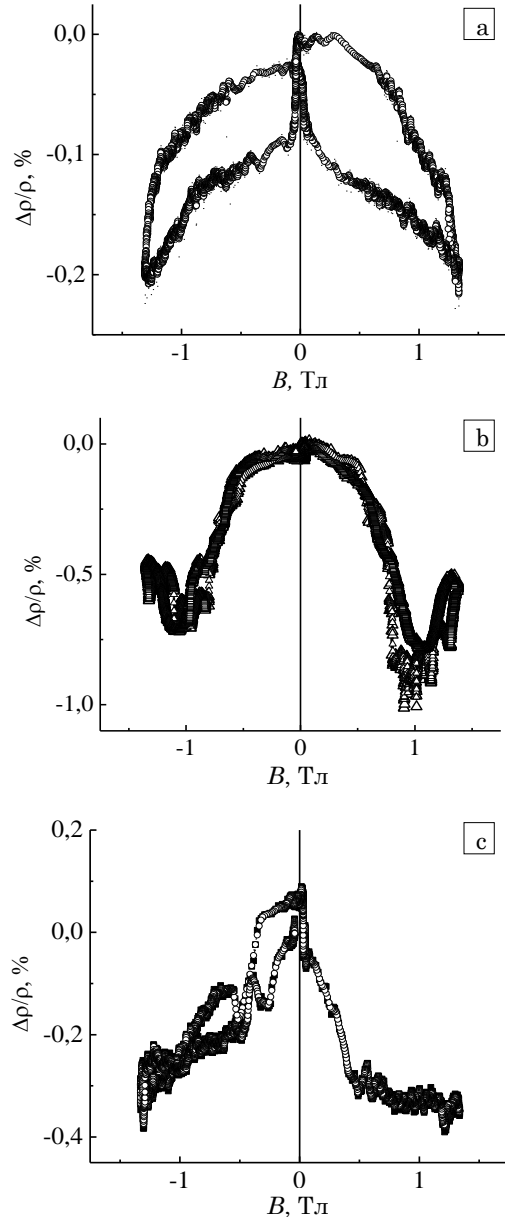


Рис. 5 – Залежність магнітоопору модифікованих ВНТ від магнітної індукції при геометрії $B \perp I$ при: (а) $T = 293$ К, (б) $T = 77$ К; при геометрії $B \parallel I$ (в) $T = 77$ К

Як видно з рисунку, в усіх можливих конфігураціях магнітоопір є від'ємним, тобто, в магнітному полі опір зразка зменшується. При $T = 293$ К спостерігається гістерезис в польовій залежності магнітоопору. Значення магнітоопору при максимальному полі складає -0.20% , при цьому насичення магнітоопору не досягається. При азотній температурі гістерезис в залежності магнітоопору слабо виражений, при значенні індукції магнітного поля ~ 0.5 Тл спо-

стерігається насичення магнітоопору, значення магнітоопору в максимальному полі складає $\sim -0.4\%$.

Як відомо, наявність гістерезису в залежності електроопору від магнітного поля в системах, в яких присутні магнітні і немагнітні фази, вказує на суттєвий внесок в механізми розсіювання носіїв заряду спін-залежного розсіювання. Це розсіювання є максимальним у випадку нульового магнітного поля, оскільки в цьому випадку магнітні моменти частинок магнітного металу орієнтовані хаотично. При зростанні магнітного поля відбувається впорядкована орієнтація магнітних моментів частинок магнітних металів, що приводить до зменшення розсіювання носіїв заряду і, відповідно, до зменшення електроопору системи. Іншим механізмом, який приводить до появи від'ємного магнітоопору, є квантовий ефект слабкої локалізації носіїв заряду, який посилюється в слабо впорядкованих або неупорядкованих системах [10-12]. Зовнішнє магнітне поле, як і присутність в матеріалі магнітних домішок, приводять до зриву фазової когерентності електронних хвиль та, як наслідок, до ослаблення ефекту слабкої локалізації [13].

Як відомо з літературних даних, для немагнітних матеріалів, класичний магнітоопір в конфігурації „магнітне поле паралельно струму” відсутній. Проте, як впливає з рис. 5в, для даного зразка спостерігається складна залежність електроопору від магнітного поля для даного випадку. Максимальне значення магнітоопору складає $\sim (-0.7 \div -0.8)\%$. При величині поля $B \sim 1$ Тл спостерігається локальний мінімум в залежності магнітоопору.

Наявність значного повздовжнього магнітоопору в зразках ВНТ, що досліджуються, пов'язана з присутністю в них феромагнітної фази [14]. Для таких систем характерним є прояв ефекту анізотропного магнітоопору. Для феромагнітних матеріалів електричний опір в магнітному полі залежить від кута θ між напрямком намагнічування (M) і зовнішнім магнітним полем (B). Характерною рисою анізотропного магнітоопору або феромагнітної анізотропії опору (ФАО) є залежність знаку магнітоопору від взаємної орієнтації магнітного поля M та струму I .

$$\rho(\theta_{M,I}) = \rho_0 + \rho_{\Delta} \cdot \cos^2(\theta_{M,I}), \quad (9)$$

де ρ_0 – опір в нульовому магнітному полі і величина ФАО дорівнює $\rho_{\Delta} \equiv \rho_{||} - \rho_{\perp}$ [10]. Причиною появи ФАО є зниження симетрії намагніченого стану матеріалу у порівнянні з його немагнітним станом, яке викликане наявністю намагніченості та впливом спін-орбітального зв'язку [15-18]. Складна залеж-

ність анізотропного магнітоопору є характерною, якщо орієнтація вісі легкого намагнічування магнітної домішки не співпадає з напрямком протікання струму. Спочатку, при невеликих полях відбувається намагнічування частинок феромагнітної фази вздовж вісі легкого намагнічування, яка орієнтована, очевидно, під деяким кутом до напрямку струму. При досягненні критичного значення магнітного поля відбувається перемагнічування частинок феромагнітної фази вздовж напрямку зовнішнього поля. Крім того, як показано при встановленні структурно-фазового складу матеріалу, що досліджувався, ВНТ містять дві феромагнітні фази α -заліза та оксиду заліза Fe_3O_4 , які мають різні коерцитивні сили. Наявність в матеріалі двох феромагнітних фаз з різними значеннями коерцитивної сили приводить до появи в залежності магнітоопору від магнітного поля локальних мінімумів та максимумів, які відображають процеси перемагнічування цих різних фаз. На процеси перемагнічування феромагнітних частинок також впливають розміри самих феромагнітних частинок. Як відомо $H_c \sim 1/d$, де d – розмір феромагнітної частинки. Тобто, якщо матеріал містить феромагнітні частинки суттєво різного розміру, то це також приводить до появи в залежності $\Delta\rho/\rho(B)$ особливих точок.

4. ВИСНОВКИ

1. Проведені дослідження електроопору зразків модифікованих залізом ВНТ показали, що загальний опір ВНТ визначається відносним співвідношенням окремих вуглецевих фаз. В рамках моделі адитивних внесків ефективних опорів з різним типом провідності визначені механізми провідності окремих вуглецевих фаз, що входять до складу зразка та відносні вагові коефіцієнти вмісту фаз.

2. Проведені дослідження магнітотransпортних властивостей зразків ВНТ, модифікованих залізом та оксидом заліза, виявили, що дані матеріали є складною гетерогенною системою, в якій має місце одночасний прояв різних механізмів формування магнітоопору.

3. В магнітоопорі проявляються: локалізаційний механізм, характерний для слабковпорядкованої вуглецевої фази (багатостінні ВНТ), гігантський магніторезистивний ефект, пов'язаний із взаємодією носіїв заряду вуглецевої системи з магнітними моментами феромагнітної фази та анізотропний магнітоопір, що виникає за рахунок особливостей намагнічування частинок феромагнітної фази в зовнішньому магнітному полі.

Electrical Resistance and Magnetoresistance of Modified Carbon Nanotubes

T.A. Len, I.V. Ovsienko, L.Yu. Matzui, A.V. Tugay

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine

The paper presents the results of the experimental studies of the magnetoresistance and electrical resistance of carbon nanotubes modified with iron and iron oxide. A comprehensive study of the processes, which act with change in the temperature of modified CNTs, is performed. Joint analysis of the structural studies and electrical transport characteristics is enabled to explain new and interesting results. It is established that modification with iron has little effect on the electrical resistance. On the other hand, modification is strongly reflected on the ferromagnetic resistance anisotropy. It is shown that the localization mechanism and anisotropic magnetoresistance are manifested in magnetoresistance. Anisotropic magnetoresistance arises due to the features of magnetization of ferromagnetic phase in an external magnetic field.

Keywords: Multi-walled carbon nanotubes, Electrical resistance, Magnetoresistance.

Электросопротивление и магнитосопротивление модифицированных углеродных нанотрубок

Т.А. Лень, И.В. Овсиенко, Л.Ю. Мацуй, А.В. Тугай

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, просп. Глушкова, 4, 01601, МСП, Киев, Украина

В работе приведены результаты экспериментальных исследований магнитосопротивления и электросопротивления углеродных нанотрубок модифицированных железом и оксидом железа. Проведено комплексное исследование процессов, которые действуют при изменении температуры модифицированных УНТ. Совместный анализ структурных исследований и электротранспортных характеристик дал возможность объяснить новые и интересные результаты. Обнаружено, что модифицирование железом слабо влияет на электросопротивление. С другой стороны модифицирование сильно отражается на ферромагнитной анизотропии сопротивления. Показано, что локализационный механизм и анизотропное магнитосопротивление проявляются в магнитосопротивлении. Анизотропное магнитосопротивление возникает вследствие особенностей намагничивания ферромагнитной фазы во внешнем магнитном поле.

Ключевые слова: Многостенные углеродные нанотрубки, Электросопротивление, Магнитосопротивление.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.dailytechinfo.org/nanotech/4281-.html>
2. I. Ovsienko, T. Len, L. Matzui, Yu. Prylutsky, P. Eklund, F. Normand, U. Ritter, P. Scharff, *Physica E* **37**, 78 (2007).
3. L.Yu. Matzui, I.V. Ovsienko, T.A. Len, Yu.I. Prylutsky, P. Scharff, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **13**, 259 (2005).
4. I. Ovsienko, T. Len, L. Matzui, O. Golub, Yu. Prylutsky, P. Eklund, *Mater. Sci. Eng. C* **26**, 1180 (2006).
5. Т. Лень, І. Овсієнко, Л. Мацуй, А. Брусиловець, Л. Капітанчук, *ФХТТ* **6** No 4, 680 (2005).
6. I.V. Ovsienko, T.A. Len, L.Yu. Matzui, Yu.I. Prylutsky, U. Ritter, P. Scharff, F. Le Normand, P. Eklund, *Molecular Cryst. Liquid Cryst.* **468**, 289 (2007).
7. A.B. Kaiser, G.U. Flanagan, D.M. Stewart, *Synth. Met.* **117**, 61 (2001).
8. A.B. Kaiser, C. Gómez-Navarro, R.S. Sundaram, M. Burgharg, K. Kern, *Nano Lett.* **9**, No 5, 1787 (2009).
9. Л.Ю. Мацуй, Т.А. Лень, І.В. Овсієнко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **7**, 383 (2009).
10. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников* (М.: Наука, 1979).
11. L. Piraux, V. Bayot, J.-P. Michenaud, J.-P. Issi, *Physica Scripta* **37**, 942 (1988).
12. L. Piraux, V. Bayot, X. Gonze, *Phys. Rev. B* **36**, 9045 (1987).
13. Т.А. Лень, Л.Ю. Мацуй, І.В. Овсієнко, Ю.І. Прилуцкий, І.В. Беркутов, В.В. Андриевский, Г.Е. Гречнев, Ю.А. Колесниченко, *Физика низких температур* **37** Вып. 9-10, 1027 (2011).
14. I.V. Ovsienko, L.Yu. Matzui, T.A. Len, N.I. Zakharenko, N.G. Babich, Y.I. Prylutsky, D. Hui, Yu.M. Strzhemechny, P.C. Eklund, *Nanoscale Res. Lett.* **3**, 60 (2008).
15. K.C. Christidesa, *J. Appl. Phys.* **94**, 2516 (2003).
16. L. Berger, *J. Appl. Phys.* **67**, 5549 (1990).
17. С.В. Вонсовский, *Магнетизм* (М.: Наука, 1976).
18. І.М. Пазуха, Ю.М. Шабельник, І.Ю. Проценко, *ФХТТ* **13** No 4, 907 (2012).