

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Ордена Ленина Сибирское отделение
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ им. Г.И. Будкера

Е.И. Жмуриков, А.И. Романенко, О.Б. Анিকেева,
Teschio Luigi

КВАНТОВЫЕ ПОПРАВКИ В ПРОВОДИМОСТИ
УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА
НА ОСНОВЕ ИЗОТОПА УГЛЕРОДА ^{13}C
С ПОВЫШЕННОЙ ПЛОТНОСТЬЮ

ИЯФ 2006-31

Новосибирск
2006

Квантовые поправки в проводимости углерод-углеродного композита
на основе изотопа ^{13}C с повышенной плотностью

*Е.И. Жмуриков**, *А.И. Романенко***, *О.Б. Аникеева***,
*Tecchio Luigi****

*Институт ядерной физики им. Н.М. Будкера СО РАН, 630090, г. Новосибирск

**Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

***Национальная лаборатория Леньяро,

Национальный институт ядерной физики, Италия

Аннотация

В данной работе проведен анализ проводимости порошка чистого изотопа ^{13}C и углерод-углеродного композита с повышенной плотностью ($\rho \sim 1.55 \text{ г/см}^3$) на его основе.

Показано, что проводимость как порошка чистого изотопа ^{13}C , так и композита на его основе при температурах, близких к гелиевым, определяются квантовыми поправками, связанными с механизмом двумерной слабой локализации.

Предполагается, что переход к степенной зависимости проводимости композита от температуры связан с влиянием переходов носителей между оборванными и перепутанными графеновыми слоями в композите со сложной микроструктурой. Однако, в целом, характер температурной зависимости проводимости углеродного композита остается неясным.

1. Квантовые поправки к проводимости

Основные положения теории квантовых явлений в проводимости заключаются в следующем: диффузионное движение электронов сопровождается квантовой интерференцией волновых функций невзаимодействующих электронов, так называемой слабой локализацией электронов.

При низких температурах в неупорядоченных системах возрастает роль межэлектронного взаимодействия, по сравнению с тем, что имеет место в идеальном кристалле.

Эти эффекты приводят к появлению квантовых поправок к классической проводимости (выражаемой формулой Друде), аномальным образом зависящих от температуры и магнитного поля, что дает возможность определения целого ряда параметров, связанных с квантовой природой проводимости.

Здесь и далее мы следуем логике работы [1].

Итак:

Теория квантовых поправок развита для вырожденного электронного газа в области металлической проводимости при условии слабой разупорядоченности системы, что означает: длина свободного пробега l больше длины волны электрона, т.е. $k_F l > 1$, где k_F – импульс электрона на уровне Ферми. Характер проявления квантовых поправок к проводимости вводит в рассмотрение принципиально новые величины: длину диффузии электрона за время релаксации фазы его волновой функции τ_φ , т.е. $L_\varphi = (D\tau_\varphi)^{1/2}$ и длину когерентности $L_T = (\hbar D/2\pi kT)^{1/2}$, где D – коэффициент диффузии.

Частота сбоя фазы τ_φ^{-1} определяется неупругим и квазиупругим рассеянием электронов (электрон-электронным, электрон-фононным взаимодействиями) или рассеянием на магнитных примесях. Для неупорядоченных систем, в которых в выражении для коэффициента диффузии [2] как плотность состояний на поверхности Ферми, так и длина свободного пробега электронов не зависят от температуры, температурная зависимость длины сбоя фазы L_φ определяется температурной зависимостью времени релаксации фазы τ_φ . При участии нескольких процессов в формировании времени сбоя фазы величина τ_φ определяется суммированием обратных времен [3], соответствующих различным механизмам.

Часто зависимость τ_φ от температуры может быть описана выражением

$$\tau_\varphi = \text{const} \cdot T^{-P},$$

где величина p определяется механизмом рассеяния. Так, если основным механизмом релаксации фазы волновой функции являются квазиупругие столкновения, то есть столкновения с малой передачей энергии, то $p = 1$.

Согласно [1] при сильно неупругих столкновениях время сбоя фазы τ_ϕ , время между неупругими столкновениями τ_{in} и время энергетической релаксации τ_e имеет один порядок величины. Если рассеяние не является квазиупругим и связано с электрон-электронным взаимодействием, то согласно [4] $\tau_e \sim T^{-2}$, если доминирует механизм электрон-фононного взаимодействия, то $\tau_e \sim T^{-3}$.

Поскольку в общем случае квантовые поправки к проводимости в соответствии с [2] равны:

$$\begin{aligned} \{-L_\phi^{-1}\} \quad d = 3, \\ \delta\sigma/\sigma \sim -e^2/\hbar \{\ln(L_\phi/l)\} \quad d = 2, \\ \{L_\phi\} \quad d = 1, \end{aligned} \quad (1)$$

то зависимость вида $\tau_\phi \sim T^{-2}$ для трехмерных систем приводит к линейной зависимости проводимости от температуры, поскольку в этом случае $L_\phi \sim T^{-1}$.

Температурную зависимость электропроводности именно такого рода наблюдали авторы работы [5] для образцов многослойных углеродных нанотрубок, полученных в электрической дуге.

Интересно, что линейная или степенная температурная зависимость проводимости наблюдается в случае нанокомпозитов на основе кобальта с тонкой диэлектрической прослойкой из оксидов алюминия или кремния [6]. В этом случае авторы говорят о наличии локализованных состояний в диэлектрической матрице, в ситуации, когда на перенос заряда начинают влиять фононы, и показатель степени γ в зависимости проводимости от температуры

$$\sigma_n \sim T^\gamma$$

зависит от среднего числа локализованных состояний в каналах между соседними гранулами.

В этом температурном интервале электроны по отдельным проводящим каналам могут туннелировать от гранулы к грануле, не задерживаясь на оборванных связях, а изменяя свою энергию за счет взаимодействия с фононами, т.е. доминирует механизм неупругого резонансного туннелирования [7].

2. Приборы и техника эксперимента

Порошковый дифракционный эксперимент был выполнен на дифрактометре URD-6 с использованием монохроматизированного CuK α -излучения. Дифрактограммы были сняты методом сканирования по точкам с шагом

0.05° и временем накопления 10 с в каждой точке в интервале углов 10 – 110° по 2Θ.

Электронно-микроскопические съемки образцов были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100С (Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ и разрешении 0.5 нм. Для съемки образцы готовили из спиртовых суспензий, капля которых помещалась на углеродные подложки, закрепленные на медных сетках-объектодержателях.

Температурные зависимости электросопротивления образцов измерялись на постоянном токе четырехконтактным методом в атмосфере гелия и на воздухе. Использовалась оригинальная установка с двумя измерительными блоками, рассчитанными на интервалы температур 4.2 – 300 К и 300 – 1100 К. Образцы композита для измерений изготавливались следующим образом – из исходной таблетки вырезался блок с размерами 1·0.5·10 мм³. Электрические контакты приготавливались серебряной пастой G 3692 Acheson Silver DAG 1415 mit Pinsel (Германия) и имели сопротивление 1 Ом. Образцы порошка ¹³C для измерений прессовались в стеклянную ампулу диаметром 2 мм и длиной 20 мм. Четыре контакта подводились серебряной проволокой с торцов ампулы.

Магнитосопротивление и эффект Холла измерялся при температуре 4.2 К в атмосфере гелия на оригинальной установке со сверхпроводящим соленоидом до 1.15 Т.

Микрофотографии были выполнены на растровом сканирующем микроскопе LEO 1430 VP с энергодисперсионным спектрометром EDX ONFORD.

3. Образцы

Порошок ¹³C имеет очень высокую удельную поверхность, соизмеримую с удельной поверхностью активированных углей (800 м²/г). Величина удельной поверхности пекового кокса, например, на три порядка меньше, чем для порошка изотопа. Адсорбционная емкость порошка искусственного графита фракции – 400/315 мкм составляет 0.3 см²/г. Таким образом, данный параметр у изотопа в 300 раз больше, что свидетельствует о сильно развитой пористости внутри частиц.

Структурная прочность частиц порошка ¹³C составляет 113.6 Кгм/м². Зольность усредненного образца определяли методом сжигания при температуре 850°С. Спектральный анализ примесных элементов проводили на спектрометре ДФС-8.

Порошок изотопа содержит большое количество летучих – 4.94 масс.%, а также зольных примесей – 1.7 масс.%.

Высокая удельная поверхность и внутренняя пористость частиц не позволяли ранее получить углерод-углеродный композит с плотностью выше, чем 0.68 г/см³.

Опытные образцы более плотных композитов (с плотностью до 1.55 г/см^3) были приготовлены в НИИ графита (г. Москва) из порошкового изотопного сырья по усовершенствованной технологии. Наполнитель (порошок ^{13}C , произведенный в Cambridge Isotope Laboratories) смешивался со связующим и катализатором, прессовался, обжигался и графитизировался. Полученные образцы имели плотность $1.2 - 1.6 \text{ г/см}^3$ и содержание изотопа $^{13}\text{C} \sim 65 - 70$ весовых %.

4. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена микрофотография порошка на основе изотопа ^{13}C .

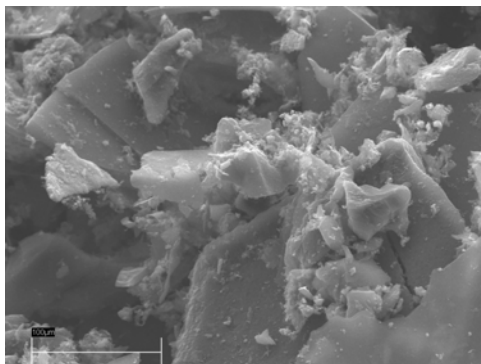


Рис. 1. Морфология порошка на основе изотопа ^{13}C . Измерения проведены на сканирующем микроскопе LEO 1430 VP с увеличением в 440 раз.

Кривая температурной зависимости проводимости этого порошка ^{13}C (рис. 2) описывается логарифмической зависимостью проводимости от температуры.

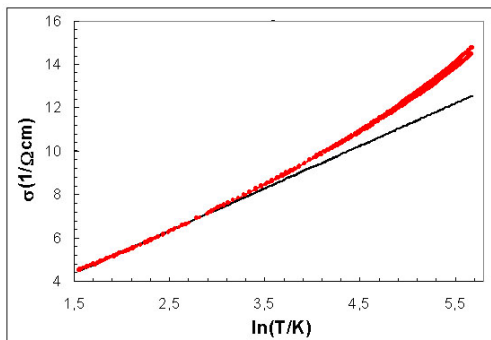


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости углеродного порошка на основе изотопа ^{13}C , измеренная четырехзондовым методом в ампуле.

Эта температурная зависимость достаточно близка к таковой для термической сажи и указывает на наличие двумерной локализации при температурах ниже 50 К.

Согласно [8] в кристаллите сажи атомы расположены упорядоченно только в двух направлениях, лежащих в плоскости слоя, в третьем направлении упорядоченность практически отсутствует. В плоскости сажевого кристаллита атомы углерода упакованы в гексагоны, с расстоянием между атомами углерода 1.42 Å, однако расстояние между графеновыми слоями в саже заметно больше, чем в графите и составляет 3.45 – 3.70 Å. Частица сажи часто представляет собой набор отдельных кристаллитов, состоящих из 3-5 параллельных слоев гексагонов [9]. Форма частиц сажи обычно близка к шарообразной, причем поверхность их может быть как гладкой, так и шероховатой. Кристаллиты, расположенные в глубине сажевой частицы, ориентированы беспорядочно друг относительно друга, а находящиеся вблизи поверхности формируют сферическую оболочку. Сажевые частицы объединяются в сажевые структуры, сажа с более высокой структурностью имеет более высокую электропроводность и меньшую кажущуюся плотность, чем сажа, не имеющая сложных структур.

Температурная зависимость проводимости сажевого порошка лимитируется температурной зависимостью проводимости отдельных графеновых слоев, которые, как представляется, образуют единый проводящий перколяционный кластер, где вклад контактов кристаллитов и зерен в общую температурную зависимость проводимости несущественен.

Измерения магнетосопротивления порошка ^{13}C , выполненные при гелиевой температуре, демонстрируют полное отсутствие изменения такового с изменением магнитного поля в пределах от нуля до $\pm 1,15$ Тл.

Последнее обстоятельство может быть связано с крайне малой величиной областей упорядочения. Так, согласно данным рентгенодифракционного анализа, на рентгенограмме порошкового образца наблюдается, по существу, только один хорошо выраженный уширенный дифракционный пик, соответствующий по своему положению рефлексу 002 для структуры графита. Форма этого дифракционного пика указывает на наличие в образце двух фракций с различной дисперсностью и, по-видимому, с различным межплоскостным расстоянием d_{002} . Слабый дифракционный пик в области 100 рефлекса по уширению соответствует размеру ОКР 20 Å, однако его трудно отнести к какой-то определенной фракции.

Таблица 1

Образец (порошок)	Межплоскостное расстояние D_{002} , Å	Размеры ОКР, Å	
		001 (Lc)	hk0 (La)
Фракция 1	3.43 – 3.44	40	20 ?
Фракция 2	3.6 – 3.65	20	

Более сложный характер имеет проводимость композита с плотностью $\rho \sim 1,55 \text{ г/см}^3$ на основе изотопа ^{13}C , с содержанием изотопа $\sim 70\%$ (рис. 3). В целом, эта температурная зависимость проводимости от температуры близка к линейной и может быть в принципе объяснена доминированием трехмерных квантовых поправок во всем температурном диапазоне, связанных с электрон-электронным взаимодействием, как в случае [5].

Магнетосопротивление, измеренное для изотопного композита при гелиевых температурах, является отрицательным в диапазоне от 0 до $\pm 1.15 \text{ Тл}$, и обусловлено подавлением интерференционных квантовых поправок магнитным полем.

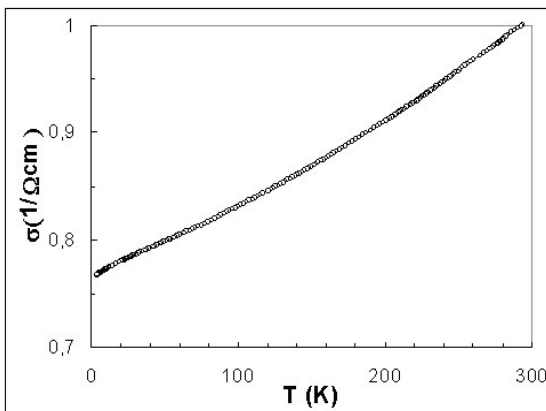


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости углерод-углеродного композита на основе изотопа ^{13}C с повышенной плотностью $\rho \sim 1,55 \text{ г/см}^3$.

Подобно тому, как это было сделано в работе [10], можно выделить так называемую аномальную часть низкотемпературной зависимости проводимости и представить ее в координатах $\Delta\sigma(T) - \ln T$ и в координатах $\Delta\sigma(T) - T^{1/2}$, где $\Delta\sigma(T) = \sigma(T)_{\text{эксп}} - \sigma(T)_{\text{эстр}}$.

Аномальная часть, полученная вычитанием регулярной части из экспериментальных данных, достаточно хорошо спрямляется в координатах $\Delta\sigma(T) - \ln T$ (рис. 4).

Это также свидетельствует в пользу того, что двумерные квантовые поправки, связанные с электронной интерференцией, доминируют при низких температурах.

Возможной причиной отклонения температурной зависимости проводимости от логарифмической в сторону степенного закона может быть ненулевая вероятность перехода носителей между слоями, что связано с общей высокой дефектностью графеновых слоев и более чем сложной микроструктурой композита (рис. 5). Влияние подобного рода переходов на квантовые поправки проанализированы в [11] для случая оксидных сверхпроводников, обладающих перовскитной слоистой структурой.

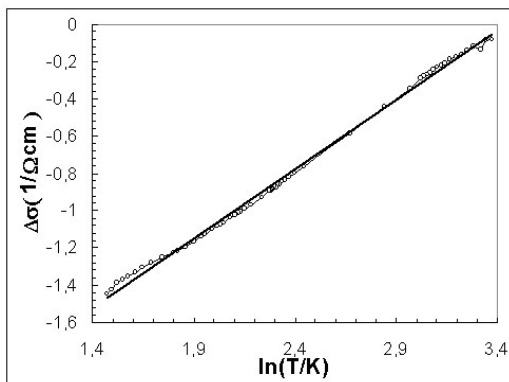


Рис. 4. Аномальная часть низкотемпературной зависимости электропроводности в координатах $\Delta\sigma(T) - \ln T$.

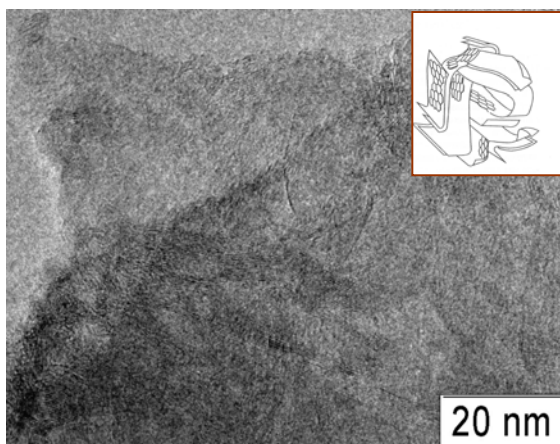


Рис. 5. Изображение высокого разрешения структуры морфологического типа «кружева». Вещество состоит из хаотически расположенных искривленных и изломанных листов графита, состоящих из 10-20 слоев.

Следуя [11], влияние переходов между слоями на характер проводимости можно качественно пояснить следующим образом. Полная величина интерференционной поправки пропорциональна вероятности возвращения в стартовую точку за время, меньшее времени сбоя фазы τ_φ . Пусть, например, структура представляет собой два параллельных слоя. Если переходов между ними нет, то каждый слой дает поправку к проводимости согласно формуле (1) в виде:

$$\delta\sigma/\sigma \sim -e^2/\hbar \ln(L_\varphi/l). \quad (2)$$

В данном случае длина диффузии связана со временем релаксации его волновой функции соотношением $L_{\varphi} = (D \tau_{\varphi})^{1/2}$.

Общая поправка к проводимости для такой двухслойной структуры будет, соответственно, в два раза больше. Если окажется, что время перехода между слоями τ_{ij} сравнимо со временем сбоя его волновой функции τ_{φ} , то вместо того, чтобы вернуться в стартовую точку, электрон может оказаться в соседнем слое с другой координатой z . Ясно, что такие траектории перестанут вносить вклад в интерференцию, и величина поправки будет меньше, чем $-2e^2/h \ln(L_{\varphi}/l)$. Ясно также, что изменится и форма кривой температурной зависимости проводимости.

В том случае, когда время переходов между слоями τ_{ij} меньше времени его энергетической релаксации τ_e (или времени релаксации импульса τ_p по терминологии авторов) то согласно [11] образуется трехмерная поверхность Ферми и квантовые поправки для такой структуры следует рассматривать также, как и для трехмерного анизотропного проводника.

Еще одним интересным следствием, полученным в [11] является то, что время переходов между слоями τ_{ij} уменьшается с ростом температуры, что фактически означает рост вероятности межслоевых переходов с увеличением температуры.

5. Выводы

Представляется, что температурная зависимость проводимости порошка на основе изотопа углерода ^{13}C связана с небольшими фрагментами графеновых плоскостей и решающий вклад в эту температурную зависимость вносят квантовые поправки, связанные с механизмом двумерной слабой локализации по крайней мере до температуры 50 К.

Вклад квантовых поправок, связанный с двумерной слабой локализацией, может быть выделен также для изотопного композита с плотностью 1.55 г/см^3 при температурах, близких к гелиевым. Однако в целом характер температурной зависимости проводимости данного композита остается неясным.

Авторы благодарят дфмн Бубненко И.А. (НИИ Графит СО РАН) за синтезированные образцы углеродных композитов на основе изотопа углерода; дфмн Цыбулю С.В. за рентгенографические измерения (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН); Абросимова О.Г. (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) и Титова А.Т. (Институт геологии им. А.А. Трофимука СО РАН) за электронно-микроскопические измерения.

Работа была поддержана грантом РНП..2.1.1.1604.

Литература

1. *Батурина Т.И.* Квантовый транспорт в тонких сверхпроводящих пленках PtSi и мезоскопических гибридных системах на их основе // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Новосибирск, 2002.
2. *Романенко А.И.* Структурная релаксация в твердых телах (аналитический обзор). Глава 1 // Диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Новосибирск, 2000.
3. *Кульбачинский В.А.* Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и свехрешетки, М., МГУ, 1998, 164с.
4. *Kawabata A.* Theory of negative magnetoresistance in three-dimensional systems // Solid State Communication, 1980, v.34, p.431-432.
5. *Кудашов А.Г., Окотруб А.В., Юданов Н.Ф., Романенко А.И., Булушева Л.Г., Абросимов А.Г., Чувиллин А.Л., Пажетов Е.М., Боронин А.И.* Газофазный синтез азотосодержащих углеродных нанотрубок и их электронные свойства // ФТТ, 2002, т.44, вып.4, с.626-629.
6. *Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В.* Нанокompозитные структуры на пути в наноэлектронику // Природа, 2006, №1, с.11-19.
7. *Глазман Л.И., Матвеев К.А.* Неупругое туннелирование через тонкие амoфные пленки // ЖЭТФ, 1988, т.94, вып.6, с.332-343.
8. *Мармер Э.Н.* Углеродитовые материалы // М., «Металлургия», 1973.
9. *Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров.* Химия природных энергоносителей и углеродных материалов // Учебное пособие, гл.2, Москва, 1998.
10. *Романенко А.И., Окотруб А.В., Кузнецов В.Л., Котосонов А.С., Образцов А.Н.* // Неоднородные электронные состояния в углеродных наноструктурах различной размерности и кривизны образующих их графеновых слоев // УФН, 2005, т.175, №9, с.1000-1004.
11. *Миньков Г.М., Пономарев А.И., Шерстобитов А.А., Новокшионов С.Г., Иванов А.А.* Квантовые поправки к проводимости в естественной свехрешетке $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ // ФТТ, 2005, т.47, вып.10, с.1894-1900.

*Е.И. Жмуриков, А.И. Романенко, О.Б. Аникеева,
Tecchio Luigi*

Квантовые поправки
в проводимости углерод-углеродного композита
на основе изотопа ^{13}C с повышенной плотностью

*E.I. Zhmurikov, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva,
Tecchio Luigi*

Quantum correction to conductivity
of carbon-carbonic composite based on ^{13}C isotope
with the higher density

ИЯФ 2006-31

Ответственный за выпуск А.М. Кудрявцев

Работа поступила 23.05. 2006 г.

Сдано в набор 25.05. 2006 г.

Подписано в печать 26.05. 2006 г.

Формат 60x90 1/16 Объем 0.7 печ.л., 0.6 уч.-изд.л.

Тираж 100 экз. Бесплатно. Заказ № 31

Обработано на IBM PC и отпечатано
на ротапинтере “ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН”,
Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 11