

## Влияние давления и магнитного поля на процессы переноса заряда в плотных слоях ориентированных углеродных нанотрубок

З.Я.Косаковская<sup>1</sup>, И.А.Чабан<sup>2</sup>, В. Sundqvist<sup>3</sup>, Bingbing Liu<sup>3</sup>, Г.Г.Косаковский

<sup>1)</sup> *Институт радиотехники и электроники РАН, 125009, Москва, Россия*

<sup>2)</sup> *Акустический институт им. ак.Н.Н.Андреева, 117036, Москва, Россия*

<sup>3)</sup> *Department of Experimental Physics, Umea University, 901 87 Umea, Sweden*

Приводятся результаты измерения электрического сопротивления вдоль плотного слоя углеродных нанотрубок, ориентированных нормально к подложке, как функции температуры при атмосферном давлении и гидростатическом давлении 0,7 ГПа. При давлении 0,7 ГПа в образцах с однослойными нанотрубками наблюдалось резкое падение сопротивления на 6 - 7 порядков в интервале температур 250-330К. Эти результаты интерпретируются как возникновение сверхпроводимости вдоль слоя, связанной с существованием кольцевых токов вокруг нанотрубок. Приводятся результаты измерения сопротивления нанотрубного слоя в магнитном поле как функции угла между магнитной индукцией и нормалью к слою, подтверждающие существование таких токов.

Более десяти лет свойства углеродных нанотрубок, являющихся квазиодномерными полыми цилиндрическими молекулами нанометрового диаметра и длиной до нескольких микрон, вызывают повышенный интерес исследователей. Значительная часть теоретических и экспериментальных работ связана с исследованием электропереноса вдоль индивидуальной нанотрубки или жгута нанотрубок. Наиболее интересным экспериментальным результатом является обнаружение бездиссипативного характера электронного транспорта вдоль нанотрубки длиной в несколько микрон, наблюдаемого при низких температурах [1,2].

Известно много работ по исследованию электронного транспорта на межмолекулярном уровне в пленках из ориентированных нанотрубок и прессованных образцах с произвольной ориентацией нанотрубок. Исследовалось влияние температуры, магнитного поля, давления на перенос заряда между нанотрубками [3,4]. Однако эти исследования проводились на образцах с низкой плотностью нанотрубок, когда расстояние между стенками соседних нанотрубок значительно превосходило их радиус. Поскольку взаимодействие между нанотрубками в таких образцах сравнительно слабое (ван-дер-ваальсовское), то проводимость в них имела прыжковый характер. В экспериментальной работе [6] авторами наблюдался захват магнитного потока в многосвязанной структуре из углеродных нанотрубок, который авторы связывают с существованием кольцевых токов. О возможности бездиссипативного движения делокализованных электронов в плоскости перпендикулярной оси нанотрубки по кольцевым орбитам, либо спиральным орбитам (для хиральных нанотрубок) сообщалось в теоретических работах [7,8].

Предметом нашего сообщения являются результаты исследования проводимости плёнок с вы-

сокой плотностью ориентированных углеродных нанотрубок при воздействии на них давления и магнитного поля. Исследованные нами плёнки из углеродных нанотрубок толщиной 0,28 мкм были синтезированы на кварцевой подложке электронно-лучевым методом [5]. Структура полученных образцов изучалась методом сканирующей туннельной микроскопии. Плёнки имели высокую плотность однослойных нанотрубок диаметром 1.1нм, нормально ориентированных к подложке и объединенных в жгуты диаметром 3-5нм. Расстояние между стенками нанотрубок в жгутах 0,16 - 0,18 нм и расстояние между жгутами 1 - 2 нм.

Если допустить существование кольцевых токов вокруг нанотрубки, то на внешних поверхностях плотных жгутов нанотрубок  $\pi$ -электроны не израсходованы и в результате перескоков  $\pi$ -электронов по связям могут образовываться кольцевые токи, которые можно рассматривать, как результат сложения кольцевых токов отдельных нанотрубок расположенных близко друг к другу. Для того, чтобы эти перескоки были достаточно эффективными, температура должна быть достаточно высокой. Эти кольцевые орбиты квантованы, и каждая может содержать не более двух электронов. Появление кольцевых токов не только может увеличить проводимость в направлении, перпендикулярном к трубкам, но и увеличить магнитные моменты нанотрубок. При существовании кольцевых токов должен появиться гистерезис в результате захвата магнитного потока кольцевыми токами. Роль этих кольцевых токов может оказаться и более значительной. Возможно, что при определённых условиях (например, под давлением) происходит перекрытие кольцевых орбит жгутов, имеющих по одному электрону, и электронам будет выгоднее оказаться на одной орбите с противоположно направленными спинами. В результате появится набор двухуровневых систем. Эти уровни образуют две узкие полосы (узость связана со слабостью перекрытия). Расстояние между полосами равно энергии разрыва пары. При достаточно низких температурах нижняя полоса будет заполненной, а верхняя пустой. Резонансное движение пар, возможное благодаря узости полосы, и наличие щели между этими двумя полосами приведёт к сверхпроводимости при перекрытии орбит двухуровневых систем, превышающем порог протекания. Движение пар будет носить кооперативный характер. Критическая температура будет определяться следующим выражением:

$$T_k = b k_B^{-1} [ E_2 - E_1 + 0,5 ( W_1 + W_2 ) ],$$

где  $E_1$  и  $E_2$  – энергии, соответствующие серединам этих полос,  $W_1$  и  $W_2$  – ширины этих полос,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $b$  – постоянная порядка единицы. Сверхпроводимость будет иметь место при  $T < T_K$ .

Нами были проведены измерения сопротивления плёнок при атмосферном давлении и комнатной температуре в магнитном поле 0.9 Тл как функции угла между магнитной индукцией и нормалью к слою (Рис.1).

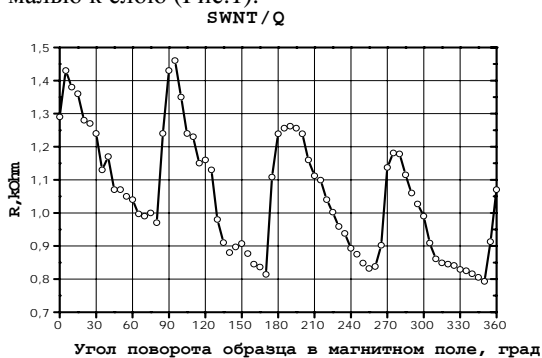


Рис.1.

Вращение образца производилось с постоянной угловой скоростью  $\omega$ . Как видно из рис.1, при  $\varphi = 90, 180, 270$  и  $360^\circ$  наблюдались максимумы сопротивления. Подъём сопротивления до максимального значения происходил резко, а последующий спад медленно, так что и минимумы сопротивления находились вблизи  $90, 180, 270$  и  $360^\circ$ . После одного оборота сопротивление плёнок уменьшилось на 17%. После снятия магнитного поля возвращение сопротивления к первоначальному значению происходило через несколько десятков часов.

Полученные данные можно интерпретировать следующим образом. Из-за слабой связи  $\pi$ -электронов с трубкой под действием силы Лоренца  $F_L$  происходит их отрыв от трубки. Отрыв  $\pi$ -электронов от трубки в результате их закручивания будет происходить независимо от того, в какую сторону направлена скорость  $\pi$ -электронов. При максимальной  $F$  ( $\varphi = 0, 180$  и  $360^\circ$ ) максимальное количество  $\pi$ -электронов разорвёт связь с нанотрубкой, что приведёт к уменьшению  $R$ . Минимумы сопротивления вблизи  $90$  и  $270^\circ$  можно объяснить возникновением вихревых электрических полей при изменении магнитного поля или, что то же, в возникновении эдс индукции, которая усиливает токи, текущие либо в одну, либо в другую сторону, и является дополнительной причиной, отрывающей  $\pi$ -электроны от трубки. Это приводит к уменьшению сопротивления, но уже при  $90$  и  $270^\circ$ . Рассмотренный эффект существенен лишь для орбит с достаточно большой площадью, которые мы и рассматриваем. Поскольку притяжение  $\pi$ -электронов к трубкам слабое, то при снятии магнитного поля оторвавшиеся от трубок и ушедшие достаточно далеко  $\pi$ -электроны очень медленно возвращаются в

состояние, связанное с трубками. В экспериментах с магнитным полем в слоях из однослойных нанотрубок несмотря на существование кольцевых токов, сверхпроводимость не возникала, поскольку из-за большого расстояния между жгутами нанотрубок перекрытие кольцевых токов было недостаточным.

Были проведены измерения температурной зависимости сопротивления нанотрубной плёнки в интервале температур 125–450 К при атмосферном давлении и при гидростатическом давлении 0,7 ГПа (Рис.2).

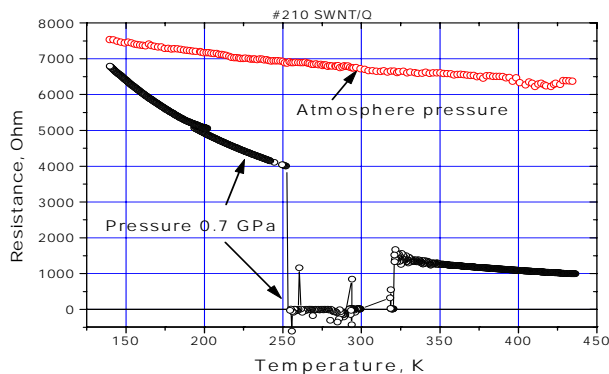


Рис.2.

Температурная зависимость сопротивления при атмосферном давлении и давлении 0.7 ГПа имеет активационный характер. При давлении 0.7 ГПа в интервале температур 250–330 К наблюдалось резкое падение сопротивления на 6–7 порядков. Можно предположить, что под давлением возникшие при достаточно высоких температурах кольцевые орбиты, содержащие по одному электрону, перекрываются, что приводит к синглетному спариванию электронов при  $T_K \approx 330$  К и возникновению двухуровневых систем, описанных ранее. Понижение температуры ниже  $T_K$  приводит к появлению сверхпроводимости, для возникновения которой достаточно существования резонансного движения пар, обусловленного узостью полосы, достаточного перекрытия орбит и наличия щели. Температура 250 К – температура исчезновения кольцевых токов.

Результаты экспериментов, приведенные выше, являются доказательством существования кольцевых токов. Если мы правы, то в приведённых экспериментах впервые наблюдалась сверхпроводимость на межмолекулярном уровне в плотных структурах из ориентированных нанотрубок при комнатной температуре и выше комнатной под давлением.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку грантами № 04-02-16897 и № 03-02-17499

Bockrath M. et al., Nature (London) 397, 598 (1999).

Stefan Frank et al., Science 280 1744 (1998).

D.S. Tang, Z.X. Bao, L.J. Wang et al. J. Physics and Chemistry of Solids 61, 1175 (2000).

Bingbing Liu, B. Sundqvist, O. Andersson et al. Solid State Communications 118, 31 (2001)

З.Я. Косаковская, Л.А. Чернозатонский, В.А. Фёдоров. Письма ЖЭТФ, 56 (1), 26 (1992).

В.И. Цebro, О.Е. Емельяновский. УФН, 170(8), 906 (2000).

M. Lisovski, E. Zipper and M. Stebelski. Phys. Rev. B, 59(12), 8305 (1999).