

# 单壁碳纳米管微分电导在高压和强磁场下的实验研究\*

蔡建臻<sup>1)</sup> 朱宏伟<sup>2)</sup> 吴德海<sup>3)</sup> 刘 峰<sup>4)</sup> 吕 力<sup>1)†</sup>

1) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

2) Department of Electrical and Computer Engineering and Center for Computation and Technology, Louisiana State University, Baton Rouge 70803, USA)

3) 清华大学机械工程系, 北京 100084)

4) Department of Materials Science and Engineering, University of Utah, Salt Lake City 84112, USA)

(2006 年 4 月 30 日收到, 2006 年 7 月 17 日收到修改稿)

单壁碳纳米管在高压下会发生结构相变, 导致金属型的碳纳米管变成半导体. 相变后碳纳米管中电子的库仑关联的表现形式发生变化, 从 Luttinger liquid 行为转变成环境量子涨落行为. 同时, 相变后电子波函数的相位关联导致弱局域化行为的出现. 为了研究库仑关联和相位关联之间是否有相互影响, 使用金刚石对顶砧和液压自锁高压包在 0—10 GPa 准静压范围内测量了单层碳纳米管样品在低温和不同磁场下的微分电导随偏压的依赖关系. 实验结果表明, 相位关联和库仑关联是两种独立的效应, 各自影响着电子的输运行为.

关键词: 单层碳纳米管, 高压, 微分电导

PACC: 7125X, 6148

## 1. 引 言

碳纳米管是一种理想的一维导电材料, 由于其表现出优异的力学和电学性质而具有实用价值. 对它的电学性质研究已经非常深入<sup>[1,2]</sup>, 近年来就有很多基于碳纳米管的电子器件被设计和制作出来, 应用也日益广泛<sup>[3]</sup>. 以单壁碳纳米管(SWCNT)为例, 它可看作是由一层解理的石墨原子层卷曲成筒形的结构. 卷曲的方向和直径的不同决定了 SWCNT 为金属型或是半导体型. 在理论上, 一些研究组用分子动力学模拟计算得到了 SWCNT 结构形变与外界压强的关系, 预言 1.5 GPa 时 SWCNT 将发生结构相变, 并且在电学性质上会有金属-半导体(绝缘体)转变<sup>[4,5-9]</sup>. 在实验方面, 人们通过 X 射线衍射或 Raman 散射等实验条件观测到了高压下 SWCNT 结构相变的迹象<sup>[10-14]</sup>. 法国一研究组还利用金刚石对顶砧在 3—25 GPa 压强范围对 SWCNT 进行了电学测量<sup>[15]</sup>. 但是由于该实验条件只能在 3 GPa 以上封压测量, 所以未能观测到 1.5 GPa 的相变现象. 在这

样的背景下, 我们设计了能够用于 0—10 GPa 高压条件下测量电输运性质的高压包, 并利用多功能物性测试系统(PPMS)对 SWCNT 进行了低温、强磁场、高压下电输运性质的实验研究. 在以往的实验中我们测量了 SWCNT 的电导-温度曲线、微分电导-偏压曲线和高压下的磁致电阻曲线, 发现了 1.5 GPa 时 SWCNT 发生了高压相变.

SWCNT 发生高压相变后其电子输运性质显示出很有趣的关联效应, 包括电荷与库仑关联和电子波函数的相位关联. 一方面高压导致 SWCNT 晶束中各 SWCNT 塌陷, 管与管间电子波函数的交叠自发地沿某个方向得到加强, 出现准二维特性. 这时电子波函数的相位关联导致二维弱局域化效应的出现(详见文献[16]), 并且在强磁场作用下会出现退局域化. 另一方面, 高压下 SWCNT 的结构变化使得电荷之间库仑关联的形式发生改变, 体系由一维 Luttinger liquid 行为变成环境量子涨落(EQF)输运行为. 本工作的目的是为了研究电子的相位关联与电荷库仑关联之间有无相互关系及影响. 由于强磁场能明显破坏相位关联, 因此我们在强磁场下通过测

\* 国家自然科学基金(批准号: 30374108)中国科学院知识创新工程和国家纳米科学中心资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lilu@aphy.iphy.ac.cn

量微分电导与电压依赖关系,以研究相位关联被破坏后库仑关联行为的变化.

## 2. 实验样品和测量装置

实验所用的超长 SWCNT 样品是清华大学提供的<sup>[17]</sup>,这束 SWCNT 既包含金属管又包含半导体管,定向性很好.根据热重分析检测,样品约含 5% 重量的杂质,包括催化剂颗粒和非晶碳.大部分催化剂颗粒可经过高温真空热处理或硝酸回流处理去除. Raman 光谱检测表明,碳管束中既有金属型管(谱峰位于  $197.4\text{ cm}^{-1}$  处对应结构参数(9,9)的金属管和谱峰位于  $215.6\text{ cm}^{-1}$  处对应结构参数(11,5)的金属管)也有半导体管(谱峰位于  $146.6\text{ cm}^{-1}$  对应结构参数(21,1)),管束直径分布在  $1.1\text{--}1.7\text{ nm}$  之间.在  $215.6\text{ cm}^{-1}$  处是一个尖峰,这表明直径为  $1.1\text{ nm}$  的金属型管占主导地位.另外, X 射线衍射检测显示在  $Q = 5.1\text{ nm}^{-1}$  处有尖峰,这对应碳纳米管六角形点阵(1,0)面间距.据此计算得到晶格常数为  $1.42\text{ nm}$ ,由此推算主要的单层管直径为  $1.1\text{ nm}$ .简单的测量显示此种样品导电性很好,存在宏观长度的连续导电通路,这样的金属型管电阻小,适宜在我们的高压包中进行测量.关于此 SWCNT 更详细的内容可参考文献 [17, 18].

实验所用的金刚石对顶砧(DAC)高压包为自行设计,参照了国外同类型装置的经验<sup>[19-21]</sup>,采用铍青铜材料制成,该材料无磁性并能够用于低温实验研究,可使用准静压强范围为  $1\text{--}10\text{ GPa}$ ,使用滑石粉作传压介质.我们用铅的超导转变温度-压强的关系曲线为其定标<sup>[22]</sup>,其压强不确定度约为示值的  $\pm 10\%$ .为了保证压强范围的连续性,我们还加工了一套液体介质并能自锁封压的高压包.该高压包可以使用的压强范围为  $0\text{--}1.1\text{ GPa}$ ,我们用锰铜丝电阻随压强的关系为其定标,其误差约为  $+0.5\text{ GPa}$ .这两套高压包都能够在液氮温度到室温下循环使用,并能够在磁感应强度为  $14\text{ T}$  下正常工作.

实验采用四点法测量:用四根  $25\text{ }\mu\text{m}$  粗的金丝放置到尺寸约为  $0.6\text{ mm}$  长、 $10\text{ }\mu\text{m}$  宽、 $5\text{ }\mu\text{m}$  厚的一束 SWCNT 样品(图 1)上.有两根金丝作为电流电极, SR830 型锁相放大器提供  $30.9\text{ Hz}$ ,  $0.1\text{ }\mu\text{A}$  的交流信号,该信号通过加法器和直流偏压相加,并转换为电流输出到 SWCNT 样品上.另外两根金丝上的交

流电压信号由另一个 SR830 型锁相放大器探测.直流偏压由 Keithley 2000 型电压表测量,控温和控磁场由 PPMS 完成.这样,我们可以在室温到液氮温区的任意温度,  $0\text{--}14\text{ T}$  的任意磁感应强度下测量微分电导-偏压( $dI/dV-V_b$ )的关系.

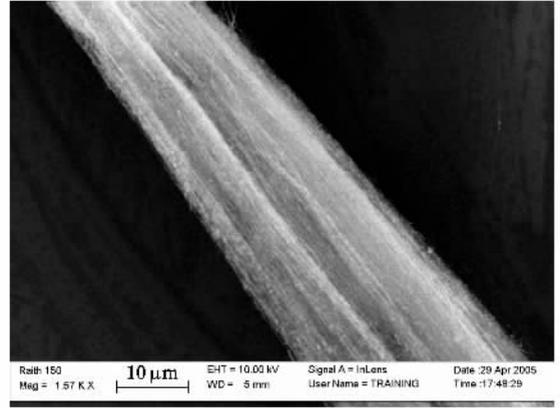


图 1 实验所用单层碳纳米管样品的电子显微镜照片

## 3. 实验结果和讨论

我们的样品在常压下的性质与以往实验研究结果是相符的<sup>[1]</sup>,尽管理论上预言金属型 SWCNT 在常压有许多有趣的电学性质<sup>[23]</sup>,但在高压下金属型 SWCNT 的输运行为不同于常压时的行为.在我们以前的高压实验研究中发现, SWCNT 的磁致电阻在高压下变成负值,这是二维弱局域化效应在磁场下退相干导致相位关联被破坏而显现的行为<sup>[16]</sup>.如图 2 所示,在  $4.2\text{ GPa}$  压强下,  $7\text{ K}$  温度的磁致电阻数据和二维弱局域化的理论计算曲线从零场到  $12\text{ T}$  一直符合得很好,这表明该体系中的相位关联与磁场的关系很密切.此外我们还发现在高压  $3.6\text{ GPa}$  以上 SWCNT 体系的输运性质与 EQF 理论非常一致, EQF 理论认为该体系中电子以集体激发的等离子体模式输运,而常压时 SWCNT 体系表现为典型的 Luttinger liquid 行为<sup>[1]</sup>.我们以  $5.4\text{ GPa}$ ,  $2\text{ K}$  温度下的  $V_b$  数据为例,由图 3 可以看出,  $dI/dV-V_b$  的测量数据与 EQF 理论曲线符合程度很好,这说明高压下 SWCNT 体系的电荷关联是遵从 EQF 行为而不是常压的 Luttinger liquid 行为.

下面研究相位关联与电荷关联的相互关系及影响.我们把高压包分别放在磁感应强度为  $0, 1, 2, 4, 6, 8\text{ T}$  的磁场中测量 SWCNT 的  $dI/dV-V_b$  关系,图 4 为在温度  $2\text{ K}$ 、压强  $6.6\text{ GPa}$  下不同磁场中所测的

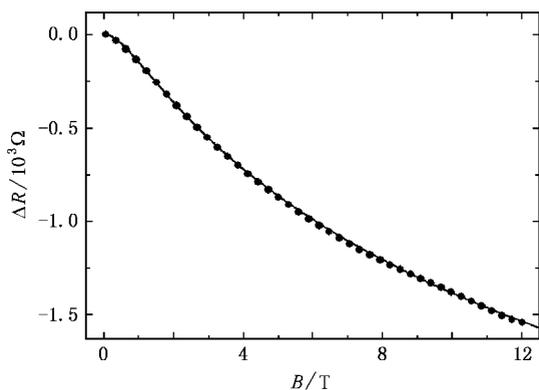


图2 在压强为 4.2 GPa、温度为 7 K 条件下磁致电阻数据和理论计算曲线 圆点为测量值,实线为理论计算值

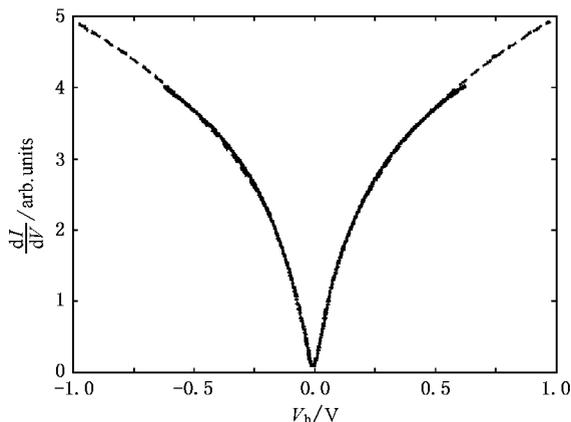


图3 在压强为 5.4 GPa、温度为 2 K 下  $dI/dV-V_b$  数据和 EQF 理论计算曲线 圆点为测量值,虚线为理论计算值

$dI/dV-V_b$  双对数坐标曲线图,不同磁场下所测的曲线形状几乎完全相同,只是在零场的基础上随磁场增加而向上平移.这一方面表明体系能态密度分布与磁场无关,另一方面由于曲线形状不变所以强磁场下该 SWCNT 体系输运性质依然遵从 EQF 行为,仍然表现出与零场时相同类型的电荷关联作用.此外,我们在 4.7 GPa 下也看到了相同的现象,如图 5 所示.

实验结果清楚地表明,电子的相位关联和电荷的库仑关联之间并不存在明显的交叉效应.我们认为,电子的弱局域化过程对应于电子在不同的 SWCNT 之间跳跃隧穿的相位相干效应.本文的实验结果表明,尽管这种跳跃隧穿的概率受库仑关联效应的影响,但是电子波函数在跳跃前后的相位保持程度不随跳跃隧穿概率而改变.

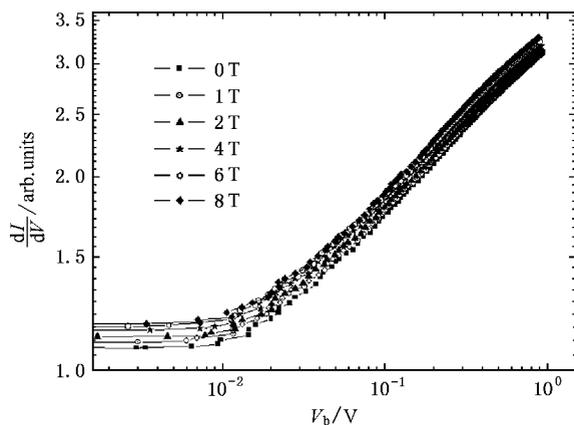


图4 在压强为 6.6 GPa、温度为 2 K 下不同磁场中的  $dI/dV-V_b$  曲线

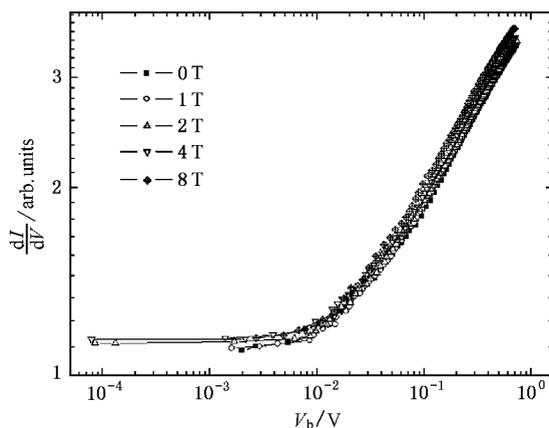


图5 在压强为 4.7 GPa、温度为 2 K 下不同磁场中的  $dI/dV-V_b$  曲线

## 4. 结 论

我们自行设计了一种用于低温强磁场环境下测量材料电学性质的高压包,利用这种高压包研究了 SWCNT 的电学性质.发现 SWCNT 束在高压相变后电子的二维相位关联得到加强,电荷关联的方式从 Luttingger liquid 方式转变成 EQF 方式.我们利用磁场破坏电子输运的相位关联,通过不同磁场下测量得到 SWCNT 束  $dI/dV-V_b$  曲线,发现磁场对  $dI/dV-V_b$  的行为没有影响,从而得到相位关联和库仑关联互为独立的结论.

感谢法国 Grenoble 实验室的 R. M. Nunez 教授提供相关高压实验技术的经验.

- [ 1 ] Bockrath M , Cobden D H , Lu J *et al* 1999 *Nature* **397** 598
- [ 2 ] Yao Z , Henk W C P , Balents L *et al* 1999 *Nature* **402** 273
- [ 3 ] Li Q , Liang E J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5931 ( in Chinese ) [ 李强、梁二军 2005 物理学报 **54** 5931 ]
- [ 4 ] Lu J Q , Wu J , Duan W *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 156601
- [ 5 ] Wu J , Zhang J , Larade B *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **69** 153406
- [ 6 ] Zhang X H , Sun D Y , Liu Z F *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **70** 035422
- [ 7 ] Sun D Y , Shu D J , Ji M *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165417
- [ 8 ] Elliott J A , Sandle J K W , Windle A H *et al* 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 095501
- [ 9 ] Liu C P , Ding J W , Yan X H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3472 ( in Chinese ) [ 刘超平、丁建文、颜晓红 2004 物理学报 **53** 3472 ]
- [ 10 ] Tang J , Qin L , Sasaki T *et al* 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 10575
- [ 11 ] Venkateswaran U D , Rao A M , Rinzler E *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 10928
- [ 12 ] Peters M J , McNeil L E , Lu J P *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **61** 5939
- [ 13 ] Karmakar S , Sharma S , Teredesai P *et al* 2003 *New. J. Phys.* **5** 143
- [ 14 ] Tang J , Qin L C , Sasaki T *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1887
- [ 15 ] Monteverde M , Nunez R M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 235501
- [ 16 ] Cai J Z , Lu L , Zhu H W *et al* 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 026402
- [ 17 ] Zhu H W , Xu C L , Wu D H *et al* 2002 *Science* **296** 884
- [ 18 ] Wei B Q , Vajtai R , Choi Y Y *et al* 2002 *Nano. Lett.* **2** 1105
- [ 19 ] Dunn K J , Bundy F P 1978 *Rev. Sci. Instr.* **49** 365
- [ 20 ] Bundy F P 1978 *Rev. Sci. Instr.* **46** 1318
- [ 21 ] Bundy F P , Dunn K J 1980 *Rev. Sci. Instr.* **51** 753
- [ 22 ] Bireckoven B , Wittig J 1988 *J. Phys. E : Sci. Instr.* **21** 841
- [ 23 ] Cao J X , Yan X H , Xiao Y *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 1440

## Study of single-walled carbon nanotube 's differential conductance in high magnetic field under high pressure \*

Cai Jian-Zhen<sup>1)</sup> Zhu Hong-Wei<sup>2)</sup> Wu De-Hai<sup>3)</sup> Liu Feng<sup>4)</sup> Lü Li<sup>1)†</sup>

1) *Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )*

2) *Department of Electrical and Computer Engineering and Center for Computation and Technology , Louisiana State University , Baton Rouge 70803 , USA )*

3) *Department of Mechanical Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China )*

4) *Department of Materials Science and Engineering , University of Utah , Salt Lake City 84112 , USA )*

( Received 30 April 2006 ; revised manuscript received 17 July 2006 )

### Abstract

Accompanied by the structural phase transition , the electron transport properties of single-walled carbon nanotubes bundles undergo a metal-semiconductor transition at a hydrostatic pressure of 1.5 GPa. In the semiconducting phase there coexist two effects——electron phase coherence which leads to two-dimensional electron weak localization , and Coulomb correlation which leads to the environmental quantum fluctuation of charge transport. We applied hydrostatic pressure up to 10 GPa to single-walled carbon nanotube bundles , and studied the bias voltage dependence of the differential conductance at low temperatures and in strong magnetic fields. Our results show that phase coherence and Coulomb correlation are two effects that independently influence on the electron transport process in the semiconducting phase of the single walled carbon nanotube bundles.

**Keywords :** single-walled carbon nanotube , high-pressure , differential-conductance

**PACC :** 7125X , 6148

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10374108 ) , the Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences and the National Center for Nanoscience and Technology of China.

† Corresponding author. E-mail : lilu@aphy.iphy.ac.cn