

文章编号:1000-582X(2002)08-0001-03

单壁碳纳米管的超导电性*

朱亚波, 王万录

(重庆大学 应用物理系, 重庆 400044)

摘要:阐述了电弧法制备单壁碳纳米管以及在单壁碳纳米管内实现超导态的实验方法。对用电弧法制备碳纳米管的实验条件、实验过程和实验产物进行了讨论。此外,分析了用“接近诱导法”实现碳纳米管的超导态的具体条件,即将单壁碳纳米管束或单个碳纳米管嵌放在两个超导电极之间,在一定的条件下,有可能在碳纳米管内诱导出超导电流。已有的实验显示碳纳米管内的超导电流的临界值较大,并表现出特殊的对温度和磁场的依赖性。“接近诱导法”打开了探索碳纳米管超导性质的大门。

关键词:碳纳米管; 超导电性; 超导转换温度; 超导临界电流

中图分类号: O482.4

文献标识码: A

碳原子能够形成多种结构的材料,例如金刚石、石墨、碳纳米管^[1]、碳巴基葱以及碳—60(C_{60})^[2]等。这些材料各具不同的空间三维或一维几何结构,并呈现出不同的空间对称性。这种几何结构和对称性对材料的电子结构有着重要的影响,进而影响到材料的物理性质如热、光甚至超导电性。

材料的超导电性从发现至今已经有近一个世纪的历史。超导态是材料失去电阻的一种特殊状态,在此状态下,从材料中通过的电流将不受到任何阻碍,并在不需要能量补充的情况下长时间存在。这种特性激励着几代科技工作者孜孜不倦地探索超导材料,并发现了多种系列的超导材料。近年来,对氧化铜系列材料的超导电性研究已经取得重大进展,超导转换温度更高的该系列的新材料不断被发现,这十分令人鼓舞。与此同时,非氧化铜系列超导材料的研究也取得长足的发展。最近,就在曾被忽视的简单金属化合物领域,超导研究又有新发现。Akimista 与他的同事们从合成的 MgB_2 化合物中测得其超导转换温度高达 $39 K$ ^[3],这是到目前为止在二元系材料中测得的最高值,引起同行的刮目相看。随着超导技术的深入发展,人类大规模使用超导技术的时代似乎越来越近了。试想象一个拥有由超导材料实现的磁悬浮列车和超速计算机的世界会多么精彩。

随着越来越多的超导材料,特别一些新型非常规的超导材料的出现,超导理论的发展也受到有力的推动。常规超导理论是 40 年前由 Bardeen、Cooper 和 Schrieffer 共同提出,故又称 BCS 理论。该理论认为处

于超导电状态的材料,其中的电子通过交换声子(phonons)进行相互作用而形成电子对(又称 Cooper 对),超导电流就是由 Cooper 电子对作定向运动形成的。BCS 理论很好地解释了常规超导体的超导机制,成为超导研究的经典性理论。但是,当发现了重费米子超导材料^[4]等非常规超导材料之后,将 BCS 理论用于此类材料的研究时遇到了困难。Sato 等^[5]针对非常规超导材料的结构特点,提出磁涨落现象对超导电子对形成的影响机制,认为此类超导材料中的电子是通过交换磁激子(magnetic exciton)进行相互作用而形成电子对,进而实现超导态。此观点引起理论界的热烈反应。

1 碳纳米管材料的超导电性

碳纳米管材料作为一种新型的非氧化铜系列材料,对它的超导电性研究已经进入起步阶段。由于受到管的直径和螺旋结构的影响,单壁碳纳米管(SWNTs)至多有 2 个最低电阻通道,相应电阻的预期值是 $6.5 k\Omega$ ^[6]。实验研究发现单壁碳纳米管的电导率随外磁场的变化而改变,这说明管内电子的自旋与外磁场之间有较强的相互作用,因此由外界改变单壁碳纳米管内的磁序列是可能的^[7]。在这种思想下,人们发现将碳纳米管嵌入 2 个超导结点之间,在超导体的超导态影响下,通过一定的外界条件能够诱导碳纳米管进入超导态。以下具体介绍用于超导研究的碳纳米管的制取^[8]以及用“接近诱导法”在碳纳米管中产生超导电流^[9]。

* 收稿日期:2002-04-10

作者简介:朱亚波(1964-),男,江苏洪泽人,副教授,重庆大学博士研究生。从事碳纳米管的制备及相关性质研究。

2 单壁碳纳米管的制备

这里用电弧放电方法制备单壁碳纳米管。电弧产生于放电反应器内 2 个石墨电极之间。阴极石墨棒直径为 16 mm、长度为 40 mm; 阳极石墨棒直径为 6 mm 长度为 100 mm, 同时在阳极石墨棒的中央钻一个直径为 3.5 mm、深度为 40 mm 的小孔, 孔内充入金属催化剂混合物以及石墨粉。放电电流是 100 A, 电压是 30 V。为了保持放电电压不变, 阳极棒设计为可调节型, 以调节其与阴极棒之间的间距(间距可选为 3 mm)。合成碳纳米管的时间选为 2 min。有趣的是, 随着催化剂混合物(可以是 Ni-Co, Co-Y, Ni-Y 的混合物)中成份比例的改变, 相应合成的各种产物的比例也改变。研究表明当催化剂中含有 1% 的 Y 和 4.2% 的 Ni 时, 最有利于单壁碳纳米管的大量合成。在这种条件下可以观察到这样一些合成产物: 1) 在反应器的腔壁上有大量的橡胶状碳灰沉积; 2) 在阴极和反应器壁之间有网状结构物产生; 3) 在阴极的端面上有圆柱状沉积物; 4) 环绕着阴极棒侧壁有环形沉积物。

图 1 和图 2 是用最新的 TEM 设备拍摄的碳纳米管及其结构图片。



图 1 碳纳米管的 TEM 照片



图 2 碳纳米管结构的 TEM 照片

用扫描电子显微镜对这些沉积物进行观测, 发现所有的沉积物都呈现丝状结构, 并且反应器内不同位置处的沉积物其丝状物结构的密度也不同, 环形沉积物内的密度最大, 器壁上碳灰内的密度最小。丝状物的直径一般在 10~20 nm 之间, 其体积估计占沉积物

总体积的 80%。在高分辨率透射显微镜(TEM)下, 可深入地观察沉积物内丝状物的微观结构。观察结果表明该沉积物内的丝状体实质上是由单壁碳纳米管晶体束(简称碳纳米管束)组合而成, 这些晶体束的直径在 5~20 nm 之间, 每一束内一般含有 20 个左右的并列的单壁碳纳米管。经过一定的测算之后获知平均每个单壁碳纳米管的直径为 1.7 nm。观测中还发现, 有些大直径的晶体束内还含有小直径的晶体束, 并且小晶体束之间具有孪晶状界面, 这种观测还可以通过衍射实验进一步的证实。深入的观察还会发现, 在合成物中存在一些散乱的纳米颗粒, 呈半球形, 直径为 3~20 nm。光谱分析显示这些颗粒是由金属催化剂原子所构成。此外, 就没再观察到其它生成物。从丝状物结构体的体积占沉积物总体积的比例来看, 用电弧放电方法制备单壁碳纳米管, 具有高产量的优点。

3 “接近诱导法”与单壁碳纳米管的超导态

这里仅将物体的态区分为“正常态(有电阻的态)”和“超导态(无电阻的态)”2 种。让正常态的金属材料与超导体材料相接触, 当正常态金属的特征长度比其态相干长度和热力学长度都小, 同时两种材料的界面接触电阻也十分小, 这时受超导态材料的诱导, 该金属有可能从正常态向超导态转化, 并且其转换温度与诱导超导材料的相应值在同一数量级上^[10]。这种“接触效应”已经受到越来越多的人关注。在碳纳米管的超导电性研究中可以运用这种方法。研究中所用的单壁碳纳米管可由前面所述的方法获得。通过进一步的纯化技术, 还可以获得单个的碳纳米管。在进行诱导实验时, 首先应制作 2 个超导结点电极, 电极的尺度很小、有上下 2 层金属材料组成, 一般为 Re/Au 或 Ta/Au。将碳纳米管的两端分别与两电极焊接在一起。由于 Re 和 Ta 的熔点很高并且与 Au 不相溶, 所以在进行激光焊接时, 该超导结点可以完全避免受损坏。这样, 由电极与碳纳米管一起组成了一个 S/N/S 结器件(junction)。这种器件的室温电阻一般随着所选择的碳纳米管室温电阻(R_0)的不同而发生很大改变。在文献[9]中取了 3 种单壁碳纳米管束样品即 R_{01} (其室温电阻是 1750 Ω)、 R_{02} (其室温电阻是 650 Ω)和 R_{03} (其室温电阻是 65 Ω), 分别测量由此 3 种样品对应的 3 个结器件的电阻随环境温度的变化。图 3 是实验结果。由图可见, 当碳纳米管束的室温电阻较大时, 随温度的降低尽管其电阻也改变(R_{02} 的电阻在下降, R_{01} 的电阻却略上升), 却没有出现零电阻态(即超导态)。然而, 对于样品 R_{03} , 其室温电阻较小, 图中显示当温度 $T < 1$ K 时, 该样品的电阻为零, 其超导态被诱导出。观察表明, 样品 R_{03} 内含有约 200 个并列的单壁碳纳米

管,因此该样品内每个碳纳米管的平均电阻大约是 13 k Ω ,这就启示我们当单个碳纳米管的电阻处在此量值上或者比此值还低时,单壁碳纳米管的超导态更易于实现。单壁碳纳米管的接近诱导实验说明当碳纳米管的特征长度较小(小于其态相干长度以及热力学长度),室温电阻也较小(所合成的纳米管具有良好的金属性)时,此类的碳纳米管的超导电态更可能被观察到,并且可能具有较高的超导转换温度。

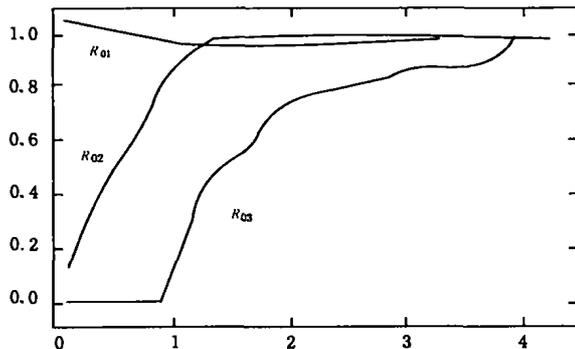


图 3 单壁碳纳米管的超导电阻随温度的变化曲线(外磁场 $H=0$)

4 结 论

尽管可以观察到碳纳米管的超导态,但是还有许多相关的实验问题和理论问题有待解决。实验研究发现,单壁碳纳米管的超导临界电流较高,并且当单壁碳纳米管内的电流高于其临界电流时,单壁碳纳米管仅从超导态转变为混合态,正常态常出现在纳米管结构的缺陷点(如五边形-七边形对)附近。该现象的物理机制目前还不清楚。实验中还发现,单壁碳纳米管的超导临界电流与温度有依赖关系,然而,碳纳米管束的这种依赖关系与单个碳纳米管的有很大的差异,尤其单个碳纳米管,当 $T=0$ K 时其临界电流比预期的值大

得多,这也是目前的理论尚无法解释的问题。有研究指出,单壁碳纳米管的超导电性质有一定起伏性,在与之接触的电极超导体的调制和诱导下,单壁碳纳米管是有可能具有较高的临界电流,这是一个可信的现象。

“接近诱导法”为我们打开了探索碳纳米管超导性质的的大门。尽管面对的问题很多,但其中所蕴藏的奇异的性质和丰富的技术潜力具有着不可抗拒的吸引力。

参考文献:

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(11):56-58.
- [2] ZHANG Q M, YI Y J, BERNHOLC J. Structure and dynamics of C60[J]. Phys Rev Lett., 1991, 60(20):2 633-2 636.
- [3] JUN NAGAMATSU, JUN AKIMITSU. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride[J]. Nature, 2001, 410(3):63-64.
- [4] OTT H R. Ube13 : An unconventional actinide superconductor [J]. Phys. Rev. Lett., 1983, 50(7):1 595-1 598.
- [5] SATO N K. Strong coupling between local moments and superconducting heavy electrons in Upd2Al3[J]. Nature, 2001, 410(3):340-343.
- [6] DRESSELHAUS M S, DRESSELHAUS G. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes[M]. Academic Press, San Diego, CA, 1996.
- [7] TANS S T. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube[J]. Nature, 1998, 393(6):49-51.
- [8] JOURNET C, FISCHER J E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique[J]. Nature, 1997, 388(21):756-758.
- [9] KASUMOV A Yu, DEBLOCK R. Supercurrents through single-walled carbon nanotubes[J]. Science, 1999, 284(5):1 508-1 511.
- [10] COURTOIS G H, GANDIT P, PANETIER B. Proximity-induced superconductivity in a narrow metallic wire[J]. Phys. Rev., 1995, B52(20):1 162-1 165.

Superconductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes

ZHU Ya-bo, WANG Wan-lu

(Applied Physics Department, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The electric-arc technique used to generate single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) is introduced. Especially, the superconductivity of SWCNTs is concerned. The samples of single-walled carbon nanotubes are suspended between two superconducting electrodes and their super-currents may be observed under special conditions. It is called 'proximity-induced method'. With the method, some experiments show that SWCNTs have higher critic super-currents, and the temperature and magnetic field dependence of the critic currents exhibits unusual features.

Key words: SWCNTs; superconductivity; superconducting transition temperature; superconducting critic current

(责任编辑 成孝义)