

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Транспортные свойства углеродных нанотрубок

А.В. Елецкий

*Представлен обзор современного состояния экспериментальных исследований в области транспортных характеристик углеродных нанотрубок (УНТ). Рассмотрены методы измерения коэффициентов переноса УНТ. Имеющиеся экспериментальные данные о зависимостях коэффициентов теплопроводности и электропроводности однослойных и многослойных УНТ от температуры и длины нанотрубки анализируются с точки зрения баллистического механизма переноса заряда и тепла.*

PACS numbers: 65.80. + n, 73.23.Ad, 73.63.Fg

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200903a.0225

## Содержание

1. Введение (225).
  2. Перенос заряда в нанотрубках (226).
    - 2.1. Однослойные нанотрубки.
    - 2.2. Многослойные нанотрубки.
  3. Перенос тепла в нанотрубках (235).
  4. Заключение (241).
- Список литературы (241).

## 1. Введение

Углеродные нанотрубки благодаря их хорошей электро- и теплопроводности, а также высокой химической, термической и механической стабильности рассматриваются как один из наиболее перспективных объектов наноэлектроники. Они уже сейчас хорошо себя зарекомендовали в качестве элементов таких электронных систем, как холодные полевые эмиттеры [1–4], суперконденсаторы [5], солнечные элементы [6], нано-электромеханические системы [7], сенсоры [8] и т.п. Методы получения УНТ, их электронные, эмиссионные, сорбционные и механические свойства детально рассмотрены в обзорах и монографиях [1, 9–17].

Несмотря на многолетние усилия исследователей из различных лабораторий мира, использование УНТ в наноэлектронных устройствах до сих пор не получило коммерческого распространения. Это связано с несколькими обстоятельствами. Во-первых, существующие методы получения УНТ пока не позволяют синтезировать нанотрубки с определёнными геометрическими параметрами, к которым в первую очередь относятся диаметр, длина, хиральность и (для многослойных УНТ) число слоёв. Указанные параметры определяют электронные

свойства УНТ. Так, в зависимости от индексов хиральности однослойная нанотрубка может обладать либо металлическими, либо полупроводниковыми свойствами, а ширина запрещённой зоны такой полупроводниковой нанотрубки зависит не только от её хиральности, но также и от диаметра. Параметры нанотрубок, синтезируемых стандартными методами, — дуговой разряд, химическое осаждение паров (CVD), лазерная абляция (LA), обычно характеризуются значительным разбросом, так что получение УНТ в макроскопических количествах с заданными электронными характеристиками является отдельной технологической задачей. Во-вторых, нанотрубки, синтезируемые стандартными методами, обычно имеют высокую концентрацию структурных дефектов, влияющих на электронные свойства УНТ. Наряду со структурными дефектами присутствует также некоторое количество адсорбатов, т.е. различных молекул и радикалов, присоединённых к внешней стенке нанотрубки и изменяющих её электронную структуру. Количество и природа указанных нарушений идеальной структуры нанотрубки зависят не только от метода её получения, но также и от локальных значений параметров, характеризующих условия роста УНТ. К числу таких параметров относятся температура, скорость и направление газового потока, величина и направление электрического поля и др. Ещё одна причина медленного внедрения нанотрубок в области прикладного использования связана с весьма высокой стоимостью получения чистых образцов УНТ. Обычно образцы, содержащие УНТ, сильно загрязнены различными примесями, такими как частицы наноглерода, наночастицы металлического катализатора, окружённые многослойной графитовой оболочкой. Удаление этих примесей и очистка образца до уровня выше 90 % представляет собой весьма трудоёмкую технологическую проблему, включающую в себя многократную обработку образца сильными окислителями в сочетании с центрифугированием, фильтрацией и ультразвуковой (УЗ) обработкой. Все это поднимает стоимость чистых образцов УНТ до уровня свыше 500 долл. за грамм, что исключает массовое использование этого материала.

А.В. Елецкий. Российский научный центр "Курчатовский институт", пл. Курчатова 1, 123182 Москва, Российская Федерация  
Тел./Факс (499) 196-99-78  
E-mail: eletsckii@imp.kiae.ru

Статья поступила 17 сентября 2008 г.,  
после доработки 25 октября 2008 г.

Несмотря на указанные выше проблемы, во всём мире проводятся интенсивные исследования физико-химических свойств УНТ. В частности, значительные усилия сосредоточены на изучении механизмов переноса тепла и заряда и соответствующих транспортных характеристик нанотрубок. Эти исследования имеют фундаментальный научный интерес, поскольку они открывают уникальную возможность изучения транспортных свойств одномерного физического объекта. Подобные исследования важны также и с практической точки зрения, поскольку значения транспортных характеристик УНТ определяют характер переноса заряда и тепла в таких системах и накладывают ограничения на величину предельного тока эмиттеров и других нанoeлектронных устройств на основе УНТ [18–20].

В силу многообразия структурных особенностей УНТ, которое обусловлено большим разнообразием условий их синтеза, транспортные свойства нанотрубок характеризуются значительным разбросом. Так, согласно различным публикациям, электрическое сопротивление УНТ изменяется в диапазоне от 34 Ом до 10 МОм. Измеренное значение коэффициента теплопроводности также варьируется в пределах нескольких порядков величины. Столь значительный разброс измеренных значений транспортных коэффициентов объясняется как неконтролируемой дефектной структурой, присущей УНТ, произведенным некоторыми стандартными методами, так и трудностями экспериментального определения этих параметров. Более того, однослойные УНТ (ОСНТ) могут, в зависимости от их хиральности и диаметра, обладать как металлическими, так и полупроводниковыми свойствами. Таким образом, их электропроводность может изменяться в широких пределах, особенно в области низких температур. Следует также отметить, что в полупроводниковых УНТ имеют место явления локализации электронов, которые приводят к растущим зависимостям электропроводности от температуры и напряжённости электрического поля в области низких температур. Все эти особенности делают изучение проблемы переноса весьма сложной, что, несомненно, затрудняет проведение расчётов эмиссионных характеристик холодных полевых катодов на основе УНТ. В данном обзоре анализируется современное состояние исследований транспортных характеристик УНТ и обсуждаются имеющиеся экспериментальные данные в этой области с точки зрения известных механизмов переноса.

## 2. Перенос заряда в нанотрубках

### 2.1. Однослойные нанотрубки

Основными носителями заряда, вносящими наибольший вклад в проводимость УНТ, являются электроны. Тем самым проводимость УНТ определяется механизмом подвижности электронов. В однослойных УНТ без дефектов при низких температурах электроны движутся по нанотрубке, не испытывая рассеяния, что соответствует *квантовому баллистическому* механизму проводимости. В этом случае сопротивление ОСНТ  $R$  дается следующим выражением [9–11]:

$$R = \frac{h}{4e^2} = \frac{G_0^{-1}}{2} = 6,47 \text{ кОм}. \quad (1)$$

Здесь  $G_0 = h/2e^2 = 7,72 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$  — величина квантовой проводимости квазиодномерного проводника.

Выражение (1) естественным образом обобщается на случай ОСНТ с дефектами, при этом длина нанотрубок  $L$  превышает длину свободного пробега электрона относительно упругого рассеяния  $l_e$  [22]:

$$R = \frac{h}{4e^2} \frac{L + l_e}{l_e}. \quad (2)$$

Это соотношение соответствует *квазибаллистическому* механизму проводимости УНТ. В соответствии с выражением (2) сопротивление коротких ( $L \ll l_e$ ) ОСНТ не зависит от температуры и длины нанотрубки. Нарушение этого условия указывает на вклад *диффузионного* механизма в перенос заряда. В силу температурной зависимости (обычно возрастающей) числа рассеивающих центров (акустические фононы, структурные дефекты и др.) упругая длина пробега электрона  $l_e$  уменьшается с ростом температуры. Согласно выражению (2) это приводит к возрастающей температурной зависимости сопротивления ОСНТ.

Следует отметить, что при интерпретации результатов измерения электропроводности УНТ необходимо обращать внимание на вклад контактов в сопротивление образца. Детальный анализ физических механизмов, определяющих этот вклад, содержится в обзоре А.И. Воробьевой [21]. Отметим также, что влияние контактов на результаты измерения электропроводности УНТ может быть практически исключено в результате использования четырёхконтактного метода, согласно которому определяется значение сопротивления УНТ в зависимости от расстояния между внутренними контактами.

Справедливость соотношений (1), (2) для описания электропроводности ОСНТ с высокой степенью очистки была подтверждена результатами многих экспериментов. Как следует из этих выражений, прямое измерение сопротивления в зависимости от длины ОСНТ позволяет определить не только её электронные характеристики, но также длину пробега электрона относительно упругого рассеяния  $l_e$ . Хорошим примером подобных экспериментов может служить работа [22], посвящённая четырёхконтактному измерению сопротивления ОСНТ в конфигурации, показанной на рис. 1, где в качестве электродов использовались многослойные УНТ (МСНТ). ОСНТ диаметром  $\sim 1$  нм, выращенные методом лазерной абляции либо химического осаждения паров, отбирались из массива с помощью атомного силового микроскопа (АСМ). Затем два электрода на основе МСНТ с помощью АСМ-манипулятора помещались над ОСНТ. В качестве токоподводов использовались электроды

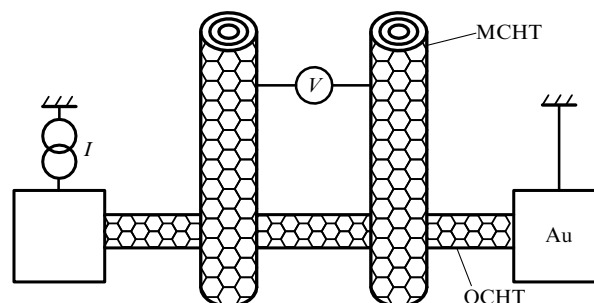


Рис. 1. Схема четырёхконтактных измерений зависимости сопротивления однослойных УНТ от длины [22].

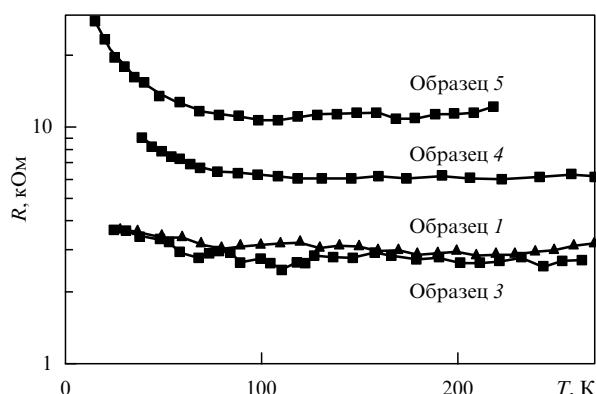


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления некоторых из образцов, приведённых в табл. 1 [22].

Cr/Au, конфигурация которых формировалась с помощью электронно-лучевой литографии. Условия и результаты измерений приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, практически не наблюдается корреляции между длиной однослойной УНТ и её сопротивлением. Сопротивление образцов 1 и 3 заметно превышает значение, определяемое согласно выражению (1) для квантового баллистического переноса. Значения сопротивления образцов 4 и 5 удовлетворительно согласуются с (2), в то время как образец 2 проявляет весьма низкую проводимость по сравнению с другими. Подобное поведение можно объяснить либо плохим контактом, либо высоким содержанием дефектов.

Таблица 1. Сопротивление ОСНТ, измеренное при комнатной температуре при различных расстояниях  $L$  между контактами;  $l_c$  определялась на основании измерений с помощью (2);  $L_{Au-Au}$  — расстояние между золотыми контактами [22]

Номер образца	$R$ , кОм	$L$ , нм	$l_c$ , нм	$L_{Au-Au}$ , мкм	Тип проводимости	Метод синтеза
1	1,5	95	408	2,7	Узкозонный полупроводник	CVD
2	37,0	100	17	5,6	Широкозонный полупроводник	LA
3	2,7	150	358	1,0	Металл	CVD
4	6,3	140	143	0,6	Металл	LA
5	12,7	590	300	1,4	Металл	LA

На рисунке 2 представлены температурные зависимости сопротивления некоторых образцов. Как видно, наблюдаемые зависимости являются весьма плавными, что соответствует выражению (1). Рост сопротивления при низких температурах, наблюдаемый для образцов 4 и 5, может быть приписан явлению локализации электронов, что подтверждается результатами измерений зависимости сопротивления от приложенного напряжения.

Приведённые экспериментальные данные несколько противоречат результатам измерений [23], согласно которым сопротивление ОСНТ значительно превышает баллистическую величину (1) и монотонным образом зависит от температуры. Эти результаты показаны на рис. 3, где сравниваются измеренные температурные зависимости сопротивления материала, содержащего ОСНТ (а), нескольких параллельно соединённых жгутов

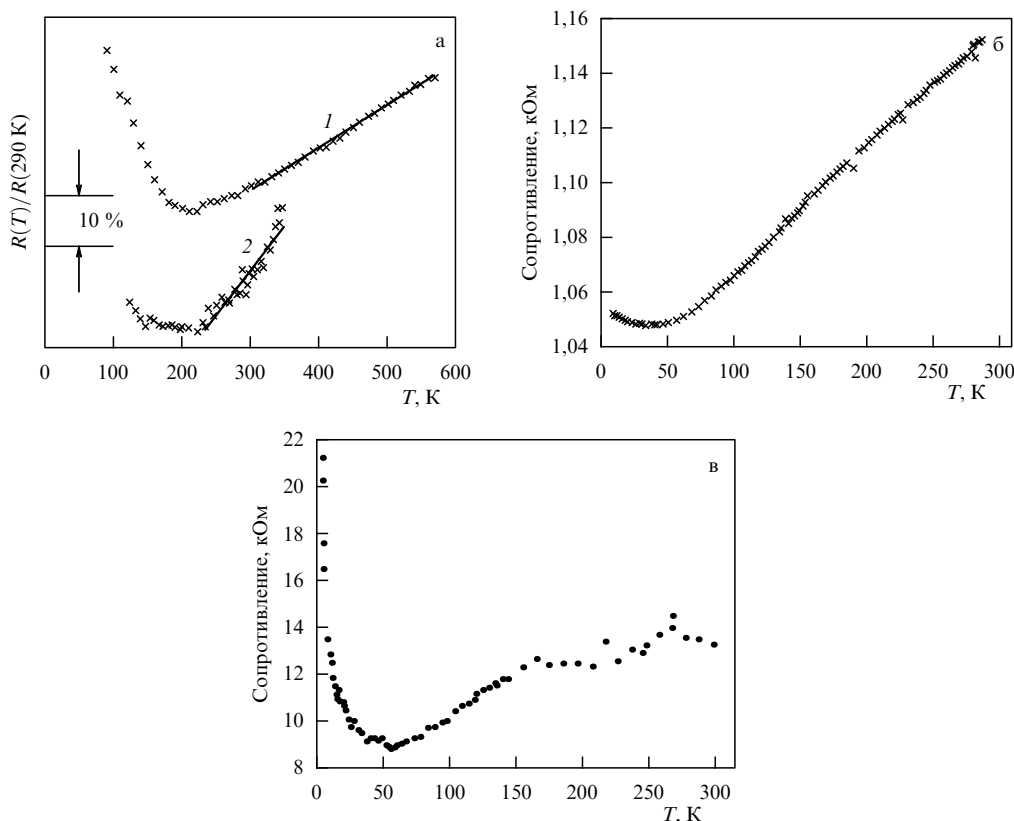


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления образцов ОСНТ [23]: (а) материал, содержащий ОСНТ (кривая 1 — результаты четырёхконтактных измерений, кривая 2 — измерения методом поглощения СВЧ-излучения); (б) двухконтактные измерения нескольких жгутов, соединённых параллельно; (в) четырёхконтактные измерения индивидуального жгута.

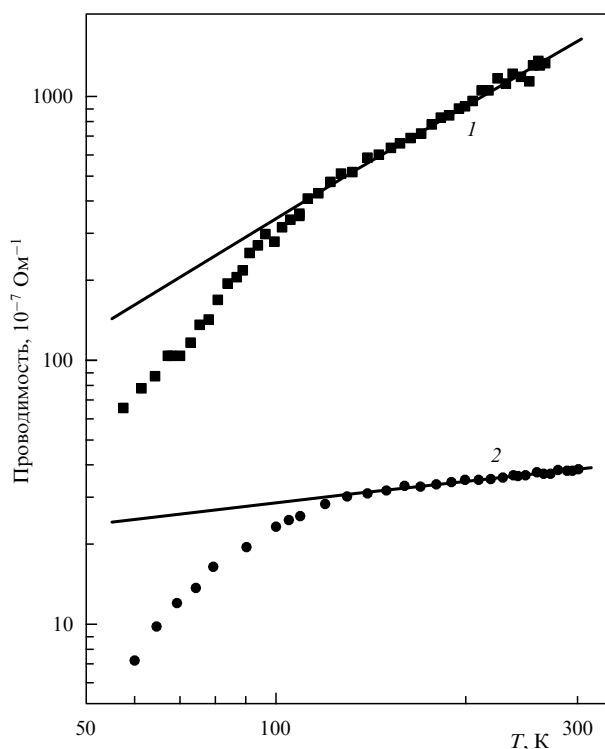


Рис. 4. Температурная зависимость электрической проводимости изогнутого участка ОСНТ, измеренная четырёх- (1) и двухконтактным (2) методами [24]. Сплошные линии представляют степенную аппроксимацию  $G \sim T^\alpha$ , где  $\alpha = 1,4$  (1) и  $0,26$  (2).

тов (б) и индивидуального жгута с контактами, расположенными на расстоянии 500 нм друг от друга (в). Согласно измерениям, сопротивление возрастает с температурой в диапазоне от  $\sim 50$  до 580 К. Такое поведение может быть обусловлено как возрастанием интенсивности рассеяния электронов на фононах, концентрация которых растёт с температурой, так и соответствующим ростом содержания дефектов.

Результаты измерений [22, 23] находятся в сильном противоречии с данными эксперимента [24], в котором наблюдалась монотонно возрастающая температурная зависимость сопротивления индивидуальной ОСНТ. В этом эксперименте электропроводность ОСНТ измерялась как двухконтактным, так и четырёхконтактным способами. Измерения проводились с прямолинейными и изогнутыми УНТ. Проводимость прямолинейного участка ОСНТ при комнатной температуре составила величину порядка  $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$ , что соответствует сопротивлению около 10 кОм. Эта величина примерно согласуется со значением баллистической квантовой проводимости  $2G_0 = 4e^2/h = 1,54 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$ . Однако проводимость нанотрубки, изогнутой под углом  $105^\circ$ , примерно в сто раз ниже и составляет  $\sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$ . Температурные зависимости проводимости изогнутого участка, измеренные двух- и четырёхконтактным методами, показаны на рис. 4. Следует отметить, что проводимость контакта оценивается величиной  $\sim 8 \times 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}$ , которая значительно ниже величины проводимости нанотрубки.

Отметим также, что обнаруженная в описанном эксперименте сильная зависимость проводимости ОСНТ от угла изгиба указывает на возможность использования нанотрубок в качестве активного элемента электромеха-

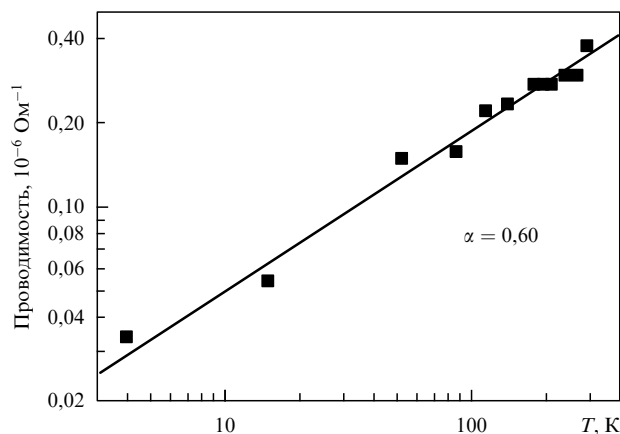
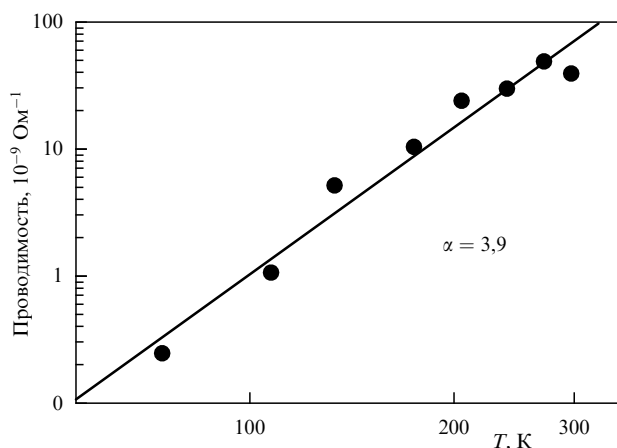


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости индивидуальной металлической ОСНТ, измеренная при нулевом смещении. Зависимость хорошо аппроксимируется степенной функцией с показателем степени  $\alpha = 0,60$  [25].

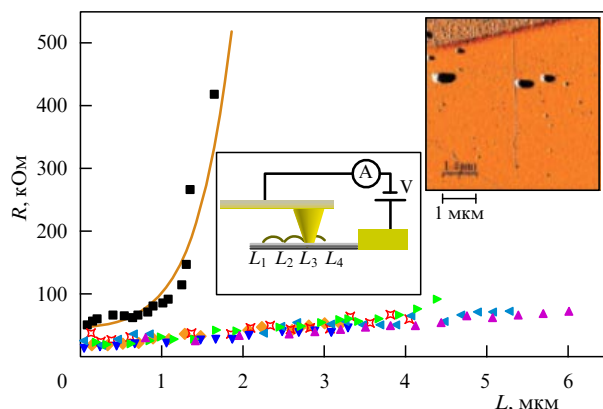
нического преобразователя слабых механических воздействий в электрический сигнал (и обратно). Благодаря миниатюрным размерам и высокой чувствительности нанотрубок к механическому воздействию подобный преобразователь, простейшим примером которого является микрофон, должен обладать хорошими частотными характеристиками.

Растущая температурная зависимость проводимости индивидуальных ОСНТ наблюдалась также в недавней работе [25]. Очищенные нанотрубки, синтезированные методом HiPCO (термокаталитическое разложение СО при высоком давлении) вводились в 1%-ный водный раствор додецилсульфата натрия (SDS), который затем подвергался УЗ-обработке и центрифугированию. Полученная суспензия наносилась на палладиевые электроды, которые с помощью электронно-лучевой литографии располагались на сильнолегированной кремниевой подложке, покрытой слоем оксида кремния толщиной 200 нм. Расстояние между электродами составляло около 0,8 мкм. Индивидуальная нанотрубка, расположенная между электродами, отбиралась с помощью АСМ. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) и затворные характеристики (с использованием в качестве затвора подложки из сильнолегированного кремния) индивидуальной ОСНТ или нескольких соединённых параллельно нанотрубок были измерены двухконтактным методом при различных температурах. Результаты измерений, полученные для металлических и полупроводниковых УНТ, приведены на рис. 5 и 6 соответственно. Эти данные представляют собой степенные зависимости с показателями степени  $\alpha = 0,60$  и  $3,9$  соответственно. Как видно, измеренные значения проводимости  $G$  значительно ниже квантового предела  $G_0$ , что указывает на существенный вклад контактов в полное сопротивление цепи.

Как следует из выражения (2), сопротивление индивидуальной нанотрубки может зависеть не только от температуры, но также и от её длины. Это демонстрируется результатами недавних исследований [26, 27], где измерялась также зависимость проводимости индивидуальных ОСНТ от приложенного напряжения. Схема эксперимента представлена на вставке рис. 7. При низком напряжении смещения бездефектная металлическая УНТ



**Рис. 6.** Температурная зависимость проводимости полупроводниковой ОСНТ при нулевом смещении. Зависимость хорошо аппроксимируется степенной функцией с показателем степени  $\alpha = 3,9$ . Проводимость при криогенных температурах слишком низкая, что затрудняет её измерение [25].



**Рис. 7.** Зависимости низковольтного сопротивления однослойных УНТ, выращенных методом CVD (треугольники и звездочки) и HiPCO (квадраты), от длины [26]. На центральной вставке показана схема экспериментальной установки. На верхней вставке дано микроизображение длинной нанотрубки, частично покрытой золотом.

представляет собой проводник с квазибаллистической проводимостью, в котором эффективность взаимодействия электронов с акустическими фононами является весьма низкой. При высоких смещениях (свыше 0,2–0,3 В) сильное рассеяние электронов на оптических фононах разрушает их фазовую когерентность; это приводит к значительному вкладу диффузионного механизма переноса электронов, который характеризуется линейной зависимостью сопротивления от длины. С целью исследования зависимостей коэффициента электропроводности от длины и напряжения смещения для длинных УНТ ( $L > 1$  мкм), образцы ОСНТ помещались на поверхности кремниевой подложки с толщиной оксидного слоя 500 нм. Нанотрубки, выращенные непосредственно на подложке, были разупорядочены и, следовательно, обладали квазибаллистической проводимостью.

При измерениях зависимости проводимости от длины металлические ОСНТ приводились в контакт с золотыми электродами, и в этом случае измерения ВАХ проводились с помощью АСМ при напряжении смещения в диапазоне  $\pm 2,2$  В. Металлический наконечник АСМ

передвигался вдоль длины нанотрубки. Оптимальный контакт достигался в случае, когда наконечник сдвигал нанотрубку с места. Зависимость дифференциального сопротивления  $R = dV/dI$  от напряжения и расстояния между электродами определялась посредством обработки результатов измерений ВАХ.

На рисунке 7 приведены низковольтные (напряжение смещения приблизительно 0,1 В) зависимости дифференциального сопротивления от межэлектродного расстояния ( $L$ ), измеренные для двух типов ОСНТ. Квадраты соответствуют индивидуальным УНТ, выращенным методом HiPCO и подвергнутым УЗ-обработке в поверхностно-активном веществе с целью удаления жгутов. Эти нанотрубки были затем сорбированы на подложке из оксида кремния в результате распыления. Ультразвуковая обработка позволяет отделить УНТ от жгутов, однако способствует образованию структурных дефектов. Остальные данные соответствуют семи различным металлическим ОСНТ, выращенным непосредственно на подложке с помощью стандартного метода CVD. Плавный характер нарастания сопротивления с длиной нанотрубки является следствием взаимодействия электронов с акустическими фононами и структурными дефектами. Относительно высокая плотность дефектов, присущая HiPCO-нанотрубкам, способствует проявлению локализации Андерсена. Это следует из экспоненциального характера зависимости сопротивления от длины, наблюдаемой в случае HiPCO-нанотрубок. При движении электронов вдоль нанотрубки они испытывают упругое рассеяние на структурных дефектах, однако при этом их фаза сохраняется. Как показано в работах [28, 29], если длина локализации  $L_0$  меньше длины свободного пробега электрона относительно упругого рассеяния на акустических фононах, то низковольтный перенос заряда определяется дефектами, а зависимость сопротивления от длины имеет экспоненциальный характер. Это позволяет определить значение  $L_0 \sim 420$  нм для HiPCO-нанотрубки. С другой стороны, для УНТ, выращенных методом CVD, зависимость  $R(L)$  имеет линейный характер, что соответствует омической проводимости. Интересно, что наклон этой зависимости, определяемый низковольтным значением удельного сопротивления  $\rho_{\text{low}}$  составляет примерно одно и то же значение для семи образцов УНТ ( $\rho_{\text{low}} \approx 10 \pm 2$  кОм мкм $^{-1}$  при контактном сопротивлении около  $18 \pm 6$  кОм)<sup>1</sup>. Взаимосвязь между величиной сопротивления и значением длины свободного пробега электрона  $l_{\text{ac}}$  относительно рассеяния на акустических фононах имеет вид

$$R = \frac{h}{4e^2} \frac{L + l_{\text{ac}}}{l_{\text{ac}}}.$$

Исходя из этого, на основании обработки экспериментальных данных для ОСНТ, выращенных методом CVD, получаем значение  $l_{\text{ac}} \approx 650 \pm 130$  нм.

При высоких напряжениях смещения ( $V > 0,3$  В) электроны могут возбуждать оптические фононы. В

<sup>1</sup> Следует различать удельное сопротивление УНТ как любого проводника, выражаемое в единицах Ом см, и удельное ("погонное") сопротивление УНТ в расчёте на единицу длины нанотрубки, выражаемое в единицах Ом см $^{-1}$ . В данной статье эти параметры различаются размерностью. Это замечание относится также и к коэффициенту теплопроводности, который будет рассмотрен в разделе 3.

этом случае зависимости дифференциальной проводимости от длины, измеренные вдоль нанотрубки длиной 6 мкм, имеют максимум вблизи нуля и затем спадают на коротких расстояниях обратно пропорционально длине. С ростом напряжения наклон этих зависимостей, а следовательно, и сопротивление УНТ, возрастают. Например, при напряжении 2 В  $\rho_{\text{high}} = 320 \text{ кОм мкм}^{-1}$ . Для семи металлических УНТ, выращенных методом CVD, среднее значение удельного сопротивления при напряжении 2 В  $\langle \rho_{\text{high}} \rangle = 330 \pm 110 \text{ кОм мкм}^{-1}$ . Интересно, что для NiPCO-нанотрубок величина  $\rho_{\text{high}}$  составляет примерно такое же значение. Отсюда следует, что при больших смещениях в случае коротких УНТ рассеяние на оптических фононах преобладает над упругим рассеянием на дефектах решётки.

Приведённые экспериментальные данные для нанотрубок короче 1 мкм находятся в хорошем соответствии с ранее опубликованным выводом о характере переноса заряда в ОСНТ [27, 30]. Однако, если расстояние между электродами превышает указанное значение, то зависимость дифференциального сопротивления  $dV/dI$  от длины  $L$  испытывает насыщение, которое при дальнейшем увеличении длины сменяется резким спадом.

Тщательное исследование зависимости сопротивления металлической индивидуальной ОСНТ от её длины в низковольтном и высоковольтном режимах было выполнено в работе [27]. Расстояние между контактами изменялось в диапазоне от 50 нм до 10 мкм с помощью наконечника АСМ, играющего роль подвижного электрода. Измерения показали, что при низких напряжениях смещения сопротивление не зависит от длины для  $L < 200 \text{ нм}$ . Это указывает на баллистический механизм переноса заряда, который имеет место в коротких нанотрубках. Зависимость сопротивления от длины, измеренная для более длинных УНТ, позволила определить низковольтное значение длины свободного пробега электрона  $l_{\text{low}} \approx 1,6 \text{ мкм}$ , которое согласуется с прежними измерениями и расчетами. При более высоких напряжениях смещения в длинных УНТ наблюдается эффект насыщения тока с ростом напряжения. Однако в случае коротких УНТ ( $L < 500 \text{ нм}$ ) имеет место линейный рост тока со смещением. Результаты измерений, выполненных при различных значениях  $L$ , показывают, что низковольтное значение длины свободного пробега электрона  $l_{\text{low}}$  более чем в 100 раз превышает соответствующее высоковольтное значение  $l_{\text{high}} \sim 10 \text{ нм}$ . Расчёты параметров рассеяния электронов на акустических фононах, присущего низковольтной проводимости, и упругого рассеяния на оптических фононах и границе зон, определяющего высоковольтную проводимость, в обоих случаях приводят к хорошему согласию с экспериментальными данными [27].

Однослойные УНТ, использованные в работе [27], были выращены методом CVD на кремниевой подложке, покрытой слоем диоксида кремния толщиной 200 нм. Катализатор наносился на подложку с помощью литографии. Металлические контакты представляли собой либо слой Au (50 нм) с адгезионным слоем Cr (5 нм), либо слой Au (30 нм) без адгезионного слоя. При этом лучший контакт обеспечивался при использовании золотых электродов без адгезионного слоя. С целью улучшения контакта металлического электрода с нанотрубкой электроды Cr/Au подвергались отжигу при

температуре  $\sim 600^\circ\text{C}$ . Все измерения были выполнены с ОСНТ, обладающими металлическими характеристиками, которые определялись на основании измерения зависимости проводимости от запирающего напряжения. При высоких напряжениях смещения величина тока насыщения для длинных нанотрубок составляла 19–25 мкА. Транспортные характеристики УНТ измерялись с помощью АСМ, работающего в условиях атмосферного воздуха. Измерения проводились в трёхконтактной конфигурации (см. рис. 7), где в качестве третьего электрода использовался позолоченный наконечник АСМ. Напряжение смещения  $V_{\text{sd}}$  прикладывалось к входному электроду, а в качестве выходного электрода использовался наконечник АСМ. Тем самым результирующий ток измерялся как функция напряжения  $V_{\text{sd}}$  с помощью усилителя тока, соединённого с наконечником АСМ. Второй контакт, сформированный литографическим методом, также использовался для измерения падения напряжения  $V_{\text{tt}}$  между наконечником и выходным электродом нанотрубки. Это позволяет определить напряжение  $V = V_{\text{sd}} - V_{\text{tt}}$  и, следовательно, построить ВАХ, которая соответствует левому контакту и участку нанотрубки между этим контактом и наконечником. Перемещая наконечник вдоль нанотрубки, можно измерить ВАХ для участков УНТ различной длины. Поскольку положение левого контакта фиксировано, а падение напряжения, связанное с правым контактом АСМ, вычитается, можно сравнивать результаты измерений, выполненных для участков УНТ различной длины. Наименьшая длина участка, который может быть измерен подобным образом, зависит от стабильности АСМ и размера наконечника и оценивается значением  $L \sim 50 \text{ нм}$ .

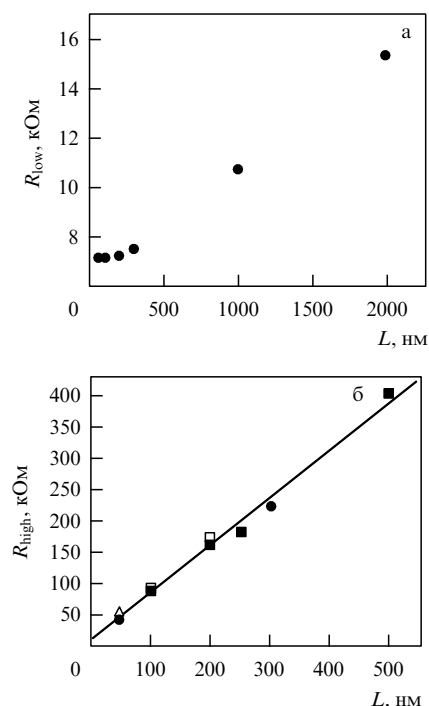
Результаты измерений ВАХ металлической ОСНТ длиной 10 мкм при шести различных расстояниях  $L$  позволяют провести различие между низковольтной областью, где ВАХ имеет линейный характер, и высоковольтной областью. На рисунке 8а показана зависимость низковольтного сопротивления  $R_{\text{low}} = dV/dI$  от длины  $L$ . В диапазоне изменения  $L$  между 50 и 200 нм величина  $R_{\text{low}}$  практически постоянна, однако при дальнейшем увеличении длины она возрастает. Наклон этой зависимости представляет собой одномерное удельное сопротивление  $\rho = dR_{\text{low}}/dL \approx 4 \text{ кОм мкм}^{-1}$ . Аналогичное значение получено для некоторых других образцов металлических ОСНТ.

Удельное сопротивление одномерного канала, содержащего четыре подзоны, в некогерентном пределе даётся следующим выражением [9–11]:

$$\rho = \frac{h}{4e^2} \frac{1}{l_c}, \quad (3)$$

где  $l_c$  — длина свободного пробега электрона относительно упругого рассеяния. При этом измерения показывают, что величина указанного параметра зависит от напряжения смещения. При малых значениях напряжения обработка результатов описанных измерений даёт  $l_{\text{low}} \approx 1,6 \text{ мкм}$ . При условии  $L \ll l_{\text{low}}$  имеет место баллистический перенос заряда. В этом случае измеренное значение соответствует сопротивлению выходного контакта и является практически постоянным.

В высоковольтном режиме наклон ВАХ снижается с увеличением напряжения. В случае длинного канала



**Рис. 8.** (а) Зависимость низковольтного сопротивления  $R_{low} = dV/dI$  от  $L$  для ОСНТ с полной длиной 10 мкм и диаметром 1,8 нм. (б) Зависимость высоковольтного сопротивления  $R_{high} = dV/dI$  от  $L$  для четырёх различных ОСНТ диаметром 1,8 нм (●), 2 нм (■, □) и 2,5 нм (△). Линия представляет собой линейную аппроксимацию данных [27].

имеет место насыщение тока до уровня примерно 20 мкА. Однако в случае более коротких каналов ( $L < 500$  нм) наблюдается иное поведение. При высоком напряжении смещения ток вначале линейно возрастает с ростом  $V$ , однако наклон этой зависимости ниже, чем в низковольтном режиме. На рисунке 8б приведена зависимость дифференциального сопротивления  $R_{high} = dV/dI$  от  $L$ , измеренная для УНТ различного диаметра ( $1,8 < d < 2,5$  нм). Наклон этой зависимости  $dR_{high}/dL = 800$  кОм мкм<sup>-1</sup>. Как видно, величина высоковольтного сопротивления в 200 раз превышает соответствующее низковольтное значение. Обработка данной зависимости в высоковольтной области с помощью соотношения (3) дает  $l_{high} \sim 10$  нм, где  $l_{high}$  — длина свободного пробега электрона относительно упругого рассеяния при высоких напряжениях смещения. Как видно из сравнения значений  $l_{low}$  и  $l_{high}$ , длина свободного пробега электрона в нанотрубке резко возрастает с ростом напряжения, что обусловлено явлением локализации электронов при малых смещениях.

Описанный характер зависимости сопротивления ОСНТ от их длины присущ очень длинным нанотрубкам, вплоть до сантиметрового размера. Это было продемонстрировано в работе [31], где исследовались ОСНТ длиной до 0,7 см. Нанотрубки были выращены на проводящих пластинах из легированного Si, покрытых оксидным слоем толщиной 500 нм. В качестве катализатора использовались наночастицы Fe/Mo/оксид алюминия. Наночастицы оксида алюминия (1,0 г) диспергировались в деионизованной воде (250 мл), после чего в раствор вводились 1,0 г  $Fe(NO_3)_3$  и 0,24 г  $MoO_2 \cdot (acac)_2$  (acac — ацетилацетон). Полученная смесь перемешивалась в течение 24 ч и подвергалась УЗ-

обработке в течение 1 ч, после чего наносилась на Si-пластину. После покрытия Si-пластин тонкими пленками Cr(50 нм)/Au(200 нм) с использованием стандартного метода вакуумного испарения, на них наносилась смесь наночастиц. Это приводило к формированию каталитического тройного слоя: наночастицы/Au/Cr. Нанотрубки выращивались при температуре 900 °С в самодельной CVD-установке, через которую прокачивалась смесь  $CH_4$  (1000 sccm) и  $H_2$  (200 sccm)<sup>2</sup>. Описанная методика характеризуется простотой, поскольку не требует быстрого нагрева и приложения высокого электрического поля. Еще одной отличительной особенностью применяемого подхода является возможность обеспечения электрического контакта *in situ*.

Длинные нанотрубки исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), работающего при низком ускоряющем напряжении (1 кВ). Такой режим использовался для повышения контраста изображения. С этой целью вначале заряжались отрицательно полосы катализатора, представляющие собой проводящий металл. Тем самым заряжались также УНТ, находящиеся в контакте с полосками. Затем СЭМ переключался в режим увеличения изображения. Изображение нанотрубок, находящихся в контакте с полосками катализатора, формировалось благодаря тому, что их потенциал отличался от потенциала оксидного слоя подложки. Геометрия каталитической пластины позволяла наблюдать УНТ при низком увеличении. Расстояние между соседними пластинами катализатора составляло 4 мм. Описанная методика позволяет существенно увеличить контраст СЭМ-изображений и даёт возможность быстро получать изображения УНТ длиной порядка 1 см. Длительность синтеза нанотрубок длиной до 0,7 см составляла 70 мин. При большом увеличении СЭМ-изображения содержали только одну нанотрубку, хотя иногда наблюдалось также некоторое количество коротких УНТ, ориентированных перпендикулярно длинной нанотрубке. Наблюдения показывают, что УНТ растут как в направлении газового потока, так и во встречном направлении ("против ветра"). Как следует из результатов наблюдений, рост УНТ заканчивается либо при возникновении препятствий (таких как соседняя каталитическая пластина или край подложки), либо при остановке потока метана. Следовательно, даже для нанотрубок сантиметрового размера фундаментальный предел роста ещё не достигнут и не видно доказательств существования такого предела.

Измеренное значение проводимости ОСНТ длиной 4 мм составило порядка  $2 \times 10^{-8}$  Ом<sup>-1</sup>. Пара нанотрубок, замыкающая промежуток, характеризуется падающей ВАХ (при использовании подложки в качестве затвора) с двумя различными значениями порогового напряжения. Это указывает на полупроводниковую природу проводимости УНТ. Дополнительные исследования, выполненные с помощью АСМ, показывают, что диаметр нанотрубок составляет менее 5 нм, а подложка свободна от примесей аморфного углерода даже после завершения процедуры роста.

Результаты измерений сопротивления ОСНТ различной длины собраны на рис. 9. Обработка этих данных, полученных для длинных УНТ, позволяет оценить величину контактного сопротивления значе-

<sup>2</sup> sccm — см<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup> (при нормальных условиях).

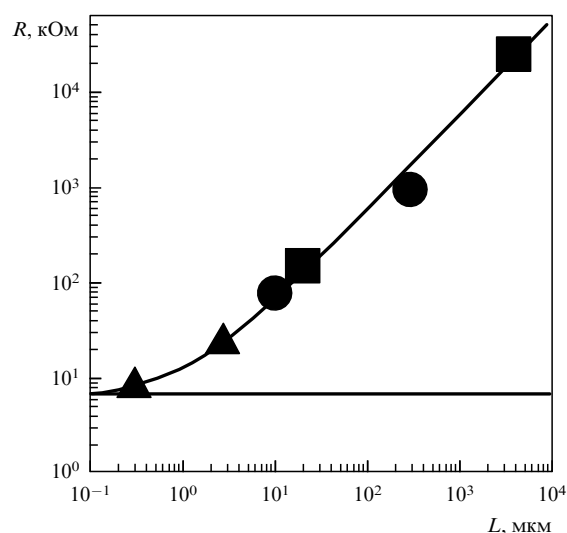


Рис. 9. Зависимость сопротивления ОСНТ от их длины: ■ [31], ● [32], ▲ [34].

нием 15 кОм. Это означает, что вклад контактов в сопротивление длинных нанотрубок ( $R \sim 50$  МОм) практически ничтожен. Согласно измерениям, удельное сопротивление длинных УНТ составляет величину порядка 6 кОм  $\text{мкм}^{-1}$ . При этом линейная зависимость сопротивления от длины нанотрубки сохраняется при изменении длины в диапазоне четырех порядков величины.

Для другого образца обработка результатов измерений дает величину удельного сопротивления  $\sim 7$  кОм  $\text{мкм}^{-1}$ , что соответствует удельному сопротивлению  $1,4 \times 10^{-8}$  Ом см и сравнимо с минимальным значением сопротивления, измеренным к настоящему времени как для металлических, так и для полупроводниковых УНТ. Даже короткий участок нанотрубки сантиметровой длины с дефектами имеет значительно более высокое сопротивление. Это приводит к парадоксальному выводу о том, что относительное содержание дефектов в УНТ сантиметровой длины не превышает соответствующего значения для лучших образцов УНТ, синтезированных до сих пор. Другими словами, концентрация дефектов практически не зависит от длины нанотрубок и остается на неизменном уровне вплоть до сантиметровых длин.

Подводя итоги анализу данных об электропроводности ОСНТ, можно заключить, что нанотрубки длиной менее или порядка 1 мкм обычно характеризуются величиной сопротивления при комнатной температуре в диапазоне 5–10 кОм, которое соответствует баллистическому механизму проводимости. Однако вывод о баллистическом характере проводимости находится в противоречии с результатами измерений температурной зависимости сопротивления, которая обычно является монотонно возрастающей функцией как температуры, так и длины нанотрубки. Нарушение баллистического характера проводимости связано как с наличием акустических фононов, так и со структурными дефектами, на которых происходит рассеяние электронов проводимости. Тем самым снижение подвижности электронов с ростом температуры обусловлено ростом концентрации акустических фононов, а также структурных дефектов. Характерное значение длины свободного пробега электрона относительно упругого рассеяния, оцененное на основа-

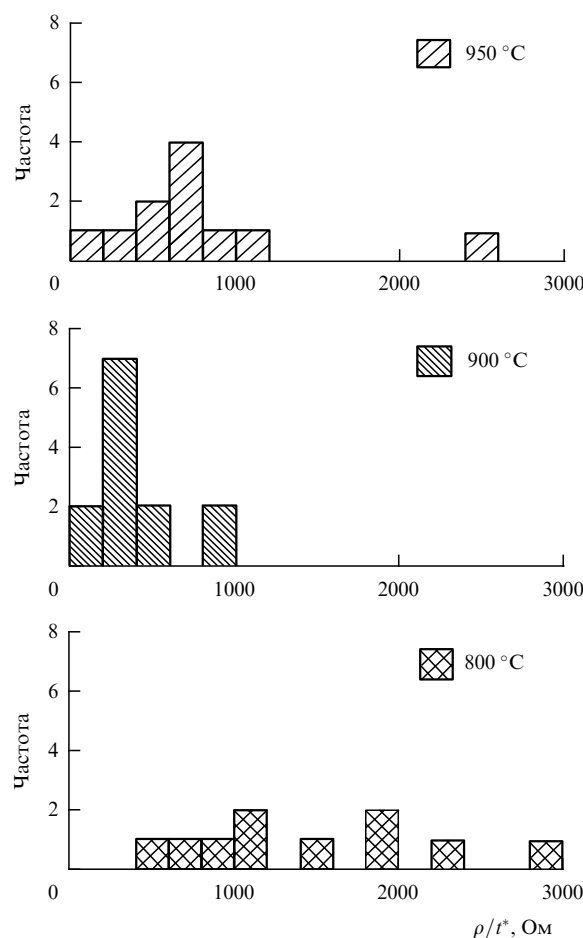


Рис. 10. Гистограмма, показывающая распределение нанотрубок, выращенных при температурах 800, 900 и 950 °C, по величине удельного сопротивления, делённого на эффективную толщину нанотрубки  $t^*$  [35].

нии экспериментальных данных, составляет порядка 1 мкм, что можно рассматривать как верхний предел длины ОСНТ с баллистической проводимостью.

## 2.2. Многослойные нанотрубки

Структура многослойных нанотрубок (МСНТ) обычно не столь совершенна, как в случае ОСНТ, поэтому баллистический механизм проводимости присущ им в меньшей степени. Однако МСНТ обладает большим числом проводящих каналов, соответствующим числу слоев нанотрубки, что в свою очередь повышает величину её проводимости. Поскольку диаметр МСНТ значительно больше, чем ОСНТ, то электрические измерения с многослойными нанотрубками существенно проще и приводят к более надёжным результатам.

Измерения показывают, что проводимость МСНТ в сильной степени зависит от условий их синтеза. Это было продемонстрировано, в частности, авторами работы [35], которые сравнили значения проводимости при комнатной температуре для МСНТ, выращенных при температурах 800, 900 и 950 °C методом CVD со стимулированием СВЧ-плазмой (PECVD). Результаты измерений, представленные на рис. 10, указывают на корреляцию между температурой роста МСНТ и сопротивлением индивидуальных нанотрубок. Наиболее низким сопротивлением обладают нанотрубки, выращенные при 900 °C. Как показывают результаты измерений



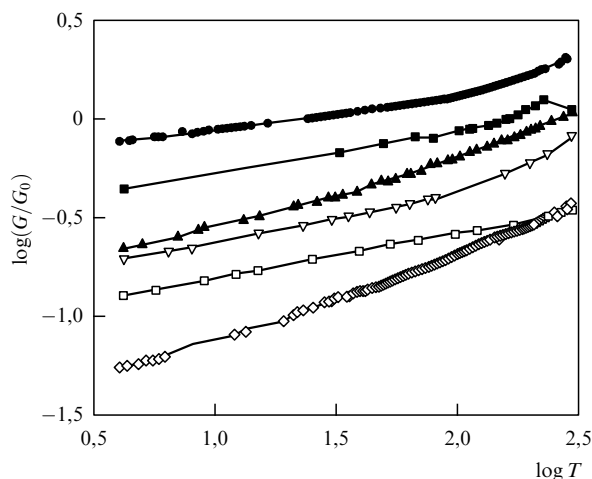


Рис. 11. Температурные зависимости электропроводности различных образцов МСНТ [36].

спектров комбинационного рассеяния (КР), эти нанотрубки обладают также наиболее совершенной структурой. Среднее значение сопротивления МСНТ при комнатной температуре составляет  $3,5 \pm 2,6$  кОм.

Температурная зависимость сопротивления МСНТ также характеризуется значительным разбросом, даже если для получения нанотрубок использовалась одна и та же установка. Это связано со стохастическим характером роста УНТ, результатом которого является большое разнообразие структурных особенностей нанотрубок, выращенных в рамках единой процедуры. Нанотрубки, выращенные в одинаковых условиях, могут отличаться друг от друга числом слоёв, типом и количеством дефектов, а также длиной и диаметром. Подобное разнообразие отражается на результатах измерения температурной зависимости проводимости МСНТ. Такое поведение видно, в частности, из результатов измерений температурных зависимостей электропроводности шести образцов МСНТ, приведённых на рис. 11 [36]. Измерения проводились в диапазоне между 4 К и комнатной температурой. МСНТ были получены стандартным электродуговым методом. Исследуемые образцы представляли собой жгуты, содержащие от 3 до 6 индивидуальных УНТ. Некоторые из МСНТ, входящих в состав жгутов, выглядели повреждёнными, и похоже, что лишь немногие из них, а возможно, и только одна находились в контакте с обеими металлическими полосками. Как видно из приведённых данных, проводимость УНТ составляет порядка характеристического квантового значения  $G_0 = 2e^2/h = 7,7 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$  и проявляет монотонно возрастающую температурную зависимость в исследованном диапазоне температур. Такой характер температурной зависимости проводимости указывает на

полупроводниковую природу переноса заряда в исследованных МСНТ.

Интуитивно можно ожидать, что сопротивление МСНТ обратно пропорционально числу слоёв, составляющих нанотрубку. Эта мысль находит свою поддержку в результатах измерений [37, 38], выполненных с нанотрубками большого сечения. Примером может служить работа [37], авторы которой использовали МСНТ, выращенные методом PECVD при  $900^\circ\text{C}$  в присутствии наночастиц катализатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Выбранные случайным образом с помощью острого вольфрамового наконечника индивидуальные МСНТ имели длину  $\sim 30$  мкм. Затем нанотрубка с помощью микроманипулятора переносилась с наконечника на прозрачную подложку. Для дальнейших манипуляций с УНТ использовалась вольфрамовая проволока. На концы нанотрубки термическим способом напылялись электроды Ti/Au. Как следует из АСМ-измерений, толщина титановой пленки составляла  $\approx 10$  нм, а толщина золотой пленки была в пределах 50–100 нм. Аналогичная процедура применялась ко всем исследованным образцам.

Последовательное укорачивание нанотрубок производилось с помощью фемтосекундного лазера, работающего на длине волны  $\lambda = 800$  нм. Лазерные импульсы имели длительность 90 фс, энергию до 1 мДж и частоту повторения 1 кГц. Образец передвигался относительно лазерного луча с помощью трёхмерного позиционера, управляемого компьютером. Положение лазерного луча относительно нанотрубки могло изменяться таким образом, чтобы обеспечить возможность её укорачивания до любых размеров. С этой целью использовался объектив микроскопа со стократным увеличением, обеспечивающий размер фокусного пятна на подложке на уровне 1–2 мкм. Оказалось, что лазерный луч может случайно столкнуться с УНТ со своего положения, что связано с возникновением механических напряжений в подложке под действием неоднородного нагрева. Однако при условии соблюдения предосторожностей нанотрубка может выдержать 5–7 импульсов лазерного облучения, не испытывая перемещения. Во избежание тепловых эффектов измерения ВАХ проводились при низких напряжениях смещения ( $|V| \sim 0,1$  В). При этих условиях зависимость  $I(V)$  имеет линейный характер. Полное сопротивление образца надёжно определялось из наклона ВАХ с использованием метода наименьших квадратов. ВАХ измерялась каждый раз после укорачивания УНТ с помощью лазерного облучения. Измерения прекращались после примерно пяти укорачиваний. Затем образец исследовался с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа (FESEM) с тем, чтобы точнее определить параметры нанотрубки. Результаты измерений приведены в табл. 2. Как видно,

Таблица 2. Результаты измерений сопротивления МСНТ различной длины [37]

Образец	Расстояние между контактами, мкм	Диаметр, нм	Удельное сопротивление нанотрубки, кОм мкм <sup>-1</sup>	Удельное контактное сопротивление, кОм мкм	Удельное контактное сопротивление, мкОм см <sup>2</sup>
1	$10,0 \pm 0,1$	$225 \pm 10$	$1,48 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,7$
2	$10,0 \pm 0,1$	$210 \pm 10$	$0,51 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,7$
3	$10,0 \pm 0,1$	$130 \pm 10$	$0,79 \pm 0,02$	$4,2 \pm 0,4$	$8,6 \pm 1,0$
4	$4,0 \pm 0,1$	$83 \pm 10$	$0,33 \pm 0,04$	$4,4 \pm 0,8$	$6,0 \pm 1,2$
4*	$4,0 \pm 0,1$	$83 \pm 10$	$0,33 \pm 0,01$	$5,3 \pm 0,3$	$6,9 \pm 0,9$

Примечание. Данные для образцов 4 и 4\* относятся к различным типам контактов.

величина удельного сопротивления нанотрубки находится в диапазоне от 0,33 до 1,48 кОм мкм<sup>-1</sup> (среднее значение 0,69 кОм мкм<sup>-1</sup>). Указанный разброс значений обусловлен, скорее всего, различиями в количестве и структуре дефектов, имеющихся в разных УНТ. Измеренное значение контактного сопротивления находится в диапазоне 1,2–5,3 кОм мкм. Как видно, многослойные нанотрубки большого диаметра обладают весьма низким сопротивлением, так что перенос заряда в соответствующих устройствах ограничивается главным образом контактным сопротивлением.

Очевидно, что вклад в проводимость МСНТ вносят все слои, составляющие эту нанотрубку. Однако при исследовании электрических характеристик МСНТ возникают трудности, связанные с необходимостью обеспечения надёжного контакта со всеми слоями нанотрубки; в противном случае измеренная проводимость окажется значительно ниже своего истинного значения. В этой связи заслуживает отдельного рассмотрения работа [38], в которой специальное внимание было уделено обеспечению надёжного контакта для всех слоёв, составляющих МСНТ. Эти измерения, показавшие рекордное значение проводимости МСНТ, основаны на использовании новой методики, в которой образование контактов проводится в процессе синтеза УНТ. При таком подходе достигается высокое качество контактов для всех слоёв нанотрубки. Электрические свойства МСНТ большого диаметра исследовались *in situ* в сканирующем электронном микроскопе. При этом наблюдалась квазибаллистическая проводимость индивидуальных МСНТ, так что измеренное значение проводимости значительно превысило величину  $2G_0$ .

Индивидуальные нанотрубки с высоким аспектным отношением выращивались методом PECVD с использованием горячей нити. В качестве подложки использовалась вольфрамовая нить, а катализатором служили небольшие включения железа в эту нить (на уровне 0,002 ат.%). Синтез УНТ проводился в потоке метана (10 sccm) и водорода (50 sccm). Во время роста давление газа составляло 25 торр, разрядный ток 50 мА при напряжении  $\sim 500$  В, температура подложки около 750 °С. Синтезированные нанотрубки прямолинейной формы имели длину от 6 до 30 мкм и располагались на подложке с плотностью менее  $10^6$  см<sup>-2</sup>. Наблюдения, выполненные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), показали, что внешний и внутренний диаметры нанотрубок составляли 100 и 50 нм соответственно. Рентгеновские дифракционные измерения указывают на отсутствие заметных структурных нарушений и примесей в исследованных УНТ. Поскольку нанотрубки выращивались непосредственно на вольфрамовой нити, гарантировался их надёжный электрический контакт с нитью. В качестве второго контакта также использовалась вольфрамовая нить с радиусом наконечника 100 нм. Этот наконечник вводился внутрь камеры СЭМ и перемещался до тех пор, пока не достигался контакт с индивидуальной нанотрубкой.

Прежде чем проводить измерения ВАХ, между подвижным зондом и нанотрубкой прикладывалось низкое напряжение, что вызывало электрический разряд и локальное повышение температуры. В результате этого вольфрамовый наконечник приваривался к нанотрубке, образуя надёжный омический контакт. В отличие от традиционного двух- или четырехконтактного подхода

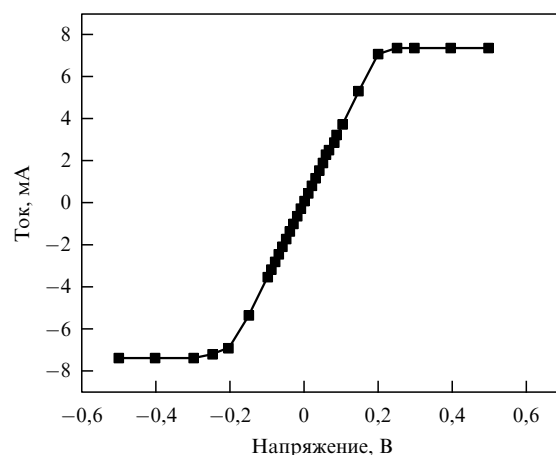


Рис. 12. Вольт-амперная характеристика индивидуальной МСНТ [38].

к измерению проводимости УНТ, когда только внешние слои нанотрубки находятся в контакте с подводящими проводами, в рассматриваемом методе обеспечивается надёжный контакт всех внутренних слоёв нанотрубки. Другое преимущество рассматриваемого подхода состоит в том, что чистые УНТ выращиваются непосредственно на проводящей подложке, так что измерение проводимости может быть выполнено в камере СЭМ без дополнительных процедур, таких как очистка, разделение и другие процедуры, которые используются в традиционных методах и потенциально могут повредить нанотрубки либо внести загрязнения.

На рисунке 12 показана ВАХ индивидуальной МСНТ [38]. Как видно, в области изменения напряжения  $\pm 0,2$  В зависимость  $I(V)$  имеет линейный характер, откуда следует, что рассматриваемая МСНТ обладает металлическими свойствами и характеризуется сопротивлением 34,4 Ом. Металлические УНТ имеют высокую стабильность, коль скоро энергия электронов (дырок) недостаточна для возбуждения оптических фононов. Если приложенное напряжение выходит за указанные пределы ( $\pm 0,2$  В), то возможно возбуждение оптических фононов. При этом проводимость определяется уже рассеянием электронов не на акустических, а на оптических фононах, что приводит к эффекту насыщения тока. Повышенное поглощение энергии в результате прохождения электрического тока вызывает разрушение баллистического механизма проводимости. Как показано в работе [39], МСНТ разрушается при величине диссипируемой мощности выше 300 мкВт. В рассматриваемом эксперименте [38] полный ток 7,27 мА достигается при напряжении смещения 0,25 В, что соответствует плотности тока  $10^8$  А см<sup>-2</sup> и диссипируемой мощности 1,82 мВт. Столь anomalно высокое значение диссипируемой мощности может быть объяснено в предположении о баллистическом механизме переноса заряда в исследуемой МСНТ. Данное предположение подтверждается результатами измерений ВАХ укороченной МСНТ, которые практически не отличаются от результатов, полученных на исходной УНТ. Это указывает на баллистический характер проводимости исследованной МСНТ. Из экспериментов следует, что длина пробега электрона в данном случае достигает значения 25 мкм, что во много раз превышает оценки других авторов [40, 41].

Как видно из рис. 12, измеренное значение проводимости МСНТ при нулевом напряжении смещения составляет около  $460G_0$ . Это значительно превышает результаты других измерений для индивидуальной МСНТ, которые обычно составляют менее  $2G_0$ . Основное отличие эксперимента [38] связано с обеспечением надёжного контакта для всех стенок нанотрубки, в то время как в прежних экспериментах надёжный контакт обеспечивался только для внешнего слоя УНТ.

Многослойная УНТ с внешним и внутренним диаметром 100 и 50 нм соответственно и расстоянием между стенками 0,34 нм содержит не более 74-х слоёв. Даже предполагая, что каждый слой обладает металлическими свойствами и характеризуется проводимостью  $2G_0$ , можно ожидать, что проводимость такой нанотрубки не превышает величины  $148G_0$ , которая существенно меньше измеренного значения  $460G_0$ . Поскольку, как известно, для полупроводниковых УНТ ширина запрещённой зоны обратно пропорциональна их диаметру, все слои, составляющие рассматриваемую МСНТ, имеют ничтожное значение ширины запрещённой зоны (много меньше температуры) и могут считаться металлическими проводниками, проводимость которых не зависит от таких структурных особенностей, как диаметр и хиральность. Тем не менее причина столь высокого значения проводимости МСНТ остается до конца не ясной.

Подводя итоги анализу экспериментальных данных по проводимости многослойных УНТ, следует отметить, что величина проводимости МСНТ может значительно превышать значение, характерное для баллистической проводимости  $G_0$ . Это указывает на вклад в перенос заряда большого числа слоёв, причём парциальный вклад каждого из слоёв составляет величину порядка  $G_0$ . Однако наличие заметной температурной зависимости проводимости исключает чисто баллистический механизм переноса заряда. Очевидно, имеет место сочетание баллистического и диффузионного механизмов проводимости, конкретный вклад каждого из которых определяется как условиями синтеза, так и деталями измерений.

### 3. Перенос тепла в нанотрубках

Теплопроводность УНТ определяется фононами, так что роль электронов проводимости незначительна [42, 43]. В случае, если характерная длина пробега фонона относительно рассеяния на фононах и структурных дефектах нанотрубки превышает её длину, имеет место *баллистический* перенос тепла, при котором фононы переносят энергию без рассеяния. Наиболее простое описание баллистической фононной теплопроводности соответствует высокотемпературному пределу, который реализуется при условии  $\hbar\omega \ll T$  ( $\omega$  — характерная частота фонона,  $T$  — температура). В этом случае теплопроводность каждого канала определяется квантовым значением  $G_{th}$ , которое имеет следующий вид [43]:

$$G_{th} = \frac{\pi^2 k^2 T}{3\hbar} = 9,46 \times 10^{-13} \frac{\text{Вт}}{\text{К}^2} T. \quad (4)$$

Тем самым теплопроводность УНТ выражается как произведение квантовой теплопроводности  $G_{th}$  на полное число фононных каналов  $N_p$  в данной нанотрубке.

Последнее представляет собой утроенное число атомов в единичной ячейке  $2N$ , где  $N$  выражается следующей формулой через индексы хиральности нанотрубки  $(n, m)$  [9–11]:

$$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}. \quad (5)$$

Здесь  $d_R$  — наибольший общий делитель для чисел  $(2n + m)$  и  $(2m + n)$ . Для однослойной УНТ со структурой *armchair* и индексами хиральности  $(n, n)$   $d_R = n$  и  $N = 6n$ . Так, например, однослойная УНТ с индексами хиральности  $(10, 10)$ , имеющая диаметр 1,4 нм, содержит  $N_p = 120$  фононных каналов, а нанотрубка  $(200, 200)$  диаметром 27,5 нм содержит  $N_p = 2400$  фононных каналов. Следовательно, баллистический коэффициент теплопроводности нанотрубок  $(10, 10)$  и  $(200, 200)$  составляет  $120G_{th}$  и  $2400G_{th}$  соответственно. Учёт рассеяния фононов на структурных дефектах и примесных центрах производится по аналогии с рассмотренным выше описанием квазibalлистического механизма электропроводности УНТ посредством введения поправочного коэффициента  $k_d = (L + l_p)/l_p$ , где  $l_p$  — длина пробега фонона относительно упругого рассеяния и  $L$  — длина нанотрубки. Согласно этому подходу, в случае преобладания квазibalлистического механизма переноса тепла коэффициент теплопроводности нанотрубки выражается следующим соотношением:

$$G = G_{th} N_p \frac{l_p}{L + l_p}, \quad (6)$$

где квантовая теплопроводность  $G_{th}$  и число фононных каналов  $N_p$  даются выражениями (4), (5). Подобный подход к описанию теплопроводности УНТ весьма удобен при анализе экспериментальных данных, ибо он позволяет по виду зависимостей коэффициента теплопроводности УНТ от её длины и температуры сделать заключение о том или ином механизме переноса тепла.

Как следует из выражения (6), теплопроводность (thermal conductance) длинной нанотрубки ( $L \gg l_p$ ) обратно пропорциональна её длине. Тем самым коэффициент удельной теплопроводности (thermal conductivity)

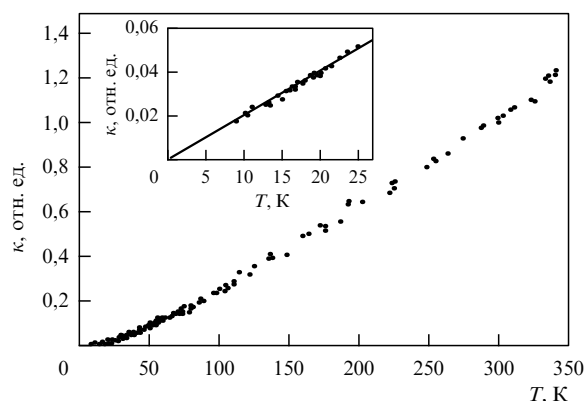
$$\kappa = \frac{GL}{S} \quad (7)$$

( $S$  — площадь поперечного сечения нанотрубки, перпендикулярного направлению теплового потока) не зависит от её длины  $L$ . Это утверждение аналогично закону Ома для электропроводности проводящих материалов и носит название закона Фурье для теплопроводности. Очевидно, что закон Фурье нарушается в случае преобладания баллистического механизма переноса тепла, когда теплопроводность нанотрубки не зависит от её длины. В этом случае величина формально определённого коэффициента удельной теплопроводности УНТ (7) обратно пропорциональна длине нанотрубки. Однако выполненные недавно детальные экспериментальные исследования зависимости коэффициента теплопроводности УНТ от длины [44] показывают, что закон Фурье может нарушаться даже при условии, когда длина нанотрубки  $L$  значительно превышает характерное значение длины свободного пробега фонона  $l_p$ . В эксперименте использовались многослойные УНТ диаметром от 10 до 33 нм, полученные стандартным электродуговым методом, а также нанотрубки из нитрида бора (НБНТ)

длиной до 10 мкм и диаметром 30–40 нм. Индивидуальная нанотрубка помещалась с помощью пьезоманипулятора в тестовое устройство, которое вводилось в камеру сканирующего электронного микроскопа. Тестовое устройство содержало подвешенные пластины из  $\text{SiN}_x$ , а также плёночные Pt-резисторы, которые служили одновременно и нагревателями, и датчиками температуры. Теплопроводность нанотрубки определялась в результате подачи определённой электрической мощности на нагреватель и измерения температуры с помощью датчика. Геометрия образца определялась с помощью СЭМ. При измерении теплопроводности нанотрубок использовались контакты из соединения платины  $(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Pt}$ , имеющие прямоугольную форму. Зависимости термосопротивления от длины образца удается получить, производя последовательные измерения теплопроводности при различных положениях одного из контактов вдоль нанотрубки. Эти зависимости существенно отклоняются от прямой линии, что указывает на нарушение закона Фурье для теплопроводности нанотрубок. Так, образец УНТ длиной 5 мкм, термосопротивление которого при комнатной температуре составляет  $5,87 \times 10^7 \text{ К Вт}^{-1}$ , характеризуется возрастающей степенной зависимостью термосопротивления от длины с показателем степени  $\beta = 0,6$ , в то время как в случае выполнения закона Фурье  $\beta = 0$ . Для образца НБНТ длиной 5,33 мкм, термосопротивление которого составляет  $7,71 \times 10^7 \text{ К Вт}^{-1}$ , показатель степени  $\beta = 0,4$ . При этом величина контактного термосопротивления для обоих образцов находится на уровне 25 % от полного термосопротивления. Важно подчеркнуть, что наблюдаемые отклонения от закона Фурье для теплопроводности нанотрубок имеют место даже при условиях, когда длина пробега фонона относительно упругого рассеяния  $l_p$  много меньше длины нанотрубки  $L$ . Так, оценки, выполненные на основе измеренных значений коэффициента теплопроводности, дают величину  $l_p \approx 30\text{--}50 \text{ нм}$ , что значительно меньше длины исследованных нанотрубок.

Теплопроводность тканеподобного слоя ОСНТ в диапазоне температур 8–350 К измерялась в работах [45]. Нанотрубки синтезировали электродуговым методом с использованием графитовых электродов, заполненных порошком иттрия и никеля, играющим роль катализатора. Данный метод позволяет получать тканеподобный слой, состоящий из перепутанных жгутов ОСНТ высокой степени очистки. Каждый из жгутов содержит от десятков до сотен нанотрубок микронной длины и диаметром около 1,4 нм. Кроме того, исследовались также образцы ОСНТ, полученные методом лазерной абляции, что привело к аналогичным результатам. Степень очистки и состав образцов определялись с помощью ПЭМ и СЭМ. Некоторые из образцов подвергались термической обработке при умеренном давлении с тем, чтобы повысить их плотность и обеспечить более надёжный контакт между жгутами. Начальная плотность синтезированного тканеподобного слоя составляла 2 % от теоретического значения для жгута, составленного из плотно упакованных УНТ диаметром 1,4 нм; в результате термической обработки этот показатель возрос до 70 %.

Теплопроводность измерялась методом сравнения. Небольшие (примерно  $5 \times 2 \times 2 \text{ мм}$ ) образцы тканеподобного материала устанавливались последовательно с



**Рис. 13.** Температурная зависимость теплопроводности тканеподобного образца, содержащего однослойные УНТ. Зависимость имеет плавно возрастающий характер в температурном интервале между 8 и 350 К, изменяя наклон в точке около 30 К. На вставке показана зависимость  $\kappa(T)$  в области низких температур. Сплошная линия при  $T < 25 \text{ К}$  представляет линейную аппроксимацию данных при низких температурах, экстраполируемую в нуль при нулевом значении температуры [45].

константовым стержнем, для которого ранее была измерена температурная зависимость теплопроводности. Дифференциальные термопары прикреплялись непосредственно к образцу и константановому стержню для измерения перепадов температуры. Один из концов стержня нагревался, что создавало поток тепла через стержень и образец на охлаждаемый контакт. Теплопроводность вычислялась стандартным образом на основании обработки данных о перепаде температуры на константовом стержне и образце. Выполненная калибровка позволила воспроизвести известные температурные зависимости теплопроводности для ряда различных стандартных материалов. Измерения температурной зависимости теплопроводности для образцов УНТ различной геометрии привели к идентичным результатам, что указывает на отсутствие заметных утечек тепла при измерениях. С целью сравнения после измерений теплопроводности каждого из образцов были проведены измерения электрического сопротивления с использованием четырёхконтактного метода. Результаты измерений температурной зависимости электропроводности указывают на металлический характер проводимости образцов в области комнатной температуры и на неметаллическую проводимость при температурах ниже  $\sim 150 \text{ К}$ . На рисунке 13 представлены значения коэффициента теплопроводности  $\kappa$  некоторых образцов, измеренные в диапазоне температур 8–350 К. Как следует из результатов измерений, величина  $\kappa$  плавно нарастает с увеличением температуры от 40 до 350 К. Зависимость  $\kappa(T)$  в области низких температур показана на вставке. При  $T \approx 30 \text{ К}$  зависимость  $\kappa(T)$  меняет наклон; ниже этой точки зависимость  $\kappa(T)$  имеет линейный характер и при  $T = 0$  экстраполируется в нуль. Подобная зависимость наблюдается для всех образцов, в том числе и подвергнутых термической обработке. Это позволяет заключить, что измеренный коэффициент теплопроводности относится к образцам жгутов и не зависит от таких эффектов, как передача тепла между жгутами. Наблюдаемые температурные зависимости теплопроводности заметно отличаются от тех, которые присущи графиту, хотя оба материала содержат графитовые

слои. В высококачественном кристаллическом графите теплопроводность вдоль графитовой плоскости определяется акустическими фононами и при  $T < 150$  К характеризуется зависимостью  $\kappa(T) \sim T^{-3}$ . Дальнейший рост температуры сопровождается увеличением вклада *umklapp* (фонон-фононного) рассеяния, что приводит к резко падающей температурной зависимости теплопроводности. Максимальное значение коэффициента теплопроводности высокочистого графита составляет около  $6000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , а при комнатной температуре  $\kappa \approx 2000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  [9–11].

Коэффициент теплопроводности  $\kappa(T)$  жгутов нанотрубок вычислялся на основе результатов измерений с учётом размеров образца и степени его заполнения нанотрубками. Полученное значение для необработанного образца составило  $35 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , в то время как для образца, подвергнутого термической обработке, — только  $2,3 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . Указанные результаты несравнимы со значениями коэффициента теплопроводности как для чистых металлов, так и для графита.

Однако приведённые значения получены без учёта запутанной структуры жгутов в образцах. Ранее было показано, что коэффициент продольной электропроводности индивидуального жгута в 50–150 раз превышает соответствующее значение для тканеподобного слоя. Весьма возможно, что коэффициент продольной теплопроводности жгута  $\kappa(T)$  также значительно превышает величину соответствующего параметра для тканеподобного слоя.

Как следует из выполненных оценок, теплопроводность МСНТ обычно выше, чем у ОСНТ. Это подтверждается результатами многих измерений. Так, в работе [46] приведены результаты измерений теплопроводности индивидуальных УНТ. В этой работе предметом исследования служили подвешенные МСНТ, не контактирующие с подложкой. Измерения показали, что теплопроводность МСНТ на два порядка величины превышает значения, полученные для тканеподобного материала, содержащего однослойные нанотрубки [45]. Подвешенные УНТ формировались с помощью электронного пучка и фотолитографии на многослойной структуре нитрид кремния/кремний–оксид кремния/кремний, которая подвергалась затем процессам металлизации и травления. Измерительное устройство включало в себя две близко расположенные мембраны из нитрида кремния с поперечными размерами  $10 \times 10 \text{ мкм}$  и толщиной  $0,5 \text{ мкм}$ , подвешенные с помощью стержней из нитрида кремния длиной  $200 \text{ мкм}$ . На каждой из мембран располагался тонкопленочный Pt-резистор, изготовленный методом электронно-лучевой литографии, который использовался в качестве нагревателя. Для помещения нанотрубки в желаемую точку измерительного прибора использовался шуп сканирующего зондового микроскопа.

На рисунке 14 показаны результаты измерений коэффициента теплопроводности индивидуальной МСНТ диаметром  $14 \text{ нм}$  и длиной  $2,5 \text{ мкм}$  [46]. Измерения проводились в интервале температур  $8–370 \text{ К}$ . С ростом температуры теплопроводность возрастает на несколько порядков величины, достигая максимального значения  $\approx 1,6 \times 10^{-7} \text{ Вт К}^{-1}$  при комнатной температуре. Это соответствует значению коэффициента теплопроводности  $\approx 1200 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к спаду коэффициента теплопроводности.

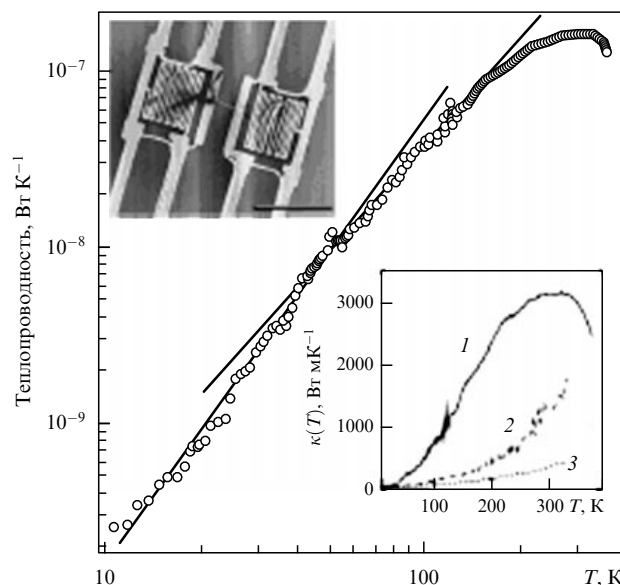


Рис. 14. Теплопроводность индивидуальной МСНТ диаметром  $14 \text{ нм}$  [23]. Сплошные линии представляют собой линейную аппроксимацию (в логарифмическом масштабе) данных в различных температурных диапазонах. Наклоны этих линий составляют 2,50 и 2,01 соответственно. Нижняя вставка: кривая 1 представляет зависимость  $\kappa(T)$  для индивидуальной МСНТ ( $d = 14 \text{ нм}$ ); кривые 2 и 3 соответствуют большому ( $d = 200 \text{ нм}$ ) и малому ( $d = 80 \text{ нм}$ ) жгутам МСНТ. На верхней вставке приведено СЭМ-изображение подвешенного образца, содержащего индивидуальную МСНТ. Размер масштабной полоски составляет  $10 \text{ мкм}$ .

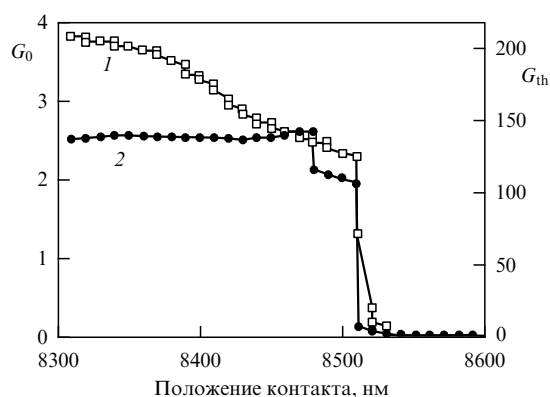


Рис. 15. Результаты измерений коэффициентов тепло- (1) и электропроводности (2) индивидуальной УНТ при комнатной температуре в вакууме на подложке из кристаллического графита [43].

Баллистический характер переноса тепла наблюдался авторами работы [43], которые исследовали ОСНТ, синтезированные электроодуговым методом. Синтезированный материал представлял собой жгуты диаметром около  $100 \text{ мкм}$  и длиной до  $2 \text{ мм}$  из нанотрубок длиной  $\sim 500 \text{ нм}$  и диаметром  $\sim 2 \text{ нм}$ . Однако на фоне общей массы наблюдались и более тонкие жгуты, на концах которых видны индивидуальные нанотрубки.

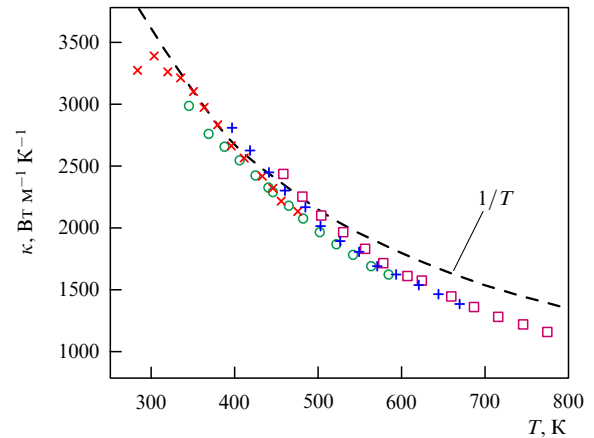
Результаты прямых измерений коэффициентов электропроводности и теплопроводности показаны на рис. 15. Как видно, измеренные значения практически не зависят от длины УНТ вплоть до  $L \approx 8,5 \text{ мкм}$ . Можно полагать, что нанотрубкам короче указанного значения присуще баллистическое поведение. Эта точка зрения подтверждается абсолютными значениями коэффициентов элект-

ропроводности и теплопроводности, которые хорошо согласуются с выражениями (1) и (4). Так, полагая, что перенос тепла обусловлен баллистическим механизмом, на основании выражений (4) и (5) получаем для нанотрубки с индексами хиральности (10, 10) значение  $G_{th} = 120G_0$ , которое весьма близко к результату измерения  $G_{th} \approx 128G_0$ . Измеренное значение коэффициента электропроводности примерно вдвое превышает квантовую величину  $G_0 = 2e^2/h = (12,9 \text{ кОм}^{-1})$ .

Сформулированные выше выводы о баллистическом механизме переноса тепла в ОСНТ находятся в противоречии с результатами измерений температурных зависимостей теплопроводности индивидуальных подвешенных ОСНТ в диапазоне 300–800 К [47]. В соответствии с выражениями (4), (5), в случае преобладания баллистического механизма переноса тепла коэффициент теплопроводности УНТ пропорционален температуре. Однако измерения [47] указывают на обратно пропорциональную зависимость этого параметра от температуры. Отсюда следует вывод о более сложном механизме переноса тепла в УНТ. В [47] температурные зависимости коэффициента теплопроводности извлекались из измеренных ВАХ на основе решения уравнения теплопроводности для нанотрубки. При этом происходил нагрев нанотрубки до температуры 250–400 К.

Подвешенные ОСНТ выращивались между Pt-контактами над литографически протравленными канавками. Параметры нанотрубок определялись с помощью СЭМ и АСМ. Электрические измерения проводились в условиях вакуума (порядка  $10^{-6}$  торр) в интервале температур между 250 и 400 К. Благодаря использованию вакуума обеспечивалась термическая изоляция УНТ, так что практически всё джоулево тепло, выделяемое в нанотрубке, отводилось на подложку в результате теплопроводности. Оценки показывают, что вклад теплового излучения в тепловой баланс нанотрубки не превышает долей процента. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности однослойной УНТ длиной  $\approx 2,6$  мкм и диаметром  $\sim 1,7$  нм определялась в результате обработки ВАХ.

Для определения температурной зависимости коэффициента теплопроводности решалась обратная задача, т.е. устанавливалась зависимость  $\kappa(T)$ , при которой решение уравнения теплопроводности при данной величине приложенного напряжения и диссипируемой мощности соответствует результатам измерений. Значения напряжения смещения выбирались достаточно высокими ( $V > 0,3$  В) с тем, чтобы обеспечить значительный саморазогрев нанотрубки. В этой области напряжений перенос заряда обусловлен рассеянием электронов на оптических фононах, что определяет зависимость сопротивления от длины пробега электронов  $l_{op}$  относительно такого рассеяния,  $R \sim (h/4e^2)(L/l_{op})$ . Поскольку длина пробега  $l_{op}$  обратно пропорциональна концентрации оптических фононов  $N_{op}$ , которая в рассматриваемой области температур пропорциональна температуре, это приводит к линейной температурной зависимости сопротивления,  $R \sim 1/l_{op} \sim N_{op} \sim T$ . Значение температуры определяется балансом между джоулевым нагревом и теплопроводностью. Описанный подход к определению температурной зависимости коэффициента теплопроводности УНТ позволяет минимизировать влияние на результаты измерений таких факторов, как контактное сопротивление или контактная теплопроводность.

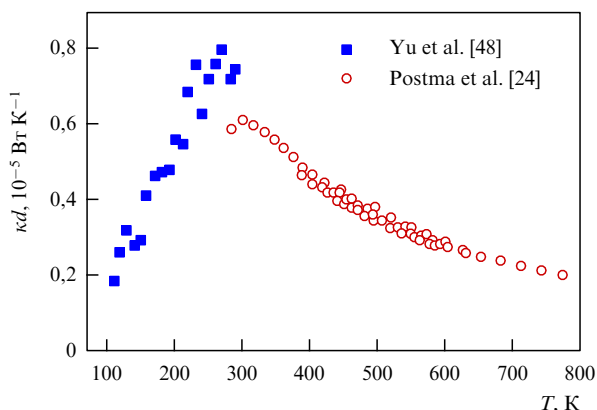


**Рис. 16.** Зависимость коэффициента теплопроводности от средней температуры УНТ, полученная в результате обработки ВАХ при высоких напряжениях смещения [47]. Различные символы соответствуют различным значениям температуры окружающей среды. Штриховая линия отмечает зависимость  $\kappa \sim 1/T$ , соответствующую фонон-фононному (umklapp) рассеянию. Обращает на себя внимание вклад трёхфононного взаимодействия между одним оптическим и двумя акустическими фононами, который пропорционален  $1/T^2$  и проявляется при повышенных температурах.

На рисунке 16 показана полученная в [47] температурная зависимость коэффициента теплопроводности УНТ. На первый взгляд, эта зависимость соответствует механизму фонон-фононного (umklapp) рассеяния, при котором  $\kappa \sim 1/T$ . Однако, наряду с этим при повышенных температурах наблюдается также слабый эффект, приводящий к более резкой температурной зависимости. Авторы [47] приписывают этот эффект процессам трёхфононного рассеяния, константа скорости которых пропорциональна  $T^2$ . Учет такого рода эффектов приводит к температурной зависимости коэффициента теплопроводности  $\kappa \sim 1/(\alpha T + \beta T^2)$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — постоянные коэффициенты. В случае ОСНТ подобные процессы включают в себя, скорее всего, трёхфононное ангармоническое взаимодействие двух акустических и одного оптического фонона, поскольку концентрация оптических фононов существенно возрастает с ростом температуры и напряжения смещения. В окрестности комнатной температуры коэффициент теплопроводности достигает максимума, что связано с увеличением вклада диффузионного механизма теплопроводности, который характеризуется падающей температурной зависимостью коэффициента теплопроводности. Значение коэффициента теплопроводности  $G$ , полученное в описываемых экспериментах, составляет  $\sim 2,4 \text{ нВт К}^{-1}$ , что примерно на порядок величины ниже результата оценок (4), (5), выполненных в предположении о баллистическом механизме переноса тепла. Для нанотрубки длиной  $\approx 2,6$  мкм и диаметром  $\sim 1,7$  нм это соответствует величине коэффициента теплопроводности  $\kappa \sim 3500 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  при комнатной температуре. При  $T = 800 \text{ К}$  это значение снижается до уровня  $1000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ .

Следует отметить, что наибольшие трудности на пути измерения коэффициента теплопроводности рассматриваемым методом связаны с необходимостью количественного определения температуры нанотрубки. С целью преодоления указанной трудности авторы [47] воспользовались известным фактом, согласно которому



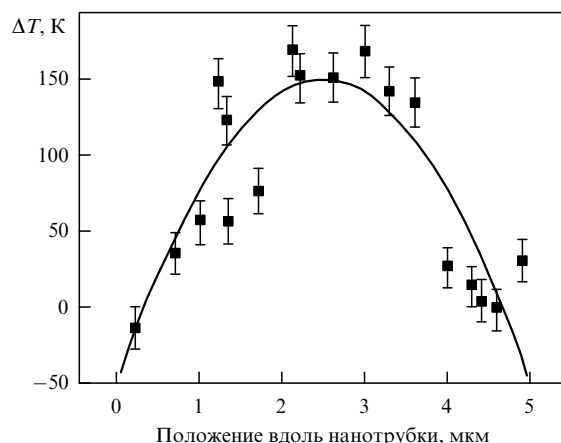


**Рис. 17.** Сравнение температурных зависимостей коэффициента теплопроводности индивидуальной ОСНТ (с поправкой на диаметр нанотрубки  $\kappa d = GL/\pi b$ ), полученных при повышенных температурах [24] и измеренных в области низких температур [48].

ОСНТ разрушается в присутствии кислорода при температуре 800–900 К. Это позволяет верифицировать процедуру определения температуры УНТ на основании решения уравнения теплопроводности, привязавшись к условиям разрушения нанотрубки. Полученные на основании такого подхода значения коэффициента теплопроводности оказались в диапазоне 2800–3900 Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> при комнатной температуре и в более узком диапазоне 1000–1160 Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> при  $T = 800$  К.

На рисунке 17 сравниваются температурные зависимости коэффициента теплопроводности ОСНТ, полученные в области повышенных [47] и пониженных [48] температур. Как видно, значения коэффициента теплопроводности, полученные разными авторами при комнатной температуре, отличаются на 20 %. Такое отличие можно объяснить различием длины исследованных нанотрубок ( $L \sim 2,8$  мкм в [48] и 2,6 мкм в [47]), а также различным качеством контактов.

Как уже указывалось в разделе 2.1, при интерпретации результатов измерения транспортных характеристик УНТ возникает существенная проблема, связанная с необходимостью корректного учёта влияния контактов. В этой связи представляет интерес разработанный недавно [73] бесконтактный метод нагрева образца и измерения распределения локального значения температуры вдоль нанотрубки. Этот метод основан на измерении спектра комбинационного рассеяния, особенности которого чувствительны к температуре. Такой подход позволяет оценить значение коэффициента теплопроводности и вклад контактов в механизм переноса тепла для однослойной нанотрубки. Однослойная УНТ диаметром 1,66 нм и длиной свыше 5 мкм была выращена методом CVD непосредственно над канавкой шириной 5 мкм, протравленной в подложке Si/SiO<sub>2</sub>. Для локального нагрева нанотрубки использовалось излучение лазера на неодимовом стекле с  $\lambda = 532$  нм, фокусируемое с помощью специальной оптической системы в пятно диаметром 0,36 мкм. Температура облучаемого участка УНТ определялась на основании измерений температурного сдвига G-полосы спектра КР, выполненных с помощью второй гармоники излучения лазера мощностью от 93 мВт до 1,4 мВт. Согласно измерениям, типичный перепад температуры вдоль нанотрубки состав-



**Рис. 18.** Распределение температуры вдоль однослойной нанотрубки, измеренное методом КР. Нанотрубка подвешена над траншеей шириной 4,7 мкм и нагрета лазерным излучением мощностью около 100 мВт [73].

ляет около 150 К. Используемый метод измерения не позволяет количественно определить значение коэффициента теплопроводности УНТ, поскольку неизвестно значение лазерной мощности, поглощаемой нанотрубкой. Однако данный подход дает возможность определить отношение вкладов нанотрубки и контактов в перенос тепла. Это отношение, измеренное для различных образцов однослойных УНТ, изменяется в весьма широком диапазоне — от 0,02 до 17, что свидетельствует о высокой чувствительности транспортных характеристик УНТ к условиям их синтеза.

На рисунке 18 показан измеренный методом КР профиль температуры вдоль оси однослойной нанотрубки, подвешенной над канавкой шириной 4,7 мкм [73]. Результаты измерений указывают на несущественную роль баллистического механизма переноса тепла в исследуемых нанотрубках. Это следует из наличия значительного температурного градиента вдоль УНТ, который возможен только при преобладающем влиянии диффузионного механизма переноса тепла. Данный вывод означает, что средняя длина пробега акустического фонона относительно рассеяния на структурных дефектах много меньше продольного размера нанотрубки (5 мкм). Можно предполагать, что дальнейшее развитие бесконтактных методов нагрева УНТ и измерения продольного распределения температуры приведёт к получению надёжных количественных данных о температурных зависимостях коэффициента теплопроводности УНТ, не подверженных влиянию контактных явлений.

В заключение можно отметить, что измеренные значения коэффициента теплопроводности УНТ по абсолютной величине того же порядка или несколько ниже, чем это даётся выражениями (4) и (5) для баллистического механизма переноса тепла. Однако наблюдаемая при повышенных температурах падающая температурная зависимость этого параметра противоречит такому выводу. Таким образом, можно считать, что баллистический перенос тепла преобладает только в области низких температур, в то время как при высоких температурах (выше комнатной) происходит эффективное образование структурных дефектов, рассеяние на которых приводит к подавлению баллистического характера рас-

**Таблица 3.** Значения сопротивления (удельного сопротивления) УНТ, измеренные различными авторами. В третьем столбце таблицы приведены параметры, определяющие температурную зависимость электросопротивления. В случае, если это ширина запрещенной зоны или энергия активации  $\Delta E$ , температурная зависимость имеет вид  $R \sim \exp(\Delta E/T)$ ; в случае степенной зависимости приведено значение показателя степени  $\alpha$

Материал	Сопротивление, кОм (комнатная температура)	Ширина запрещенной зоны или энергия активации, эВ или показатель степенной зависимости $R(T)$	Литера- тура
Жгут УНТ, полученный электродуговым методом	$6,5 \times 10^3$		[49]
Ориентированная пленка УНТ	$2 \times 10^4$		[50]
Индивидуальная МСНТ	$(0,82-12) \times 10^3$		[51]
Индивидуальная МСНТ	$(5,1-5,8) \times 10^6$		[52]
Индивидуальная МСНТ	$(0,3-3) \times 10^5$	0,17–0,26	[53]
Композит УНТ–смола	$3,4 \times 10^4$		[54]
МСНТ		0,08	[55]
МСНТ	$(0,53-1,9) \times 10^3$	0,19–0,29	[56]
МСНТ, легированные бором	$(0,7-7,7) \times 10^2$	0,055–0,070	[56]
МСНТ, полученные методом CVD	$3,5 \pm 2,6$		[35]
МСНТ, полученные электродуговым методом	10–20		[36]
МСНТ длиной 3 мкм и диаметром 30–100 нм, полученные методом CVD	47 (в среднем)		[57]
Жгуты МСНТ диаметром 0,66–2,82 мкм	$30-8,8 \times 10^3$		[58]
Жгут ОСНТ, полученный методом лазерной абляции	14		[23]
Жгут ОСНТ	1,5		[59]
Индивидуальные ОСНТ длиной 95–590 нм	1,5–37		[22]
Полоски ОСНТ размером $2 \times 6$ мм	$5 \times 10^3$		[60]
Индивидуальная ОСНТ	$\sim 10$	$R \sim T^\alpha$ , $\alpha \approx -1,4$	[24]
МСНТ длиной 4 мкм	60		[62]
Индивидуальная металлическая ОСНТ	$2,5 \times 10^3$	$R \sim T^\alpha$ , $\alpha \approx -0,6$	[25]
Индивидуальная полупроводниковая ОСНТ	$10^4$	$R \sim T^\alpha$ , $\alpha \approx -3,4$	[25]
Индивидуальная МСНТ длиной 3–11 мкм и диаметром 30–60 нм	130		[63]
Индивидуальная МСНТ длиной 1,2 мкм и диаметром 3 нм	20		[64]
Индивидуальная МСНТ с внешним и внутренним диаметрами 100 и 50 нм	34,4 Ом		[38]
Индивидуальная МСНТ диаметром 8,6 нм и длиной 2,6 мкм	2,4 ( $T = 520$ К)		[74]
Индивидуальная МСНТ диаметром 15,1 нм и длиной 2,5 мкм	1,7 ( $T = 520$ К)		[74]
Тканеподобный слой ОСНТ размером $3 \times 0,2$ мм	0,012		[75]
Тканеподобный слой ОСНТ размером $2 \times 0,2 \times 25$ мм	0,0032	$R \sim T^\alpha$ , $\alpha \approx -0,55$	[76]
Углеродная нить диаметром $\sim 150$ нм	$4,4 \times 10^3$		[65]
Алмаз	$\sim 10^{26}$	5,47	[9]
Графит (вдоль гексагональной плоскости)	50	0,04	[9]
	Удельное сопротивление, кОм мкм <sup>-1</sup> (комнатная температура)		
МСНТ диаметром 9 нм	10		[61]
Индивидуальная МСНТ длиной 4–10 мкм и диаметром 83–225 нм	0,69		[37]
Индивидуальная ОСНТ, выращенная методом CVD	$10 \pm 2$		[26]
ОСНТ длиной 4 мм	6–7		[31]



**Таблица 4.** Результаты измерений коэффициента теплопроводности УНТ. Параметр  $\alpha$  представляет показатель степени температурной зависимости коэффициента теплопроводности  $\kappa(T) \sim T^\alpha$ 

Материал	Температура, К	Удельная теплопроводность, Вт м <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> (теплопроводность образца, Вт К <sup>-1</sup> ) при комнатной температуре	$\alpha$	Литература
Тканеподобный слой ОСНТ с размерами 5 × 2 × 2 мм	8–350	35	~ 1	[45]
МСНТ диаметром 14 нм и длиной 2,5 мкм	8–370	3000 (1,6 × 10 <sup>-7</sup> )		[46]
Тканеподобный слой МСНТ		20		[66]
Жгут ОСНТ		250		[67]
МСНТ длиной 500 нм и диаметром ~ 2 нм		(3,6 × 10 <sup>-8</sup> )		[43]
МСНТ диаметром 10 нм	600	600		[68]
ОСНТ длиной 2,6 мкм и диаметром 1,7 нм	300–800	3500	–1	[47]
Плётка ОСНТ толщиной 35 нм (необработанная)	50–300	30	1,3	[69]
Плётка ОСНТ толщиной 100 нм (очищенная)	10–300	90	1,1	[69]

пространения фононов и соответствующему снижению коэффициента теплопроводности.

#### 4. Заключение

В таблицах 3 и 4 приводятся сводки экспериментальных данных по коэффициентам переноса в УНТ. В целях сравнения приводятся также данные для углеродных нитей, кристаллического графита и алмаза. Как видно, измеренные значения электрического сопротивления УНТ характеризуются разбросом в диапазоне от десятков ом до нескольких мегаом. Столь значительный разброс указывает, с одной стороны, на отсутствие надёжного контакта во многих измерениях, а с другой стороны — на наличие существенной зависимости параметров УНТ от способа их получения и от конкретных условий, в которых был синтезирован данный образец. Тем самым можно сделать вывод, что, поскольку в настоящее время не могут быть синтезированы УНТ с заданными электронными параметрами, пока ещё преждевременно говорить о возможности использования их в качестве элементов наноэлектронных устройств. Решение этой технологической задачи представляет серьёзный вызов для исследователей, которые уже сейчас обратили свои усилия на развитие методов разделения и обогащения УНТ по их геометрическим параметрам и электронным характеристикам [70–72].

Автор искренне признателен Л.А. Чернозатонскому за полезную критику.

#### Список литературы

- Елецкий А В УФН **172** 401 (2002) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **45** 369 (2002)]
- Shakir M I et al. *Nanotechnology* **17** R41 (2006)
- De Jonge A N, Bonard J N *Proc. R. Soc. London A* **362** 2239 (2004)
- Cheng Y, Zhou O C *R. Phys.* **4** 1021 (2003)
- Futaba D N et al. *Nature Mater.* **5** 987 (2006)
- Kamat P V *Nanotechnology* **1** (4) 20 (2006)
- Jang J E et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 163114 (2005)
- Lucci M et al. *Sensors Actuators B* **111–112** 181 (2005)
- Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (San Diego: Academic Press, 1996)
- Saito R, Dresselhaus M S, Dresselhaus G *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press, 1998)
- Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Avouris P (Eds) *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (Berlin: Springer, 2001)
- Fischer J E, in *Carbon Nanomaterials* (Ed. Y Gogotsi) (Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis, 2006) p. 41
- Елецкий А В УФН **174** 1191 (2004) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **47** 1119 (2004)]
- Елецкий А В УФН **177** 233 (2007) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **50** 225 (2007)]
- Loiseau A et al. (Eds) *Understanding Carbon Nanotubes: From Basics to Applications* (Berlin: Springer, 2006)
- Rotkin S V, Subramoney S (Eds) *Applied Physics of Carbon Nanotubes: Fundamentals of Theory, Optics and Transport Devices* (Berlin: Springer, 2005)
- Ebbesen T W (Ed.) *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1997)
- Huang N Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 075501 (2004)
- Бочаров Г С, Елецкий А В ЖТФ **77** (4) 107 (2007) [Bocharov G S, Eletsii A V *Tech. Phys.* **52** 498 (2007)]
- Bonard J-M et al. *Phys. Rev. B* **67** 115406 (2003)
- Воробьева А И УФН **179** 243 (2009) [Vorob'eva A I *Phys. Usp.* **52** (3) (2009)]
- Gao B et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 196802 (2005)
- Kane C L et al. *Europhys. Lett.* **41** 683 (1998)
- Postma H W Ch et al. *Phys. Rev. B* **62** R10653 (2000)
- Skákalová V et al. *Phys. Rev. B* **74** 085403 (2006)
- Sundqvist P et al. *Nano Lett.* **7** 2568 (2007)
- Park J-Y et al. *Nano Lett.* **4** 517 (2004)
- Gómez-Navarro C et al. *Nature Mater.* **4** 534 (2005)
- Biel B et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 266801 (2005)
- Javey A et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 106804 (2004)
- Li S et al. *Nano Lett.* **4** 2003 (2004)
- Dürkop T et al. *Nano Lett.* **4** 35 (2004)
- Li S et al. *Nano Lett.* **4** 753 (2004)
- Javey A et al. *Nature* **424** 654 (2003)
- Lan C et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 093105 (2007)
- Graugnard E et al. *Phys. Rev. B* **64** 125407 (2001)
- Lan C, Zakharov D N, Reifenberger R G *Appl. Phys. Lett.* **92** 213112 (2008); Lan C et al. *Nanotechnology* **19** 125703 (2008)
- Li H J et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 086601 (2005)
- Collins P G et al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 3128 (2001)
- Frank S et al. *Science* **280** 1744 (1998)
- Berger C et al. *Appl. Phys. A* **74** 363 (2002)
- Yamamoto T, Watanabe S, Watanabe K *Phys. Rev. Lett.* **92** 075502 (2004)

43. Brown E et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 023107 (2005); *AIP Conf. Proc.* **723** 91 (2004)
44. Chang C W et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 075903 (2008)
45. Hone J, Whitney M, Zettl A *Synthetic Met.* **103** 2498 (1999); Hone J et al. *Phys. Rev. B* **59** R2514 (1999)
46. Kim P et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 215502 (2001)
47. Pop E et al. *Nano Lett.* **6** 96 (2006)
48. Yu C et al. *Nano Lett.* **5** 1842 (2005)
49. Song S N et al. *Phys. Rev. Lett.* **72** 697 (1994)
50. de Heer W A et al. *Science* **268** 845 (1995)
51. Dai H, Wong E W, Lieber C M *Science* **272** 523 (1996)
52. Ebbesen T W et al. *Nature* **382** 54 (1996)
53. Kasumov A Yu et al. *Europhys. Lett.* **43** 89 (1998)
54. Wang Q H et al. *Appl. Phys. Lett.* **70** 3308 (1997)
55. Carroll D L et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 2332 (1998)
56. Wei B et al. *Appl. Phys. Lett.* **74** 3149 (1999)
57. Dohn S, Mølhave K, Bøggild P *Sensor Lett.* **3** 300 (2005)
58. Wakaya F, Katayama K, Gamo K *Microelectron. Eng.* **67–68** 853 (2003)
59. Appenzeller J et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 3313 (2001)
60. Bozhko A D et al. *Appl. Phys. A* **67** 75 (1998)
61. Bachtold A et al. *Nature* **397** 673 (1999); *Phys. Rev. Lett.* **84** 6082 (2000)
62. de Pablo P J et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 3941 (1999)
63. Bussolotti F et al. *Phys. Rev. B* **76** 125415 (2007)
64. Yaish Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 046401 (2004)
65. Zhang L et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 3972 (2004)
66. Yi W et al. *Phys. Rev. B* **59** R9015 (1999)
67. Hone J et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 666 (2000)
68. Chiu H-Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 226101 (2005)
69. Itkis M E et al. *Nano Lett.* **7** 900 (2007)
70. Samsonidze G G et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 1006 (2004)
71. Arnold M S et al. *Nature Nanotechnol.* **1** 60 (2006)
72. Hersam M C *Nature Nanotechnol.* **3** 387 (2008)
73. Hsu I-K et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 063119 (2008)
74. Wei B Q et al. *Appl. Phys. Lett.* **79** 1172 (2001)
75. Gaál R, Salvétat J-P, Forró L *Phys. Rev. B* **61** 7320 (2000)
76. Zahab A et al. *Phys. Rev. B* **62** 10000 (2000)

## Transport properties of carbon nanotubes

A.V. Eletskii

Russian Research Center "Kurchatov Institute",  
pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation  
Tel./Fax (7-499) 196-99 78  
E-mail: eletskii@imp.kiae.ru

Current experimental knowledge of the transport properties of carbon nanotubes (CNTs) is reviewed. Methods of measuring transport coefficients in CNTs are considered. Experimental data on how the thermal and electrical conductivities of single- and multiwall CNTs depend on the temperature and the tube length are analyzed in terms of ballistic charge and heat transport.

PACS numbers: **65.80. + n**, 73.23.Ad, 73.63.Fg

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200903a.0225

Bibliography — 76 references

Received 17 September 2008, revised 25 October 2008

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **179** (3) 225–242 (2009)

*Physics—Uspekhi* **52** (3) (2009)