

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И  
ОСОБОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**На правах рукописи**

**Касумов Юсиф Алекберович**

**СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА  
СВОБОДНОВИСЯЩИХ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК**

Специальность 05.27.01 – твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
**И. И. Ходос**

Черноголовка 2005

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                                                    | 4  |
| ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО<br>ИЗГОТОВЛЕНИЮ, СТРУКТУРЕ И ТРАНСПОРТНЫМ СВОЙСТВАМ<br>УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК. .... | 11 |
| 1.1. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ .....                                                                                                  | 11 |
| 1.1.1. Геометрия .....                                                                                                            | 11 |
| 1.1.2. Зонная структура .....                                                                                                     | 14 |
| 1.2. СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА НАНОТРУБОК .....                                                                                        | 19 |
| 1.2.1. Дуговой разряд .....                                                                                                       | 19 |
| 1.2.2. Лазерное испарение .....                                                                                                   | 20 |
| 1.2.3. Химическое осаждение из газовой фазы .....                                                                                 | 21 |
| 1.3. НАБЛЮДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ<br>ИХ СТРУКТУРЫ .....                                      | 26 |
| 1.3.1. Исследование структуры нанотрубок в просвечивающем электронном<br>микроскопе .....                                         | 27 |
| 1.3.2. Изучение структуры нанотрубок с помощью сканирующего туннельного<br>микроскопа .....                                       | 29 |
| 1.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ<br>НАНОТРУБОК .....                                           | 32 |
| 1.4.1. Проявления свойств латтинджеровской жидкости .....                                                                         | 32 |
| 1.4.2. Баллистический транспорт в углеродных нанотрубках .....                                                                    | 36 |
| 1.4.3. Наведенная сверхпроводимость в углеродных нанотрубках .....                                                                | 38 |
| Выводы по главе 1 .....                                                                                                           | 42 |
| ГЛАВА 2. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТРАНСПОРТ В ПУЧКАХ<br>СВОБОДНОВИСЯЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ<br>В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ. ....    | 45 |
| 2.1. МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ .....                                                                                                   | 45 |
| 2.1.1. Получение нанотрубок методом дугового разряда .....                                                                        | 45 |
| 2.1.2. Изготовление мембран .....                                                                                                 | 47 |
| 2.1.3. Изготовление металлических контактов и "пайка" нанотрубок к ним .....                                                      | 49 |
| 2.1.4. Методика измерения электронного транспорта в нанотрубках при низких<br>температурах .....                                  | 50 |
| 2.1.5. Исследование структуры нанотрубок в щели с помощью ПЭМ .....                                                               | 53 |
| 2.2. ИЗМЕРЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ ПУЧКОВ ОДНОСЛОЙНЫХ НАНОТРУБОК .....                                                                   | 54 |
| 2.2.1. Зависимость сопротивления пучков от температуры .....                                                                      | 54 |
| 2.2.2. Влияние дефектов на электронный транспорт в пучках в нормальном<br>состоянии .....                                         | 57 |
| 2.2.3. Признаки сверхпроводимости в пучках .....                                                                                  | 59 |
| 2.2.4. Влияние длины пучка на электронный транспорт .....                                                                         | 63 |
| 2.2.5. Влияние количества нанотрубок в пучке на электронный транспорт .....                                                       | 65 |
| 2.2.6. Влияние дефектов на электронный транспорт в пучках в сверхпроводящем<br>состоянии .....                                    | 66 |
| Выводы по главе 2 .....                                                                                                           | 67 |

## ГЛАВА 3. СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ БЕСПРОТОЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ. . 70

|                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1. МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ .....                                                                                           | 70  |
| 3.1.1. Процедура синтеза углеродных нанотрубок методом беспроточного химического осаждения.....                           | 70  |
| 3.1.2. Методика наблюдения образцов.....                                                                                  | 71  |
| 3.2. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА КОЛИЧЕСТВО И ТИП ПОЛУЧАЕМЫХ НАНОТРУБОК ....                                               | 72  |
| 3.2.1. Давление $C_2H_2$ .....                                                                                            | 73  |
| 3.2.2. Температура .....                                                                                                  | 75  |
| 3.2.3. Толщина слоя катализатора.....                                                                                     | 77  |
| 3.2.4. Способ нанесения катализатора.....                                                                                 | 78  |
| 3.2.5. Материал буферного слоя .....                                                                                      | 79  |
| 3.3. ЛОКАЛЬНЫЙ РОСТ НАНОТРУБОК ИЗ ЛИТОГРАФИЧЕСКИ ВЫДЕЛЕННЫХ МИКРО- И НАНООБЛАСТЕЙ С КАТАЛИЗАТОРОМ .....                   | 83  |
| 3.3.1. Приготовление Al областей методом электронной литографии .....                                                     | 84  |
| 3.3.2. Локальный рост нанотрубок .....                                                                                    | 85  |
| 3.4. МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ. ПРОЦЕДУРА ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В НАНОТРУБКАХ ..... | 87  |
| 3.4.1. Поиск материала для электрических контактов. Синтез нанотрубок на проводящей подложке.....                         | 87  |
| 3.4.2. Изготовление электрических контактов и синтез углеродных нанотрубок на них .....                                   | 97  |
| 3.4.3. Транспортные свойства однослойных нанотрубок, полученных беспроточным методом .....                                | 98  |
| Выводы по главе 3 .....                                                                                                   | 100 |

## ГЛАВА 4. ИЗОБРАЖЕНИЯ ОДНОСЛОЙНЫХ НАНОТРУБОК В РАСТРОВОМ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ ..... 102

|                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1. ПАРАЛЛЕЛЬНОЕ РЭМ И ПЭМ НАБЛЮДЕНИЕ ОДНОСЛОЙНЫХ НАНОТРУБОК .....                         | 102 |
| 4.2. СРАВНЕНИЕ С ИЗВЕСТНЫМИ МЕХАНИЗМАМИ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТРАСТА ОДНОСЛОЙНЫХ НАНОТРУБОК ..... | 104 |
| 4.2.1. Динамический вольтовый контраст.....                                                 | 104 |
| 4.2.2. Контраст наведенного тока .....                                                      | 107 |
| 4.2.3. Автоэмиссия, индуцированная электронным пучком.....                                  | 111 |
| 4.3. ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА ВТОРИЧНОЙ ЭМИССИИ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ .....                      | 113 |
| 4.4. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ НА КОЭФФИЦИЕНТ ВТОРИЧНОЙ ЭМИССИИ НАНОТРУБКИ .....      | 114 |
| 4.5. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОТРУБКИ НА КОЭФФИЦИЕНТ ВТОРИЧНОЙ ЭМИССИИ .....                    | 116 |
| Выводы по главе 4 .....                                                                     | 117 |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ..... 118

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ..... 120

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ..... 121

## **Введение**

### **Актуальность темы**

Углеродные нанотрубки вызывают большой научный и практический интерес благодаря своим уникальным структурным, механическим и электронным свойствам [1,2]. Нанотрубки, как одномерные проводники, считаются перспективными объектами для создания различного рода электронных устройств, которые могут служить элементной базой молекулярной электроники.

Для использования нанотрубок в качестве элементов электронных устройств необходимо исследовать электронный транспорт в них. Транспортные свойства нанотрубок зависят от их структуры, поэтому очень важно иметь возможность проводить электрические измерения и наблюдение структуры одних и тех же нанотрубок. Наиболее полную информацию о структуре нанотрубки можно получить с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), однако для исследования нанотрубок в ПЭМ необходимо, чтобы они располагались в сквозной щели. Исследование свободновисящих нанотрубок интересно также и потому, что позволяет исключить влияние подложки на их электронные свойства.

Для изготовления устройств на основе нанотрубок, в том числе свободновисящих, могут быть применены два подхода: перенос предварительно синтезированных нанотрубок в необходимые места схемы или непосредственный синтез нанотрубок на заранее подготовленных участках схемы. Второй подход представляется более предпочтительным, особенно для изготовления большого числа элементов, содержащих нанотрубки, так как он позволяет избавиться от «ручной» работы по перемещению нанотрубок на подложку. Единственный метод синтеза нанотрубок, сочетающийся с этим подходом, – это химическое осаждение

из газовой фазы [3]. Для успешного синтеза нанотрубок этим методом в потоке углеродсодержащего газа с добавлением водорода и инертного газа требуется довольно точный подбор соотношения газов в потоке и контроль скорости потока [4], что осложняет получение воспроизводимых результатов. Поэтому возникает необходимость в простом и надежном методе синтеза углеродных нанотрубок.

Как правило, при изготовлении устройств на основе нанотрубок используется атомно-силовой микроскоп (АСМ). С его помощью определяется положение нанотрубок на подложке относительно маркерных знаков, после чего в растровом электронном микроскопе (РЭМ) или литографе, где наблюдаются только маркерные знаки, выполняется электронная литография, необходимая для изготовления электрических контактов. Возможность непосредственного наблюдения нанотрубок в РЭМ позволяет избавиться от необходимости использовать АСМ, и упростить процедуру изготовления устройств на их основе. Однако сведения в литературе противоречивы: в одних работах утверждается, что в РЭМ можно наблюдать только пучки, состоящие из большого количества параллельных нанотрубок, в других же работах сообщают, что наблюдаются отдельные однослойные нанотрубки, не приводя, тем не менее, прямого доказательства. Для однозначного определения типа нанотрубок, видимых в РЭМ, необходимо провести параллельное наблюдение одних и тех же нанотрубок в РЭМ и ПЭМ, что требует изготовления образцов, содержащих свободновисящие нанотрубки.

Таким образом, сформулированные выше проблемы обуславливают актуальность темы диссертационной работы, посвященной созданию нового метода химического осаждения нанотрубок, исследованию их структуры с помощью ПЭМ и РЭМ и проведению измерений электронного транспорта в нанотрубках.

### **Цель и задачи исследования**

Целью диссертационной работы являлось исследование структуры и электронных свойств отдельных однослойных углеродных нанотрубок и их пучков, не лежащих на подложке. Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- изготовить образцы, содержащие пучки однослойных нанотрубок, полученные в дуговом разряде,
- синтезировать нанотрубки методом химического осаждения из газовой фазы,
- оптимизировать условия синтеза, исследуя получаемые нанотрубки с помощью просвечивающей и растровой электронной микроскопии,
- изготовить образцы, содержащие однослойные нанотрубки, выращенные при помощи химического осаждения,
- провести измерения электронного транспорта в однослойных нанотрубках и в пучках нанотрубок и исследование их структуры в просвечивающем и растровом электронном микроскопе.

### **Научная новизна работы**

1. В свободновисящих пучках нанотрубок впервые наблюдалось резкое падение сопротивления при охлаждении до температуры менее 0,5 К, подавлявшееся внешним магнитным полем или током достаточной величины. Такое поведение может объясняться переходом пучков нанотрубок в сверхпроводящее состояние.
2. Предложен новый беспроточный метод химического осаждения углеродных нанотрубок, позволяющий получать однослойные нанотрубки, слабо загрязненные аморфным углеродом.

3. Обнаружено, что индивидуальные свободновисящие однослойные нанотрубки можно наблюдать и различать по диаметру в растровом электронном микроскопе. Тип наблюдаемых нанотрубок установлен с помощью совместного наблюдения нанотрубок в просвечивающем и растровом режиме электронного микроскопа.

### **Практическая значимость работы**

1. Разработанный беспроточный метод химического осаждения может быть использован для воспроизводимого получения однослойных нанотрубок.
2. Результаты исследования электронных свойств пучков однослойных углеродных нанотрубок, полученные в работе, могут быть использованы для дальнейшего развития теории электронного транспорта в низкоразмерных структурах.
3. Доказанная в работе возможность наблюдения однослойных нанотрубок в растровом электронном микроскопе позволяет осуществить их интеграцию в процесс электронно-литографического изготовления устройств.

### **Личный вклад диссертанта в работу**

Изготовление образцов, содержащих однослойные нанотрубки и пучки однослойных нанотрубок в щели между металлическими контактами, было проведено в сотрудничестве с В.Т. Волковым, к.ф.-м.н. А.Ю. Касумовым, к.ф.-м.н. Ю.Б. Горбатовым, к.т.н. В.Н. Матвеевым.

Исследование структуры нанотрубок в просвечивающем электронном микроскопе было выполнено автором совместно с д.ф.-м.н. И.И. Ходосом.

Разработка беспроточного метода химического осаждения углеродных нанотрубок и исследование нанотрубок в растровом электронном микроскопе были осуществлены автором самостоятельно.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты экспериментального исследования проводимости пучков однослойных нанотрубок, свидетельствующие о возможности реализации сверхпроводящего состояния в пучках нанотрубок.
2. Разработанный беспроточный метод химического осаждения, позволяющий получать однослойные нанотрубки высокой чистоты в широком диапазоне условий синтеза.
3. Обнаруженное явление сильного контраста свободновисящих однослойных нанотрубок в растровом электронном микроскопе. Возможность определения типа нанотрубок с помощью совместного наблюдения в растровом и просвечивающем режиме электронного микроскопа.
4. Результаты экспериментального исследования проводимости однослойных нанотрубок, полученных методом беспроточного химического осаждения между Al/Pd/Cr электродами.

### **Апробация работы**

Материалы диссертации были представлены на следующих научных конференциях:

- International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (Kirchberg, Austria, 2004)
- XX Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2004)



- 7th International Conference on Nanostructured Materials (Wiesbaden, Germany, 2004)
- Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2005» (Москва, 2005)
- XIV Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2005)

### **Публикации**

Основное содержание диссертационной работы изложено в 8 печатных источниках, список которых приводится в конце реферата.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 132 страницах, включает 67 рисунков и 6 таблиц. Список литературы содержит 101 источник.

В первой главе изложены основные теоретические представления о связи геометрической и зонной структуры однослойных углеродных нанотрубок, рассмотрены методы получения и наблюдения нанотрубок, способы разработки устройств на их основе и основные результаты измерений электронного транспорта в них.

Во второй главе представлены результаты измерений электронного транспорта в пучках однослойных электронных нанотрубок между невсехпроводящими контактами, изготовленных методом «нанопайки». Подробно рассмотрена методика получения нанотрубок, изготовление образцов («мембран»), на которые наносятся нанотрубки, а также методика измерений.

Глава 3 посвящена исследованию углеродных нанотрубок, синтезированных с помощью беспроточного химического осаждения

(CVD). Дана общая характеристика выращенных нанотрубок, описана экспериментальная установка и методика их получения. С помощью РЭМ и ПЭМ исследовано влияние различных параметров синтеза (давление газа, температура, состав катализатора) на количество и тип синтезируемых нанотрубок. Рассмотрены результаты роста нанотрубок на площадках, изготовленных с помощью электронной литографии. Большое внимание уделено приготовлению проводящей поверхности, выдерживающей высокую (900 °C) температуру CVD роста. Приведены результаты измерения транспортных свойств параллельных индивидуальных однослойных углеродных нанотрубок между двумя металлическими электродами, полученных с помощью беспроточного CVD роста.

В главе 4 описаны результаты совместного исследования однослойных углеродных нанотрубок в ПЭМ и РЭМ. Показано, что однослойные нанотрубки за пределами подложки можно наблюдать с высоким контрастом в РЭМ в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 100 кВ. Рассмотрены возможные механизмы возникновения контраста.

## Глава 1. Современное состояние исследований по изготовлению, структуре и транспортным свойствам углеродных нанотрубок.

### 1.1. Углеродные нанотрубки

#### 1.1.1. Геометрия

Однослойная углеродная нанотрубка (ОНТ) представляет собой свернутый в цилиндр лист графена - атомную плоскость графита, атомы углерода в которой расположены в узлах двумерной гексагональной решетки (рис.1.1). Диаметр нанотрубок составляет, как правило, от 0.7 до 7 нм, длина - десятки и сотни мкм. Однослойные углеродные нанотрубки были впервые получены независимо Иджимой и Ичихаши [5] и Бетюном и соавторами [6] в 1993 г. Несколько ранее российские ученые сообщили об открытии углеродных нановолокон [7], по сути, являвшихся углеродными нанотрубками, однако их длина всего на порядок превышала их диаметр.

Графитовый «лист» можно свернуть под разными углами, а результирующая нанотрубка может быть разного диаметра.

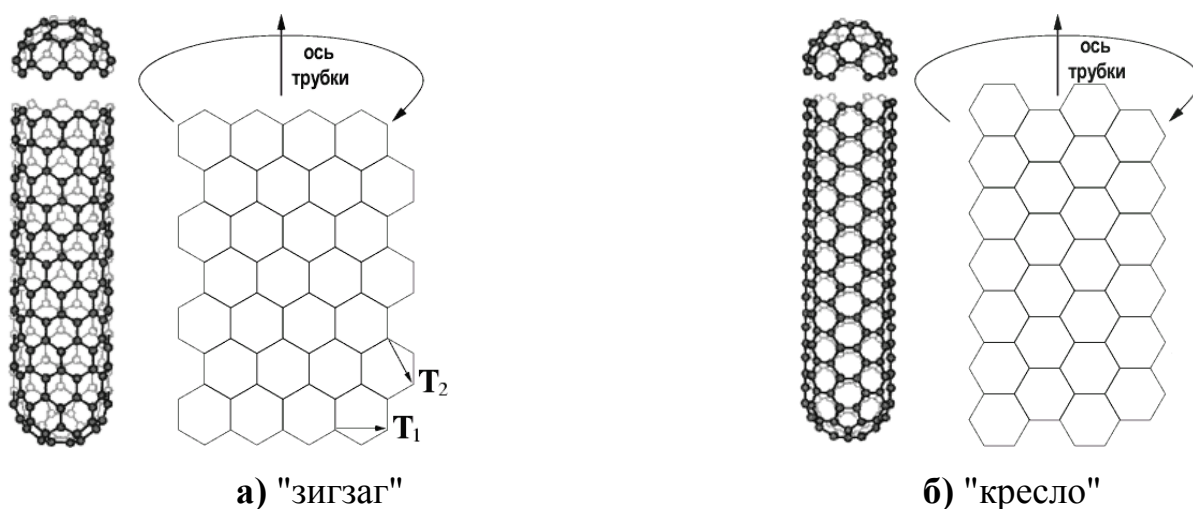


Рис.1.1. Схематическое изображение нанотрубок типа "зигзаг" (а) и "кресло" (б).

Существует простой случай «зигзагообразных» нанотрубок, в котором углеродная решетка сворачивается в направлении, изображенном на рис.1.1а. Эти нанотрубки получили свое название за зигзагообразную форму соединений перпендикулярно оси трубки. Другим характерным случаем являются «креслоподобные» нанотрубки, получающиеся при сворачивании листа как показано на рис.1.1б.

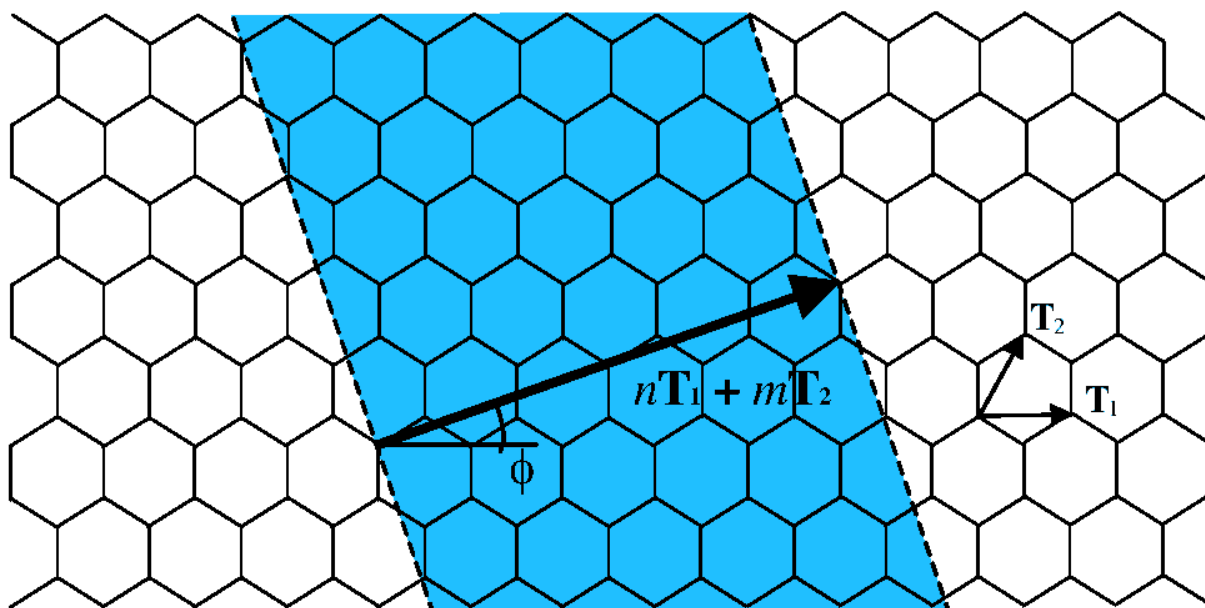


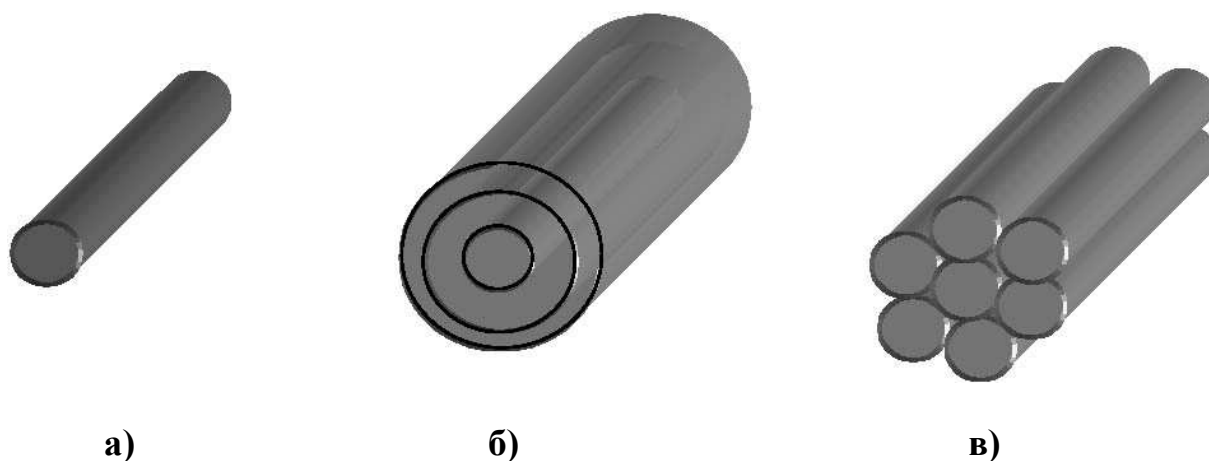
Рис.1.2. Хиральный угол однослойной нанотрубки с индексами  $(m,n)$ .

Геометрические структуры зигзагообразных и креслоподобных нанотрубок являются крайними случаями. «Сворачивание» графенового листа возможно под любым углом. Угол  $\phi$ , под которым свернут графеновый лист, отсчитываемый от направления сворачивания для зигзагообразных трубок, называется хиральностью нанотрубки. Хиральность определяет количество  $m$  векторов решетки  $T_2$  при сворачивании графенового листа. Сдвиг  $m$  и количество шестиугольников  $n$  в ряду соответствующей зигзагообразной трубки полностью задают геометрическую структуру нанотрубки (рис.1.2). Эти числа записывают, как правило, в виде  $(n,m)$ . Таким образом, зигзагообразные трубки с хиральным углом  $\phi = 0^\circ$  в этой записи имеют вид  $(n,0)$ , а креслоподобные

( $\phi = 30^\circ$ ) – (n,n). Углеродные нанотрубки, не относящиеся ни к одному из этих классов, называют хиральными ( $0^\circ < \phi < 30^\circ$ ). Диаметр нанотрубки ( $d$ ) и ее хиральный угол связаны с индексами (m,n) следующими соотношениями:

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad \phi = \arctan \left| -\sqrt{3} \frac{m}{2n + m} \right| \quad (1.1),$$

где  $a$  – расстояние между ближайшими соседями (атомами углерода)  $\sim 0.14$  нм.



**Рис.1.3. Схематическое изображение типов углеродных нанотрубок: а) однослойная нанотрубка, б) многослойная нанотрубка, в) пучок однослойных нанотрубок.**

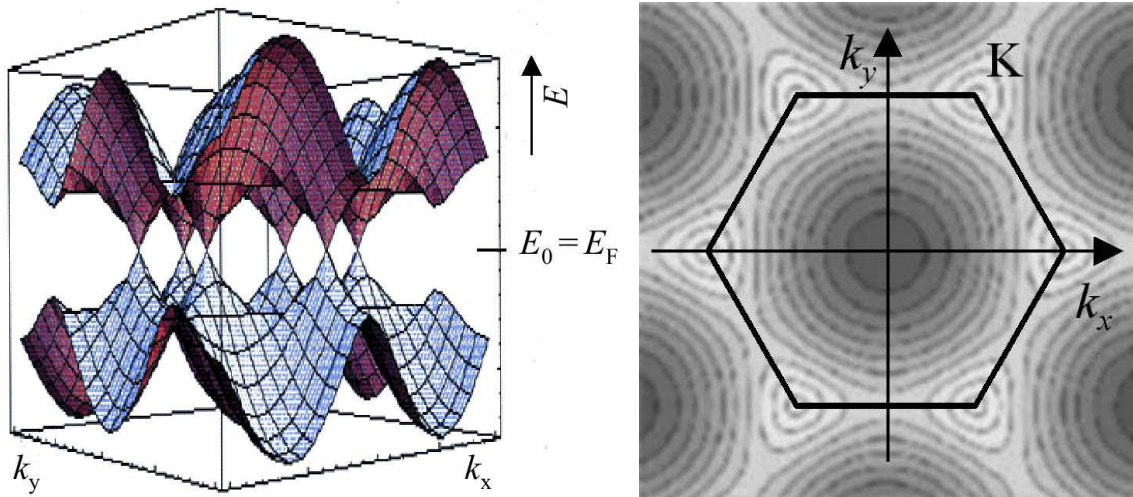
Однослойные нанотрубки благодаря сильному ван-дер-ваальсовому взаимодействию очень часто формируют пучки, содержащие от единиц до нескольких сотен параллельно расположенных нанотрубок (рис.1.3в). Кроме того, существуют также и многослойные нанотрубки (МНТ). Они представляют собой несколько однослойных нанотрубок, вложенных одна в другую (рис.1.3б). Именно в таком виде нанотрубки были впервые обнаружены Иджимой в 1991 г. [8].

### 1.1.2. Зонная структура

Замечательным свойством однослойных нанотрубок является то, что они могут быть металлическими или полупроводниковыми в зависимости от "угла сворачивания" графенового листа, образующего нанотрубку, причем в случае полупроводниковых трубок ширина щели зависит от диаметра трубки [13-20].

Кроме случаев, когда диаметр нанотрубки очень мал [9,10,11], зонная структура индивидуальных нанотрубок соответствует структуре графенового листа, после наложения граничных условий Борна-Кармана, возникающих из-за его сворачивания в цилиндр. Двумерная зона Бриллюэна графена представляет собой шестиугольник, а дисперсионная кривая  $E(k)$  принимает, в приближении сильной связи, следующий вид (рис.1.4) [12]:

$$E(\vec{k}) \sim \pm \sqrt{1 + 4 \cos^2(\sqrt{3}k_x a / 2) + 4 \cos(\sqrt{3}k_x a / 2) \cos(3k_y a / 2)}, \quad (1.2)$$



**Рис.1.4. Зонная структура графена.**

Если графеновый лист не легирован примесями, каждый атом углерода отдает один электрон в зону на рис.1.4, т.е. эта зона оказывается заполненной наполовину. Уровень Ферми, таким образом, оказывается на

пересечениях нижней и верхней ветвей кривой дисперсии в углах шестиугольной зоны Бриллюэна, соответствующих волновым векторам:

$$k_x = \pm \frac{4}{3\sqrt{3}} \frac{\pi}{a}, \quad k_y = 0 \quad (1.3)$$

$$k_x = \pm \frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{\pi}{a}, \quad k_y = \pm \frac{2}{3} \frac{\pi}{a} \quad (1.4)$$

Отсюда видно, что графеновый лист представляет собой особую двумерную систему, поверхность Ферми которой представляет собой множество изолированных точек (только две из которых неэквивалентны), если зона заполнена наполовину.

Переход от электронных состояний в графеновом листе к состояниям в нанотрубке осуществляется наложением граничных условий, которым должны удовлетворять волновые функции, чтобы оставаться непрерывными, при оборачивании вокруг трубки. Анализ зигзагообразных и креслоподобных нанотрубок позволяет понять причину, по которой конкретную однослойную нанотрубку можно отнести к металлическим или полупроводниковым. Различные подзоны нанотрубки могут быть получены, приняв во внимание, что электронная волновая функция  $\psi(\mathbf{r})$  должна оставаться непрерывной, т.е. иметь период, кратный длине пути поперек нанотрубки. Зависимость волновой функции от координаты имеет следующий вид:

$$\psi(\mathbf{r}) \sim \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

Это означает, что аргумент экспоненты должен увеличиться на число, кратное  $2\pi$  при одном обороте вокруг трубки. В случае зигзагообразной нанотрубки с вектором решетки  $\mathbf{T}_1$  в направлении, перпендикулярном оси, как показано на рис. 1.1а, получается:

$$N \mathbf{T}_1 \mathbf{k} = 2\pi n \quad (1.6)$$

где  $N$  – количество шестиугольников, пересекаемых по пути через нанотрубку до возвращения в исходную точку, а  $n$  – целое число. Это ограничение переходит в следующее условие квантования

$$k_x = \pm \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \frac{n}{N}, \quad (1.7)$$

задающее разрешенные волновые векторы в зигзагообразной нанотрубке. Они соответствуют определенному количеству прямых линий в зоне Бриллюэна графена, показанных для случаев  $N=3$  и  $N=4$  на рис.1.4а,б. Каждая линия соответствует одномерной подзоне цилиндрической структуры. Нелегированная углеродная нанотрубка будет обладать металлическими свойствами только в случае, если одна из подзон пройдет по точке пересечения. Из уравнений (1.3) и (1.4) и условия квантования (1.7) следует, что для зигзагообразных нанотрубок это может произойти, только если  $N$  будет кратно 3 (рис. 5а) [13,14]. Если же  $N$  не кратно 3 (рис. 1.5б), на энергетической диаграмме появится щель, зависящая от диаметра следующим образом [15,16]:

$$\Delta \sim 2a/d \quad (1.8)$$

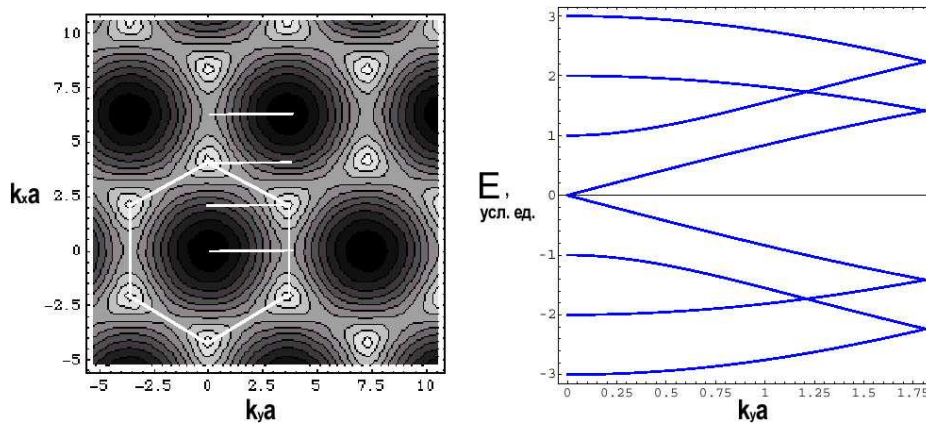
Для креслоподобных нанотрубок периодическое граничное условие приводит к похожему квантованию компонента  $k_y$  волнового вектора, который теперь направлен перпендикулярно оси нанотрубки. Пусть  $M$  – число периодов решетки по окружности нанотрубки. Тогда из требования непрерывности волновых функций вытекает следующее условие:

$$k_y = \pm \frac{2\pi}{3a} \frac{n}{M}, \quad (1.8)$$

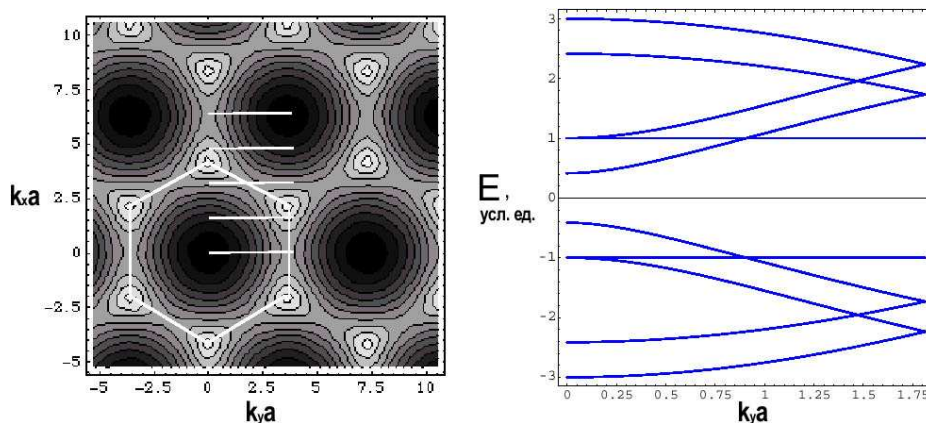
где  $n$  – целое число. Набор разрешенных волновых векторов опять же соответствует определенному количеству прямых линий в зоне Бриллюэна, перпендикулярных прямой для случая зигзагообразных нанотрубок. В случае креслоподобных нанотрубок, подзона проходит через точку пересечения зон при любом значении  $M$ . На рис.1.5в показан



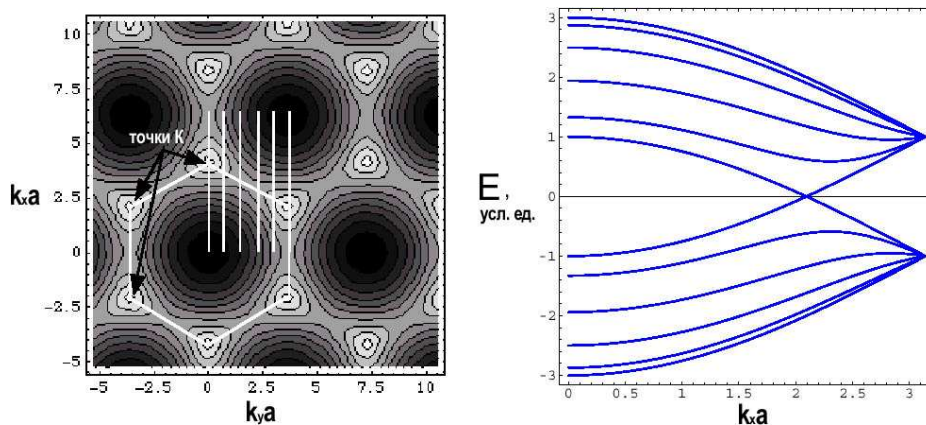
случай для  $M=5$ . Таким образом получается, что во всех креслоподобных нанотрубках подзоны пересекают уровень Ферми, т.е. независимо от диаметра все креслоподобные нанотрубки обладают металлическими свойствами [13-20].



а) "зигзаг" (3,0)



б) "зигзаг" (4,0)



в) "кресло" (5,5)

Рис.1.5. Формирование подзон в нанотрубках типа "зигзаг": (а) - металл, (б) - полупроводник и "кресло": (в) - металл.

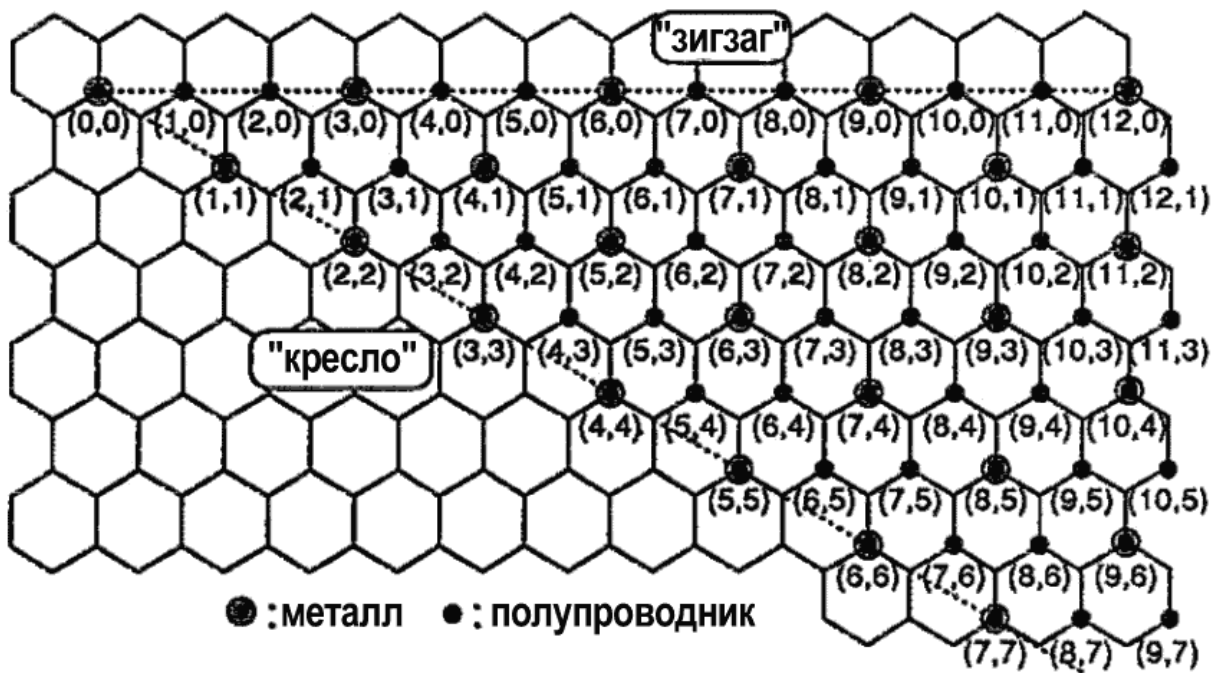


Рис.1.6. Схема индексирования однослойных углеродных нанотрубок (из работы [13]).

Рассуждения, позволяющие описать свойства проводимости зигзагообразных и креслоподобных нанотрубок применимы также и в общем случае хиральных нанотрубок. Оказывается, что в последних имеются подзоны, пересекающие точку  $K$  зоны Бриллюэна, если геометрическая структура нанотрубок  $(n,m)$  такова, что  $n-m$  кратно 3 [13,14]. Т.е. в этом случае углеродная нанотрубка оказывается металлической. В противном случае, в энергетическом спектре появится щель, зависящая, как и в случае зигзагообразных нанотрубок, от их диаметра. Индексы некоторых нанотрубок с указанием типа их проводимости показаны на рис.1.6 [13].

## 1.2. Способы производства нанотрубок

### 1.2.1. Дуговой разряд

Впервые углеродные нанотрубки были синтезированы именно в дуговом разряде. Углеродные нанотрубки в этом методе формируются в плазме разряда из атомов углерода, поступающих с термически распыляемых графитовых электродов.

Установка для синтеза нанотрубок в дуговом разряде показана на рис.1.7. В ее основе – два графитовых электрода: тонкий анод, который распыляется в процессе разряда, и толстый катод, на котором осаждаются продукты реакции (нанотрубки, аморфный углерод, нановолокна). Между электродами прикладывается напряжение порядка 20 - 25 В. Ток составляет от 50 до 120 А.

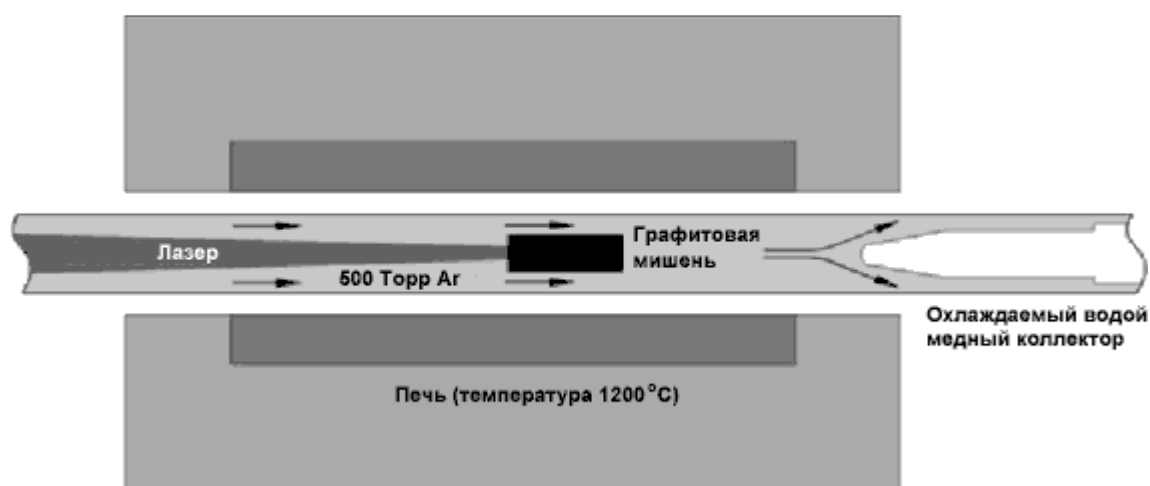


Рис.1.7. Схема установки для синтеза нанотрубок в дуговом разряде (из работы [17]).

С помощью дугового разряда можно синтезировать как многослойные так и однослойные нанотрубки [17,18]. Какие именно нанотрубки будут синтезированы зависит от давления газа в камере и от материала электродов. Оптимальное давление гелия в камере для синтеза однослойных нанотрубок составляет 500 Торр. Для синтеза многослойных

нанотрубок используется графитовый анод. Чтобы получить однослойные нанотрубки, в аноде сверлят дыру и засыпают туда металлический порошок Co, Ni, Fe, Y или Gd. Для повышения выхода углеродных нанотрубок используются смешанные порошки: Fe/Ni, Co/Ni, Co/Pt, Ni/Cr и т.п. [18,19] После синтеза необходимо выделить нанотрубки из образовавшейся смеси при помощи соответствующей процедуры очистки.

### 1.2.2. Лазерное испарение



**Рис.1.8.** Схема установки для синтеза нанотрубок лазерным испарением (из работы [20]).

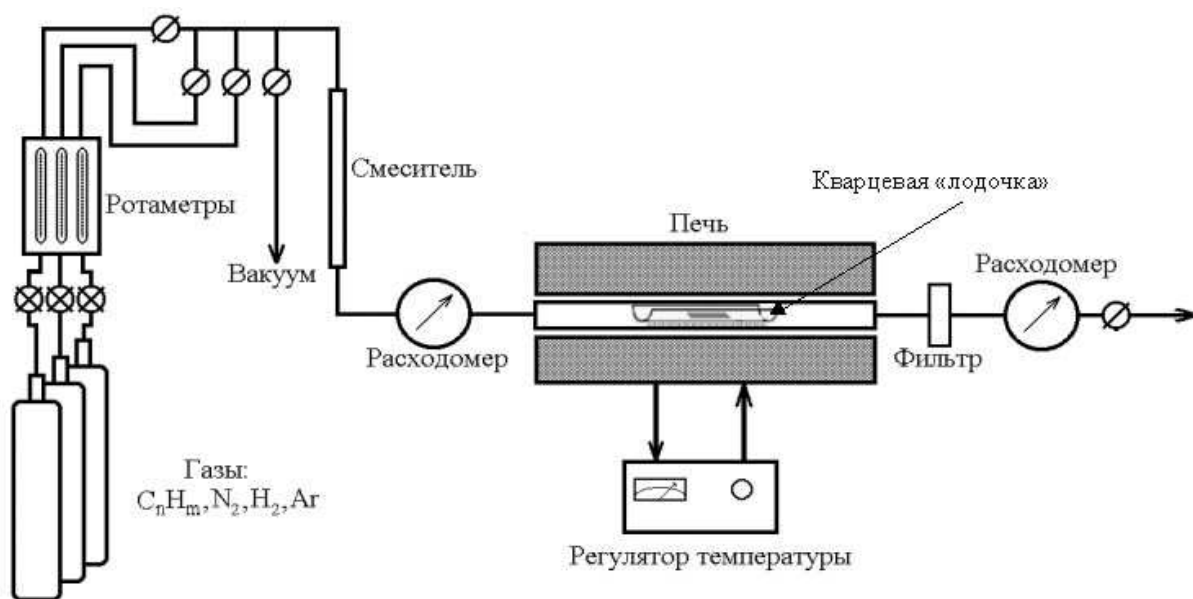
Метод лазерного испарения основан на испарении графитовой мишени с помощью лазера в печи, разогретой до 1200 °C (рис.1.8). Поток аргона (~500 Торр) выносит нанотрубки из зоны высокой температуры на охлаждаемый водой медный коллектор снаружи печи [21,22]. Как и в случае дугового разряда, при использовании графитовой мишени синтезируются многослойные нанотрубки [21]. Если же добавить в графит около 1% Co/Ni в равных пропорциях, то получаются однослойные нанотрубки [22]. ОНТ, полученные лазерным испарением, как правило, формируют пучки диаметром от 10 до 20 нм и длиной до 100 мкм. Средний диаметр нанотрубок и распределение нанотрубок по диаметрам

можно задавать изменением температуры синтеза и составом катализатора. С помощью лазерного испарения можно получать нанотрубки с малым разбросом диаметров. Кроме того, используя этот метод, удастся преобразовывать графит в однослойные нанотрубки с эффективностью до 90% по массе.

### 1.2.3. Химическое осаждение из газовой фазы

При дуговом разряде и лазерном испарении источником углерода и металлических наночастиц становится разрушаемая в процессе синтеза графитовая мишень, содержащая металлический порошок. После синтеза необходимо выделить нанотрубки из всех продуктов реакции и перенести их «вручную» на подложку.

Для серийного изготовления элементов, содержащих большое количество нанотрубок предпочтителен другой подход - непосредственный синтез нанотрубок на заранее подготовленных участках схемы. Такую возможность дает химическое осаждение из газовой фазы ("chemical vapor deposition" - CVD). С его помощью нанотрубки можно выращивать сразу же на подложке, притом только на тех ее местах, на которые каким-либо образом нанесены частицы переходного металла. Другими преимуществами CVD-метода являются относительно невысокие температуры, необходимые для роста нанотрубок, а также хорошая «масштабируемость», т.е. возможность получения большого количества нанотрубок.



**Рис.1.9. Схема установки для химического осаждения нанотрубок (из работы [ХФ]).**

Установка для CVD-роста (рис.1.9) представляет собой кварцевую ампулу, помещенную в печь. Кварцевая ампула системой подводов соединена с насосом и баллонами с различными газами.

Классический «проточный» CVD-синтез проводится следующим образом. Сначала реактор с образцами откачивают. Затем организуют проток инертного газа через него. В потоке инертного газа реактор нагревается печью до температуры синтеза, после чего вновь откачивается. Далее проводится сам синтез. Организуется совместный проток нескольких газов со строго определенным соотношением концентраций, некоторой общей скоростью и давлением в реакторе. Углеродсодержащий газ разлагается на каталитических частицах, обеспечивая приток углерода к ним. В результате из каталитических частиц вырастают углеродные нанотрубки. Диаметр нанотрубок, как правило, соответствует диаметру частиц, из которых они вырастают [23,24,25]. Газ-разбавитель (как правило, инертный газ) необходим для того, чтобы снизить концентрацию углеродсодержащего газа в общем потоке. Газ-восстановитель (водород или аммиак) применяют для восстановления металлических наночастиц из

оксидов, а также для связывания и удаления избыточного углерода. После синтеза реактор вновь откачивают, опять организуют проток инертного газа, в котором охлаждают реактор до комнатной температуры.

Общепринятой моделью, описывающей рост углеродных нанотрубок, является модель Пар-Жидкость-Твердое вещество (VLS-модель), впервые предложенная для объяснения роста кремниевых нанопроволок [26], а затем использованная для описания каталитического роста углеродных нанопроволок [27]. В соответствии с этой моделью, углерод, поступающий из углеродсодержащих газов, растворяется в материале каталитической частицы, и, когда наступает перенасыщение, выступает на поверхности частицы в виде графитового листа - зародыша нанотрубки. В дальнейшем, поступающий в каталитическую частицу углерод, участвует в формировании нанотрубки. Металлическая частица при CVD-синтезе играет двоякую роль: 1) металлическая частица является катализатором для извлечения углерода из углеродсодержащего газа, 2) металлический кластер является растворителем для извлеченных атомов С.

К сожалению, описать процесс синтеза нанотрубок аналитически не удастся, из-за его исключительной сложности, поэтому для теоретических исследований используется компьютерное моделирование. С его помощью Динг и соавторы [28] провели масштабные расчеты роста нанотрубок с металлических кластеров различного размера (от 10 до 200 атомов). Используемая ими аналитическая модель взаимодействий атомов (корректность которой обоснована в [29]) позволила провести расчет в сравнительно большом временном интервале. Удалось продемонстрировать и формирование зародыша нанотрубки и ее рост. Рост протекал одинаково и практически не зависел от диаметра наночастицы: достигалось критическое перенасыщение частицы углеродом, после чего углерод выступал на поверхность и формировал группу пяти- и шестиугольников. Затем эта группа разрасталась до диаметра частицы, в

случае частиц диаметром более 0.6 нм, или, в случае меньших частиц, до диаметра 0.6-0.7 нм (т.е. диаметр нанотрубки превышал диаметр частицы) [30]. Далее начиналось формирование цилиндрической части трубки. Как видно из рисунка, трубки вырастали с большим количеством дефектов. Авторы связывают это с тем, что скорость добавления атомов углерода в частицу, использованная ими в расчетах, намного превышает экспериментальные значения [28].

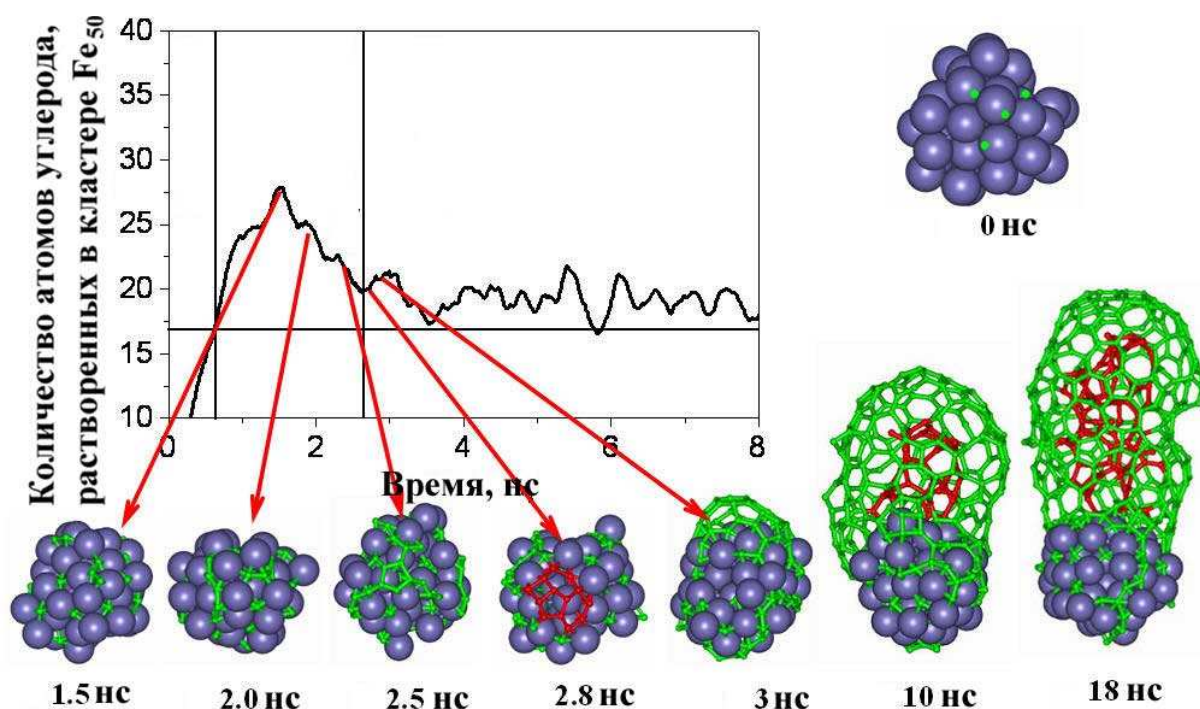


Рис.1.10. Результаты моделирования роста нанотрубки из кластера Fe<sub>50</sub> (из работы [28]).

Первые попытки применения CVD для синтеза углеродных нанотрубок приводили к синтезу углеродных волокон и многослойных нанотрубок. Позднее удалось добиться роста, в основном, однослойных нанотрубок [31,32]. В работе [31] для этого был применен метан, как наименее подверженный некаталитическому разложению при высокой температуре, повышенная (около 1000 °C) температура синтеза, а также особый тип катализатора (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на нанокристаллах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), препятствовавший агломерации наночастиц железа. В работе [32] был использован этилен, температура около 850 °C и наночастицы железа. В



атмосфере этилена происходил рост многослойных и однослойных нанотрубок, однако при снижении парциального давления этилена до 0.5 торр рост многослойных нанотрубок прекращался, - наблюдались только однослойные нанотрубки.

В первых работах по CVD росту однослойных нанотрубок [31,32] в качестве катализатора применялись порошки, состоящие из наноразмерных частиц переходных металлов (Fe, Co, Ni), перемешанных с частицами оксида алюминия или кремния. Лишь позднее было предложено наносить катализатор на подложки из окисленного кремния [33]. Для нанесения катализатора на подложку используется несколько способов. Одним из широко применяемых способов является погружение подложки в растворы солей переходных металлов (как правило, нитраты железа, кобальта или никеля [34]). После погружения, подложку с нанесенным раствором высушивают при высокой температуре. Нагрев вызывает образование из соли наночастиц металла, которые затем и используются в качестве катализатора при CVD-росте. Количество каталитических частиц на подложке зависит от концентрации соли в растворе. Другой способ состоит в использовании коллоидных растворов, содержащих наночастицы [24,25]. Несомненным преимуществом такого подхода является то, что можно изготавливать растворы, содержащие металлические наночастицы с очень узким разбросом по диаметру. Тем не менее, процедура эта довольно сложна.

Очень часто для нанесения катализатора используется прецизионное напыление тонких пленок (толщиной не более нескольких нанометров) переходных металлов [35,36,37]. При напылении толщину пленки контролируют кварцевым толщиномером. Достоинством этого метода является его лучшая встраиваемость в процесс создания микроэлектронных устройств. При нагревании в процессе синтеза тонкая пленка разрывается на отдельные кластеры. Недостатком метода является

то, что образование кластеров - случайный процесс, поэтому распределение кластеров по диаметрам, как правило, более широкое, чем при использовании коллоидных растворов.

Для успешного синтеза нанотрубок требуется точно подобрать парциальное давление газов в потоке, контролировать скорость потока, температуру реактора и количество катализатора [franklin\_ 2001]. Все это осложняет получение стабильных результатов. Поэтому существует необходимость в простом и воспроизводимом методе синтеза углеродных нанотрубок с помощью химического осаждения.

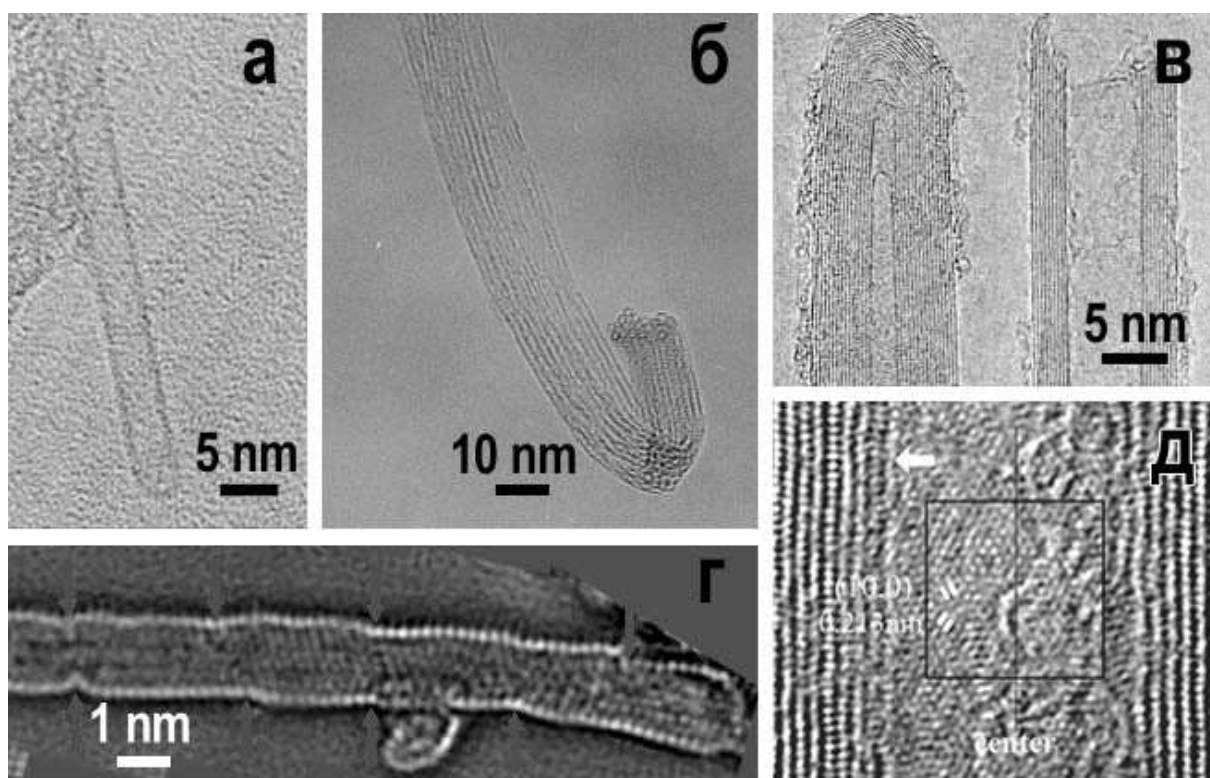
### ***1.3. Наблюдение углеродных нанотрубок и экспериментальные исследования их структуры***

Чаще всего для исследования нанотрубок применяют атомносиловый микроскоп (АСМ) или растровый электронный микроскоп (РЭМ), в частности потому, что при этом не требуется специальной подготовки образцов. Как правило, РЭМ применяют для исследования нанотрубок на подложке. Данные в литературе для случая свободновисящих нанотрубок противоречивы: в одних работах сообщается, что нанотрубки наблюдать в РЭМ невозможно [38], в то время как в других работах нанотрубки наблюдаются, однако доказательства того, что это действительно одиночные однослойные нанотрубки не приводится [39].

Наряду с очевидными достоинствами применения АСМ и РЭМ для наблюдения нанотрубок, имеются и недостатки. С помощью этих приборов невозможно различать одно- и двустенные нанотрубки, отличать индивидуальные однослойные нанотрубки от небольших пучков, определять хиральность нанотрубок. Поэтому, когда требуется провести наблюдение и одновременное детальное исследование структуры

нанотрубок, используют просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) либо сканирующий туннельный микроскоп (СТМ).

### 1.3.1. Исследование структуры нанотрубок в просвечивающем электронном микроскопе



**Рис.1.11. ПЭМ фотографии углеродных нанотрубок. а) одиночная однослойная нанотрубка [3]; б) пучок однослойных нанотрубок [22]; в) многослойные нанотрубки [40]; г) однослойная нанотрубка с атомным разрешением, изображение получено в микроскопе с ускоряющим напряжением 300 кВ и с холодным катодом [41]; д) фрагмент многослойной нанотрубки с атомным разрешением, изображение получено в микроскопе с корректором сферической аберрации [42].**

Как многослойные, так и однослойные углеродные нанотрубки были открыты при наблюдении в ПЭМ [8,5]. С помощью электронного микроскопа можно довольно точно определять диаметр однослойных нанотрубок и разрешать отдельные стенки многослойных нанотрубок (рис.1.11). В принципе, возможно даже разрешать отдельные атомы

углерода в стенках однослойной [41] или многослойной [42] нанотрубки (рис.1.11г,д).

Важным инструментом при исследовании электронов в ПЭМ является диффракция электронов. Как показали недавние исследования [43, liu\_cpl\_2004], с помощью диффракции электронов можно определить как диаметр, так и хиральность однослойной углеродной нанотрубки. Т.к. сечение рассеяния углерода очень мало, т.е. мала интенсивность отраженных пучков электронов, Гао и соавторы использовали для исследования диффракции электронов на индивидуальных однослойных нанотрубках микроскоп с полевым катодом, работающий в режиме диффракции с нанообласти. В этом режиме диаметр падающего пучка электронов составлял около 50 нм, а интенсивность -  $10^5$  электронов в секунду на квадратный нанометр. Кроме того, для записи дифракционных картин пришлось применять фотопластинки и время экспозиции 11 сек. Таким образом удалось получить дифракционные картины, одна из которых изображена на рис. 1.12а. На основании дифракционной картины можно определить хиральность нанотрубки. Хиральность нанотрубки (угол  $\phi$  на рис.1.12в) определяется по формуле [43]:

$$\phi = \arctan\left(\frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{d_2 - d_1}{d_3}\right), \quad (1.9)$$

где  $d_1, d_2, d_3$  показаны на рис.в.

Диаметр же можно определить по ПЭМ изображению нанотрубки в реальном пространстве.

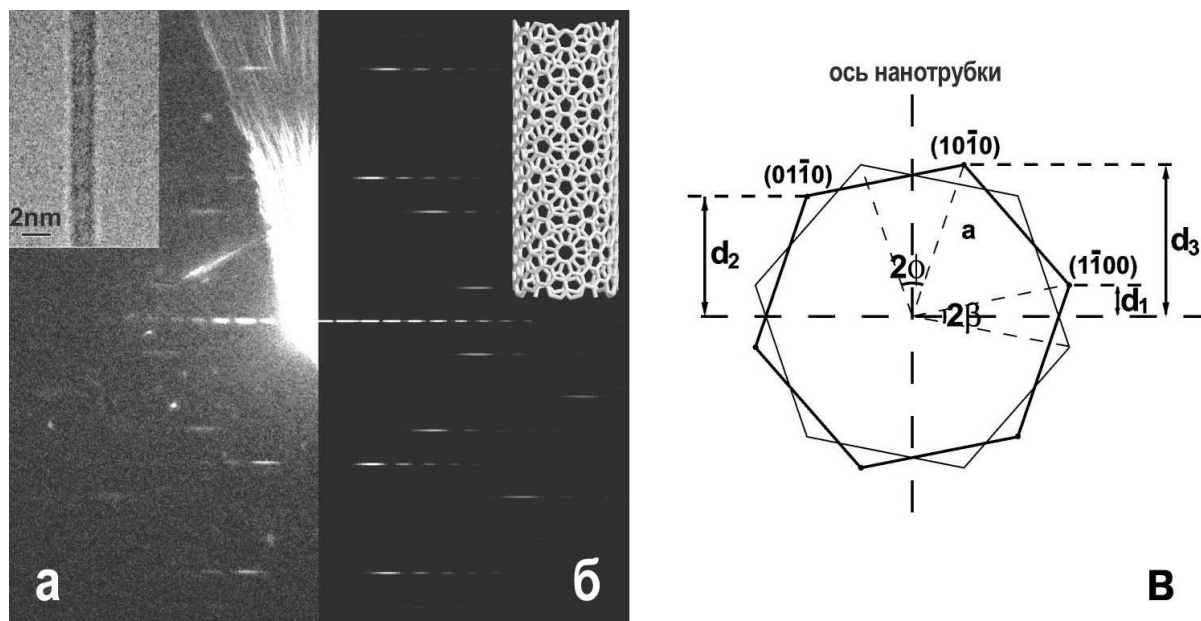


Рис.1.12. Из работы [43]. а) диффракционная картина индивидуальной однослойной нанотрубки диаметром 1.4 нм. Вставка: ПЭМ изображение той же нанотрубки. б) расчетная диффракционная картина для (14,6) однослойной нанотрубки. Вставка: схематическое изображение той же нанотрубки в реальном пространстве. в) схематическое изображение диффракционной картины однослойной нанотрубки. Угол  $\phi$  – хиральность нанотрубки.

### 1.3.2. Изучение структуры нанотрубок с помощью сканирующего туннельного микроскопа

Предсказания, о зависимости зонной структуры нанотрубок от их геометрии впервые были проверены экспериментально с помощью сканирующего туннельного микроскопа в работах [44] и [45]. В обоих экспериментах заранее полученные индивидуальные однослойные нанотрубки помещались на золотую подложку. В сканирующем туннельном микроскопе были получены топографические изображения индивидуальных нанотрубок с атомным разрешением. Таким образом, оказалось возможным измерить хиральные углы нанотрубок и их диаметры, что позволило определить для каждой нанотрубки числа  $(m,n)$ .

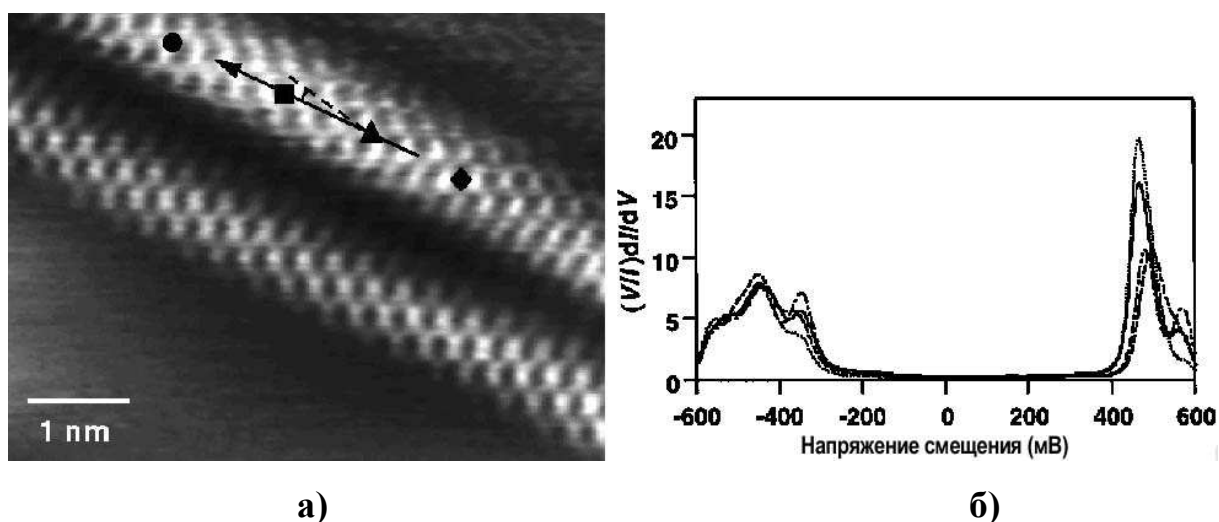


Рис.1.13. а) СТМ-изображение однослойных углеродных нанотрубок. Для верхней нанотрубки сплошной линией показана ось, а пунктирной - направление "зигзага"; б) дифференциальное сопротивление, измеренное в точках, показанных на рис. (а) (из работы [45]).

Также с помощью сканирующего туннельного микроскопа были проведены измерения тока  $I$  через вакуумный барьер между зондом микроскопа и нанотрубкой в зависимости от напряжения смещения на образце. Такие измерения позволяют получить важную информацию об электронной структуре, т.к. нормированная дифференциальная проводимость  $(V/I)dI/dV$  примерно равна плотности электронных состояний в нанотрубке [46].

С помощью измерений, проведенных в работах [44] и [45] были обнаружены пики, соответствующие краям одномерной валентной зоны и зоны проводимости и определена ширина щели на энергетической диаграмме полупроводниковых нанотрубок.

На рис.1.13 показано одно из изображений однослойных нанотрубок с атомным разрешением, взятое из работы [45] (черные точки соответствуют отдельным шестиугольникам в решетке). С помощью такого изображения можно легко определить хиральный угол и диаметр нанотрубки. Измеренные значения угла и диаметра соответствуют нанотрубке типа  $(14,-3)$ , которая должна быть полупроводником.

Измерения проводимости действительно показывают очень малый ток для напряжений смещения между  $-300$  и  $400$  мВ. Пики нормированной дифференциальной проводимости соответствуют краям одномерных подзон. Значение щели для данной нанотрубки, оцененное в работе [45], составило примерно  $750$  мэВ.

В большинстве измерений в работах [44] и [45] было обнаружено наличие щели на энергетической диаграмме, что соответствовало наблюдавшейся геометрической структуре углеродных нанотрубок. Экспериментальные значения ширины щели  $\Delta$  соответствовали теоретическим предсказаниям.

В остальных случаях, измерения дифференциальной проводимости не показали наличия пиков в широком диапазоне энергий. Неисчезающее значение проводимости, было признаком металлических нанотрубок. В этом случае наблюдавшаяся структура трубок соответствовала креслоподобным нанотрубкам или хиральным нанотрубкам, удовлетворяющим условию  $n - m$  кратно 3. Теоретически было предсказано наличие в последнем случае небольшой щели порядка  $0,01$  эВ из-за кривизны трубки. Однако такую щель удалось наблюдать только в случае зигзагообразных нанотрубок вида  $(3n,0)$  [47]. Видимо, в хиральных нанотрубках  $(3n+m,m)$  щель оказывается еще уже и становится неразличимой из-за шумов измерительного оборудования.

Использование туннельной спектроскопии дало важную информацию о зонной структуре углеродных нанотрубок. Было показано, что нанотрубки можно считать молекулярными проволоками. Отношение количества полупроводниковых нанотрубок ко всем исследовавшимся нанотрубкам оказалось близким к  $2/3$ , предсказанным теоретически. Тем не менее, т.к. для проведения наблюдений в СТМ нанотрубки необходимо располагать на монокристалле Au, провести исследование структуры и

измерение проводимости для одной и той же нанотрубки не представлялось возможным.

#### **1.4. Экспериментальные исследования транспортных свойств углеродных нанотрубок**

##### **1.4.1. Проявления свойств латтинжеровской жидкости**

Транспортные свойства, наблюдаемые в металлических нанотрубках, значительно отличаются от свойств обычных двух- и трехмерных металлов. Это является следствием того, что нанотрубки являются истинными одномерными проводниками. Их транспортные свойства невозможно объяснить, применяя стандартную для многомерных металлов картину взаимодействующих электронов как жидкости Ферми, в которой элементарными возбуждениями являются квазичастицы, ведущие себя подобно свободным электронам с некоторыми параметрами (например, эффективной массой), перенормированными из-за взаимодействия электронов между собой. Еще в 50х годах теоретически было предсказано, что для описания взаимодействующих электронов в одномерных системах необходимо применять другую модель, получившую название «Латтинжеровская жидкость» [48].

В рамках этой модели движущиеся электроны рассматриваются как волны зарядовой плотности. Для свободных электронов вблизи уровня Ферми с учетом линейности уравнения дисперсии гамильтониан можно записать следующим образом [48]:

$$H = \frac{\hbar v_F}{2} \int dx [\rho_+^2(x) + \rho_-^2(x)], \quad (1.10)$$

где  $\rho_+(x)$  и  $\rho_-(x)$  соответствуют невзаимодействующим волнам, распространяющимся «вправо» (с волновым вектором  $+\mathbf{k}_F$ ) и «влево» (с



волновым вектором  $-\mathbf{k}_F$ ) со скоростью  $v_F$ . Полная зарядовая плотность  $\rho = \rho_+ + \rho_-$ . После добавления взаимодействия  $\int dx \frac{u}{2} \rho(x)^2$  гамильтониан запишется в виде:

$$H = \frac{\hbar v_F}{2g} \int dx \frac{u}{2} [\tilde{\rho}_+^2(x) + \tilde{\rho}_-^2(x)], \quad (1.11)$$

$$\text{где } \tilde{\rho}_{\pm} = \frac{1 \pm g}{2} \rho_+ + \frac{1 \mp g}{2} \rho_-.$$

Параметр  $g$  задается уравнением:

$$\frac{1}{g^2} = 1 + \frac{u}{\hbar v_F} = 1 + \frac{E_c}{\Delta}, \quad (1.12)$$

где  $E_c = e^2/C$  – зарядовая энергия, а  $\Delta = \hbar v_F/L$  – расстояние между уровнями размерного квантования. С помощью этого параметра описывается сила и тип взаимодействия между электронами. Случай  $g=1$  соответствует невзаимодействующим электронам (в этом случае  $\tilde{\rho}_{\pm} = \rho_{\pm}$ ),  $g < 1$  соответствует отталкиванию, а  $g > 1$  – притяжению электронов.

Таким образом, перенос заряда в одномерном проводнике описывается как распространение двух волн электронной плотности в противоположных направлениях со скоростью  $v_p = v_F/g$ .

Для латтинжеровской жидкости была предсказана степенная зависимость плотности состояний  $n(E)$  вблизи энергии Ферми ( $E_F=0$ ) [48]:

$$n(E) = E^{\alpha-1}, \text{ где } \alpha = \frac{1}{2} \left( g + \frac{1}{g} \right). \quad (1.13)$$

С плотностью состояний связана туннельная проводимость одномерного проводника:  $G(V) \sim n_1(eV)n_2(eV)$ , где  $n_1$  и  $n_2$  – плотности состояний проводника до и после инжектирования электрона.

Признаки такого поведения были обнаружены при измерении дифференциальной проводимости  $dI/dV$  в индивидуальных однослойных нанотрубках [49] и в пучках однослойных нанотрубок [bockrath\_nature].

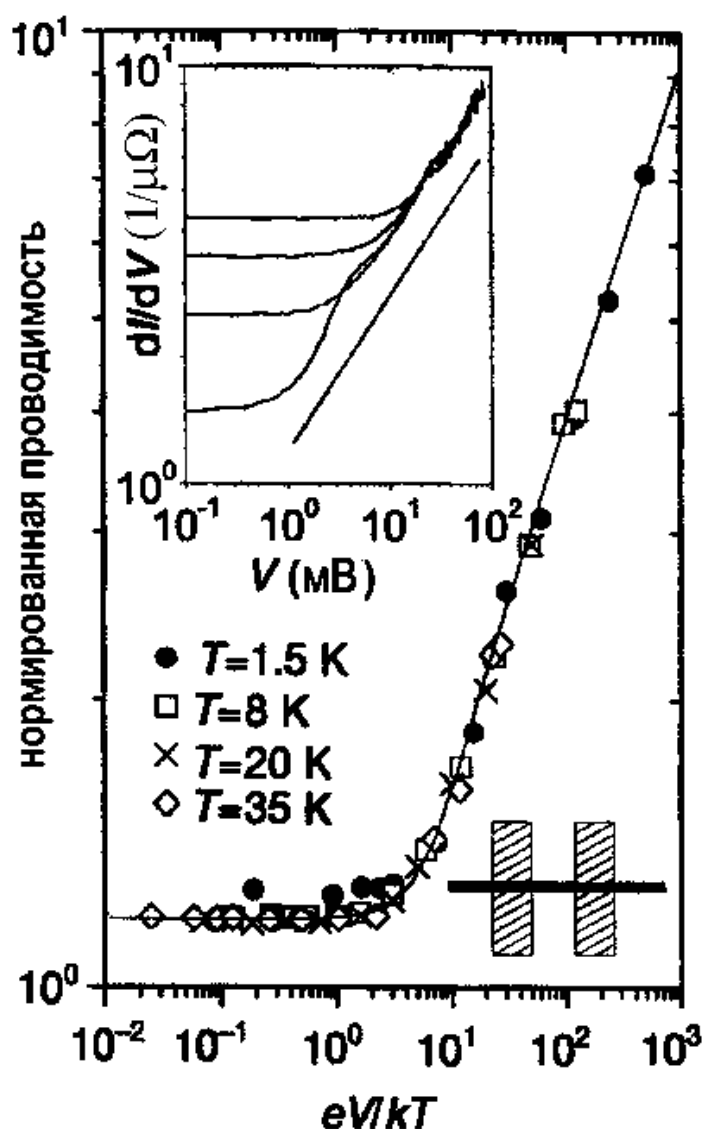


Рис.1.14. Зависимости дифференциального сопротивления пучка однослойных углеродных нанотрубок от напряжения при разных температурах, нормированные на  $T^\alpha$ ; на вставке - те же зависимости без нормировки (из работы [bockrath\_nature])

В работе [49] наблюдались необычные транспортные свойства металлических углеродных нанотрубок, лежащих на золотых электродах. Проводимость через переход сильно снижалась с понижением температуры. Поведение проводимости подчинялось степенному закону  $G(T) \sim T^\alpha$  в достаточно большом диапазоне температур. Значение  $\alpha$  составило 0.35. На рис.1.14 приведены результаты измерения проводимости пучков нанотрубок в работе [bockrath\_nature]. Для значений

напряжения смещения, приложенного к пучку, удовлетворяющих условию  $eV \ll k_B T$ , эффект температуры преобладает и дифференциальная проводимость не зависит от напряжения. При более высоких значениях напряжения смещения, экспериментальные значения  $dI/dV$  демонстрируют ярко выраженное степенное поведение в зависимости от напряжения при различных температурах. Показатель степени зависимости  $dI/dV \sim V^\alpha$  равен 0.36 [bockrath\_nature]. Важно отметить, что при нормировке дифференциальной проводимости на величину  $T^\alpha$  [51,52], экспериментальные значения для различных температур оказываются на одной общей кривой, если представить их как функцию  $eV/k_B T$ .

Таким образом, показатели степени, полученные для проводимостей индивидуальных нанотрубок и пучков, с очень хорошей степенью совпадают. Отсюда можно сделать важный вывод относительно физических свойств пучков нанотрубок: единственным значительным взаимодействием между нанотрубками в пучке является кулоновское. Следовательно, транспортные свойства индивидуальных нанотрубок и пучков определяются двумя туннельными переходами между трубкой и контактами, что и приводит к наблюдавшемуся степенному поведению проводимости.

Теоретическое описание электронного транспорта в металлических углеродных нанотрубках было проведено в работах [53] и [54]. Проведенные расчеты показали, что отталкивающее кулоновское взаимодействие между электронами действительно является доминирующим в однослойных нанотрубках. Полученные значения параметра  $g$  хорошо совпадали с рассчитанными на основе экспериментов.

Как видно из всего вышесказанного, существуют значительные свидетельства применимости модели Латтинжеровской жидкости для описания процессов туннелирования в однослойных нанотрубках. Важно отметить, что все описанные измерения были проведены для туннельных

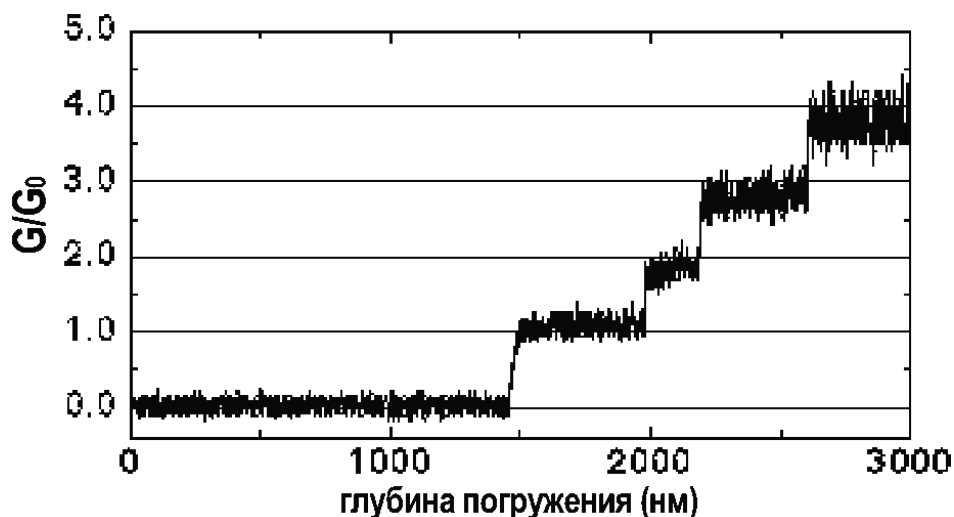
контактов к нанотрубкам. В случае омических контактов поведение проводимости другое. Можно показать [55], что проводимость в этом случае является константой  $G = 2e^2/h$ , независимой от степени взаимодействия между электронами.

#### 1.4.2. Баллистический транспорт в углеродных нанотрубках

Экспериментальное подтверждение применимости модели латтинжеровской жидкости для описания электронного транспорта в нанотрубках согласуется с другим важным явлением, наблюдавшимся в них экспериментально – баллистическим транспортом. При баллистическом транспорте заряд может двигаться вдоль нанотрубки, не подвергаясь неупругим столкновениям. Такое поведение, характерное для квантовых проводников, противоположно классическому поведению, при котором механизмом проводимости является диффузия электронов, характеризующаяся средней длиной свободного пробега. Одним из следствий баллистического транспорта является отсутствие рассеяния энергии внутри баллистического проводника, т.е. произведенное тепло выделяется на контактах к баллистическому элементу. Другим важным свойством является квантование проводимости в единицах  $G_0 = 2e^2/h$ , т.е. каждая мода в волноводе, в качестве которого можно представить себе баллистический проводник, вносит вклад в проводимость в размере  $G_0$  [56,57,58].

Квантование проводимости наблюдалось при комнатной температуре в многослойных нанотрубках. Особенностью эксперимента [59] было то, что многослойные нанотрубки были нанесены на зонд сканирующего зондового микроскопа. Это позволило поднимать и опускать их в жидкий металл (ртуть), используемый в качестве второго

контакта для замыкания цепи. При погружении зонда в металл измерялось значение тока как функция глубины погружения. Эксперимент показал, что проводимость увеличивалась дискретно с шагом примерно равным  $G_0$  (рис.1.15). Каждый новый шаг обуславливался тем, что очередная многослойная нанотрубка погружалась в жидкий металл [59].



**Рис.1.15.** Зависимости нормированной проводимости зонда, покрытого многослойными нанотрубками от глубины погружения зонда в жидкую ртуть.  $G_0$  - квант проводимости  $2e^2/h$ . Каждая "ступенька" соответствует очередной нанотрубке, погрузившейся в ртуть (из работы [59])

В поддержку предположения о баллистическом транспорте говорит также то, что тепло, возникающее при протекании тока, не рассеивается в нанотрубках. В работе [59] было оценено значение плотности тока через нанотрубки, которое оказалось выше, чем  $10^9$  А/см<sup>2</sup>. Это значение столь велико, что нанотрубки попросту сгорели бы, задолго до того, как нагрелись бы до соответствующей такой плотности тока температуре [59].

Квантование проводимости в многослойных нанотрубках также проливает свет на их внутреннюю структуру. Каждая индивидуальная металлическая нанотрубка независимо от диаметра имеет две моды, дающие вклад в проводимость. Это значит, что каждая металлическая оболочка многослойной нанотрубки может, в принципе, предоставить два кванта проводимости, чего в эксперименте [59] не наблюдалось. Это

можно объяснить тем, что в проводимости участвует лишь наружная оболочка, что выглядит достоверным, т.к. даже если бы следующая за внешней оболочка была металлической, сопротивление в направлении, перпендикулярном оси должно быть очень велико [16].

Для наблюдения баллистического транспорта требуются особо чистые образцы. Если это условие не соблюдается, то баллистический пролет может прерываться при взаимодействии с примесями или дефектами. Например, в экспериментах [60] измерялись транспортные свойства однослойных нанотрубок с высоким внутренним сопротивлением. Измерения показали нелинейное поведение проводимости при перемещении контакта вдоль нанотрубок. В пределах некоторых сегментов нанотрубок сопротивление плавно возрастало, и скачкообразно менялось при дальнейшем перемещении контакта. Авторы работы предположили, что такое поведение соответствует ситуации, когда в транспорте преобладает упругое рассеяние на дефектах и примесях, вызывающее резкое снижение амплитуды вероятности пролета через нанотрубку [60].

#### 1.4.3. Наведенная сверхпроводимость в углеродных нанотрубках

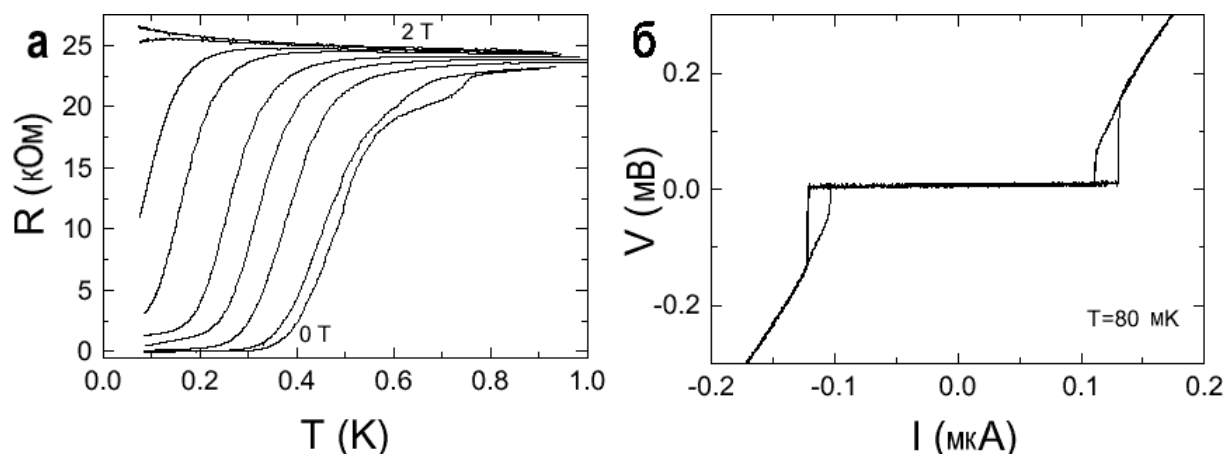
В нескольких работах наблюдалось резкое падение сопротивления нанотрубок при их охлаждении до определенной температуры. В работе [61] было показано, что пучок однослойных углеродных нанотрубок между сверхпроводящими контактами может проводить ток при нулевом падении напряжения. Причиной этого был так называемый эффект близости. Суть эффекта заключается в том, что поведение нормального металла, находящегося в контакте со сверхпроводником, значительно меняется [62]: куперовские пары из сверхпроводника могут начать распространяться и в нормальном металле.

Влияние сверхпроводящих электродов на электронные свойства нанотрубок было исследовано в работах [61] и [63]. Одним из основных отличий между этими работами было то, что во втором случае транспортные свойства были измерены в индивидуальных однослойных нанотрубках. В первом случае сверхтоки наблюдались в пучках, состоявших из порядка 200 нанотрубок, и в тонком пучке, оканчивающемся с одной стороны одиночной нанотрубкой. Общей чертой обеих работ было низкое сопротивление образцов, в которых наблюдался эффект близости. Обычно значение сопротивления при комнатной температуре в пересчете на одну нанотрубку было примерно равно или ниже величины, обратной кванту проводимости,  $h/e^2 \approx 25.8$  кОм [61,63]. Эти значения сравнимы с минимальным сопротивлением  $1/2G_0$ , соответствующим баллистическому транспорту в индивидуальных нанотрубках, что говорит о высокой «прозрачности» изготовленных контактов.

Сверхпроводимость, вызванная эффектом близости, наблюдалась также и в массиве многослойных нанотрубок, выращенных в порах в оксиде алюминия [64] с нанесенным сверху металлическим контактом из Nb.

В работе [61] контакты изготавливались по оригинальной методике, позволявшей подвешивать нанотрубки над щелью между контактами. При измерениях транспорта было обнаружено падение сопротивления до исчезающе малой величины в двух образцах при температуре ниже температуры  $T_c$  сверхпроводящего перехода электродов. Контакты были изготовлены из бислоев с температурами  $T_c \approx 1.1$  К для Re/Au бислоя, в случае толстого пучка, и  $T_c \approx 0.4$  К для Ta/Au бислоя в случае тонкого пучка. Зависимость сопротивления от температуры и ВАХ тонкого пучка показаны на рис.1.16. При приложении магнитного поля, перпендикулярного оси нанотрубки, температура  $T_c$  уменьшалась, вплоть

до полного предотвращения перехода при достаточно большом поле (рис.1.16а) [61]. Такое влияние магнитного поля является одним из характерных признаков сверхпроводимости, что подтверждает наблюдение именно этого явления в изготовленных образцах.



**Рис.1.16. Сверхпроводимость, вызванная эффектом близости, в индивидуальной однослойной нанотрубке [61]. а) Зависимости сопротивления от температуры в разных магнитных полях (снизу вверх: 0, 0.1, 0.5, 0.7, 1, 1.2, 1.5, 2 Т); ВАХ того же образца в нулевом магнитном поле при температуре 80 мК.**

При увеличении тока через пучок, его сопротивление остается нулевым только до определенного значения тока, называемого критическим. Изучение критических токов в работе [61] выявило необычное поведение их величины и зависимости от температуры. В случае обычного эффекта близости при температуре сверхпроводящего перехода  $T_c$  сверхток должен резко прекратиться, однако для толстого пучка зависимость тока от температуры в области  $T_c$  – достаточно гладкая. Для эффекта близости верна следующая зависимость:  $I_c = (\pi/2)\Delta/eR_N$ , где  $R_N$  – сопротивление в нормальном состоянии, а  $\Delta$  – энергия связи куперовских пар в сверхпроводящем конденсате. Как было показано в работе [61], значение  $I_c$ , оцененное по этой формуле в 40 раз меньше наблюдавшегося в толстом пучке. Поведение  $I_c$  в тонком пучке лучше соответствовало теории эффекта близости.



Объяснение необычного поведения критических токов в трубках было представлено в работе [65]. Было показано, что при расчетах необходимо правильно учитывать взаимодействие между большим количеством металлических нанотрубок, которые могут присутствовать в пучке. Кулоновский потенциал не экранируется в индивидуальной нанотрубке, но взаимодействие между зарядами в различных металлических нанотрубках ведет к значительному уменьшению эффективного взаимодействия электронов [65].

В этой работе было показано, что отталкивающее электрон-электронное взаимодействие ослабляется с ростом числа металлических нанотрубок в пучке. Эффект близости в латтинжеровской жидкости в контакте с макроскопическим сверхпроводником был изучен в работах [66] и [67]. Было показано, что куперовские пары распространяются вдоль одномерного металла, вызывая сверхток  $I_c$ , который затухает с длиной  $L$  как

$$I_c \sim 1/L^{1/g}, \quad (1.14)$$

где  $g$  – параметр латтинжеровской жидкости (уравнение 1.12). Так как в случае отталкивающего взаимодействия электронов  $g < 1$ , такое поведение может соответствовать большому критическому току в пучке, лишь после соответствующего сокращения силы кулоновского взаимодействия. В работе [65] было также показано, что температурная зависимость критического тока соответствует экспериментальным данным, если рассмотреть одномерное распространение куперовских пар, что дает еще одно подтверждение того, что нанотрубки являются истинными одномерными проводниками.

В работе [63] было измерено сопротивление индивидуальных однослойных углеродных нанотрубок между Nb электродами. Нанотрубки располагались на тонком слое диэлектрика на кремниевой подложке, что позволяло изменением напряжения на затворе  $V_g$  управлять

проводимостью нанотрубки. Ниже температуры сверхпроводящего перехода Nb электродов ( $T_c \approx 9.2$  K) в некотором интервале  $V_g$ , было обнаружено резкое падение сопротивления образцов. Сопротивление восстанавливалось при повышении температуры выше  $T_c$ , что показывало его связь со сверхпроводящим характером электродов. Несмотря на то, что сопротивление образцов при комнатной температуре примерно равнялось сопротивлению образцов в работе [61], аномальные сверхтоки не были обнаружены в этом случае. Это может быть связано со значительным кулоновским взаимодействием электронов в индивидуальных нанотрубках, т.е. с отсутствием характерного для пучков нанотрубок подавления этого взаимодействия.

## **Выводы по главе 1**

Проведенный обзор литературы показал, что в настоящее время ведутся активные исследования свойств нанотрубок, а также разрабатываются методы их получения. Единственным методом, позволяющим получать нанотрубки в заранее заданных участках подложки, остается химическое осаждение из газовой фазы, однако для успешного синтеза нанотрубок этим методом требуется довольно точный подбор соотношения концентраций газов в потоке, контроль скорости потока и общего давления в камере. Все это осложняет получение воспроизводимых результатов. Таким образом, существует необходимость разработки простого и надежного метода синтеза углеродных нанотрубок.

При исследовании транспортных свойств нанотрубок было обнаружено, что они могут вести себя как баллистические проводники, латтинджеровские жидкости, и даже переходить в сверхпроводящее состояние под действием эффекта близости. При этом критический ток в свободновисящих пучках нанотрубок значительно превышал ожидаемое

значение. Это давало возможность предположить, что в нанотрубках возможна и собственная сверхпроводимость. Для того чтобы проверить это предположение, необходимо было изготовить образцы, содержащие пучки нанотрубок и отдельные нанотрубки между несверхпроводящими контактами и провести низкотемпературные измерения электронного транспорта в них.

Для детального исследования структуры нанотрубок необходимо применять приборы высокого разрешения, такие как просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) или сканирующий туннельный микроскоп. Однако очень часто высокое разрешение не требуется: необходимо знать только положение нанотрубки. Как правило, в таких случаях используется атомно-силовой микроскоп или растровый электронный микроскоп (РЭМ). Возможность непосредственного наблюдения нанотрубок в растровом микроскопе позволяет упростить процедуру изготовления устройств на их основе с помощью электронной литографии. Но данные литературы противоречивы: в одних работах утверждается, что в РЭМ можно наблюдать только пучки, состоящие из большого количества параллельных нанотрубок, в других же работах сообщают, что наблюдаются отдельные однослойные нанотрубки. До сих пор не было проведено исследования, подтверждающего наблюдение в РЭМ однослойных нанотрубок с помощью прибора высокого разрешения, например, ПЭМ. Для проведения такого исследования требуется изготовить образцы, содержащие отдельные свободновисящие однослойные нанотрубки.

Таким образом, внимание автора данной работы было направлено на изучение описанных выше вопросов, т.е. созданию нового метода химического осаждения нанотрубок, исследованию их структуры с помощью ПЭМ и РЭМ и проведению измерений электронного транспорта в них.



## **Глава 2. Низкотемпературный транспорт в пучках свободновисящих углеродных нанотрубок, полученных в дуговом разряде.**

### **2.1. Методические вопросы**

#### **2.1.1. Получение нанотрубок методом дугового разряда**

В данной главе описаны результаты измерений транспортных свойств однослойных углеродных нанотрубок, полученных в дуговом разряде. Нанотрубки были синтезированы Журне и соавторами [18]. Вкратце синтез проводился следующим образом:

В аппарате для дугового синтеза между двумя электродами в атмосфере гелия (660 мбар) зажигалась дуга. Катод и анод представляли собой графитовые стержни (диаметр катода - 16 мм, анода - 6 мм, длина катода - 40 мм, анода - 100 мм). В аноде была просверлена щель (диаметр щели - 3.5 мм, глубина щели - 40 мм), заполненная смесью порошков графита и металлов-катализаторов. Дуга создавалась током 100 А; между электродами поддерживалось постоянное напряжение 30 В путем постоянного перемещения анода для сохранения неизменным расстояния (3 мм) между ним и катодом. Типичное время синтеза составляло 2 минуты. В качестве катализатора использовалась смесь графитового порошка с 1 ат.% Y и 4.2 ат.% Ni. В этом случае полная масса продуктов синтеза составляла несколько грамм.

В результате синтеза были получены однослойные нанотрубки диаметром около 1.4 нм. Нанотрубки, как правило, объединялись в пучки, содержащие несколько сотен параллельных трубок. Нанотрубки составляли лишь часть продуктов синтеза. Другими составляющими были свернутые листы графита, аморфный углерод, металлические частицы и фуллерены. Нанотрубки выделялись методом перекрестного потока

(рис.2.1), как правило, применяемого для разделения частиц разного размера. Для этого продукты синтеза растворяли в  $CS_2$ , после чего пропускали под давлением через мембрану. Мембрана представляла собой пористое волокно с каналом внутри. Фильтруемый раствор пропусклся через канал мембраны. При этом более мелкие частицы (фуллерены, небольшие частицы катализатора и аморфного углерода) проходили сквозь стенки мембраны, а более крупные (нанотрубки) - нет. Неотфильтрованная часть раствора вновь поступала в резервуар и пропусклась через канал мембраны. Многократное повторение этой процедуры позволяло получить раствор, содержащий нанотрубки с малым количеством примесей [68].



**Рис.2.1. Схема установки для фильтрации продуктов синтеза методом перекрестного потока.**

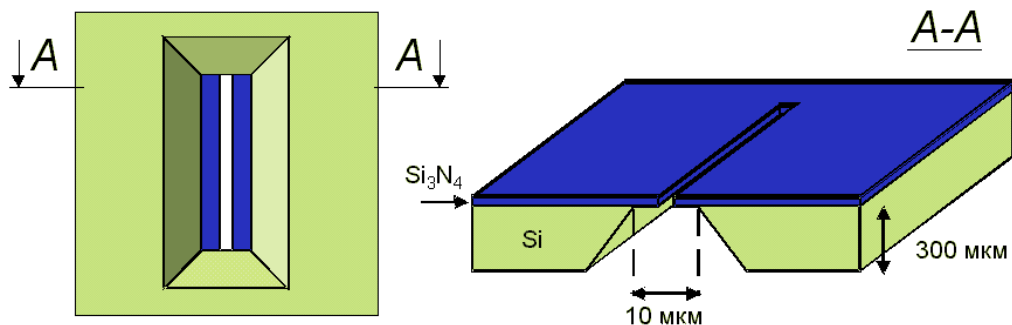
Далее этот раствор помещался в ультразвуковую ванну. Под действием ультразвука образовывалась взвесь углеродных нанотрубок. Затем в раствор погружали стандартную медную мембрану для наблюдения образцов в электронном микроскопе, покрытую тонкой углеродной пленкой. Нанотрубки из взвеси оседали на мембране. Именно в таком виде нанотрубки использовались для осаждения на металлические контакты.

Как уже было отмечено, получаемые нанотрубки объединяются в пучки, содержащие порядка нескольких сотен нанотрубок, параллельных друг другу. Подобное поведение нанотрубок определяется действием

между ними сил Ван-дер-Ваальса, стремящихся минимизировать поверхностную энергию нанотрубок за счет их слипания. Все измерения, представленные в этой главе, были проделаны с пучками однослойных углеродных нанотрубок.

### 2.1.2. Изготовление мембран

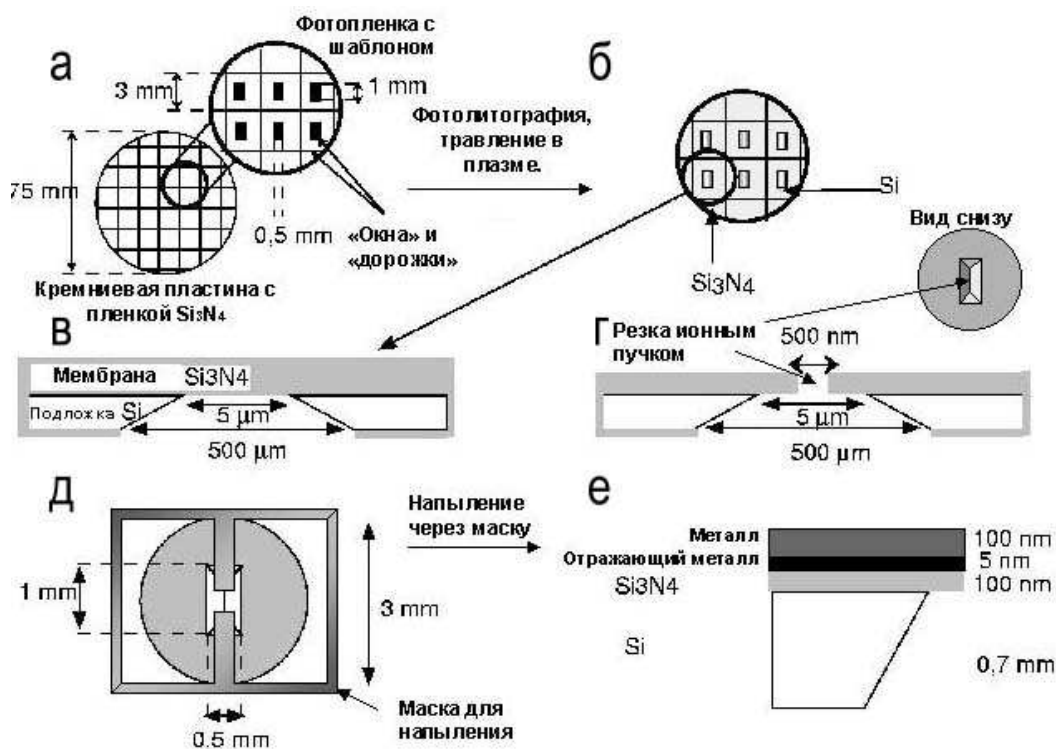
Образцы для транспортных измерений, использованные в данной работе, представляли собой небольшие (размером  $3 \times 3 \text{ мм}^2$ ) кремниевые пластинки с тонкой (порядка 100 нм) мембраной из нитрида кремния посередине (рис.2.2). В мембране прорезалась щель, в которой и размещались исследуемые нанотрубки. Использование мембран с щелью позволяло проводить измерения и наблюдать одни и те же образцы в просвечивающем электронном микроскопе без какой-либо предварительной подготовки.



**Рис.2.2.** Схематическое изображение мембраны из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с щелью, прорезанной ионным пучком.

Изготовление мембран осуществлялось следующим образом (рис.2.3). На монокристаллическую кремниевую пластину толщиной 0.7 мм методом ВЧ-диодного распыления с двух сторон осаждается слой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 100 нм. Преимуществом этого метода распыления является не только возможность напылять пленки диэлектриков, но также и постоянство скорости напыления. Потом с помощью центрифуги на пластину наносился фоторезист. С помощью шаблона на фотопленке

(разделенные "дорожками" квадратные участки 3\*3 мм с "окнами" 1\*0.5 мм в центре каждого) (рис.2.3а) нанесенный фоторезист засвечивался. Пластина на короткое время помещалась в проявитель, удалявший фоторезист с незасвеченных мест пластины. Далее пленка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с мест, незащищенных фоторезистом, удалялась с помощью плазмохимического травления (рис.2.3б). После этого остатки фоторезиста растворялись в ацетоне, и получившаяся структура помещалась в раствор  $\text{KOH}$ , вытравливающий части  $\text{Si}$  мембраны, не защищенные нитридной пленкой. В результате пластина распадалась на отдельные участки с протравленным насквозь (до пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на другой стороне) "окнами" в середине (рис.2.3в).



**Рис.2.3.** Этапы изготовления мембран: а) кремниевая пластина с нанесенной пленкой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и фотошаблон; б) та же пластина, пленка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  селективно удалена с прямоугольных областей («окон») и тонких линий, пересекающих пластину («дорожек»); в) после травления пластина распадается на отдельные пластинки (показан разрез одной из пластинок), в середине каждой пластинки – тонкая мембрана  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; г) пластинка, с прорезанной в мембране сквозной щелью (вид сбоку, разрез); д) пластинка (вид сверху), закрытая маской для осаждения металлических контактов; е) пластинка (вид сбоку, разрез) с нанесенными металлическими слоями.



Травление монокристалла кремния с помощью КОН анизотропно, поэтому "окно"  $1 \times 0.5$  мм сходилось до щели шириной порядка 5 мкм. Затем сфокусированным ионным пучком (30 кэВ, Ga<sup>+</sup>) в нитридной пленке прорезалось сквозное отверстие длиной 100 мкм и толщиной менее 1 мкм (рис.2.3г).

### 2.1.3. Изготовление металлических контактов и "пайка" нанотрубок к ним

На полученную мембрану последовательно наносились слои  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Au}$ , толщиной соответственно 5 нм/3 нм/200 нм. Для этого использовался тот же метод ВЧ-анодного распыления, однако в этот раз непосредственно над образцом закрепляется металлическая маска (рис.2.3д,е). Для правильного сопоставления маски с лежащим под ней образцом использовался оптический микроскоп. Наложенная маска закрывала от напыления части мембраны сверху и снизу от протравленного "окна". Таким образом, после напыления этот металлический слой становился двумя контактами, т.н. берегами.

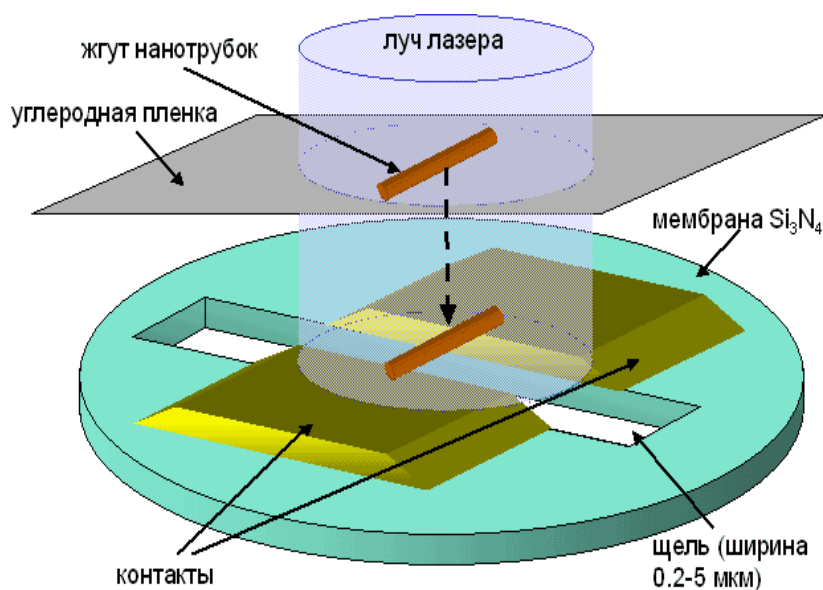


Рис.2.4. "Пайка" нанотрубок к металлическим контактам.

Далее необходимо было поместить нанотрубку на металлические контакты. Для этого применялась оригинальная методика "нанопайки" [69], схематически изображенная на рис.2.4. Над мембраной с металлическими контактами размещалась медная сетка с тонкой углеродной пленкой, на которой находились нанотрубки. Импульсами УФ-лазера (длина волны - 337 нм, мощность  $\sim 10$  кВт, диаметр пучка - несколько мкм, длительность импульса - 10 нс) нанотрубки "стряхивались" с мембраны. Некоторые из них ложились поперек щели. Тот же импульс лазера, который сбрасывал нанотрубки, предварительно расплавлял слой золота под ними. Золото использовалось по той причине, что оно не реагирует с углеродом и не окисляется. Нанотрубки падали на расплавленный металл, который быстро остывал, и таким образом "припаивал" нанотрубки, что и обеспечивало хороший электрический контакт. Полное разрушение контактов таким способом невозможно, т.к. лежащий под слоем Au слой Pt под действием пучка такой мощности не расплавлялся. Также избегалось и образование ухудшающих качество контакта силикатов Pt. Именно для этого служил тонкий слой  $Al_2O_3$ , разделяющий пленку нитрида кремния и слой Pt.

#### 2.1.4. Методика измерения электронного транспорта в нанотрубках при низких температурах

Измерения проводились в криостатах двух типов: откачном криостате на  $He^4$  при температурах до 1.3 К, и в криостате растворения  $^3He/^4He$  (рис.2.5), способном охладить образец до 20 мК. Откачной криостат включает в себя 2 основных элемента: резервуар с жидким гелием и насос, задачей которого является откачка паров гелия из резервуара. Известно, что при испарении и жидкость и ее пары охлаждаются. Непрерывная откачка пара стимулирует непрерывное

парообразование, однако концентрация пара понижается при понижении температуры. Это приводит к тому, что ниже 1.3 К охладить образец в таком криостате невозможно. В криостате растворения, напротив, дальнейшее охлаждение возможно, т.к. там происходит не испарение  $^4\text{He}$  в вакуум, а "испарение" (растворение)  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$ . В отличие от вакуума, здесь концентрация  $^3\text{He}$  в  $^4\text{He}$  равна примерно 6% при  $T=0$ . Постоянная рециркуляция  $^3\text{He}$  в таком криостате и позволяет достичь столь низких температур.

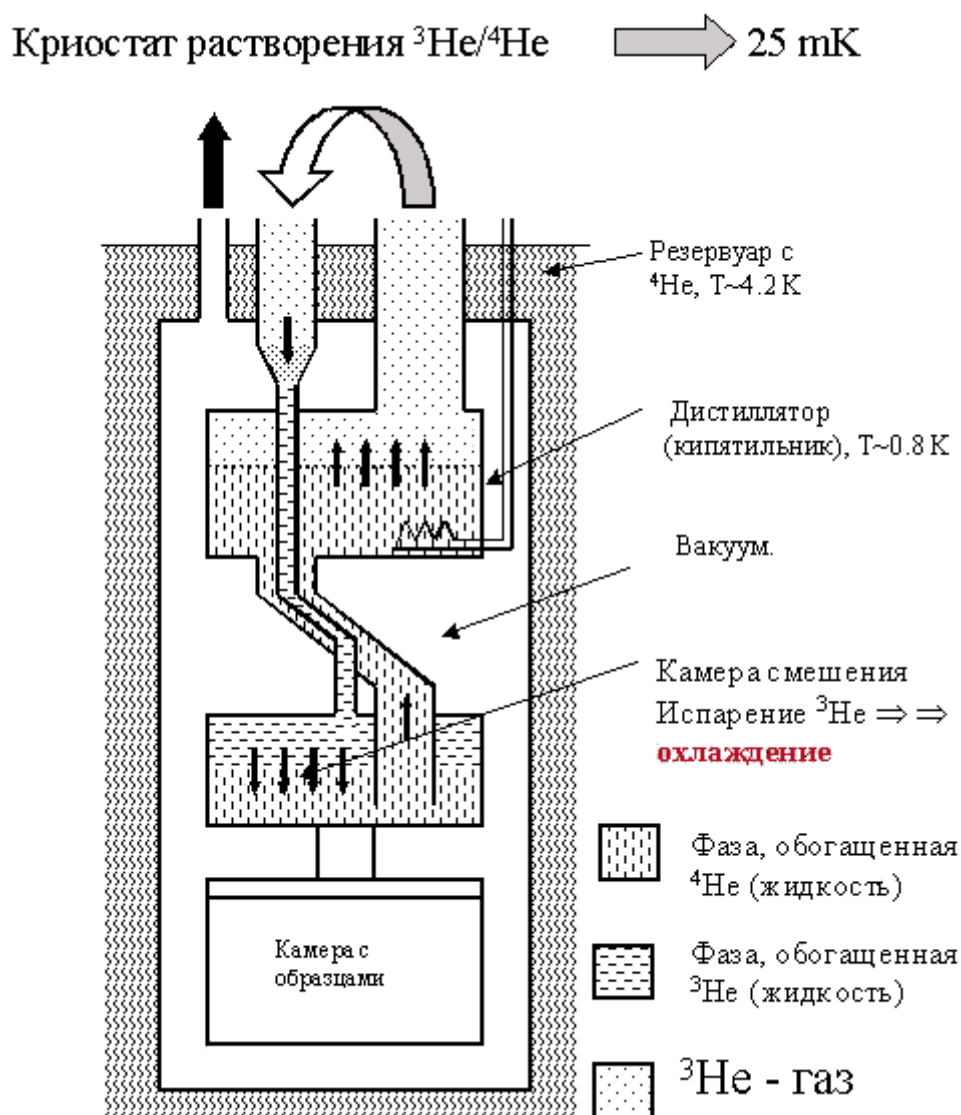
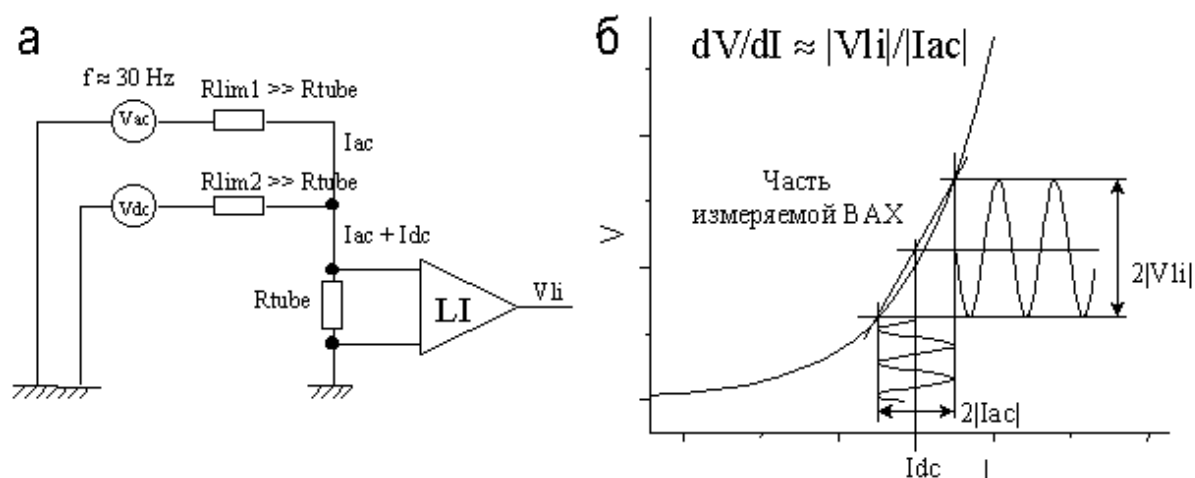


Рис.2.5. Схематическое изображение криостата растворения.

Используемая схема (рис.2.6а), позволяла проводить измерения напряжения на образце при слабом переменном токе малой частоты ( $I_{ac} \sim 2-10$  нА,  $f=30$  Гц), варьируя значение постоянного тока  $I_{dc} \sim 0-10$  мкА. Это дало возможность измерять не только сопротивление образца (при  $I_{dc}=0$ ), но и зависимость его дифференциального сопротивления ( $dV/dI$ ) от величины тока. Способ получения этой зависимости пояснен на рис.2.6б. Измерения проводились с помощью lock-in усилителя. Он обладает свойством выделения из входного сигнала компоненты опорной частоты (в данном случае 30 Гц) и подавления всех остальных его компонент. Прибор отображает среднее значение полученной компоненты за время интегрирования, что при достаточно большом времени интегрирования представляет собой амплитуду сигнала, умноженную на корень из 2. Сигнал опорной частоты генерируется этим же прибором, причем регистрируется также его среднее значение. Этот сигнал в схеме соответствует  $I_{ac}$ . Т.е. при достаточно малой амплитуде этого сигнала, дифференциальное сопротивление равно:

$$R_{diff} = \frac{dV}{dI} = \frac{\Delta V}{\Delta I} \bigg|_{\Delta I \rightarrow 0} \approx \frac{V_{li}}{I_{ac}}. \quad (2.1)$$

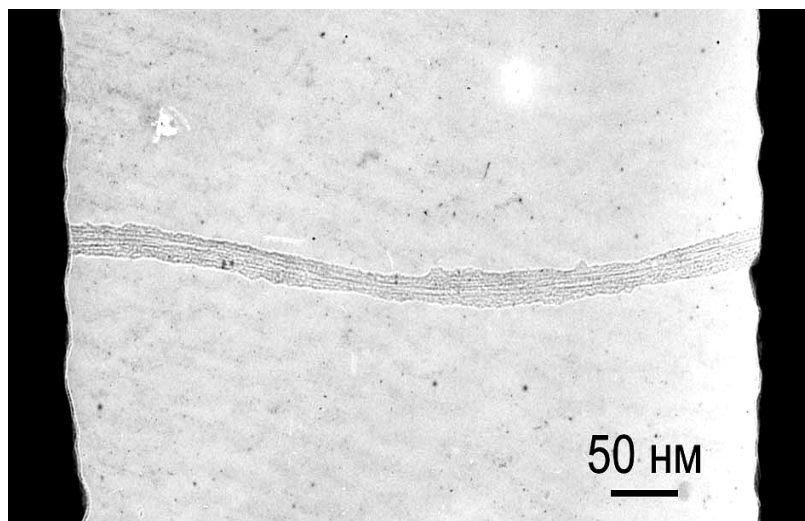
Использованная установка позволяла прикладывать магнитные поля величиной до 5 Т перпендикулярно нанотрубкам и плоскости контактов.



**Рис.2.6. а) Схема измерения дифференциального сопротивления нанотрубки.  $V_{ac}$  – источник переменного напряжения (частота 30 Гц),  $V_{dc}$  – источник постоянного напряжения.**

### 2.1.5. Исследование структуры нанотрубок в щели с помощью ПЭМ

Так как трубки «перекинуты» через щель, их можно исследовать в ПЭМ при ускоряющем напряжении 100 кВ (рис.2.7). В частности, измерялась длина  $L$  и диаметр  $D$  пучка нанотрубок и оценивалось количество нанотрубок в пучке  $N = [D/(d+e)]^2$ , где  $d$  – диаметр одной трубки ( $d=1.4$  nm), а  $e$  – типичное расстояние между трубками в пучке ( $e=0.2$  nm). При исследовании области контакта было обнаружено, что металл не покрывает нанотрубки и не проникает в их каналы.



**Рис.2.7. ПЭМ изображение пучка нанотрубок в щели между контактами.**

Как известно [70], воздействие электронным пучком при исследовании в ПЭМ повреждает нанотрубки, приводя к локальной «аморфизации» и повышению их сопротивления, поэтому наблюдение в ПЭМ проводилось после проведения измерений электронного транспорта.

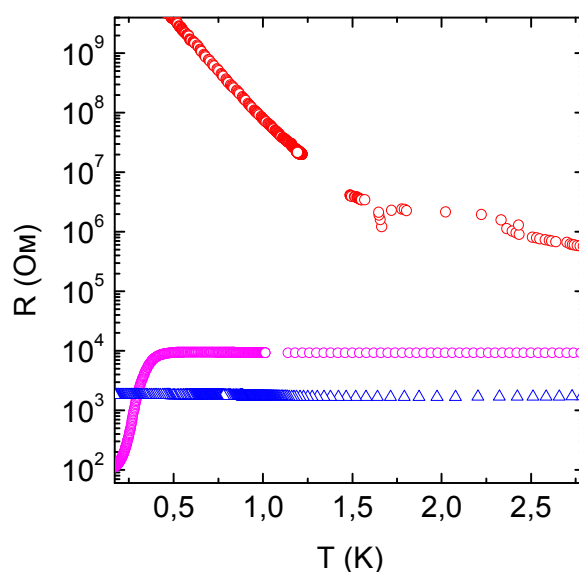
## **2.2. Измерения проводимости пучков однослойных нанотрубок**

### **2.2.1. Зависимость сопротивления пучков от температуры**

Сопротивления пучков однослойных нанотрубок, «припаянных» к контактам, принимали значения из очень широкого диапазона: от 100 Ом до десятков МОм для пучков от 40 до нескольких сотен однослойных нанотрубок. За время работы было изготовлено несколько сотен образцов, однако для низкотемпературных измерений была выбрана лишь малая их часть, обладавшая сравнительно небольшим сопротивлением при комнатной температуре (менее 20 кОм, см. таблицу 2.1).

*Таблица 2.1. Некоторые параметры пучков однослойных нанотрубок, для которых были проведены низкотемпературные измерения.*

| Образец | Длина (мкм) | Примерное количество нанотрубок | Сопротивление при 290 К | Сопротивление при 4.2 К | Длина свободного пробега ( $l_{e,нм}$ ) |
|---------|-------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|
| R1      | 1.6         | 300                             | 1.1 кОм                 | 1.2 кОм                 | 40                                      |
| R2      | 1           | 350                             | 4.2 кОм                 | 9.2 кОм                 | 18                                      |
| R3      | 0.3         | 240                             | 475 Ом                  | 500 Ом                  | 9                                       |
| R4      | 1           | 40                              | 620 Ом                  | 620 Ом                  | 23                                      |
| R5      | 2           | 300                             | 16 кОм                  | 21 кОм                  | 3                                       |
| R6      | 0.3         | 200                             | 223 Ом                  | 240 Ом                  | 30                                      |

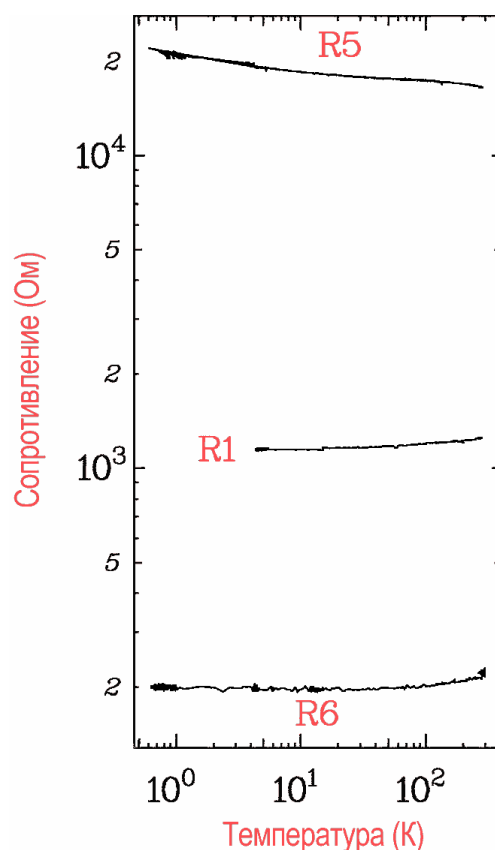


**Рис.2.8.** Три типа зависимостей сопротивления ( $R$ ) от температуры ( $T$ ), наблюдавшихся в пучках однослойных углеродных нанотрубок.

Как показано на рис.2.8, в разных образцах наблюдалось различное поведение температурных зависимостей сопротивления при нулевой разности потенциалов. У большинства образцов сопротивление неограниченно возрастало при охлаждении. Как правило, сопротивление таких образцов при комнатной температуре превышало 20 кОм. Меньшая часть образцов разделялась на две группы. Сопротивление первой группы образцов ( $R3$  и  $R6$ ) в диапазоне от десятков мК до 1 К увеличивалось слабо и монотонно с падением температуры, в то время как сопротивление других ( $R1,2,4,5$ ), падало в достаточно широком диапазоне температур, начинавшемся с некоторой температуры. Важно отметить, что, приложив магнитное поле достаточной величины (порядка 1 Т), пучки второй группы, можно было «перевести» в первую, т.е. устранить падение сопротивления при снижении температуры.

Таким образом, в данной работе было экспериментально установлено, что поведение температурной зависимости сопротивления пучка однослойных нанотрубок зависит от сопротивления пучка при комнатной температуре. Если сопротивление пучка было больше 20 кОм,

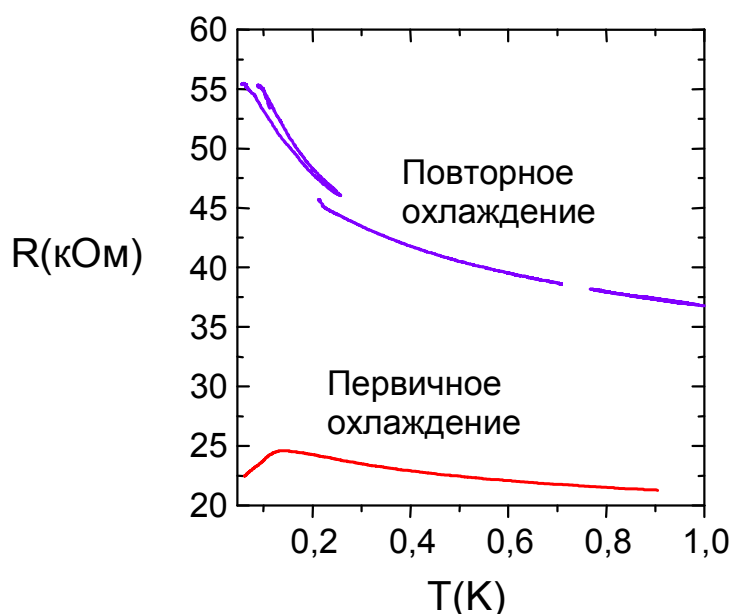
то его сопротивление сильно возрастало при снижении температуры. В пучках, сопротивление которых не превышало 20 кОм, зависимость сопротивления от температуры была достаточно слабой (рис.2.9). Возможно, это объясняется тем, что пучки нанотрубок подчиняются критерию Таулесса [71], т.е. в них происходит сильная локализация [72] (что приводит к сильному росту сопротивления), если их сопротивление при комнатной температуре больше порядка 20 кОм. В противном случае, пучки остаются металлическими. Как и следовало ожидать, в таких пучках сопротивление падало линейно при снижении температуры от комнатной до 30 К, что объясняется «вымораживанием» фононных мод, а затем увеличивалось при дальнейшем падении температуры. Такое же поведение наблюдалось в квазиодномерных металлических проволоках [73].



**Рис.2.9. Сопротивление различных пучков в нормальном состоянии в зависимости от температуры в магнитном поле 1 Т.**



Сопротивление одного из образцов (R5) при комнатной температуре равнялось 16 кОм. В этом образце наблюдалось падение сопротивления при снижении температуры. После охлаждения, проведения измерений и последующего нагрева до комнатной температуры его сопротивление стало равным 23 кОм. Этого оказалось достаточно, чтобы изменить его транспортные свойства: при последующем охлаждении его сопротивление неограниченно возрастало при снижении температуры (рис.2.10). Этот факт может служить подтверждением предположения о сильной локализации в пучках нанотрубок.



**Рис.2.10.** Зависимость сопротивления пучка от температуры при первичном (нижняя кривая) и повторном (верхняя кривая) охлаждении.

### 2.2.2. Влияние дефектов на электронный транспорт в пучках в нормальном состоянии

Для того, чтобы определить, является ли пучок группой параллельных баллистических трубок, или единым диффузионным

проводником, необходимо оценить степень взаимодействия между трубками. Характерная энергия перехода электрона  $t_t$  между двумя атомами углерода в разных трубках зависит от расстояния  $d$  между ними как  $t_t \sim t_G \exp(-d/a)$ . Здесь  $a$  – размер  $p_z$  орбитали углерода, а  $t_G$  – энергия перехода между двумя листами графита. Отношение между энергиями перехода в перпендикулярном и параллельном направлении в углеродной нанотрубке составляет не более  $t_t/t_l \sim 0.01$  [74]. В упорядоченном пучке, содержащем одинаковые трубки, как показали авторы работы [75], из-за этого межтрубочного взаимодействия может возникнуть щель порядка 0.1 эВ, превращая пучок из металлических трубок в полупроводник.

С другой стороны, в пучке, состоящем из трубок разных хиральностей, в отсутствии дефектов в трубках, можно показать, что межтрубочный электронный переход, пренебрежимо мал, т.к. продольные волновые функции не совпадают для двух соседних трубок разных хиральностей. Таким образом, можно рассматривать пучок как группу независимых баллистических трубок. Однако, было показано [74], что наличие дефектов в трубках облегчает межтрубочное рассеяние, ослабляя ортогональность между продольными компонентами волновых функций. Используя очень простую модель, где дефекты рассматриваются методом малых возмущений [74], было обнаружено, что при малом количестве дефектов время межтрубочного рассеяния меньше, чем время упругого рассеяния внутри одной трубки. В пучках, длина которых превышает упругую длину свободного пробега, это межтрубочное взаимодействие может приводить к появлению дополнительных каналов проводимости для электронов, которые в отсутствие этого взаимодействия были бы локализованы в изолированных трубках. Следовательно, пучки с трубками, содержащими дефекты, могут считаться анизотропными диффузионными проводниками, которые, в отличие от индивидуальных трубок, обладают длиной локализации, значительно превышающей длину

свободного пробега (т.е. электрон перемещается внутри одной трубки, затем упруго перескакивает и перемещается в другой, и сумма этих перемещений больше, чем длина упругого свободного пробега в индивидуальной трубке). Поэтому для каждого пучка была оценена длина свободного пробега ( $l_e$ ) по его проводимости, используя формулу Ландауэра для диффузионного проводника

$$G = 2M(e^2/h)l_e/L, \quad (2.2)$$

с количеством каналов  $M = 2N_t$ , где  $N_t$  – количество трубок в пучке,  $L$  – длина образца,  $h$  – константа Планка,  $e$  – заряд электрона. Так как количество металлических трубок в пучке статистически должно быть порядка  $N_t/3$ , или меньше, полученные значения  $l_e$  должны быть меньше действительных. Кроме того, возможно, что не все металлические трубки в пучке имеют хороший контакт с обеими металлическими площадками. Тогда, транспорт через пучок будет происходить за счет межтрубочных переходов. Поэтому пучки с большим количеством металлических нанотрубок, содержащих дефекты, могут иметь высокое сопротивление (таблица 2.1).

### 2.2.3. Признаки сверхпроводимости в пучках нанотрубок

В работе было обнаружено, что сопротивление некоторых пучков (R1,2,4,5), падало в достаточно широком диапазоне температур, начинавшемся с температуры  $T_c$  между 0.4 и 0.1 К. ( $T_{c1}=140$  мК,  $T_{c2}=550$  мК,  $T_{c4}=100$  мК). Сопротивление образца R1 падало на 30% от нормального при 70 мК, а сопротивление R4 – на 75% при 20 мК. В обоих случаях на температурной зависимости не наблюдалось точки перегиба. В то же время, сопротивление R2 падало более чем на 2 порядка и достигало постоянного значения  $R_T = 74$  Ом при температуре ниже 100 мК. Это

падение сопротивления исчезало при возрастании внешнего магнитного поля. Для всех образцов удалось определить критическое поле, перпендикулярное пучкам, при котором происходило восстановление нормального сопротивления. Как показано на рис.2.11, критическое поле спадало линейно с температурой.

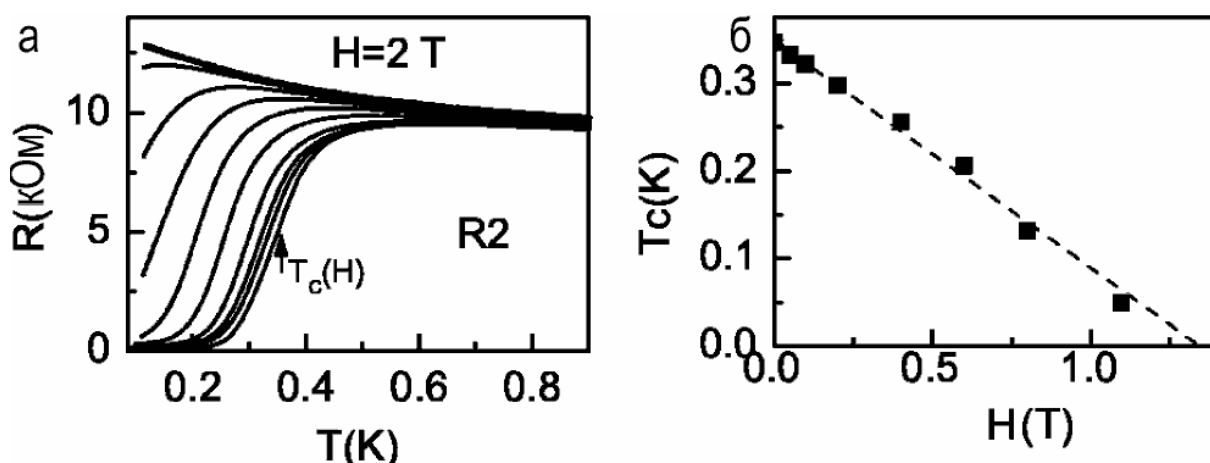


Рис. 2.11. а) Зависимость сопротивления от температуры в различных магнитных полях для образца R2. Кривые сняты при магнитных полях (снизу вверх) 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.5 Т. б) Зависимость критической температуры от магнитного поля для образца R2.

В магнитных полях выше критического, сопротивление пучков увеличивалось при охлаждении. Из рис.2.12 видно, что в диапазоне температур и полей, где происходит падение сопротивления, дифференциальное сопротивление сильно зависело от тока: чем ниже ток, тем ниже сопротивление. Эти данные дают возможность предположить, что пучки R1, R2 и R4 находились в сверхпроводящем состоянии. Несмотря на то, что экспериментальные кривые для R2 выглядят похожими на кривые, полученные для однослойных нанотрубок со сверхпроводящими контактами [61], между ними имеются значительные различия. В частности, на кривых  $V(I)$  и  $dV/dI(I)$  отсутствует сверхток из-за существования остаточного конечного сопротивления, вызванного нормальными контактами.

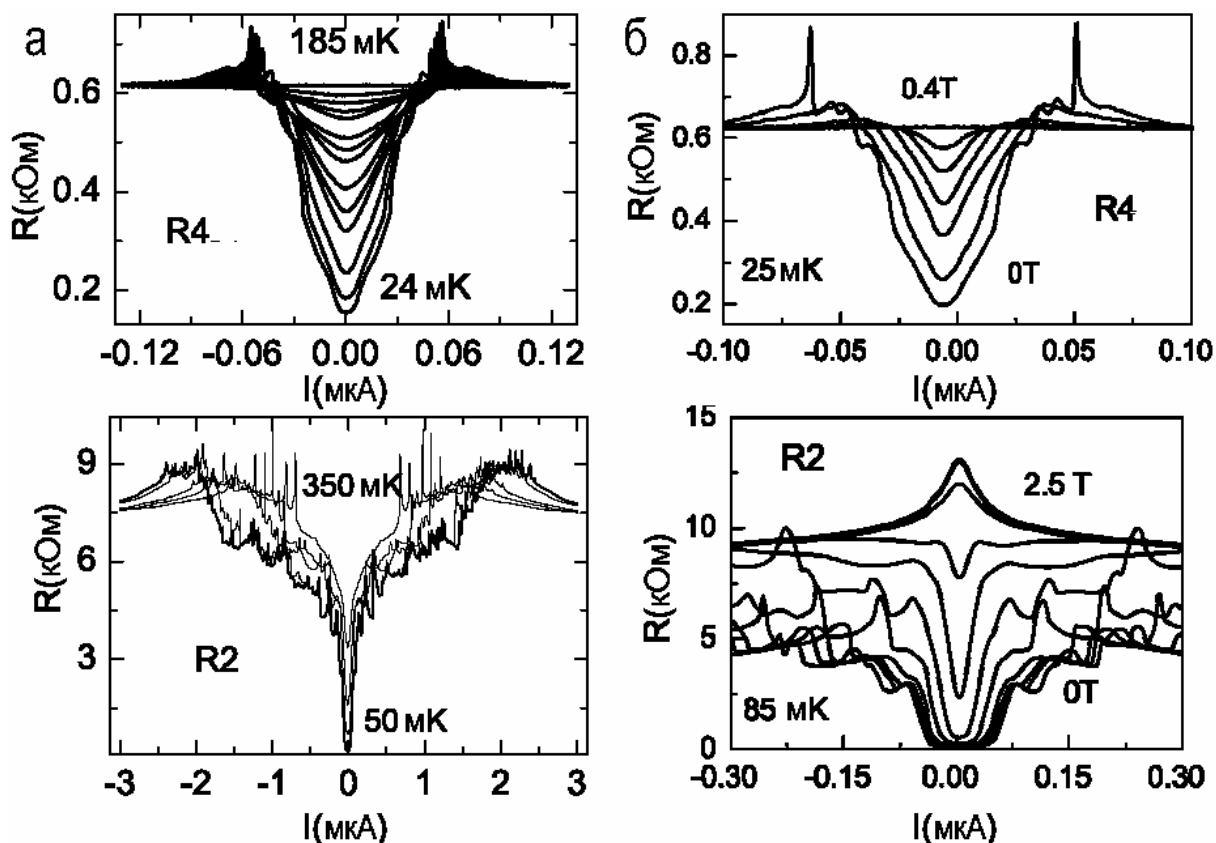


Рис.2.12 а) Зависимость дифференциального сопротивления от напряжения смещения при различных температурах для образцов R2 и R4. б) Зависимость дифференциального сопротивления от напряжения смещения в различных магнитных полях для образцов R2 и R4.

Как известно [76], сопротивление любой сверхпроводящей проволоки, измеряемое с помощью нормальных контактов (NSN-переход) не может равняться нулю: металлическая ОНТ с двумя каналами проводимости обладает контактным сопротивлением, равным половине кванта сопротивления  $R_Q/2$  ( $R_Q = h/4e^2 = 12.9$  кОм), даже если она находится в сверхпроводящем состоянии. Таким образом, наименьшее сопротивление пучка из  $N_m$  параллельных металлических однослойных трубок составит  $R_Q/(2N_m)$ . Поэтому можно использовать остаточное сопротивление  $R_r$ , чтобы рассчитать минимальное число металлических трубок в пучке  $N_m = R_Q/2R_r$ . Пользуясь этой формулой, для остаточного сопротивления 74 Ом и 170 Ом образцов R2 и R4 получается количество металлических трубок  $\approx 90$  и 35 соответственно. Если, пользуясь этими

значениями, рассчитать  $I_c/L$  по формуле Ландауэра (2.2), окажется, что это отношение меньше 1. Это означает, что большое количество трубок участвует в транспорте и подтверждает предположение, что пучки в сверхпроводящем состоянии являются диффузионными проводниками. В других образцах не удалось определить количество проводящих трубок, т.к. в них сверхпроводящий переход происходил не полностью, и поэтому значение остаточного сопротивления оставалось неизвестным.

Возможный механизм возникновения сверхпроводимости в углеродных нанотрубках, как и в случае обычных сверхпроводников, связан с электрон-фононным взаимодействием. Недавно были проведены оценки констант электрон-фононного взаимодействия в углеродных нанотрубках [77,78,79]. Было показано, что дыхательные моды, специфичные для углеродных нанотрубок, могут быть причиной сильного электрон-фононного взаимодействия, приводящего к образованию электронных пар. Тот факт, что нанотрубки находились в свободновисящем состоянии, очень важен для реализации подобного механизма, т.к. любая модификация фононного спектра (происходящая, например, если разместить нанотрубки на подложке) могла бы нарушить условия возникновения сверхпроводимости.

Механизм, с помощью которого магнитное поле достаточной величины разрушает сверхпроводимость в нанотрубках, остается неясным. Значение поля  $H_c$ , перпендикулярного оси нанотрубки сравнимо с полем, разрушающим куперовские пары, соответствующим кванту магнитного потока  $\Phi_0$  через участок длиной  $\xi$  индивидуальной нанотрубки диаметром  $d$ :  $\mu_0 H_c = \Phi_0 / 2\sqrt{\pi} d \xi = 1.35 T$ . Однако, в то же время,  $H_c$  также близко к полю  $\mu_0 H_p = \Delta / \mu_B = 1.43 T$ , при котором происходит переход из сверхпроводящего состояния в парамагнитное [prb42, prb54]. Для лучшего понимания воздействия магнитного поля на сверхпроводимость в

нанотрубках необходимо провести эксперименты с различным направлением поля относительно трубок.

#### 2.2.4. Влияние длины пучка на электронный транспорт

Ширина сверхпроводящей щели ( $\Delta$ ) была рассчитана по формуле:

$$\Delta = 1.76k_B T_c, \quad (2.4)$$

где  $k_B$  – константа Больцмана, а  $T_c$  – критическая температура. Для R2 ширина щели составила  $\approx 85$  мкэВ.

С помощью этих данных, было получено приблизительное значение длины когерентности в диффузионном приближении:

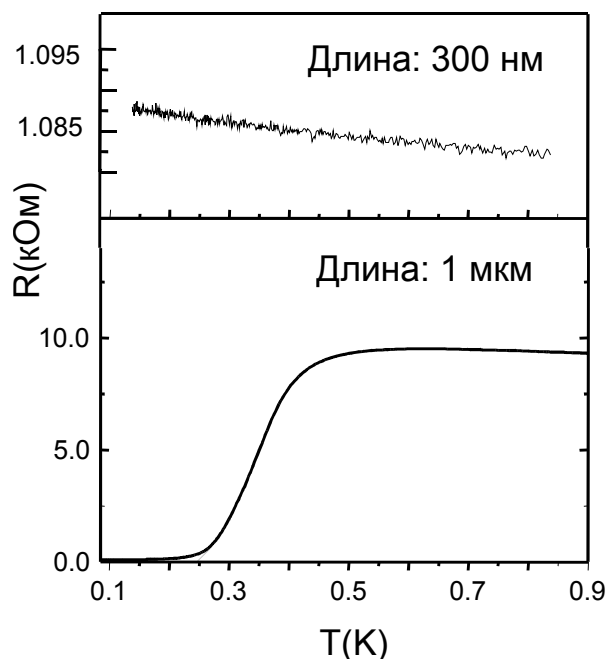
$$\xi = \sqrt{\hbar v_F l_e / \Delta}, \quad (2.5)$$

где  $\hbar$  – константа Планка,  $l_e$  – длина свободного пробега, рассчитанная из уравнения (2.3),  $v_F$  – скорость Ферми в нанотрубках, равная  $8 \cdot 10^5$  м/с [1].

Для R2 было получено  $\xi_2 \approx 0.3$  мкм. Т.е. длина когерентности в 10 раз больше диаметра пучка, что соответствует условию возникновения 1D сверхпроводимости.

Известно [80], что сверхпроводник в контакте с нормальным металлом переходит в сверхпроводящее состояние, только если характерный размер сверхпроводника больше, чем длина когерентности. Используя значения сопротивлений при высокой температуре ( $l_e$  определяется из сопротивления в нормальном состоянии) и предполагая, что ширина щели во всех образцах такая же, как в R2, (ширина щели определяется электрон-фононным взаимодействием, т.е. не зависит от кол-ва трубок, а только от их диаметра, который одинаков для всех образцов) было получено:  $\xi_1 \approx L_1/2$ ,  $\xi_4 \approx L_4/2$ ,  $\xi_3 \approx 2L_3$ ,  $\xi_6 \approx 2L_6$ . Эти значения позволили качественно объяснить малую температуру перехода образцов

R1 и R4, и отсутствие перехода в образцах R3 и R6 (рис.2.13). Более того, можно утверждать, что эти переходы не были вызваны эффектом близости: если бы контакты  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Au}$  стали сверхпроводящими из-за воздействия лазерного импульса, то в коротких пучках (R3 и R6) сверхпроводящий переход происходил бы при более высоких температурах, чем в длинных пучках (R1, R2 и R4).



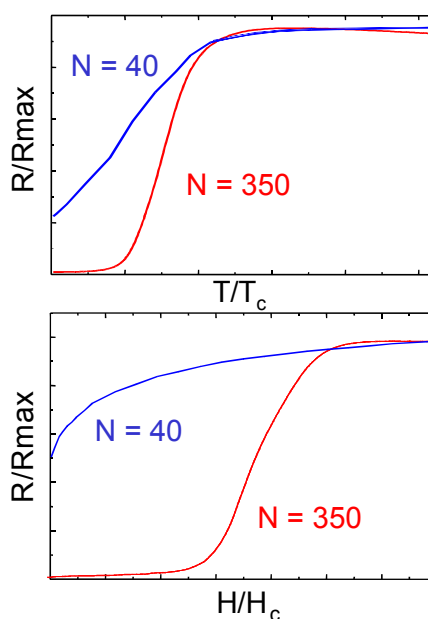
**Рис.2.13.** Зависимость сопротивления пучков однослойных нанотрубок от температуры ( $T$ ) при  $T < 1 \text{ K}$  для «короткого» (длина  $\sim 300 \text{ нм}$ ) и «длинного» (длина  $\sim 1 \text{ мкм}$ ) пучка.

Однако объяснить поведение образца R5 с помощью тех же рассуждений не удалось, т.к. то же выражение давало длину когерентности  $\xi_5$  меньше, чем длина пучка, однако сверхпроводящий переход в этом образце не проходил до конца. По-видимому, это связано с большим количеством дефектов в этом образце. Как уже было сказано (рис.2.9), после цикла охлаждения-нагрев при повторном охлаждении сверхпроводящий переход вообще не наблюдался, т.е. видимо при низкой температуре происходила локализация электронов.



## 2.2.5. Влияние количества нанотрубок в пучке на электронный транспорт

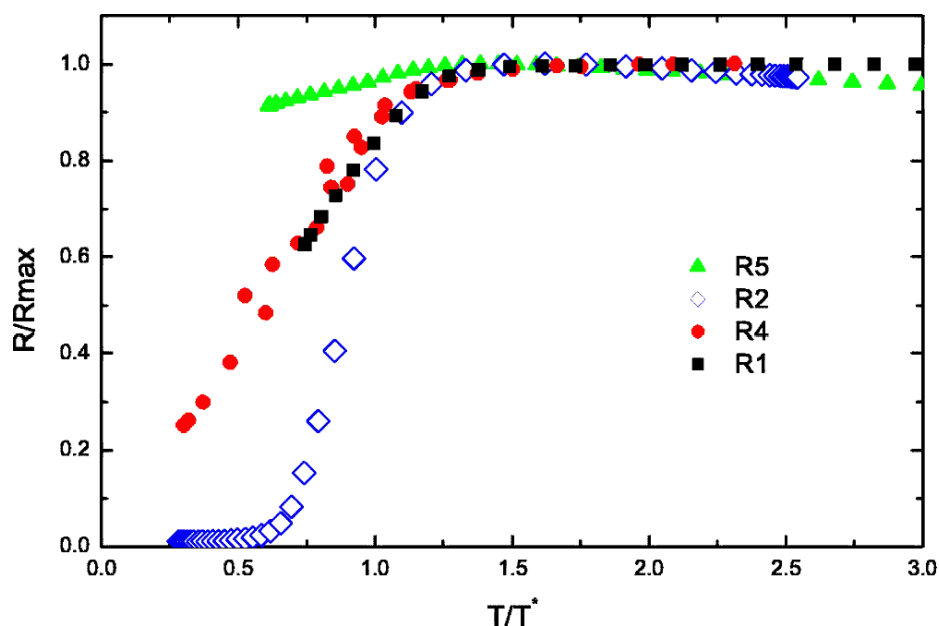
Другим важным параметром является количество нанотрубок в пучке: чем меньше в пучке трубок, тем ближе система к строго одномерному случаю, и тем слабее выражен сверхпроводящий переход. Сравнив два пучка на рис. 2.14, можно видеть, что область перехода и по полям и по температуре значительно шире в образце R4, содержащем всего 45 трубок, чем в образце R2, в котором их 350. Более того, в случае тонкого пучка на приведенной зависимости не наблюдается точка перегиба, что характерно для одномерного случая [76]. Кроме того, в "толстом" пучке эффективнее, чем в тонком, экранируются электрон-электронные взаимодействия, что также облегчает переход в сверхпроводящее состояние.



**Рис.2.14.** Зависимость сопротивления образцов разной толщины ( $N \sim 350$  и  $\sim 40$  нанотрубок в пучке) от температуры (сверху) и от магнитного поля (снизу). Температура и магнитное поле отнормированы на соответствующие критические значения ( $T_c$  и  $H_c$ ). Сопротивление отнормировано на свое максимальное значение ( $R_{max}$ ).

## 2.2.6. Влияние дефектов на электронный транспорт в пучках в сверхпроводящем состоянии

Как видно из выражения (2.5) для длины когерентности, дефекты являются причиной ее сокращения в диффузионном проводнике (но не в баллистическом) и могут, таким образом, уменьшать разрушающее влияние нормальных контактов. Кроме того, в случае пучков однослойных нанотрубок, они также могут увеличивать межтрубочное взаимодействие, что повышает размерность сверхпроводящего перехода: такие пучки, как R1 и R4, будут "более одномерны", чем пучок R2, содержащий большое количество дефектов (на что указывает большое значение его сопротивления в нормальном состоянии). Конечно, количество дефектов должно быть, в то же время, достаточно мало, чтобы не вызвать локализацию. Эти рассуждения могут объяснить поведение различных образцов, представленное на рис.2.15.



**Рис.2.15.** Зависимость сопротивления образцов R1,2,4 и 5 от температуры. Температура (T) и сопротивление (R) приведены в относительных единицах. Rmax - максимальное сопротивление пучка, T\* - температура, при которой сопротивление составляет половину разности максимального и минимального.

Кроме того, дефекты - важный фактор, позволяющий различать сверхпроводящее и нормальное состояния баллистического проводника. В баллистическом проводнике, казалось бы, не должно наблюдаться изменение сопротивления при переходе из нормального состояния в сверхпроводящее, т.к. в обоих случаях сопротивление пучка постоянно и равно контактному сопротивлению.

Однако существует объяснение уменьшения сопротивления баллистических трубок при сверхпроводящем переходе. Это может происходить в случае, если количество проводящих каналов для куперовских пар больше, чем для одиночных электронов. В недавнем теоретическом исследовании сверхпроводимости в пучках ОНТ Гонсалес [77] показал, что существует конечная вероятность переноса куперовских пар между трубками даже в том случае, если эти трубки обладают разной хиральностью и исключают возможность переноса одиночных электронов. Такая делокализация куперовских пар может приводить к образованию новых каналов проводимости, когда пучок, состоящий из непроводящих и баллистических трубок, становится сверхпроводником, что приводит к падению сопротивления. Таким образом, однозначно определить режим электронного транспорта в исследованных образцах не удалось: он мог быть как диффузионным, так и баллистическим.

## ***Выводы по главе 2***

Были изготовлены образцы, содержащие пучки однослойных нанотрубок в сквозной щели между металлическими несверхпроводящими контактами. Проведенные измерения сопротивления данных образцов при температурах от комнатной до  $\sim 50$  мК показали, что:

- У образцов, сопротивление которых при комнатной температуре превышало 20 кОм резко, происходило неограниченное возрастание сопротивления при охлаждении.
- У образцов с достаточно малым сопротивлением при комнатной температуре (менее 20 кОм), длина пучков в которых составляла менее 1 мкм, сопротивление практически не зависело от температуры.
- У образцов с достаточно малым сопротивлением при комнатной температуре (менее 20 кОм), длина пучков в которых составляла 1 мкм и более, сопротивление других падало в достаточно широком диапазоне температур, начинавшемся с температуры  $T_c$  (менее 0.5 К). Это падение сопротивления исчезало при возрастании внешнего магнитного поля. Для всех образцов было определено критическое магнитное поле  $H_c$ , перпендикулярное пучкам, при котором происходило восстановление нормального сопротивления. Эти данные дают возможность предположить, что пучки нанотрубок в этих образцах при температуре ниже  $T_c$  и магнитном поле ниже  $H_c$  находились в сверхпроводящем состоянии.
- диапазон температур, в котором происходило падение сопротивления («ширина» сверхпроводящего перехода), был наибольшим для пучка, содержащего наименьшее, количество нанотрубок, что согласуется с большей близостью перехода в образце с малым количеством нанотрубок к одномерному случаю. Вопрос о наличии сверхпроводимости в одиночной нанотрубке (а не в пучке) остается открытым, т.к. с помощью примененной методики невозможно разместить в щели отдельную нанотрубку.

Полученные результаты могут быть полезны для развития теории электронного транспорта в квазиодномерных системах. Кроме того, они

показывают принципиальную возможность создания сверхпроводящих молекулярных устройств на основе нанотрубок.

## Глава 3. Синтез углеродных нанотрубок с помощью беспроточного химического осаждения и исследование их структуры и транспортных свойств.

### 3.1. Методические вопросы

#### 3.1.1. Процедура синтеза углеродных нанотрубок методом беспроточного химического осаждения.

Как уже было отмечено, для успешного синтеза нанотрубок классическим CVD методом в потоке смеси газов необходимо подобрать соотношение газов и контролировать скорость потока [4], что затрудняет получение стабильных результатов. Авторы работы [81] отказались от использования потока газа при синтезе, однако при нагревании и охлаждении продолжали использовать его. В данной работе был впервые применен метод синтеза однослойных углеродных нанотрубок, вообще не требующий создания газового потока. Установка для синтеза схематически изображена на рис.3.1. Синтез проводился следующим образом. Образцы помещали в кварцевую камеру, которую затем откачивали до давления 10 Па и помещали в печь, предварительно нагретую до температуры 840-1040°C. После 5 минут нагрева, в ампулу напускался ацетилен до давления 50-10000 Па, затем через 5 секунд ампула вновь откачивалась и извлекалась из печи.

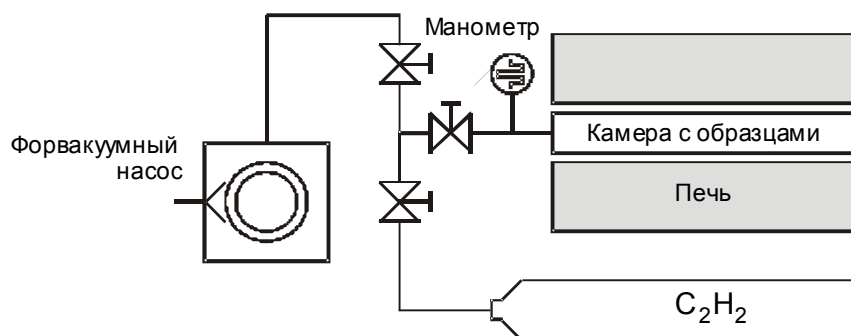
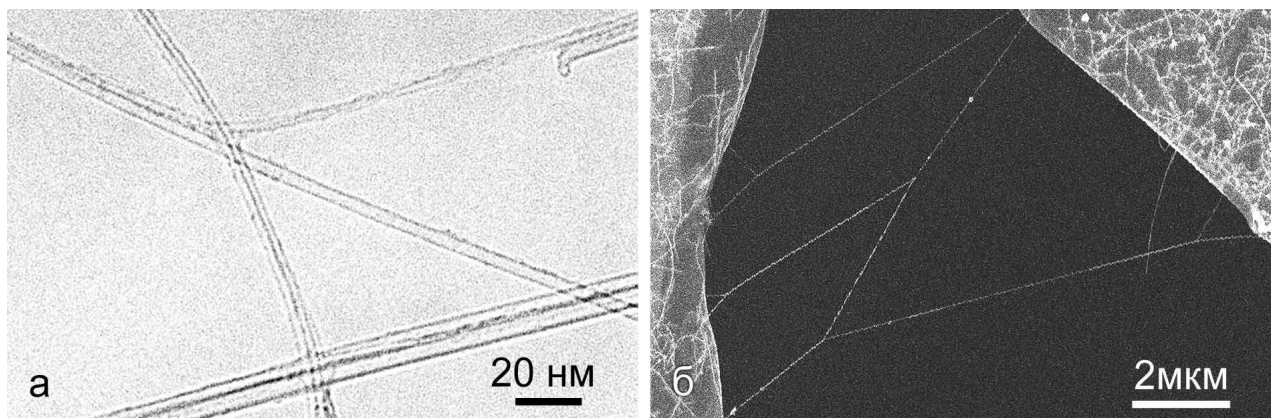


Рис. 3.1. Схема установки для синтеза нанотрубок.

Нанотрубки синтезировались на тонких мембранах  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с щелями, описанными в разделе 2.1.2. Подслой (как правило, Al) толщиной 10 нм [82] наносился на мембрану  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ВЧ-диодным распылением или электронно-лучевым испарением. Затем наносился катализатор из Fe в форме островковой пленки со средней толщиной 0.03-5 нм. Согласно работе [82], пленка Al толщиной 10 нм оптимальна для роста нанотрубок. Более тонкая пленка Al приводит к меньшему количеству нанотрубок, в то время как при более толстой пленке Al количество нанотрубок не меняется. В некоторых случаях, пленка 0.2 нм Mo напылялась поверх пленки Fe, т.к. согласно [82] добавление Mo увеличивает количество синтезируемых нанотрубок.

### 3.1.2. Методика наблюдения образцов

Образцы после синтеза нанотрубок исследовали в микроскопах JEM-2000FX и JEM-100CX в режиме ПЭМ и РЭМ. Расположение части нанотрубок в сквозных щелях позволяло наблюдать структуру нанотрубки с лучшим контрастом и разрешением сравнимым с обычным расположением нанотрубок на подложке. Нанотрубки наблюдались с очень высоким контрастом в режиме вторичных электронов растровой электронной микроскопии (РЭМ) при ускоряющем напряжении 100 кВ (рис.3.2). Примечательно, что в других исследованиях использовалось существенно меньшее ускоряющее напряжение (1 кВ и меньше) для визуализации нанотрубок [93, 39], т.к. считалось, что наблюдение нанотрубок при высоком ускоряющем напряжении едва ли возможно вследствие очень малого количества вторичных электронов, вылетающих из нанотрубки. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в главе 4.



**Рис. 3.2. а) ПЭМ изображение нанотрубок и пучков; б) РЭМ изображение однослойных нанотрубок на  $\text{Si}_3\text{N}_4$  мембране и в сквозной щели;**

### **3.2. Влияние условий синтеза на количество и тип получаемых нанотрубок**

Были получены однослойные углеродные нанотрубки (ОНТ), часть которых собиралась в небольшие пучки из 2-3 ОНТ (рис.3.2а). Поверхности нанотрубок практически не содержали аморфного углерода. Трубки, синтезированные в одном и том же эксперименте, значительно различались по диаметру: от 1 до 7 нм. Несмотря на малое время синтеза, нанотрубки вырастали достаточно длинными: 10-12 мкм (рис.3.2б) и более. Таким образом, средняя скорость роста нанотрубок составляла несколько мкм/с, что на два порядка превышает типичную скорость роста нанотрубок при химическом осаждении в метане. Высокая скорость синтеза может быть обусловлена более высокой скоростью пиролиза ацетилена в сравнении с метаном при одной и той же температуре [83], что обеспечивает более активное поступление углеродных атомов формирующих нанотрубки.

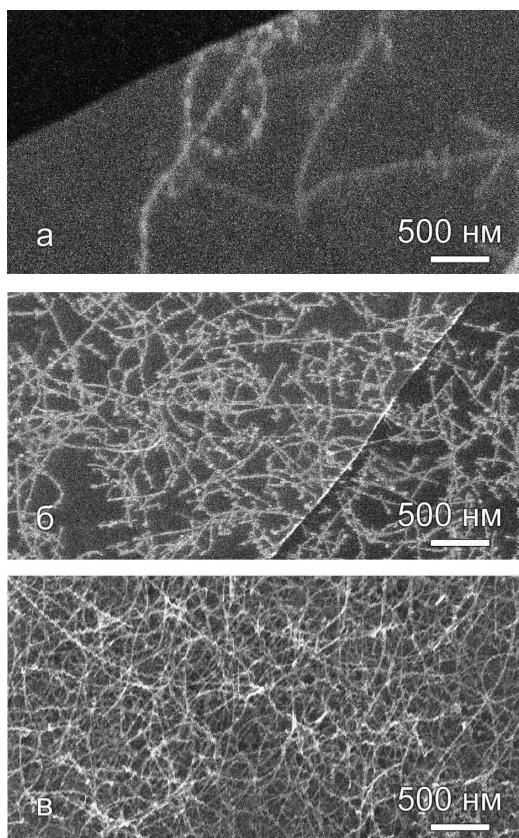
С целью оптимизации условий синтеза было проведено исследование зависимости количества и типа нанотрубок от внешних параметров (давление ацетилена, температура) и от параметров образцов (количества



катализатора, типа буферного слоя). Результаты этого исследования представлены ниже.

### 3.2.1. Давление $C_2H_2$

На мембраны ВЧ-диодным распылением были последовательно нанесены слои Al, катализатор Fe (1 нм) и Mo (0.2 нм). Синтез проводился при температуре 1000°C. Давление  $C_2H_2$  в серии экспериментов варьировалось в пределах от 50 до 10000 Па. Установлено, что в диапазоне давлений  $C_2H_2$  от 100 до 1000 Па синтезировались только однослойные нанотрубки. Значительная часть трубок была собрана в пучки. Нанотрубки не росли при давлении меньше 100 Па. Количество нанотрубок резко возрастало в интервале до 250 Па, продолжая возрастать при увеличении давления до 500 Па, а затем переставало увеличиваться при больших значениях (рис.3.3, таблица 3.1). При давлении  $C_2H_2$  в 1500 Па одновременно с однослойными начинали расти многослойные нанотрубки. При давлении в 2500 Па синтезировались только многослойные нанотрубки. При увеличении давления до 10000 Па, подложка покрывалась аморфным углеродом и рост нанотрубок прекращался. Следует заметить, что степень загрязненности нанотрубок аморфным углеродом возрастала при увеличении давления  $C_2H_2$ . Средний диаметр нанотрубок зависел от давления газа при синтезе. При низком давлении (< 250 Па) формировались в основном тонкие однослойные нанотрубки диаметром не более 2 нм. При более высоком давлении, диаметр однослойных нанотрубок увеличивался и достигал 7 нм для отдельных экземпляров. Увеличение давления также стимулировало образование пучков из однослойных нанотрубок. Таким образом, давление ацетилена от 250 до 500 Па благоприятно для синтеза большого количества однослойных углеродных нанотрубок мало загрязненных аморфным углеродом.



**Рис.3.3. Зависимость количества нанотрубок от давления  $C_2H_2$  при синтезе (РЭМ изображения). Давление: 100 Па (а), 250 Па (б) и 500 Па (в).**

*Таблица 3.1. Зависимость типа и количества нанотрубок от давления  $C_2H_2$  (температура -  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , толщина слоя катализатора (Fe) - 1 нм).*

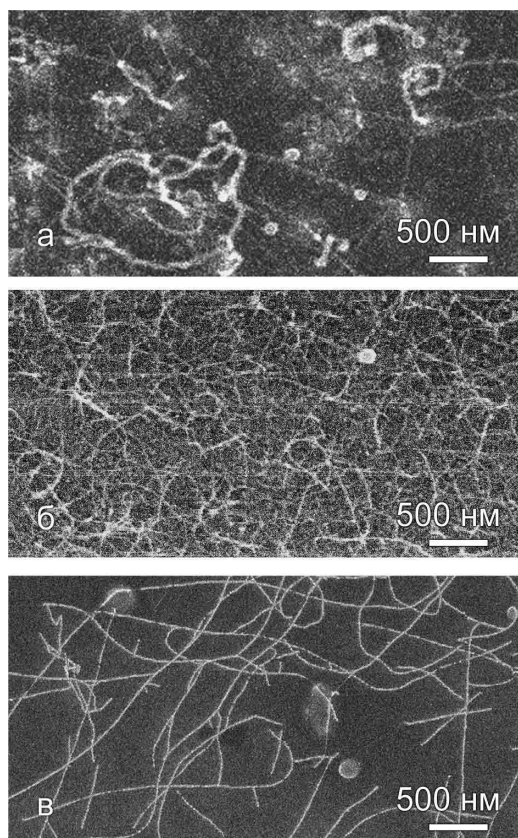
| Давление $C_2H_2$ , Па | Результаты синтеза                                                                             |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 50                     | Нанотрубок нет.                                                                                |
| 100 - 500              | Количество однослойных нанотрубок возрастает по мере увеличения давления.                      |
| 1000                   | Нанотрубок столько же, сколько и при 500 Па, однако они сильнее загрязнены аморфным углеродом. |
| 1500                   | Наряду с однослойными имеются и многослойные нанотрубки.                                       |
| 2500                   | Только многослойные нанотрубки.                                                                |
| 10000                  | Только аморфный углерод.                                                                       |

### 3.2.2. Температура

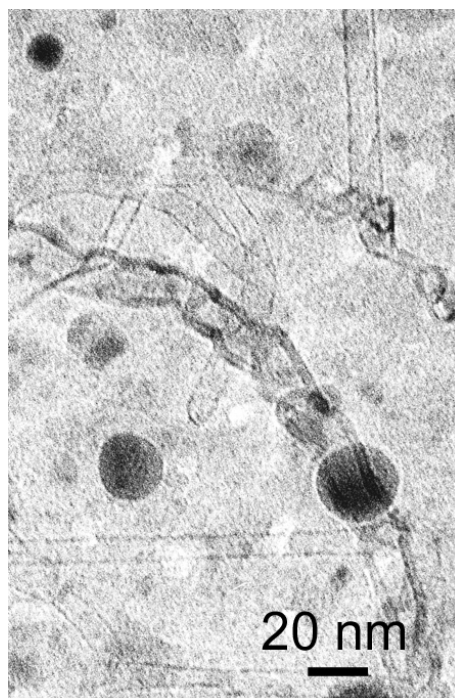
Синтез проводился при температурах 840, 900, 1000, 1040°C и давлении ацетилена 500 Па. Буферный слой Al 10 нм был осажден методом ВЧ-диодного распыления. Результаты синтеза иллюстрирует рис.3.4 и таблица 3.2. При температуре 840°C кроме однослойных нанотрубок (ОНТ) росли многослойные нанотрубки (МНТ) с большим количеством бамбукообразных дефектов (рис.3.5). При температуре выше 900°C росли только ОНТ, МНТ не наблюдались. При низкой температуре образовывались более тонкие трубки. При 900°C диаметр ОНТ составлял 1-3 нм, при 1000°C максимальный диаметр достигал 7 нм. Количество синтезированных трубок при температурах 900 и 1000°C было примерно одинаковым, а при температуре выше 1000°C (1040°C) оно значительно уменьшалось, возможно из-за аггломерации частиц Fe до размера превышающего предел для роста нанотрубок [84].

*Таблица 3. 2. Температурная зависимость типа и количества нанотрубок (давление  $C_2H_2$  - 500 Па, толщина слоя катализатора (Fe) - 1 нм).*

| Температура, °C | Результаты синтеза                                                                                  |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 840             | Однослойные нанотрубки и многослойные нанотрубки с большим числом бамбукообразных дефектов.         |
| 900             | Большое количество тонких однослойных нанотрубок, частично в пучках.                                |
| 1000            | Большое число однослойных нанотрубок и их пучков. Средний диаметр нанотрубок больше, чем при 900 °C |
| 1040            | Малое количество однослойных нанотрубок.                                                            |



**Рис.3.4. РЭМ изображения нанотрубок синтезированных при различных температурах: а – 840, б – 900, в - 1040°C.**



**Рис.3.5. ПЭМ изображение сегмента многослойной нанотрубки, лежащей на мембране и содержащей бамбукообразные дефекты; нанотрубка синтезирована при 840°C.**

Таким образом, результаты экспериментов подтверждают теоретические предположения о росте многослойных нанотрубок при низкой температуре (в данном случае при температуре менее 900 °С) и только однослойных при повышении температуры [85], а также о возрастании среднего диаметра однослойных нанотрубок при повышении температуры синтеза [86]. Оптимальным для синтеза большого количества однослойных нанотрубок без появления многослойных с помощью предложенного в данной работе метода оказался диапазон температур от 900 до 1000 °С.

### 3.2.3. Толщина слоя катализатора

Средняя толщина островковых пленок катализатора из Fe осажденных на подслой из Al методом ВЧ-диодного распыления варьировалась от 0.03 до 5 нм (0.03, 0.06, 0.2, 1.2 и 5 нм). Кроме того, для сравнения поверх слоя Fe катализатора для части образцов имеющих Fe слой толщиной 1 нм был нанесен слой Mo толщиной 0.2 нм. Синтез проводился при температуре 1000°С и давлении  $C_2H_2$ , равном 500 Па. Результаты синтеза представлены в таблице 3.3.

Чем меньше была средняя толщина слоя катализатора, тем меньше был средний диаметр трубок и тем реже они формировали пучки. Нанотрубки не были обнаружены, когда слой катализатора составлял 0.03 нм. Увеличение толщины слоя Fe до 0.06 нм приводило к росту незначительного количества нанотрубок. Существенное количество нанотрубок появлялось, когда толщина слоя катализатора стала равной 0.2 нм. Дальнейшее увеличение толщины слоя до 1 нм не приводило к

заметному увеличению количества ОНТ, но средний диаметр ОНТ и число пучков несколько увеличивались. Образцы с толщиной слоя Fe от 2 до 5 нм содержали вместе с ОНТ небольшое количество МНТ. Наличие слоя Мо не оказало заметного влияния на количество нанотрубок в отличие от сообщавшегося в работе [82] некоторого увеличения плотности нанотрубок при нанесении слоя Мо поверх слоя катализатора. Можно сделать вывод о том, что в данном методе толщина слоя катализатора от 0.2 до 1 нм наиболее благоприятна для синтеза большого количества однослойных нанотрубок.

*Таблица 3.3. Зависимость типа и количества нанотрубок от толщины слоя катализатора (давление  $C_2H_2$  - 500 Па, температура 1000 °C).*

| Толщина слоя Fe, нм | Результаты синтеза                                                                                                        |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0.03                | Нанотрубок нет.                                                                                                           |
| 0.06 - 0.2          | С увеличением толщины слоя количество однослойных нанотрубок возрастает.                                                  |
| 1                   | Нанотрубок столько же, сколько и при 0.2 нм Fe, количество пучков и средний диаметр нанотрубок больше, чем при 0.2 нм Fe. |
| 2 и более           | Наряду с однослойными имеются и многослойные нанотрубки.                                                                  |

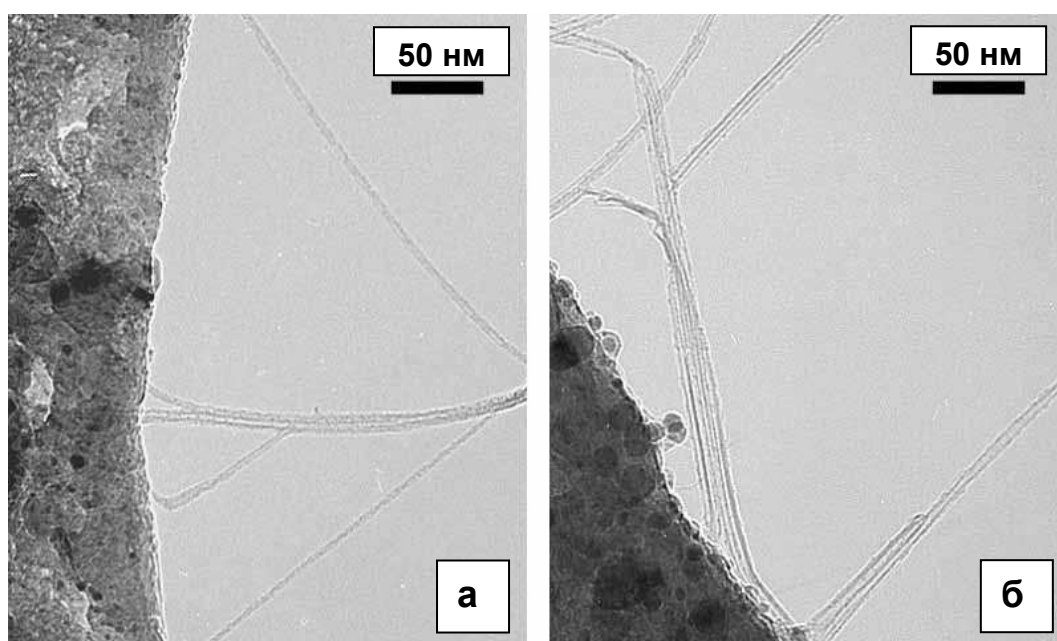
### 3.2.4. Способ нанесения катализатора

Были использованы два метода нанесения катализатора: радиочастотное диодное напыление (ВЧ-диодное распыление) и напыление электронным лучом. В обоих случаях были осаждены 1 нм Fe и 0.2 нм Мо поверх слоя Al толщиной 10 нм напыленного электронным лучом. Синтез проводился при температуре 1000°C и давлении  $C_2H_2$ , равном 500 Па.

Наблюдение показало, что при напылении слоев Fe и Мо электронным лучом образовывались более крупные кластеры. Однослойные трубки росли в обоих случаях (рис. 3.6), но средний диаметр

нанотрубок был больше в случае напыления электронным лучом. Также в последнем случае ОНТ более часто формировали пучки. Некоторые пучки содержали 10 и более нанотрубок (рис. 3.6б), чего не наблюдалось в случае, когда катализатор был нанесен ВЧ-диодным распылением.

Обнаруженная особенность может быть объяснена, как упомянуто выше, большим средним размером каталитических частиц при напылении электронным лучом. Тем не менее, наблюдения указывают, что оба метода нанесения катализатора подходят для синтеза однослойных нанотрубок.



**Рис.3.6. ПЭМ изображения нанотрубок на пленке катализатора, нанесенной а) ВЧ-диодным распылением и б) напылением электронным лучом.**

### 3.2.5. Материал буферного слоя

Нанесение тонкого буферного слоя является обычной практикой при CVD росте нанотрубок на подложке Si с целью избежать формирования силицида каталитического металла при высоких температурах [87,88].

Кроме того, подслоя может влиять на другие свойства катализатора, которые определяют рост и параметры нанотрубок [82,89].

В качестве буферного слоя в работах разных авторов применялись различные материалы. В дальнейшем оказалось [82], что при использовании подслоя Al количество синтезированных нанотрубок – наибольшее. В работе [90] была предпринята попытка понять причину этого явления. На кремниевые подложки наносились слои Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и TiN, а затем - наночастицы железа. После этого, не вынимая образцы на воздух, авторы проводили CVD-синтез. Оказалось, что из частиц железа на чистом Al нанотрубки вообще не вырастают. Очень большое количество ОНТ действительно удалось получить, но на слое Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По-видимому, Дельцайт и соавторы [82] исследовали именно Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вероятность чего очень велика, т.к. после напыления и до синтеза их образцы пребывали на воздухе.

Вторым важным результатом работы [90] оказалось то, что только на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выросло большое количество тонких трубок. Ни на TiO<sub>2</sub>, ни на TiN повторить такой результат не удавалось. Поэтому, видимо, одних только физических объяснений (таких, как оптимальная шероховатость) недостаточно для того, чтобы объяснить роль слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в формировании большого количества однослойных трубок. Поэтому в следующей работе [89] Аркос и соавторы исследовали состояние частиц катализатора на подслоях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и TiN. Фотоэлектронная спектроскопия, проводившаяся после напыления, перед и после нагрева и после CVD-синтеза, показала, что в случае подслоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при нагревании железо превращается в FeO, в то время как на подслоях TiO<sub>2</sub> и TiN его химическое состояние не меняется. Скорость роста нанотрубок на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была наибольшей. Это можно объяснить двумя способами: либо FeO является лучшим катализатором для роста нанотрубок, либо FeO вообще не является катализатором, а растворение углерода и рост трубок происходит



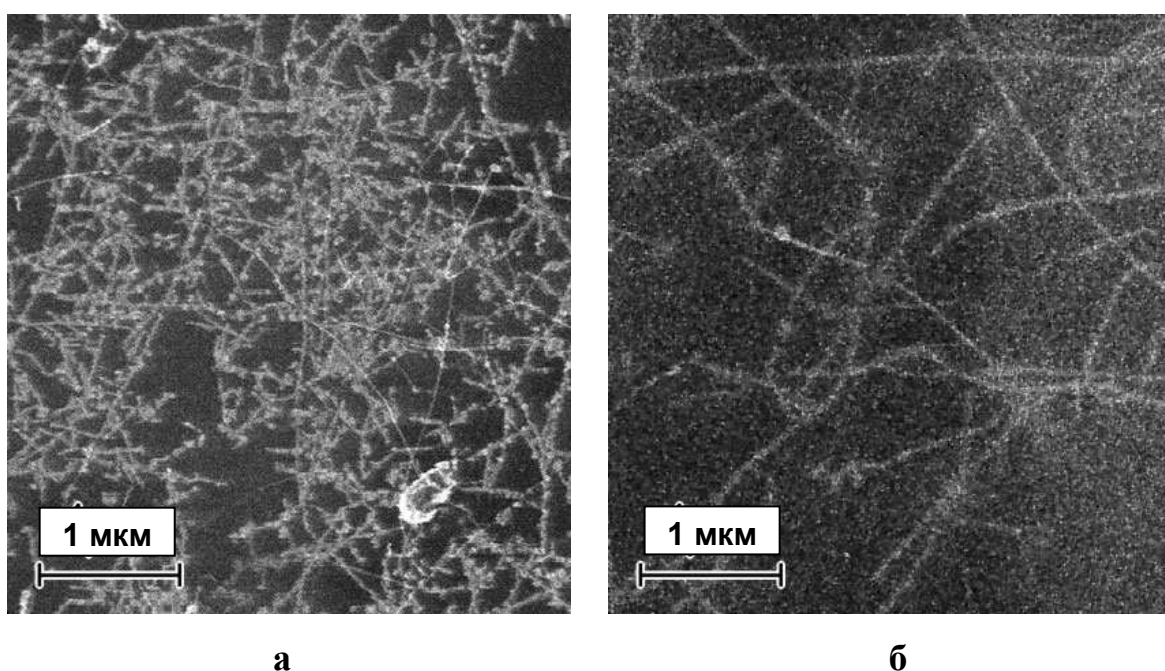
в тонком поверхностном слое Fe на частице FeO, восстановленном под действием водорода. Авторы не нашли веского экспериментального подтверждения ни одного из вариантов.

Итак, до сих пор, до конца объяснить роль окисла алюминия при синтезе ОНТ не удастся. Можно только сделать вывод, что высокий выход и хорошая структура однослойных нанотрубок на подслое  $\text{Al}_2\text{O}_3$  объясняется совокупностью физических и химических свойств  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и характером взаимодействия наночастиц Fe с ним.

В экспериментах, проделанных в данной работе, в качестве буферного слоя использовался как Al так и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Было обнаружено, что на образцах с подслоем 10 нм Al нанотрубки растут в значительно большем количестве, чем на буферном слое 10 нм  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис.3.7). В отсутствие Al слоя, отделяющего каталитические частицы от  $\text{Si}_3\text{N}_4$  мембраны, нанотрубки не росли совсем. Возможной причиной этого является образование силицида железа, который не обладает каталитическими свойствами [88]. Кроме того, можно предположить, что атомы Fe образуют слишком большие кластеры, непригодные для синтеза нанотрубок, на поверхности  $\text{Si}_3\text{N}_4$  не закрытой Al пленкой. Известно, что слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на Al пленке, образующийся в результате окисления Al, эффективно препятствует аггломерации частиц Fe [89].

Можно предположить, что причина роста нанотрубок на алюминиевом подслое состоит во взаимодействии алюминия с частицами железа, диффундирующими при нагреве сквозь слой поверхностного оксида алюминия, состав которого приблизительно близок к  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это взаимодействие препятствует объединению наночастиц железа в кластеры большого размера, с которых нанотрубки не растут. Для проверки этого предположения была приготовлена серия образцов, содержащих слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  различной толщины (2, 5, 10 и 20 нм), осажденный на подложку 10 нм Al/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Средняя толщина слоя Fe катализатора была 1 нм.

Количество нанотрубок в образцах с промежуточным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  во всех случаях была меньше, чем количество нанотрубок в образцах, где катализатор был нанесен непосредственно на Al. В работе не наблюдалось какого-либо влияния толщины слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на плотность синтезированных нанотрубок: во всех образцах, содержащих подслои  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , было выращено примерно такое же количество нанотрубок. Возможно, что причина в том, что не был исследован достаточно широкий интервал толщин  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , чтобы наблюдать зависимость количества нанотрубок от толщины этого слоя.



**Рис.3.7. РЭМ изображения нанотрубок на образцах с буферными слоями (а) Al (толщиной 10 нм) и (б)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (толщиной 10 нм). Средняя толщина слоя Fe катализатора равна 1 нм.**

В литературе пленка  $\text{SiO}_2$  часто используется в качестве подслоя для роста нанотрубок (без напыления Al). В данной работе также была предпринята попытка использовать этот материал для этой цели, однако получить нанотрубки в этом случае не удалось. Кроме того, осаждение пленки  $\text{SiO}_2$  на Al слой перед осаждением катализатора (Fe) электронным пучком привело к понижению плотности нанотрубок, синтезированном на этом образце (рис.3.8).

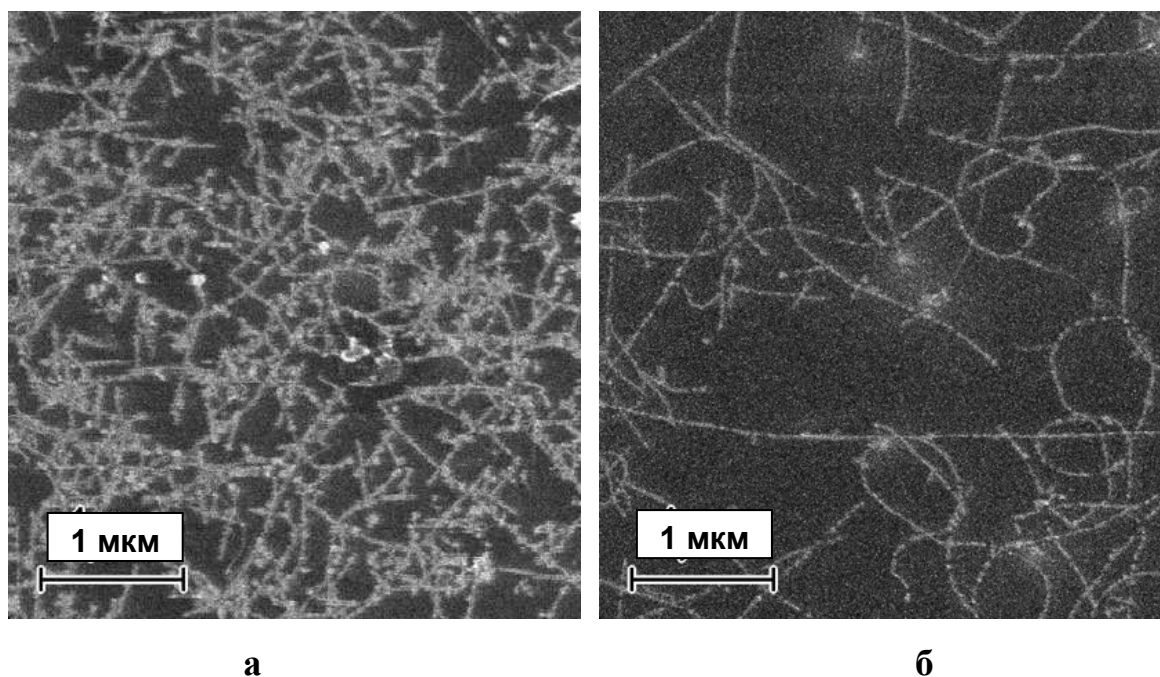


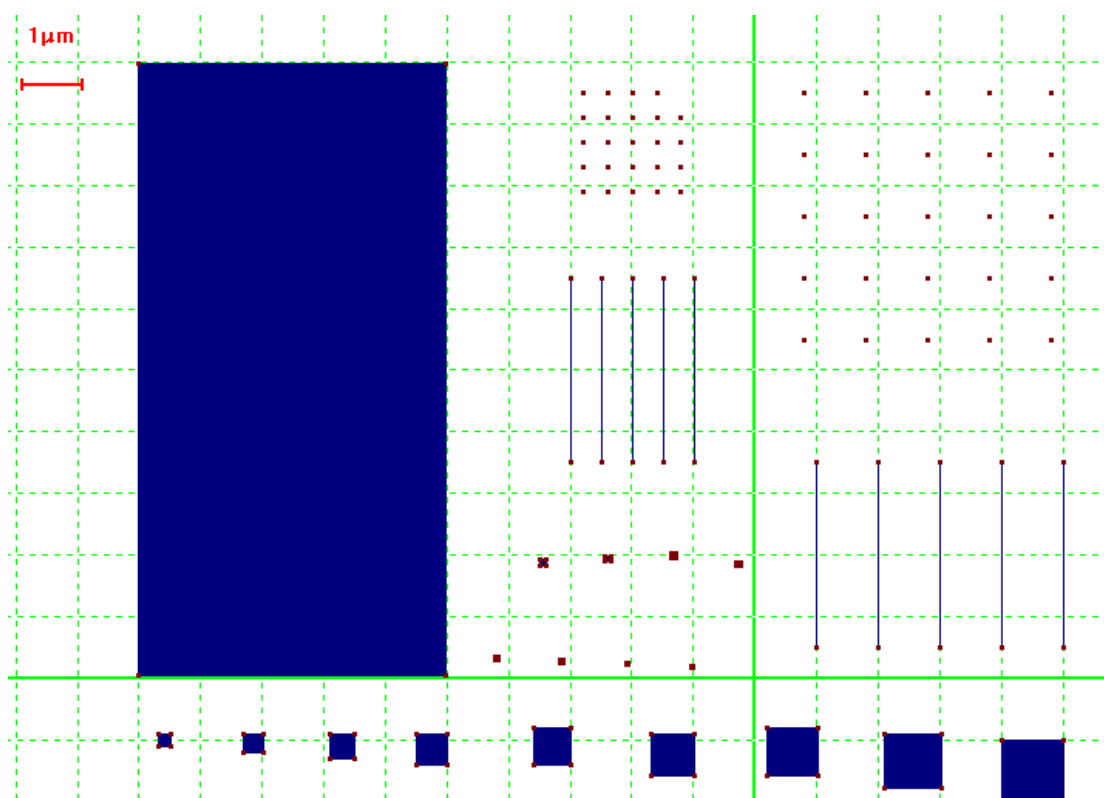
Рис. 3.8. РЭМ изображение нанотрубок на образце (а) без промежуточного слоя  $\text{SiO}_2$  (1 нм Fe/10 нм Al) и (б) с промежуточным слоем  $\text{SiO}_2$  (1 нм Fe/ 1 нм  $\text{SiO}_2$ / 10 нм Al).

### ***3.3. Локальный рост нанотрубок из литографически выделенных микро- и нанообластей с катализатором***

Одним из преимуществ химического осаждения нанотрубок является возможность получения нанотрубок на выделенных областях подложки. Чтобы показать, что это преимущество сохраняется и в предложенном в данной работе беспроточном методе синтеза с помощью электронной литографии были подготовлены микро- и нанообласти с катализатором на подложках, после чего был выполнен синтез нанотрубок на этих подложках.

### 3.3.1. Приготовление Al областей методом электронной литографии

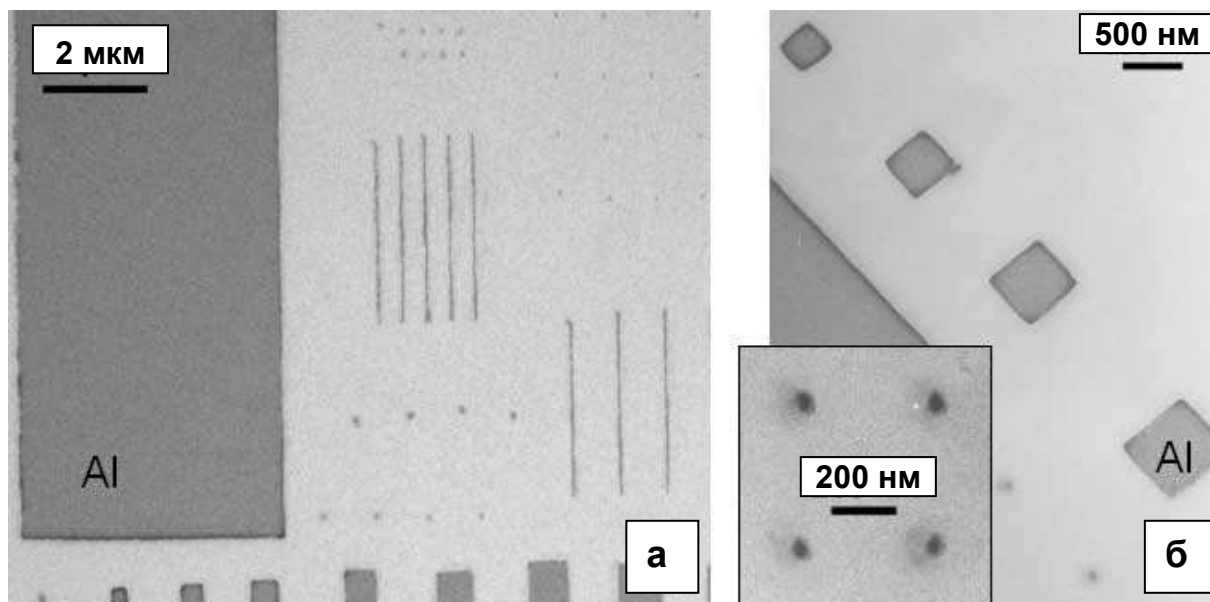
Электронная литография была выполнена в растровом режиме электронного микроскопа JEM-100CX при помощи персонального компьютера под управлением программы NanoMaker (<http://www.nanomaker.ru>) при ускоряющем напряжении 100 кВ после нанесения двухслойного резиста на мембрану  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Пример шаблона, переносимого на образец, приведен на рис.3.9.



**Рис. 3.9. Пример рисунка для электронной литографии.**

Резист состоял из 6 % сополимера (толщиной ~200 нм) и 2% 950 К ПММА (толщиной ~150 нм). После литографии резист проявлялся в водном растворе изопропилового спирта, взятом в пропорции 8:1 в течение 15 с. Затем термическим испарением на мембрану осаждался слой Al толщиной 30 нм и выполнялся взрыв (lift-off) в ацетоне в течение одного часа. В результате, экспонированные области оставались покрытыми Al

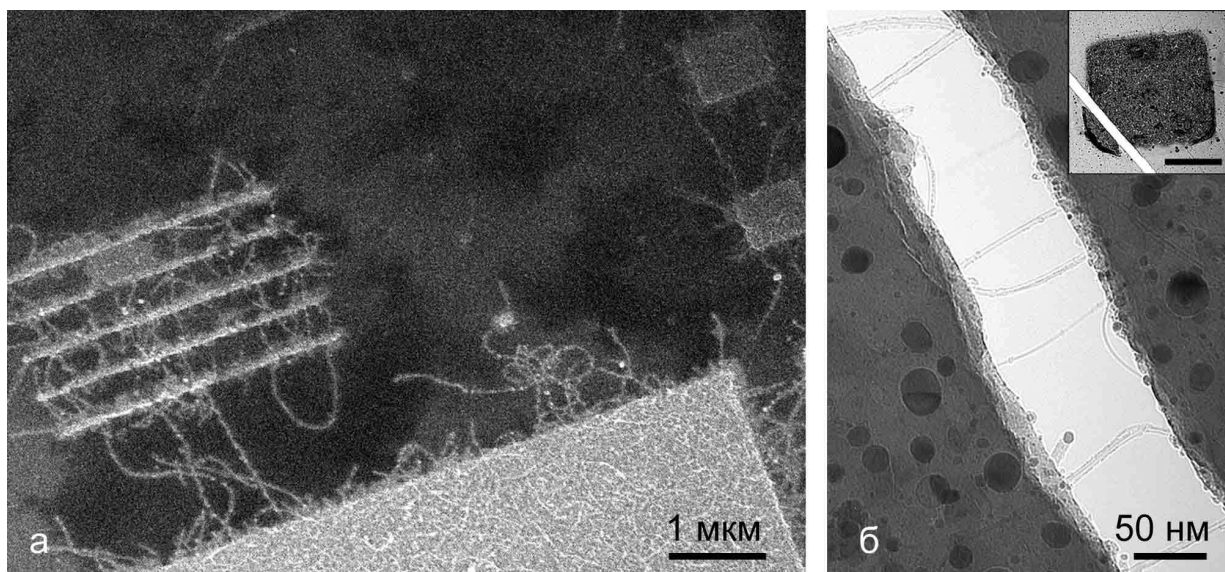
пленкой, тогда как с неэкспонированных областей Al пленка удалялась вместе с резистом. Таким образом были получены свободные от резиста квадраты Al толщиной 30 нм с площадью от  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$  до  $100 \times 100 \text{ нм}^2$ , линии и “точки” (рис.3.10).



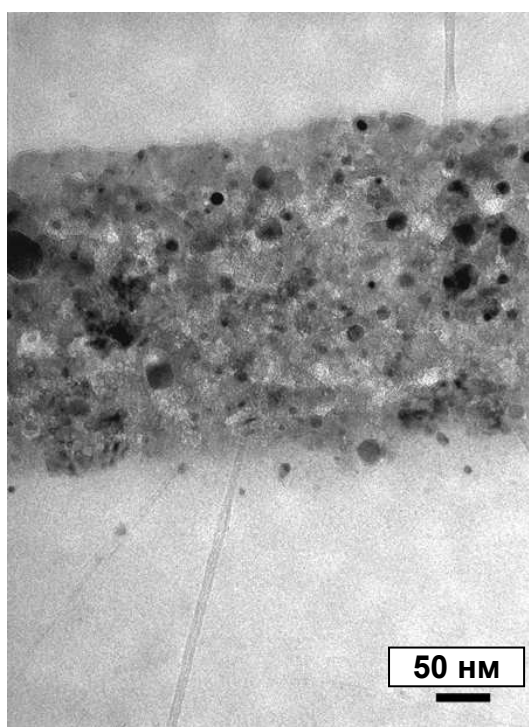
**Рис. 3.10.** а) РПЭМ изображение рисунка Al на поверхности  $\text{Si}_3\text{N}_4$  мембраны (темные места покрыты Al), б) ПЭМ изображение алюминиевых площадок. На вставке: Al точки при большем увеличении.

### 3.3.2. Локальный рост нанотрубок

Были приготовлены две серии образцов. В образцах одной серии катализатор был нанесен только на Al площадки (перед взрывом), тогда как на образцы другой серии катализатор был нанесен на весь образец (после взрыва). Синтез нанотрубок был выполнен при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и давлении  $\text{C}_2\text{H}_2$  500 Па.



**Рис. 3.11. а) РЭМ изображение Al площадок после синтеза; б) ПЭМ изображение участка Al площадки со щелью. Вставка: ПЭМ изображение Al площадки целиком; масштабная метка – 200 нм. Железо осаждено на весь образец.**



**Рис. 3.12. ПЭМ изображения нанотрубок, выращенных на Al площадке. Fe было осаждено только на области, покрытые Al.**

На образцах обеих серий нанотрубки выросли только в местах, содержащих Al подслой, причем даже в том случае, когда катализатор был

осажден на всю поверхность образца (рис.3.11). Этот факт подтвердил предыдущее наблюдение: нанотрубки не растут на каталитических частицах, осажденных непосредственно на  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Нанотрубки вырастали на всех элементах Al рисунка, включая самые малые (40 нм) (рис.3.11а, рис.3.12). Если Al площадка пересекалась сквозной щелью в мембране, одиночные трубки и пучки часто образовывали “мостики” через щель (рис. 3.11б). Таким образом, было показано, что с помощью предложенного метода нанотрубки могут быть выращены в заранее заданных областях образца.

### ***3.4. Материал для электрических контактов. Процедура изготовления и измерение электронного транспорта в нанотрубках***

#### **3.4.1. Поиск материала для электрических контактов. Синтез нанотрубок на проводящей подложке**

Для экспериментального исследования электронного транспорта в нанотрубках необходимо было приготовить металлические контакты на подложке перед синтезом нанотрубок для того, чтобы исключить обработку образца после синтеза. Как известно из литературы, алюминий не обеспечивает омический контакт с нанотрубкой из-за образования поверхностного оксидного слоя. Поэтому была изучена возможность применения тонких проводящих слоев из других металлов в качестве подслоя для наночастиц Fe катализатора. Материал подслоя должен был выдерживать высокую температуру синтеза ( $900-1000^\circ\text{C}$ ) и присутствие ацетилена. Этот материал также не должен отрицательно влиять на каталитические свойства верхнего слоя (в данном случае – железа). Целью работы был поиск подходящего материала и разработка методики синтеза нанотрубок на такой проводящей пленке. Было необходимо найти такую

металлическую пленку, сопротивление которой после синтеза было бы достаточно мало (не более 100 Ом). Из литературы известно, что такими свойствами обладает пленка Мо.

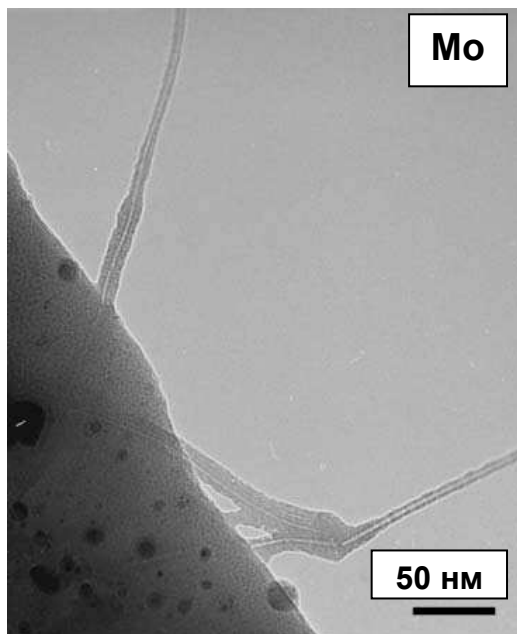
#### 3.4.1.1. Пленка Мо

Были изготовлены образцы с буферным слоем Мо толщиной 10 нм и 30 нм и 1 нм Fe в качестве катализатора. Синтез проводился при температуре 1000°C и давлении  $C_2H_2$ , равном 500 Па.

После синтеза в подслое Мо появились несплошности. Нанотрубки на образце с подслоем Мо появились лишь после второго цикла синтеза. Их было меньше, чем на образце с буферным слоем Al. Кроме того, они в большей степени более покрыты аморфным углеродом. Если нанотрубка выступала за край подложки, ее загрязнение аморфным углеродом уменьшалось по мере удаления от края (рис.3.13) вследствие увеличения пути диффузии углерода. Участки трубок, удаленные от края подложки были достаточно чистыми. Большее загрязнение углеродом в случае с Мо подложкой возможно связано с тем, что при высокой температуре синтеза углерод растворяется в Мо пленке. Затем углерод при охлаждении выходит из пленки Мо на ее поверхность в результате уменьшения растворимости углерода в Мо при охлаждении образца. Подтверждением этого может служить тот факт, что при увеличении толщины подслоя Мо до 30 нм нанотрубки не выросли и после второго цикла синтеза. Более толстая пленка Мо вероятно растворяла весь углерод образующийся при диссоциации  $C_2H_2$ , и каталитические частицы не получали достаточного количества углерода, не давая возможности формироваться нанотрубкам. То, что молибден растворяет атомы углерода в количествах сравнимых с растворением углерода железом подтверждается тем фактом, что



наночастицы Mo могут быть использованы при росте ОНТ наряду с частицами Fe [32].



**Рис. 3.13.** ПЭМ изображение нанотрубок, синтезированных на буферном слое Mo толщиной 10 нм.

#### 3.4.1.2. Пленка $Ti / (Mo, Pt, Pd) / Fe$

Тонкие пленки Mo, Pt and Pd были использованы в других работах в сходных экспериментальных условиях. Эти пленки обеспечивали хороший омический контакт к поверхности нанотрубок [91,92]. В данной работе было обнаружено, что пленки Mo и Pd толщиной 30 нм осажденные непосредственно на мембрану  $Si_3N_4$  становились несплошными при нагревании до температуры синтеза (вероятно вследствие плавления), как видно из рис.3.14. Слой Mo толщиной 30 нм становился несплошным при 1000 °C. Слой Pd толщиной 25 нм, осажденный на мембрану  $Si_3N_4$ , терял сплошность при 840°C. Было решено наносить сцепляющий слой Ti на мембрану  $Si_3N_4$  перед напылением слоя любого другого металла. Таким образом, на  $Si_3N_4$  мембраны наносились тройные слои 30 нм Ti / 30 нм (Mo, Pt, Pd) / 1 нм Fe (рис.3.15). Затем при различных температурах и

давлениях был проведен синтез, но ни при каких условиях нанотрубки не росли.

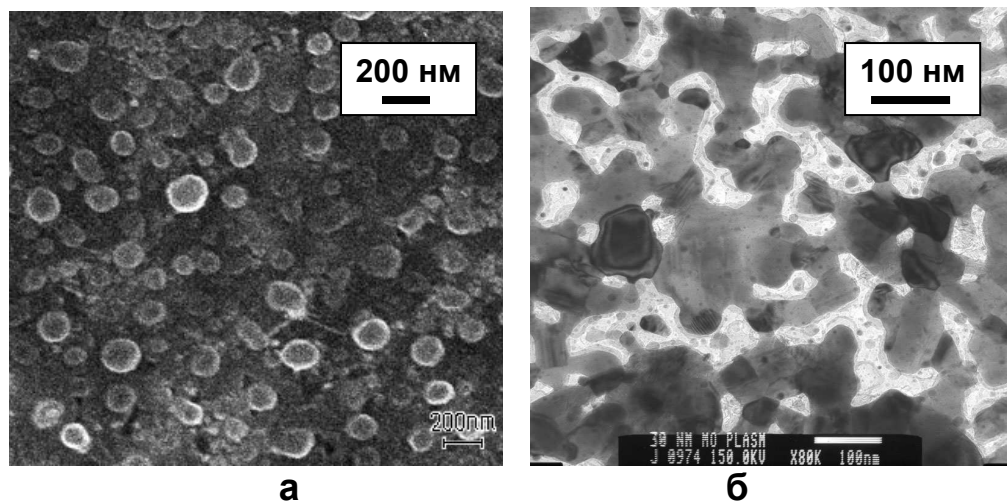


Рис. 3.14. РЭМ изображение пленки Pd (а) and ПЭМ изображение пленки Mo (б) после синтеза при 840°C (а) и 1000 °C (б).

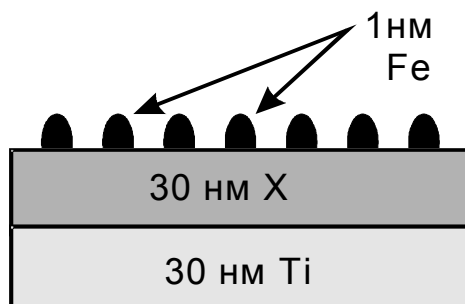
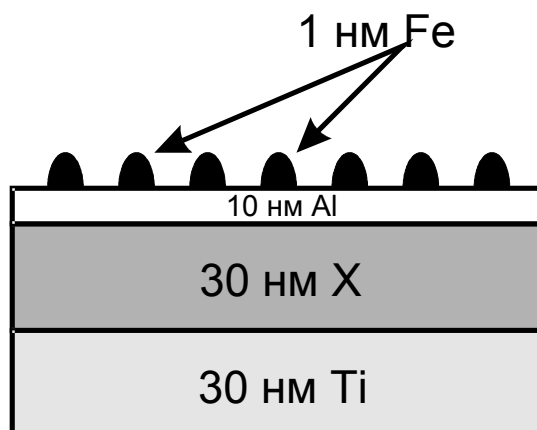


Рис. 3.15. Схематическое изображение пленки состоящей из слоев 30 нм Ti / 30 нм X / 1 нм Fe, где X - Mo, Pt или Pd.

#### 3.4.1.3. Пленка Ti / (Mo, Pd, Pt) / Al / Fe

Поскольку когда наностицы Fe катализатора были осаждены непосредственно на поверхность металлической пленки, синтезировать нанотрубки не удалось, было решено использовать 10 нм Al в качестве подслоя для частиц Fe. Для лучшей адгезии вновь использовался слой Ti, а

создания проводящего слоя - Mo, Pd и Pt. Используемая структура схематически показана на рис.3.16.



**Рис.3.16.** Схематическое изображение пленки, состоящей из 30 нм Ti / 30 нм X / 10 нм Al / 1 нм Fe, где X – Mo, Pt или Pd.

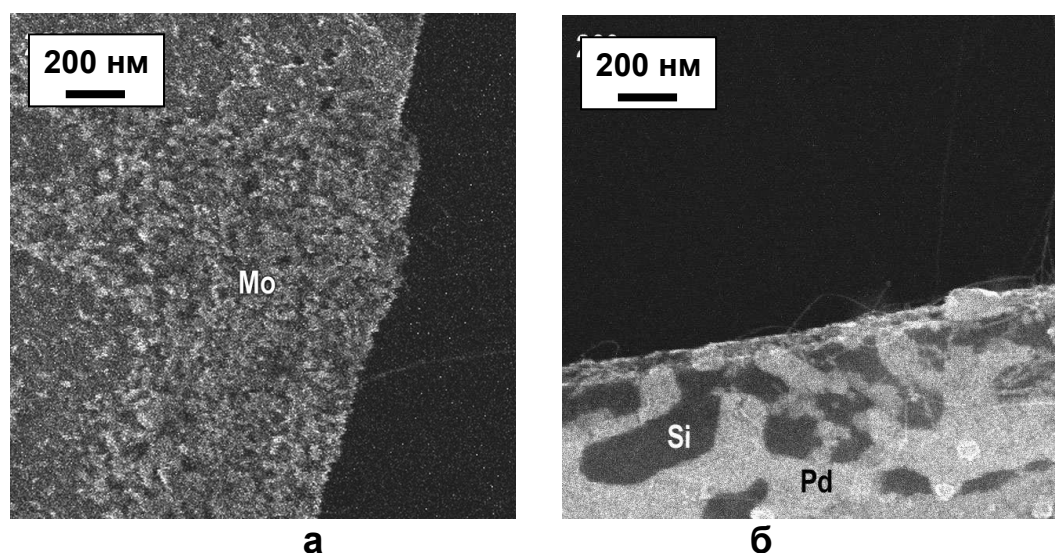
После осаждения всех слоев (до синтеза нанотрубок) сопротивление образцов составляло не более 40 Ом. Синтез нанотрубок проводился при температуре 900°C и давлении ацетилена ( $C_2H_2$ ) 500 Па. Как было сказано ранее, эта температура является наименьшей, при которой возможно устойчиво получать только однослойные нанотрубки (ОНТ). Часть образцов отжигалась до синтеза на воздухе в течение 5 мин при температуре 800 °C. Результаты синтеза сведены в таблицу 3.

*Таблица 3.4. Результаты синтеза нанотрубок на пленке 30 нм Ti/30 нм X/10 нм Al/1 нм Fe, где X – Mo, Pt или Pd. R - сопротивление образцов.*

| Металл (X)                  | Mo                          | Pt                           | Pd                           |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| без предварительного отжига | R ~ 50 Ом<br>Нанотрубок нет | R ~ 500 Ом<br>Нанотрубок нет | R ~ 3 кОм<br>ОНТ             |
| С предварительным отжигом   | R ~ 15 кОм<br>ОНТ           | R ~ 500 Ом<br>Нанотрубок нет | R ~ 500 Ом<br>Нанотрубок нет |

Как следует из таблицы, нанотрубки были синтезированы только в двух случаях: на Mo/Al с предварительным отжигом и на Pd/Al без предварительного отжига. В случае Mo наблюдались однослойные нанотрубки, в среднем более тонкие и в меньшем количестве, чем в случае синтеза без нанесения Mo в тех же условиях. Тем не менее, в дальнейшем было решено отказаться от использования Mo для металлизации, т.к. без отжига нанотрубки на нем не росли, а отжиг на воздухе (даже при сравнительно невысокой температуре 400°C) приводил к резкому возрастанию сопротивления пленки Mo. Поскольку при этом пленка Mo не теряла сплошность (рис.3.17а), то возрастание сопротивления, по-видимому, связано с окислением Mo.

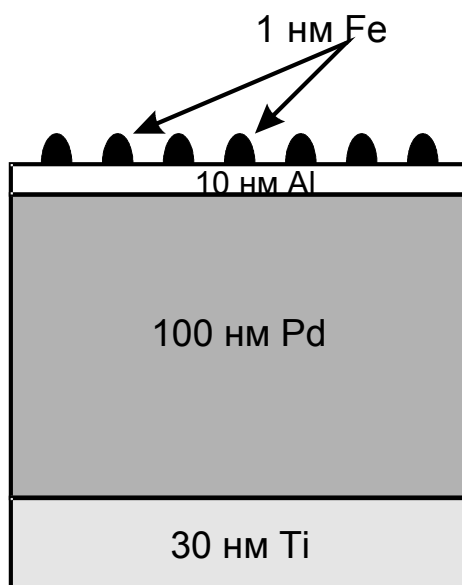
Нанотрубки не росли, когда слой Al/Fe был осажден на Pt как с отжигом, так и без него.



**Рис. 3.17. а) Пленка 30 нм Ti/30 нм Mo/10 нм Al/1 нм Fe. Пленка Mo без несплошностей. б) Пленка 30 нм Ti/30 нм Pd/10 нм Al/1 нм Fe. Слой Pd имеет несплошности.**

В случае с Pd ситуация противоположна: нанотрубки на Pd росли только без отжига. Сопротивление образца с пленкой Pd также возрастало

после отжига, но в отличие от Mo пленки, пленка Pd теряла сплошность после синтеза (рис.3.17б), поэтому, возможно, возрастание ее сопротивления было вызвано потерей сплошности. Поэтому было решено увеличить толщину слоя Pd до 100 нм (рис.3.18).

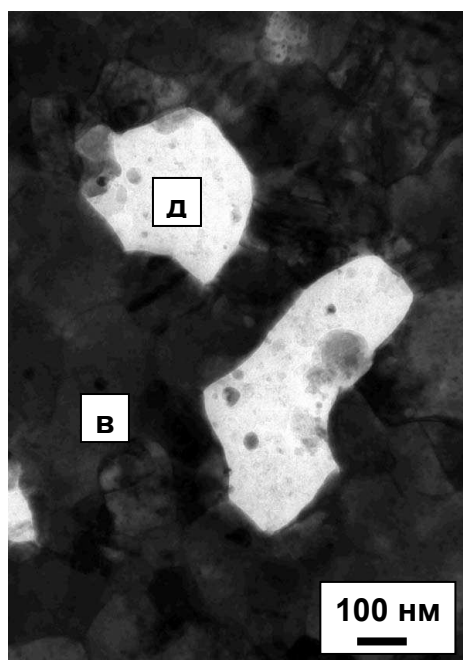


**Рис. 3.18.** Схематическое изображение пленки, состоящей из слоев 30 нм Ti / 100 нм Pd / 10 нм Al / 1 нм Fe.

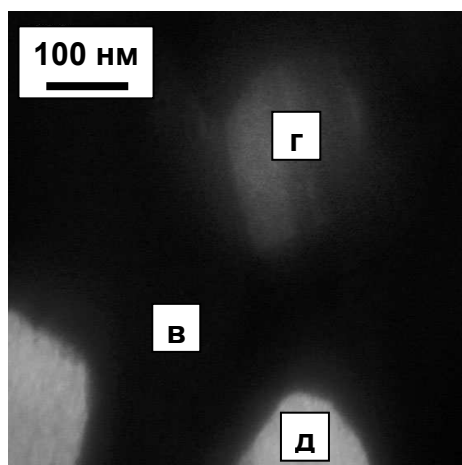
#### 3.4.1.4. Пленка Ti / 100 нм Pd / Al / Fe

Исследование показало, что несплошности образуются после нагрева до 900°C даже если толщина слоя Pd увеличена до 100 нм. Спектры EDX показали наличие Ti на дне несплошностей (рис.3.19). Относительное содержание Ti было различным по отношению к другим элементам. Области, не содержавшие Pd, были на изображении либо светлыми (здесь содержание Ti было незначительным), либо довольно темными (большое содержание Ti). Во всех случаях в этих областях детектировались как Al, так и Fe. Это означает, что оба металла, Pt и Ti (Ti в меньшей степени, чем Pd), также подвержены образованию несплошностей, причем тонкая пленка Al с наночастицами железа на ней оставалась в этих несплошностях всегда. Тем не менее, эти несплошности являлись локальными и

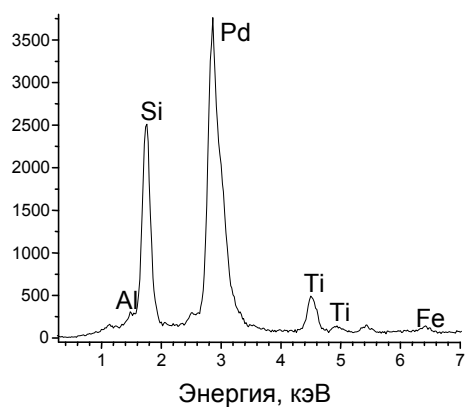
практически не влияют на сопротивление металлической пленки. До синтеза оно составляло около 5 Ом, а после синтеза - возросло до 15-20 Ом.



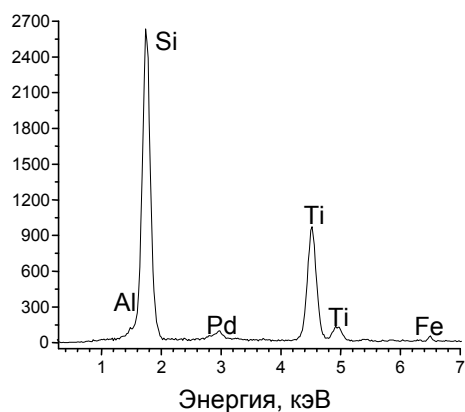
а



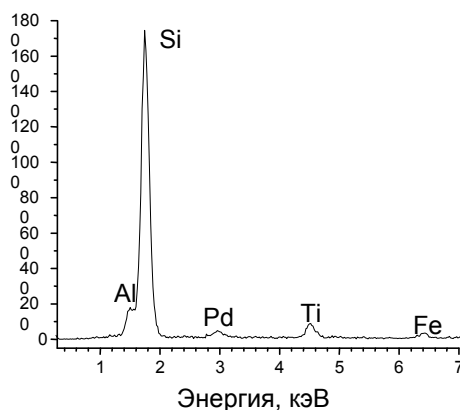
б



в



г



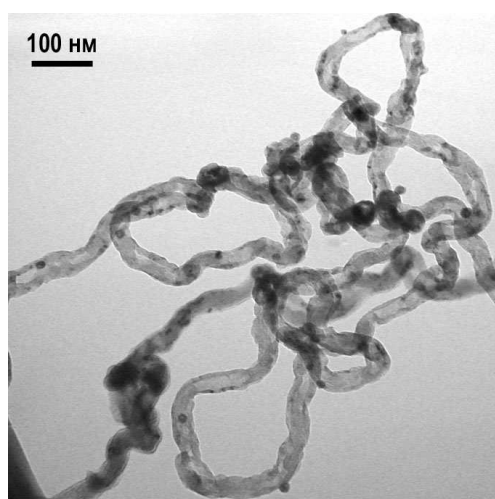
д

Рис. 3.19. а, б) ПЭМ изображение несплошностей в пленке 30 нм Ti / 100 нм Pd / 10 нм Al / 1 нм Fe. в) EDX-спектр наиболее более “темных” областей на изображениях. Высокое содержание Pd и Ti. г) EDX-спектр “темной” области несплошности на изображении. Низкое содержание Pd и высокое содержание Ti. д) EDX-спектр “светлой” несплошности. Низкое содержание Pd и Ti. На спектрах по оси ординат – интенсивность характеристического рентгеновского излучения в

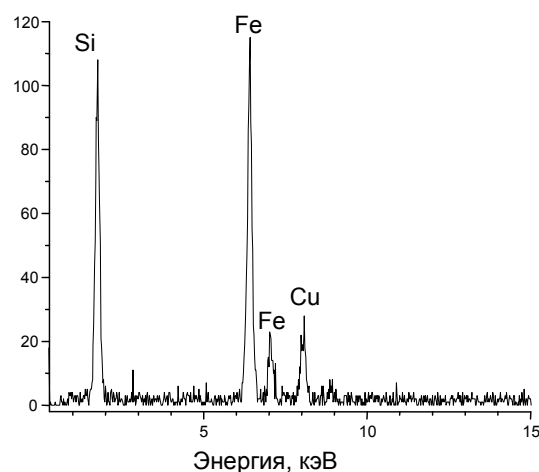
относительных единицах. По оси абсцисс – энергия характеристического рентгеновского излучения

Попытка синтеза нанотрубок на этих образцах была предпринята при температуре 900°C и давлении  $C_2H_2$  500 Па, которое, как было определено ранее, является оптимальным для роста нанотрубок на  $Si_3N_4/Al/Fe$  (без осаждения Pd и Ti). Синтез в этих условиях был успешным, если на мембрану осаждались 30 нм Ti и 30 нм Pd, а затем 10 нм Al и 1 нм Fe. Однако попытка синтеза при увеличении толщины слоя Pd до 100 нм оказалась unsuccessful: нанотрубки не выросли.

Было предположено, что увеличение давления  $C_2H_2$  может привести к появлению однослойных нанотрубок, но увеличение давления  $C_2H_2$  до 1200 Па не привело к росту нанотрубок. Только при увеличении давления до 1500 Па удалось синтезировать исключительно многослойные нанотрубки (МНТ) с металлом в каналах (рис.3.20а). EDX-анализ показал, что в каналах находится Fe (рис.3.20б). Таким образом, при повышенном давлении частицы катализатора перестали удерживаться на поверхности пленки Al.



а

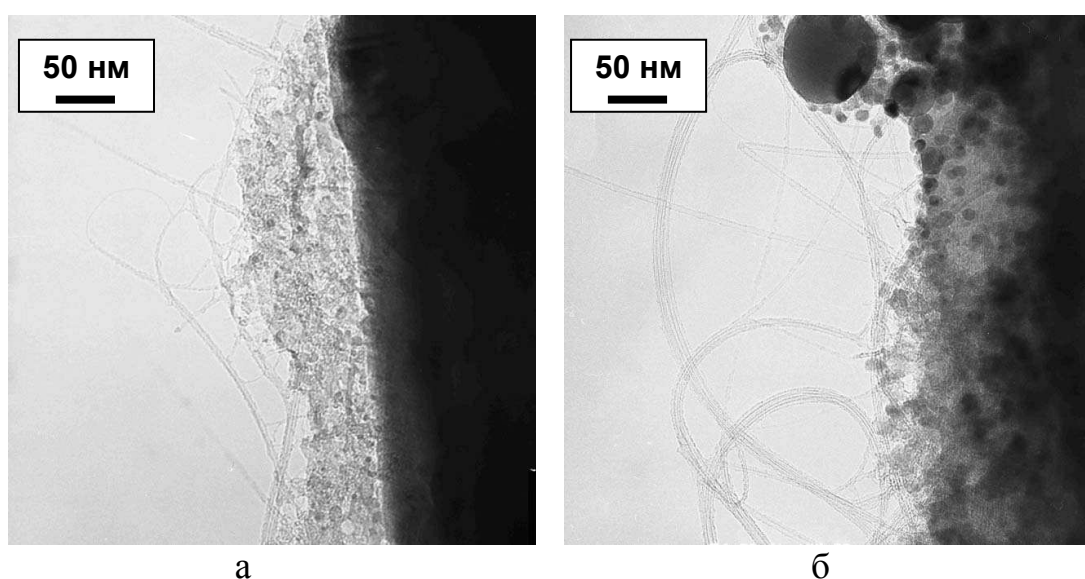


б

**Рис. 3.20. а) Многослойные нанотрубки на пленке 30 нм Ti/100 нм Pd/10 нм Al/1 нм Fe после синтеза при давлении 1500 Па ацетилена. б) EDX-спектр металлической частицы в канале нанотрубки. Пик Si обусловлен материалом мембраны вблизи нанотрубки. Пик Cu обусловлен материалом держателя электронного**

микроскопа. По оси ординат – интенсивность характеристического рентгеновского излучения в относительных единицах. По оси абсцисс – энергия характеристического рентгеновского излучения.

Следующим шагом было снижение давления до 250 Па. При этом давлении удалось получить существенную плотность ОНТ. При этом нанотрубки выросли как на образце с 1 нм Fe, так и на образце с 0.2 нм Fe. Во втором случае (0.2 нм Fe), как и следовало ожидать, число нанотрубок было меньше, и их средний диаметр также был меньше (рис.3.21).



**Рис. 3.21.** Нанотрубки на образце 30 нм Ti/100 нм Pd/10 нм Al/1 (or 0.2) нм Fe после синтеза при давлении 250 Па C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: а) 0.2 нм Fe; б) 1 нм Fe.

*Таблица 3.5. Результаты синтеза нанотрубок на образцах Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / 30 нм Ti / 100 нм Pd / 10 нм Al / 1 нм Fe*

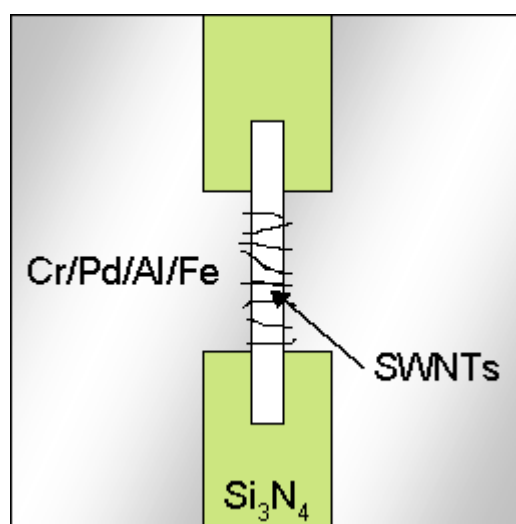
| Давление, Па | Результаты                                                                                |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| < 200        | Нанотрубок нет                                                                            |
| 200 - 250    | Единичные ОНТ при 200 Па. Количество трубок растёт по мере увеличения давления ацетилена. |
| 250 – 350    | Значительное количество однослойных нанотрубок и пучков                                   |
| 400 – 1200   | Нанотрубок нет                                                                            |
| 1500 и выше  | Значительное количество МНТ. ОНТ и их пучков нет                                          |



Результаты синтеза при различных давлениях сведены в таблицу 3.5. Как видно из таблицы, на образцах со слоями 30 нм Ti / 100 нм Pd / 10 нм Al / 1 нм Fe при давлении  $C_2H_2$  до 250 Па удалось получить однослойные нанотрубки, причем сопротивление подложки после синтеза оставалось малым. Поэтому именно металлизация на основе Pd была использована при последующем изготовлении металлических контактов к нанотрубкам.

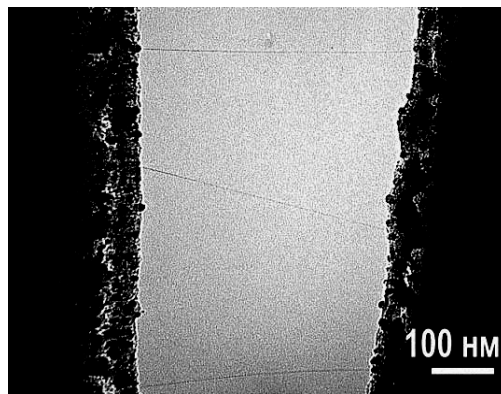
### 3.4.2. Изготовление электрических контактов и синтез углеродных нанотрубок на них

Для изучения электронного транспорта в нанотрубках были приготовлены образцы, схематически изображенные на рис.3.22. Бислой 50 нм Cr / 100 нм Pd был осажден на мембрану  $Si_3N_4$  ВЧ-диодным распылением через маску. Затем через ту же маску был осажден бислой 10 нм Al / 1 нм Fe. Таким способом были получены два металлических электрода, разделенных сквозной щелью и областями мембраны  $Si_3N_4$  без бислоя Cr/Pd.



**Рис. 3.22.** Схематическое изображение образца для изучения электронного транспорта в нанотрубках.

Синтез беспроточным методом приводил к образованию примерно 100 нанотрубок, пересекавших щель между контактами шириной около 1 мкм. Участок щели с нанотрубками показан на рис. 3.23.



**Рис. 3.23. а) ПЭМ изображение нанотрубок поперек щели между контактами из Al/Pd/Cr.**

### 3.4.3. Транспортные свойства однослойных нанотрубок, полученных беспроточным методом

Сопротивление при комнатной температуре образцов, содержащих около 100 нанотрубок в щели между Pd контактами (рис.3.22), составляло примерно 150 Ом, что в пересчете на одну нанотрубку давало около 15 кОм, т.е. было много меньше типичных значений ( $\sim 1$  МОм) для нанотрубок, выращенных на предварительно изготовленных металлических контактах. Это давало возможность предположить, что электрический контакт с нанотрубкой, полученный в данной работе, сравним с контактами, полученными осаждением Pd на синтезированные нанотрубки в работе других авторов [91]. Тем не менее, измерения при низких температурах показали, что проводимость сильно зависит от температуры и от приложенного напряжения. В случае, если хотя бы одна из нанотрубок обладала металлическим типом проводимости и находилась в хорошем контакте с электродами, такие зависимости не наблюдались бы.

Как уже было сказано в главе 1, для описания электронных свойств одномерных проводников, которыми являются однослойные нанотрубки,

используется теория Латтинжеровской жидкости. Одним из предсказаний этой теории является то, что проводимость при туннелировании в латтинжеровскую жидкость зависит от напряжения ( $V$ ) и температуры ( $T$ ) по следующему закону:

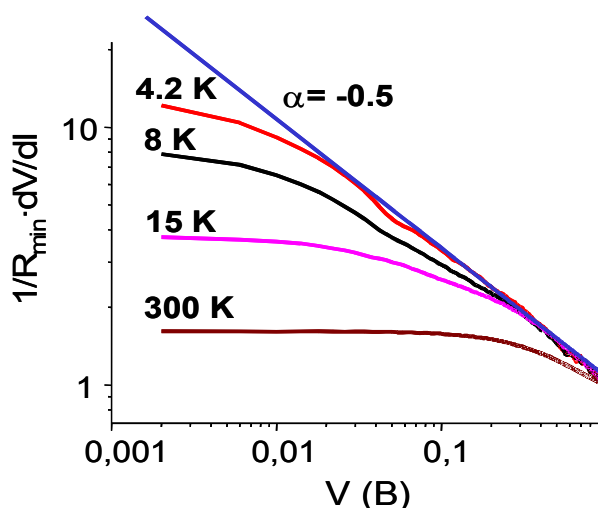
$$\frac{dI}{dV} = AT^\alpha \cosh\left(\gamma \frac{eV}{2k_B T}\right) \cdot \left| \Gamma\left(\frac{1+\alpha}{2} + \gamma \frac{ieV}{2\pi k_B T}\right) \right|^2, \quad (3.1)$$

где  $\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  и  $A$  - константы.

В случае больших напряжений смещения это выражение упрощается:

$$eV \gg k_B T: \quad \frac{dI}{dV} \sim V^\alpha, \quad (3.2)$$

т.е. проводимость зависит от напряжения по степенному закону. Такие зависимости многократно наблюдались на практике, при этом по сообщениям разных исследователей показатель степени  $\alpha$  лежал в пределах от 0.3 до 0.6. Такие же зависимости наблюдались и в данной работе (рис.3.24), что свидетельствовало о недостаточно хороших контактах. Для того, чтобы исследовать собственные свойства нанотрубок необходимо научиться изготавливать контакты лучшего качества.



**Рис.3.24.** Зависимость нормированного дифференциального сопротивления от напряжения при разных температурах в двойном логарифмическом масштабе для образца, содержащего около 100 нанотрубок в щели между металлическими контактами. Прямая линия – степенной закон с показателем  $-0.5$ .

### **Выводы по главе 3**

Предложен новый беспроточный метод химического осаждения нанотрубок. Выращены однослойные углеродные нанотрубки высокой чистоты в широком диапазоне параметров синтеза. Проведенное исследование полученных с помощью данного метода нанотрубок с помощью просвечивающей и растровой электронной микроскопии показало, что:

- оптимальной температурой для роста однослойных нанотрубок является  $T = 900-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
- оптимальным давлением газа –  $250-500\text{ Па}$ ,
- рост значительного количества нанотрубок начинается при толщине пленки Fe (катализатора)  $0.2\text{ нм}$ , а при толщине менее  $0.06\text{ нм}$  – полностью прекращается,
- Для получения большого количества нанотрубок необходимо перед нанесением катализатора осаждать на образец буферный слой Al.

Выращены нанотрубки на субмикронных областях (размером до  $100\text{ нм}$ ), изготовленных на подложке методом электронной литографии. Это дает возможность изготавливать различные наноструктуры, содержащие углеродные нанотрубки в заданных местах с помощью предложенного метода.

Исследован рост нанотрубок на подложках, с осажденными металлическими пленками. Показано, что рост нанотрубок возможен на проводящей подложке  $\text{Ti(Cr)/Pd/Al/Fe}$ , если использовать давление ацетилена ниже  $250\text{ Па}$  и температуру не более  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Изготовлены образцы, содержащие около  $100$  индивидуальных однослойных нанотрубок в щели между проводящими контактами из

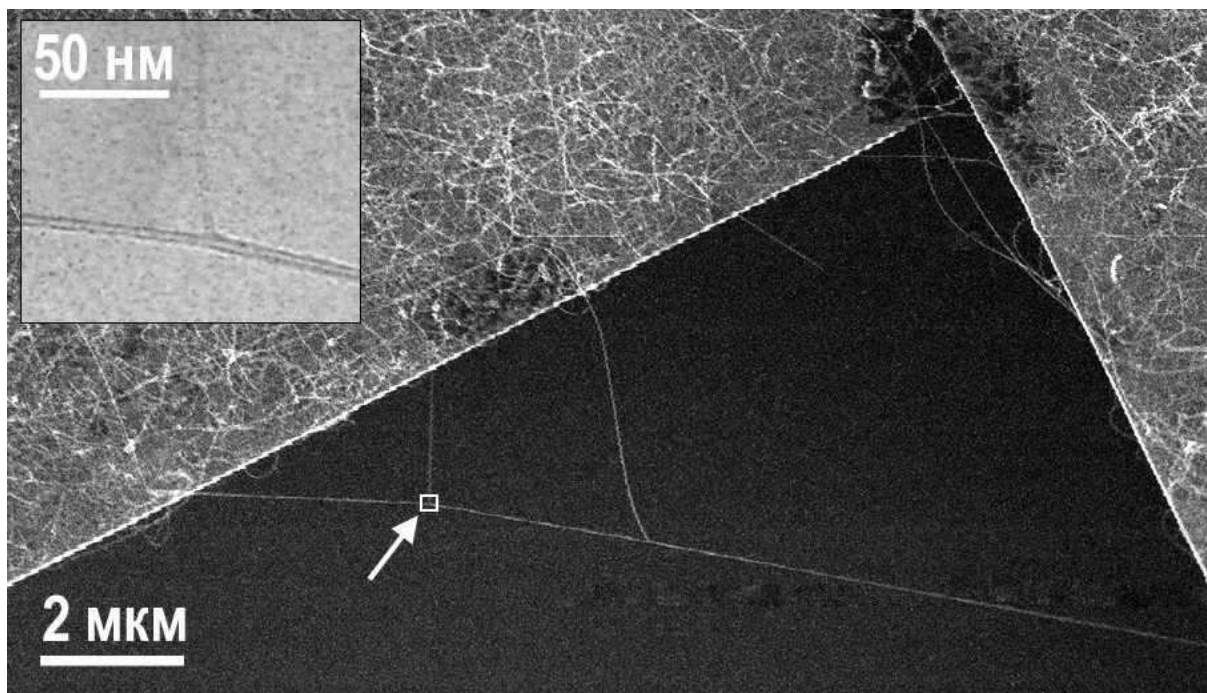
Cr/Pd/Al/Fe. Измерения сопротивления этих образцов при температурах от комнатной до  $\sim 50$  мк показали, что:

- Сопротивление образцов при комнатной температуре составляло порядка 150 Ом, что в пересчете на одну нанотрубку равнялось примерно 15 кОм, т.е. много меньше типичных получаемых значений в других работах (около МОм), где рост нанотрубок ведется на заранее подготовленных контактах.
- При низких температурах проводимость нанотрубок зависит от температуры и от приложенного напряжения. Проводимость зависит от напряжения смещения по степенному закону, с показателем степени около  $-0.5$ , что характерно для латтинжеровской жидкости с туннельными контактами и соответствует как теоретическим предсказаниям, так и результатам экспериментальных работ. Для того чтобы исследовать собственные свойства нанотрубок, необходимо научиться изготавливать контакты лучшего качества.

## **Глава 4. Изображения однослойных нанотрубок в растровом электронном микроскопе**

Многослойные и однослойные углеродные нанотрубки были открыты с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) [8,5]. В дальнейшем для исследования структуры нанотрубок и создания электронных устройств на их основе использовались также сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ). Однако используемые для нанофабрикации стандартные электронные литографы не работают в этих режимах. В этом случае применяют растровую электронную микроскопию (РЭМ). Долгое время считалось, что в РЭМ невозможно увидеть однослойные нанотрубки [38], поскольку взаимодействие электронного пучка с ними пренебрежимо мало, и количества вторичных электронов недостаточно для возникновения контраста. Для увеличения контраста на нанотрубки напыляли металл [92]. Недавно появились работы [93,39], в которых однослойные нанотрубки наблюдались в РЭМ без декорирования металлом. В этих работах утверждалось, что причиной повышенного контраста нанотрубок (другими словами, поставщиком электронов) является подложка, и без нее однослойные нанотрубки увидеть в РЭМ нельзя. В настоящей диссертации проведено совместное наблюдение нанотрубок в РЭМ и ПЭМ моде и продемонстрирован заметный контраст на РЭМ изображениях свободновисящих однослойных нанотрубок, выходящих далеко за пределы подложки.

### ***4.1. Параллельное РЭМ и ПЭМ наблюдение однослойных нанотрубок***



**Рис. 4.1.** РЭМ изображение нанотрубок на мембране и в вакууме. Наибольшее расстояние нанотрубки от подложки  $\sim 10$  мкм. Вставка: ПЭМ изображение пучка, указанного стрелкой на РЭМ изображении.

Однослойные углеродные нанотрубки, синтезированные беспроточным методом, наблюдались в РЭМ и ПЭМ модах просвечивающего электронного микроскопа JEM 100 CX. Как видно из рис.4.1, однослойные нанотрубки наблюдались в РЭМ с высоким контрастом, когда они располагались как на подложке, так и далеко (до 10 мкм) за ее пределами. Параллельное наблюдение в ПЭМ тех же самых нанотрубок показало, что нанотрубки имеют диаметр от 1 до 7 нм, и часть из них собрана в небольшие пучки. Ширина изображения свободновисящей нанотрубки в РЭМ пропорциональна диаметру нанотрубки, как следует из сопоставления РЭМ и ПЭМ изображений одних и тех же нанотрубок (рис.4.2а,б). Это противоречит результатам работ [93,39], в которых ширина изображения всех трубок на подложке была примерно одинакова. Для того чтобы понять причину противоречия, необходимо рассмотреть влияние условий формирования изображения (ток пучка, скорость развертки, ускоряющее напряжение, и т.д.) на

контраст изображения нанотрубки. Для этого следует рассмотреть предложенные в литературе механизмы формирования контраста.

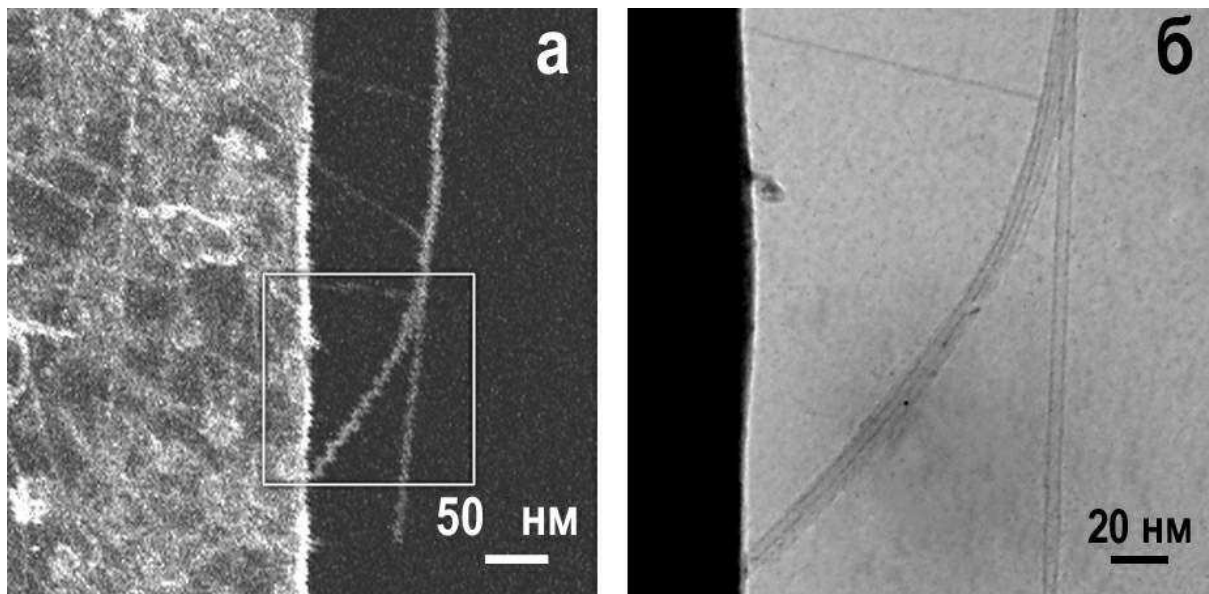


Рис. 4.2. РЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения пучка и нанотрубок разной толщины. Рамкой на РЭМ изображении (а) показан участок, приведенный на ПЭМ изображении (б).

## **4.2. Сравнение с известными механизмами формирования контраста однослойных нанотрубок**

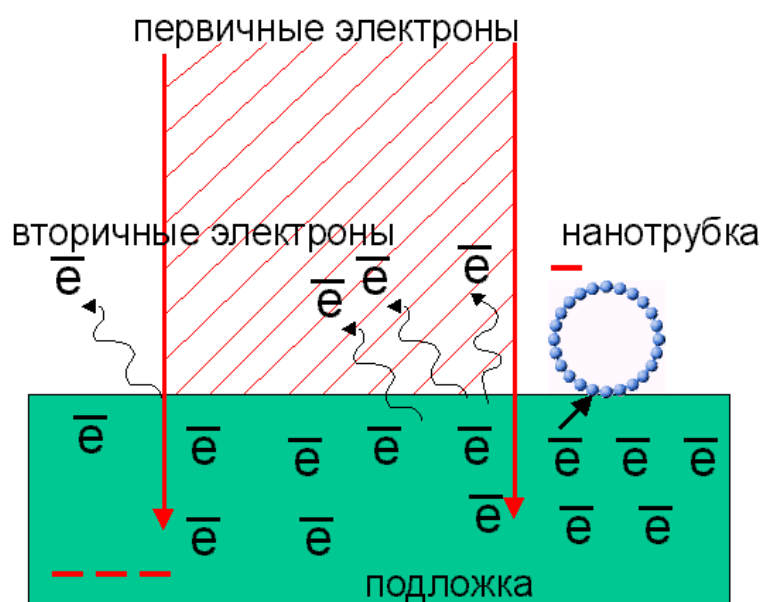
### **4.2.1. Динамический вольтовый контраст**

Авторы работы [93] показали, что при низких напряжениях с использованием автоэмиссионного катода, можно получать изображения отдельных однослойных нанотрубок на толстой непроводящей подложке (500 нм  $\text{SiO}_2$ ) при малых увеличениях.

Авторы предположили, что нанотрубки наблюдались за счет динамического вольтового контраста. Как известно, толстый слой  $\text{SiO}_2$  под воздействием пучка электронов заряжается отрицательно. Нанотрубка также заряжается, но не из-за непосредственного взаимодействия с пучком (оно пренебрежимо мало), а за счет электронов, поступающих с



прилегающих к ней областей подложки. Из-за высокой емкости между подложкой и нанотрубкой, последняя заряжается отрицательно намного медленнее, чем окружающая поверхность, и, таким образом, оказывается положительно заряженной по отношению к оксиду кремния. Т.е. в области нанотрубки возникает положительный поверхностный потенциал, который облегчает эмиссию электронов из  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, вблизи нанотрубки эмиссия электронов из  $\text{SiO}_2$  превышает эмиссию вдали от нее. Т.е. источником вторичных электронов, позволяющих видеть нанотрубку, является не сама нанотрубка, а окружающая ее поверхность  $\text{SiO}_2$  (рис.4.3).

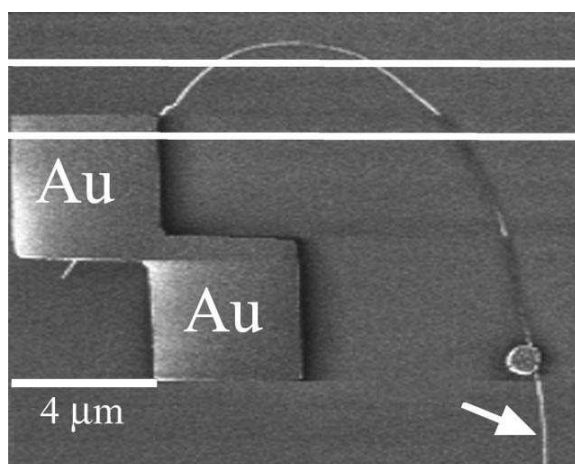


**Рис. 4.3. Схема, поясняющая механизм динамического вольтового контраста. Разница в скорости зарядки нанотрубки и подложки вызывает появление поверхностного потенциала вблизи нанотрубки, облегчающего либо затрудняющего эмиссию электронов из подложки.**

Из приведенного объяснения можно сделать важный вывод: чем ближе нанотрубка к зарядовому равновесию с подложкой, - тем хуже контраст. Т.е. чем медленнее скорость сканирования (дольше время пребывания пучка в области нанотрубки), тем *слабее* контраст. Именно такую зависимость наблюдали авторы работы [93]. Также контраст

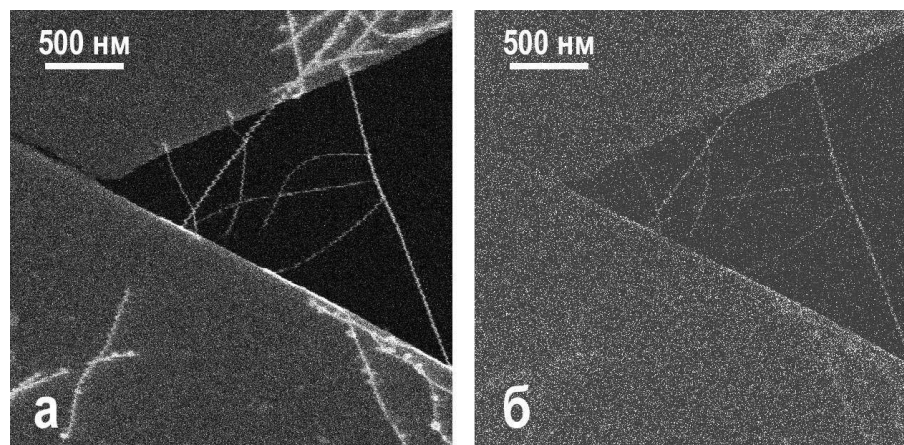
ухудшался с повышением ускоряющего напряжения. Авторы объяснили это тем, что с повышением напряжения эффект зарядки ослабляется.

Авторы показали также, что возможна и инверсия контраста (рис.4.3), т.е. нанотрубка может выглядеть и темнее, чем окружающая поверхность. Для этого нанотрубка должна быть присоединена к большой проводящей области. В этом случае (нижняя линия сканирования на рис.) пучок проходя по золотой площадке заряжает ее и присоединенную к ней нанотрубку отрицательно быстрее, чем  $\text{SiO}_2$ . Вокруг трубки возникает отрицательный поверхностный потенциал, который затрудняет эмиссию электронов из прилегающих к ней областей  $\text{SiO}_2$ .



**Рис. 4.4.** Инверсия контраста углеродной нанотрубки (показана стрелкой) в РЭМ в зависимости от знака ее заряда относительно заряда подложки. Если нанотрубка по сравнению с подложкой заряжена положительно - она светлее, если отрицательно - темнее. Горизонтальные полосы – линии сканирования. Из работы [93].

Итак, в работе [93] увеличение тока пучка приводило к ухудшению контраста. В данной работе, наоборот, это приводило к улучшению контраста (рис.4.5а,б). Снижение скорости развертки также ухудшало контраст в работе [93], в то время как в представленной работе в этом случае наблюдалось улучшение контраста. Это позволило заключить, что контраст на изображениях нанотрубок в данной работе был вызван другим механизмом.



**Рис. 4.5. РЭМ изображение нанотрубок на мембране. а) при стандартном токе пучка; б) при уменьшенном токе пучка;**

#### 4.2.2. Контраст наведенного тока

В работе [39] был предложен другой механизм формирования контраста от однослойных углеродных нанотрубок на диэлектрической подложке. При помощи Оже спектрометра авторы этой работы показали, что на их образцах зарядка отсутствовала, т.к. отсутствовал характерный для зарядки сдвиг спектров Оже электронов. Тем не менее, однослойные углеродные нанотрубки были видны в РЭМ, причем при напряжениях до 1 кэВ наблюдался только контраст от нанотрубок (рис.4.6а), и лишь при напряжениях 1.5 кэВ и выше появлялся топографический контраст (рис.4.6б). В работе было использовано два микроскопа, причем оба были оснащены детектором, вторичных электронов, встроенных в линзу, что обеспечивало лучший контраст по сравнению с обычными внешними детекторами, за счет более эффективного сбора вторичных электронов малой энергии. Авторы заметили, что контраст от изолированных нанотрубок, полностью попадавших в область сканирования был значительно хуже, чем от множества нанотрубок, пересекающихся друг с другом и выходящих за область сканирования. С увеличением напряжения контраст ухудшался.

Для объяснения этих данных авторами был предложен механизм контраста за счет тока, наведенного электронным пучком. Известно, что  $\text{SiO}_2$  обладает большим коэффициентом вторичной эмиссии. Однако когда эмитируемых вторичных электронов больше, чем падающих, поверхность  $\text{SiO}_2$  обедняется электронами, и вторичная эмиссия подавляется. Если же присутствует поставщик электронов, то в небольшой области вокруг него эмиссия из  $\text{SiO}_2$  восстанавливается. Таким поставщиком в данном случае является нанотрубка. Т.е. из нанотрубки в прилегающую к ней область  $\text{SiO}_2$  течет ток (рис.4.6в). Электроны, поступающие в  $\text{SiO}_2$ , выбиваются из него электронным пучком и дают контраст. Таким образом, и в этом случае источником вторичных электронов является подложка. Очень важно, чтобы как можно больше нанотрубок было объединено в сеть, и чтобы эта сеть распространялась за пределы области сканирования и, желательно, была заземлена. В этом случае достигается лучший контраст, т.к. возрастает способность нанотрубок поставлять электроны в оксид кремния. Кроме того, важно, чтобы энергии падающих электронов было недостаточно для проникновения через слой  $\text{SiO}_2$  в подложку, т.к. в этом случае ток потечет и в  $\text{Si}$  подложку, что приведет к равномерному увеличению яркости всей поверхности и снижению контраста от нанотрубок (рис.4.6г).

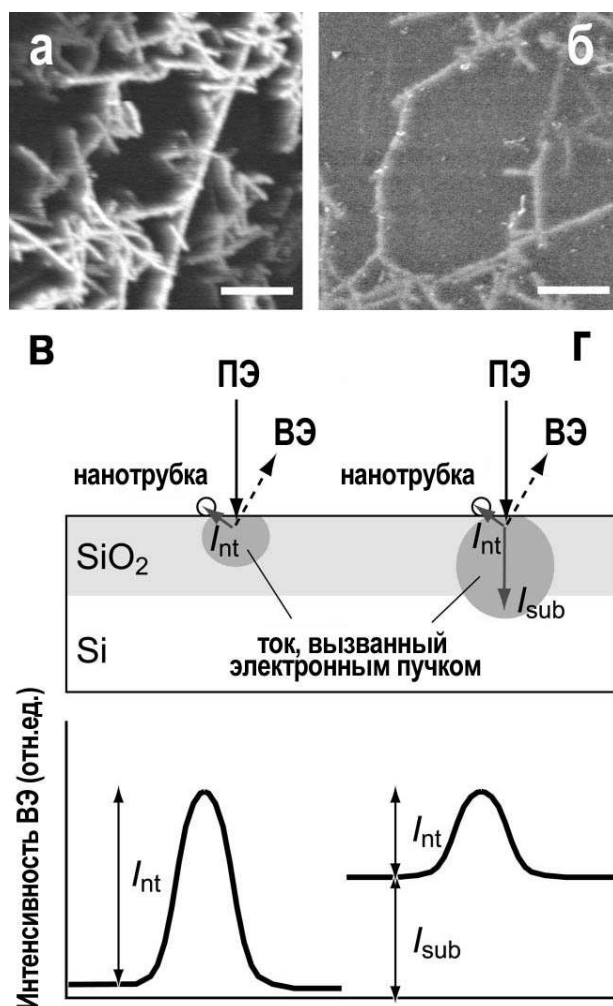
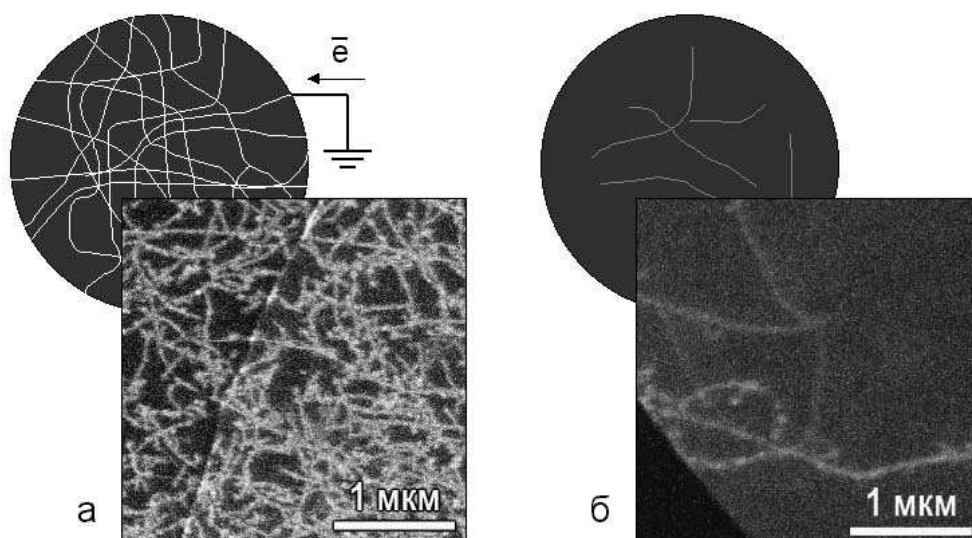


Рис. 4.6. а) изображение однослойных нанотрубок на кремниевой подложке с тонким (100 нм) слоем  $\text{SiO}_2$  в РЭМ с ускоряющим напряжением 0.5 кВ; б) изображение однослойных нанотрубок в РЭМ с ускоряющим напряжением 1.5 кВ; в) Схема увеличения вторичной эмиссии за счет тока, вызванного электронным пучком. ПЭ - падающие электроны, ВЭ - вторичные электроны.  $I_{nt}$  - ток электронов из нанотрубки в подложку  $\text{SiO}_2$ . Схема соответствует случаю малого напряжения - первичные электроны не "пробивают" слой  $\text{SiO}_2$ ; г) Та же схема, но для случая большого напряжения. Первичные электроны "долетают" до подложки Si. В результате возникает наведенный ток за счет подложки, и относительная доля вторичных электронов, "приходящих" через нанотрубку, уменьшается, снижая контраст. (Из работы [39]).

Таким образом, для непрерывного обеспечения подложки электронами посредством перехода электронов из нанотрубок, т.е. для хорошего контраста необходимо, чтобы нанотрубки были объединены между собой в сетку и находились в контакте с держателем образца. Контраст от изолированных нанотрубок должен был быть ничтожным. В

данной работе наблюдалось похожее поведение (рис.4.7): в случае, когда нанотрубок было немного (в результате синтеза при пониженном давлении ацетилена), контраст от них был значительно хуже.



**Рис. 4.7. РЭМ изображение нанотрубок на мембране. а) изображение большого количества нанотрубок; б) изображение малого количества нанотрубок.**

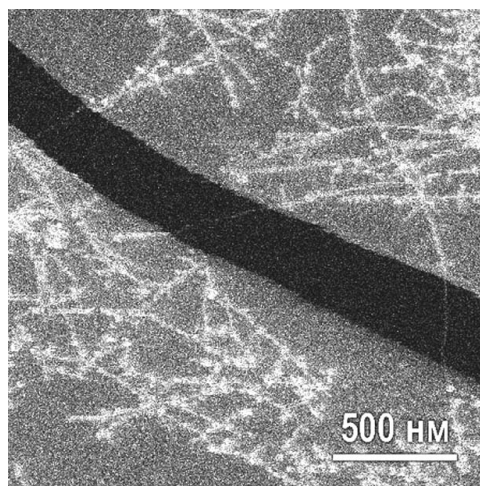
Видно, что оба описанных механизма вызываются одной и той же причиной: зарядкой подложки. В случае, когда нанотрубки объединены в сетку и замкнуты на держатель, начинает течь ток, и зарядовое равновесие, ухудшающее контраст по предположению авторов [93], просто не может наступить. Поэтому контраст от нанотрубок улучшается с увеличением тока, т.е. проявляется токовый контраст (как на рис.4.7а). Если же нанотрубки изолированы, то наведенный ток не течет, и динамический вольтовый контраст [93] действительно имеет место (рис.4.7б), что подтверждается худшей интенсивностью и большей видимой шириной нанотрубок в этом случае.

Следует заметить, что в таком случае, не только при вольтовом [93], но и при токовом [39] контрасте в зависимости от знака заряда должна происходить инверсия контраста нанотрубок. Т.е. если подложка заряжается положительно, и наведенный ток течет из подложки в нанотрубку, то нанотрубки должны выглядеть как светлые полосы на

темном фоне. Если же подложка заряжается отрицательно, и ток течет из подложки в нанотрубку, то области подложки вблизи нанотрубки должны обедняться электронами, и нанотрубки должны выглядеть как темные полосы на светлом фоне. Такая инверсия контраста наблюдалась в работе [93]. Казалось бы, при 1 кВ, когда коэффициент вторичной эмиссии подложки больше единицы, т.е. она заряжается положительно, нанотрубки должны быть ярче фона, а при 100 кВ в данной работе, когда коэффициент вторичной эмиссии подложки меньше единицы, нанотрубки должны быть темнее фона. Тем не менее, и в представленных наблюдениях, нанотрубки были ярче подложки. Возможно, это объясняется тем, что подложка, несмотря на высокую энергию электронов первичного пучка, все же заряжалась положительно, что обуславливалось высоким ускоряющим напряжением и малой толщиной подложки [94].

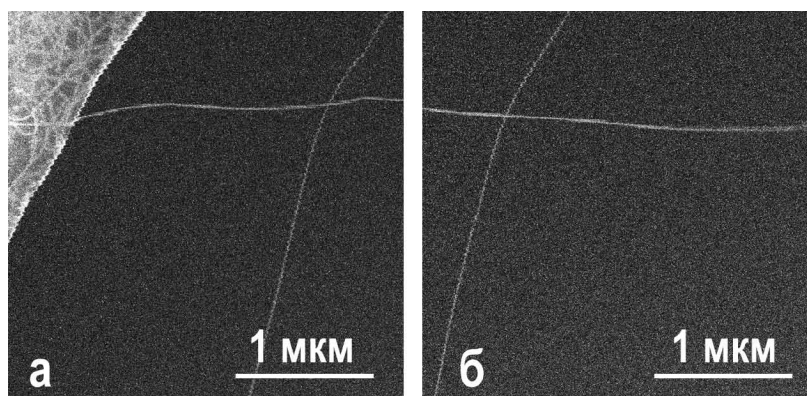
#### 4.2.3. Автоэмиссия, индуцированная электронным пучком

Оба описанных выше механизма не должны работать для участков нанотрубок, расположенных за пределами подложки, так как источником электронов как при вольтовом, так и при токовом контрасте является именно прилегающий к нанотрубке участок подложки. В данной же работе наблюдались однослойные нанотрубки, выходящие за край подложки. Важно отметить, что контраст изображения свободновисящего участка нанотрубки всегда был меньше, чем контраст на части этой же нанотрубки на подложке. Следовательно, за формирование контраста на подложке и вне ее, по-видимому, отвечали разные механизмы (рис.4.8).



**Рис. 4.8.** РЭМ изображение нанотрубок на мембране и в щели. Видно, что нанотрубки на мембране "толще" и "ярче", чем в щели.

Следует отметить, что контраст изображения свободновисящих участков нанотрубок не изменялся, если подложка была исключена из области сканирования электронным лучом (рис.4.9). Это свидетельствует о том, что для возникновения контраста от свободновисящей нанотрубки не требуется взаимодействия пучка падающих электронов с подложкой, за счет которого формируется изображение нанотрубок в работах [93,39]. Таким образом, предположение о том, что взаимодействием пучка с нанотрубкой можно пренебречь, по-видимому, является неверным.



**Рис. 4.9.** РЭМ изображение нанотрубок в вакууме. а) подложка включена в область сканирования; б) подложка исключена из области сканирования. Видно, что яркость изображения нанотрубок вне подложки в обоих случаях одинакова.

К такому же выводу о необходимости учета взаимодействия нанотрубки с пучком пришли авторы работы [95], где исследовалась



стимулированная электронным пучком автоэмиссия с однослойных углеродных нанотрубок на диэлектрической подложке. В работе [95] получен высокий коэффициент «вторичной» эмиссии из нанотрубок (около 100) при напряженности электрического поля порядка 5 В/мкм. В представленной диссертационной работе напряженность электрического поля вблизи нанотрубки, очевидно, значительно меньше, но много меньше и наблюдаемый коэффициент вторичной эмиссии. Чтобы устранить возможное влияние электрического поля (например, от детектора вторичных электронов) на нанотрубки, образец был помещен в держатель между двумя медными сетками, находящимися в контакте с заземленным держателем. Контраст на изображениях нанотрубок от этого не изменился.

Таким образом, для рассматриваемого случая (отсутствие и подложки, и поля) были исключены все обсуждаемые в литературе механизмы формирования контраста, способные привести к заметному контрасту изображения нанотрубки малого диаметра в РЭМ.

#### **4.3. Оценка коэффициента вторичной эмиссии углеродной нанотрубки**

Коэффициент вторичной эмиссии однослойной нанотрубки можно оценить. Он должен быть примерно пропорционален толщине слоя, из которого идет эмиссия [96]. В металлах и полупроводниках эмиссия идет с глубины до 10 нм [96]. 10 нм графита соответствуют 30 монослоям, а однослойную трубку можно рассматривать как 2 монослоя, поэтому ее коэффициент эмиссии  $k_{nt}$  должен быть примерно в 15 раз меньше коэффициента эмиссии объемного графита  $k_G$  при том же ускоряющем напряжении ( $k_G = 0.05$  для 25 кВ, а при 100 кВ он может быть только меньше [96]), т. е.  $k_{nt} = 0.05/15 = 0.003$  при 25 кВ. Ток пучка  $I$  в микроскопе JEM-100 CX при наблюдении нанотрубок составлял около 25 пА, а

диаметр  $D$  – около 5 нм. Следовательно, плотность тока  $i_0$  равна  $i_0 = 4I/\pi D^2 \sim 1.27$  пА/нм<sup>2</sup>, а количество первичных электронов, попадающих на участок однослойной нанотрубки диаметром  $d_{sw} = 1$  нм и длиной  $l = 5$  нм за время  $t = 20$  мкс (время стояния пучка в одной точке при съеме изображения) составляет  $N = i_0 l d_{sw} t / e \sim 800$  электронов. Отсюда, зная коэффициент вторичной эмиссии нанотрубки  $k_{sw}$ , получается число испускаемых вторичных электронов  $n = N k_{sw} \sim 2$ , что недостаточно, как показано ниже, для возникновения контраста.

Число электронов, необходимое для возникновения контраста, можно оценить из эксперимента. При наблюдении в сканирующем микроскопе Philips 525 в работе [97] не удалось разрешить многослойную трубку диаметром 8 нм, а нанотрубка диаметром 20 нм была едва различима на фоне шума (на таком же микроскопе автор диссертационной работы не смог разрешить свободновисящие однослойные нанотрубки). Время стояния пучка в точке составляло  $t = 20$  мкс, ток пучка  $I = 10$  пА, а диаметр пучка  $D = 20$  нм. Коэффициент вторичной эмиссии для многослойной нанотрубки большого диаметра должен примерно совпадать с коэффициентом вторичной эмиссии графита, т.к. вторичная эмиссия идет с глубины до 5-10 нм [96]. Отсюда число вторичных электронов  $N = i_0 l d t k_G / e \sim 60$ . Таким образом, для наблюдения однослойной нанотрубки с тем же соотношением сигнал/шум необходимо, чтобы количество электронов, эмитируемых с облучаемого пучком участка трубки, было не менее нескольких десятков. Поэтому для объяснения наблюдаемого контраста необходимо предложить такой механизм его образования, который вызывал бы значительное (более чем на порядок) увеличение эмиссии вторичных электронов.

#### **4.4. Влияние поверхностных плазмонов на коэффициент вторичной эмиссии нанотрубки.**

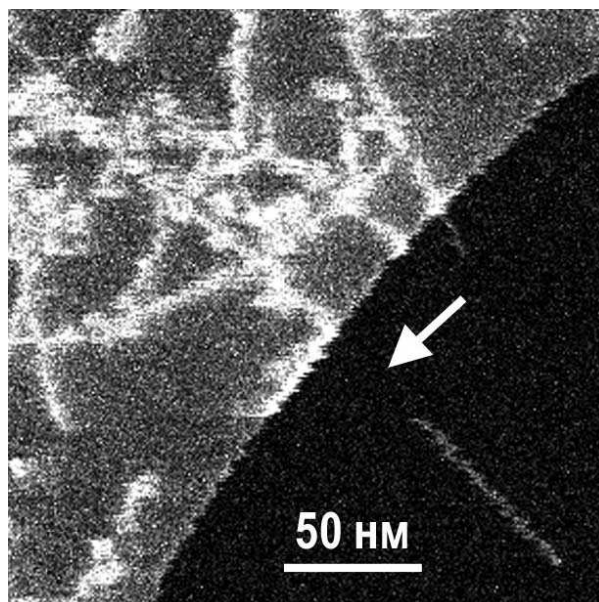
Возможно, значительное число эмитируемых с нанотрубки электронов может возбуждаться поверхностными плазмонами. Вероятность возбуждения плазмона в однослойной нанотрубке (в которой могут существовать только поверхностные плазмоны), может быть определена экспериментально по EELS спектру в STEM. Согласно [98], вероятность возбуждения плазмона с энергией 15 эВ составляет от 1 до 3%. Таким образом, 800 электронов, попавших на нанотрубку, могут образовать около 15 плазмонов. Реальное число возникающих плазмонов примерно в 2 раза больше, т.к. электроны пучка способны возбуждать плазмоны не только при попадании в нанотрубку, но и при прохождении вблизи нее на расстояниях до 1 нм [98]. Вероятность возбуждения плазмонов зависит немонотонным образом от ускоряющего напряжения с максимумом при 90 кВ для плазмонов с энергией 15 эВ [99]. Микроскоп, в котором были проведены представленные выше наблюдения, работал при ускоряющем напряжении 100 кВ, т.е. в нем этот эффект должен был проявляться значительно сильнее, чем в микроскопах с ускоряющим напряжением  $\sim 30$  кВ, в которых свободновисящие нанотрубки не наблюдались.

Механизм передачи энергии поверхностного плазмона электронам проводимости для нанотрубки не исследовался. Известно, впрочем [100], что вероятность резонансной фотоионизации фуллерена фотоном с энергией, равной энергии плазмона, близка к 1. Этот процесс протекает в две стадии: сначала фотон возбуждает плазмон, который в свою очередь передает свою энергию электрону (если общая вероятность процесса близка к 1, то вероятность каждой стадии также примерно равна 1). В объемном веществе вероятность передачи всей энергии плазмона электрону также близка к 1 [101]. Следовательно, можно предположить, что 30 плазмонов (согласно приведенной выше оценке вероятности

возбуждения плазмонов электронным пучком) могут образовать такое же количество электронов, что уже достаточно для возникновения контраста.

#### **4.5. Влияние структуры нанотрубки на коэффициент вторичной эмиссии**

По-видимому, на интенсивность изображения свободновисящих нанотрубок, влияют не только параметры микроскопа (ток пучка, ускоряющее напряжение), но и параметры самих нанотрубок (хиральность, концентрация дефектов), т.к. иногда изображения участков одной и той же свободновисящей нанотрубки различаются по контрасту. Одна из таких нанотрубок показана на рис. 4.10, на котором часть трубки, прилегающая к подложке, полностью невидима в РЭМ. Детальное исследование зависимости параметров РЭМ изображения нанотрубки от ее структурных характеристик еще предстоит провести.



**Рис. 4.10. РЭМ изображение нанотрубок на мембране и вне ее. Нанотрубка, часть которой невидима, показана стрелкой.**

**Выводы по главе 4**

Обнаружено, что выходящие за пределы подложки индивидуальные однослойные нанотрубки можно наблюдать в растровом электронном микроскопе с высоким контрастом. В растровом и просвечивающем электронном микроскопе исследованы одни и те же индивидуальные однослойные нанотрубки. Показано, что ширина и интенсивность РЭМ изображения нанотрубки зависит от ее диаметра. Высказано предположение, что контраст на РЭМ изображениях нанотрубок объясняется генерацией вторичных электронов при затухании поверхностных плазмонов, возникающих под действием первичных электронов, попадающих в нанотрубку, или пролетающих на небольшом (до нескольких нм) расстоянии от нее.

Возможность наблюдения свободновисящих нанотрубок в РЭМ важна как для исследования процесса роста нанотрубок так и для создания электронных устройств на их основе.

## Заключение

Основные результаты работы состоят в следующем:

1. В свободновисящих пучках нанотрубок в щели между несверхпроводящими контактами впервые наблюдалось резкое (на два порядка) падение сопротивления при охлаждении, начинавшееся с температуры около 0.5 К. Падение сопротивления подавлялось внешним магнитным полем или током достаточной величины. Это дает возможность предположить, что при малых температурах, токах и магнитных полях пучки нанотрубок находились в сверхпроводящем состоянии.
2. Предложен беспроточный метод химического осаждения однослойных углеродных нанотрубок, слабо загрязненных аморфным углеродом. Метод позволяет получать стабильные результаты в широком диапазоне условий синтеза. Исследована зависимость количества и типа получаемых нанотрубок от параметров синтеза. Продемонстрирован синтез нанотрубок на заданных участках подложки.
3. Получены зависимости проводимости свободновисящих однослойных нанотрубок, выращенных беспроточным методом в щели между контактами, от напряжения смещения при различных температурах. Наблюдавшееся поведение проводимости объяснено в рамках модели латтинжеровской жидкости с туннельными контактами.
4. Впервые проведено совместное наблюдение одних и тех же нанотрубок в просвечивающем и растровом режиме электронного микроскопа. Показано, что индивидуальные свободновисящие однослойные нанотрубки можно наблюдать и различать по диаметру в растровом микроскопе.

В заключение, автор выражает благодарность тем, без кого эта работа не состоялась бы: своему научному руководителю д.ф.-м.н. Ходосу И.И., к.ф.-м.н. Касумову А.Ю., к.т.н. Матвееву В.Н., Волкову В.Т. за неоценимую помощь в проведении экспериментальных исследований и за плодотворное обсуждение результатов работы. Кроме того, хотелось бы поблагодарить к.ф.-м.н. Дубоноса С.В., Князева М.А. и Фирсова А.А. за помощь при проведении электронной литографии. Также автор благодарит всех тех, кто участвовал в обсуждении результатов работы.

### Список публикаций по теме диссертационной работы

1. Kasumov A.Yu., Kociak M., Ferrier M., Kasumov Yu.A., Gueron S., Reulet B., Khodos I.I., Gorbатов Yu.B., Volkov V.T., Vaccarini L., Bouchiat H. Superconductivity in ropes of single-walled carbon nanotubes. // *Physica B*. 2003. V.329-333. P.1321-1322.
2. Kasumov A.Yu., Deblock R., Gueron S., Bouchiat H., Volkov V.T., Kasumov Yu.A., Tsukagoshi K., Aoyagi Y., Kodama T. Superconductivity in long and short molecules. // *International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (Kirchberg, Austria, 2004)*. AIP Conf. Proc. 2004. V.723. P.103-107.
3. Khodos I.I., Tarasov B.P., Kasumov Yu.A., Volkov V.T., Kasumov A.Yu., Volodin A.A., Fursikov P.V., Efimov O.N., Popov V.A. Growth of Carbon Nanotubes on Catalytic Nanoparticles. // *7<sup>th</sup> International Conference on Nanostructured Materials (Wiesbaden, Germany, 2004)*. Proceedings. 2004. P.56-57.
4. Касумов Ю.А., Ходос И.И., Волков В.Т., Матвеев В.Н., Касумов А.Ю., Тарасов Б.П., Володин А.А., Фурсиков П.В., Ефимов О.Н. Применение электронной литографии и микроскопии для выращивания и исследования углеродных нанотрубок. // *XX Российская конференция по электронной микроскопии (г. Черноголовка, 1-4 июня 2004 г.)*: Тезисы докладов. 2004. С.6-7.
5. Касумов Ю.А, Матвеев В.Н., Волков В.Т, Ходос И.И., Дубонос С.В., Касумов А.Ю. Структура однослойных углеродных нанотрубок, синтезированных в стационарной атмосфере ацетилена. // *Поверхность*. 2005. N.6. С.56-61.
6. Касумов Ю.А, Касумов А.Ю., Ходос И.И., Матвеев В.Н, Волков В.Т. РЭМ- и ПЭМ-изображения однослойных углеродных нанотрубок на тонких  $\text{Si}_3\text{N}_4$  мембранах. // *Известия РАН, Серия физическая*. 2005. Т.69. С.516-519.



7. Касумов Ю.А. Подвешенные однослойные углеродные нанотрубки: получение и транспортные свойства. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2005» (г. Москва, 11-15 апреля 2005 г.): Тезисы докладов. 2005. С.72-73.
8. Касумов Ю.А. Касумов А.Ю., Ходос И.И. Совместное РЭМ и ПЭМ наблюдение подвешенных однослойных углеродных нанотрубок. XIV Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (г. Черноголовка, 30 мая – 3 июня 2005 г.): Тезисы докладов. 2005. С.114-115.

### **Список цитируемой литературы**

1. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications (topics in applied physics). Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris Ph. (eds.) // Springer-Verlag: Berlin. 2001. 448 p.
2. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки. // Успехи физ. наук. 1997. Т.167. С.945-972.
3. Kong J., Soh H.T., Cassel A.M., Quate C.F., Dai H. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. // Nature. 1998. V.395. P.878-881.
4. Franklin N.R., Li Y., Chen R.J., Javey A., Dai H. Patterned growth of single-walled carbon nanotubes on full 4-inch wafers. // Appl. Phys. Lett. 2001. V.79. P.4571-4573.
5. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. // Nature. 1993. V.363. P.603-605.
6. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., et al. Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. // Nature. 1993. V.363. P.605-607.

7. Косаковская З.Я., Чернозатонский Л.А., Федоров Е.А.  
Нановолоконная углеродная структура // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т.56.  
С.26-30.
8. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. // Nature. 1991. V.354.  
P.56-58.
9. Blase X., Benedict L.X., Shirley E.L., Louie S.G. Hybridization effects and  
metallicity in small radius carbon nanotubes. // Phys. Rev. Lett. 1994. V.72.  
P.1878.
10. Gulseren O., Yildirim T., Ciraci S. Systematic ab initio study of curvature  
effects in carbon nanotubes. // Phys. Rev. B. 2002. V.65. P.153405.
11. Kanamitsu K. Geometries, electronic properties, and energetics of isolated  
single Walled carbon nanotubes. // J. Phys. Soc. Japan. 2002. V.71. P.483-  
486.
12. Gonzalez J. Electronic properties of carbon nanotubes. // Encyclopedia of  
Nanoscience and Nanotechnology. / Ed. Nalwa H.S. American Scientific  
Publishers, North Lewis Way, Stevenson Ranch, California, 2003. 40 p.
13. Hamada N., Sawada S., Oshiyama A. New one-dimensional conductors:  
graphitic microtubules. // Phys. Rev. Lett. 1992. V.68. P.1579-1581.
14. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Electronic structure  
of chiral graphene tubules // Appl. Phys. Lett. 1992. V.60. P.2204-2206.
15. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical properties of carbon  
nanotubes. // Imperial College Press. London. 2000. 258 p.
16. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of fullerenes and  
carbon nanotubes. // Academic Press. New York. 1996.
17. Saito Y., Inagaki M. Optical emission studies on chemical species in an arc  
flame of fullerene/metallofullerene generator. // Jpn. J. Appl. Phys. 1993.  
V.32, P.954-957.
18. Journet C., Maser W.K., Bernier P., Loiseau A., Lamy de la Chapelle M.,  
Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J.E. Large-scale production of

single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. // *Nature*. 1997. V.388. P.756-758.

19. Безмельницын В.Н., Домантовский А.Г., Елецкий А.В., Образцова Е.Д., Пернбаум А.Г., Приходько К.Е., Терехов С.В. Получение однослойных нанотрубок с использованием Ni/Cr катализатора // *Физика твердого тела*. 2002. Т.44. С.630-635.
20. Guo T., Nikolaev P., Rinzler A.G., Tomanek D., Colbert D.T., Smalley R.E. Self-assembly of tubular fullerenes. // *J. Phys. Chem.* 1995. V.99. P.10694-10698.
21. Guo T., Nikolaev P., Thess A., et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporation. // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V.243. P.49–54.
22. Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y.H., Kim S.G., Rinzler A.G., Colbert D.T., Scuseria G.E., Tomanek D., Fischer J.E., Smalley R.E. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. // *Science*. 1996. V.273. P.483-487.
23. Li Y., Kim W., Zhang Y., Rolandi M., Wang D., Dai H. Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V.105. P.11424-11431.
24. Cheung C. L., Kurtz A., Park H., Lieber C. M. Diameter-Controlled synthesis of carbon nanotubes. // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V.106. P.2429-2433.
25. Li Y., Liu J., Wang Q., Wang Z.L. Preparation of monodispersed Fe-Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes. // *Chem. Mater.* 2001. V.13. P.1008-1014.
26. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. // *Appl. Phys. Lett.* 1964. V.4 P.89-90.
27. Baker R.T.K., Barber M.A., Barber P.S., Harris P.S., Feates F.S., Waite R.J. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. // *J. Catal.* 1972. V.26. P.51-62.

28. Ding F., Rosen A., Bolton K. The role of the catalytic particle temperature gradient for SWNT growth from small particles. // Chem. Phys. Lett. 2004. V.393. P.309-313.
29. Ding F., Bolton K., Rosen A. Iron-carbide cluster thermal dynamics for catalyzed carbon nanotube growth. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V.22. P.1471-1476.
30. Ding F., Rosen A., Bolton K. Molecular dynamics study of the catalyst particle size dependence on carbon nanotube growth. // J. Chem. Phys. 2004. V.121. P.2776-2779.
31. Kong J., Cassell A.M., Dai H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. // Chem. Phys. Lett. 1998. V.292. P.567-574.
32. Hafner J.H., Bronikowski M.J., Azamian B.R., Nikolaev P., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles. // Chem. Phys. Lett. 1998. V.296. P.195-202.
33. Fan S.S., Chapline M.G., Franklin N.R., Tomblor T.W., Cassel A.M., Dai H. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. // Science. 1999. V.283. P.512-514.
34. Kind H., Bonard J.M., Emmenegger C., Nilsson L.O., Hernadi K., Maillard-Schaller E., Schlapbach L., Forro L., Kern K. Patterned films of nanotubes using microcontact printing of catalysts. // Adv. Mater. 1999. V.11. P.1285.
35. Chhowalla M., Teo K.B.K., Ducati C., Rupesinghe N.L., Amaratunga G.A.J., Ferrari A.C., Roy D., Robertson J., Milne W.I. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. // J. Appl. Phys. 2001. V.90. P.5308-5317.

36. Bower C., Zhou C., Zhu W., Werder D.J., Jin S.H. Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V.77. P.2767-2769.
37. Wei Y.Y., Eres G., Merkulov V.I., Lowndes D.H. Effect of catalyst film thickness on carbon nanotube growth by selective area chemical vapor deposition. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V.78. P.1394-1396.
38. Dean K.A., Chalamala B.R. Field emission microscopy of carbon nanotube caps. // *Journ. Appl. Phys.* 1999. V.85. P.3832-3836.
39. Homma Y., Suzuki S., Kobayashi Y., Nagase M., Takagi D. Mechanism of bright selective imaging of single-walled carbon nanotubes on insulators by scanning electron microscopy. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V.84. P.1750-1752.
40. Bonard J.-M., Salvétat J.-P., Stockli T., Forro L., Chatelain. A. Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism. // *Appl. Phys. A.* 1999. V.69. P.245.
41. Meyer R.R., Friedrichs S., Kirkland A.I., Sloan J., Hutchinson J.L., Green M.L.H. A composite method for the determination of the chirality of single walled carbon nanotubes. // *Journ. of Microscopy.* 2003. V. 212. P.152–157.
42. Tanaka N., Yamasaki J., Kawai T., Pan H. The first observation of carbon nanotubes by spherical aberration corrected high-resolution transmission electron microscopy. // *Nanotechnology.* 2004. V.15. P.1779–1784.
43. Gao M., Zuo J.M., Twisten R.D., Petrov I., Nagahara L.A., Zhang R. Structure determination of individual single-wall carbon nanotubes by nanoarea electron diffraction. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V.82. P.2703-2705.
44. Wildoer J.W.G, Venema L.C., Rinzler A.G., Smalley R.E., Dekker C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes // *Nature.* 1998. V.391. P.59-62.

45. Odom T.W., Huang J.-L., Kim P., Lieber C.M. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. // *Nature*. 1998. V.391. P.62-64.
46. Stroscio J.A., Feenstra R.M. in *Scanning Tunneling Microscopy* / ed. Stroscio A., Kaiser W.J. // Academic press, New York. 1993. P.95-141.
47. Ouyang M., Huang J.-L., Cheung C.-L., Lieber C.M. Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes. // *Science*. 2001. V.292. P.702-705.
48. Fisher M.P., Glazman L.I. Transport in one dimensional luttinger liquid. // *cond-mat/9610037*. <http://www.arxiv.org/abs/cond-mat?9610037>.
49. Yao Z., Postma H.W.C., Balents L., Dekker C. Carbon nanotube intramolecular junction. // *Nature*. 1999. V.402. P.273-276.
50. Bockrath M., Cobden D.H., Lu J., Rinzler A.G., Smalley R.E., Balents L., McEuen P.L. Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes. // *Nature*. 1999. V.397. P.598-601.
51. Fisher M.P.A., Dorsey A. Dissipative quantum tunneling in a biased double-well system at finite temperatures. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V.54. P.1609-1612.
52. Grabert H., Weiss U. Quantum tunneling rates for asymmetric double-well systems with ohmic dissipation. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V.54. P.1605.
53. Egger R., Gogolin A.O. Effective low-energy theory for correlated carbon nanotubes. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V.79. P.5082-5085.
54. Kane C., Balents L., Fisher M.P.A. Coulomb interactions and mesoscopic effects in carbon nanotubes. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V.79. P.5086-5089.
55. Safi I., Schultz H.J. Transport in an inhomogeneous interacting one-dimensional system. // *Phys. Rev. B*. 1995. V.52. P.17040-17043.
56. Landauer R. Conductance determined by transmission: probes and quantised constriction resistance. // *J. Phys. Cond. Matter*. 1989. V.1. P.8099-8110.

57. Landauer R. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. // *Philos. Mag.* 1970. V.21. P.863-867.
58. Datta S. *Electronic Transport Properties in Mesoscopic Systems.* // Cambridge univ. press, Cambridge. 1995. 473 p.
59. Frank S., Poncharal P., Wang Z.L., de Heer W.A. Carbon nanotube quantum resistors. // *Science*. 1998. V.280. P.1744-1746.
60. de Pablo P.J., Gomez-Navarro C., Colchero J., Serena P.A., Gomez-Herrero J., Baro A.M. Nonlinear resistance versus length in single-walled carbon nanotubes. // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V.88. P.036804.
61. Kasumov A.Yu., Deblock R., Kociak M., Reulet B., Bouchiat H., Khodos I.I., Gorbatov Yu.B., Volkov V.T., Journet C., Burghard M. Supercurrents through single-walled carbon nanotubes. // *Science*. 1999. V.284. P.1508-1510.
62. van Wees B.J., Takayanagi H. in *Mesoscopic Electron Transport.* / ed. Sohn L.L., Kouwenhoven L.P., Schon G. // Kluwer. Dordrecht. 1997. P.469.
63. Morpurgo A.F., Kong J., Marcus C.M., Dai H. Gate-controlled superconducting proximity effect in carbon nanotubes. // *Science*. 1999. V.286. P.263-265.
64. Haruyama J., Takazawa K., Miyadai S., Takeda A., Hori N., Takesue I., Kanda Y., Sugiyama N., Akazaki T., Takayanagi H. Injection of Cooper pairs into quasidiffusive multiwalled carbon nanotubes with weak localization. // *Phys. Rev. B.* 2003. V.68. P.165420-6.
65. Gonzales J. Consistency of superconducting correlations with one-dimensional electron interactions in carbon nanotubes. // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V.87. P.136401.
66. Maslov D., Stone M., Goldbart P.M., Loss D. Josephson current and proximity effect in luttinger liquids. // *Phys. Rev. B.* 1995. V.53, P.1548-1557.

67. Fazio R., Hekking F.W.J., Odintsov A.A. Josephson current through a luttinger liquid. // Phys. Rev. Lett. 1995. V.74, P.1843-1846.
68. Vaccarini L., Goze C., Aznar R., Micholet V., Journet C., Bernier P. // C. R. Acad. Sci. 1999. V.327. P.925-929.
69. Kasumov A.Yu., Khodos I.I., Ajayan P.M., Colliex C. Electrical resistance of a single carbon nanotube. // Europhys. Lett. 1996. V.34. P.429-434.
70. Smith B.W., Luzzi D.E. Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes. // J. Appl. Phys. 2001. V.90. P.3509-3515.
71. Thouless D. // Phys. Rev. Lett. 1977. V.39. P.1167-1169.
72. Абрикосов А.А. Основы теории металлов. // Москва. Наука. 1987. 520 с.
73. Gershenson M.E., Khavin Yu.B., Mikhalechuk A.G., Bozler H.M., Bogdanov A.L. Crossover from weak to strong localization in quasi-one-dimensional conductors. // Phys. Rev. Lett. 1997. V.79. P.725.
74. Maarouf A.A., Kane C.L., Mele. E.J. Electronic structure of carbon nanotube ropes. // Phys. Rev. B. 2000. V.61. P.11156-11165.
75. Fischer J.E., Dai H., Thess A., Lee R., Hanjani N.M., Dehaas D.L., Smalley R.E. Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes. // Phys. Rev. B. 1997. V.55. P.4921.
76. Тинкхам М. Введение в сверхпроводимость. // Москва. Атомиздат. 1980.
77. Gonzalez. J. Microscopic model of superconductivity in carbon nanotubes. // Phys. Rev. Lett. 2002. V.88. P.076403.
78. Sedeki A., Caron L.G., Bourbonnais C. Superconductivity in armchair carbon nanotubes. // Phys. Rev. B. 2002. V.65. P.140515.
79. de Martino A., Egger R. Superconductivity in carbon nanotube ropes: Ginzburg-Landau approach and the role of quantum phase slips. // Phys. Rev. B. 2003. V.67. P.235418.



80. Belzig W., Bruder C., Schon. G. Local density of states in a dirty normal metal connected to a superconductor. // *Phys. Rev. B.* 1996. V.54. P.9443-9447.
81. Lacerda R.G., Teh A.S., Yang M.H., Teo K.B.K., Rupesinghe N.L., Dalal S.H., Koziol K.K.K., Roy D., Amaratunga G.A.J., Milne W.I., Chhowalla M., Hasko D.G., Wyczisk F., Legagneux P. Growth of high-quality single-wall carbon nanotubes without amorphous carbon formation // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V.84, P.269-271.
82. Delzeit L., Chen B., Cassel A.M., Stevens R., Nguyen C., Meyyappan M. Multilayered metal catalysts for controlling the density of single-walled carbon nanotube growth. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V.348. P.368-374.
83. Teo K., Singh C., Chhowalla M., Milne W.I. Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology.* / Ed. Nalwa H.S. American Scientific Publishers, North Lewis Way, Stevenson Ranch, California, 2003. V.10. P.1-22.
84. Klinke C., Bonard J.-M., Kern K. Formation of metallic nanocrystals from gel-like precursor films for CVD nanotube growth: an in situ TEM characterization. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V.108. P.11357-11360.
85. Kanzow H., Ding A. Formation mechanism of single-wall carbon nanotubes on liquid-metal particles. // *Phys. Rev. B.* 1999. V.60. P.11180-11186.
86. Kanzow H., Lenski C., Ding A. Single-wall carbon nanotube diameter distributions calculated from experimental parameters. // *Phys. Rev. B.* 2001. V.63. P.125402-6.
87. de los Arcos T., Vonau F., Garnier M.G., Thommen V., Boyen H.G., Oelhafen P., Duggelin M., Mathys D., Guggenheim R. Influence of iron–silicon interaction on the growth of carbon nanotubes produced by chemical vapor deposition. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V.80. P.2383-2386.

88. Homma Y., Ogino T., Kobayashi Y., Takagi D., Ito R., Jung Y.J., Ajayan P.M. Role of transition metal catalysts in single-walled carbon nanotube growth in chemical vapor deposition. // J. Phys. Chem. B. 2003. V.107. P.12161-12164.
89. de los Arcos T., Garnier M.G., Seo J.W., Oelhafen P., Thommen V., Mathys D. The influence of catalyst chemical state and morphology on carbon nanotube growth. // J. Phys. Chem. B. 2004. V.108. P.7728-7734.
90. de los Arcos T., Garnier M.G., Oelhafen P., Mathys D., Seo J.W., Domingo C., Garcia-Ramos J.V., Sanchez-Cortes S. Strong influence of buffer layer type on carbon nanotube characteristics. // Carbon. 2004. V.42. P.187-190.
91. Javey A., Guo J., Wang Q., Lundstrom M., Dai H. Ballistic carbon nanotubes field effect transistors. // Nature. 2003. V.424. P.654-657.
92. Franklin N., Wang Q., Tomblor T. Javey A., Shim M., Dai H. Integration of suspended carbon nanotube arrays into electronic devices and electromechanical systems. // Appl. Phys. Lett. 2002. V.81. P.913-915.
93. Brintlinger T., Chen Y.-F., Durkop T., Cobas E., Fuhrer M.S., Barry J.D., Melngailis J. Rapid imaging of nanotubes on insulating substrates. // Appl. Phys. Lett. 2002. V.81. P.2454-2456.
94. Cazaux J. Some considerations on the secondary electron emission from e-irradiated insulators. // Journ. Appl. Phys. 1999. V.85. P.1137-1147.
95. Nojeh A., Wong W.-K., Yieh E., Fabian Pease R., Dai H. Electron beam stimulated field-emission from single-walled carbon nanotubes. // Journ. Vac. Sci. Technol. B. 2004. V.22. P.3124-3127.
96. A.J. Dekker. Secondary electron emission. / Ed F. Seitz, D. Turnbull, Solid State Physics. Academic Press. New York. 1958. V.6. P.251–315.
97. de Jonge N., van Druten N.J. Field emission from individual multiwalled carbon nanotubes prepared in an electron microscope. // Ultramicroscopy. 2003. V.95. P.85-91.

98. Stephan O., Taverna D., Kociak M., Suenaga K., Henrard L., Colliex C. Dielectric response of isolated carbon nanotubes investigated by spatially resolved electron energy-loss spectroscopy: From multiwalled to single-walled nanotubes. // Phys. Rev. B. 2002. V.66. P.155422-6.
99. Taverna D., Kociak M., Charbois V., Henrard L. Electron energy-loss spectrum of an electron passing near a locally anisotropic nanotube. // Phys. Rev. B. 2002. V.66. P.235419.
100. Hertel I.V., Steger H., de Vries J., Weisser B., Menzel C., Kamke B., Kamke W. Giant plasmon excitation in free C60 and C70 molecules studied by photoionization. // Phys. Rev. Lett. 1991. V.68. P.784-787.
101. Chung M.S., Everhart T.E. Role of plasmon decay in secondary electron emission in the nearly-free-electron metals. Application to aluminium. // Phys. Rev. B. 1977. V.15. P.4699-4715.