

## Модель проводимости жгутов и пленок из углеродных нанотрубок

© В.Э. Каминский<sup>†</sup>

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,  
103907 Москва, Россия

(Получена 16 сентября 1999 г. Принята к печати 30 марта 2000 г.)

Для описания электропереноса в нанотрубках предложена двухзонная модель с очень узкой запрещенной зоной. В приближении эффективной массы гамильтониан кинетической энергии квазичастиц изотропный и сильно непараболический. Получены формулы для частот релаксации импульса при рассеянии на акустических фононах. При температуре выше 4 К определены параметры модели, при которых обеспечивается хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что предложенная модель в рамках единого подхода позволяет объяснить наблюдаемые различия в температурных зависимостях проводимости жгутов и пленок из нанотрубок.

С момента открытия углеродных нанотрубок [1] исследованию их электропроводности уделялось большое внимание. Это обусловлено потенциальными возможностями их применения в устройствах нанoeлектроники и в качестве холодных катодов. В настоящее время в этом направлении проведено большое количество экспериментальных исследований (см. обзор [2]). Однако измерение электропроводности одиночных нанотрубок сопряжено со значительными экспериментальными трудностями. Поэтому большинство исследований электропроводности в настоящее время проведено на пленках или жгутах (bundle) из нанотрубок, приготовленных различными способами.

Для большинства измерений температурной зависимости проводимости как одиночных нанотрубок [3,4], так и пленок [5–8] получено ее увеличение с ростом температуры. Причем проводимость как вдоль, так и поперек оси нанотрубок имеет приблизительно одинаковую температурную зависимость. Такие температурные зависимости характерны для полупроводников. Измерения напряжения Холла [5] и термоэдс [7] указывают на преимущественно дырочный характер проводимости нанотрубок. Однако в отличие от традиционных полупроводников температурные зависимости не имеют активационного характера. Так, в [3] наблюдалась линейная зависимость проводимости от логарифма температуры в интервале  $2 < T < 100$  К, а в [8] — в интервале  $2 < T < 50$  К (см. рис. 1). В [5] была получена зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  пленки, которая хорошо описывается в интервале  $4 < T < 300$  К соотношением

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right), \quad (1)$$

где  $\rho_0$ ,  $\rho_1$ ,  $T_0$  — константы. В работах [6,7] были получены близкие по характеру к (1) зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$ . При измерениях на жгутах из однослойных нанотрубок также наблюдалось уменьшение удельного сопротивления в области низких температур [7,9]. В то же время при температуре выше 180 [7] и 50 К [9] наблюдался рост сопротивления.

Несмотря на большое количество экспериментальных результатов, в настоящее время нет ясных представлений о механизме проводимости углеродных нанотрубок. Не определены такие характеристики проводимости, как плотность носителей заряда, их эффективная масса и т. п. А большое отрицательное магнетосопротивление не имеет даже качественного объяснения в рамках известных моделей. Это в первую очередь связано со слабой разработанностью микроскопических моделей переноса. В [3,6] полученные зависимости связываются с эффектами слабой локализации. В [5] полученная зависимость качественно объясняется мезоскопической проводимостью нанотрубок, которые разделены низкими ( $\sim 10$  мэВ) потенциальными барьерами. В [9] была предложена одномерная модель, в которой основным механизмом сопротивления является рассеяние на колебаниях кручения нанотрубок. Согласно этой модели, в интервале температур  $50 < T < 300$  К сопротивление должно линейно возрастать с ростом  $T$ . Это качественно согласуется с результатами эксперимента. Однако наблюдаемое в [9] изменение более чем на порядок превышает расчетную величину. В [10], исходя из подобия температурных зависимостей, была предложена модель, которая описывает проводимость нанотрубок по аналогии с сильно проводящими полимерами.

В данной работе предложена модель для описания электропереноса в плотных жгутах и пленках их нанотрубок. Углеродные нанотрубки являются самоорганизующимися одномерными проводящими кристаллами. Причем их структура отличается большим разнообразием [2]. В одиночных нанотрубках энергетический спектр электронов в поперечном к оси направлении состоит из подзон размерного квантования. В однослойных нанотрубках, диаметр которых не превышает 1–2 нм, разность энергий подзон велика. Поэтому перенос в них имеет выраженный одномерный характер. Методам его теоретического описания посвящено значительное число работ (см., например, [9,11–14]). Несложный расчет (аналогичный двумерным электронным системам) показывает, что область локализации волновых функций электронов в поперечном к оси направлении значительно превышает диаметр однослойной нанотрубки. В жгутах

<sup>†</sup> E-mail: kamin@mail.cplire.ru

расстояние между нанотрубками порядка 1 нм. Это приводит к сильному перекрытию волновых функций. Поэтому в жгутах и пленках энергетический спектр электронов является трехмерным. Это частично подтверждают результаты измерений [5]. В жгутах из нанотруб вдоль оси труб сохраняется дальний порядок между атомами, а в поперечном направлении — по крайней мере, ближний. Пленки представляют собой набор пространственно упорядоченных нанотруб и (или) жгутов. Поэтому имеется достаточно оснований рассматривать эти объекты в первом приближении как кристаллическое вещество. Из экспериментально наблюдаемых особенностей проводимости следует, что они являются полупроводником с очень малой шириной запрещенной зоны. Общий метод построения гамильтониана в таких полупроводниках подробно описан в [15]. Как известно, он является сильно непараболическим. Однако в настоящее время крайне мало экспериментальной информации для определения параметров такого гамильтониана. В этом случае имеет смысл построения относительно простых моделей, с помощью которых по результатам измерений можно определить кинетические характеристики электронов. Поэтому представим гамильтониан для зоны проводимости в следующем простом виде:

$$H = E_e \ln \left( 1 + \frac{H_e}{E_e} \right), \quad (2)$$

где  $E_e = kT_e$  — параметр зоны,  $H_e$  — гамильтониан для параболической зоны в приближении эффективной массы ( $m_e$ ). Аналогичный гамильтониан можно написать для валентной зоны с параметром зоны  $E_h = kT_h$ . Отметим здесь, что собственные волновые функции гамильтонианов  $H$  и  $H_e$  совпадают. Данная модель отличается от традиционной наличием единственного дополнительного параметра для каждой из зон ( $T_e$  и  $T_h$ ). При бесконечном увеличении этих параметров она переходит в традиционную. Можно предположить, что эти параметры (впрочем, как и остальные количественные характеристики материала) в основном определяются типом нанотруб и их взаимным расположением в пленке. В этом случае по результатам измерений, выполненных на пленках, можно оценить кинетические характеристики электронов в одиночных нанотрубках.

Для уравнения (2) концентрация электронов определяется соотношением

$$n = N_c^* \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int G(G-1)^{1/2} F(x-\eta) dx, \quad (3)$$

где

$$N_c^* = 2 \frac{m_e \sqrt{m_e E_e} kT}{(2\pi \hbar^2)^{3/2}}$$

— эффективная плотность состояний в зоне проводимости,  $x = E/kT$ ,  $E$  — энергия,

$$G = \exp \left( \frac{E}{E_e} \right),$$

$F$  — функция распределения Ферми–Дирака,  $\eta = E_f/kT$ ,  $E_f$  — энергия Ферми.

Согласно [16], проводимость электронов в однородном полупроводнике определяется соотношением

$$\sigma_e = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{e^2}{m_e} \int \frac{d^3k}{\nu(E)} \frac{\partial F}{\partial E} \left( \mathbf{k} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \right), \quad (4)$$

где  $\nu$  — частота релаксации импульса. Так как фоннный спектр нанотруб изучен слабо, ограничимся рассмотрением рассеяния на деформационных ( $DA$ ) и поляризационных ( $PA$ ) акустических фоновых. Используя соотношения из [16] для расчета  $\nu$  и (2), несложно показать, что зависимость  $\nu(E)$  для этих типов фононов при не очень низких температурах имеет вид

$$\nu_{DA} = \frac{G}{\tau_{DA}} (G-1)^{1/2}, \quad \nu_{PA} = \frac{G}{\tau_{PA}} (G-1)^{-1/2}, \quad (5)$$

где

$$\tau_{DA} = \frac{\sqrt{2} \pi^2 \rho_m s^2 \hbar^4}{kT E_A^2 \sqrt{kT_e} m_e^{3/2}}, \quad \tau_{PA} = \frac{2\sqrt{2} \pi^2 \hbar^2 \kappa}{kT e^2 \beta} \left( \frac{kT_e}{m_e} \right)^{1/2},$$

где  $\rho_m$  — плотность материала,  $s$  — скорость звука,  $E_A$  — деформационный потенциал,  $\kappa$  — диэлектрическая проницаемость,  $\beta$  — коэффициент электромеханической связи. Аналогичные соотношения выполняются и для дырок. Полная проводимость пленки равна  $\sigma = \sigma_e + \sigma_h$ . Отметим здесь, что при бесконечном увеличении  $T_e$  (2)–(5) переходят в традиционные полупроводниковые соотношения.

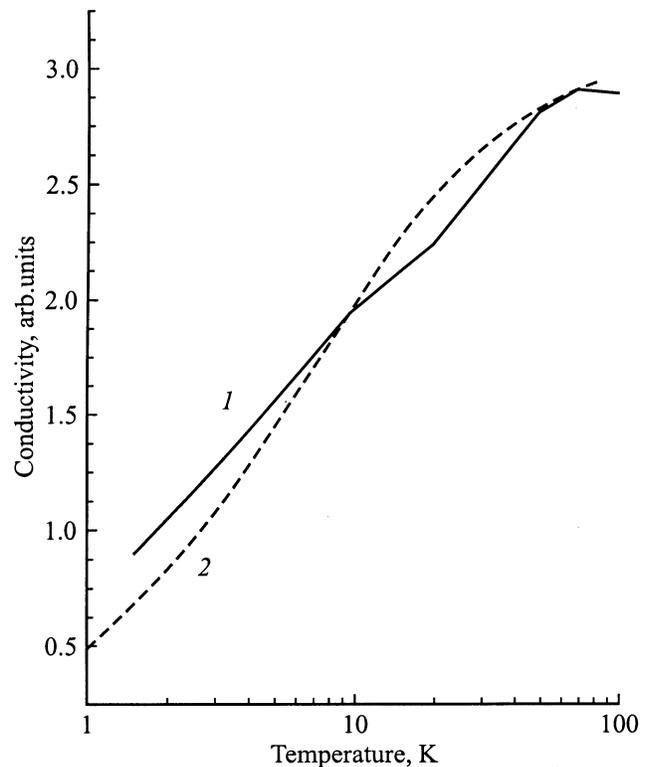
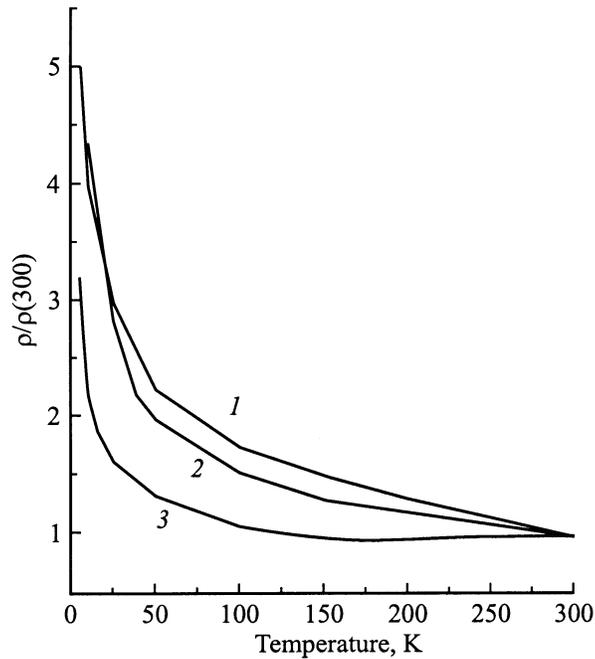


Рис. 1. Экспериментальная (1) [8] и теоретические (2) зависимости проводимости пленки из нанотруб от температуры.



**Рис. 2.** Зависимости удельного сопротивления от температуры (*1* — пленка [5], *2, 3* — отдельные жгуты [7]).

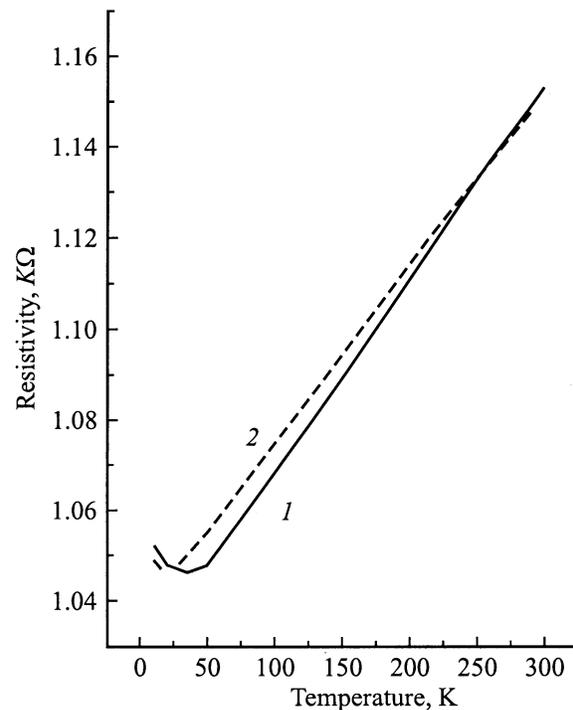
На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость проводимости от температуры пленки [8] (кривая *1*). Для расчетной зависимости были выбраны следующие параметры:  $g = m_e/m_h = 1$ ,  $T_e = 700$  К,  $T_h = 5000$  К. Величина отношения  $p = \tau_{DA}/\tau_{PA}$  для электронов взята равной 0.02. Здесь и далее для расчетов ширина запрещенной зоны принята равной нулю. Как видно, имеется хорошее согласие с экспериментальной зависимостью.

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  от температуры. Кривой *1* показаны результаты, полученные на пленке [5]. Кривые *2* и *3* получены в [7] на отдельных жгутах из однослойных нанотрубок, которые содержали углеродную сажу (sintered) и без нее (unsintered) соответственно. Рассчитанные зависимости хорошо повторяют ход экспериментальных зависимостей, если принять  $p = 0.2$ ,  $T_e = 550$  К (кривые *1* и *2*) и  $p = 0.035$ ,  $T_e = 1400$  К (кривая *3*). Для всех кривых выбраны одинаковыми  $g = 1$  и параметр дырочной зоны  $T_h = 5000$  К. Для этого набора параметров расхождение между экспериментальными и расчетными зависимостями не превышает 10%. Более точно параметры модели, соответствующие этим зависимостям, могут быть определены, например, методом наименьших квадратов. Полная проводимость является суммой проводимостей зон. Поэтому такие же результаты можно получить, если поменять местами параметры зон. Для выбранного набора параметров проводимость дырочной зоны выше. Это согласуется с результатами измерений напряжения Холла и термоэдс.

На рис. 3 приведена экспериментальная (кривая *1*) зависимость удельного сопротивления  $\rho$  от температуры отдельного жгута из однослойных нанотрубок [9]. Рас-

четная зависимость получена при  $g = 1$ ,  $p = 0.0001$ ,  $T_e = 1900$  К и  $T_h = 5000$  К. При  $T > 50$  К логарифмическая производная  $\rho$  для расчетной зависимости равна  $0.0003$  К<sup>-1</sup>. Для экспериментальной же зависимости она равна  $0.0004$  К<sup>-1</sup>. Такое различие может указывать на необходимость учета рассеяния на оптических фонах.

Как видно, вариацией только двух параметров модели можно обеспечить хорошее согласие с экспериментом в широком диапазоне температур (1–300 К) для различных образцов. Это указывает на то, что данная модель учитывает доминирующие факторы, влияющие на перенос в пленках. Для различных образцов имеется достаточно большой разброс параметров модели  $p$  и  $T_e$ . Можно предположить, что это частично связано с различным содержанием углеродной сажи и качеством электрических контактов между жгутами в пленках. Кроме того, необходимо при расчетах учитывать другие механизмы рассеяния. Однако, исходя из хорошего согласия результатов расчета и эксперимента, можно предположить, что параметры модели ( $T_e$ ,  $T_h$ ,  $m_e$ ,  $m_h$ ,  $p$ ) в основном определяются характеристиками нанотрубок (числом слоев и хиральностью). В этом случае по результатам измерения зависимости  $\sigma(T)$  можно определить параметры модели и соответственно кинетические характеристики носителей для пленок, состоящих из различных типов нанотрубок. В частности, из уравнения (2) следует, что при  $T \rightarrow (2/3)T_m$ , где  $T_m$  — меньшая из величин  $T_e$  и  $T_h$ , концентрация носителей должна неограниченно возрастать и соответственно  $\rho \rightarrow 0$ . Отсюда следует, что, измеряя  $\rho(T)$  в области высоких



**Рис. 3.** Зависимость сопротивления жгута из однослойных нанотрубок (*1* — зависимость, наблюдавшаяся в [9], *2* — расчет).

температур, можно определить меньшую из величин  $T_e$  или  $T_h$ . Если по результатам измерений определена абсолютная величина удельного сопротивления, то, используя (4), можно рассчитать величину  $N_c^* \tau_{DA} / m_e$ . Очевидно, что определенные для пленок кинетические характеристики могут быть использованы в качестве их оценки для одиночных нанотрубок.

Таким образом, в данной работе предложена простая для анализа модель зонной структуры жгутов и пленок из ориентированных нанотрубок. Она позволяет достаточно точно рассчитать проводимость и в рамках единого подхода объяснить наблюдаемые различия температурных зависимостей проводимости таких объектов.

Автор глубоко признателен З.Я. Косаковской за критические дискуссии. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-02-17130).

## Список литературы

- [1] S. Iijima. Nature (London), **354**, 56 (1991).
- [2] А.В. Елецкий. УФН, **167**, 940 (1997).
- [3] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei et al. Phys. Rev. Lett., **76**, 479 (1996).
- [4] A.Y. Kasumov, I.I. Khodos, P.M. Ajayan et al. Europhys. Lett., **34**, 429 (1996).
- [5] G. Baumgartner, M. Carrard, L. Zuppiroli et al. Phys. Rev. B, **55**, 6704 (1997).
- [6] M. Baxendale, V.Z. Mordkovich, S. Yoshimura. Phys. Rev. B, **56**, 2161 (1997).
- [7] J. Hone, I. Ellwood, M. Munro et al. Phys. Rev. Lett., **80**, 1042 (1998).
- [8] А.В. Баженов, В.В. Кведер, А.А. Максимов и др. ЖЭТФ, **113**, 1883 (1998).
- [9] C.L. Kane, E.J. Mele, R.S. Lee et al. Europhys. Lett., **41**, 683 (1998).
- [10] A.V. Kaiser, G. Düsberg, S. Roth. Phys. Rev. B, **57**, 1418 (1998).
- [11] O.M. Yevtushenko, G.Ya. Stepanyan, S.A. Maksimenko et al. Phys. Rev. Lett., **79**, 1102 (1997).
- [12] P. Garcia-Mochales, P.A. Serena. Phys. Rev. Lett., **79**, 2316 (1997).
- [13] R. Egger, A.O. Gogolin. Phys. Rev. Lett., **79**, 5082 (1997).
- [14] C.Kane, L. Balents, M.P.A. Fisher. Phys. Rev. Lett., **79**, 5086 (1997).
- [15] В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон. *Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках* (М., Наука, 1984) гл. 1, с. 28.
- [16] Ф.Г. Басс, Ю.Г. Гуревич. *Горячие электроны и сильные электромагнитные волны в плазме полупроводников и газового разряда* (М., Наука, 1975) гл. 1.

Редактор В.В. Чалдышев

## Model of conductivity of carbon nanotube bundles and films

V.E. Kaminskii

Institute of Radio Engineering and Electronics,  
Russian Academy of Sciences,  
103907 Moscow, Russia

**Abstract** For electron transport in nanotubes two-band model with very narrow band gap is proposed. In effective mass approximation the Hamiltonian of quasi-particle kinetic energy is isotropic and strongly non-parabolic. For coupling with acoustic phonons formula of momentum scattering rates are obtained. For temperature above 4 K model parameters which provide well agreement with available experimental data are determined. It is shown that the proposed model permits within general approach to explain observed variety of conductivity temperature dependence of nanotube bundles and films.