

УДК 546.26:544.227:546.083

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПЬЕЗООТКЛИКА

© 2023 г. М. В. Ильина^{1, *}, О. И. Соболева², М. Р. Польшвинова²,
Д. И. Селиванова², С. А. Хубежов^{2, 3}, О. И. Ильин²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
Таганрог, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Лаборатория технологии функциональных наноматериалов, Таганрог, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова”, Владикавказ, Россия

*E-mail: mailina@sfsedu.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

С использованием метода силовой микроскопии пьезоотклика охарактеризованы пьезоэлектрические свойства вертикально ориентированных углеродных нанотрубок и установлена их зависимость от концентрации легирующей примеси азота. Показано, что углеродные нанотрубки обладают преимущественно продольной поляризацией, что обусловлено направлением дипольного момента в бамбукообразных “перемычках” нанотрубок. Установлено, что уменьшение температуры роста от 690 до 645°C приводит к увеличению пьезоэлектрического модуля углеродных нанотрубок от 4.5 до 21.2 пм · В⁻¹. Полученные результаты могут быть использованы при разработке энергоэффективных устройств нанопьезотроники.

DOI: 10.31857/S0367676523702447, EDN: GXAYJJ

ВВЕДЕНИЕ

Исследования последних лет показывают, что на проводимость полупроводниковых наноструктур значительное влияние может оказывать пьезотронный эффект, связанный с изменением динамики носителей зарядов за счет пьезоэлектрической поляризации деформированной наноструктуры [1–3]. Исследованиями в данной области занимается новое междисциплинарное направление на стыке пьезоэлектричества, физики полупроводников и наноматериалов – нанопьезотроника [2]. Основной целью нанопьезотроники является разработка устройств гибкой и носимой электроники, сенсоров деформации, МЭМС и автономных источников питания [1, 4]. Функциональным материалом нанопьезотроники, как правило, выступают не тонкие пленки, а одномерные наноструктуры (нитевидные нанокристаллы и нанотрубки) в виду их более высоких значений упругости и чувствительности к внешним механическим воздействиям, включая наноразмерные деформации и вибрации [5]. Исторически первыми материалами нанопьезотроники являлись полупроводни-

ковые нитевидные нанокристаллы со структурой вюрцита или цинковой обманки, такие как ZnO, GaN и CdS [5, 6]. Однако, данные наноструктуры демонстрировали недостаточно высокие значения пьезоэлектрических коэффициентов (менее 20 пм · В⁻¹ [7]), что существенно ограничивало их применение в устройствах нанопьезотроники. На следующем этапе рассматривались наноструктуры BaTiO₃, представляющие собой бесвинцовый пьезокерамический материал со значением пьезоэлектрического модуля до 130 пм · В⁻¹ [8]. Однако, из-за высокой хрупкости и низкой прочности наноструктуры BaTiO₃ не подходили для гибких и деформируемых устройств.

В последние годы в качестве материала нанопьезотроники активно исследуются углеродные наноструктуры в виду высоких значений упругости, прочности и аномальных пьезоэлектрических свойств [9–12]. Проявление пьезоэлектрических свойств в углеродных наноструктурах возможно при нарушении их centrosymmetричной структуры путем создания неравномерной деформации [9–12], формирования несиммет-

Таблица 1. Геометрические и структурные параметры экспериментальных образцов УНТ

Температура роста, °C	Диаметр УНТ, нм	Длина УНТ, мкм	Концентрация азота, %	N ₅ [*] , %	N ₆ [*] , %	N _G [*] , %
645	59 ± 31	24.2 ± 0.64	4.47	36.8	39.8	17.6
660	66 ± 22	20.7 ± 0.63	3.50	40.2	35.2	18.5
675	58 ± 28	16.9 ± 0.37	2.87	27.7	48.6	20.3
690	79 ± 33	30.8 ± 0.75	2.80	27.3	43.2	19.3

* Распределение азота по типу формируемых дефектов: N₅ – азот пиррольного типа; N₆ – азот пиридинового типа, включая его оксид; N_G – азот графитового типа.

ричных пор [13] или селективной адсорбции атомов [14]. Наибольший интерес при разработке устройств нанопьезотроники представляют одномерные углеродные наноструктуры – вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (УНТ), выступающие альтернативой нитевидным нанокристаллам и демонстрирующие значения пьезоэлектрического модуля (до 200 пм · В^{–1} [15]), сопоставимые со значениями для объемных пьезокерамических материалов [5]. Как показали результаты наших исследований, столь высокое значение пьезоэлектрического модуля УНТ обусловлено неравномерным перераспределением плотности электронов в результате легирования нанотрубок атомами азота и формирования бамбукообразных “перемычек” [16–18]. Однако на данный момент остаются открытыми вопросы о влиянии концентрации легирующей примеси азота на их пьезоэлектрические свойства.

В связи с этим возникает необходимость характеристики пьезоэлектрических свойств вертикально ориентированных УНТ в зависимости от данных параметров. Основной сложностью при экспериментальных исследованиях данных структур является необходимость формирования верхнего электрода к вершине единичной УНТ. Частично данная проблема решается при использовании методов атомно-силовой микроскопии (АСМ), где в качестве верхнего электрода выступает проводящий зонд. Однако применение контактных методик АСМ, к которым относится и силовая микроскопия пьезоотклика (СМП), приводит к отрыву УНТ от подложки вблизи ее основания [19, 20], что ограничивает их применение для характеристики вертикально ориентированных УНТ.

В данной работе обозначенные трудности решались с использованием метода СМП в прыжковом режиме, который позволяет минимизировать величину латеральных сил при взаимодействии зонда с нанотрубкой и предотвратить ее отрыв от подложки. Использование данного метода позволило охарактеризовать направление поляризации и величину пьезоэлектрического модуля УНТ в зависимости от концентрации легирующей примеси азота.

МЕТОДЫ

Для установления экспериментальных закономерностей влияния концентрации легирующей примеси азота на пьезоэлектрические свойства УНТ была выращена серия образцов вертикально ориентированных УНТ методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (ПХОГФ). Изображения образцов, полученные с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке NovaNanoLab 600 (FEI, Нидерланды), представлены на рис. 1. В качестве нижнего электрода выступал подслоя TiN толщиной 100 нм, нанесенный методом магнетронного напыления на подложку кремния. Толщина каталитического слоя никеля составляла 15 нм. Мощность DC плазмы составляла 40 Вт (400 В, 0.1 А). Соотношение потоков технологических газов ацетилена и аммиака в процессе роста составляло 1 : 3 (70 и 210 см³ · мин^{–1}, соответственно). Время роста составляло 15 мин. Контроль дефектности и концентрации легирующей примеси азота, в частности, выполнялся путем изменения температуры роста УНТ от 645 до 690°C. Уменьшение дефектности УНТ с ростом температуры нами было показано в предыдущих работах [21, 22]. Основные параметры экспериментальных образцов вертикально ориентированных УНТ представлены в табл. 1.

Оценка геометрических параметров УНТ производилась на основе статистической обработки РЭМ изображений с помощью встроенного программного обеспечения NovaNanoLab 600. Оценка концентрации легирующей примеси азота выполнялась на основе результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием установки K-AlphaThermoScientific с источником монохроматического рентгеновского излучения Al K_α (hν = 1486.6 эВ).

Исследования пьезоэлектрических свойств вертикально ориентированных УНТ выполнялись методом СМП в прыжковом режиме с использованием зондовой нанолaborатории (ЗНЛ) NTEGRA (NTMDT-SI, Россия). Прыжковый режим СМП является более щадящей методикой исследования, так как производится подвод и отвод зонда АСМ в каждой точке измерения без его

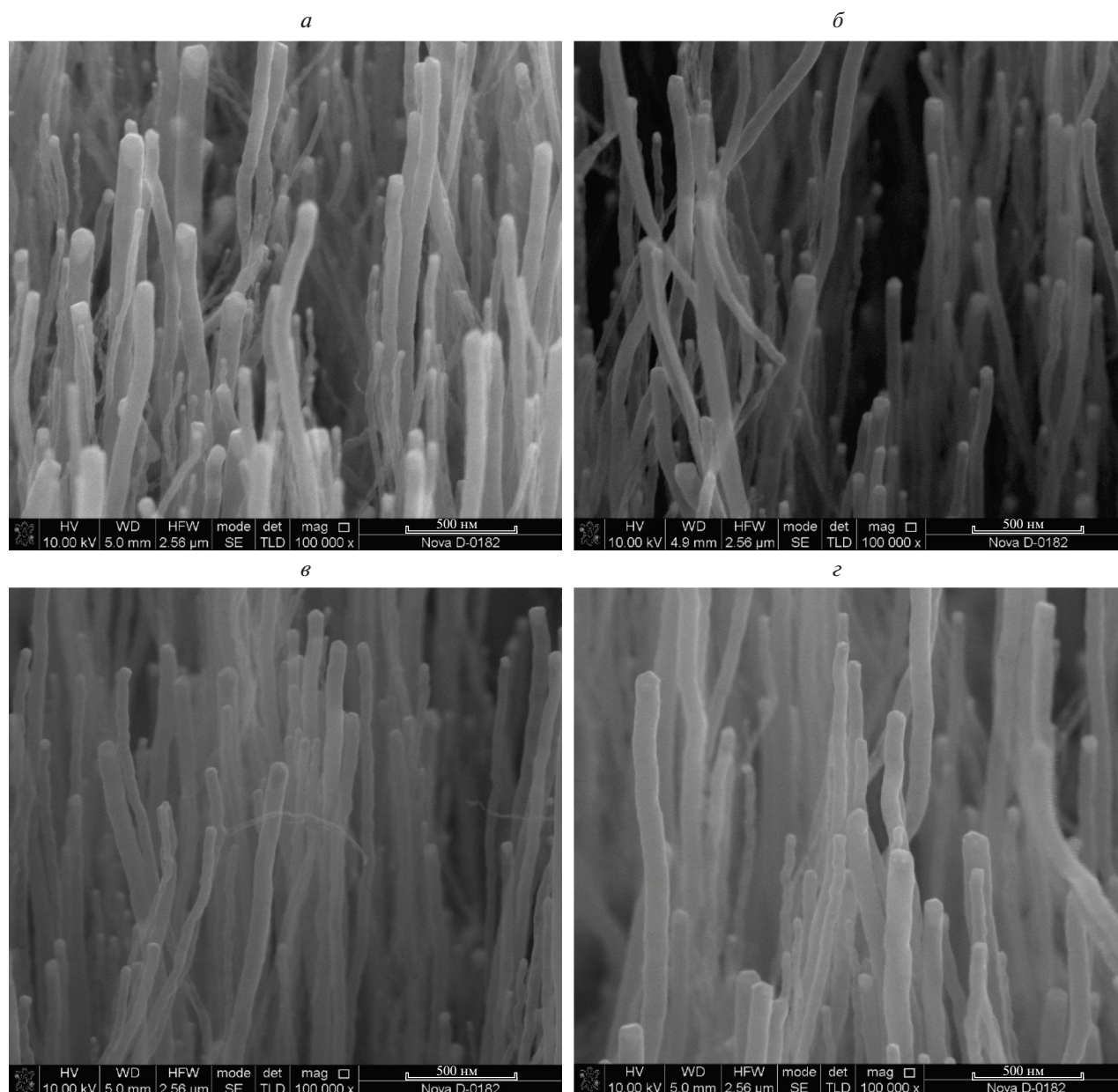


Рис. 1. РЭМ-изображения исследуемых массивов УНТ, выращенных при температуре: 645 (а); 660 (б); 675 (в) и 690°C (г).

латерального смещения в момент контакта с поверхностью образца, что отличает его от контактных методиках АСМ, приводящих к отрыву вертикально ориентированных УНТ от подложки в процессе сканирования [19]. Карты распределения нормального и латерального пьезооткликов строились на основе набора силовых кривых при подаче переменного напряжения $U_{AC}(\sin(\varphi t))$ ($U_{AC} = 1$ В, $\varphi = 5$ кГц) в момент касания зондом образца. В качестве верхнего электрода использовался зонд марки НА_НС с проводящим платиновым покрытием. Коэффициент жесткости зонда составлял $12 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, резонансная частота

235 кГц. Величина пьезоэлектрического модуля d_{33} оценивалась на основе зависимости амплитуды нормального пьезоотклика A от величины U_{DC} импульса напряжения $U = U_{DC} + U_{AC}(\sin(\varphi t))$ по формуле $d_{33} = k dA / dU_{DC}$ [23]. В качестве пьезоотклика выступало смещение зонда, возникающее в результате деформации УНТ при приложении импульса напряжения, а коэффициент пропорциональности, связывающий измеренное смещение зонда в нА и деформацию УНТ в пм. Для данной измерительной системы $k = 19 \text{ пм} \cdot \text{нА}^{-1}$.

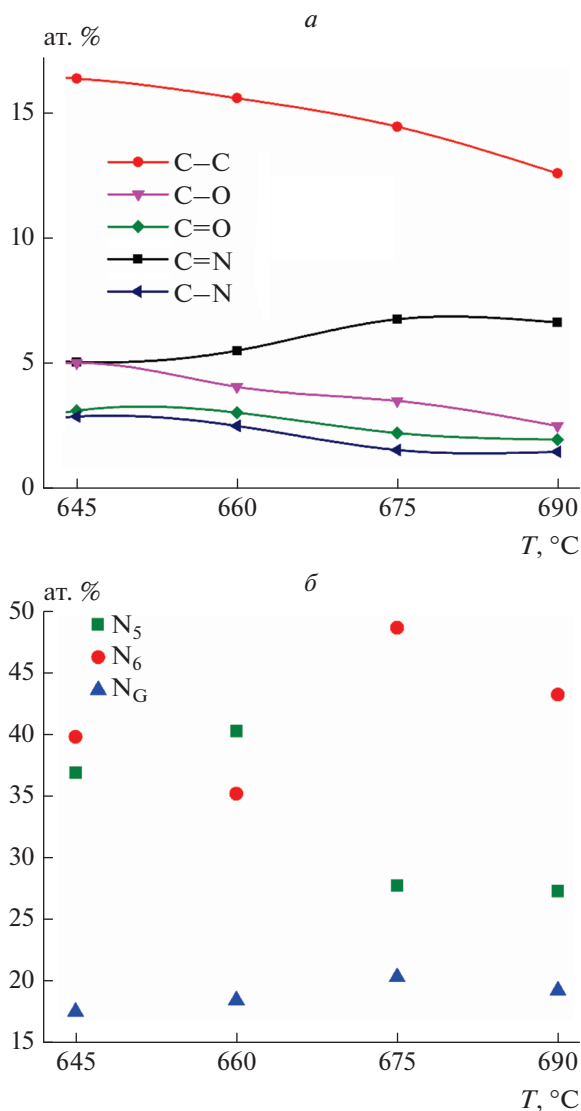


Рис. 2. Распределение связей углерода (а) и азота (б) в УНТ в зависимости от температуры роста.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований массивов УНТ методом РЭМ показали, что при уменьшении температуры роста наблюдается уменьшение диаметра и увеличение длины выращенных нанотрубок (табл. 1). Изменение геометрических параметров УНТ было вызвано увеличением скорости поверхностной диффузии атомов никеля при увеличении температуры роста. Данный факт, в свою очередь, приводил к коагуляции мелких каталитических центров в более крупные центры и к последующему увеличению диаметра нанотрубок [24]. Кроме того, увеличение диаметра каталитических центров приводило к снижению их каталитической активности в результате уменьшения скорости диффузии атомов углерода внутрь ката-

лизатора, что вызывало и уменьшение длины выращенных УНТ [24]. При этом при температуре 690°C наблюдалось резкое увеличение длины нанотрубки, что может быть вызвано существенным снижением ее дефектности [25].

Результаты исследований образцов УНТ методом РФЭС показали снижение концентрации примеси азота в УНТ почти в 2 раза с увеличением температуры роста от 645 до 690°C (табл. 1). Кроме того, анализ спектра линии углерода C1s показал, что концентрации связи C—C, характеризующей нарушение двумерной структуры нанотрубки, и связей углерода с кислородом (C—O и C=O) уменьшаются (рис. 2а). Снижение концентрации связей углерода с кислородом также позволяет говорить о уменьшении степени дефектности УНТ в виду того, что данные связи возникают, в первую очередь, на дефектах структуры, а бездефектные УНТ обладают гидрофобными свойствами [26]. Интересным представляется также тот факт, что с увеличением температуры роста наблюдается одновременное увеличение концентрации связи C=N от 5.1 до 6.6% и уменьшение концентрации связи C—N от 2.9 до 1.4% (рис. 2а), что говорит о перераспределении атомов азота по типу формирующихся дефектов.

Так анализ спектра линии углерода N1s показал, что при увеличении температуры роста УНТ наблюдалось не только уменьшение концентрации азота, но и его перераспределение по типу формирующихся дефектов. Концентрация азота пиррольного типа (400.1–400.2 эВ), представляющего собой замещение атома углерода атомом азота с образованием дефекта-пятиугольника и отвечающего за формирование бамбукообразных дефектов [27–29], уменьшалась от 40.2 до 27.3 ат. % (рис. 2б). Концентрация азота пиридинового типа (398.5–398.8 эВ) и его окисленной формы (403.2 эВ), представляющих собой замещение атома углерода атомом азота с образованием вакансии [27–29], увеличивалась от 35.2 до 48.6 ат. % (рис. 2б). Концентрация азота графитового типа (401.1 эВ), представляющего собой простое замещение атома углерода атомом азота [27–29], изменялась незначительно от 17.6 до 20.3 ат. % (рис. 2б). Таким образом, наблюдалось снижение дефектности УНТ за счет одновременного уменьшения концентрации легированного азота и его пиррольной формы, приводящей к наибольшему искажению гексагональной решетки УНТ.

Исследования методом СМП в прыжковом режиме позволили проанализировать распределение пьезоотклика по поверхности массивов УНТ и достаточно четко локализовать вершины нанотрубок (рис. 3). Было показано, что на вершинах УНТ наблюдается значительный нормальный пьезоотклик (рис. 3б), в 3–6 раз превосходящий

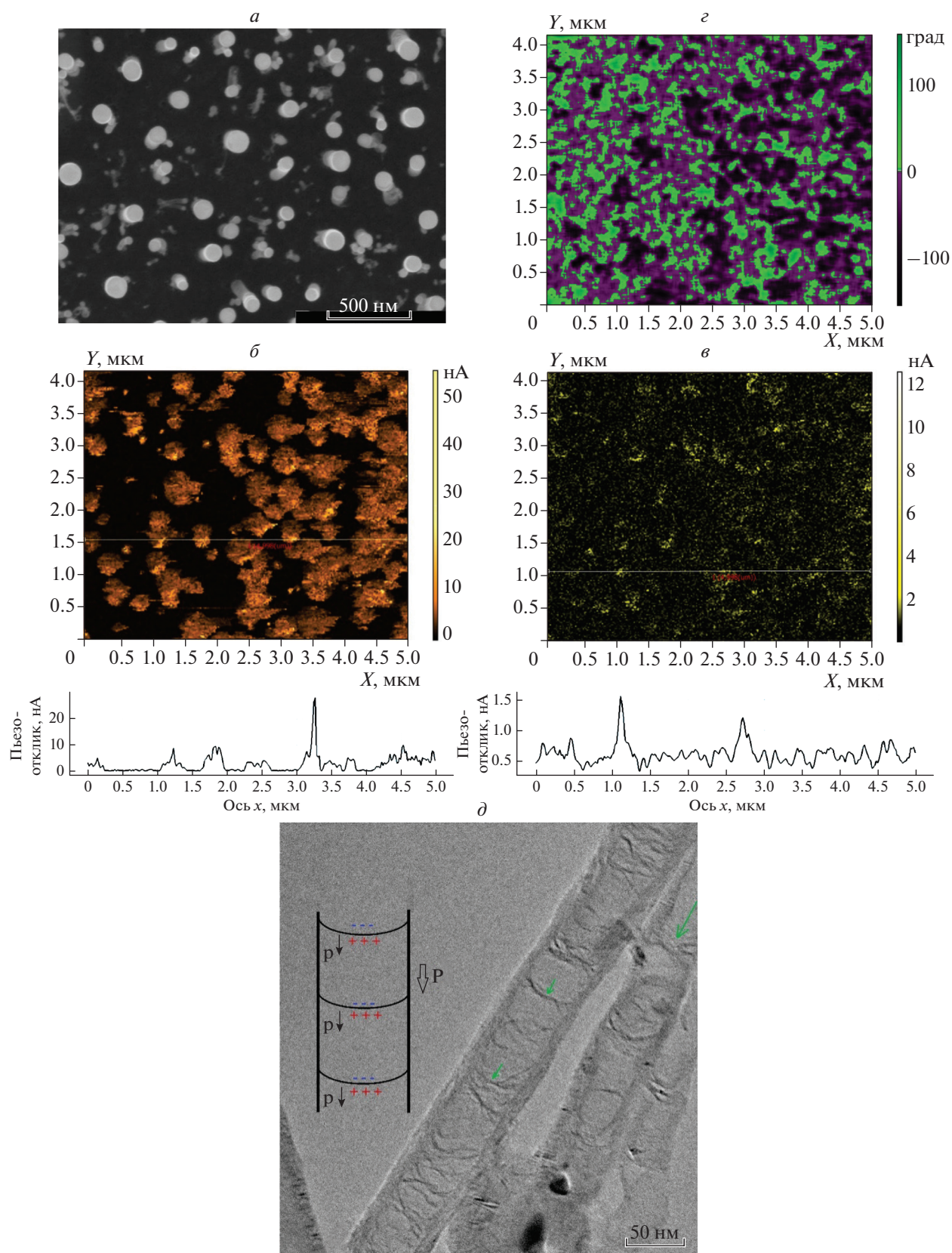


Рис. 3. РЭМ-изображение участка массива УНТ размером $5 \times 5 \text{ мкм}^2$, вид сверху (а); распределения по поверхности массива УНТ: нормального пьезоотклика с сечением вдоль оси x (б), латерального пьезоотклика с сечением вдоль оси x (в), фазы сигнала нормального пьезоотклика СМП (г); ПЭМ-изображение УНТ с бамбукообразными “перемычками” (некоторые отмечены зелеными стрелками) со схематическим изображением направления поляризации УНТ (д).

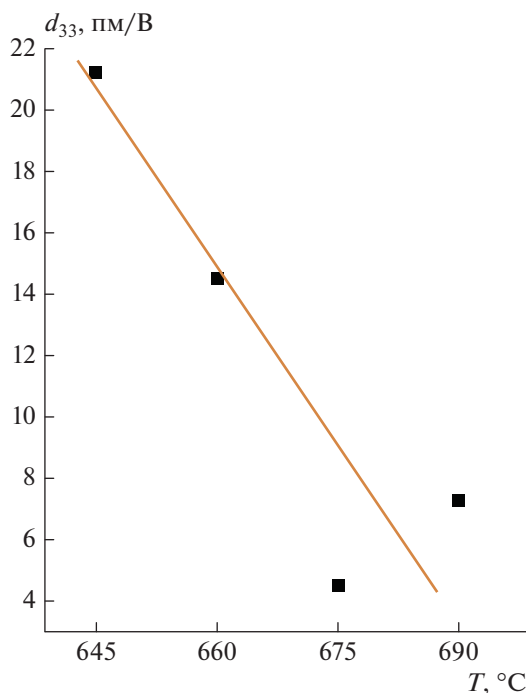


Рис. 4. Экспериментальная зависимость пьезоэлектрического модуля d_{33} УНТ в зависимости от температуры роста.

латеральный пьезоотклик (рис. 3в). При этом анализ сигнала фазы продольного пьезоотклика СМП показал, что продольная поляризация направлена от вершин нанотрубок к основанию, что соответствует отрицательным значениям фазы (темные области на рис. 3г). Данное направление обусловлено направлением дипольного момента p_i в бамбукообразных “перемычках” в УНТ, представляющих собой изогнутую графеновую плоскость, где в области сжатия должен концентрироваться отрицательный заряд, а в области растяжения — положительный (рис. 3д).

Результаты исследования пьезоэлектрического модуля (d_{33}) УНТ показали уменьшение значения d_{33} от 21.2 до 4.5 пм · В⁻¹ при увеличении температуры роста от 645 до 675°C (рис. 4). При температуре 690°C значение d_{33} увеличилось до 7.2 пм · В⁻¹, что, вероятно, вызвано значительным увеличением аспектного отношения длины к диаметру УНТ (табл. 1). Так, с уменьшением диаметра нанотрубки увеличивается кривизна поверхности графенового листа, образующего бамбукообразную “перемычку”, которая вызывает пропорциональное увеличение дипольного момента p_i [30]. Увеличение длины УНТ приводит к увеличению числа “бамбукообразных” перемычек и, как следствие, увеличению суммарного дипольного момента. При этом общая тенденция снижения пьезоэлектрического модуля УНТ с увеличением температуры роста вызвана

уменьшением концентрации азота, в частности пиррольного типа (рис. 2б). Данная закономерность хорошо согласуется с предложенным ранее механизмом возникновения пьезоэлектрического эффекта, основанного на формировании дипольного момента в УНТ в результате ассиметричного перераспределения плотности электронов в бамбукообразных “перемычках”, образующихся при внедрении азота пиррольного типа [16]. Полученную закономерность необходимо учитывать при разработке устройств нанопьезотроники на их основе таких как элементы энергонезависимой памяти [31, 32] и наногенераторы [16, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с использованием метода силовой микроскопии пьезоотклика охарактеризованы пьезоэлектрические свойства вертикально ориентированных углеродных нанотрубок и установлена их зависимость от концентрации легирующей примеси азота. Показано, что УНТ обладают преимущественно продольной поляризацией, направленной от вершин нанотрубок к их основанию, что обусловлено направлением дипольного момента в бамбукообразных “перемычках” нанотрубок. Показано, что уменьшение температуры роста от 690 до 645°C приводит к увеличению концентрации легирующей примеси азота, в частности пиррольного типа, что вызывает увеличение пьезоэлектрического модуля УНТ от 4.5 до 21.2 пм · В⁻¹. Дальнейшие исследования будут направлены на повышение пьезоэлектрического модуля УНТ путем повышения концентрации легирующей примеси азота пиррольного типа в результате снижения температуры роста и повышения соотношения технологических газов ацетилена и аммиака с целью разработки высокоэффективных наногенераторов и высокочувствительных сенсоров деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание в области научной деятельности № FENW-2022-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Z.L. // Adv. Mater. 2012. V. 24. No. 34. P. 4632.
2. Wang Z.L. // Adv. Mater. 2007. V. 19. No. 6. P. 889.
3. Gao Y., Wang Z.L. // Nano Lett. 2007. V. 7. No. 8. P. 2499.
4. Hu Y., Wang Z.L. // Nano Energy. 2014. V. 14. P. 3.
5. Wang Z.L. // Nano Today. 2010. V. 5. No. 6. P. 540.
6. He J. H., Hsin C. L., Liu J. et al. // Adv. Mater. 2007. V. 19. No. 6. P. 781.
7. Mahapatra S. Das, Mohapatra P.C., Aria A.I. et al. // Adv. Sci. 2021. V. 8. No. 17. Art. No. 2100864.
8. Choi I., Lee S.-J., Kim J.C. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 511. Art. No. 145614.

9. Wang X., Tian H., Xie W. et al. // NPG Asia Mater. 2015. V. 7. No. 1. Art. No. e154.
10. da Cunha Rodrigues G., Zelenovskiy P., Romanyuk K. et al. // Nature Commun. 2015. V. 6. Art. No. 7572.
11. Bistoni O., Barone P., Cappelluti E. et al. // 2D Mater. 2019. V. 6. No. 4. Art. No. 045015.
12. Duggen L., Willatzen M., Wang Z.L. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. No. 36. P. 20581.
13. Chandratre S., Sharma P. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. No. 2. Art. No. 023114.
14. Ong M.T., Reed E.J. // ACS Nano 2012. V. 6. No. 2. P. 1387.
15. Il'ina M.V., Il'in O.I., Guryanov A.V. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. No. 18. P. 6014.
16. Il'ina M., Il'in O., Osotova O. et al. // Carbon. 2022. V. 190. P. 348.
17. Il'ina M.V., Osotova O.I., Rudyk N.N. et al. // Diam. Relat. Mater. 2022. V. 126. Art. No. 109069.
18. Il'ina M.V., Soboleva O.I., Rudyk N.N. et al. // J. Adv. Dielectr. 2022. Art. No. 2241001.
19. Il'ina M.V., Il'in O.I., Smirnov V.A. et al. Atomic-force microscopy and its applications. IntechOpen, 2019. P. 49.
20. Агеев О.А., Ильин О.И., Коломийцев А.С. и др. // На-но-микросист. техн. 2012. № 3. С. 9.
21. Il'ina M. V., Il'in O.I., Rudyk N.N. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. No. 11. Art. No. 2912.
22. Il'in O.I., Il'ina M.V., Rudyk N.N. et al. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2018. V. 9. No. 1. P. 92.
23. Neumayer S.M., Saremi S., Martin L.W. et al. // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. No. 17. Art. No. 171105.
24. Il'in O.I., Rudyk N.N., Fedotov A.A. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. No. 3. Art. No. 554.
25. Louchev O.A. // Phys. Stat. Sol. Appl. Res. 2002. V. 193. No. 3. P. 585.
26. Lee W.J., Maiti U.N., Lee J.M. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. No. 52. P. 6818.
27. Yamada Y., Kim J., Matsuo S., Sato S. // Carbon. 2014. V. 70. P. 59.
28. Inagaki M., Toyoda M., Soneda Y., Morishita T. // Carbon. 2018. V. 132. P. 104.
29. Arenal R., Henrard L., Roiban L. et al. // Nano Lett. 2014. V. 14. No. 10. P. 5509.
30. Kundalwal S.I., Meguid S.A., Weng G.J. // Carbon. 2017. V. 117. P. 462.
31. Ильина М. В., Ильин О. И., Осотова О. И. и др. // Росс. нанотехнол. 2021. Т. 16. № 6. С. 857. Il'ina M.V., Il'in O.I., Osotova O.I. et al. // Nanobiotechnol. Rep. 2021. V. 16. No. 6. P. 821.
32. Il'ina M.V., Il'in O.I., Osotova O.I. et al. // Diam. Relat. Mater. 2022. V. 123. Art. No. 108858.

Characterization of vertically aligned carbon nanotubes by piezoresponse force microscopy

**M. V. Il'ina^{a, *}, O. I. Soboleva^b, M. R. Polyvianova^b,
D. I. Selivanova^b, S. A. Khubezhov^{b, c}, O. I. Il'in^b**

^a*Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics and Equipment Engineering, Taganrog, 347922 Russia*

^b*Southern Federal University, Research Laboratory of Functional Nanomaterials Technology, Taganrog, 347922 Russia*

^c*North Ossetian State University, Vladikavkaz, 125993 Russia*

^{*}*e-mail: mailina@sfned.ru*

The piezoelectric properties of vertically aligned carbon nanotubes (CNTs) are characterized using the piezo-response force microscopy method. Dependence of piezoelectric properties on the nitrogen concentration is established. It is shown that CNTs have predominantly longitudinal polarization due to the direction of the dipole moment in the bamboo-like “bridges”. It has been established that a decrease in the growth temperature from 690 to 645°C leads to an increase in the piezoelectric strain coefficient of CNTs from 4.5 to 21.2 pm · V⁻¹. The obtained results can be used in the development of energy-efficient nanopiezotronic devices.