

НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТРУБКИ

УДК 546.26+544.227+546.083

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ НАНОГЕНЕРАТОРОВ

© 2024 г. М. В. Ильина^{1,*}, О. И. Соболева², М. Р. Польшвинова^{1,2}, С. А. Хубежов³, О. И. Ильин^{1,2}

¹Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Таганрог, Россия

²Южный федеральный университет, Научно-исследовательская лаборатория технологии функциональных наноматериалов, Таганрог, Россия

³Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия

*E-mail: mailina@sfedu.ru

Поступила в редакцию 05.06.2023 г.

После доработки 05.06.2023 г.

Принята к публикации 21.06.2023 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния соотношения потоков технологических газов ацетилена и аммиака на величину пьезоэлектрического модуля легированных азотом углеродных нанотрубок (N-УНТ). Установлено, что значение пьезоэлектрического модуля N-УНТ возрастает от 10.9 до 20.6 пм/В при увеличении соотношения потоков от 1:1 до 1:6, а затем уменьшается до 18.4 пм/В при увеличении соотношения до 1:10. Показано, что данная нелинейная зависимость обусловлена одновременным изменением концентрации легирующей примеси азота и геометрических параметров нанотрубки. Полученные результаты могут быть использованы при разработке энергоэффективных пьезоэлектрических наногенераторов на основе N-УНТ.

DOI: 10.56304/S1992722323060079

ВВЕДЕНИЕ

Стремительно развивается область носимой электроники (часы, наушники, телефоны и т.д.), что требует разработки новых энергоэффективных источников питания таких устройств [1, 2]. Проводимые исследования направлены на создание автономных источников питания, принцип работы которых основан на эффективном преобразовании энергии окружающей среды в электрическую. Наилучшие результаты в этом направлении достигнуты при создании наногенераторов — устройств на основе наноразмерных структур, способных преобразовывать внешние механические вибрации, возникающие под действием движения волн, потоков воздуха, шума проезжающих машин или движения человеческого тела, в электрический ток или потенциал [3, 4]. В основе работы наногенераторов, как правило, лежит пьезоэлектрический эффект, количественно характеризующийся величиной пьезоэлектрического модуля, определяющего плотность заряда под действием механического напряжения и, наоборот, величину деформации при приложении внешнего электрического поля [5]. Для эффективной работы пьезоэлектрических наногенераторов (ПЭНГ) требуются наноразмерные структуры с высокими значениями пьезоэлектриче-

ского модуля, прочности и гибкости. При этом структуры на основе классических пьезокерамических материалов (цирконат-титанат свинца) не могут быть использованы из-за содержания свинца [6], являющегося токсичным материалом. Полупроводниковые наноструктуры на основе ZnO и GaN обладают низким пьезоэлектрическим модулем [3, 7], а бессвинцовый BaTiO₃ является хрупким материалом [8]. На данный момент наилучшим образом обозначенным требованиям отвечают полимерные пьезоэлектрики, такие как поливинилиденфторид и его сополимеры [9], но их применение ограничивают сложности при формировании качественного электрического контакта. В связи с этим поиск подходящих функциональных материалов для эффективных ПЭНГ продолжается.

В рамках данного исследования в качестве такого материала рассмотрены легированные азотом углеродные нанотрубки (N-УНТ). В [10, 11] установлено, что N-УНТ проявляют аномально высокий пьезоэлектрический отклик (до 200 пм/В), связанный с формированием в полости N-УНТ бамбукообразных “перемычек”, обладающих ненулевым дипольным моментом. Было установлено, что величина пьезоэлектрического модуля d_{33} N-УНТ зависит от аспектного отношения длины

нанотрубки к диаметру [12, 13], от дефектности N-УНТ [14] и концентрации атомов азота [11, 15]. Поскольку данные параметры N-УНТ определяются режимами роста N-УНТ, важно установить закономерности влияния режимов роста N-УНТ на пьезоэлектрические свойства N-УНТ.

Цель данной работы — исследование влияния соотношения потоков технологических газов ацетилена и аммиака на пьезоэлектрический модуль N-УНТ для разработки энергоэффективных ПЭНГ на их основе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах с массивами вертикально ориентированных углеродных нанотрубок, выращенных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы в потоках технологических газов ацетилена (C_2H_2) и аммиака (NH_3). Поток C_2H_2 был фиксированным и составлял $35 \text{ см}^3/\text{мин}$, поток NH_3 изменялся от 35 до $350 \text{ см}^3/\text{мин}$. Рост N-УНТ осуществлялся при температуре 550°C в течение 30 мин. Давление в камере поддерживалось на уровне 600 Па. Мощность плазмы составила 40 Вт. Толщина каталитического слоя Ni — 15 нм. В качестве нижнего электрода использовали молибден толщиной 100 нм, позволяющий вырастить N-УНТ с высокой концентрацией легирующей примеси азота (до 12%) [16].

Исследование геометрических параметров, структуры и элементного состава массивов УНТ осуществляли с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием Nova NanoLab 600 (FEI, Нидерланды), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием Tescna Osiris (FEI, Нидерланды) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием установки K-Alpha ThermoScientific с источником монохроматического рентгеновского излучения AlK_α ($h\nu = 1486.6 \text{ эВ}$).

Исследование пьезоэлектрического модуля N-УНТ выполняли методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП). В качестве верхнего электрода использовали коммерческий зонд NSG10 с проводящим покрытием TiN. Зонд подводился в контакт к вершине N-УНТ, и в систему “зонд/N-УНТ/нижний электрод” подавалось переменное напряжение $U = U_{DC} + U_{AC}(\sin \phi t)$ при $U_{DC} = \pm 10 \text{ В}$ и $U_{AC} = \pm 3 \text{ В}$ с частотой $\phi = 5 \text{ кГц}$. Под действием внешнего электрического поля N-УНТ деформировались, что приводило к смещению зонда, которое детектировалось оптической системой атомно-силового микроскопа. Величина пьезоэлектрического модуля определялась как

$$d_{33} = k \frac{dA}{dU_{DC}}, \quad (1)$$

где dA/dU_{DC} — приращение амплитуды смещения зонда A при приращении амплитуды напряжения U_{DC} , k — коэффициент пропорциональности, связывающий смещение зонда, измеренное в нА, и деформацию N-УНТ в пм. Для данной измерительной системы k составил 24.7 пм/нА .

Отметим, что разрушения N-УНТ под действием внешнего электрического поля при приложении $U_{DC} = \pm 10 \text{ В}$ не наблюдалось ввиду высокого сопротивления (около МОм) системы “нижний электрод/N-УНТ/зонд”.

Для позиционирования зонда над вершинами нанотрубок во время измерения пьезоэлектрического модуля проводили предварительное сканирование поверхности массивов N-УНТ в прыжковом режиме СМП. В данном режиме изображение поверхности и пьезоотклика строится на основании набора кривых подвода—отвода, и отрыв зонда от образца происходит на каждом цикле колебаний зонда. Это позволяет минимизировать латеральные смещения N-УНТ в процессе сканирования и избежать слипания нанотрубок в пучки, как это наблюдается при сканировании в полуконтактном режиме [11]. Кроме того, в момент контакта зонда с образцом прикладывается переменное напряжение U_{AC} , вызывающее механические колебания нанотрубки под зондом и позволяющее оценить величину ее пьезоотклика. На рис. 1 представлены изображения рельефа поверхности и нормального пьезоотклика массива N-УНТ, полученные методом СМП в прыжковом режиме.

На изображениях поверхности и пьезоотклика видно (рис. 1в, 1г), что прыжковый режим СМП позволяет идентифицировать вершину нанотрубки и провести дальнейшие измерения ее пьезоэлектрического модуля. Так, количество детектируемых вершин N-УНТ вдоль линии сечения полученных изображений хорошо коррелирует с количеством вершин N-УНТ, приходящихся на ту же длину отрезка РЭМ-изображения (рис. 1а), и составляет 12–15 штук. Отметим, что высота N-УНТ на изображении поверхности (рис. 1в) существенно занижена (до 120 нм), что связано с тем, что зонд детектирует сигнал преимущественно с поверхности, не проникая глубоко в массив.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ РЭМ-изображений массивов N-УНТ показал, что с увеличением соотношения потоков $C_2H_2:NH_3$ наблюдается увеличение плотности нанотрубок в массиве за счет более активного роста N-УНТ на мелких каталитических центрах никеля (рис. 2). Как известно, скорость роста УНТ определяется скоростью осаждения молекул ацетилена на поверхность каталитических центров и скоростью десорбции водорода, образовавшегося после диссоциации молекулы ацети-

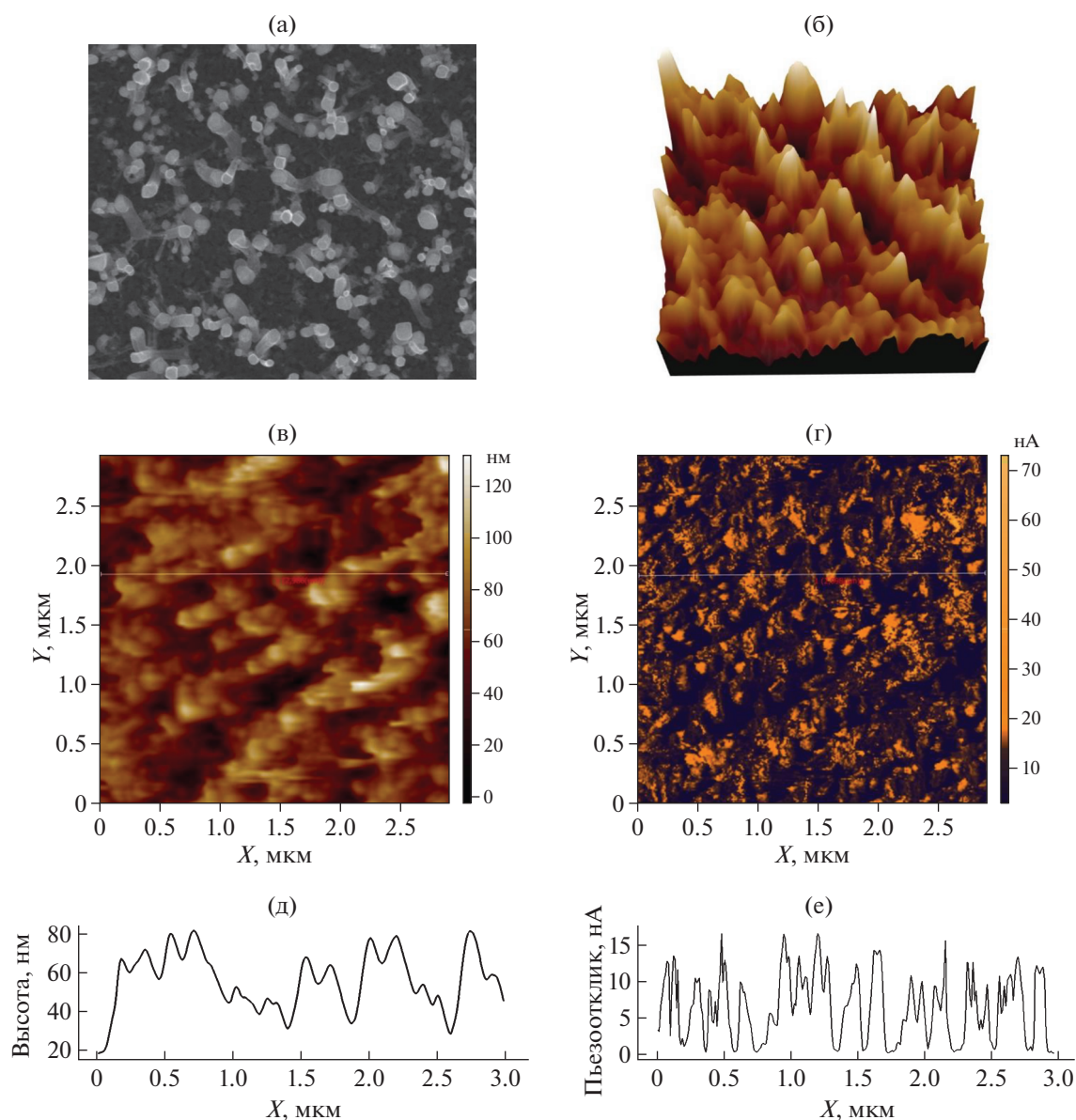


Рис. 1. Исследование пьезоэлектрического отклика вершин вертикально ориентированных N-УНТ, выращенных при соотношении потоков 1:5: а – РЭМ-изображение, вид сверху; б – 3D-изображение поверхности массива N-УНТ площадью $3 \times 3 \text{ мкм}^2$; в – изображение поверхности массива N-УНТ, полученное в прыжковом режиме СМП, и сечение вдоль линии; г – распределение нормального пьезоотклика, полученное в прыжковом режиме СМП, и сечение вдоль линии.

лена, с поверхности каталитического центра [17]. В результате площадь каталитического центра является одним из ограничивающих факторов скорости роста, и рост УНТ на более крупных каталитических центрах идет активнее. При этом увеличение потока аммиака способствует ускорению процесса десорбции водорода за счет его связывания с ионами плазмы аммиака и, как следствие, увеличению скорости роста нанотрубок на более мелких каталитических центрах. Поэтому при соотношениях $\text{C}_2\text{H}_2:\text{NH}_3$ менее 1:5 преобладал рост N-УНТ на более крупных каталитических центрах,

который снижал рост на мелких центрах. Дальнейшее увеличение потока аммиака приводит к ускорению десорбции водорода и освобождению места для новых атомов ацетилена, что вызывает увеличение скорости роста N-УНТ на более мелких каталитических центрах. При этом скорость роста N-УНТ на крупных каталитических центрах не изменялась, так как поток ацетилена оставался постоянным. Как следствие, наблюдался существенный разброс N-УНТ по диаметрам и длинам при соотношениях $\text{C}_2\text{H}_2:\text{NH}_3$ больше 1:6 (табл. 1).

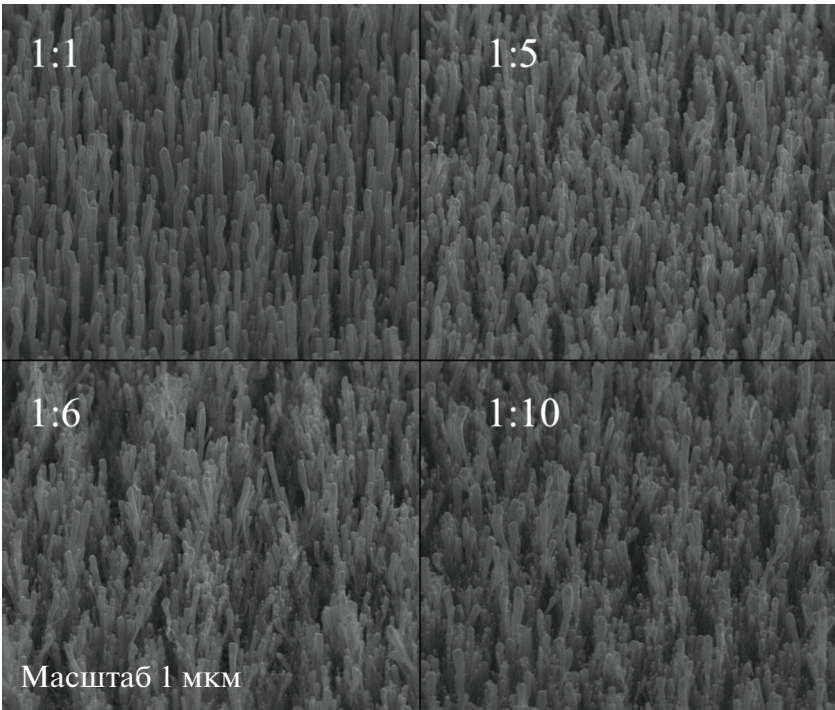


Рис. 2. РЭМ-изображения массивов вертикально ориентированных N-УНТ, выращенных при разных соотношениях потоков $C_2H_2:NH_3$.

Анализ РФЭС-спектров показал (рис. 3), что с увеличением соотношения потоков $C_2H_2:NH_3$ от 1:1 до 1:10 также наблюдается нелинейное изменение концентрации легирующей примеси азота в N-УНТ от 8.4 до 12 ат. % (табл. 1, рис. 3в). Расчет концентрации азота осуществлялся путем деконволюции перекрывающихся фотоэлектронных сигналов $N1s$ и $Mo3p3$ -спектров высокого разрешения (рис. 3а). При определении концентрации азота в N-УНТ учитывался только азот графитового типа (*graphitic N*), пиррольного типа (*pyrrolic N*), пиридинового типа и его оксида (*pyridinic N* и

pyridine oxide). Азот встраивался в материал нижнего электрода, в результате чего на РФЭС-спектрах присутствовал нитрид молибдена: при этом связь N–Mo отвечала фотоэлектронам $1s$ -орбитали азота, а MoN – фотоэлектронам $3p$ -орбитали молибдена (рис. 3а).

Нелинейное изменение концентрации легирующей примеси азота в N-УНТ, вероятно, также связано с активацией роста N-УНТ на мелких каталитических центрах при увеличении соотношения потоков $C_2H_2:NH_3$. Это может быть связано с тем, что, с одной стороны, диаметр N-УНТ дол-

Таблица 1. Параметры N-УНТ, выращенных при разном соотношении $C_2H_2:NH_3$

$C_2H_2:NH_3$	Диаметр, нм	Длина, мкм	Аспектное отношение	Концентрация азота, ат. %
1:1	82.5 ± 21.9	0.90 ± 0.15	10.9 ± 2.9	8.4
1:2	57 ± 18.5	1.00 ± 0.05	17.6 ± 5.7	12.1
1:3	65.6 ± 10.4	1.17 ± 0.23	17.8 ± 3.5	10.5
1:4	61.8 ± 16.2	0.94 ± 0.22	15.1 ± 3.9	9.8
1:5	75.6 ± 20.5	0.83 ± 0.12	10.9 ± 2.9	12.1
1:6	46.4 ± 12.0	1.39 ± 0.09	29.8 ± 7.7	11.2
1:7	88.4 ± 17.4	1.29 ± 0.12	14.6 ± 2.9	10.8
1:8	54.6 ± 14.6	1.19 ± 0.23	21.8 ± 5.8	8.5
1:9	75.2 ± 19.9	1.16 ± 0.09	15.4 ± 4.1	9.9
1:10	70.2 ± 34.2	1.19 ± 0.08	16.9 ± 8.2	8.4

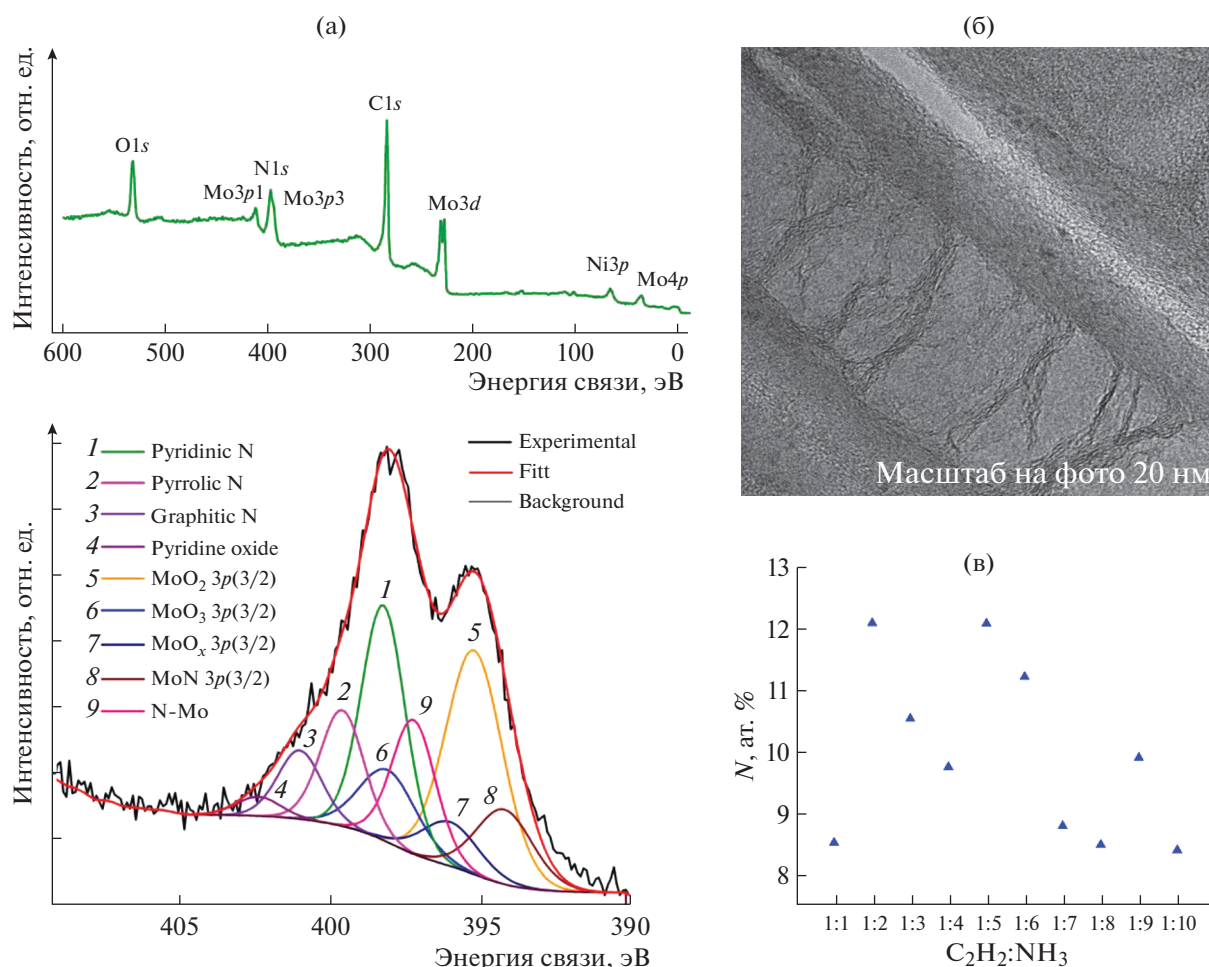


Рис. 3. Характерные для N-УНТ: а — обзорный спектр РФЭС (сверху) и спектр высокого разрешения линии N1s (внизу); б — ПЭМ-изображение на примере массива N-УНТ, выращенного при соотношениях потоков 1:5; в — зависимость концентрации легирующей примеси азота от соотношения потоков C₂H₂:NH₃.

жен увеличиваться с увеличением концентрации легирующей примеси азота [18], а с другой стороны, диаметр N-УНТ уменьшается с уменьшением размера каталитического центра. Таким образом, площадь каталитического центра может выступать в качестве ограничивающего фактора для встраивания азота в структуру нанотрубки.

Результаты измерения массивов N-УНТ методом СМП показали, что при увеличении соотношения потоков C₂H₂:NH₃ от 1:1 до 1:6 значение пьезоэлектрического модуля d_{33} увеличилось от 11.3 до 27.2 пм/В, а затем уменьшилось до 12.9 пм/В (рис. 4б). Согласно [12] величина пьезоэлектрического модуля одновременно зависит от концентрации азота [11] и аспектного отношения длины нанотрубки к ее диаметру. Так, встраивание атомов азота может приводить к формированию в полости нанотрубки бамбукообразных “перемычек” (рис. 3б), представляющих собой искривленную графеновую плоскость, обладающую ненулевым дипольным моментом $\mathbf{p}_i$ [19].

Увеличение концентрации легирующего азота приводит к увеличению числа таких “перемычек” и, соответственно, увеличению поляризации N-УНТ с объемом V ($\mathbf{P} = 1/V \sum \mathbf{p}_i$) ее пьезоэлектрического модуля d_{33} [16]. Увеличение аспектного отношения также приводит к увеличению пьезоэлектрического модуля N-УНТ: уменьшение диаметра нанотрубки вызывает увеличение кривизны графеновой плоскости “перемычки” и, как следствие, увеличение ее дипольного момента $\mathbf{p}_i$, а увеличение длины нанотрубки приводит к увеличению суммарного числа бамбукообразных “перемычек”, вызывая увеличение поляризации всей нанотрубки $\mathbf{P}$. Отметим, что концентрация азота является основным фактором, определяющим величину пьезоэлектрического модуля N-УНТ, так как является источником формирования бамбукообразных “перемычек”. Непосредственная зависимость величины пьезоэлектрического модуля d_{33} от концентрации легирующего

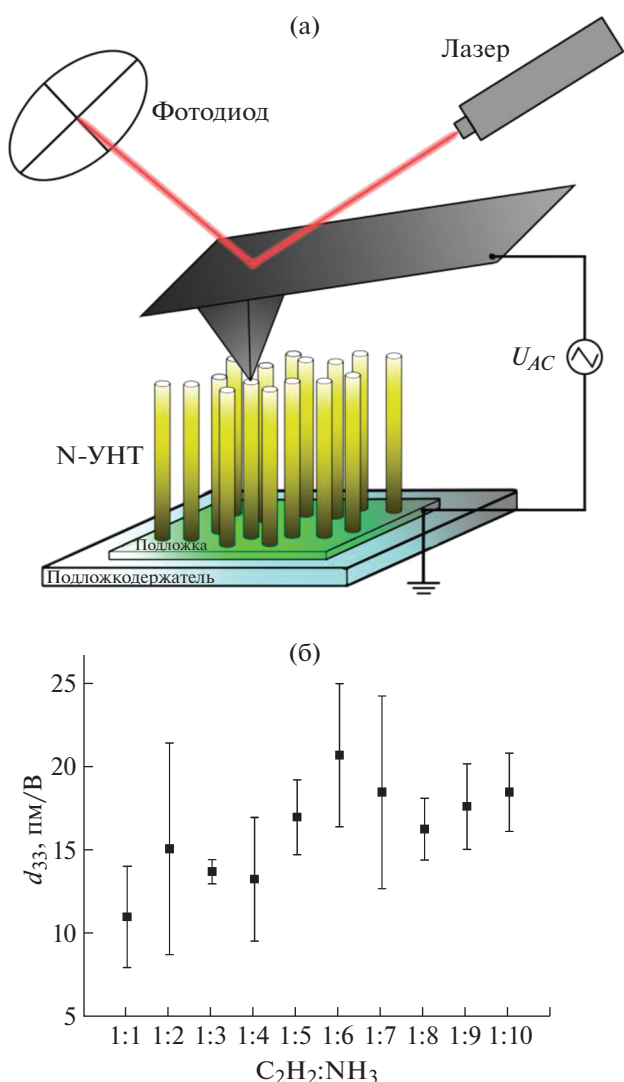


Рис. 4. Схематическое изображение процесса измерения (а) и зависимость величины пьезоэлектрического модуля N-УНТ от соотношения потоков $C_2H_2:NH_3$ (б).

азота подтверждается высокой корреляцией графиков, представленных на рис. 3в, 4б.

Анализ результатов измерений методом СМП показал, что максимальное значение $d_{33} = 20.6 \pm \pm 4.2$ пм/В соответствовало максимальному аспектному отношению N-УНТ (29.8) и высокой концентрации азота (11.2 ат. %). Несмотря на большую концентрацию азота (12.1 ат. %), при соотношении потоков 1:5 N-УНТ имели меньшее значение $d_{33} = 16.9 \pm 2.2$ пм/В из-за меньшего значения аспектного соотношения (10.9). Аналогичная ситуация наблюдалась при соотношениях 1:2 и 1:7. Далее с увеличением соотношения потоков концентрация азота уменьшалась до 8.4 ат. %, что привело к уменьшению значения d_{33} (рис. 4б), несмотря на увеличение аспектного отношения N-

УНТ (табл. 1). Минимальное значение модуля $d_{33} = 10.9 \pm 3.0$ пм/В наблюдалось при соотношении потоков 1:1, соответствующем минимальному значению концентрации азота и аспектного отношения (табл. 1). Отметим, что разброс N-УНТ по геометрическим параметрам (рис. 2) приводил к существенному разбросу по величине пьезоэлектрического модуля (рис. 4б), и среднее значение модуля соответствовало N-УНТ с наиболее воспроизводимыми по массиву геометрическими параметрами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования пьезоэлектрических свойств легированных азотом углеродных нанотрубок, выращенных при разных соотношениях технологических газов азота и аммиака. Установлено, что величина пьезоэлектрического модуля N-УНТ изменяется от 10.9 до 20.6 пм/В и определяется совокупностью структурных и геометрических параметров. Важную роль играет концентрация легирующей примеси азота, а при схожих значениях концентрации азота пьезоэлектрический модуль увеличивается с ростом аспектного отношения N-УНТ. Максимальное значение пьезоэлектрического модуля было получено для N-УНТ, выращенных при соотношении потоков $C_2H_2:NH_3$ 1:6, соответствующем наибольшему значению аспектного отношения 30 и концентрации азота 11.2 ат. %. Таким образом, показана возможность роста N-УНТ с контролируемым значением пьезоэлектрического модуля путем изменения параметров процесса роста, в частности соотношения потоков технологических газов. Полученные результаты могут быть использованы при разработке энергоэффективных пьезоэлектрических наногенераторов на основе массива вертикально ориентированных N-УНТ.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-79-10163, <https://rscf.ru/project/22-79-10163/>) в Южном федеральном университете. РФЭС-измерения выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования “Физика и технологии наноструктур” Северо-Осетинского государственного университета имени К.Л. Хетагурова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Z.L. // Nano Energy. 2020. V. 68. P. 104272. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104272>
2. Gogurla N., Kim S. // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11. № 29. P. 2100801. <https://doi.org/10.1002/aenm.202100801>
3. Mahapatra S. Das, Mohapatra P.C., Aria A.I. et al. // Adv. Sci. 2021. V. 8. № 17. <https://doi.org/10.1002/advs.202100864>

4. *Hu Y., Wang Z.L.* // Nano Energy. 2014. V. 14. P. 3.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.038>
5. *Wang Z.L.* // Nano Today. 2010. V. 5. № 6. P. 540.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.10.008>
6. *Rana P., Gupta C., Chandel A., Shandilya M.* // AIP Conf. Proc. 2022. V. 2357. № 1. P. 050006.
<https://doi.org/10.1063/5.0080977>
7. *Waseem A., Johar M.A., Hassan M.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 872. P. 159661.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159661>
8. *Wang X., Gao X., Li M. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 18. P. 25416.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.264>
9. *You S., Zhang L., Gui J. et al.* // Micromachines. 2019. V. 10. № 5.
<https://doi.org/10.3390/mi10050302>
10. *Il'ina M.V., Il'in O.I., Guryanov A.V. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 18. P. 6014.
<https://doi.org/10.1039/d1tc00356a>
11. *Il'ina M., Il'in O., Osotova O. et al.* // Carbon N. Y. 2022. V. 190. P. 348.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.014>
12. *Il'ina M.V., Soboleva O.I., Rudyk N.N. et al.* // J. Adv. Dielectr. 2022. V. 12. P. 2241001.
<https://doi.org/10.1142/S2010135X22410016>
13. *Il'ina M.V., Soboleva O.I., Khubezov S.A. et al.* // J. Low Power Electron. Appl. 2023. V. 13. № 1. P. 11.
<https://doi.org/10.3390/jlpea13010011>
14. *Il'ina M.V., Il'in O.I., Rudyk N.N. et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 11. P. 2912.
<https://doi.org/10.3390/nano11112912>
15. *Rudyk N.N., Il'in O.I., Il'ina M.V. et al.* // Tech. Phys. 2022. V. 67. № 1. P. 34.
<https://doi.org/10.1134/S1063784222010121>
16. *Il'ina M.V., Osotova O.I., Rudyk N.N. et al.* // Diam. Relat. Mater. 2022. V. 126. P. 109069.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109069>
17. *Boncel S., Pattinson S.W., Geiser V. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2014. V. 5. № 1. P. 219.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.5.24>
18. *Eckert V., Leonhardt A., Hampel S., Büchner B.* // Diam. Relat. Mater. 2018. V. 86. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.04.004>
19. *Kundalwal S.I., Meguid S.A., Weng G.J.* // Carbon N. Y. 2017. V. 117. P. 462.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.013>