

## НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТРУБКИ

УДК 546.26 + 544.15 + 544.227

### ЛЕГИРОВАННЫЕ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОГЕНЕРАТОРОВ

© 2024 г. М. В. Ильина<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Таганрог, Россия

\*E-mail: mailina@sfnu.ru

Поступила в редакцию 29.01.2024 г.

После доработки 29.01.2024 г.

Принята к публикации 13.02.2024 г.

Разработка миниатюрных автономных источников питания для персональной электроники и интернета вещей является одной из актуальных задач современной науки. Перспективным направлением в этой области является питание таких устройств за счет сбора и преобразования механической энергии окружающей среды в электрическую. Исследована возможность легированных азотом углеродных нанотрубок (N-УНТ) преобразовывать и накапливать механическую энергию в электрическую для создания пьезоэлектрических наногенераторов. Показано, что N-УНТ в условиях постоянного вибрационного шума генерируют поверхностный потенциал и соответствующий ему ток величиной ~33 нА на протяжении всего времени воздействия без тенденции к снижению величины тока. Установлено, что на границах боковой стенки N-УНТ с бамбукообразными перемычками формируется потенциальный барьер, что позволяет накапливать пьезоэлектрический заряд, индуцируемый в процессе деформации нанотрубок, и открывает широкие возможности для создания миниатюрного источника питания на их основе, объединяющего в себе возможность преобразования и накопления механической энергии окружающей среды.

DOI: 10.56304/S1992722324601411

#### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается стремительное развитие автономных устройств преобразования и хранения энергии в связи с постоянно растущим спросом на носимую и имплантируемую электронику [1–4]. Особое внимание уделяется разработке наногенераторов, способных преобразовывать механическую энергию окружающей среды в электрическую с использованием пьезоэлектрического и трибоэлектрического эффектов в наноразмерных структурах [5–7]. Одним из наиболее доступных и повсеместно распространенных в окружающей среде источников механической энергии являются вибрации. Исследования показывают, что пьезоэлектрические вертикально ориентированные 1D-наноструктуры способны эффективно улавливать вибрации и преобразовывать их в электрическую энергию [8]. При этом реакция пьезоэлектрических наноструктур на вибрации окружающей среды зависит от их электромеханических свойств, таких как пьезоэлектрические коэффициенты, упругость, геометрические размеры и собственная частота колебаний. В связи с этим основные силы исследователей направлены на увеличение выходных

характеристик пьезоэлектрических наногенераторов (ПЭНГ) путем повышения пьезоэлектрических свойств и упругости функциональных материалов [6]. В результате достигнуты значительные успехи: выходное напряжение ПЭНГ превысило 100 В, а мощность достигает десятков милливатт, что уже достаточно для питания небольших электронных устройств [6]. Отметим, что применение традиционных пьезоэлектрических материалов цирконата-титаната свинца и ниобата свинца-магния-титаната свинца для разработки ПЭНГ ограничено для носимой и имплантируемой электроники из-за содержания токсичного свинца. Столь высоких выходных характеристик ПЭНГ удалось достичь путем легирования химическими элементами полупроводниковых наноструктур ZnO для улучшения их пьезоэлектрических свойств и изготовления композитных тонкопленочных материалов на основе BaTiO<sub>3</sub> с целью повышения упругости [5, 6, 9]. Однако до сих пор нерешенной задачей остается низкий выходной ток, который ограничивает дальнейшее увеличение мощности наногенераторов и сдерживает их широкое применение.

Перспективным решением данной проблемы представляется использование легированных азотом углеродных нанотрубок (N-УНТ) в качестве функционального элемента ПЭНГ. Так, ранее было установлено, что легирование азотом УНТ приводит к появлению у них аномально высоких пьезоэлектрических свойств (до 200 пм/В) [10], величиной которых можно управлять путем изменения концентрации пиррольного азота [11, 12]. Пьезоэлектрический эффект связан со встраиванием в структуру УНТ азота пиррольного типа [11], что приводит к формированию в полости нанотрубки бамбукообразных перемишек, представляющих собой изогнутую плоскость графена с ненулевым дипольным моментом из-за поляризации, индуцированной асимметричным перераспределением плотности электронов [13]. Внешнее механическое воздействие на N-УНТ может приводить к деформации и изменению радиуса изгиба бамбукообразных перемишек, что вызывает изменение величины дипольного момента и поляризации всей N-УНТ в целом [14]. При этом единичные N-УНТ в процессе деформации способны генерировать достаточно высокое значение выходного тока (сотни наноампер) [11, 15].

Другой особенностью при разработке автономных источников питания является необходимость накопления и хранения механической энергии, собранной наногенератором. Как известно, вибрации окружающего мира носят импульсный характер и имеют переменную амплитуду и низкую частоту. Это существенно усложняет использование собранной энергии для непосредственного питания электронных устройств и требует ее предварительного накопления и хранения. В данном направлении также привлекают внимание работы в области использования пружин на основе массивов УНТ для накопления механической энергии плотностью, сопоставимой с литий-ионными батареями [16–18]. В связи с этим большой интерес представляет возможность создания гибридной конфигурации устройства на основе N-УНТ, объединяющего в себе возможность преобразования и накопления механической энергии для создания автономных источников питания.

В данной работе исследованы возможности преобразования и накопления механической энергии в электрический ток с использованием N-УНТ для создания пьезоэлектрических наногенераторов.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве образца выступал массив вертикально ориентированных N-УНТ, выращенных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (мощность плазмы составляла 40 Вт) в

потоках ацетилена и аммиака (70 и 210 см<sup>3</sup>/мин соответственно). Температура роста составляла 645°C. Толщина каталитического слоя никеля – 5 нм. В качестве нижнего электрода выступала пленка молибдена толщиной 100 нм. Выбор молибдена был обусловлен его слабым взаимодействием с аммиаком в процессе роста N-УНТ, что способствовало преимущественному внедрению атомов азота в структуру нанотрубки, а не в материал подслоя [15]. Изображение экспериментального образца N-УНТ, полученное с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) Nova NanoLab 600 (FEI, Нидерланды), представлено на рис. 1а. Диаметр N-УНТ в массиве составлял  $117 \pm 33$  нм, высота –  $1.96 \pm 0.4$  мкм. Элементный состав экспериментального образца детально исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в [19]. Было показано, что абсолютная концентрация легирующей примеси азота составляла ~6.5%, при этом ~1.8% приходилось на азот пиррольного типа [19], выступающий источником формирования бамбукообразных дефектов в полости нанотрубки [20, 21].

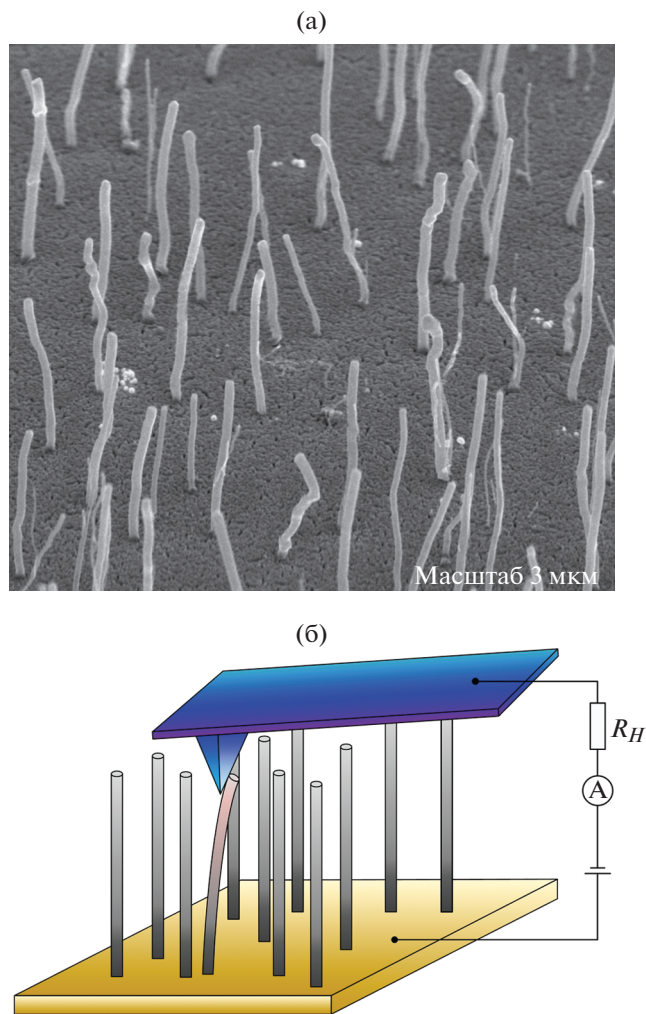
Исследования процесса генерации тока, протекающего в системе “нижний электрод/N-УНТ/верхний электрод” в результате деформации N-УНТ, выполняли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием встроенного осциллографа зондовой нанолaborатории Ntegra (NT-MDT-SI, Россия) [22, 23] (рис. 1б). Отметим, что осциллограф Ntegra отображает значения токов по линейной шкале в диапазоне от 10 до –10 нА, для больших значений токов включается логарифмическое преобразование. В результате на экспериментальных токовых зависимостях представлены значения, полученные непосредственно с осциллографа, а в тексте приведены значения тока, пересчитанные с учетом преобразования. В качестве верхнего электрода выступал кремниевый АСМ-кантилевер марки NSG10 с проводящим покрытием TiN и коэффициентом жесткости 9 Н/м. Деформацию N-УНТ осуществляли путем прижатия зонда АСМ-кантилевера к поверхности УНТ с силой 1.8 мкН. Силу рассчитывали как произведение коэффициента жесткости кантилевера АСМ на величину смещения зонда по направлению к подложке (~200 нм) при его прижатии к поверхности N-УНТ в процессе измерения. Процесс генерации тока был обусловлен формированием разности потенциалов между заземленным АСМ-зондом и поверхностным потенциалом N-УНТ, возникающим в результате ее деформации [23]. Величина сопротивления нагрузки составляла ~10 МОм. Исследования стабильности генерации тока выполняли в условиях окружающей среды и в условиях работающего вакуумного насоса, создающего постоянный вибрационный шум (~45 дБ).

Моделирование распределения поверхностного потенциала в N-УНТ с учетом наличия бамбукообразных переемычек выполняли с использованием модуля “MEMS” COMSOL Multiphysics в интерфейсах Solid Mechanics и Electrostatics на основе классических уравнений пьезоэлектрического эффекта и теоремы Гаусса. Толщину бамбукообразных переемычек принимали равной толщине четырех графеновых слоев ( $\sim 2$  нм), расстояние между перемычками составляло 50 нм. Данные значения были выбраны с учетом анализа ранее изображений, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии [11, 15]. Величину пьезоэлектрического модуля N-УНТ, используемую при моделировании, определяли экспериментально, она составляла  $\sim 5$  Кл/м<sup>2</sup>. Деформацию N-УНТ моделировали под действием смещения зонда АСМ на глубину 200 нм по направлению к подложке.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Процесс генерации тока при деформации N-УНТ.* Анализ результатов экспериментальных исследований показал, что единичная деформированная N-УНТ (при силе прижатия зонда АСМ  $\sim 1.8$  мкН) в условиях окружающей среды генерирует ток  $-33$  нА, что с учетом сопротивления нагрузки соответствует поверхностному потенциалу N-УНТ величиной  $\sim 330$  мВ. При этом генерацию тока, вызванную статической деформацией N-УНТ, наблюдали в течение 5700 с ( $\sim 1.5$  ч) (рис. 2а). После чего происходила разрядка исходного пьезоэлектрического потенциала, формируемого на поверхности N-УНТ под действием силы прижатия, и наблюдались всплески тока относительно нуля. Процесс разрядки отмечен на рис. 2а пунктирной линией. Кроме того, в процессе генерации отрицательного тока, вызванного преимущественным сжатием N-УНТ в результате прижатия зонда АСМ к ее вершине, возникали всплески положительного тока до 23 нА, связанные с внешними вибрациями окружающей среды в результате хлопков двери, шагов и разговора человека (области обозначены стрелками на рис. 2а). Полученная зависимость позволяет говорить о возможности преобразования легированными азотом УНТ внешних механических воздействий в электрическую энергию.

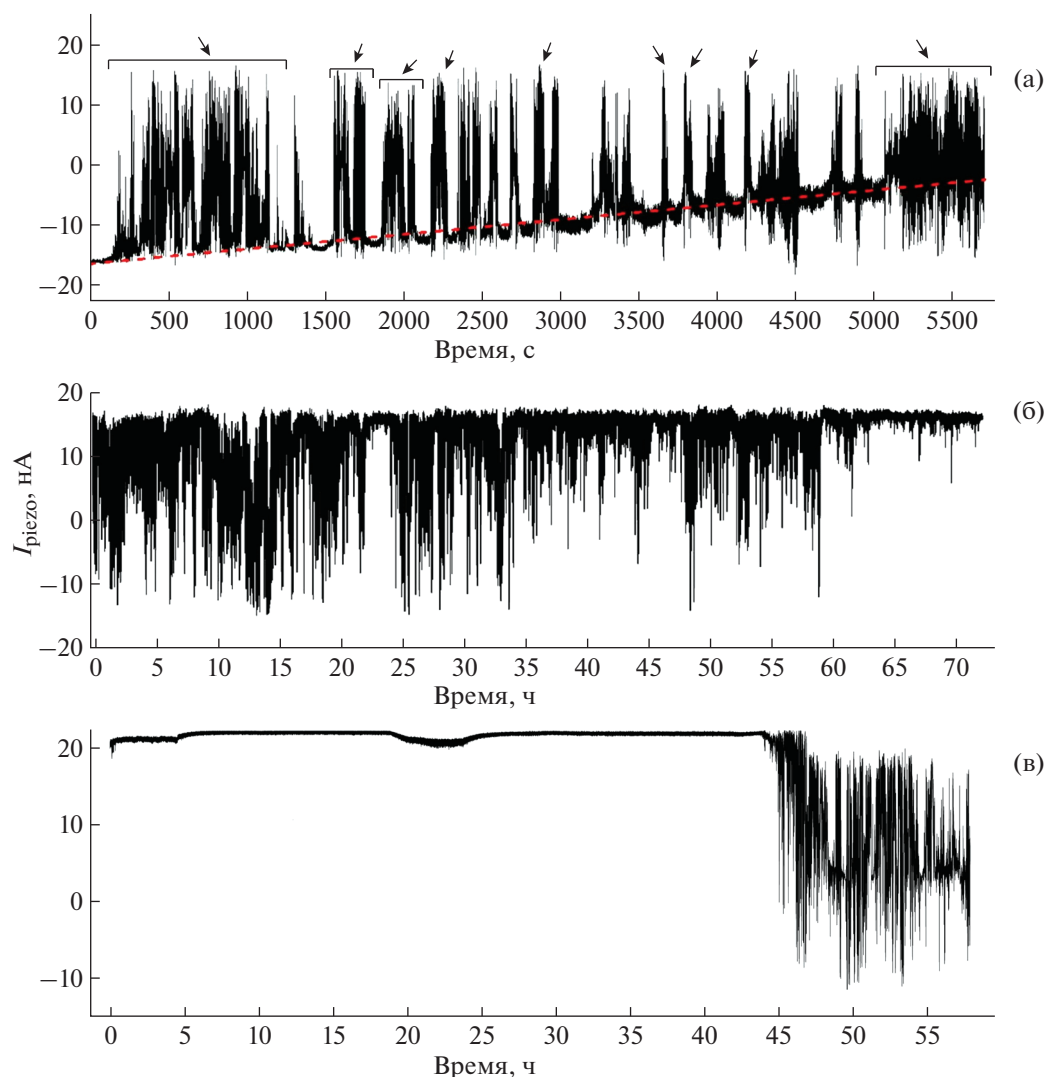
Дальнейшее нахождение экспериментального образца N-УНТ в условиях постоянного вибрационного шума приводило к генерации тока величиной  $\sim 33$  нА на протяжении 67 ч без тенденции к снижению величины тока (рис. 2б). Данная зависимость подтверждает возможность непрерывного преобразования механических воздействий в электрический ток благодаря высоким механическим параметрам нанотрубок [24, 25]. Далее при повторном исследовании процесса ге-



**Рис. 1.** РЭМ-изображения экспериментального образца N-УНТ (а); схематическое изображение процесса измерения генерации тока N-УНТ (б).

нерации тока в условиях окружающей среды, после воздействия на N-УНТ вибрационного шума в течение 3 сут, в системе “нижний электрод/N-УНТ/верхний электрод” детектировался ток величиной до 238 нА на протяжении 2 сут, а затем наблюдались всплески тока относительно нуля (рис. 2в).

Полученные результаты позволяют предположить, что легированная азотом УНТ способна не только преобразовывать внешние механические деформации и вибрации в электрическую энергию за счет прямого пьезоэлектрического эффекта, но и накапливать пьезоэлектрический заряд подобно конденсаторной структуре. С учетом того что максимальная плотность запасенной энергии материала пропорциональна произведению жесткости материала на квадрат максимальной упругой деформации [16], нанотрубки способны



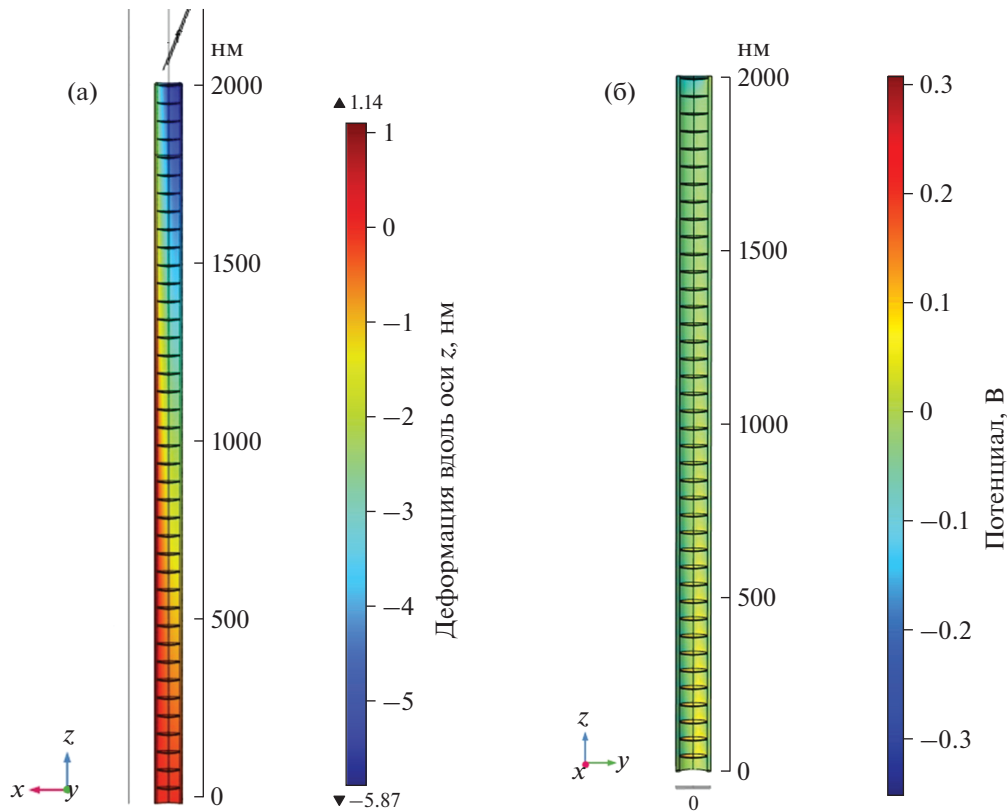
**Рис. 2.** Токовременные зависимости, полученные при статической деформации N-УНТ с силой  $\sim 1.8$  мкН в условиях окружающей среды (а), постоянного вибрационного шума (б), окружающей среды после воздействия вибрационного шума в течение 3 сут (в).

накапливать плотность механической энергии до  $7.8 \times 10^6$  кДж м $^{-3}$  [18].

*Распределение поверхностного потенциала в N-УНТ.* Результаты моделирования распределения поверхностного потенциала в деформированной N-УНТ позволили объяснить возможность накопления в ней пьезоэлектрического заряда. Так, было установлено, что при смещении зонда АСМ на 200 нм по направлению к подложке вершина нанотрубки смещается относительно своей оси на 113 нм. При этом вдоль оси нанотрубки формируется градиент деформации: вблизи вершины наблюдается деформация сжатия величиной  $\sim 6$  нм, вблизи основания — деформация растяжения величиной  $\sim 1$  нм (рис. 3а). Деформация N-УНТ, в свою очередь, приводит к формированию поверхностного потенциала величиной

около  $\pm 0.3$  В (рис. 3б). Отметим, что полученное значение потенциала на вершине деформированной N-УНТ согласуется с результатами экспериментальных исследований процесса генерации тока.

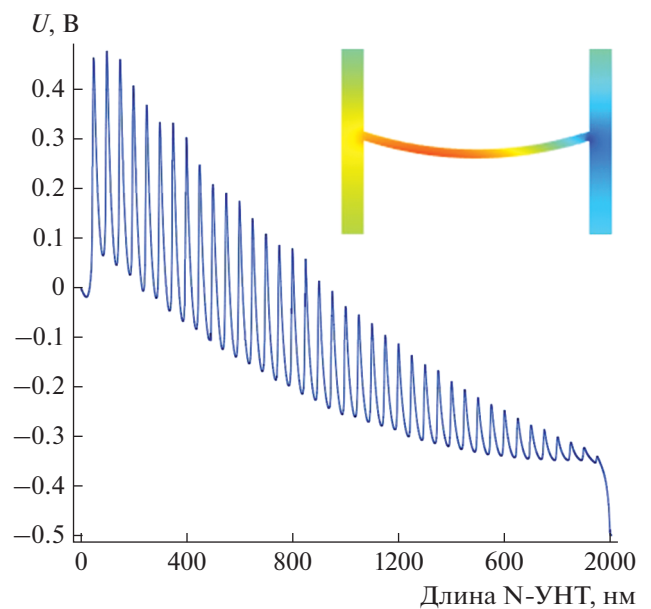
Кроме того, установлено, что на границах боковой стенки N-УНТ с бамбукообразными перемычками формируется потенциальный барьер, величина которого изменяется от основания к вершине нанотрубки (рис. 4). Формирование потенциального барьера, вероятно, вызвано, с одной стороны, открытием запрещенной зоны в бамбукообразной перемычке в результате искривления плоскости графена [13, 26], с другой стороны, проявлением пьезотронного эффекта, представляющего собой поверхностный эффект, который асимметрично изменяет высоту потен-



**Рис. 3.** Результаты моделирования распределения деформации (а) и поверхностного потенциала (б) в N-УНТ под действием смещения зонда АСМ на 200 нм по направлению к подложке.

циального барьера контактов боковой стенки нанотрубки с бамбукообразными перемичками из-за полярности пьезоэлектрического потенциала [27–30]. В результате на границе боковой стенки N-УНТ, имеющей преимущественно металлический тип проводимости с сопротивлением  $\sim 20$  кОм/мкм [31], и бамбукообразных перемичек, имеющих преимущественно полупроводниковый тип проводимости и ширину запрещенной зоны до 0.486 эВ [26], образуется потенциальный барьер, величиной которого можно управлять путем деформации N-УНТ и формированием пьезоэлектрического потенциала. Наличие градиента деформации N-УНТ, возникающего в результате изгиба нанотрубки под действием смещения зонда АСМ, приводит к уменьшению величины потенциального барьера вдоль левой боковой стенки от 0.36 В вблизи основания нанотрубки до 0.01 В вблизи ее вершины (рис. 4). Распределение пьезоэлектрического потенциала вблизи бамбукообразной перемички N-УНТ показано на вставке рис. 4.

Таким образом, в результате внешних вибраций в бамбукообразных перемичках N-УНТ возможно накопление электронов, инжектируемых из верхнего электрода в боковые стенки нано-



**Рис. 4.** Результаты моделирования распределения поверхностного потенциала вдоль левой боковой стенки N-УНТ на границе с бамбукообразными перемичками. На вставке — распределение потенциала вблизи бамбукообразной перемички N-УНТ.

трубки под действием разности потенциалов между вершиной деформированной нанотрубки и заземленным верхним электродом. При этом накопление электронов возможно на регибризованных  $\pi$ -орбиталях атомов углерода бамбукообразных перемычек, лишь частично заполненных электронами. Полученные результаты моделирования подтверждают возможность легирования азотом УНТ не только преобразовывать механическую энергию в электрическую, но и накапливать ее, что делает легированные азотом УНТ одними из наиболее перспективных материалов для создания автономных источников питания на основе пьезоэлектрических наногенераторов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально и теоретически показана возможность легированных азотом УНТ преобразовывать наноразмерные деформации и вибрации в электрическую энергию. Мощность электрической энергии, генерируемой единичной N-УНТ, составляет  $\sim 10$  нВт, что позволит обеспечить выходную мощность пьезоэлектрического наногенератора на основе массива N-УНТ (с плотностью  $\sim 25$  мкм $^{-2}$ ) площадью 1 мм $^2$  до десятков милливольт за счет увеличения генерируемого тока. Увеличение генерируемого тока за счет малого значения сопротивления боковых стенок N-УНТ является одним из основных преимуществ использования УНТ для создания энергоэффективных ПЭНГ по сравнению с пьезокерамическими структурами и полимерными нанокompозитами на их основе. Кроме того, впервые продемонстрирована возможность N-УНТ накапливать пьезоэлектрический заряд, индуцируемый в процессе ее деформации, что открывает широкие перспективы для создания миниатюрных автономных источников питания для персональной электроники, биомедицинских приложений и интернета вещей. Однако на данный момент основной проблемой в практической реализации ПЭНГ на основе массива N-УНТ остается отработка технологии формирования верхнего электрода к вертикально ориентированному N-УНТ, способного эффективно собирать электрическую энергию, генерируемую в процессе деформации нанотрубок.

Автор выражает благодарность сотрудникам Южного федерального университета О.И. Ильину и Н.Н. Рудыку за предоставленный экспериментальный образец.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-79-10163, <https://rscf.ru/project/22-79-10163/>).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu S., Qin Y., Xu C. et al. // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. P. 366. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.46>
2. Matsunaga M., Hirotsu J., Kishimoto S. et al. // Nano Energy. 2020. V. 67. P. 104297. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104297>
3. Gogurla N., Kim S. // Adv. Energy Mater. 2021. 2100801. <https://doi.org/10.1002/aenm.202100801>
4. Wang Z.L. // Nano Energy. 2020. V. 68. P. 104272. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104272>
5. Liang X., Hu S., Shen S. // Smart Mater. Struct. 2017. V. 26. P. 035050. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/26/3/035050>
6. Hu D., Yao M., Fan Y. et al. // Nano Energy. 2019. V. 55. P. 288. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.053>
7. Wu C., Wang A.C., Ding W. et al. // Adv. Energy Mater. 2019. V. 9. P. 1802906. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802906>
8. Lopez Garcia A.J., Mouis M., Consonni V. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 941. <https://doi.org/10.3390/nano11040941>
9. Guo W., Tan C., Shi K. et al. // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 17751. <https://doi.org/10.1039/c8nr05292a>
10. Il'ina M.V., Il'in O.I., Guryanov A.V. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 6014. <https://doi.org/10.1039/d1tc00356a>
11. Il'ina M., Il'in O., Osotova O. et al. // Carbon. 2022. V. 190. P. 348. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.014>
12. Il'ina M.V., Soboleva O.I., Polyvyanova M.R. et al. // Nanobiotechnology Reports. 2023. V. 18. P. 858. <https://doi.org/10.1134/S2635167623600487>
13. Kundalwal S.I., Meguid S.A., Weng G.J. // Carbon. 2017. V. 117. P. 462. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.013>
14. Il'ina M.V., Soboleva O.I., Rudyk N.N. et al. // J. Adv. Dielectr. 2022. P. 2241001. <https://doi.org/10.1142/S2010135X22410016>
15. 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>
16. Hill F.A., Havel T.F., Livermore C. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 255704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/25/255704>
17. Hill F.A., Havel T.F., Lashmore D. et al. // Proc. Power MEMS. 2011. P. 185.
18. Hill F.A., Havel T.F., Hart A.J. et al. // J. Micromech. Microeng. 2010. V. 20. P. 104012. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/20/10/104012>
19. Il'ina M.V., Khubezhov S.A., Polyvyanova M.R. et al. // Quantum Beam Sci. 2023. V. 7. P. 25. <https://doi.org/10.3390/qbs7030025>
20. Bulyarskiy S.V., Bogdanova D.A., Gusarov G.G. et al. // Diam. Relat. Mater. 2020. V. 109. P. 108042. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108042>

21. *Sumpter B.G., Meunier V., Romo-Herrera J.M. et al.* // ACS Nano. 2007. V. 1. P. 369.  
<https://doi.org/10.1021/nn700143q>
22. *Il'ina M.V., Il'in O.I., Smirnov V.A. et al.* // Scanning Probe Techniques for Characterization of Vertically Aligned Carbon Nanotubes / Ed. Tański T. At. Microsc. Its Appl., IntechOpen, Croatia, 2019. P. 49.  
<https://doi.org/10.5772/intechopen.78061>
23. *Il'ina M., Il'in O., Blinov Y. et al.* // Materials. 2018. V. 11. P. 638.  
<https://doi.org/10.3390/ma11040638>
24. *Агеев О.А., Ильин О.И., Коломийцев А.С. и др.* // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 1–2. С. 54.
25. *Chang C.C., Hsu I.K., Aykol M. et al.* // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 5095.  
<https://doi.org/10.1021/nn100946q>
26. *Gui G., Li J., Zhong J.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2008. V. 78. P. 1.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.075435>
27. *Wu W., Wang Z.L.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 2779.  
<https://doi.org/10.1021/nl201074a>
28. *Wu W., Wen X., Wang Z.L.* // Science. 2013. V. 340. P. 952.  
<https://doi.org/10.1126/science.1234855>
29. *Zhu H., Wang Y., Xiao J. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2015. V. 10. P. 151.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2014.309>
30. *Wang Z.L.* // Nano Today. 2010. V. 5. P. 540.  
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.10.008>
31. *Агеев О.А., Ильин О.И., Рубашкина М.В. и др.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. С. 100.