

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ПОЛУКОНТАКТНОЙ МОДЫ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА ДЛЯ ЛОКАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В УСЛОВИИ ВАКУУМА

© 2022 г. А. А. Жуков*

*Институт физики твердого тела РАН
Россия, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, 2*

**e-mail: azhukov@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 14.09.2021 г.

После доработки 07.10.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

Показана возможность локального исследования электронной системы углеродных нанотрубок (у.н.т.) при давлении $P < 10^{-2}$ мбар, используя стандартную полуконтактную методику атомно-силового микроскопа. Продемонстрирована возможность определения полупроводниковой щели в у.н.т., а также изменения работы выхода вдоль одиночной у.н.т., имеющей диаметр $d = 0.7$ нм. Показано, что пространственное разрешение предложенной методики составляет порядка 100 нм.

DOI: 10.31857/S0032816222010244

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одномерные системы представляют повышенный интерес для изучения как со стороны фундаментальных, так и со стороны прикладных исследований, поскольку такие системы рассматриваются в качестве основы для реализации идей нанoeлектроники и наномеханики. Классическими представителями одномерных систем являются углеродные нанотрубки (у.н.т.) [1]. В зависимости от киральности нанотрубок они могут быть как металлическими, так и полупроводниковыми [2], при этом величина полупроводниковой щели составляет порядка электронвольта. Таким образом при комнатной температуре можно определить как наличие щели в у.н.т., так и величину щели. Стандартным способом исследования спектроскопии у.н.т. является изучение электронного транспорта полевого транзистора, изготовленного на основе одиночной у.н.т. [2]. Такой подход широко используется для детального исследования магнитотранспорта в у.н.т. при криогенных температурах [3].

Изготовление транзистора на основе одиночной у.н.т. сопряжено с определенными техническими сложностями. Необходимо применение электронной литографии и, кроме того, не всегда удается изготовить хорошие омические контакты к у.н.т. Поэтому при комнатной температуре более предпочтительно использовать методики зондовой сканирующей микроскопии, такие как ме-

тод локального зонда Кельвина [4] или метод измерения локальной емкости [5] на основе атомно-силового микроскопа (а.с.м.). Для приготовления образцов для исследований такого рода достаточно применение только оптической литографии [6]. В работе [6] была показана возможность определения наличия щели в у.н.т. двумя упомянутыми выше методиками.

Хорошо известно, что у.н.т. могут быть допированы газом окружающей среды [7], т.е. для получения истинной информации об электронной системе у.н.т. предпочтительно проводить все измерения в условиях вакуума. В данной работе показана возможность применения стандартной полуконтактной методики а.с.м. для исследования электронной системы одиночной у.н.т., продемонстрирована возможность определения наличия полупроводниковой щели и измерения изменения работы выхода вдоль нанотрубки.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Одностенные у.н.т. были получены методом дугового разряда [8]. Палладиевая сетка была изготовлена на кремниевой подложке, покрытой слоем оксида толщиной 1000 нм. Сетка была изготовлена при помощи стандартной оптической литографии с последующим термическим напылением палладия. Допированный кремний подложки с проводимостью n -типа использовался в

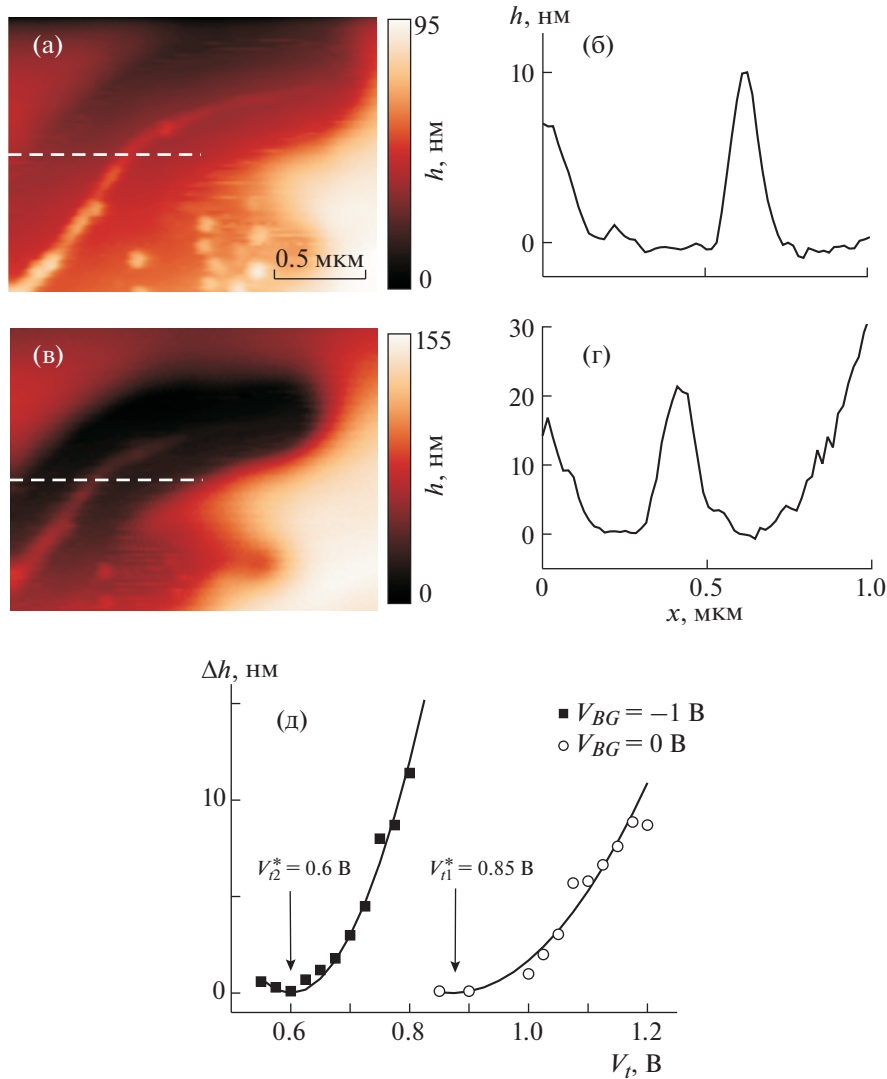


Рис. 1. Результат измерения топографии при напряжениях на заднем затворе $V_{BG} = -1$ В и на кантилере $V_t = 0.6$ В (а), б – профиль измеренной этой топографии, выполненный вдоль штриховой прямой в (а); в – результат измерения топографии при $V_{BG} = -1$ В и $V_t = 0.8$ В, г – соответственно ее профиль; д – зависимость изменения измеренного диаметра пучка у.н.т. для всех выполненных сканирований при $V_{BG} = -1$ В и $V_{BG} = 0$ В от напряжения на кантилере V_t . Две параболы с минимумами при $V_{t1} = 0.85$ В и $V_{t2} = 0.60$ В подтверждают ожидаемую квадратичную зависимость изменения измеренной высоты при несовпадающей частоте пьезодрайвера с собственной частотой кантилера.

качестве заднего затвора. Размер ячейки сетки составлял 10 мкм, а период сетки 12 мкм. После изготовления сетки на образец была помещена капля изопропилового спирта с взвесью одностенных у.н.т. Следует отметить, поскольку у.н.т. были помещены после проведения литографии, получившиеся контакты палладиевой сетки к у.н.т. оказались достаточно высокого качества. Более подробную информацию о структуре образца, использованной в данном эксперименте, можно найти в работе [6]. Изображение топографии у.н.т. на поверхности оксида кремния представлено на рис. 1а.

В эксперименте использовался высоковакуумный атомно-силовой микроскоп Solver-HV, изготовленный NT-MDT Spectrum Instruments. Данный микроскоп оборудован форвакуумным ($P < 10^{-2}$ мбар) и турбомолекулярным ($P < 10^{-5}$ мбар) насосами. В эксперименте был использован только форвакуумный насос. Все эксперименты по измерению топографии были проведены при постоянных напряжениях на заднем затворе (V_{BG}) и на кантилере (V_t). Потенциал палладиевой сетки, а следовательно, и у.н.т., касающихся ее, был равен нулю и не менялся при всех проведенных экспериментах.

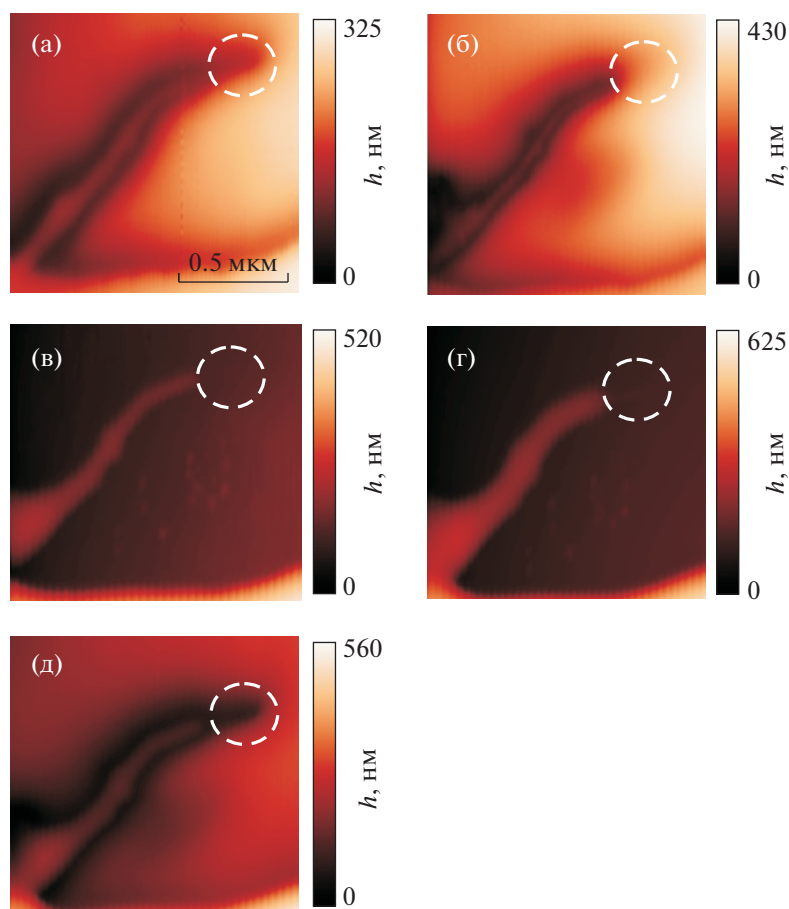


Рис. 2. Результаты измерения топографии образца: **а** – при $V_{BG} = -4$ В и $V_t = -1.6$ В, **б–г** – при $V_{BG} = -6$ В и $V_t = -3$ В, -4 В и -5 В соответственно, **д** – при $V_{BG} = -9$ В и $V_t = -5$ В. Участок полупроводниковой одиночной у.н.т. отмечен на всех рисунках штриховой окружностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно, что разность электрохимического потенциала между острием а.с.м. и поверхностью образца (ΔU) приводит к смещению резонансной частоты кантилевера $\Delta f_0 \propto \Delta U^2 / (kA^{3/2})$ [9], где k – жесткость кантилевера, A – амплитуда его колебаний.

Наличие ненулевой разности электрохимического потенциала ΔU приводит к изменению резонансной частоты кантилевера в полуконтактном режиме. Искусственное увеличение измеренной высоты (Δh) должно быть пропорционально ΔU^2 , если частота пьезодрайвера не совпадает с собственной частотой кантилевера, и пропорциональна ΔU^4 в противном случае.

Согласно приведенной выше формулы, влияние разности электрохимического потенциала ΔU на результат измерения топографии будет тем больше, чем меньше жесткость кантилевера, а также амплитуда его колебаний. В нашем экспе-

рименте были использованы кантилеверы SCM-PIV-V2, изготовленные компанией Bruker с характерной жесткостью $k = 0.2$ Н/м и резонансной частотой $f_0 = 15000$ Гц. Данные кантилеверы оказались оптимальными, поскольку обладали достаточно низкой жесткостью, что, однако, не приводило к залипанию острия к поверхности при измерении топографии в полуконтактном режиме. Типичное значение добротности данных кантилеверов $Q \sim 15000$ при давлении $P < 10^{-2}$ мбар.

Примеры измерения топографии при двух различных значениях напряжения на кантилевере представлены на рис. 1а ($V_{BG} = -1.0$ В, $V_t = 0.6$ В) и рис. 1в ($V_{BG} = -1.0$ В, $V_t = 0.8$ В). Профили результатов сканирования рис. 1а и 1в, полученные вдоль пунктирных линий, изображены на рис. 1б и 1г. Увеличение измеренного диаметра пучка у.н.т. хорошо видно на рис. 1г. Следует отметить, что пространственное разрешение результата сканирования топографии, которое было изменено приложением потенциала к кантилеверу

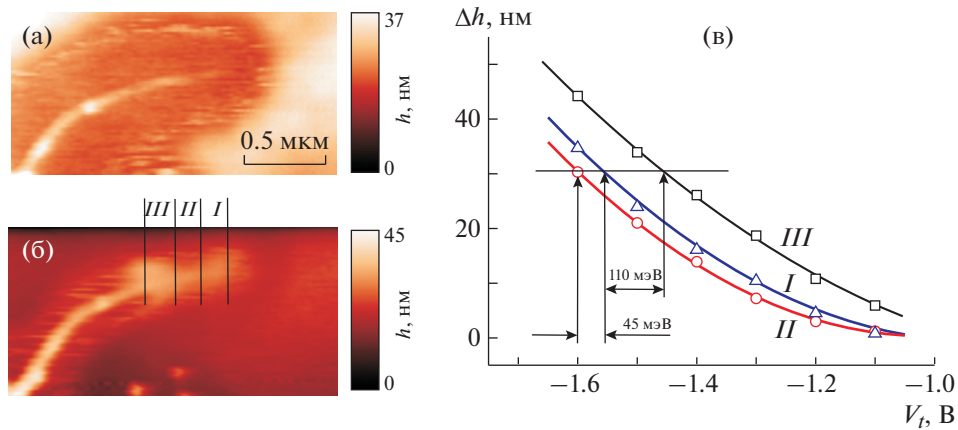


Рис. 3. Топографии образца, измеренные при $V_{BG} = -1$ В, $V_t = -0.2$ В (а) и при $V_{BG} = -2$ В, $V_t = -1.2$ В (б). Весь участок одиночной полупроводниковой у.н.т. разбит на три секции I, II и III, в которых наблюдаются разные зависимости изменения измеренного диаметра у.н.т. в зависимости от напряжения V_t , измеренные при $V_{BG} = -2$ В (в).

(рис. 1г), осталось достаточно высоким — порядка 100 нм.

На рис. 1д представлены результаты зависимости изменения измеренного диаметра (Δh) данного пучка у.н.т. от напряжения на кантилевере при двух значениях напряжения на заднем затворе: $V_{BG} = -1$ В и $V_{BG} = 0$ В. Две параболы на этом рисунке достаточно хорошо описывают данные зависимости. Их минимумы при $V_{t1}^* = 0.60$ В и $V_{t2}^* = 0.85$ В означают, что величина геометрического фактора оказывается равной $\alpha = c_{t-CNT} / (c_{t-CNT} + c_{CNT-BG}) = 0.8$, где c_{t-CNT} — емкость между острием и у.н.т., а c_{CNT-BG} — между задним затвором и у.н.т. Следует особенно отметить, что полученный геометрический фактор оказался существенно больше измеренного значения геометрического фактора для двухпроходной методики локального зонда Кельвина $\alpha = 0.12-0.13$ [8].

На рис. 2а–2д показаны результаты измерения топографии пучка у.н.т., выполненные при различных значениях напряжения на заднем затворе и на кантилевере а.с.м. Данные измерения демонстрируют наличие полупроводниковой щели в одиночной у.н.т., которая расположена на конце пучка и отмечена на рис. 2 штриховой окружностью. Рассмотрим представленные экспериментальные данные более подробно. Измерение топографии образца, выполненное при $V_{BG} = -4$ В и $V_t = -1.6$ В, показано на рис. 2а. Большая разность между V_{BG} и V_t привела к увеличению измеренной высоты топографии над оксидом кремния и провалу в области проводящего пучка у.н.т. Пучок у.н.т. таким образом оказался в “каньоне”, при этом получившийся “каньон” сохранил форму и местоположение пучка у.н.т. Следует отметить, что на рис. 2а участок одиночной у.н.т., отмеченный штриховой окружностью, является проводя-

щим, так же, как и весь остальной пучок, он создает “каньон”. Проводимость данного участка существенно меняется при $V_{BG} = -6$ В (см. рис. 2б–2г). Ни искусственного увеличения диаметра (рис. 2в и 2г), ни наличия “каньона” (рис. 2б) на них не наблюдается. Этот результат свидетельствует о том, что данный участок одиночной у.н.т. не является проводящим при $V_{BG} = -6$ В. Появление “каньона” на результате измерения топографии при $V_{BG} = -9$ В (рис. 2д) означает, что проводимость одиночной у.н.т. восстановилась.

Как было отмечено ранее, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии полупроводниковой щели в одиночной у.н.т. При $V_{BG} = -4$ В проводимость у.н.т. электронная, при $V_{BG} = -6$ В уровень Ферми оказывается в полупроводниковой щели, а при $V_{BG} = -9$ В проводимость становится дырочной. Принимая во внимание значение $\alpha = 0.8$, можно оценить величину щели у.н.т. $E_{\text{gap}} \sim 0.8$ эВ. Такая величина щели должна соответствовать полупроводниковой у.н.т. диаметром 0.5 нм, что достаточно хорошо согласуется с измеренным диаметром у.н.т. $d \sim 0.7$ нм.

Результаты определения изменения контактной разности потенциала между одиночной у.н.т. и острием а.с.м. для разных участков одиночной у.н.т. представлены на рис. 3. На рис. 3а и 3б показана измеренная топография образца при $V_{BG} = -1$ В, $V_t = -0.2$ В и $V_{BG} = -2$ В, $V_t = -1.2$ В, соответственно. На представленных результатах сканирования хорошо видно, что искусственное увеличение измеренного диаметра у.н.т. неодинаково для трех участков у.н.т. (I, II и III). Результат сканирования топографии (рис. 3б) дополнительно подтверждает высокое разрешение использованной методики (100 нм). На рис. 3в собраны данные по измерениям изменения диаметра у.н.т. для всех

трех участков при разном значении напряжения на кантилевере (V_l) и при напряжении на нижнем затворе $V_{BG} = -2$ В. Хорошо видно отличие в величине контактной разности потенциалов для участков *I* и *II* (45 мэВ), а также участков *I* и *III* (110 мэВ). Так же, как и для измерения методикой локального зонда Кельвина, данное изменение в величине контактной разности потенциалов связано с изменением величины значения работы выхода вдоль полупроводниковой у.н.т.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность исследования электронной системы одиночной у.н.т. при помощи а.с.м., работающего в полуконтактном режиме в условии вакуума ($P < 10^{-2}$ мбар). Используя данную технику, удалось продемонстрировать как наличие щели в одиночной полупроводниковой у.н.т., так и изменение значения работы выхода вдоль нее. Показано достаточно высокое пространственное разрешение данной методики (100 нм) и большое значение геометрического фактора $\alpha = 0.8$, что особенно важно при исследовании одномерных систем.

Углеродные нанотрубки, использованные в эксперименте, были выращены А.В. Крестининым, Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госпрограммы Института физики твердого тела РАН и проекта Российского фонда фундаментальных исследований 19-29-03021мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. P. 56. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
2. *Charlier J.-Ch., Blase X., Roche S.* // Rev. Mod. Phys. 2007. V. 79. P. 677. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.79.677>
3. *Woodside M.T., McEuen P.L.* // Science. 2002. V. 296. P. 1098. <https://doi.org/10.1126/science.1069923>
4. *Nonnenmacher M., O'Boyle M.P., Wickramasinghe H.K.* // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. P. 2921. <https://doi.org/10.1063/1.105227>
5. *Martin Y., Abraham D.W., Wickramasinghe H.K.* // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. P. 1103. <https://doi.org/10.1063/1.99224>
6. *Zhukov A.A., Gartman V.K., Borisenko D.N., Chernysheva M.V., Eliseev A.A.* // JETP. 2009. V. 109. P. 307. <https://doi.org/10.1134/S1063776109080172>
7. *Li J., Lu Y., Ye Q., Cinke M., Han J., Meyyappan M.* // Nano Lett. 2003. V. 3. P. 929. <https://doi.org/10.1021/nl034220x>
8. *Zhukov A.A., Chernysheva M.V., Eliseev A.A.* // JETP. 2016. V. 123. P. 143. <https://doi.org/10.7868/S0044451016070154>
9. *García R., Pérez R.* // Surface Science Reports. 2002. V. 47. P. 197. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00077-8](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00077-8)