

# Высокая подвижность носителей заряда в молекулярных каналах полианилина в нанозазорах между углеродными нанотрубками

© А.В. Емельянов<sup>1</sup>, А.В. Ромашкин<sup>1</sup>, К.А. Царик<sup>1</sup>, А.Г. Насибулин<sup>2,3,4</sup>,  
В.К. Неволин<sup>1</sup>, И.И. Бобринецкий<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,  
124498 Зеленоград, Москва, Россия

<sup>2</sup> Department of Applied Physics, Aalto University School of Science, P.O. Box 15100,  
FI-00076 Espoo, Finland

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Сколковский институт науки и технологий,  
143026 Москва, Россия

E-mail: emmsowton@gmail.com

(Получена 3 августа 2016 г. Принята к печати 11 октября 2016 г.)

Работа посвящена созданию молекулярных полупроводниковых каналов на основе полимерных молекул со сформированными наноразмерными электродами из однослойных углеродных нанотрубок. Предложена воспроизводимая технология формирования наноразмерных зазоров в углеродных нанотрубках с помощью фокусированного ионного пучка  $\text{Ga}^+$ . В сформированные между нанотрубками нанозазоры с шириной до 30 нм под действием электрофореза осаждались молекулы полианилина из раствора в 1-метил-2-пирролидоне. В результате были созданы молекулярные органические транзисторы, в которых исследован полевой эффект и определена подвижность молекулярного канала, равная  $0.1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при отношении токов включения и выключения  $5 \cdot 10^2$ .

DOI: 10.21883/FTR.2017.04.44344.8383

## 1. Введение

Молекулярная наноэлектроника предполагает создание функциональных элементов на основе манипулирования и управления свойствами одиночных молекул [1]. Одним из базовых элементов молекулярной наноэлектроники является одномолекулярный транзистор, в котором проводимость осуществляется через единичную органическую молекулу (или малую группу таких молекул) [2–4]. Ключевой проблемой в данных структурах является формирование наноразмерных контактов стока и истока в совокупности с затворным электродом для возможности исследования полевого управления канала. Применение углеродных нанотрубок (УНТ/CNT) и методик травления фокусированным ионным пучком (ФИП) позволяет воспроизводимо и технологично формировать нанозазоры необходимых размеров, сопоставимых с длиной одной молекулы [5].

Электроды из углеродных нанотрубок способны достаточно эффективно инжектировать заряд в молекулу, несмотря на то что молекулы могут быть только физически адсорбированы. Значения инжектируемого из УНТ тока больше, чем на порядок, превышают значения тока, инжектируемого из металлических контактов [6]. Проводимость электродов на основе однослойных УНТ может зависеть от потенциала затвора, что затрудняет детектирование изменений в транспорте носителей в одиночных молекулах. Однако в случаях УНТ металлического типа, а также пучков нанотрубок данная зави-

симость становится пренебрежимо малой по сравнению с каналом на основе отдельных молекул полианилина (ПАНИ/PANI) [7] и позволяет измерять свойства самих молекулярных каналов. ПАНИ как основа одномолекулярных полупроводниковых приборов является интересным объектом для исследования ввиду его различного существования в трех оксидных состояниях, различающихся электронными свойствами.

Исследован эффект поля, оценена подвижность в молекулярном канале, а также определена возможная геометрия перехода УНТ–ПАНИ и влияние структурированности молекулярного канала на свойства транзистора.

## 2. Методика эксперимента

### 2.1. Материалы и оборудование

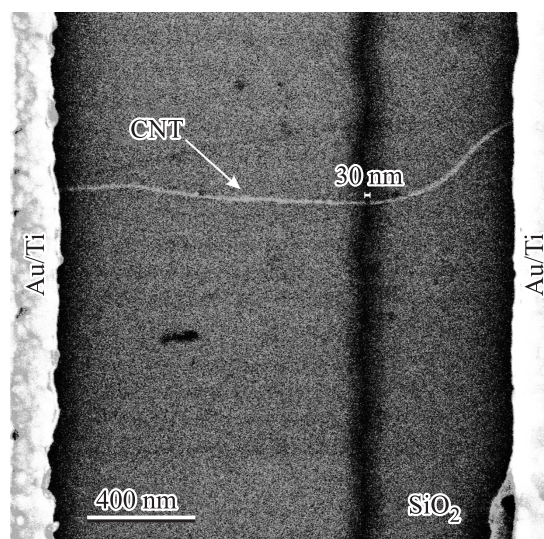
В качестве подложки использовались легированные бором кремниевые пластины (удельное сопротивление  $\rho = 0.001 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) микроэлектронной полировки с термически выращенным слоем оксида кремния толщиной 300 нм. В дальнейшем легированная подложка кремния использовалась в качестве нижнего затвора при проведении измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) в сформированных структурах.

Электрические характеристики структур исследовались с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП-1/5 (ОАО „МНИПИ“, Респуб-

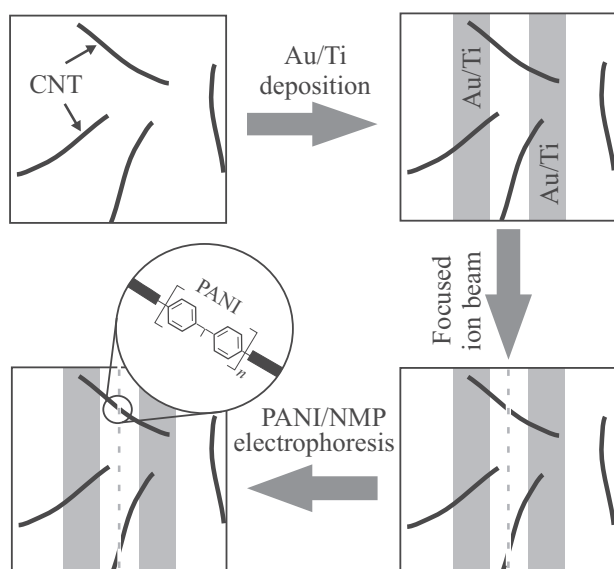
лика Беларусь). Размеры резов, сделанных фокусированным ионным травлением, определялись посредством сканирующей электронной микроскопии (FEI, США).

## 2.2. Формирование наноразмерных зазоров в однослойных углеродных нанотрубках

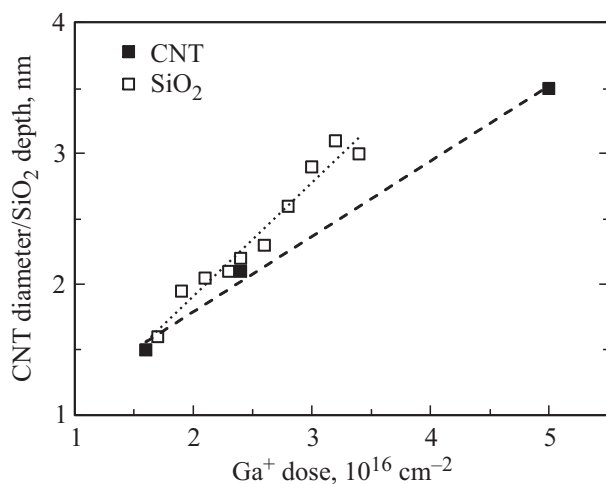
В работе на подложку диаметром 76 мм осаждались УНТ, выращенные аэрозольным методом химического осаждения из газовой фазы, основанным на термическом разложении паров ферроцена в атмосфере угарного газа [8]. Средняя длина выращенных УНТ составляла  $\sim 30$  мкм, диаметр  $\sim 2$  нм. Далее методами традиционной фотолитографии к углеродным нанотрубкам форми-



**Рис. 3.** Изображение, полученное методом сканирующей электронной микроскопии, углеродной нанотрубки между золотыми электродами после фокусированного ионного травления.



**Рис. 1.** Схема формирования молекулярных каналов с электродами из УНТ на подложке Si/SiO<sub>2</sub>.



**Рис. 2.** Глубина травления одиночных УНТ и SiO<sub>2</sub> в зависимости от дозы травления ФИП.

ровались электроды Au/Ti (100/10 нм) согласно схеме, приведенной на рис. 1.

Наноразмерные зазоры в УНТ формировались фокусированным ионным пучком Ga<sup>+</sup> с помощью заранее созданных программных шаблонов для травления. Время воздействия пучка в точке варьировалось в диапазоне от 10 до 800 мкс при токе ФИП 30 пА (соответствующие дозы от  $3 \cdot 10^{14}$  до  $6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, плотность тока пучка ионов  $\sim 150$  нА/мкм<sup>2</sup>). В результате была определена минимально необходимая доза для создания разреза в УНТ, равная  $1.5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, а также диапазон значений доз, приводящих к контролируемому внесению дефектов в УНТ и не приводящих к формированию нанозора в УНТ (от  $3 \cdot 10^{14}$  до  $9 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>), что коррелирует с результатами других работ [9]. На рис. 2 приведены параметры травления нанотрубок различного диаметра до полного исчезновения проводимости в канале, сформированном нанотрубкой, в сравнении с глубиной травления диоксида кремния. С помощью фокусированного ионного травления при токе 30 пА были созданы структуры с воспроизводимым размером реза в УНТ от 30 до 50 нм (рис. 3).

## 2.3. Формирование молекулярных каналов в нанозоре

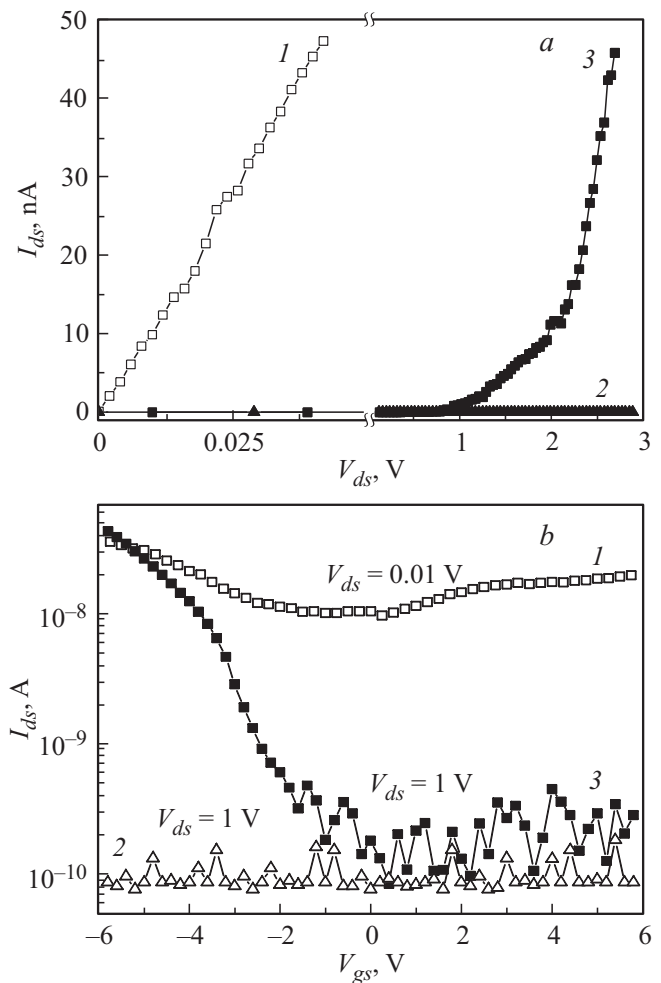
Между сформированными электродами из УНТ были осаждены молекулы полианилина в форме эмеральдинового основания, имеющие средний молекулярный вес  $\sim 10\,000$ , т.е. средний линейный размер одной молекулы  $\sim 47$  нм. Проводящие свойства полианилина сильно зависят от типа основания и от уровня легирования [10]. Легирование эмеральдинового основания приводит к переходу ПАНИ в эмеральдиновую соль, что увеличи-

вает его проводимость на 9 порядков. Уровень Ферми УНТ (энергия  $\sim 5$  эВ) расположен в запрещенной зоне полимера и очень близок к уровню его высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) [11], что должно способствовать высокой инжекции заряда (дырок) из электродов в молекулу. При создании раствора для осаждения полианилина в качестве растворителя был выбран 1-метил-2-пирролидон (НМП/NMP). Раствор, предварительно подвергшийся ультразвуковой обработке и центрифугированию, в виде капли объемом 0.2 мкл с концентрацией молекул 5 мкг/мл наносился на подложку в область контактов. При проведении электрофореза при постоянном напряжении с ограничением по току 50 нА происходило формирование молекулярных транзисторных структур на основе одиночных молекул ПАНИ. Молекулы осаждались преимущественно в зазор между УНТ, так как в нем формировалась большая концентрация линий напряженности электрического поля. Это позволило сделать процесс самоограничивающимся. После формирования структуры напряжение между электродами выключалось, а оставшаяся капля растворителя удалялась.

### 3. Результаты и их обсуждение

Были исследованы выходные и передаточные ВАХ (рис. 4, *a* и *b* соответственно) до и после формирования молекулярных транзисторных структур на основе ПАНИ. Следует отметить, что изначально выбирались структуры с УНТ, обладающие минимальной энергетической щелью (металлического типа) с малым откликом на электрическое поле затвора. Отношение токов включения и выключения  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  (рис. 4, *b*, кривая 1) через УНТ до ионного травления составило  $\sim 4$ , что соответствует слабому полевому эффекту. Влияние контактного барьера мало, о чем свидетельствует линейная характеристика выходной ВАХ. После формирования нанозазора в УНТ ожидаемо произошло полное исчезновение тока (кривая 2 на рис. 4, *a*) вплоть до 100 пА (предел чувствительности используемой измерительной системы). После осаждения молекул ПАНИ проводимость по отношению к проводимости исходной УНТ упала почти на 2 порядка. В качестве выходной ВАХ мы наблюдаем характерную диодную характеристику, свидетельствующую о присутствии барьера в области контакта молекула/нанотрубка. После осаждения молекул ПАНИ отношение  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  стало равным  $5 \cdot 10^2$  (рис. 4, *b*, кривая 3). Столь существенную разницу в управлении транзисторной структурой от напряжения  $V_{gs}$  до и после реза УНТ можно объяснить наличием управления в молекулярном канале на основе ПАНИ. Если легировать ПАНИ в форме эмеральдинового основания, сделав его проводником, управление станет похожим на изначальное до реза.

В случае молекул ПАНИ при осаждении из раствора между УНТ и молекулой возникают ван-дер-ваальсовы



**Рис. 4.** Выходные (*a*) и передаточные (*b*) ВАХ структуры с УНТ: 1 — до, 2 — после формирования нанозазора, 3 — после сформированного в зазоре молекулярного канала.  $I_{ds}$  — ток сток–исток;  $V_{ds}$  — напряжение сток–исток;  $V_{gs}$  — напряжение затвор–исток.

связи, а также нековалентное взаимодействие посредством  $\pi$ -связей в бензольных кольцах [5]. Таким образом, под действием электрического поля молекула ПАНИ ориентируется и выстраивается преимущественно вдоль зазора в углеродной нанотрубке, формируя нековалентные связи с УНТ (физическая сорбция). Преимуществом нековалентного взаимодействия является тот факт, что молекула необязательно может присоединиться только к краю УНТ, но также и к телу, увеличивая вероятность создания молекулярного канала. Молекулы, соединенные с УНТ посредством  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия, должны быть менее чувствительны к различным дефектам и хиральности в УНТ. Структурированность зазора в большей степени влияет как на условия контакта УНТ–ПАНИ, так и на крутизну проходной характеристики молекулярного канала ПАНИ. Если ПАНИ после проведения электрофореза не структурировался в зазоре между УНТ, то проводимость отсутствует.

Для канала на основе сформированного нелегированного молекулярного канала характерно управление  $p$ -типа на воздухе. Вклад тела УНТ в управление также есть, но он незначителен, так как изначально УНТ не демонстрировали полное выключение проводимости канала и им можно пренебречь при расчетах подвижности в сформированном молекулярном канале. Таким образом, данную транзисторную структуру можно представить в виде одномерного молекулярного канала и двух точечных контактов с металлическими свойствами.

По формуле для цилиндрического нанопроводника [12] для линейного участка передаточной ВАХ (рис. 4,  $b$ , кривая 3) можно оценить значение подвижности в канале 30 нм на основе ПАНИ:

$$\mu = \frac{L \ln(2h/r)}{2\pi\epsilon\epsilon_0 V_{ds}} \frac{dI_{ds}}{dV_{gs}},$$

где  $L$  и  $r$  — длина и радиус молекулярного канала,  $h$  — толщина оксида кремния. Для линейного участка проходной ВАХ и для радиуса молекулярного проводника 1 нм подвижность может быть оценена как  $\mu \approx 0.1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Это значение на 2 порядка превышает значение подвижности, полученное ранее для полевого транзистора на основе нановолокна ПАНИ [13], что может быть связано с отсутствием дебаевского экранирования в одиночной молекуле ПАНИ, а также с высокой скоростью носителей заряда в отсутствие межмолекулярных барьеров.

Учитывая, что канал сформирован непрерывной молекулой или малой группой молекул, и зная длину одной молекулы, равную  $\sim 47$  нм, можно предположить, что в зазоре молекула или группа молекул имеют преимущественно линейную конформацию и транспорт осуществляется через канал длиной 30 нм с радиусом, сопоставимым с радиусом УНТ. Одиночная молекула ПАНИ уже не является по своей природе диэлектриком. Транспорт в ней осуществляется преимущественно по ВЗМО, так как для нее характерно управление  $p$ -типом проводимости. Дырки довольно интенсивно инжектируются из УНТ: из-за очень большого аспектного отношения диаметра УНТ к ее длине уровень инжекции на острие нанотрубки достаточно высок при напряженностях поля  $\sim (10^8 - 10^9) \text{ В/м}$  и, преодолевая барьер, дырки движутся в направлении другого электрода через ПАНИ.

Однако из-за не ковалентной, а только ван-дер-ваальсовой связи между УНТ и ПАНИ на границе между молекулярным каналом и точечным контактом существует энергетический барьер, который может значительно занижать оценку проводимости, а следовательно, и подвижность носителей заряда в самой молекуле.

#### 4. Заключение

В работе представлено создание одномолекулярного канала на основе молекул ПАНИ и контактов из одиночных УНТ к ним. Показано, что с помощью методик ФИП

и электрофореза возможно формирование органического транзистора с длиной канала  $\sim 30$  нм, подвижностью  $\sim 0.1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  и отношением токов  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} > 5 \cdot 10^2$ . На основании полученных значений из передаточной характеристики для молекулярного канала предложена линейная конформация молекул между электродами УНТ, обеспечивающая формирование проводящего канала с эффектом полевого управления.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-19-01308, МИЭТ).

#### Список литературы

- [1] B. Capozzi, J. Xia, O. Adak, E.J. Dell, Z.F. Liu, J.C. Taylor, J.B. Neaton, L.M. Campos, L. Venkataraman. *Nature Nanotech.*, **10**, 522 (2015).
- [2] M.L. Perrin, E. Burzuri, H.S.J. Zant. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 902 (2015).
- [3] W.-Y. Lo, W. Bi, L. Li, I.H. Jung, L. Yu. *Nano Lett.*, **15** (2), 958 (2015).
- [4] N.A. Bruque, M.K. Ashraf, G.J.O. Beran, T.R. Helander, R.K. Lake. *Phys. Rev. B*, **80** (15), 155455 (2009).
- [5] C. Thiele, H. Vieker, A. Beyer, B.S. Flavel, F. Hennrich, D.M. Torres, T.R. Eaton, M. Mayor, M.M. Kappes, A. Götzhäuser, H.V. Löhneysen, R. Krupke. *Appl. Phys. Lett.*, **104** (10), 103102 (2014).
- [6] C.M. Aguirre, C. TERNON, M. Paillet, P. Desjardins, R. Martel. *Nano Lett.*, **9** (4), 1457 (2009).
- [7] И.И. Бобринецкий, В.К. Неволин, А.В. Ромашкин. *Изв. вузов. Электроника*, **2** (94), 27 (2012) [И. Bobrinetskii, V.K. Nevolin, A.V. Romashkin. *Semiconductors*, **46** (13), 1593 (2012)].
- [8] A. Moisala, A.G. Nasibulin, D.P. Brown, H. Jiang, L. Khriachtchev, E.I. Kauppinen. *Chem. Eng. Sci.*, **61** (13), 4393 (2006).
- [9] K. Maehashi, H. Ozaki, Y. Ohno, K. Inoue, K. Matsumoto, S. Seki, S. Tagawa. *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2), 023103 (2007).
- [10] K.M. Molapo, P.M. Ndangili, R.F. Ajayi, G. Mbambisa, S.M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E.I. Iwuoha. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7** (12), 11859 (2012).
- [11] O. Kwon, M.L. McKee. *J. Phys. Chem. B*, **104** (8), 1686 (2000).
- [12] Z. Fan, D. Wang, P.C. Chang, W.Y. Tseng, J.G. Lu. *Appl. Phys. Lett.*, **85** (24), 5923 (2004).
- [13] D. Chen, S. Lei, Y. Chen. *Sensors*, **11** (7), 6509 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

## High carrier mobility in polyaniline molecular channels in nanogaps between carbon nanotubes

A.V. Emelianov<sup>1</sup>, A.V. Romashkin<sup>1</sup>, K.A. Tsarik<sup>1</sup>,  
A.G. Nasibulin<sup>2,3,4</sup>, V.K. Nevolin<sup>1</sup>, I.I. Bobrinetskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Research University  
of Electronic Technology,  
124498 Zelenograd, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Department of Applied Physics,  
Aalto University School of Science, P.O. Box 15100,  
FI-00076 Espoo, Finland

<sup>3</sup> St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

<sup>4</sup> Skolkovo Institute of Science and Technology,  
143026 Moscow, Russia

**Abstract** In this paper we report about formation of molecular semiconductor channels based on polymer molecules with nanoscale electrodes made of single-walled carbon nanotubes. The reproducible technology of nanoscale gaps formation in carbon nanotubes using focused Ga<sup>+</sup> ion beam was suggested. Polyaniline molecules were deposited into nanogaps between nanotubes with a width down to 30 nm by electrophoresis from 1-methyl-2-pyrrolidone solution. In result, the molecular organic transistors were made. We investigated the field effect, estimated mobility and on/off current ratio of formed single molecular channel, which are 0.1 cm<sup>2</sup>/V · s and 5 · 10<sup>2</sup>, respectively.