

06

Особенности контраста изображений легированных углеродных нанотрубок в электростатической силовой микроскопии

© В.В. Болотов, Н.А. Давлеткильдеев, Д.В. Стецько, И.А. Лобов

Омский научный центр СО РАН

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского

E-mail: nadim@obisp.oscsbras.ru

Поступило в Редакцию 26 июня 2014 г.

Исследованы особенности контраста изображений легированных азотом многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) в электростатической силовой микроскопии (ЭСМ). Установлено, что величина и форма профиля ЭСМ-сигнала зависит от проводимости и диаметра УНТ. Показано, что увеличение проводимости УНТ приводит к росту величины и изменению формы профиля ЭСМ-сигнала.

Электростатическая силовая микроскопия (ЭСМ) — бесконтактная методика сканирующей силовой микроскопии, которая широко используется для исследования электрических свойств индивидуальных углеродных нанотрубок (УНТ), в частности, для определения дефектности [1], типа проводимости [2], эффектов зарядки и разрядки УНТ [3]. При этом почти все опубликованные данные получены при изучении одностенных УНТ. В зависимости от типа проводимости УНТ (полупроводниковый, металлический) ЭСМ-изображения имеют характерный контраст, обусловленный электростатической силой притяжения между проводящим зондом, подложкой и лежащей на ней нанотрубкой [2]. Имеются единичные работы [3], посвященные исследованию многостенных УНТ, в которых наблюдается контраст, характерный для одностенных УНТ металлического типа. В то же время в литературе отсутствуют данные по ЭСМ-контрасту легированных многостенных УНТ, ЭСМ-контраст которых может существенно отличаться от нелегированных из-за особенностей структуры, наличия примесных дефектов и изменения концентрации носителей заряда. Так, легирование

УНТ азотом в процессе синтеза приводит к встраиванию примеси в стенки УНТ в различной форме (графитоподобной, пиридиноподобной, оксидированной), а также формированию бамбукообразной структуры нанотрубки. Целью данной работы являлось установление особенностей ЭСМ-контраста легированных азотом многостенных УНТ.

УНТ синтезировались методом CVD в результате пиролиза паров ацетонитрила при 850°C с добавлением ферроцена в качестве катализатора. Концентрация азота в полученных УНТ составила 4 at.%. Образцами для измерений являлись УНТ, осажденные в один слой на подложку p^+ -Si/SiO₂ с толщиной окисла 140 nm. ЭСМ-измерения проводились на атомно-силовых микроскопах MFP-3D SA (Asylum Research) и Solver Pro (NT-MDT) с использованием двухпроходной методики. На первом проходе строки сканирования записывается рельеф поверхности, на втором — зонд поднимается на фиксированную высоту над образцом и движется по траектории первого прохода, таким образом, что расстояние между зондом и образцом в каждой точке сканирования остается постоянным. Измерения проводились в атмосфере сухого азота при постоянном смещении на зонде $-3 \dots -5$ V и высоте подъема зонда над образцом на втором проходе 50 nm. ЭСМ-сигналом в данных микроскопах является сдвиг фазы колебаний кантилевера. Отметим, что, из-за особенностей установления начальной фазы колебаний в этих приборах, увеличение сдвига фазы колебаний кантилевера соответствует действию сил притяжения. В работе использовались кремниевые кантилеверы ASYELEC-01 (Asylum Research) с покрытием Ir, с резонансной частотой ~ 70 kHz и радиусом закругления зонда ~ 35 nm.

Контраст полученных ЭСМ-изображений демонстрирует проводящий характер легированных УНТ (рис. 1, *a*). Светлый ореол вокруг УНТ обусловлен дополнительным к емкостной связи зонд-подложка электростатическим взаимодействием зонда с нанотрубкой благодаря наличию в ней свободных носителей заряда. Темный контраст от нанотрубки внутри ореола связан с частичным экранированием проводящей нанотрубкой емкостной связи зонд-подложка при нахождении зонда непосредственно над трубкой. Форма поперечного профиля ЭСМ-сигнала нанотрубки существенно зависит от ее диаметра. На рис. 1, *b* представлены формы ЭСМ-сигнала для 3 нанотрубок с диаметрами 6, 12 и 22 nm. УНТ с наименьшим диаметром дает ЭСМ-сигнал „колоколообразной“ формы, как и в случае одностенных УНТ металлического типа [2]. С ростом диаметра УНТ форма сигнала принимает „М-образный“

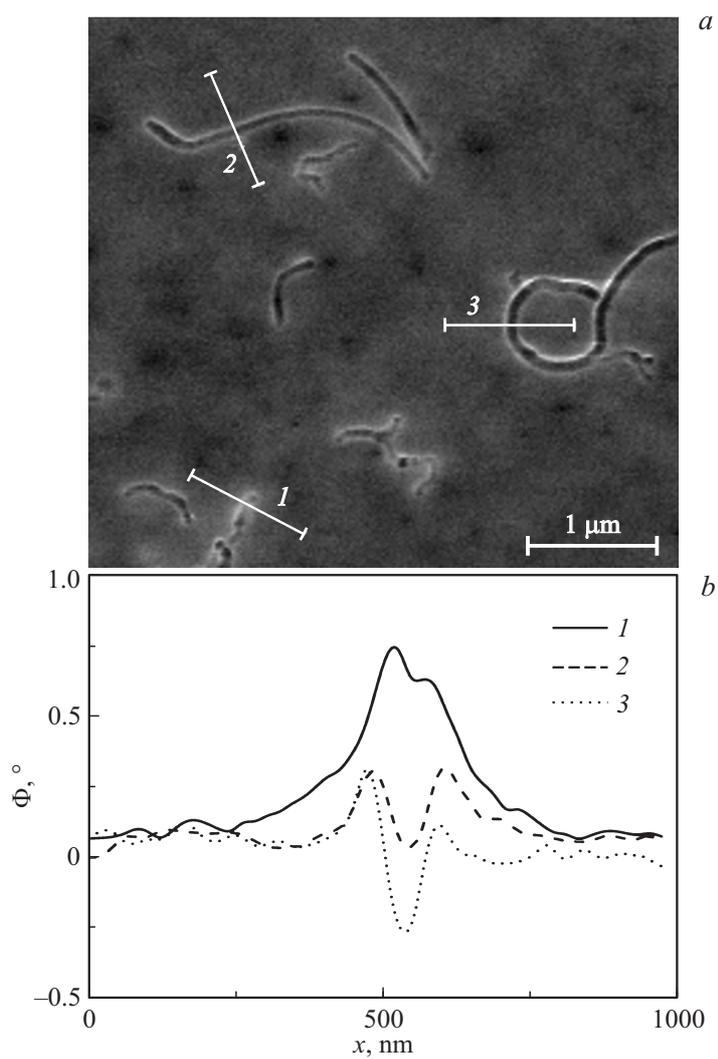


Рис. 1. Типичное ЭСМ-изображение легированных УНТ (а), профили ЭСМ-сигнала вдоль линий, перпендикулярных оси УНТ (b) с диаметрами, nm: 1 — 6, 2 — 12, 3 — 22.

вид, формирующийся за счет падения ЭСМ-сигнала в области затенения нанотрубкой емкостной связи зонд-подложка.

Объяснить изменение профиля ЭСМ-сигнала с ростом диаметра УНТ позволяет модель, рассматривающая емкостные связи зонд-подложка, зонд-нанотрубка, нанотрубка-подложка (рис. 2, а). Запишем емкости для этих 3 систем. Для упрощения аппроксимируем полусферический зонд плоским диском с радиусом, равным радиусу закругления зонда R_{tip} . Емкость зонд-подложка запишется как

$$C_1 = \varepsilon_0 \frac{S_1(x)}{h + \frac{d}{\varepsilon}}, \quad (1)$$

где S_1 — площадь зонда, не перекрывающаяся с УНТ; ε и d — диэлектрическая проницаемость и толщина слоя SiO_2 соответственно; h — высота подъема зонда над образцом. Емкость зонд-нанотрубка будет

$$C_2 = \varepsilon_2 \frac{S_2(x)}{h - 2r}, \quad (2)$$

где S_2 — площадь перекрытия зонда с УНТ; $2r$ — диаметр нанотрубки.

Емкость нанотрубка-подложка записывается как емкость цилиндрического проводника длиной L и диаметром $2r$ над бесконечной проводящей плоскостью

$$C_0L = \frac{2\pi\varepsilon\varepsilon_0L}{\ln\left(\frac{2d}{r}\right)}, \quad (3)$$

где C_0 — емкость на единицу длины нанотрубки.

Напряжение U_1 , прикладываемое между зондом и подложкой, делится между конденсаторами C_0L и C_2 так, что напряжение на C_2 будет

$$U_2 = U_1 \frac{C_0L}{C_0L + C_2}. \quad (4)$$

Фазовый сдвиг колебаний кантилевера, согласно [4], с учетом постоянства емкости C_0L запишется как

$$\text{tg } \Phi = \left(\frac{Q}{2k}\right) \frac{\partial^2 C_1(z)}{\partial z^2} U_1^2 + \left(\frac{Q}{2k}\right) \frac{\partial^2 C_2(z)}{\partial z^2} U_2^2, \quad (5)$$

где Q и k — добротность и коэффициент жесткости кантилевера соответственно.

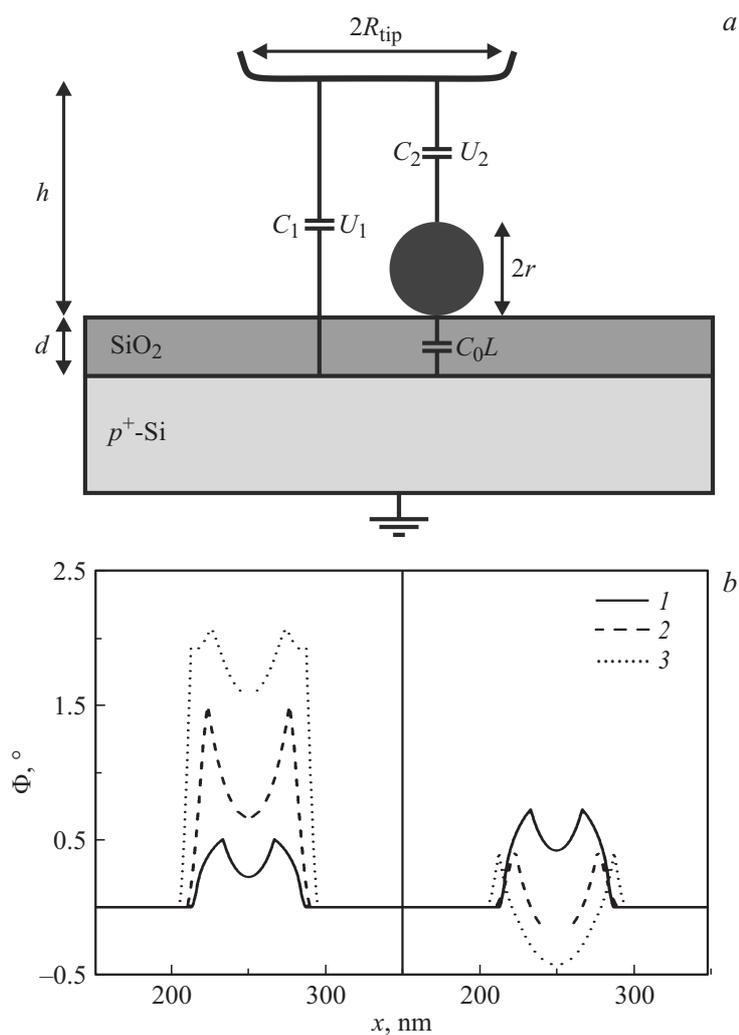


Рис. 2. Схема электростатического взаимодействия зонда с подложкой и УНТ (a) и модельные профили ЭСМ-сигнала УНТ (b) с диаметрами, nm: 1 — 6, 2 — 12, 3 — 22, слева — без учета проводимости УНТ, справа — с учетом проводимости УНТ.

На рис. 2, *b* представлены модельные профили ЭСМ-сигнала УНТ с диаметрами 6, 12 и 22 nm. Траектория движения зонда при сканировании нанотрубки задавалась с помощью модельной траектории движения шара радиусом R_{tip} по поверхности шара радиусом r . Сужение модельного профиля ЭСМ-сигнала по сравнению с экспериментальным происходит из-за того, что модель не учитывает латеральную электростатическую силу, действующую между зондом и нанотрубкой еще до перекрытия их площадей. При расчете модельных профилей использовались реальные параметры кантилевера ($Q \sim 160$, $k \sim 3 \text{ N/m}$), зонда ($R_{tip} \sim 35 \text{ nm}$), подложки SiO_2 ($d = 140 \text{ nm}$, $\epsilon = 3.9$) и нанотрубок (r, L).

При построении профилей ЭСМ-сигнала, представленных в левой части рис. 2, *b*, в модели учитывалось только изменение диаметра и длины УНТ. Учет только этих параметров приводит к увеличению ЭСМ-сигнала с ростом диаметра УНТ, что не соответствует экспериментальным данным (рис. 1, *b*). Качественное и даже количественное согласие между модельными и экспериментальными профилями ЭСМ-сигнала можно получить, если учесть в модели различие в проводимости УНТ, т. е. варьируя величину заряда, запасенного в конденсаторе C_2 , с помощью дополнительного слагаемого ΔU в правой части выражения (4). Чем выше проводимость УНТ, тем больший заряд будет накоплен в конденсаторе зонд-УНТ. В правой части рис. 2, *b* показаны профили ЭСМ-сигнала, полученные с учетом добавки к напряжению на конденсаторе C_2 $\Delta U = -0.5 \dots + 1.5 \text{ V}$, которые качественно и количественно согласуются с экспериментальными профилями (рис. 1, *b*).

Для оценки влияния проводимости УНТ на форму профиля ЭСМ-сигнала был выполнен эксперимент с нанотрубками, имеющими более высокую проводимость, чем исходные (после синтеза) УНТ. Существенно увеличить проводимость легированных азотом УНТ можно с помощью их термического отжига в инертной атмосфере при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ [5]. При этом распадаются определенные формы азотсодержащих дефектов (оксидированный, молекулярный и пиридиноподобный азот), являющиеся эффективными центрами рассеяния электронов, а часть этих форм азота переходит в электрически активную графитоподобную форму. Был проведен термический отжиг исходных УНТ в аргоне при температуре 800°C в течение 30 min. На рис. 3, *a* представлены типичные профили ЭСМ-сигнала исходной и термообработанной УНТ с одинаковым внешним диаметром 13 nm

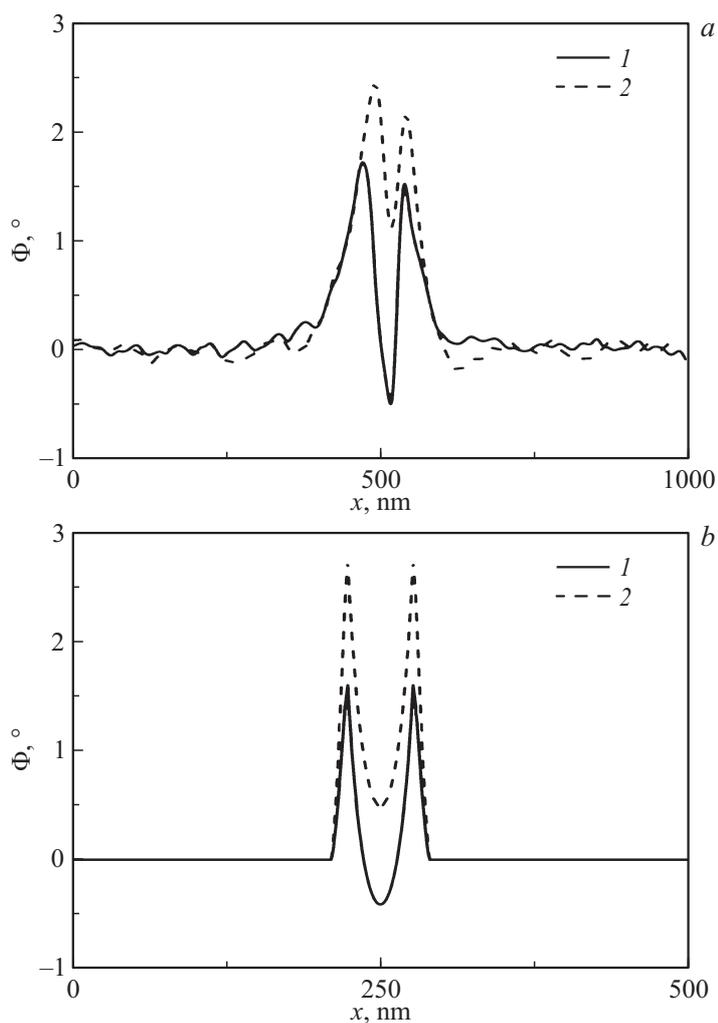


Рис. 3. Экспериментальные (а) и модельные (б) профили ЭСМ-сигнала УНТ с внешним диаметром 13 нм: 1 — синтезированной, 2 — термически обработанной в атмосфере аргона при $T = 800^\circ\text{C}$.

и длиной $\sim 2 \mu\text{m}$. Термообработанные УНТ характеризуются большей величиной ЭСМ-сигнала и меньшей глубиной падения сигнала в центре профиля, минимум которого находится много выше уровня ЭСМ-сигнала от подложки. Качественное и количественное согласие между экспериментальными (рис. 3, *a*) и модельными (рис. 3, *b*) профилями ЭСМ-сигнала исходной и термообработанной УНТ достигается увеличением напряжения U_2 для термообработанной УНТ на $\Delta U = 0.7 \text{ V}$. Рост напряжения между зондом и нанотрубкой свидетельствует о более высокой проводимости УНТ после термического отжига.

Таким образом, в работе исследованы особенности ЭСМ-контраста легированных азотом многостенных УНТ. Экспериментально и теоретически установлено, что величина и форма поперечного профиля ЭСМ-сигнала легированных УНТ, которая варьируется от „М-образной“ до „колоколообразной“, зависят от проводимости и диаметра УНТ. На основе сравнения профилей ЭСМ-сигнала исходных и термообработанных УНТ с идентичными геометрическими параметрами показано, что увеличение проводимости УНТ приводит к росту величины и последовательной трансформации формы профиля ЭСМ-сигнала. Полученные результаты могут быть использованы для качественной оценки, а в случае усовершенствования модели и для количественной оценки проводимости индивидуальных УНТ на основе анализа контраста ЭСМ-изображений.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Стенькину за синтез УНТ.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 12-08-00533-а.

Список литературы

- [1] *Jespersen T.S., Nygard J. // Appl. Phys. A. 2007. V. 88. P. 309–313.*
- [2] *Barboza A.P.M., Gomes A.P., Chacham H., Neves B.R.A. // Carbon. 2010. V. 48. P. 3287–3292.*
- [3] *Zdrojek M., Melin T., Diesinger H., Stievenard D., Gebicki W., Adamowicz L. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 114326 (1–10).*
- [4] *Staii C., Johnson A.T. jr, Pinto N.J. // Nano Lett. 2004. V. 4. P. 859–862.*
- [5] *Fujisawa K., Tojo T., Muramatsu H., Elias A.L., Vega-Diaz S.M., Tristan-Lopez F., Kim J.H., Hayashi T., Kim Y.A., Endo M., Terrones M. // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 4359–4364.*