

Мемристорный эффект на пучках вертикально ориентированных углеродных нанотрубок при исследовании методом сканирующей туннельной микроскопии

© О.А. Агеев, Ю.Ф. Блинов, О.И. Ильин, А.С. Коломийцев, Б.Г. Коноплев,
М.В. Рубашкина, В.А. Смирнов, А.А. Федотов

Южный федеральный университет,
347928 Таганрог, Россия
e-mail: ageev@sfedu.ru

(Поступило в Редакцию 27 февраля 2013 г.)

Представлены результаты экспериментальных исследований массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок (ВОУНТ) методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Показано, что при приложении внешнего электрического поля в системе СТМ-зонд/ВОУНТ индивидуальные вертикально ориентированные углеродные нанотрубки объединяются в пучки, диаметр которых зависит от радиуса острия СТМ-зонда. Выявлено наличие мемристорного эффекта на ВОУНТ. Для исследуемого массива ВОУНТ отношение сопротивлений в низкоомном и высокоомном состояниях при напряжении 180 мВ составило 28. Полученные результаты могут быть использованы при разработке конструкций и технологических процессов изготовления приборов нанoeлектроники на основе массивов ВОУНТ, в том числе элементов сверхбыстродействующих ячеек памяти для приборов вакуумной микроэлектроники.

Введение

Одним из приоритетных направлений развития современной нанoeлектроники является разработка и исследование энергонезависимых элементов памяти с высоким быстродействием [1]. В настоящее время перспективным элементом для создания такой оперативной памяти является мемристор — двухстабильный элемент, сопротивление которого изменяется при приложении внешнего поля [2,3]. Характерной особенностью мемристора является его способность сохранять значение сопротивления после прекращения воздействия внешнего поля.

К перспективному классу наноматериалов, обладающему уникальными свойствами, относятся углеродные нанотрубки (УНТ). В частности, вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (ВОУНТ) [4,5] могут быть использованы при создании новых устройств нано- и микроэлектроники. Имеются сообщения о наблюдении мемристорного эффекта на однослойных полупроводниковых УНТ, расположенных горизонтально на подложке [6], а также на модифицированных золотом разориентированных УНТ [7]. Однако в обоих случаях мемристорный эффект был связан не только со свойствами самих нанотрубок, но и с наличием дополнительных внешних условий. Так, в работе [6] мемристорный эффект был вызван взаимодействием нанотрубки с диэлектрической подложкой, а в работе [7] наличием nanoостровков золота на поверхности УНТ. Вопрос о возможности проявления мемристорного эффекта за счет свойств самих УНТ остается недостаточно исследованным.

Прецизионным методом исследования свойств наноматериалов и наноструктур, в том числе углеродных нанотрубок, является метод сканирующей туннельной

микроскопии (СТМ) [8,9]. Метод СТМ является бесконтактным и позволяет с высокой разрешающей способностью исследовать свойства вертикально ориентированных УНТ, что затруднительно реализовать другими методами, в частности методом атомно-силовой микроскопии, из-за высокой подвижности ВОУНТ при взаимодействии зонда с их поверхностью [10,11].

Целью данной работы является изучение особенностей взаимодействия зонда СТМ с поверхностью массива ВОУНТ при их исследовании методом СТМ.

Методика эксперимента

В качестве экспериментального образца использовался массив ВОУНТ, выращенный методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) на многофункциональном нанотехнологическом комплексе НАНОФАБ НТК-9 (НТ-МДТ, Россия). В качестве подложки использовалась пластина кремния, на поверхности которой формировалась двуслойная структура, состоящая из пленки титана толщиной 20 нм и пленки никеля толщиной 10 нм. В качестве реакционного газа использовался ацетилен. Более подробно режимы выращивания ВОУНТ описаны в работах [4,5].

Предварительная оценка геометрических параметров массива ВОУНТ (диаметр, высота, плотность УНТ в массиве) производилась с использованием растрового электронного микроскопа Nova NanoLab 600 (FEI, Нидерланды).

Экспериментальные исследования поверхности массива ВОУНТ проводились методом СТМ в режиме постоянного тока при напряжении $U = 0.1$ В, с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47

Pro (НТ-МДТ, Россия). В качестве нижнего электрода к ВОУНТ выступал проводящий слой, образованный на поверхности подложки кремния после роста УНТ, в качестве верхнего — вольфрамовый СТМ-зонд, заточенный методом электрохимического травления, при этом использовались два СТМ-зонда с разными радиусами острия. Геометрические параметры массива ВОУНТ определялись путем статистической обработки полученных СТМ-изображений с использованием программного пакета Image Analysis 3.5 (НТ-МДТ, Россия).

Результаты и обсуждение

Анализ полученных РЭМ-изображений (рис. 1) показал, что средний диаметр ВОУНТ D составляет около 95 нм, средняя высота УНТ L около 1 мкм, средняя плотность УНТ в массиве t около $30 \mu\text{m}^{-2}$. Рост вертикально ориентированных УНТ осуществлялся по вершинному механизму (вставка рис. 1), при этом на вершине каждой ВОУНТ находится каталитический центр из никеля в виде конуса, средний диаметр основания которого около 95 нм и средняя высота над поверхностью ВОУНТ около 28 нм.

Исследования СТМ-зондов методом РЭМ (рис. 2, *a, c*) позволили определить радиусы зондов, которые составляли 146 и 50 нм. Ток-высотные характеристики (рис. 2, *b, d*), полученные в режиме СТМ-спектроскопии с использованием изготовленных СТМ-зондов, показали, что эффективный радиус зондов составляет 2 и 0.5 нм соответственно.

Анализ полученных СТМ-изображений массива ВОУНТ (рис. 3) выявил, что индивидуальные вер-

тикально ориентированные углеродные нанотрубки при воздействии зонда СТМ объединяются в пучки.

Экспериментальные исследования влияния радиуса острия СТМ-зонда на диаметр образующихся пучков ВОУНТ показали, что уменьшение радиуса острия приводит к уменьшению диаметра пучка ВОУНТ, что связано с уменьшающейся площадью воздействия поля, создаваемого СТМ-зондом. Так, при сканировании массива ВОУНТ СТМ-зондом с радиусом острия 146 нм диаметр пучков составлял 1194 нм (рис. 3, *a, b*), а для СТМ-зондов с радиусом 50 нм диаметр пучков составлял 436 нм (рис. 3, *c, d*).

Другой особенностью взаимодействия СТМ-зонда с поверхностью массива вертикально ориентированных УНТ является тот факт, что средняя высота пучков УНТ, определенная методом СТМ (рис. 3, *b, d*), значительно меньше высоты ВОУНТ, полученной методом РЭМ. Это может быть связано с ограничением глубины проникновения СТМ-зонда между пучками при сканировании в режиме постоянного тока (рис. 4, *a*). Выявленные особенности необходимо учитывать при анализе СТМ-изображений поверхности массива ВОУНТ.

Процесс объединения индивидуальных ВОУНТ в пучки может быть связан с действием электрических сил, возникающих в системе СТМ-зонд/массив ВОУНТ при воздействии неоднородного внешнего электрического поля. Анализ показал, что основной вклад в процесс объединения ВОУНТ в пучки вносит поверхностная сила притяжения между СТМ-зондом и нанотрубкой, направленная в область наибольшей напряженности поля (рис. 4, *b*):

$$F_{at} = 0.5\epsilon\epsilon_0 E^2 S, \quad (1)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость УНТ, S — площадь поперечного сечения УНТ, E — напряженность поля. При расстоянии зонд-образец 0.5 нм, радиусе острия зонда 50 нм и прикладываемом напряжении 0.1 В напряженность поля составляет $2 \cdot 10^8$ В/м, а соответствующая ей сила притяжения $F_{at} = 78.5$ нН. Возникновение поверхностной силы притяжения между ВОУНТ и СТМ-зондом возможно за счет продольной поляризации ВОУНТ под действием внешнего электрического поля [12,13].

Действие силы притяжения приводит к появлению противодействующей ей силы упругости:

$$F_{at} = -F_{el} = k\Delta L, \quad (2)$$

где ΔL — удлинение ВОУНТ, k — коэффициент упругости ($k \approx 0.15YD^4/L^3$ [14]), Y — модуль упругости ВОУНТ, D и L — диаметр и высота ВОУНТ соответственно. Модуль Юнга исследуемых ВОУНТ определялся на основе разработанной ранее методики [10] и составлял $Y = 1.33 \pm 0.07$ ТПа. Средние диаметр и высота ВОУНТ определялись на основании РЭМ- и СТМ-изображений и составляли $D = 95$ нм, $L = 1$ мкм.

Оценки показывают, что возникающая сила притяжения приводит к удлинению нанотрубки $\Delta L = 65$ нм

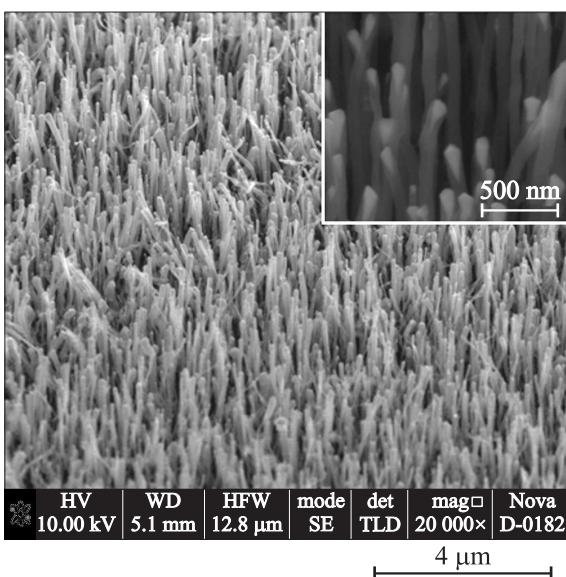


Рис. 1. РЭМ-изображения экспериментального образца с массивом ВОУНТ при увеличении 200 00×; на вставке представлено РЭМ-изображение с увеличением 160 000×.

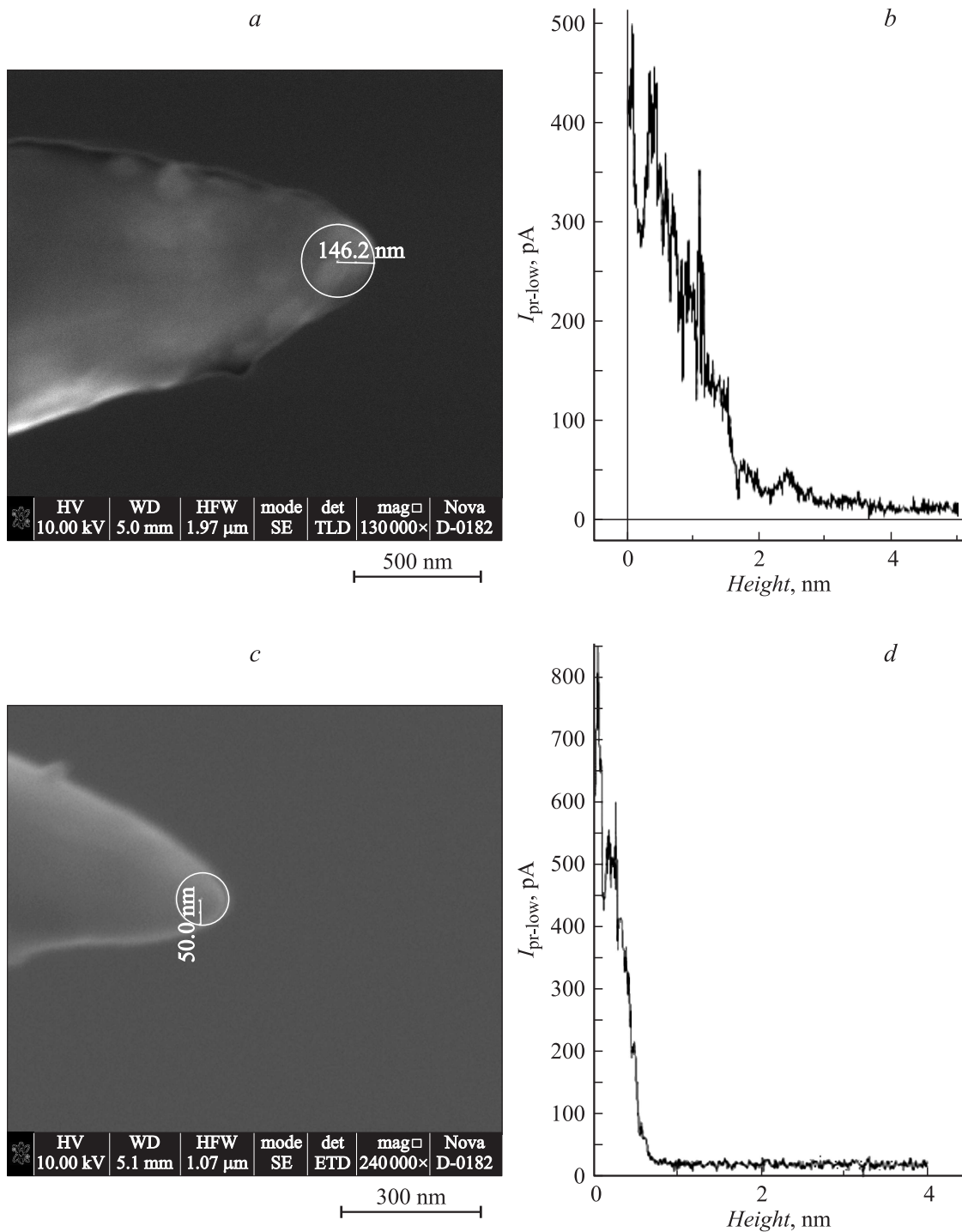


Рис. 2. РЭМ-изображения вольфрамовых зондов и соответствующие им ток-высотные характеристики: *a, b* — зонд с радиусом острия 146 nm и эффективным радиусом 2 nm; *c, d* — зонд с радиусом острия 50 nm и эффективным радиусом 0.5 nm.

(что составляет примерно 6% от высоты ВОУНТ). При смещении СТМ-зонда углеродная нанотрубка отклоняется вдоль линии сканирования. При высокой плотности массива ВОУНТ (около $30 \mu\text{m}^{-2}$) отклонение на несколько нанометров является достаточным, чтобы в область воздействия поля зонда попала соседняя ВОУНТ и объединилась с предыдущей нанотрубкой.

Анализ механических напряжений, возникающих в пучке ВОУНТ под действием силы притяжения при смещении СТМ-зонда вдоль линии сканирования, показал, что сила, стремящаяся вернуть нанотрубку в исходное положение, равна $F_x = F_y \text{ctg} \beta = F_{at} \text{ctg} \beta$, где β — угол наклона ВОУНТ относительно подложки (рис. 4, *b*). Следовательно, при $\beta > 45^\circ$ $F_{at} > F_x$ ($\text{ctg} \beta < 1$), и нано-

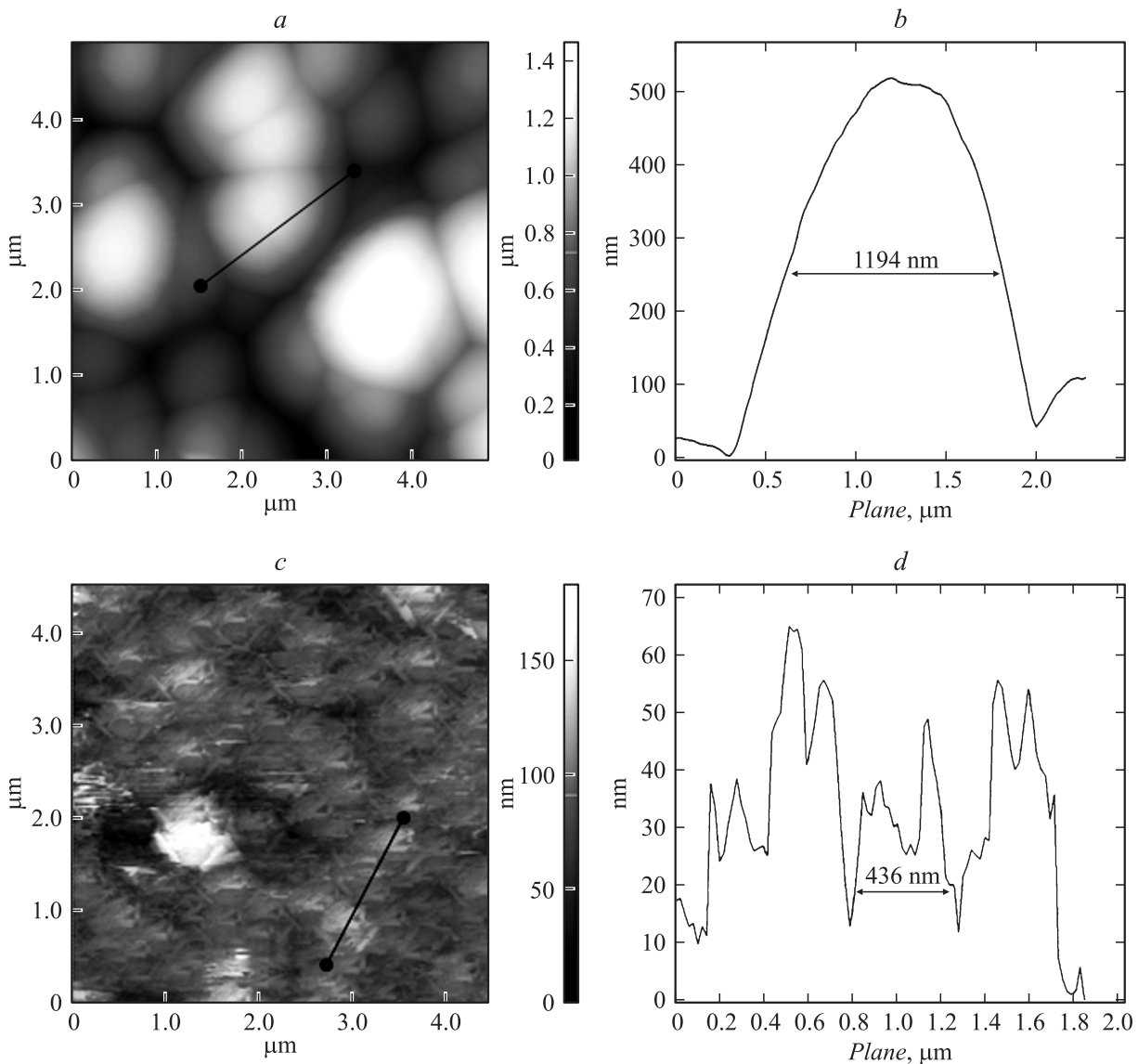


Рис. 3. Результаты исследования массива ВОУНТ методом СТМ: СТМ-изображение (a) и профиль сечения (b), полученные зондом с радиусом острия 146 nm; СТМ-изображение (c) и профиль сечения (d), полученные зондом с радиусом острия 50 nm.

трубка будет удерживаться в поле действия сил притяжения, при меньших углах наклона ($\text{ctg}\beta > 1, F_x > F_{at}$) нанотрубка возвращается в исходное положение. Отсюда максимальное отклонение ВОУНТ под действием поверхностных сил притяжения при условии, что наклон ВОУНТ осуществляется непосредственно от основания, равно

$$x_{\max} = L \cos 45^\circ. \quad (3)$$

Результаты экспериментальных исследований массива ВОУНТ показали, что УНТ, образующие пучки, имеют угол наклона относительно подложки больше 45° (рис. 3, b, d).

После прекращения воздействия внешнего поля пучки ВОУНТ не распадаются на индивидуальные нанотрубки предположительно в результате действия сил Ван-дер-Ваальса, возникающих между УНТ при фор-

мировании пучка ВОУНТ. Сила Ван-дер-Ваальса между двумя атомами углерода равна

$$F_{\text{wdc-c}} = -\frac{dW}{dr} = -\frac{d}{dr} \left(-\frac{3}{2} \frac{J_c J_c}{(J_c + J_c)} \frac{\alpha_c^2}{r^6} \right) = \frac{9J_c \alpha_c^2}{2r^7}, \quad (4)$$

где J_c — ионизационный потенциал, α_c — поляризуемость, r — расстояние между атомами.

Тогда сила взаимодействия между вершинами ВОУНТ равна

$$F_{\text{wd}} = \frac{9J_c \alpha_c^2}{2r^7} N, \quad (5)$$

где N — число атомов углерода, участвующих во взаимодействии. Предварительная оценка показала, что на расстоянии 0.5 nm между вершинами ВОУНТ силы притяжения Ван-дер-Ваальса составляют $F_{\text{wd}} = 50 \mu\text{N}$

и значительно превышают максимальную силу, стремящуюся вернуть нанотрубку в исходное положение, $(F_x)_{max} = F_{at}$. Аналогичные расчеты для атомов никеля показали, что силы притяжения Ван-дер-Ваальса между частицами никеля на вершинах ВОУНТ составляют $F_{wd} = 16 \mu\text{N}$. После прекращения воздействия внешнего электрического поля УНТ остаются в напряженном состоянии, в результате чего сохраняется геометрическая форма пучка ВОУНТ.

Экспериментальные исследования показали, что объединение вертикально ориентированных УНТ в пучки наблюдается как при отрицательной, так и при положительной полярности зонда, что согласуется с предложенным механизмом объединения индивидуальных нанотрубок в пучки ВОУНТ.

Исследования массива ВОУНТ СТМ-зондом с радиусом 50 nm (рис. 3, c) в режиме СТМ-спектроскопии показали, что вольт-амперные характеристики (ВАХ), полученные при исследовании СТМ-зондом вершины пучка ВОУНТ на расстоянии 0.5 nm , при подаче сигнала напряжения, представленного на вставке рис. 5, проявляли наличие гистерезиса. Характерные ВАХ, усредненные по 8 измерениям, представлены на рис. 5. Вид ВАХ позволяет говорить о наличии мемристорного эффекта в структуре на основе массива ВОУНТ. Отношение сопротивлений в низкоомном и высокоомном состоя-

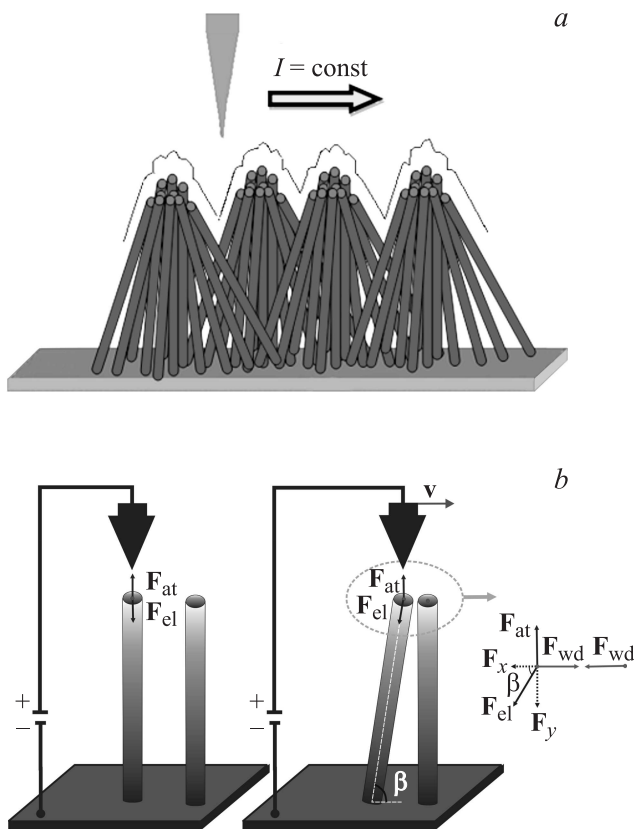


Рис. 4. Схематическое изображение процессов: *a* — формирования СТМ-изображения, *b* — взаимодействия ВОУНТ с СТМ-зондом под действием внешнего поля.

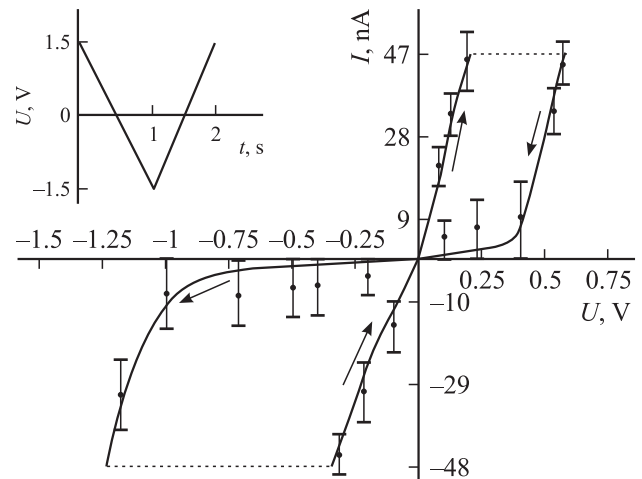


Рис. 5. ВАХ пучков ВОУНТ (рис. 3, c), полученные методом СТМ. На вставке представлен вид сигнала напряжения, подаваемого за один цикл измерения.

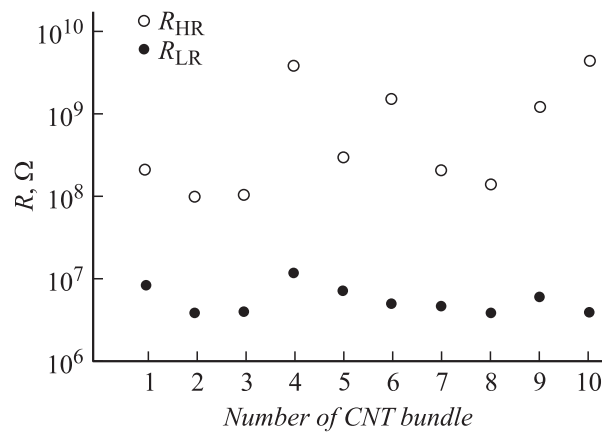


Рис. 6. Сопротивления в низкоомном R_{LR} и высокоомном R_{HR} состояниях для различных пучков ВОУНТ.

ниях (R_{LR}/R_{HR}) для исследуемого массива ВОУНТ при напряжении 180 mV составляет 28. На ВАХ, полученных на боковых стенках пучка ВОУНТ, гистерезис не наблюдался. Механизм возникновения мемристорного эффекта в ВОУНТ, вероятно, носит комплексный характер и предположительно связан с процессом поляризации самой нанотрубки и формированием объемных зарядов на острие СТМ-зонда.

Исследование мемристорного эффекта на различных пучках ВОУНТ показало, что соотношение сопротивлений в низкоомном и высокоомном состояниях зависит от геометрических параметров пучков. На рис. 6 представлены значения R_{LR} и R_{HR} при $U = 180 \text{ mV}$ для различных пучков ВОУНТ (рис. 3, c), из которых следует, что в зависимости от геометрических параметров пучка ВОУНТ величина R_{HR} может изменяться почти на 2 порядка, тогда как величина R_{LR} изменяется меньше чем на порядок.

Таким образом, при исследовании методом СТМ-спектроскопии вершин пучков ВОУНТ наблюдается мемристорный эффект, зависящий от геометрических параметров пучков ВОУНТ. Объяснение механизма возникновения данного эффекта требует проведения дополнительных исследований.

Заключение

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования особенностей взаимодействия СТМ-зонда с поверхностью массива ВОУНТ при их исследовании методом СТМ. Показано, что при приложении внешнего электрического поля индивидуальные ВОУНТ объединяются в пучки, диаметр которых зависит от радиуса острия СТМ-зонда и не зависит от полярности приложенного напряжения. Данный эффект необходимо учитывать при исследовании свойств ВОУНТ методом СТМ.

При исследовании массива ВОУНТ методом СТМ-спектроскопии установлено наличие мемристорного эффекта. Пучки ВОУНТ могут находиться в низкоомном и высокоомном состояниях в зависимости от прикладываемого напряжения, что может быть связано с процессами поляризации углеродных нанотрубок и формированием объемного заряда на острие СТМ-зонда. Для исследуемого массива ВОУНТ отношение сопротивления в низкоомном и высокоомном состояниях при напряжении 180 мВ составило 28. Показано, что в зависимости от геометрических параметров пучка ВОУНТ значения сопротивлений R_{LR} и R_{HR} могут изменяться почти на 2 порядка.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов изготовления сверхбыстродействующих энергоэффективных ячеек памяти на основе вертикально ориентированных массивов УНТ для элементов вакуумной микроэлектроники, а также при исследовании геометрических и электрических свойств ВОУНТ методом сканирующей зондовой микроскопии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 г., контракты № 14.А18.21.0900, № 12-08-90045/12.

Список литературы

- [1] *Bhushan B.* Springer Handbook of Nanotechnology. 3rd edition. 2010. P. 1964.
- [2] *Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S.* // NATURE. 2008. Vol. 453. N. 7191. P. 80–83.
- [3] *Chua L.* // Appl. Phys. A Mater. Sci. Proces. 2011. Vol. 102. P. 765–783.
- [4] *Агеев О.А., Ильин О.И., Климин В.С., Коноплев Б.Г., Федотов А.А.* // Химическая физика и мезоскопия. 2011. № 2. Т. 13. С. 226–231.
- [5] *Агеев О.А., Ильин О.И., Климин В.С., Коломийцев А.С., Федотов А.А.* // Изв. ЮФУ. Технические науки. 2011. № 4. С. 69–77.
- [6] *Yao J., Zhong J., Zhong L., Natelson D., Tour J.M.* // American Chem. Soc. 2009. Vol. 3. N. 12. P. 4122–4126.
- [7] *Radoi A., Dragoman M., Dragoman D.* // Appl. Phys. Lett. 2011. N 99. P. 093 102-1–093 102-3.
- [8] *Ichimura K., Osawa M., Nomura K.* // Physica. B. 2002. N 323. P. 230–232.
- [9] *Meunier V., Lambin Ph.* // Carbon. 2000. N 38. P. 1729–1733.
- [10] *Агеев О.А., Ильин О.И., Коломийцев А.С., Коноплев Б.Г., Рубашкина М.В., Смирнов В.А., Федотов А.А.* // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 1–2. С. 54–59.
- [11] *Агеев О.А., Ильин О.И., Коломийцев А.С., Коноплев Б.Г., Рубашкина М.В., Смирнов В.А., Федотов А.А.* // Микро- и наносистемная техника. 2012. № 3. С. 9–13.
- [12] *Mayer A.* // Phys. Rev. B 2005. Vol. 71. P. 235 333.
- [13] *Lu W., Wang D., Chen L.* // Nano Lett. 2007. Vol. 7. N 9. P. 2729–2733.
- [14] *Бочаров Г.С., Книжник А.А., Елецкий А.В., Sommerer T.J.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 4. С. 113–121.