

08

Исследование влияния температуры роста на свойства легированных азотом углеродных нанотрубок для создания устройств нанопьезотроники

© М.В. Ильина,¹ Н.Н. Рудык,¹ О.И. Соболева,¹ М.Р. Польшванова,¹ С.А. Хубежов,² О.И. Ильин¹

¹ Южный федеральный университет,
Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
347922 Таганрог, Россия

² Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова,
362025 Владикавказ, Россия
e-mail: mailina@sfedu.ru, nnrudyk@sfedu.ru

Поступило в Редакцию 18 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2023 г.

Принято к публикации 18 апреля 2023 г.

Установлены закономерности влияния температуры роста на геометрические параметры, концентрацию легирующей примеси азота и тип формирующихся дефектов в углеродных нанотрубках, выращенных на подслое молибдена. Показано, что наилучшие пьезоэлектрические и резистивные свойства наблюдаются в легированных азотом углеродных нанотрубках, выращенных при температуре 525°C. На основе результатов термодинамического анализа показана зависимость концентрации легирующей примеси азота и типа формирующихся дефектов от тенденции образования нитридов и карбидов молибдена в процессе роста нанотрубок. Полученные результаты могут быть использованы при разработке устройств нанопьезотроники на основе массивов вертикально ориентированных нанотрубок — наногенераторов, сенсоров деформации и элементов памяти.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, PECVD, нанопьезотроника, азотные дефекты, пьезоэлектрический отклик, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.21883/JTF.2023.07.55749.94-23

Введение

Исследования последних лет показывают, что легированные азотом углеродные нанотрубки (N-УНТ) являются перспективным материалом для разработки устройств преобразования и накопления электрической энергии [1–4]. Связано это с тем, что внедрение атомов азота в структуру УНТ приводит к существенному изменению ее электрических свойств и повышению каталитической активности N-УНТ [5,6]. Кроме того, в 2018 г. было экспериментально установлено, что N-УНТ также могут проявлять аномальные пьезоэлектрические свойства [7,8], что открыло большие перспективы их применения в нанопьезотронике — направлении электроники, использующем внутреннее пьезоэлектрическое поле деформированных наноструктур для управления процессом переноса носителей зарядов в них с целью реализации нового поколения энергосберегающих элементов памяти, наногенераторов и сенсорных устройств [9]. Основным преимуществом устройств нанопьезотроники является способность пьезоэлектрических наноструктур эффективно преобразовывать механическую энергию окружающей среды в электрическую, что обеспечивает автономность их работы. Так, ожидается, что автономные источники питания на основе пьезоэлектрических наногенераторов способны стать альтернативой современным аккумуляторам, имеющим ограниченный срок

службы и оказывающим негативное влияние на окружающую среду из-за наличия лития в своем составе.

N-УНТ являются одним из перспективных материалов для реализации устройств нанопьезотроники благодаря совокупности уникальных механических, пьезоэлектрических и химических свойств [10]. При этом для высокой чувствительности (отношения генерируемого электрического потенциала к внешней механической силе) N-УНТ к внешним механическим воздействиям предпочтительной является вертикальная ориентация нанотрубок относительно подложки. Для роста вертикально-ориентированных N-УНТ используется метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (ПХОГФ) [11]. При этом на геометрические и структурные параметры вертикально-ориентированных N-УНТ существенное влияние оказывает материал подслоя, выступающего в качестве нижнего электрода устройств нанопьезотроники на их основе. Так, ранее нами было показано, что наибольшим пьезоэлектрическим откликом обладают N-УНТ, выращенные на подслое молибдена [12]. Данная зависимость была связана с достаточно высокой концентрацией легирующего азота (около 12%) в N-УНТ, вызванной тем, что азот в процессе роста нанотрубок диффундировал в подслои Mo незначительно [12]. На подслоях Ti, TiN и Cr, напротив, наблюдалось активное образование соответствующих нитридов при взаимодей-

ствии аммиака с материалом подложки, что сокращало концентрацию свободного азота, способного встроиться в кристаллическую решетку нанотрубки [12]. Кроме того, нами было установлено, что пьезоэлектрический модуль N-УНТ уменьшается при увеличении температуры роста (от 615 до 690°C) вследствие уменьшения концентрации дефектов [13]. Однако рост N-УНТ на молибдене при более низких температурах не был изучен, и на это будет направлено данное исследование.

В настоящей работе теоретически и экспериментально исследовано влияние температуры роста (ниже 600°C) на геометрические параметры, концентрацию и типы внедрения легирующей примеси азота в вертикально-ориентированных N-УНТ, выращенных на подложке молибдена.

1. Методы и подходы

Выращивание экспериментальных образцов вертикально-ориентированных N-УНТ проводилось методом ПХОГФ при температуре роста от 475 до 600°C. Поток C_2H_2 составлял $70 \text{ cm}^3/\text{min}$, поток NH_3 — $210 \text{ cm}^3/\text{min}$. Давление в реакторе во время процесса поддерживалось на уровне 4.5 Torr. В качестве подложки использовалась *p*-Si(100), на поверхности которого методом магнетронного распыления с использованием AUTO 500 (BOC Edwards, UK) напылялась пленка Mo толщиной 100 nm и пленка каталитического слоя Ni толщиной 10 nm. Геометрические параметры N-УНТ исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Nova Nanolab 600 (FEI, Нидерланды), а химический состав определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке K-Alpha Thermo Scientific spectrometer (Thermo Fisher Scientific).

Исследования пьезоэлектрических и резистивных свойств N-УНТ выполнялись методами атомно-силовой микроскопии в режиме силовой микроскопии пьезоотклика и токовой спектроскопии соответственно. В качестве верхнего электрода использовался коммерческий зонд NSG10 с проводящим покрытием TiN. Пьезоэлектрический модуль d_{33} определялся на основе тангенса угла наклона зависимости деформации нанотрубки от амплитуды прикладываемого переменного напряжения $U = U_{DC} + U_{AC}(\sin \varphi t)$ при $U_{DC} = \pm 10 \text{ V}$ и $U_{AC} = \pm 3 \text{ V}$ с частотой $\varphi = 5 \text{ kHz}$. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) N-УНТ измерялись при приложении пилообразного импульса напряжения с амплитудой $\pm 4 \text{ V}$. Соотношение сопротивлений N-УНТ в высоко- и низкоомном состояниях (HRS/LRS) рассчитывалось при напряжении чтения 1 V. Сила прижима зонда АСМ к вершине нанотрубки в процессе измерения ВАХ составляла около $2 \mu\text{N}$.

Расчет термодинамических параметров химических реакций, протекающих между материалами каталитического слоя никеля, нижнего электрода и кремниевой

подложки (*p*-Si) в процессе ПХОГФ, осуществлялся с помощью специализированного программного обеспечения FactSage 6.2 (GTT Technologies, Germany). Оценка параметров химических реакций производилась путем анализа фазовых диаграмм и температурных зависимостей изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G(T)$, определяемой разницей изменения энтальпии $\Delta H(T)$ и произведением изменения энтропии $\Delta S(T)$ и температуры процесса T .

При проведении расчетов учитывалась толщина пленок каталитического слоя никеля (10 nm), нижнего электрода (100 nm) и подложки ($380 \mu\text{m}$), а также возможность окисления каталитического слоя никеля в атмосфере воздуха и возможность образования соединений между материалами катализатора и нижнего электрода. В расчетах также учитывались стехиометрические коэффициенты химических реакций, которые не приводятся в настоящей работе для удобства восприятия информации.

Как известно, процесс выращивания N-УНТ методом ПХОГФ состоит из четырех этапов: нагрев образца, активация каталитических центров, рост N-УНТ, охлаждение образца. На этапе нагрева в камеру ПХОГФ подается смесь газов аргона (Ar) с потоком $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ и аммиака (NH_3) с потоком $15 \text{ cm}^3/\text{min}$, при этом давление в камере поддерживается на уровне 4.5 Torr. На данном этапе происходит фрагментация исходной пленочной структуры каталитического слоя с формированием каталитических центров (КЦ), геометрические размеры, плотность и химический состав которых влияют на параметры выращиваемых N-УНТ. На этапе активации сформированные КЦ подвергаются дополнительной выдержке в потоке аммиака ($210 \text{ cm}^3/\text{min}$) при заданной температуре, в результате чего происходит частичное либо полное восстановление металла КЦ. На этапе роста в реакционную камеру подается углеродсодержащий газ C_2H_2 и азотсодержащий газ NH_3 . На этом этапе важной задачей является поддержание оптимальной концентрации свободных атомов углерода и атомов азота на поверхности КЦ, отвечающих за степень легирования и соотношение формирующих дефектов замещения углерода азотом между пиридиновым, графитовым и пиррольным типом [4].

2. Термодинамический анализ

2.1. Реакции на этапе нагрева

Термодинамический анализ показал, что при нахождении пленки каталитического слоя никеля вне камеры, а также в остаточной атмосфере камеры на этапе нагрева, возможно протекание реакции окисления с образованием NiO. Кроме того, с учетом малой толщины пленки Ni (10 nm) можно предположить, что NiO формируется по всей толщине каталитического слоя, в результате чего возможно окисление материала нижнего электрода при взаимодействии с NiO.

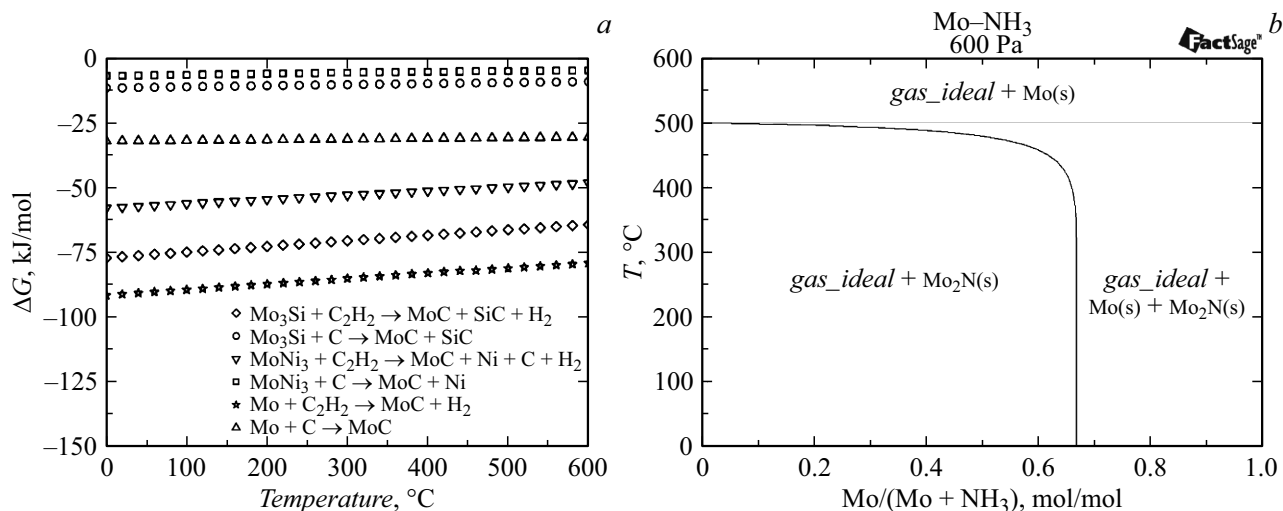


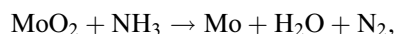
Рис. 1. Температурные зависимости изменения свободной энергии Гиббса реакций взаимодействия подслоя молибдена с ацетиленом (а) и фазовая диаграмма взаимодействия подслоя молибдена с аммиаком (b).

Анализ реакций на этапе нагрева в структуре с Mo показал, что возможно протекание процессов как окисления молибдена MoO_2 , так и его связывания с материалом катализатора с образованием MoNi_3 . При этом рост пленок MoO_2 и MoNi_3 вглубь структуры приводит к возможности протекания химической реакции с подложкой Si, в результате которой происходит формирование дисилицида молибдена (MoSi_2). При этом нельзя исключать блокирование доступа кислорода к объему пленки молибдена окисленным верхним слоем и изменение состава пленки по глубине.

2.2. Реакции на этапе активации

На этапах активации разложение аммиака на водород и азот может происходить при температурах более 40 °C. Образующийся водород может взаимодействовать с NiO, восстанавливая его до металлического никеля с образованием паров воды, удаляемых вакуумной системой. При этом сформированные на этапе нагрева соединения никеля и молибдена на этапе активации с аммиаком не взаимодействуют.

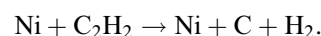
Однако возможно восстановление молибдена из MoO_2 и MoSi_2 как при взаимодействии с аммиаком, так и с образующимся при диссоциации аммиака водородом:



в результате чего после этапа активации на поверхности нижнего электрода молибдена остаются соединения с никелем MoNi_3 , а в глубине пленки присутствуют восстановленный молибден и его дисилицид.

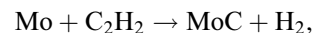
3. Реакции на этапе роста

На этапе роста в рассматриваемом диапазоне температур и при заданном давлении никель не вступает в химическую реакцию с ацетиленом, однако приводит к его термической диссоциации:



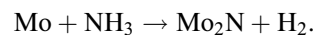
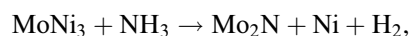
При этом образуется атомарный углерод, который, растворяясь в КЦ, приводит к пересыщению их атомами углерода, выходу атомов углерода на поверхность КЦ и формированию УНТ. Атомы и молекулы водорода, образуемые непосредственно на поверхности КЦ, способствуют удалению избыточных атомов углерода.

При взаимодействии ацетилена с подслоем молибдена образуется карбид молибдена (рис. 1, а). Наиболее вероятными являются реакции



в результате чего часть свободного углерода оттягивается на нижний электрод с образованием карбида молибдена, что приводит к увеличению соотношения свободного азота и углерода и преимущественному формированию азота пиррольного типа [4].

При взаимодействии аммиака с подслоем молибдена при температурах менее 500 °C наиболее вероятно протекание следующих реакций:



При увеличении температуры образование нитридов молибдена не наблюдается ни для MoNi_3 , ни для Mo (рис. 1, b).

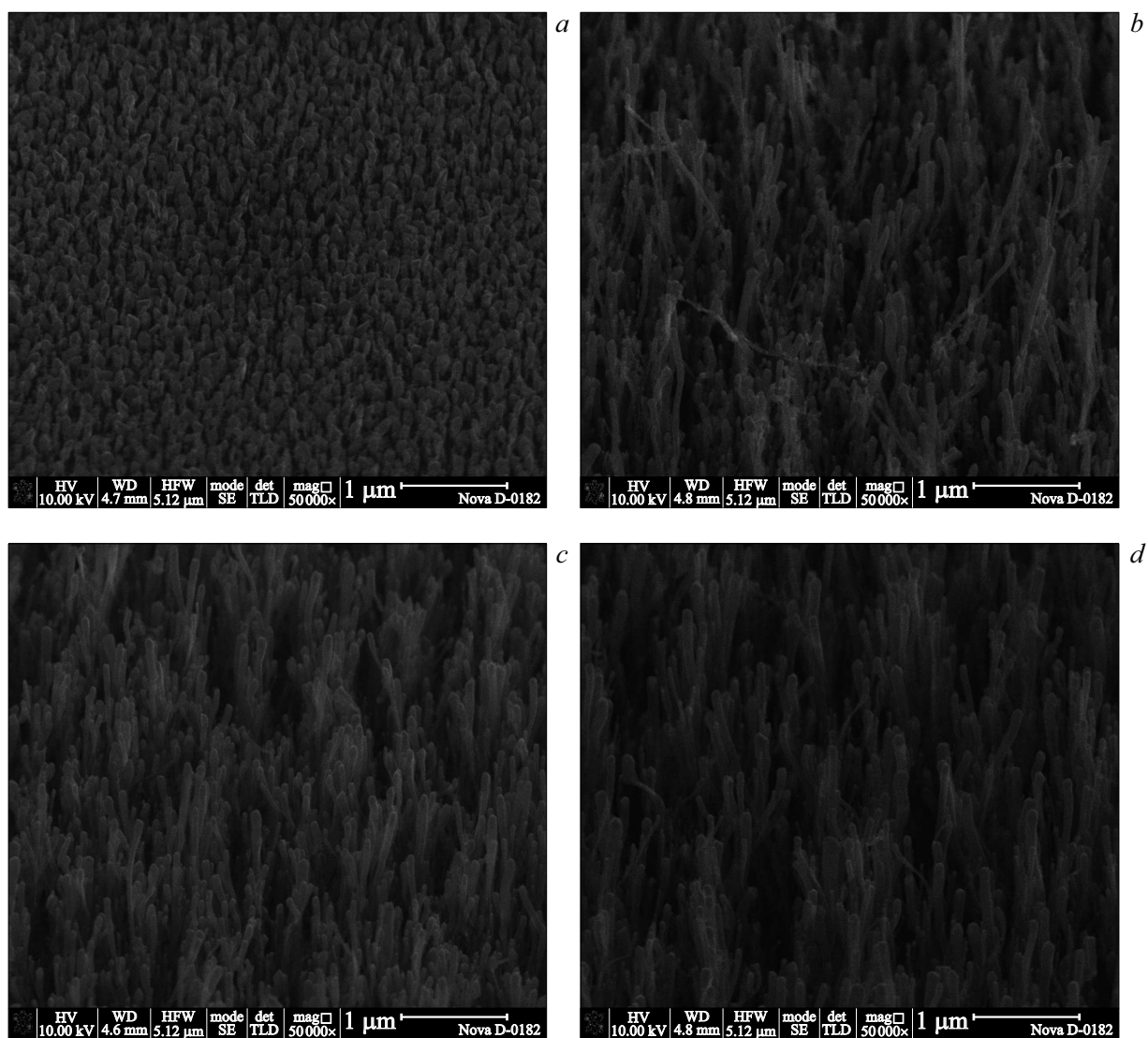


Рис. 2. РЭМ изображения N-УНТ, полученных на подслое молибдена и температуре синтеза: *a* — 475, *b* — 500, *c* — 550, *d* — 600°C.

Таким образом, изменение температуры роста приводило к перераспределению соотношения свободного азота и углерода, необходимых для роста N-УНТ, в результате изменения вероятности образования нитридов и карбидов молибдена.

4. Результаты экспериментальных исследований

Анализ РЭМ изображений массивов вертикально ориентированных N-УНТ показал, что при 475°C образовывались только зачатки роста N-УНТ, что, вероятно, связано с недостаточной скоростью диффузии углерода к центру роста при низкой температуре (рис. 2, *a*). При температурах роста более 500°C наблюдался рост вертикально-ориентированных N-УНТ (рис. 2, *b–d*). За-

висимости диаметра и длины выращенных N-УНТ от температуры роста представлены на рис. 3.

Показано, что диаметр нанотрубок в среднем увеличивался от 55 ± 9 nm до 66 ± 23 nm при увеличении температуры от 50 до 600°C (рис. 3, *a*), что обусловлено увеличением скорости поверхностной диффузии атомов никеля и, как следствие, увеличением диаметра КЦ за счет объединения мелких каталитических центров. При этом длина N-УНТ изменялась нелинейно с ростом температуры (рис. 3, *b*), что может быть обусловлено изменением концентрации и типов дефектов легирующей примеси азота [14].

Анализ РФЭС спектров показал, что при температуре роста 525°C в N-УНТ наблюдалась максимальная концентрация азота (14 at.%), далее с увеличением температуры роста наблюдается снижение концентрации легирующей примеси азота в N-УНТ до 11.2% (рис. 4, *a*). Данная зависимость обусловлена влиянием двух про-

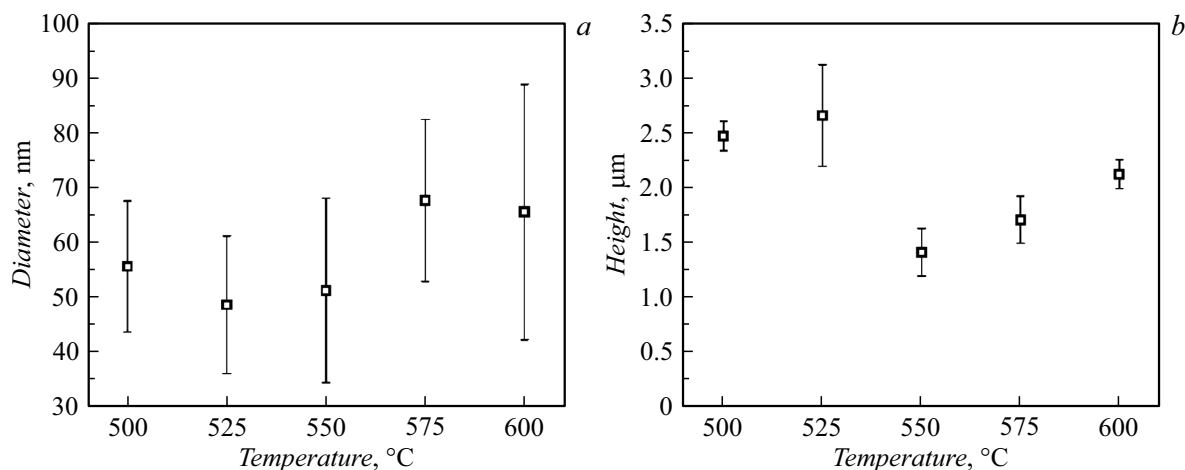


Рис. 3. Влияние температуры роста на геометрические параметры N-УНТ: *a* — диаметр, *b* — высоту.

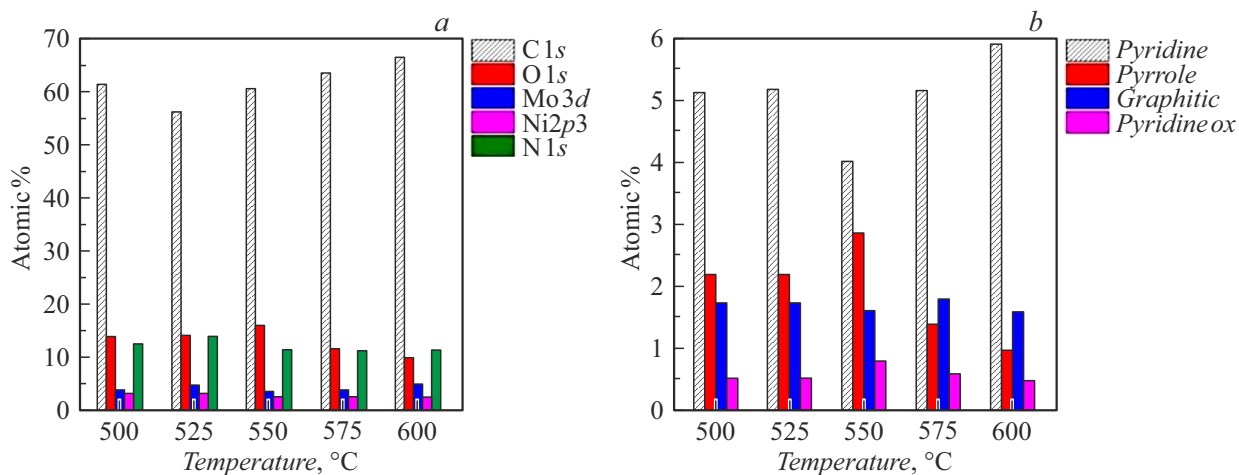


Рис. 4. Влияние температуры синтеза на химический состав УНТ: *a* — концентрацию химических элементов, *b* — концентрацию азотных дефектов различного типа.

цессов: снижением вероятности образования нитрида молибдена при температуре выше 500°C , приводящим к увеличению концентрации свободного азота, и снижением вероятности образования карбида молибдена, приводящего к увеличению свободного углерода (рис. 2).

Перераспределение соотношения концентрации атомов свободного углерода и азота также приводило к перераспределению образующихся дефектов азота между пиридиновым, пиррольным и графитным типами (рис. 4, *b*). Так, при температуре 550°C наблюдалась максимальная концентрация азота пиррольного типа (30.8 at.%) и минимальная концентрация азота пиридинового типа (43.3 at.%). При дальнейшем увеличении температуры концентрация азота пиррольного типа уменьшалась до 11 at.%, а концентрация азота пиридинового типа увеличивалась до 66.1 at.% (рис. 4, *b*). При температуре менее 550°C концентрация азота пиррольного типа составляла 23 at.%, пиридинового типа — 54 at.%. Данная зависимость обусловлена, с одной стороны,

перераспределением соотношения атомов свободного углерода и азота, а с другой стороны — большей энергией образования азота пиридинового типа, чем пиррольного типа [15–17]. В результате с увеличением температуры роста до 575°C и более, концентрация азота пиррольного типа резко уменьшалась. Необходимо отметить, что изменение длины N-УНТ коррелировало с изменением концентрации азота пиррольного типа, что согласуется с ранее установленной зависимостью уменьшения длины нанотрубки с увеличением азота пиррольного типа [14].

Изменение легирующей примеси азота и азота пиррольного типа, в частности, с увеличением температуры роста N-УНТ, приводило к нелинейному изменению их пьезоэлектрических и резистивных свойств (рис. 5). Так, максимальные значения пьезоэлектрического модуля N-УНТ d_{33} , количественно характеризующего деформацию нанотрубки под действием внешнего электрического поля и, наоборот, величину поляризации при деформа-

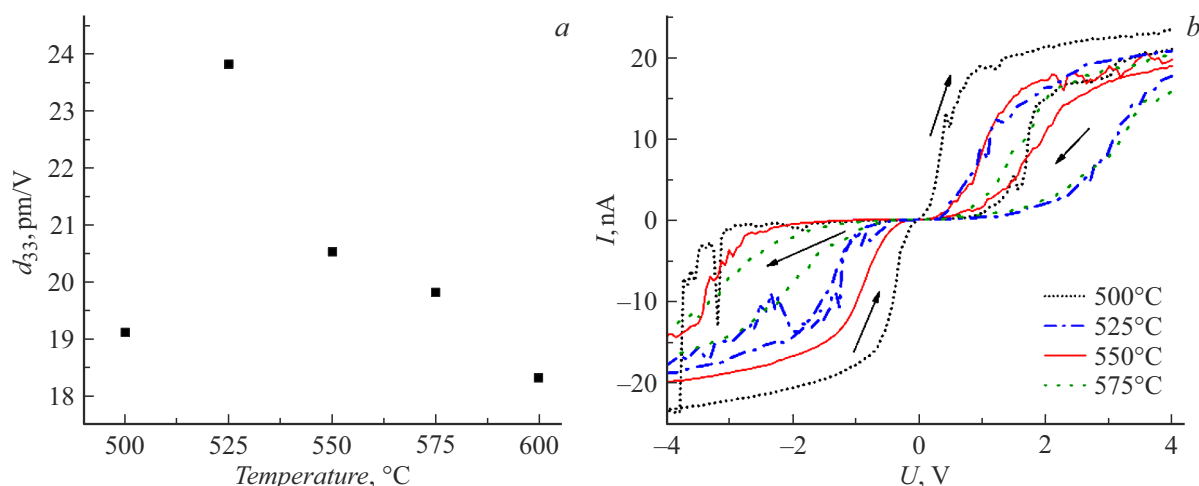


Рис. 5. Экспериментальные исследования N-УНТ, выращенных при разной температуре: *a* — зависимость пьезоэлектрического модуля, *b* — зависимость резистивного переключения.

ции, и соотношения сопротивлений в высоко- и низкоомном состояниях (HRS/LRS), наблюдались для N-УНТ, выращенных при 525 °C (рис. 5). Величина d_{33} составила 23.8 pm/V, а величина HRS/LRS составила 22 при напряжении чтения 1 V. Затем с увеличением температуры роста величина d_{33} уменьшалась до 18.3 pm/V, а величина HRS/LRS — до 4. Изменение пьезоэлектрических и резистивных свойств N-УНТ с увеличением температуры роста хорошо коррелирует с изменением легирующей примеси азота (рис. 4, *a*). При этом значительный рост d_{33} при температуре 525 °C, вероятно, обусловлен максимальным отношением длины нанотрубки к диаметру (около 57) [10]. Увеличение d_{33} , в свою очередь, приводило к увеличению соотношения HRS/LRS, так как причиной резистивного переключения в N-УНТ является формирование и последующее перераспределение пьезоэлектрического потенциала, формирующегося при деформации нанотрубки [18]. Установленная закономерность согласуется с ранее предложенным механизмом резистивного переключения в N-УНТ [18,19] и может быть использована при разработке энергонезависимых элементов памяти.

Заключение

В работе установлены закономерности влияния температуры роста на геометрические (диаметр и высота) и структурные (концентрация и типы дефектов легирующей примеси азота) параметры N-УНТ, выращенных на нижнем электроде Mo. Проведен термодинамический анализ химических реакций в структуре Ni/Mo/Si в процессе выращивания N-УНТ методом ПХОГФ при температурах роста от 475 до 600 °C. Показано, что наилучшие пьезоэлектрические и резистивные свойства наблюдаются в N-УНТ, выращенных при температуре 525 °C, что обусловлено наибольшей концентрацией ле-

гирующей примеси азота и высоким аспектным отношением нанотрубок. Полученные результаты могут быть использованы при разработке устройств нанопьезотроники на основе массивов вертикально ориентированных N-УНТ: наногенераторов, сенсоров деформации и элементов памяти.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 22-79-10163, <https://rscf.ru/project/22-79-10163/> в Южном федеральном университете. РФЭС измерения выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования „Физика и технологии наноструктур“ Северо-Осетинского государственного университета им. К.Л. Хетагурова.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Zhu, X. Dong, H. Huang, M.J. Qi. *Power Sources*, **459**, 228104 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228104>
- [2] X. Li, J. Zhou, J. Zhang, M. Li, X. Bi, T. Liu, T. He, J. Cheng, F. Zhang, Y. Li, X. Mu, J. Lu, B. Wang. *Adv. Mater.*, **31** (39), 1 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201903852>
- [3] W.Y. Shin, H.M. Jeong, B.G. Kim, J.K. Kang, J.W. Choi. *Nano Lett.*, **12** (5), 2283 (2012). <https://doi.org/10.1021/nl3000908>
- [4] М. Пина, О. Пин, О. Осотова, С. Хубезхов, Н. Рудык, И. Панков, А. Федотов, О. Агеев. *Carbon N.Y.*, **190**, 348 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.014>
- [5] S.H. Lim, H.I. Elim, X.Y. Gao, A.T.S. Wee, W. Ji, J.Y. Lee, J. Lin. *Phys. Rev. B - Condens. Matter. Mater. Phys.*, **73** (4), 1 (2006). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB73045402>

- [6] R. Sánchez-Salas, S. Kashina, R. Galindo, A.K. Cuentas-Gallegos, N. Rayón-López, M. Miranda-Hernández, R. Fuentes-Ramírez, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval. *Carbon N.Y.*, **183**, 743 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.07.033>
- [7] M. Il'ina, O. Il'in, Y. Blinov, A. Konshin, B. Konoplev, O. Ageev. *Materials (Basel)*, **11** (4), 638 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11040638>
- [8] M.V. Il'ina, O.I. Il'in, A.V. Guryanov, O.I. Osotova, Y.F. Blinov, A.A. Fedotov, O.A. Ageev. *J. Mater. Chem. C*, **18**, 6014 (2021). <https://doi.org/10.1039/D1TC00356A>
- [9] Z.L. Wang. *Adv. Mater.*, **19** (6), 889 (2007). <https://doi.org/10.1002/adma.200602918>
- [10] M.V. Il'ina, O.I. Soboleva, S.A. Khubezov, V.A. Smirnov, O.I. Il'in. *J. Low Power Electron. Appl.*, **13** (1), 11 (2023). <https://doi.org/10.3390/jlpeal13010011>
- [11] H. Chen, A. Roy, J.B. Baek, L. Zhu, J. Qu, L. Dai. *Mater. Sci. Eng. Reports*, **70** (3–6), 63 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.06.003>
- [12] M.V. Il'ina, O.I. Osotova, N.N. Rudyk, S.A. Khubezhov, I.V. Pankov, O.A. Ageev, O.I. Il'in. *Diam. Relat. Mater.*, **126**, 109069 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109069>
- [13] M.V. Il'ina, O.I. Il'in, N.N. Rudyk, O.I. Osotova, A.A. Fedotov, O.A. Ageev. *Nanomaterials*, **11** (11), 2912 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11112912>
- [14] O.A. Louchev. *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, **193** (3), 585 (2022). [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200210\)193:3<585::AID-PSSA585>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200210)193:3<585::AID-PSSA585>3.0.CO;2-Y)
- [15] E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, N.E. Strokova, S.E. Chernyak, A.V. Shumyantsev, K.I. Maslakov, S.V. Savilov, V.V. Lunin. *Carbon N.Y.*, **125**, 20 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.013>
- [16] S. Kundu, W. Xia, W. Busser, M. Becker, D.A. Schmidt, M. Havenith, M. Muhler. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (17), 4351 (2010). <https://doi.org/10.1039/B923651A>
- [17] R. Arrigo, M. Hävecker, R. Schlögl, D.S. Su. *Chem. Commun.*, **40**, 4891 (2008). <https://doi.org/10.1039/B812769G>
- [18] M.V. Il'ina, O.I. Il'in, O.I. Osotova, S.A. Khubezhov, O.A. Ageev. *Nanobiotechnology Reports*, **16** (6), 821 (2021). <https://doi.org/10.1134/S2635167621060082>
- [19] M.V. Il'ina, O.I. Il'in, Y.F. Blinov, V.A. Smirnov, A.S. Kolomiytsev, A.A. Fedotov, B.G. Konoplev, O.A. Ageev. *Carbon N.Y.*, **123**, 514 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.090>