

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

На основе совместного использования методов проводящей атомно-силовой микроскопии (П-АСМ) и электростатической силовой микроскопии (ЭСМ) определены электрофизические параметры индивидуальных многостенных углеродных нанотрубок (УНТ), нелегированных и легированных примесью азота и бора. С помощью П-АСМ определялось продольное электрическое сопротивление УНТ. Из анализа данных ЭСМ определялись внешний диаметр, длина УНТ и работа выхода электронов из УНТ. На основе результатов, полученных данными методами, рассчитывались удельная проводимость УНТ, концентрация и подвижность свободных носителей заряда в них.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, проводящая атомно-силовая микроскопия, электростатическая силовая микроскопия, электрофизические параметры, работа выхода, проводимость.

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Введение. Уникальные электрические свойства углеродных нанотрубок (УНТ) обеспечивают возможность их использования в различных приложениях, таких как полевые эмиттеры, сенсоры, суперконденсаторы и другие [1–3]. Эффективным способом управления электрическими свойствами УНТ является легирование их другими элементами. Широко распространенными элементами для легирования УНТ являются бор [4] и азот [5]. Легирование приводит к увеличению проводимости УНТ благодаря созданию дополнительных носителей заряда. Преимуществом легированных УНТ является то, что их электронные свойства определяются составом дефектов, который можно контролировать в процессе синтеза и постсинтезной обработки УНТ.

Перспектива создания элементов электроники на индивидуальных УНТ определяет необходимость развития методов контроля их электрических параметров. Эффективными методами исследования электрических свойств индивидуальных УНТ являются проводящая атомно-силовая микроскопия (П-АСМ) [6, 7] и электростатическая силовая микроскопия (ЭСМ) [8–10].

В данной работе на основе измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ), выполненных методом П-АСМ, определялось электрическое со-

противление индивидуальных УНТ и производился расчет их удельной проводимости. С помощью метода ЭСМ измерялась работа выхода электронов из УНТ. На основе сравнения величин работы выхода электрона в нелегированных и легированных УНТ определялось положение уровня Ферми, затем рассчитывались концентрация и подвижность свободных носителей заряда в УНТ.

Материалы и методы. Многостенные УНТ синтезировались методом химического парофазного осаждения в результате пиролиза паров толуола (для нелегированных УНТ), ацетонитрила (для легированных азотом УНТ) и толуола с борноэтиловым эфиром (для легированных бором УНТ) при 850 °С с добавлением ферроцена в качестве источника катализатора Fe. Согласно данным рентгеновской фотозлектронной спектроскопии концентрация азота и бора в легированных УНТ составила 3,7 и 10 at % соответственно.

Образцами для измерений служили УНТ, осажденные на структуры с золотыми микроконтактами, фотолитографически сформированными на термически выращенном слое SiO₂ толщиной 430 нм на пластине n-Si с удельным сопротивлением 4,5 Ω·см. УНТ высаживались на структуры из суспензии, полученной путем ультразвукового диспергирования слоев УНТ в дихлорметане в течение одного часа.

П-АСМ и ЭСМ измерения выполнялись на атомно-силовом микроскопе (АСМ) MFP-3D SA (Asylum Research) в атмосфере сухого азота в Омском региональном центре коллективного пользования СО РАН.

На готовых образцах с использованием АСМ находились индивидуальные УНТ, расположенные одновременно на двух соседних микроконтактах. На основе измерений ВАХ, проведенных с помощью П-АСМ, определялась величина продольного электрического сопротивления УНТ.

В зазоре между микроконтактами, там, где нанотрубки лежат на поверхности SiO_2 , методом ЭСМ измерялась работа выхода электронов из УНТ.

Результаты. На рис. 1 в качестве примера приведено трехмерное АСМ изображение УНТ диаметром 8 нм, расположенной на двух соседних золотых микроэлектродах. ВАХ контактов «электрод-УНТ-электрод» при напряжениях от -1 до $+1$ В имеют линейный вид (рис. 2). По наклону ВАХ определялось продольное электрическое сопротивление УНТ на золотых контактах.

На основе результатов работы [11] выполнялась оценка вклада контактного сопротивления в измеряемое сопротивление УНТ. Согласно [11], измеренное сопротивление УНТ определяется как:

$$R_{\text{measured}} = r_{\text{cont}}(1/L_1 + 1/L_3) + \rho_0 L_2,$$

где r_{cont} — контактное сопротивление на единицу длины, L_1 и L_3 — длины УНТ на золотых контактах, $\rho_0 L_2$ — сопротивление УНТ, L_2 — длина УНТ между золотыми контактами. По данным работы [11] контактное сопротивление многостенной УНТ на золотых контактах составляет $r_{\text{cont}} = 100$ кОм·мкм.

Далее производился расчет удельной проводимости индивидуальных УНТ, используя данные АСМ изображений по диаметру и длине УНТ. При этом учитывалось то, что доминирующий вклад в проводимость обеспечивает внешняя стенка УНТ, поскольку она непосредственно касается золотых контактов, а также то, что проводимость вдоль стенок на три порядка превышает проводимость между стенками УНТ. Таким образом, в качестве площади поперечного сечения нанотрубки при расчете удельного сопротивления бралось сечение внешней стенки УНТ, толщина которой составляет порядка 0,3 нм.

Работа выхода электрона в индивидуальных УНТ определялась на основе методики, описанной в работе [12]. Из полученных значений работы выхода (рис. 3) определялся сдвиг положения уровня Ферми во всех исследуемых типах УНТ. На рис. 4 показано изменение положения уровня Ферми на плотности состояний трех типов УНТ и указаны средние величины сдвига уровня Ферми относительно его положения в нелегированной УНТ. Темным цветом показаны заполненные состояния ниже уровня Ферми, светлым тоном обозначены свободные состояния. По величине сдвига уровня Ферми относительно дираковской точки рассчитывалась концентрация носителей заряда в УНТ, используя выражение для определения концентрации носителей заряда в многослойном графене [13].

На основе полученных значений удельной проводимости и концентрации определялась подвижность свободных носителей заряда в УНТ (табл. 1).

Полученные данные показывают, что проводимость легированных азотом УНТ незначительно

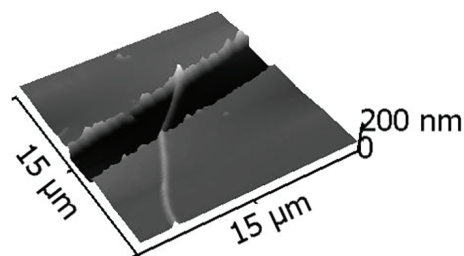


Рис. 1. АСМ изображение УНТ, расположенной между двумя золотыми микроконтактами

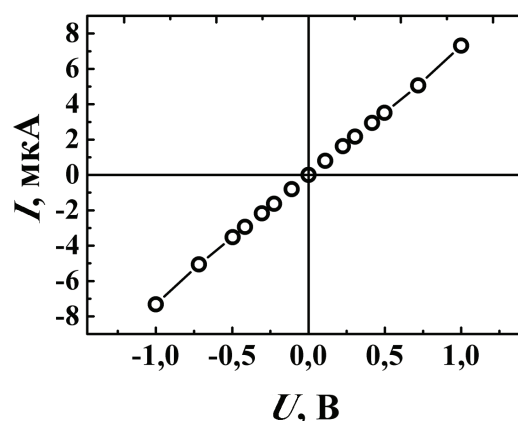


Рис. 2. ВАХ контакта «золотой электрод-УНТ-золотой электрод»

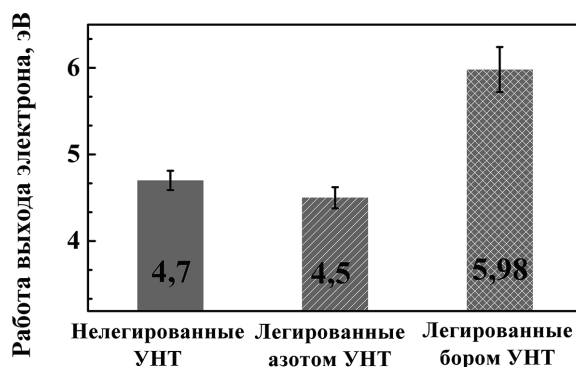


Рис. 3. Среднее значение работы выхода электрона из нелегированных и легированных азотом и бором УНТ

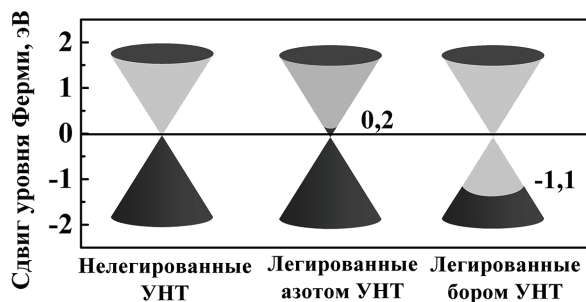


Рис. 4. Положение уровня Ферми в нелегированных и легированных азотом и бором УНТ

Средние значения и величина разброса электрических параметров индивидуальных УНТ, нелегированных и легированных азотом и бором

Параметр	Нелегированные УНТ	УНТ, легированные азотом	УНТ, легированные бором
Сопротивление, кОм	260±112	156±54	200±60
Удельное сопротивление, кОм·см	2,96·10 ⁻⁴ ±1,3·10 ⁻⁴	1,57·10 ⁻⁴ ±5,0·10 ⁻⁵	7,4·10 ⁻⁵ ±2,2·10 ⁻⁵
Удельная проводимость, См/см	4,1·10 ³ ±1,8·10 ³	6,9·10 ³ ±2,1·10 ³	1,45·10 ⁴ ±5,0·10 ³
Работа выхода электрона, эВ	4,7±0,11	4,5±0,12	5,98±0,26
Концентрация электронов, см ⁻³	3,1·10 ¹⁸ ±3,3·10 ¹⁸	3,2·10 ¹⁹ ±1,1·10 ¹⁹	1,1·10 ²¹ ±7,5·10 ²⁰
Подвижность, см ² /(В·с)	9,2·10 ³ ±4,9·10 ³	1,3·10 ³ ±0,3·10 ³	2,3·10 ² ±1,9·10 ²

превышает проводимость нелегированных УНТ, несмотря на значительный рост уровня Ферми. Повышение уровня Ферми в легированных азотом УНТ происходит благодаря дополнительным π-электронам, поставляемым в зону проводимости атомами азота [14]. Умеренный рост проводимости легированных азотом УНТ обусловлен присутствием электрически активных азотсодержащих дефектов, которые, являясь эффективными центрами рассеяния, приводят к уменьшению подвижности электронов.

Для УНТ, легированных бором, наблюдается существенное смещение уровня Ферми (более 1 эВ) в валентную зону, что указывает на значительный рост концентрации дырок, возникающих в основной решетке, благодаря переходу электронов к атомам бора. Поэтому увеличение проводимости легированных бором УНТ обеспечивается значительным ростом концентрации носителей заряда.

Заключение. В работе с применением двух методов сканирующей зондовой микроскопии определен полный набор электрофизических параметров индивидуальных многостенных УНТ трех типов: нелегированных и легированных азотом и бором.

В нелегированных УНТ тип и концентрация носителей заряда контролируется соотношением концентрации собственных дефектов донорного и акцепторного типа. Поэтому нелегированные УНТ могут иметь как электронную, так и дырочную проводимость. Нелегированные УНТ характеризуются наибольшей подвижностью носителей заряда.

Полученные данные показывают, что легирование азотом уменьшает работу выхода электрона из УНТ. Азот, являясь донорной примесью для УНТ, обеспечивает дополнительную концентрацию свободных электронов и приводит к росту уровня Ферми. УНТ, легированные бором, имеют более высокую работу выхода за счет существенного снижения уровня Ферми в результате роста концентрации дырок, поставляемых атомами бора. Значительная концентрация дырок в борсодержащих УНТ способствует росту их проводимости. Таким образом, результаты по определению проводимости и работы выхода электрона для исследуемых типов УНТ хорошо коррелируют между собой.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Юрию Алексеевичу Стенькину за синтез УНТ.

Библиографический список

1. Елецкий А. В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок // Успехи физических наук. 2010. № 180. С. 897–930.
2. Adjizian J.-J., Leghrib R., Koos A. A. [et al.]. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection // Carbon. 2014. Vol. 66. P. 662–673. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.064.
3. Pan H., Li J., Feng Y. P. Carbon nanotubes for supercapacitor // Nanoscale Research Letters. 2010. Vol. 5, no. 3. P. 654–668. DOI: 10.1007/s11671-009-9508-2.
4. Zheng X., Chen H., Yang Q. Li [et al.]. Boron doping of multiwalled carbon nanotubes significantly enhances hole extraction in carbon-based perovskite solar cells // Nano Letters. 2017. Vol. 17. P. 2496–2505.
5. Jana D., Sun C.-L., Chen L.-C. [et al.]. Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes // Progress in Materials Science. 2013. Vol. 58, Issue 5. P. 565–635. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.01.003.
6. Baldacchini C., Cannistraro S. Conductive atomic force microscopy investigation of transverse current across metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 91. P. 122103-1–122103-3.
7. Toader M., Fiedler H., Hermann S. [et al.]. Conductive AFM for CNT characterization // Nanoscale Research Letters. 2013. Vol. 8, Issue 24. P. 1–6. DOI: 10.1186/1556-276X-8-24.
8. Jespersen T. S., Nygård J. Probing induced defects in individual carbon nanotubes using electrostatic force microscopy // Applied Physics A. 2007. Vol. 88. P. 309–313. DOI: 10.1007/s00339-007-3927-7.
9. Barboza A. P. M., Gomes A. P., Chacham H. [et al.]. Probing electric characteristics and sorting out metallic from semiconducting carbon nanotubes // Carbon. 2010. Vol. 48, Issue 11. P. 3287–3292. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.05.028.
10. Zdrojek M., Mélin T., Diesinger H. [et al.]. Charging and discharging processes of carbon nanotubes probed by electrostatic force microscopy // Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 100. P. 114326-1–114326-10.
11. An L., Friedrich C. R. Measurement of contact resistance of multiwall carbon nanotubes by electrical contact using a focused ion beam // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2012. Vol. 272. P. 169–172. DOI: 10.1016/j.nimb.2011.01.058.
12. Davletkildiev N. A., Stetsko D. V., Bolotov V. V., Stenkin Y. A., Korusenko P. M., Nesov S. N. Determination of work function in the individual carbon nanotubes using electrostatic force microscopy // Material Letters. 2015. Vol. 161. P. 534–537. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.09.045.

13. Wang R., Wang S., Zhang D. [et al.]. Control of carrier type and density in exfoliated graphene by Interface engineering // ACS Nano. 2011. Vol. 5 (1). P. 408–411. DOI: 10.1021/nn102236x.

14. Fujisawa K., Tojo T., Muramatsu H. [et al.]. Enhanced electrical conductivities of N-doped carbon nanotubes by controlled heat treatment // Nanoscale. 2011. Vol. 3. P. 4359–4364. DOI: 10.1039/c1nr10717h.

СОКОЛОВ Денис Витальевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 7611-7730

AuthorID (РИНЦ): 771031

ДАВЛЕТКИЛЬДЕЕВ Надим Анварович, кандидат физико-математических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 6152-0060

AuthorID (РИНЦ): 34940

ЛОБОВ Иван Андреевич, инженер-технолог лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 4327-6797

AuthorID (РИНЦ): 894358

Адрес для переписки: nadim@obisp.oscsbras.ru

Для цитирования

Соколов Д. В., Давлеткильдеев Н. А., Лобов И. А. Применение методов сканирующей зондовой микроскопии для определения электрофизических параметров индивидуальных многостенных углеродных нанотрубок // Омский научный вестник. 2018. № 3 (159). С. 114–117. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-114-117.

Статья поступила в редакцию 17.03.2018 г.

© Д. В. Соколов, Н. А. Давлеткильдеев, И. А. Лобов