

DOI: <https://doi.org/10.17816/gc623421>

Управление азотными дефектами в углеродных нанотрубках для автономных мемристивных систем

О.И. Ильин¹*, Д.Н. Хомленко¹, С.А. Хубежов², Н.Н. Рудык¹, М.В. Ильина¹¹ Южный федеральный университет, Таганрог, Российская Федерация;² Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова, Владикавказ, Российская Федерация

АННОТАЦИЯ

Исследования последних лет показывают, что дополнительное введение гетероатомов в структуру углеродных нанотрубок (УНТ) позволяет изменять их электронные и физические свойства [1]. Большой интерес представляет процесс легирования УНТ атомами азота [2]. Внедрение азотных дефектов в решётку из углеродных атомов позволяет модифицировать структуру УНТ вплоть до проявления аномальных свойств, не свойственных данному материалу [3]. Было показано, что многостенные легированные азотом УНТ (N-УНТ) могут проявлять мемристивные, а также пьезоэлектрические свойства [4].

Управлять параметрами УНТ в процессе синтеза позволяет метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD). Добавление аммиака (NH_3) к углеродсодержащему газу в процессе PECVD позволяет легировать УНТ непосредственно в процессе роста. При этом концентрация легирующей примеси и тип создаваемых азотных дефектов оказывают значительное влияние на свойства УНТ. Мемристивные свойства УНТ уже достаточно исследованы [5], однако для применения их в автономных системах необходимы дополнительные исследования параметров пьезоэлектрического модуля N-УНТ.

Цель работы. Исследование влияния потока аммиака на концентрацию, тип азотных дефектов и величину пьезоэлектрического модуля при выращивании УНТ методом PECVD.

В качестве образцов использовали подложки кремния (100), на которых были сформированы плёнки буферного (Mo, 100 нм) подслоя и каталитического слоя (Ni, 15 нм). УНТ выращивали при температуре 550 °C в атмосфере ацетилена (C_2H_2 , 35 sccm) и NH_3 . Поток C_2H_2 сохранялся постоянным, а поток NH_3 изменялся в соотношении $\text{C}_2\text{H}_2:\text{NH}_3$ от 1:1 до 1:10. На основе полученных изображений, сделанных с помощью растровой электронной микроскопии, установлено, что с увеличением соотношения потоков $\text{C}_2\text{H}_2:\text{NH}_3$ наблюдается увеличение плотности нанотрубок в массиве. Это происходит за счёт более активного роста N-УНТ на мелких каталитических центрах никеля ввиду ускоренного процесса десорбции водорода и его связывания с ионами в плазме аммиака, что приводит к увеличению скорости роста нанотрубок на более мелких каталитических центрах. Таким образом, площадь каталитического центра является одним из лимитирующих факторов скорости роста и позволяет управлять аспектным соотношением и плотностью УНТ в массиве. Анализ РФЭС-спектров (РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) показал, что с увеличением соотношения потоков $\text{C}_2\text{H}_2:\text{NH}_3$ от 1:1 до 1:10 также наблюдается нелинейное изменение концентрации легирующей примеси азота в N-УНТ от 8,4 до 12,0 ат.%. Это приводило к нелинейному изменению пьезоэлектрического модуля нанотрубок от 8,7 до 20,6 пм/В, а также к изменению их мемристивных свойств. Установлено, что увеличение концентрации легирующего азота ведёт к увеличению пьезоэлектрического модуля N-УНТ, являющегося источником мемристивного эффекта. Полученные результаты могут быть использованы при разработке энергоэффективных пьезоэлектрических наногенераторов на основе массива вертикально ориентированных N-УНТ для автономных мемристивных систем.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; мемристивные системы; азотные дефекты; PECVD.

Как цитировать:

Ильин О.И., Хомленко Д.Н., Хубежов С.А., Рудык Н.Н., Ильина М.В. Управление азотными дефектами в углеродных нанотрубках для автономных мемристивных систем // Гены и клетки. 2023. Т. 18, № 4. С. 806–809. DOI: <https://doi.org/10.17816/gc623421>

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Вклад авторов. Все авторы подтверждают соответствие своего авторства международным критериям ICMJE (все авторы внесли существенный вклад в разработку концепции, проведение исследования и подготовку статьи, прочли и одобрили финальную версию перед публикацией).

Рукопись получена: 14.05.2023

Рукопись одобрена: 26.11.2023

Опубликована online: 20.01.2024

Источник финансирования. Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 22-79-10163 (<https://rscf.ru/project/22-79-10163/>) в Южном федеральном университете.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li M., Zhang X., Jiang H., et al. Preparation and application of N-doped carbon nanotube arrays on graphene fibers // *Nanotechnology*. 2017. Vol. 28, N 38. P. 38LT01. doi: 10.1088/1361-6528/aa80d8
2. Ayala P., Arenal R., Rummeli M., et al. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications // *Carbon*. 2010. Vol. 48, N 3. P. 575–586. doi: 10.1016/j.carbon.2009.10.009
3. Il'ina M.V., Il'in O.I., Guryanov A.V., et al. Anomalous piezoelectricity and conductivity in aligned carbon nanotubes // *J Mater Chem C*. 2021. Vol. 9. P. 6014–6021. doi: 10.1039/D1TC00356A
4. Il'ina M.V., Il'in O.I., Osotova O.I., et al. Pyrrole-like defects as origin of piezoelectric effect in nitrogen-doped carbon nanotubes // *Carbon*. 2022. Vol. 190, N 312. P. 348–358. doi: 10.1016/j.carbon.2022.01.014
5. Il'ina M.V., Il'in O.I., Blinov Y.F., et al. Memristive switching mechanism of vertically aligned carbon nanotubes // *Carbon*. 2017. Vol. 123. P. 514–524. doi: 10.1016/j.carbon.2017.07.090

КОНТАКТНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

* О.И. Ильин; адрес: Российская Федерация, 347922, Таганрог, ул. Шевченко, д. 2, корпус Е; e-mail: oiilin@sfedu.ru

DOI: <https://doi.org/10.17816/gc623421>

Control of nitrogen defects in carbon nanotubes for self-powered memristive systems

O.I. Il'in^{1*}, D.N. Homlenko¹, S.A. Khubezhov², N.N. Rudyk¹, M.V. Il'ina¹¹ Southern Federal University, Taganrog, Russian Federation;² North Ossetian State University named after Kosta Levanovich Khetagurov, Vladikavkaz, Russian Federation

ABSTRACT

Recent research indicates that heteroatoms can be introduced to the structure of carbon nanotubes (CNTs) to alter their electronic and physical properties [1]. One particularly interesting method is the process of nitrogen doping CNTs [2]. Introducing nitrogen defects into the carbon atom lattice can modify the CNT structure to display anomalous properties that are not typical of this material [3]. Multi-walled N-CNTs have been shown to exhibit memristive and piezoelectric properties [4].

The plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method can be employed to manipulate the parameters of CNTs during synthesis. Incorporation of ammonia (NH₃) into the carbonaceous gas used in the PECVD process directly dopes CNTs during growth. The concentration of dopants and the type of nitrogen defects have a crucial impact on the properties of CNTs. The memristive properties of carbon nanotubes (CNTs) have been extensively studied [5], however, for their use in self-powered systems, further research on the piezoelectric modulus parameters of nitrogen-doped CNTs is necessary. This study aims to investigate the influence of ammonia flow on the concentration, type of nitrogen defects, and the value of the piezoelectric modulus during growth of CNTs using PECVD.

Silicon (100) substrates served as the sample materials and featured a buffer sublayer (Mo, 100 nm) and a catalytic layer (Ni, 15 nm). CNTs grew in an acetylene (C₂H₂, 35 sccm) and NH₃ atmosphere at a temperature of 550 °C. The C₂H₂ flow rate remained constant, while the NH₃ flow rate varied in the C₂H₂:NH₃ ratios from 1:1 to 1:10.

Based on the SEM images obtained, an increase in the density of nanotubes in the array was observed with higher ratios of C₂H₂:NH₃ flows. This is attributed to the more active growth of N-CNTs on small nickel catalytic centers, owing to the accelerated process of hydrogen desorption and its bonding with ions in ammonia plasma, resulting in accelerated growth rate of nanotubes on smaller catalytic centers. Thus, the size of the catalytic center limits the growth rate, enabling modulation of the aspect ratio and density of CNTs. An XPS spectra analysis reveals a non-linear increase in nitrogen dopant concentration in N-CNTs from 8.4 to 12% with augmented C₂H₂:NH₃ flow ratio from 1:1 to 1:10. This resulted in a non-linear shift in the piezoelectric modulus of nanotubes from 8.7 to 20.6 pm/V and a corresponding alteration in their memristive properties. Increasing the concentration of doping nitrogen has been shown to elevate the piezoelectric modulus of N-CNTs, thus serving as the origin of the memristive effect. These findings can be applied to the creation of energy-efficient piezoelectric nanogenerators that use an arrangement of vertically aligned N-CNTs for autonomous memristive systems.

Keywords: carbon nanotubes; memristive systems; nitrogen defects; PECVD.

To cite this article:

Il'in OI, Homlenko DN, Khubezhov SA, Rudyk NN, Il'ina MV. Control of nitrogen defects in carbon nanotubes for self-powered memristive systems. *Genes & cells*. 2023;18(4):806–809. DOI: <https://doi.org/10.17816/gc623421>

ADDITIONAL INFORMATION

Authors' contribution. All authors made a substantial contribution to the conception of the work, acquisition, analysis, interpretation of data for the work, drafting and revising the work, final approval of the version to be published and agree to be accountable for all aspects of the work.

Funding sources. The reported studies were funded by the Russian Science Foundation grant No. 22-79-10163 at the Southern Federal University.

Competing interests. The authors declare that they have no competing interests.

Received: 14.05.2023

Accepted: 26.11.2023

Published online: 20.01.2024

REFERENCES

1. Li M, Zhang X, Jiang H, et al. Preparation and application of N-doped carbon nanotube arrays on graphene fibers. *Nanotechnology*. 2017;28(38):38LT01. doi: 10.1088/1361-6528/aa80d8
2. Ayala P, Arenal R, Rummeli M, et al. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications. *Carbon*. 2010;48(3):575–586. doi: 10.1016/j.carbon.2009.10.009
3. Il'ina MV, Il'in OI, Guryanov AV, et al. Anomalous piezoelectricity and conductivity in aligned carbon nanotubes. *J Mater Chem C*. 2021;9:6014–6021. doi: 10.1039/D1TC00356A
4. Il'ina MV, Il'in OI, Osotova OI, et al. Pyrrole-like defects as origin of piezoelectric effect in nitrogen-doped carbon nanotubes. *Carbon*. 2022;190(312):348–358. doi: 10.1016/j.carbon.2022.01.014
5. Il'ina MV, Il'in OI, Blinov YF, et al. Memristive switching mechanism of vertically aligned carbon nanotubes. *Carbon*. 2017;123:514–524. doi: 10.1016/j.carbon.2017.07.090

AUTHORS' CONTACT INFO

* O.I. Il'in; address: 2 bldg E Shevchenko street, 347922 Taganrog, Russian Federation; e-mail: oiilin@sfedu.ru