

На правах рукописи

Ильина Марина Владимировна

**РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ
УСТРОЙСТВ НАНОПЬЕЗОТРОНИКИ НА ОСНОВЕ
ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Специальность 2.2.2 – Электронная компонентная база микро- и
нанoeлектроники, квантовых устройств

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Таганрог – 2024

Работа выполнена на кафедре нанотехнологий и микросистемной техники института нанотехнологий, электроники и приборостроения федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Научный консультант: **Агеев Олег Алексеевич**
член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,
Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, профессор

Официальные оппоненты: **Светухин Вячеслав Викторович**
член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБНУ «Научно-производственный комплекс «Технологический центр», директор

Образцов Александр Николаевич
доктор физико-математических наук,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
физический факультет, профессор

Бобринецкий Иван Иванович
доктор технических наук,
общество с ограниченной ответственностью «ГрафАпта», главный научный сотрудник

Ведущая организация: Акционерное общество «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники» (АО "НИИМЭ")

Защита состоится «__» _____ 2024 года в _____ часов на заседании диссертационного совета 24.2.326.07 в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» по адресу: 119454, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78.

С текстом диссертации можно ознакомиться в библиотеке РТУ МИРЭА. Автореферат диссертации размещен на сайте РТУ МИРЭА www.mirea.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н.

Фетисов Леонид Юрьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность диссертационной работы

Разработка физических основ и технологий создания беспроводных устройств и энергоэффективных систем персональной электроники, биомедицинских приложений и интернета вещей является одной из основных задач современной науки. Ключевыми проблемами для реализации данного направления являются миниатюризация блоков питания или обеспечение автономного питания электронных устройств. Одним из перспективных подходов для решения обозначенных проблем является питание маломощных электронных устройств за счет сбора и преобразования механической энергии окружающей среды (например, движения тела человека, энергии вибрации и ветра) в электрическую. Впервые такой подход был предложен в 2006 году проф. Wang Z.L. и положен в основу создания пьезоэлектрического наногенератора (ПЭНГ), который преобразует случайные наноразмерные деформации в электрическую энергию с использованием пьезоэлектрических нанопроводов ZnO [Wang Z.L., Song J. // *Science*. 2006. Vol. 312, № 5771. P. 242–246]. При этом предложенный подход позволял использовать наногенератор не только как устойчивый источник питания для портативных устройств, но и как автономный датчик деформаций. В связи с этим выделилось новое направление развития современной электроники – нанопьезотроника, в основе которой лежит исследование флексо- и пьезоэлектрических свойств наноструктур для разработки и создания новых приборов и устройств [Wang Z.L. // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19, № 6. P. 889–892]. Фундаментальные основы нанопьезотроники были заложены проф. Wang Z.L. менее двадцати лет назад, однако поиск материалов для практической реализации данного направления продолжается и в настоящий момент. При этом под рассмотрение попадают не только наноструктуры на основе традиционных пьезоэлектрических материалов, но и наноструктуры на основе материалов, не проявляющих объемные пьезоэлектрические свойства. Особое внимание уделяется углеродным наноструктурам, отличающимся высокими значениями масштабируемости, прочности и упругости, что позволяет им выдерживать значительные градиенты деформации, и при этом проявляющим аномальные пьезоэлектрические свойства [da Cunha Rodrigues G. et al. // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6, P. 7572; Wang X. et al. // *NPG Asia Mater.* 2015. Vol. 7, № 1. P. e154]. Начиная с 2012 года появляются сообщения об исследовании флексо- и пьезоэлектрических свойств графена и возможности проявления аналогичных свойств у углеродных нанотрубок (УНТ) [Chandratte S., Sharma P. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 100, № 2. P. 15–17; Kundalwal S.I., Meguid S.A., Weng G.J. // *Carbon*, 2017. Vol. 117. P. 462–472; Kvashnin A.G., Sorokin P.B., Yakobson B.I. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 14. P. 2740–2744]. Однако работы в области изучения пьезоэлектрических свойств УНТ находятся на начальном этапе и требуют дальнейшего исследования. Так открытыми остаются вопросы об условиях и причинах возникновения пьезоэлектрического эффекта в углеродных нанотрубках и о закономерностях влияния данных эффектов на функционирование двухэлектродных структур на их основе. Ожидаемые результаты будут иметь не только фундаментальное значение, но и откроют широкую возможность практического использования углеродных

нанотрубок при разработке электронной элементной базы нового поколения, в частности устройств нанопьезотроники.

В связи с этим актуальными задачами современной электроники является установление фундаментальных причин возникновения и проявления пьезоэлектрического эффекта в углеродных нанотрубках и разработка физико-технологических основ создания новых устройств нанопьезотроники на их основе.

Цель и задачи диссертационной работы

Целью диссертационной работы является разработка и исследование физико-технологических основ создания перспективных устройств нанопьезотроники (наногенераторов, элементов энергонезависимой памяти) на основе ориентированных углеродных нанотрубок, легированных азотом (N-УНТ).

Для достижения цели работы необходимо решить следующие задачи:

1. Анализ современного состояния и перспектив развития нанопьезотроники как новой перспективной области наноэлектроники, сформированной на стыке пьезоэлектричества, технологии полупроводников и наноматериалов. Оценка перспектив применения, достоинств и недостатков углеродных наноструктур как функционального материала устройств нанопьезотроники;

2. Установление механизма возникновения аномального пьезоэлектрического эффекта в N-УНТ;

3. Установление закономерностей влияния бамбукообразных дефектов углеродной нанотрубки на величину ее деформации и поверхностного потенциала, генерируемого под действием внешних механических воздействий;

4. Установление закономерностей влияния геометрических параметров N-УНТ на величину генерируемого поверхностного потенциала;

5. Разработка модели процесса возникновения пьезоэлектрического отклика N-УНТ под действием внешних воздействий;

6. Установление механизма многоуровневого резистивного переключения в деформированной N-УНТ под действием внешнего электрического поля;

7. Экспериментальные исследования зависимости пьезоэлектрических параметров N-УНТ от режимов роста;

8. Экспериментальные исследования влияния параметров внешнего механического воздействия (амплитуды и частоты) на величину тока, генерируемого N-УНТ;

9. Экспериментальные исследования стабильности процесса генерации тока массивом деформированных N-УНТ в условиях вакуума и окружающей среды;

10. Экспериментальные исследования влияния параметров N-УНТ и параметров внешнего воздействия (механического и электрического) на процесс переключения сопротивления под действием внешнего электрического поля;

11. Исследование и разработка технологических процессов и маршрутов изготовления пьезоэлектрических наногенераторов и элемента энергонезависимой памяти на основе ориентированных N-УНТ;

12. Изготовление макетов разработанных пьезоэлектрических наногенераторов и элемента энергонезависимой памяти на основе N-УНТ и исследование их выходных параметров.

Научная новизна работы

1. Экспериментально установлено, что легированная азотом углеродная нанотрубка обладает пьезоэлектрическим эффектом и представляет собой аналог домена с преимущественным направлением поляризации вдоль оси нанотрубки. Величина пьезоэлектрического модуля превышает 100 пм/В, что превосходит или сопоставимо со значениями для полупроводниковых и пьезокерамических наноразмерных материалов;

2. Установлен механизм аномального пьезоэлектрического эффекта в легированных азотом углеродных нанотрубках, связанный с асимметричным перераспределением плотности электронов в искривленной графеновой плоскости бамбукообразных «перемычек», образующихся в результате встраивания азота пиррольного типа в структуру нанотрубки. Показана возможность контролируемой модификации пьезоэлектрических свойств углеродных нанотрубок путем встраивания азота пиррольного типа в процессе роста. Предложенный механизм подтвержден результатами экспериментальных исследований;

3. Установлены закономерности влияния геометрических параметров N-УНТ на их пьезоэлектрический модуль. Показано, что с увеличением аспектного отношения длины к диаметру N-УНТ от 7 до 30 величина пьезоэлектрического модуля увеличивается линейно, при дальнейшем увеличении аспектного отношения N-УНТ увеличение пьезоэлектрического модуля уходит в насыщение и наблюдается логарифмическая зависимость;

4. Установлены теоретические закономерности влияния длины и диаметра N-УНТ на величину генерируемого поверхностного потенциала при различном механическом воздействии (сжатии, растяжении, изгибе и вибрации). При вибрации чувствительными к внешним воздействиям являются «бамбукообразные» перемычки, при продольных и изгибных деформациях – вся нанотрубка;

5. Выявлен и теоретически исследован эффект формирования потенциального барьера на границах бамбукообразных «перемычек» с боковой стенкой N-УНТ, величиной и знаком которого можно управлять путем выбора типа и величины деформации. Данный эффект позволяет не только преобразовывать механические воздействия на N-УНТ в электрическую энергию, но и накапливать заряд, сформированный в процессе внешнего воздействия на N-УНТ;

6. Установлен механизм многоуровневого резистивного переключения в деформированной N-УНТ под действием внешнего электрического поля, основанный на изменении высоты и знака потенциального барьера на границе боковой стенки с бамбукообразными «перемычками» и контролируемом заполнении электронами π -орбиталей бамбукообразных «перемычек»;

7. Разработаны физические принципы работы устройств нанопьезотроники на основе ориентированных N-УНТ и показана их работоспособность на примере макетов наногенератора и элемента энергонезависимой памяти.

Практическая значимость

1. Установлено, что эффективным способом управления концентрацией азота пиррольного типа в N-УНТ является изменение соотношения

технологических газов ацетилена и аммиака в процессе роста N-УНТ методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (ПХОГФ): с увеличением соотношения от 1:1 до 1:5 концентрация азота пиррольного типа увеличивается от 20 до 27 ат. %, что приводит к линейному увеличению пьезоэлектрического модуля N-УНТ от 30 до 92 пм/В и пьезоэлектрического отклика от 16 до 129 нА, соответственно;

2. Установлено, что выбор материала подслоя позволяет в широком диапазоне (от 10 до 40 % легирующей примеси азота) управлять концентрацией азота пиррольного типа в N-УНТ, что обусловлено различным взаимодействием аммиака с материалом подслоя и изменением соотношения свободного азота и углерода в процессе роста нанотрубок. Увеличение концентрации азота пиррольного типа в N-УНТ до 40% наблюдается при использовании молибдена в качестве материала подслоя, что позволяет получать N-УНТ с пьезоэлектрическим модулем до 119 пм/В;

3. Установлено, что отношение сопротивлений N-УНТ в высокоомном и низкоомном состояниях (HRS/LRS) возрастает от 20 до $4 \cdot 10^5$ с увеличением пьезоэлектрического модуля от 38,5 до 143,5 пм/В и дефектности от 0,75 до 0,84, вызванной внедрением атомов азота пиррольного типа в N-УНТ, соответственно;

4. Продемонстрирована возможность многоуровневого переключения в N-УНТ путем изменения напряжения переключения или величины ее деформации. Полученные результаты подтверждают перспективность применения N-УНТ для создания элементов памяти на основе мемристорных структур с многоуровневым переключением;

5. Предложены конструкции пьезоэлектрических наногенераторов на основе массива вертикально ориентированных N-УНТ с верхним профилированным и плоским перфорированным электродами. Патенты РФ №211606 (приоритет 15.06.2022 г.) и №221988 (приоритет 12.10.2023 г.);

6. Разработаны совместимые с существующей кремниевой технологией технологические маршруты формирования пьезоэлектрических наногенераторов на основе массива вертикально ориентированных N-УНТ с верхним профилированным и плоским перфорированным электродами;

7. Изготовлен и исследован макет пьезоэлектрического наногенератора на основе массива вертикально ориентированных N-УНТ с верхним профилированным электродом. Показано, что с ростом частоты внешней вибрации от 10 до 300 кГц при постоянной амплитуде 120 мкм выходное напряжение макета линейно увеличивается от 2,5 до 19 мВ; с увеличением амплитуды вибрации от 7 до 120 мкм при постоянной частоте 300 кГц выходное напряжение макета линейно увеличивается от 3 до 19 мВ;

8. Изготовлен и исследован макет ячейки памяти на основе мемристора с легированной азотом N-УНТ диаметром 35 нм и длиной 747 нм. Показано, что отношение HRS/LRS $\sim 2 \cdot 10^2$ при напряжении чтения 2,5 В и напряжении записи 10 В на протяжении 500 циклов измерений.

Положения, выносимые на защиту

1. Встраивание азота пиррольного типа в структуру легированной азотом

углеродной нанотрубки приводит к возникновению аномального пьезоэлектрического эффекта, связанного с асимметричным перераспределением плотности электронов в искривленной графеновой плоскости бамбукообразных «перемычек»;

2. Пьезоэлектрические свойства N-УНТ зависят от режимов роста методом ПХОГФ (температуры, соотношения технологических газов, толщины каталитического слоя никеля, материала подслоя), что позволяет контролируемо управлять значением пьезоэлектрического модуля N-УНТ;

3. Легированные азотом углеродные нанотрубки способны преобразовывать нано- и микроразмерные деформации и вибрации в поверхностный потенциал и соответствующий ему электрический ток. Величина, частота и длительность внешнего механического воздействия влияют на величину тока, генерируемого N-УНТ;

4. Длина, диаметр N-УНТ и тип механического воздействия (сжатие, растяжение, изгиб и вибрация) влияют на величину и распределение поверхностного потенциала в N-УНТ. При продольных деформациях и изгибе N-УНТ на границе боковой стенки с бамбукообразными «перемычками» формируется потенциальный барьер, высота которого зависит от геометрических параметров N-УНТ;

5. Под действием внешнего электрического поля в деформированной N-УНТ наблюдается эффект многоуровневого резистивного переключения, связанный с изменением высоты и знака потенциального барьера на границе боковой стенки нанотрубки с бамбукообразными «перемычками» и контролируемом заполнении электронами π -орбиталей бамбукообразных «перемычек»;

6. Экспериментально исследованы закономерности резистивного переключения в деформированной N-УНТ и установлено, что отношение сопротивлений N-УНТ в высокоомном и низкоомном состояниях зависит от параметров N-УНТ (дефектности, пьезоэлектрического модуля, величины деформации) и внешнего воздействия (формы и амплитуды импульса, вакуума, материала верхнего электрода);

7. Разработаны физико-технологические основы создания устройств нанопьезотроники на основе ориентированных N-УНТ и показана их работоспособность на примере макетов наногенератора и элемента энергонезависимой памяти.

Реализация результатов работы

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планом госбюджетных научно-исследовательских работ кафедры нанотехнологий и микросистемной техники ЮФУ в 2016 – 2023 гг.: №16-37-00101 «Разработка модели и экспериментальные исследования резистивного переключения вертикально ориентированных углеродных нанотрубок для создания перспективных элементов памяти» (Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ), руководитель проекта), 2016 г.; №16-29-14023 «Разработка физических основ создания запоминающих устройств с использованием управляемых деформаций в

вертикально ориентированных углеродных нанотрубках» в 2016 – 2019 гг. (РФФИ, ответственный исполнитель); №20-37-70034 «Углеродные нанотрубки для создания элементов наноэлектроники» (РФФИ, ответственный исполнитель) в 2018 – 2021 гг.; №20-79-00284 «Разработка физико-технологических основ создания наногенераторов на основе флексо- и пьезоэлектрических эффектов в ориентированных углеродных нанотрубках» (Российский научный фонд (РНФ), руководитель проекта) в 2020 – 2022 гг.; №22-79-10163 «Разработка пьезоэлектрических наногенераторов на основе вертикально ориентированных углеродных нанотрубок, допированных азотом» (РНФ, руководитель проекта) в 2022 – 2025 г.

Результаты диссертационной работы внедрены в АО "НЗПП Восток" (г. Новосибирск), АО «НИИ НПО «Луч» (г. Подольск), ООО «Поликетон» (г. Нижний Новгород), ООО «Международный центр квантовой оптики и квантовых технологий» («МЦКТ», г. Москва), получено письмо поддержки от АО «НИИГрафит» имени С.Е. Вяткина (г. Москва).

Апробация работы

Научные результаты диссертационной работы прошли апробацию на международных и всероссийских конференциях различного уровня: 28 – 32-ая международная крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (г. Севастополь, 2018 – 2022 гг.); международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (г. Нижний Новгород, 2018, 2020 – 2022 гг.); International School and Conference International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures “Saint Petersburg OPEN” (г. Санкт-Петербург, 2018 – 2020 гг.), XXVII Российская конференция «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нано-биоматериалов» (г. Черноголовка, 2018 г.), International Conference «Scanning Probe Microscopy» (Ekaterinburg, 2018 г.), конференция с международным участием «Электронно-лучевые технологии» (г. Черноголовка, 2019 г.), международная конференция “Advanced Carbon Nanostructures” (г. Санкт-Петербург, 2019 г. и 2021 г.), школа-конференция с международным участием по оптоэлектронике, фотонике и нанобиоструктурам (г. Санкт-Петербург, 2021 г. и 2022 г.), International Conference "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2021) (г. Дивноморск, 2022 г.), 31st International Conference on Diamond and Carbon Materials (online, 6-9 September 2021), объединенная конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» (г. Черноголовка, 2021 г.), XXIX Российская конференция по электронной микроскопии (онлайн, 2022 г.), международная научная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (г. Минск, Беларусь, 2022 г. и 2023 г.), российский форум «Микроэлектроника 2022» (Роза Хутор, 2022 г.), международная конференция «VOLGA NEUROSCIENCE MEETING 2023» (г. Дзержинск, 2023 г.), четвертая российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» (г. Новосибирск, 2023 г.).

Личный вклад автора состоит в постановке задач, установлении механизмов, анализе и интерпретация всех теоретических и экспериментальных результатов исследований, формулировке основных выводов, разработке конструкций и технологических маршрутов. Изготовление экспериментальных образцов N-УНТ выполнено О.И. Ильиным, Н.Н. Рудыком и А.А. Федотовым, ЮФУ. Измерения N-УНТ методами атомно-силовой микроскопии выполнены лично автором или под его непосредственным руководством студентами кафедры нанотехнологий и микросистемной техники ЮФУ О.И. Соболевой (Осотовой), М.Р. Полывяновой, А.В. Гурьяновым и А.А. Коньшиным. Измерения N-УНТ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнено С.А. Хубежовым, СОГУ им. К.Л. Хетагурова и Ю. Дедковым, Шанхайский университет, методом просвечивающей электронной микроскопии – И.В. Панковым, ЮФУ, методом растровой электронной микроскопии – О.И. Ильиным и А.С. Коломийцевым, ЮФУ. Все представленные выводы и положения, выносимые на защиту, получены лично автором.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 135 печатных работ, из них 30 статей в изданиях, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science (в том числе 12 статей в журналах, относящихся к Q1 и Q2), 9 статей в журналах, входящих в Перечень ВАК, и 1 монография. Получено 2 патента РФ (№211606 от 15.06.2022 г.; №221988 от 12.10.2023 г.).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка используемой литературы и 4 приложений. Диссертация изложена на 327 страницах, включая 15 таблиц, 189 рисунков, 219 наименований списка использованных источников, 4 акта внедрения и 1 письмо поддержки.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведены цель, основные задачи, научная новизна, практическая значимость и структура диссертации, а также сведения о личном вкладе автора, реализации, апробации и публикации результатов работы.

В первой главе представлен анализ современного состояния нанопьезотроники и перспектив применения углеродных наноструктур в качестве функционального элемента нанопьезотронных устройств. Показано, что нанопьезотроника является новым перспективным междисциплинарным направлением науки на стыке наноэлектроники, микросистемной техники и материаловедения, открывающим широкие возможности для создания автономных источников питания носимой и портативной электроники, элементов питания, сенсоров (в первую очередь, в области человек-машинного взаимодействия), энергонезависимой памяти и логических элементов электроники. Рассмотрены конструкции и принцип работы существующих элементов нанопьезотроники на основе наноразмерных структур. Показано, что основной задачей современного этапа развития нанопьезотроники

является поиск новых наноразмерных структур, обладающих совокупностью высоких пьезоэлектрических, упругих и биосовместимых свойств. Классические пьезокерамические материалы не отвечают данным требованиям из-за их токсичности и хрупкости, а полупроводниковые наноструктуры демонстрируют недостаточно высокие значения пьезоэлектрического модуля (до 30 пм/В).

В связи с этим, перспективным материалом нанопьезотроники представляются углеродные наноструктуры, демонстрирующие аномально высокие пьезоэлектрические свойства (до 1,4 нм/В) в совокупности с высокой упругостью, прочностью и нетоксичностью. Показано, что проявление пьезоэлектрического эффекта в углеродных наноструктурах возможно в трех случаях: а) при формировании в графеновом листе неравномерной деформации в виде изгиба, приводящей к асимметричному перераспределению электронной плотности; б) при формировании несимметричных пор в графеновой плоскости и значительной поляризации, возникающей, в основном, за счет флексоэлектрического эффекта; в) при функционализации графена атомами Li, K, H, F и N. При этом, во всех случаях, графеновая плоскость должна быть «подвешена», чтобы исключить ее взаимодействие с подложкой и/или обеспечить возможность создания в ней изгиба и градиента деформации. Данную задачу технологически трудно реализовать с учетом необходимости формирования контактов к «подвешенной» графеновой плоскости и создания контролируемой деформации в ней. Этот факт существенно ограничивает применение графена в качестве пьезоэлектрического материала для элементов нанопьезотроники. Показано, что помимо проявления пьезоэлектрического эффекта в дефектных углеродных наноструктурах возможно проявление мемристивного эффекта, обусловленного изменением проводимости наноструктуры в результате перемещения/преобразования дефектов под действием внешнего электрического поля. Однако, взаимосвязь мемристивного и пьезоэлектрического эффектов в углеродных наноструктурах не учитывается при разработке энергонезависимых элементов памяти на их основе и требует дальнейшего изучения. В результате, разработка устройств нанопьезотроники на основе углеродных наноструктур, в целом, находится на начальном этапе: имеются единичные теоретические работы, демонстрирующие высокую перспективность их применения для создания наногенераторов.

Показана перспективность применения вертикально ориентированных углеродные нанотрубок для создания элементов нанопьезотроники т.к. технология изготовления устройств на их основе и принцип механического воздействия будут аналогичны устройствам на основе нитевидных наноструктур ZnO, которые на данный момент достаточно хорошо отработаны. Однако, УНТ не демонстрируют пьезоэлектрических свойств из-за их цилиндрической симметрии и взаимной компенсации зарядов, образующихся на противоположных боковых стенках нанотрубки при изгибе графеновой плоскости.

Сделан вывод о необходимости проведения теоретических и экспериментальных исследований, направленных на установление возможности формирования в углеродных нанотрубках пьезоэлектрических и мемристивных свойств путем легирования их азотом и разработки физико-технологических основ создания устройств нанопьезотроники на их основе (наногенераторов и элементов

памяти). Проведенный анализ современного состояния нанопьезотроники позволил определить цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе на основе теоретических исследований впервые установлен механизм аномального пьезоэлектрического эффекта в легированных азотом углеродных нанотрубках (N-УНТ), связанный с асимметричным перераспределением плотности электронов в искривленной графеновой плоскости бамбукообразных «перемычек», образующихся в результате встраивания азота пиррольного типа в структуру нанотрубки. Так каждая бамбукообразная «перемычка» в полости N-УНТ представляет собой изогнутую графеновую плоскость, контактами к которой являются боковые стенки нанотрубки (рисунок 1, а). Изгиб графеновой плоскости бамбукообразной «перемычкой» индуцирует формирование электрического дипольного момента p_i (рисунок 1, б), связанного с асимметричным перераспределением плотности электронов на π -орбиталях графеновой плоскости «перемычки» (рисунок 1, в). Регибридизация π -орбиталей вызвана кулоновском отталкиванием, обусловленным кривизной графеновой плоскости, и переносом электронного заряда из вогнутой области «перемычки» в выпуклую (рисунок 1, в). В результате индуцируется нормальный атомный диполь на каждом атоме и суммарный дипольный момент поперек плоскости «перемычки» p_i . Так как изгиб всех бамбукообразных «перемычек» нанотрубки направлен в одну сторону, то общая поляризация N-УНТ будет представлять собой отношение суммы образованных каждой бамбукообразной «перемычкой» дипольных моментов p_i к объему нанотрубки V (рисунок 1, б).

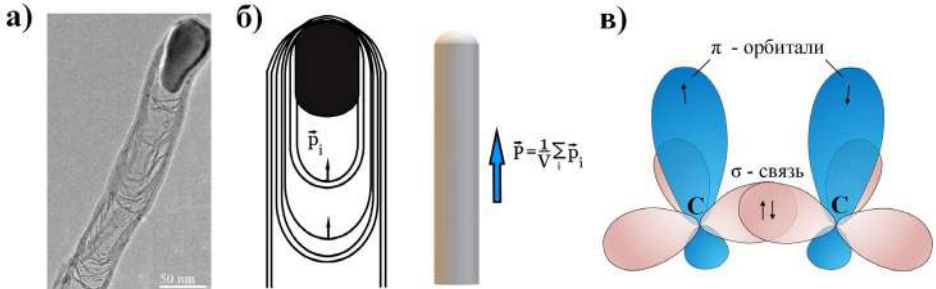


Рисунок 1 – РЭМ-изображение N-УНТ (а); схематические изображения: бамбукообразных дефектов и связанной с искривлением графеновой плоскости поляризации P (б), регибридизации π -орбиталей, приводящей к асимметричному перераспределению плотности электронов и образованию суммарного дипольного момента поперек плоскости «перемычки» (в).

Таким образом, величиной поляризации N-УНТ можно управлять путем изменения количества бамбукообразных «перемычек», образующихся в нанотрубке в результате встраивания азота пиррольного типа, и путем изменения кривизны изгиба каждой «перемычки», которая, предположительно, зависит от диаметра нанотрубки. Предлагаемый механизм возникновения поверхностного пьезоэлектрического эффекта в N-УНТ отличается от классического объемного эффекта и связан с асимметричным перераспределением плотности электронов на π -орбиталях графеновой плоскости бамбукообразной «перемычки».

Для установления влияния длины и диаметра N-УНТ на величину генерируемого поверхностного потенциала при различном механическом воздействии (сжатии, растяжении, изгибе и вибрации) на основе основных уравнений пьезоэлектрического эффекта и теоремы Гаусса для электрического поля выполнено моделирование методом конечных элементов с использованием программного обеспечения COMSOL Multiphysics. Параметры N-УНТ составляли: длина $L = 200$ нм, внешний диаметр $D = 60$ нм, внутренний диаметр $D_0 = 50$ нм, толщина «бамбукообразной» перемычки 2 нм (~ 5 графеновых слоев), модуль Юнга $Y = 0,8$ ТПа, продольный и поперечный пьезоэлектрические коэффициенты $e_{33} = 5$ и $e_{31} = 2,5$ пм/В, соответственно. Внешняя сила F сжатия/растяжения составляла 10 мкН, изгиба – 1 мкН. Вибрация задавалась как $F = F_0 \sin(\varphi \cdot t)$, где $F_0 = 1$ мкН, $\varphi = 2$ Гц.

Установлено, что при растяжении потенциал распределяется неравномерно по поверхности N-УНТ (рисунок 2, а), что связано с неравномерной деформацией и наличием бамбукообразных «перемычек». Максимальное значение потенциала (до 0,4 В) наблюдается на границе с «перемычкой» вблизи вершины нанотрубки и уменьшается до нуля вблизи основания. При этом на границах «перемычек» с боковой стенкой нанотрубки наблюдается потенциальный барьер величиной 0,05 В, связанный с разной величиной деформации стенки и «перемычки» (рисунок 2, б). Аналогичное распределение потенциала наблюдается при сжатии N-УНТ, только знак потенциального барьера меняется на противоположный (-0,05 В).

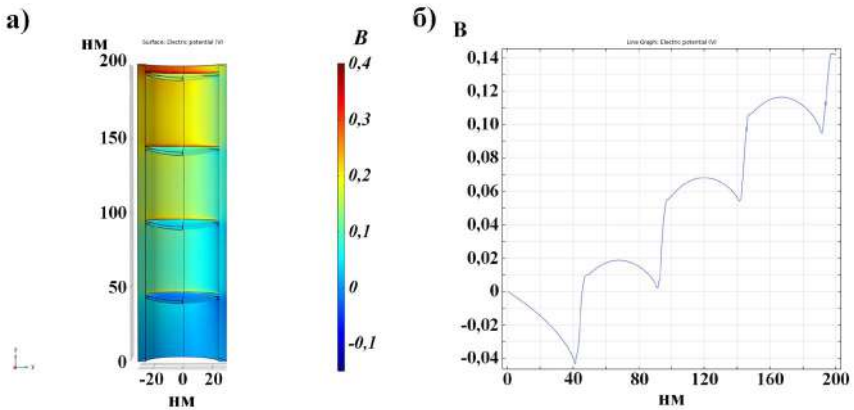


Рисунок 2 – Распределение поверхностного потенциала в N-УНТ при растяжении: по поверхности нанотрубки (а), продольное сечение вдоль оси нанотрубки (б).

При изгибе потенциал концентрируется на боковых стенках вблизи вершины N-УНТ и составляет $\pm 0,15$ В (рисунок 3, а). В верхней бамбукообразной «перемычке» формируется существенный градиент потенциала, а величина потенциального барьера на границах со стенками составляет $\pm 0,08$ В (рисунок 3, б). При этом величина барьера изменяется неравномерно: максимальная величина наблюдается вблизи вершины и основания N-УНТ (рисунок 3, б).

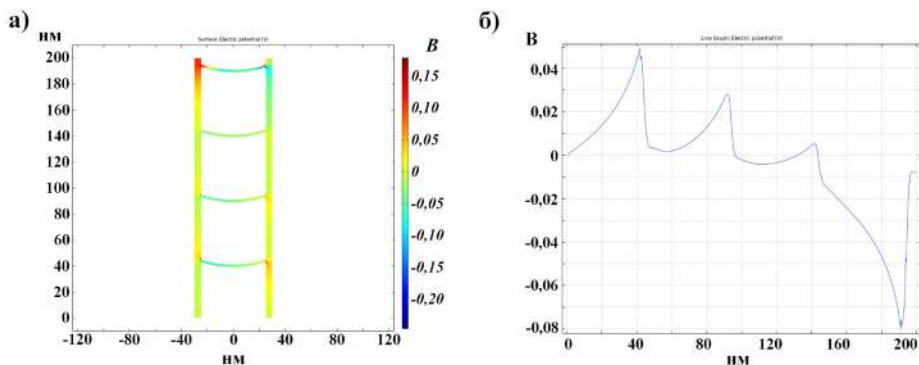


Рисунок 3 – Распределение поверхностного потенциала в N-УНТ при изгибе: вдоль оси нанотрубки (а), продольное сечение вдоль оси нанотрубки (б).

При вибрации максимальная величина генерируемого потенциала наблюдается в центре бамбукообразных «перемычек» и составляет $\pm 0,18$ В (рисунок 4, а), а величина потенциального барьера на границах с «перемычками» незначительна (около 0,005 эВ) (рисунок 4, б).

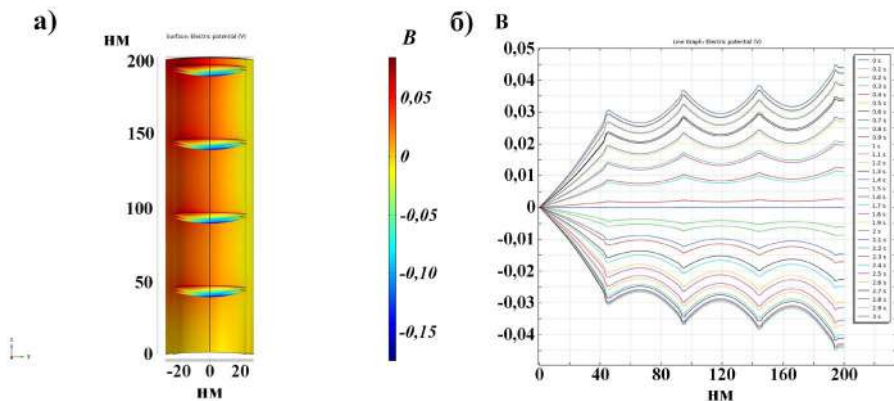


Рисунок 4 – Распределение поверхностного потенциала в N-УНТ при вибрации: по поверхности нанотрубки (а), продольное сечение вдоль оси нанотрубки (б).

Таким образом, установлен эффект формирования потенциального барьера на границах бамбукообразных «перемычек» с боковой стенкой N-УНТ, величиной и знаком которого можно управлять путем выбора типа и величины деформации.

Показано, что величина генерируемого потенциала зависит от геометрических параметров N-УНТ. С увеличением диаметра N-УНТ от 20 до 100 нм при вибрации величина генерируемого потенциала на «перемычках» увеличивается от $\pm 0,05$ до $\pm 0,26$ В (в момент времени, соответствующий максимальной амплитуде вибрации), при сжатии/растяжении величина генерируемого потенциала уменьшается от $\pm 0,8$ до $\pm 0,08$ В. Данная зависимость связана с тем, что с увеличением диаметра N-УНТ

ее абсолютная деформация уменьшается при любом типе механического воздействия. При этом, с увеличением диаметра N-УНТ увеличивается диаметр бамбукообразных «перемычек», что приводит к существенному увеличению их деформации при вибрации и, как следствие, к увеличению генерируемого потенциала. В результате, при вибрации чувствительными к внешним воздействиям являются «бамбукообразные» перемычки, а при продольных деформациях – вся нанотрубка, в целом. При изгибе с увеличением диаметра N-УНТ от 20 до 100 нм наблюдается нелинейное уменьшение генерируемого потенциала от -5,6 до -0,052 В (рисунок 5, а), что соответствует нелинейному изменению деформации N-УНТ от 29 до 6 нм, соответственно. В связи с этим, для преобразования механических вибраций предпочтительно использование N-УНТ большего диаметра, чем для преобразования продольных деформаций и изгиба N-УНТ.

С увеличением длины N-УНТ от 100 до 2000 нм при продольных деформациях и изгибе наблюдается увеличение генерируемого потенциала от $\pm 0,26$ до $\pm 2,6$ В и от -0,15 до -0,52 В (рисунок 5, б), соответственно, что связано с увеличением деформации N-УНТ от 1,4 до 28,8 нм и от 10 до 386 нм, соответственно; при вибрации наблюдается нелинейное изменение величины генерируемого потенциала как на боковых стенках нанотрубки от 0,15 до -0,12 В, так и на «перемычках» от -0,3 до -0,12 В, соответственно. Это обусловлено, с одной стороны, изменением типа и величины деформации нанотрубки от 0,08 до -2,3 нм, с другой стороны, увеличением объема нанотрубки и, как следствие, уменьшением величины ее поляризации.

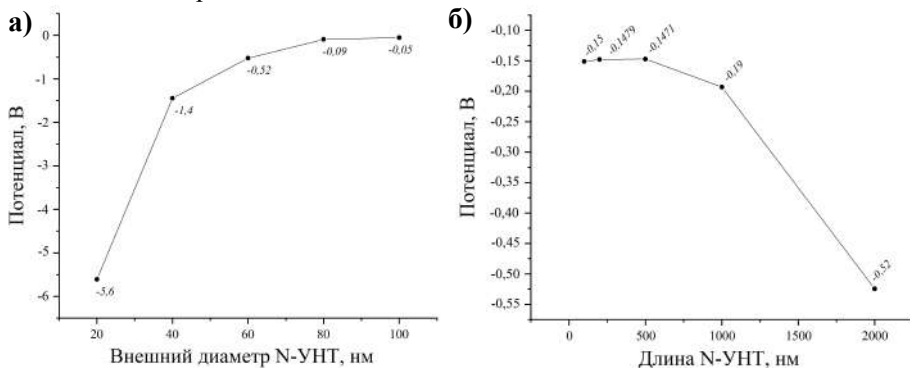


Рисунок 5 – Зависимость величины поверхностного потенциала, генерируемого при изгибе на вершине N-УНТ, от диаметра при длине 2000 нм (а) и длины при диаметре 60 нм (б).

Кроме того, при изгибе с увеличением длины N-УНТ наблюдалось существенное увеличение потенциального барьера на границе боковой стенки с «перемычками» от 0,01 до 0,45 В (рисунок 6, а), а с увеличением диаметра N-УНТ, напротив, уменьшение барьера от 1,5 до 0,035 В (рисунок 6, б). Таким образом, установлено, что тип механического воздействия определяет особенности распределения потенциала по поверхности N-УНТ: при вибрации на «перемычках» генерируется потенциал, существенно превосходящий потенциал на боковых

стенках нанотрубки; при сжатии/растяжении величина потенциала существенно изменяется вдоль оси трубки; при изгибе формируется максимальная высота потенциального барьера на границе боковой стенки с «перемычками», что позволяет эффективно управлять процессом переноса носителей заряда в N-УНТ. Таким образом, можно сделать вывод, что при разработке ПЭНГ предпочтительно вибрационное воздействие на N-УНТ, при разработке нанопьезотронных элементов – формирование изгиба в N-УНТ.

С учетом полученных результатов моделирования разработана комплексная модель процесса возникновения флексо- и пьезоэлектрического отклика в N-УНТ под действием внешних механических и электрических воздействий на основе законов динамики и уравнений пьезоэффекта в наноразмерных структурах.

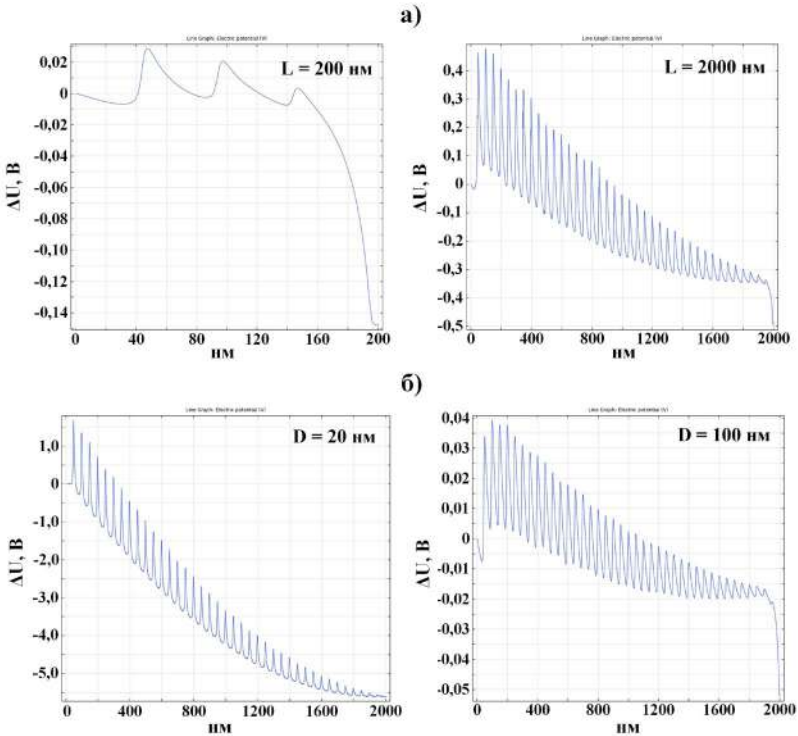


Рисунок 6 – Зависимость высоты потенциального барьера при изгибе N-УНТ в зависимости от длины при диаметре 60 нм (а) и от диаметра при длине 2000 нм (б).

Согласно разработанной модели, величина плотности тока, генерируемого в N-УНТ под действием деформации, будет определяться как:

$$j_r = \frac{\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{33} - 1} \left(e_{33} \frac{\partial \Delta L(L, t)}{\partial t} \frac{1}{L} + f_{33x} \frac{\partial^2 \Delta L(x, t)}{\partial x \partial t} \frac{1}{L} \right),$$

где ε_{33} – продольная диэлектрическая проницаемость N-УНТ; f_{33x} – флексоэлектрический коэффициент N-УНТ; $f_{33x} = e_{33} \cdot \lambda / \varepsilon_{33}$, где λ – толщина стенки

N-УНТ) [Zubko P., Catalan G., Tagantsev A.K. // Annu. Rev. Mater. Res. 2013. Vol. 43, № 1. P. 387–421.]

Процесс перераспределения деформации N-УНТ (массой m и площадью S) под действием внешнего электрического поля $U(t)$ описывается с помощью дифференциального уравнения второго порядка, где начальные и граничные условия учитывают исходное распределение деформации вдоль оси нанотрубки:

$$\frac{m\partial^2\Delta L(x,t)}{\partial t^2} = e_{33}\frac{U(t)}{L}S - Y\frac{\partial^2\Delta L(x,t)}{\partial x^2}V.$$

Таким образом, разработанная модель учитывает влияние механических и геометрических параметров N-УНТ, а также пьезоэлектрические свойства N-УНТ, определяемые влиянием ее структуры и концентрации легирующего азота.

На основании полученных результатов установлен механизм многоуровневого резистивного переключения в деформированной N-УНТ под действием внешнего электрического поля, основанный на изменении высоты и знака потенциального барьера на границе боковой стенки с «перемычками» и контролируемом заполнении электронами π -орбиталей бамбукообразных «перемычек». Рассмотрим случай, когда к вершине вертикально ориентированной N-УНТ подведен верхний контакт, в результате чего она испытывает деформацию изгиба $\Delta L_0(x)$ (рисунок 7, а), которая приводит к формированию неравномерного пьезоэлектрического потенциала $U_{def}(x)$ вдоль всей нанотрубки и изменению величины потенциальных барьеров на границе с «перемычками» (рисунок 3).

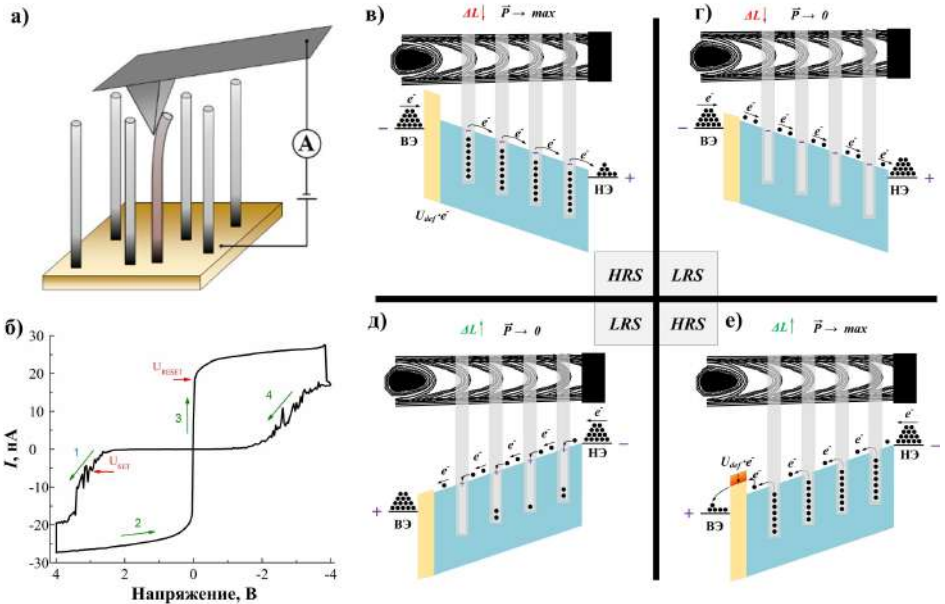


Рисунок 7 – Схематическое изображение процесса измерения (а), ВАХ деформированной N-УНТ(б) и схематическое изображение процесса резистивного переключения в деформированной N-УНТ: участки 1 (в), 2 (г), 3 (д) и 4 (е) ВАХ.

При изгибе нанотрубки на границах боковых стенок с «перемычками» формируется положительный потенциал со стороны растяжения и отрицательный – со стороны сжатия, что вызывает снижение потенциального барьера и заполнение «перемычек» электронами. В результате в исходный момент времени N-УНТ приобретает ненулевую поляризацию и в ней формируется внутреннее электрическое поле $E_{\text{def}}(x) = U_{\text{def}}(x) \cdot L = (\epsilon_{33}/\epsilon_0 \epsilon_{\parallel}) \cdot (\Delta L_0(x)/L)$. При подаче импульса отрицательного напряжения (участок 1 ВАХ на рисунке 7, б) внутреннее электрическое поле $E_{\text{def}}(x)$ направленно противоположно внешнему электрическому полю $E(x) = U(x)/L$ и N-УНТ находится в высокоомном состоянии (HRS) (рисунок 7, в). При напряжении $U_{\text{SET}} = -U_{\text{def}}$ электроны, инжектируемые из верхнего электрода, преодолевают потенциальный барьер и начинает течь ток проводимости, пропорциональный величине сопротивления структуры «нижний электрод/N-УНТ/верхний электрод». В результате N-УНТ переключается из HRS в низкоомное состояние (LRS). При этом под действием внешнего электрического поля N-УНТ начинает сжиматься на величину $\Delta L(x) = d_{33} \cdot U(x)$, где d_{33} – продольный пьезоэлектрический модуль N-УНТ, и на границе с «перемычкой» образуется отрицательный потенциал и потенциальный барьер увеличивается. Как следствие, электроны вновь покидают π -орбитали бамбукообразных «перемычек» и величина $E_{\text{def}}(x)$ уменьшается. В результате при обратном снижении напряжения $U(x)$ (участок 2 ВАХ), поляризация N-УНТ стремится к нулю и N-УНТ сохраняет состояние LRS даже в области $U(x) < U_{\text{SET}}$ (рисунок 7, г).

При смене полярности и подаче импульса положительного напряжения (участок 3) в N-УНТ начинает вновь формироваться деформация растяжения $\Delta L(x) = d_{33} \cdot U(x)$, приводящая к формированию на границе с «перемычками» положительного потенциала, снижающего высоту потенциального барьера. Положительный потенциал на границе с каждой «перемычкой» выступает в качестве «ловушек» для электронов, текущих по нанотрубке при подаче внешнего электрического поля, в результате при напряжении U_{RESET} незаполненные π -орбитали бамбукообразных «перемычек» заполняются электронами и N-УНТ переключается в состояние HRS. Как следствие, при $U > U_{\text{RESET}}$ ток не существенно увеличивается с увеличением напряжения из-за увеличения внутреннего электрического поля $E_{\text{def}}(x)$ (рисунок 7, д). При последующем снижении напряжения (участок 4) нанотрубка остается в HRS состоянии, т.к. все π -орбитали бамбукообразных «перемычек» остаются заполненными и поляризация N-УНТ максимальна. В результате ток резко уменьшается и определяется разностью напряженностей внешнего и внутреннего полей (рисунок 7, е). При этом величиной U_{SET} можно управлять путем изменения изначальной деформации изгиба $\Delta L_0(x)$ и величины пьезоэлектрического коэффициента ϵ_{33} . Величина U_{RESET} , в свою очередь, будет зависеть от величины деформации $\Delta L(x)$, определяемой величиной внешнего электрического поля и пьезоэлектрического модуля d_{33} . Тип и величина деформации определяет величину потенциального барьера, определяющего степень заполнения электронами π -орбиталей бамбукообразных «перемычек» и величиной поляризации N-УНТ, в целом. Данный факт позволяет обеспечить многоуровневое резистивное переключение в N-УНТ под действием внешнего электрического поля. Предложенный механизм описывает процесс переноса

носителей зарядов в деформированных N-УНТ под действием внешнего электрического поля и позволяет эффективно управлять параметрами устройств нанопьезотроники на основе N-УНТ.

Полученные во второй главе результаты в дальнейшем использовались при анализе результатов экспериментальных исследований пьезоэлектрических свойств и резистивного переключения N-УНТ и разработке устройств нанопьезотроники на их основе.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований пьезоэлектрических свойств массивов N-УНТ, выращенных методом ПХОГФ в потоках ацетилен ($70 \text{ см}^3/\text{мин}$) и аммиака ($70 - 350 \text{ см}^3/\text{мин}$). В качестве подложки использовалась пластина Si(100) размером $10 \times 10 \text{ мм}$, на которой методом магнетронного распыления были сформированы проводящий подслоя толщиной 100 нм и каталитический слой никеля заданной толщины. Формирование каталитических центров проводилось методом термического отжига сформированной структуры при давлении $4,5 \text{ Торр}$ в течение 20 минут . Рост N-УНТ осуществлялся в течение 15 минут . Варьирующиеся параметры экспериментальных образцов представлены в Таблице 1. В качестве материалов проводящего подслоя использовались титан, нитрид титана, молибден и хром, в виду близкой работы выхода к работе выхода УНТ ($\sim 4,4 \text{ эВ}$) и возможности формирования омического контакта к нанотрубкам.

Таблица 1. – Режимы роста экспериментальных образцов N-УНТ.

Серия образцов	Температура роста, °C	Мощность плазмы, Вт	Соотношение потоков газов $\text{C}_2\text{H}_2:\text{NH}_3$	Толщина слоя Ni, нм	Материал подслоя
1	<i>615 – 690</i>	45	1:3	15	TiN
2	660	<i>20 – 110</i>	1:3	15	TiN
3	645	45	1:3	<i>5 – 30</i>	TiN
4	660	45	<i>1:1 – 1:5</i>	15	TiN
5	645	45	1:3	5	<i>TiN, Mo, Ti, Cr</i>
6	<i>450 – 600</i>	45	1:3	10	<i>Mo</i>

Характеризация морфологии и элементного состава, кристаллической и электронной структуры экспериментальных образцов N-УНТ осуществлялась с помощью комплекса методов: растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием Nova NanoLab 600 (FEI, Нидерланды), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием JEM-F200 (JEOL, Япония), метода комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием Renishaw InVia Reflex (Renishaw plc, Великобритания) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием установки K-Alpha (ThermoScientific, США). Дефектность N-УНТ определялась как отношение интенсивностей D- к G-моды (I_D/I_G) спектров КРС.

Исследования пьезоэлектрического отклика N-УНТ I_{piezo} выполнялись с использованием разработанной методики на основе метода силовой спектроскопии атомно-силовой микроскопии (АСМ). Данная методика позволяет детектировать

электрический ток, возникающий в системе «нижний электрод/N-УНТ/зонд АСМ» в процессе деформации ориентированных N-УНТ под действием механического воздействия зонда АСМ на их вершины. Ток генерируется в результате формирования поверхностного потенциала на деформированных N-УНТ при проявлении в них пьезоэлектрического эффекта. В качестве верхнего контакта выступал зонд АСМ марки NSG10 с проводящим покрытием TiN. Исследование доменной структуры и определение величины пьезоэлектрического модуля N-УНТ выполнялись методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) в прыжковом режиме. Значение пьезоэлектрического модуля N-УНТ рассчитывалось как $d_{33} = K \cdot dA/dU_{DC}$, где A – амплитуда изгиба зонда в результате механических колебаний нанотрубки под действием внешнего поля U_{DC} ; K – коэффициент пропорциональности, связывающий изгиб зонда в нА и смещение N-УНТ в пм.

Исследования экспериментальных образцов N-УНТ методом прыжковой СМП (частота колебаний зонда 40 КГц и напряжение смещения 3 В) показали наличие нормального и латерального пьезоотклика (рисунок 8). Установлено, что вершины N-УНТ обладают значительным нормальным пьезооткликом (рисунок 8, б), а боковые стенки N-УНТ демонстрируют латеральный пьезоотклик по величине в два раза слабее нормального пьезоотклика (рисунок 8, в). Из анализа карты распределения сигнала фазы нормального пьезоотклика видно, что направление поляризации преимущественно совпадает с направлением внешнего электрического поля (в этих областях фаза более 150°) (рисунок 8, б). Для латерального пьезоотклика наблюдаются воспроизводимые переходы фазы на 150° вдоль поперечного сечения N-УНТ, что может говорить о наличии пьезоэлектрических зарядов противоположного знака на боковых стенках пучка N-УНТ (рисунок 8, в). Таким образом, N-УНТ представляет собой аналог домена с преимущественным направлением поляризации вдоль оси нанотрубки, что согласуется с механизмом пьезоэлектрического эффекта, описанного во второй главе данной работы.

Экспериментальные исследования первой серии образцов N-УНТ показали, что температура роста позволяет управлять дефектностью и концентрацией азота в N-УНТ (Таблица 2).

Таблица 2. – Параметры N-УНТ первой серии образцов.

T, °C	D, нм	L, мкм	I_D/I_G	N, %	N ₅ , %	N ₆ , %	N _G , %	I_{piezo} , нА	d_{33} , пм/В
615	47	31,2	0,81	4,38	29,72	44,84	22,25	4	27,5
630	56	24,7	0,82	3,80	32,21	43,44	22,22	8	75
645	59	24,2	0,83	4,47	36,84	39,77	17,55	98	106
660	66	20,7	0,85	3,50	40,22	35,17	18,48	78	73
675	58	16,9	0,72	2,87	27,75	48,58	20,34	65	22,5
690	79	30,8	0,71	2,80	27,27	43,18	19,26	7	36

N – общая концентрация азота; N₅ – азот пиррольного типа; N₆ – азот пиридинового типа, включая его оксид; N_G – азот графитового типа.

Показано, что максимальная дефектность N-УНТ сопровождается максимальной концентрацией азота пиррольного типа, что, вероятно, связано с

наибольшим искажением гексагональной решетки нанотрубки при формировании данного типа дефектов. Установлено, что изменение температуры роста приводит к нелинейному изменению пьезоэлектрических свойств N-УНТ в результате одновременного изменения геометрических параметров и концентрации азота пиррольного типа (Таблица 2).

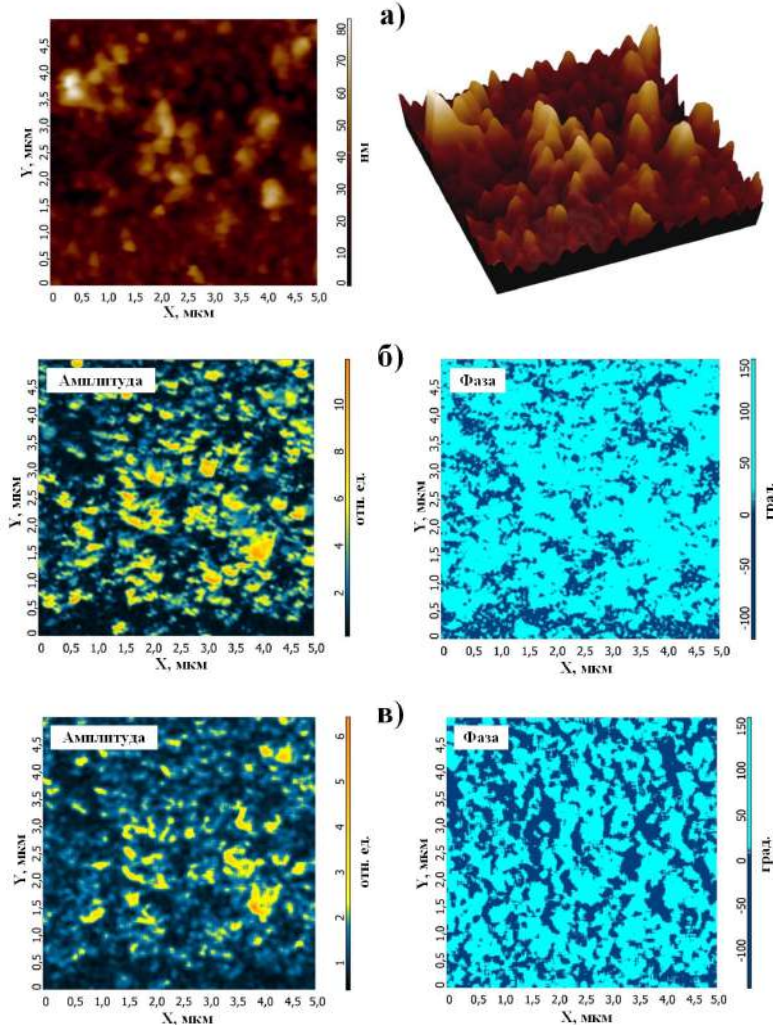


Рисунок 8 – Изображения поверхности массива N-УНТ, полученные методом СМП: 2D и 3D изображения поверхности (а); распределение сигналов амплитуды и фазы нормального пьезоотклика (б); распределение сигналов амплитуды и фазы латерального пьезоотклика (в).

Зависимость пьезоэлектрического отклика I_{piezo} (при силе воздействия 10 мкН) от геометрических параметров N-УНТ обусловлена его зависимостью от величины

и типа деформации, которая, в свою очередь, существенно зависит от диаметра и длины N-УНТ. Так, увеличение длины нанотрубки приводит к уменьшению величины ее относительной деформации и, как следствие, к уменьшению ее пьезоэлектрического отклика. Увеличение диаметра нанотрубки приводит к уменьшению величины механического напряжения, формирующегося в ней при фиксированном механическом воздействии, что вызывает пропорциональное уменьшение величины формирующегося потенциала (рисунок 6, б).

Установлено, что пьезоэлектрический модуль N-УНТ d_{33} , в отличие от классических пьезоэлектриков, зависит от геометрических параметров нанотрубок. С увеличением аспектного отношения длины к диаметру N-УНТ от 7 до 21 величина d_{33} увеличивалась от 36,5 до 53,5 пм/В, а затем зависимость уходила в насыщение: величина d_{33} составляла 73 пм/В при аспектном отношении 314 (рисунок 9). Данная закономерность, с одной стороны, обусловлена увеличением кривизны поверхности графенового листа, образующего бамбукообразную «перемычку», с уменьшением диаметра N-УНТ и, как следствие, увеличением величины электрического дипольного момента и d_{33} , в целом. С другой стороны, увеличением числа «бамбукообразных» перемычек и соответствующего суммарного дипольного момента с увеличением длины N-УНТ (рисунок 1), и одновременным увеличением объема нанотрубки с увеличением длины нанотрубки и, как следствие, уменьшением величины поляризации при значительном увеличении длины.

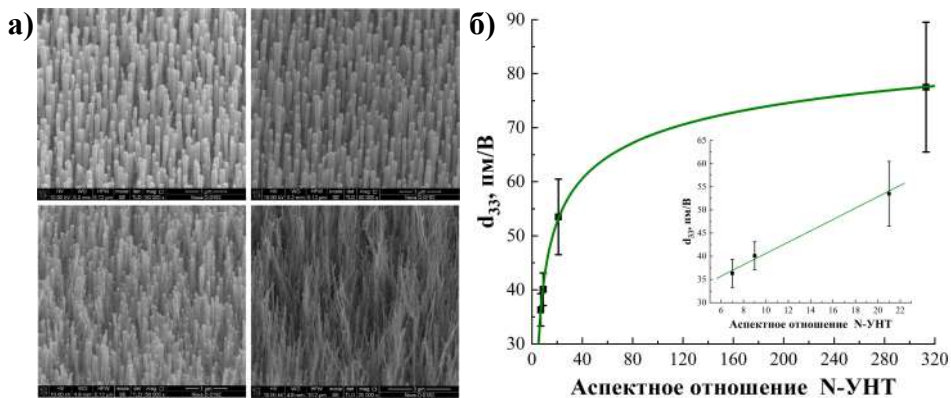


Рисунок 9 – РЭМ-изображения экспериментальных образцов (а) и экспериментальная зависимость пьезоэлектрического модуля N-УНТ от аспектного отношения длины к диаметру (б).

Экспериментальные исследования образцов второй серии показали, что увеличение мощности плазмы от 20 до 110 Вт приводит к существенному росту количества С-С связи от 14 до 47 ат. % с одновременным уменьшением связей С=C, отвечающих за структурное совершенство нанотрубки, что позволяет говорить о разрушении двумерной гексагональной структуры боковых стенок N-УНТ в результате их подтравливания плазмой в процессе роста. При этом с увеличением

мощности плазмы от 20 до 110 Вт наблюдалось линейное уменьшение величины тока, генерируемого N-УНТ при силе прижима АСМ зонда 15 мкН, от 390 до 60 нА, соответственно. Значения d_{33} с увеличением мощности плазмы изменялись как 71 ± 36 , 78 ± 42 и 61 ± 2 пм/В, что коррелировало с изменением концентрации азота пиррольного типа (1,1, 1,2 и 0,8%). Данные зависимости позволяют сделать вывод о том, что дефекты структуры N-УНТ, не связанные с замещением атомов углерода атомами азота, не приводят к проявлению пьезоэлектрического эффекта нанотрубки, а, напротив, только ослабляют его.

Исследования третьей серии образцов N-УНТ показали, что толщина каталитического слоя никеля не существенно влияет на дефектность и значение модуля d_{33} N-УНТ, но определяет величину их диаметра и длины, которые позволяют управлять величиной пьезоэлектрического отклика I_{piezo} .

Результаты исследований четвертой серии образцов показали, что химический состав N-УНТ слабо зависит от соотношения технологических газов: концентрация углерода составляла 85 – 87 ат. %, азота 4 – 5 ат. %, кислорода 7 – 9 ат. % и никеля 1 ат. %. Геометрические параметры N-УНТ также несущественно зависят от соотношения технологических газов: диаметр составлял 62 ± 21 нм, длина 20 ± 2 мкм. Однако изменение соотношения технологических газов ацетилена и аммиака в процессе роста является эффективным способом управления концентрацией азота пиррольного типа в N-УНТ (рисунок 10).

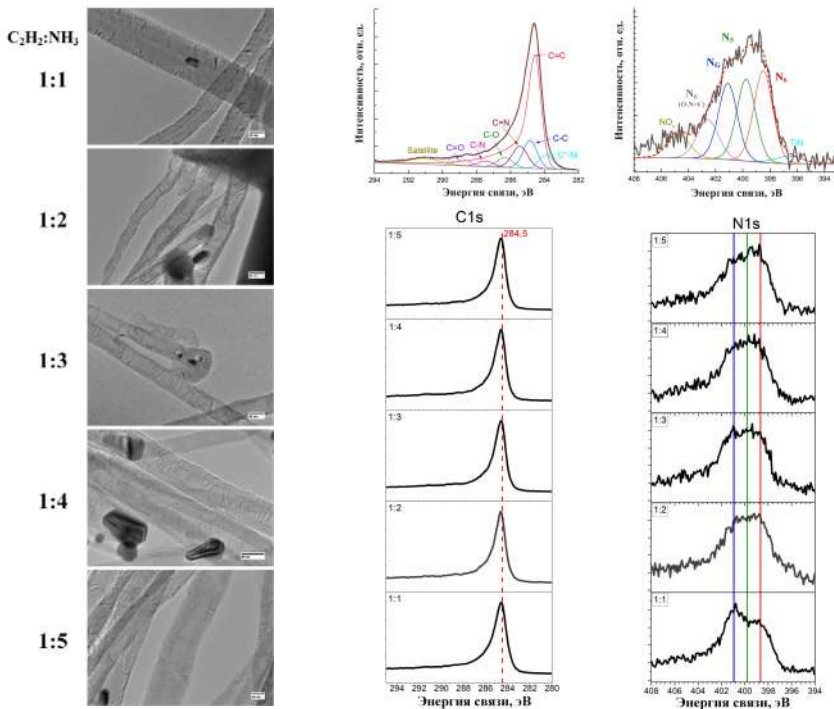


Рисунок 10 –ПЭМ-изображения (размер шкалы 20 нм) и РФЭС спектры линий C1s и N1s четвертой серии образцов N-УНТ.

Так с увеличением соотношения от 1:1 до 1:5 концентрация азота пиррольного типа увеличивалась от 20 до 27 ат. %, что соответствовало увеличению среднего количества бамбукообразных «перемычек» на 50 нм длины нанотрубки от 1 до 7 (рисунок 10), концентрации азота графитового типа уменьшалась от 32 до 24 ат. %, а концентрация азота пиридинового типа оставалась примерно постоянной 24,9 – 25,7 ат. % (с учетом оксида пиридина 37 – 38,6 ат. %) (рисунок 11, а). При этом увеличение соотношения технологических газов от 1:1 до 1:5 приводило к увеличению пьезоэлектрического отклика от 16 до 169 нА и пьезоэлектрического модуля N-УНТ от 30 до 92 пм/В, соответственно (рисунок 11, б, в). Установленные зависимости экспериментально подтверждают предложенный во второй главе механизм формирования пьезоэлектрических свойств в N-УНТ, связанный с внедрением атомов азота пиррольного типа и образованием бамбукообразных дефектов.

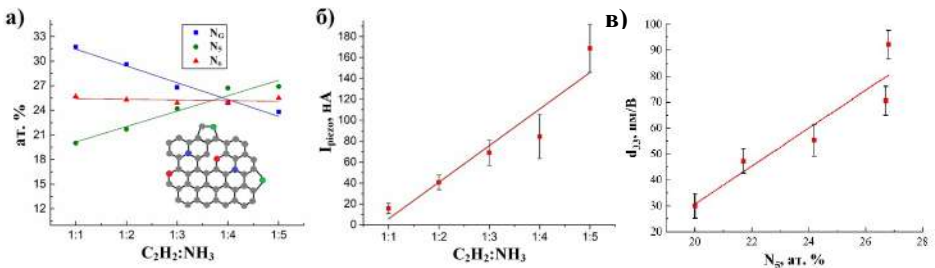


Рисунок 11 – Перераспределение типов дефектов (а) и зависимость пьезоэлектрического отклика N-УНТ при деформации с силой 15 мкН от соотношения потоков технологических газов (б); зависимость пьезоэлектрического модуля от относительной концентрации азота пиррольного типа (в).

Результаты исследований пятой серии образцов также подтвердили увеличение значений пьезоэлектрического модуля и пьезоэлектрического отклика N-УНТ с увеличением концентрации азота пиррольного типа. Так, анализ РФЭС спектров показал, что концентрация и тип атомов азота в структуре нанотрубки значительно зависит от материала подслоя (рисунок 12). Для N-УНТ на подслое Ti концентрация азота составила 2,37%, на подслое TiN – 3,76%, на подслое Cr – 3,55%, на подслое Mo – 11,47%. При этом в N-УНТ, выращенных на Ti и Mo подслоях, преобладал азот пиррольного типа, концентрация которого составила 30,2 и 38,9 %, соответственно (рисунок 12). В N-УНТ, выращенных на TiN, концентрация азота пиридинового типа (31,6%) почти в 2 раза превышала концентрацию азота пиррольного типа (16,8%). В N-УНТ, выращенных на Cr подслое, наибольшая концентрация приходилась на связи CrN и Cr_2N (41,1 и 26,7 %, соответственно), а концентрация азота пиррольного типа составляла 10,2 %.

Необходимо отметить, что расчет концентрации азота для образца с подслоем Mo осуществлялся путем деконволюции перекрывающихся фотоэлектронных сигналов N1s и Mo3p3, при этом связь N-Mo отвечала фотоэлектронам 1s орбитали азота, а MoN_x отвечала фотоэлектронам 3p3 орбитали молибдена. Существенное

отличие в распределении азота по типу дефектов, образующихся в N-УНТ на разных подслоях, обусловлено различным взаимодействием аммиака с материалом подслоя и изменением соотношения свободного азота и углерода в процессе роста нанотрубок в процессе роста N-УНТ.

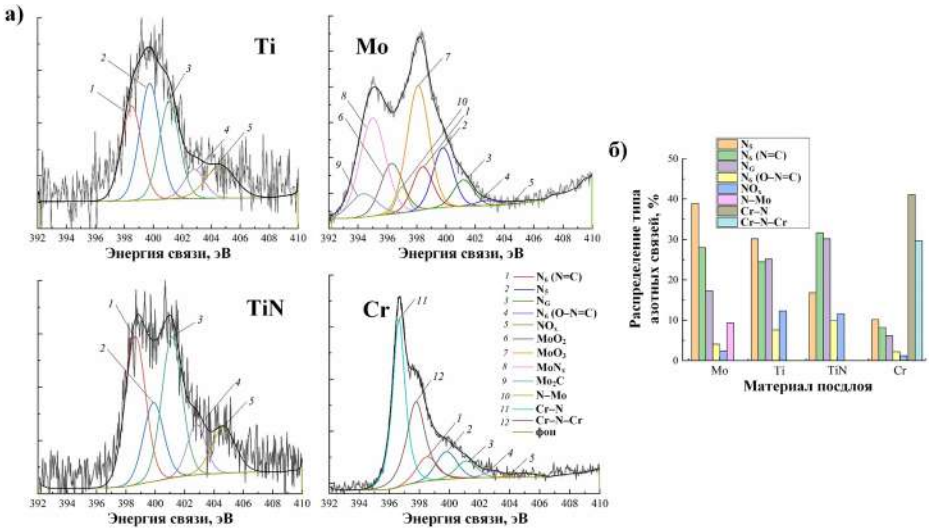


Рисунок 12 – Изменение спектральной линии азота N1s (а) и распределение связей азота (б) для N-УНТ на разных подслоях.

Увеличение концентрации азота пиррольного типа от 10 до 39 % приводило, в свою очередь, к увеличению пьезоэлектрического модуля от 28 до 107 пм/В и величины тока, генерируемого при их деформации с силой 10 мкН, от 12 до 138 нА, соответственно (рисунок 13). Данные зависимости коррелируют с зависимостями пьезоэлектрических свойств N-УНТ от концентрации азота пиррольного типа, полученными для четвертой серии образцов (рисунок 10 б, в). При этом при достижении 39 % концентрации азота пиррольного типа закономерности аппроксимировались экспоненциальной зависимостью.

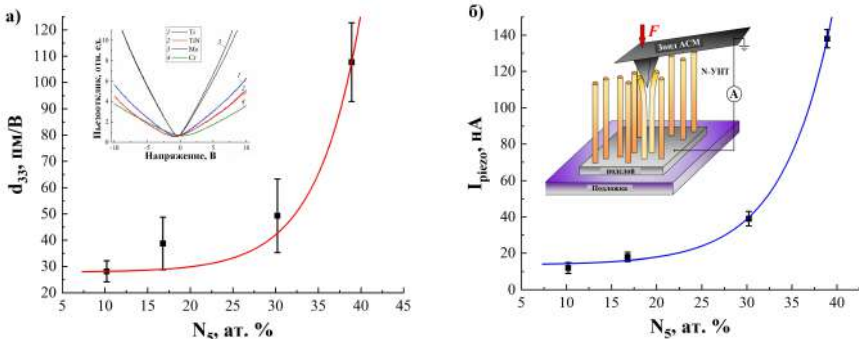


Рисунок 13 – Зависимость пьезоэлектрического модуля (а) и генерируемого тока (б) от концентрации азота пиррольного типа; на вставке – схема измерения.

Исследования шестой серии образцов показали, что величину пьезоэлектрического модуля N-УНТ, выращенных на подслое Mo, можно увеличить до 119 пм/В путем использования невысоких температур роста (525 – 550 °С). Полученные значения пьезоэлектрического модуля N-УНТ сопоставимы или превосходят значения d_{33} для полупроводниковых и пьезокерамических наноразмерных структур (ZnO, β -PVDF, BaTiO₃), что подтверждает высокую перспективность использования N-УНТ для создания элементов нанопьезотроники.

Кроме того показано, что N-УНТ способны преобразовывать нано- и микроразмерные деформации и вибрации в широком диапазоне частот (от 0,2 Гц до 300 кГц) в электрический сигнал. В диапазоне низких частот (от 0,2 Гц до 1 Гц) наблюдается генерация тока величиной -5 ± 10 нА с частотой соответствующей частоте воздействия (рисунок 14). Преобразование механических воздействий в области низких частот, соответствующих движениям человека и вибрациям окружающей среды, является важным условием для создания энергоэффективных ПЭНГ. При переходе к диапазону от 10 до 150 кГц детектируется отрицательный ток со средним значением тока около $-7,5$ нА со всплесками $\pm 2,5$ нА. С ростом частоты до 200 кГц ток резко увеличивается до 15 нА, при частоте 250 кГц наблюдается генерация тока в диапазоне от -0 до 10 нА и при 300 кГц ток вновь увеличивается в среднем до 12,5 нА. Таким образом, в области 200 – 300 кГц наблюдается максимальный пьезоэлектрический отклик, что, вероятно, обусловлено процессом накопления заряда в бамбукообразных «перемычках».

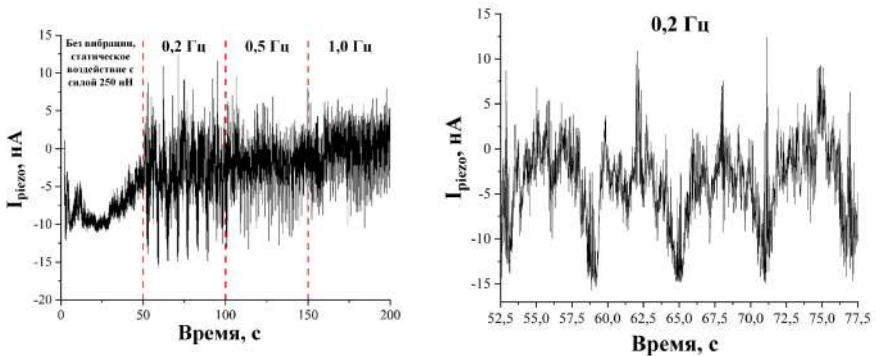


Рисунок 14 – Зависимость величины тока, генерируемого N-УНТ при силе прижима 250 нН, от времени при разной частоте механического воздействия.

При этом установлено, что пьезоэлектрический заряд, возникающий в N-УНТ при воздействии статической силы величиной 1,7 мкН, релаксирует через 1,5 часа (рисунок 15, а). Кроме того, наблюдается пьезоэлектрический отклик N-УНТ в виде генерируемого тока на внешние механические возмущения окружающей среды в виде шагов и разговора человека (указан стрелками на рисунке 15, а). Дальнейшие исследования показали, что при воздействии вибрационного шума (около 45 дБ) массив N-УНТ генерирует ток на протяжении всего времени воздействия (рисунок 15, б). Таким образом, N-УНТ способны непрерывно

преобразовывать внешние деформации в электрический сигнал довольно длительное время (около 3 суток без тенденции к уменьшению генерируемого тока) благодаря высокому значению модуля Юнга.

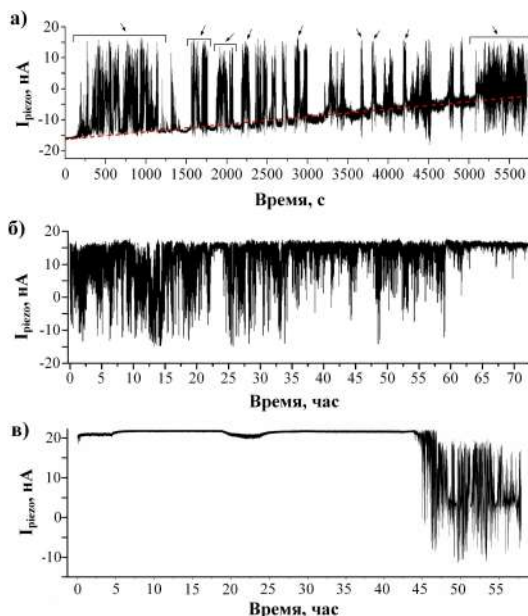


Рисунок 15 – Ток-временная зависимость величины тока, генерируемого сжатой N-УНТ: в условиях окружающей среды (а); в условиях постоянного вибрационного шума (б); в условиях окружающей среды после воздействия постоянного вибрационного шума (в).

Впервые показано, что массив N-УНТ может не только преобразовывать механическое воздействие в электрическую энергию, но и по аналогии с конденсатором накапливать пьезоэлектрический заряд в бамбукообразных «перемычках». Так после воздействия на N-УНТ вибрационного шума в течение 3 суток, в системе «нижний электрод/ N-УНТ/ зонд АСМ» детектировался постоянный ток, величина которого не снижалась на протяжении 2 суток, а затем постепенно падала до нуля в течение третьих суток (рисунок 15, в).

Формирование поверхностного потенциала до сотен мВ в результате деформации N-УНТ экспериментально показано при исследовании пучков упруго деформированных N-УНТ (рисунок 16). Установлено, что величина и знак поверхностного потенциала зависят от типа и величины деформации.

В совокупности с величиной генерируемого N-УНТ тока до сотен нА (рисунки 7, б и 10, б), мощность ПЭНГ на единичной N-УНТ может достигать десятки нВт. При этом мощность ПЭНГ может быть повышена в сотни – тысячи раз за счет увеличения количества N-УНТ, взаимодействующих с верхним электродом.

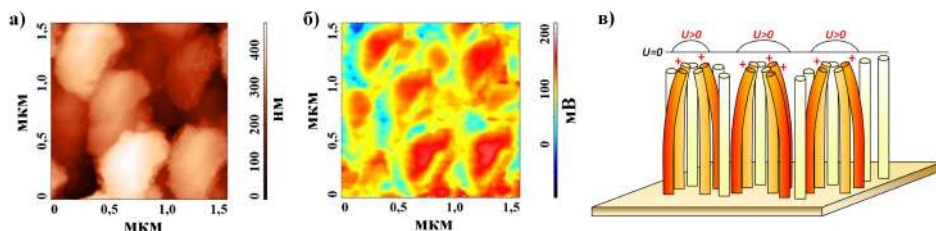


Рисунок 16 – Исследование массива N-УНТ методом зонда Кельвина АСМ: топология поверхности (а); распределение поверхностного потенциала (б); схематическое изображение пучков N-УНТ и соответствующего распределения потенциала (в).

В четвертой главе проведены экспериментальные исследования по влиянию структурных и пьезоэлектрических параметров N-УНТ и параметров внешнего воздействия на процесс переключения сопротивления под действием внешнего электрического поля для подтверждения предложенного механизма резистивного переключения деформированной N-УНТ, основанного на изменении высоты и знака потенциального барьера на границе боковой стенки с «перемычками» и контролируемом заполнении электронами π -орбиталей бамбукообразных «перемычек».

Установлено, что отношение сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях (HRS/LRS) деформированной N-УНТ возрастает с увеличением их пьезоэлектрического модуля и дефектности, вызванной внедрением атомов азота пиррольного типа. Деформация нанотрубок формировалась в процессе измерения в результате прижима зонда АСМ с силой 20 мкН к их вершинам. В качестве верхнего электрода использовался коммерческий зонд NSG10 с проводящим покрытием TiN. В результате, исследования методом АСМ в режиме токовой спектроскопии образцов N-УНТ с величиной пьезоэлектрического модуля от 38,5 до 143,5 пм/В показали, что значение HRS/LRS для N-УНТ с $d_{33} = 143,5 \pm 8,5$ пм/В составляет $4 \cdot 10^5$ при напряжении чтения 1 В и напряжении переключения ± 4 В (рисунок 17, а), уменьшение величины d_{33} до 118,7 $\pm 3,0$ пм/В приводит к снижению значения HRS/LRS до 20 при тех же значениях напряжения чтения и переключения (рисунок 17, б). При этом для N-УНТ с $d_{33} = 143,5 \pm 8,5$ пм/В с увеличением напряжения переключения до ± 8 В наблюдается уменьшение значения HRS/LRS до $4,4 \cdot 10^3$, что связано с увеличением внутреннего электрического поля, противоположно направленного внешнему электрическому полю, из-за увеличения величины деформации N-УНТ в результате проявления обратного пьезоэлектрического эффекта. При дальнейшем увеличении напряжении переключения до ± 10 В N-УНТ полностью переключалась в состояние HRS. При этом на ВАХ наблюдались области со скачкообразным изменением проводимости N-УНТ, предположительно, вызванные дрейфом носителей заряда, накопленных на дополнительных донорных уровнях в легированной азотом нанотрубке, в поперечном направлении нанотрубки, в то время как дрейф носителей заряда вдоль

N-УНТ был незначительным (рисунок 17, а, б). Для N-УНТ с величинами d_{33} , равными $107,2 \pm 2,5$ и $38,5 \pm 2,0$ пм/В, резистивное переключение при ± 4 и ± 8 В было незначительное (рисунок 17, в, г), что вызвано уменьшением величины внутреннего электрического поля в результате уменьшения пьезоэлектрического модуля. При напряжении переключения ± 10 В и напряжении чтения 8 В отношения HRS/LRS составляли 573 и 332, соответственно. При этом скачкообразных всплесков тока не наблюдалось, что вызвано уменьшением концентрации легирующей примеси азота в N-УНТ.

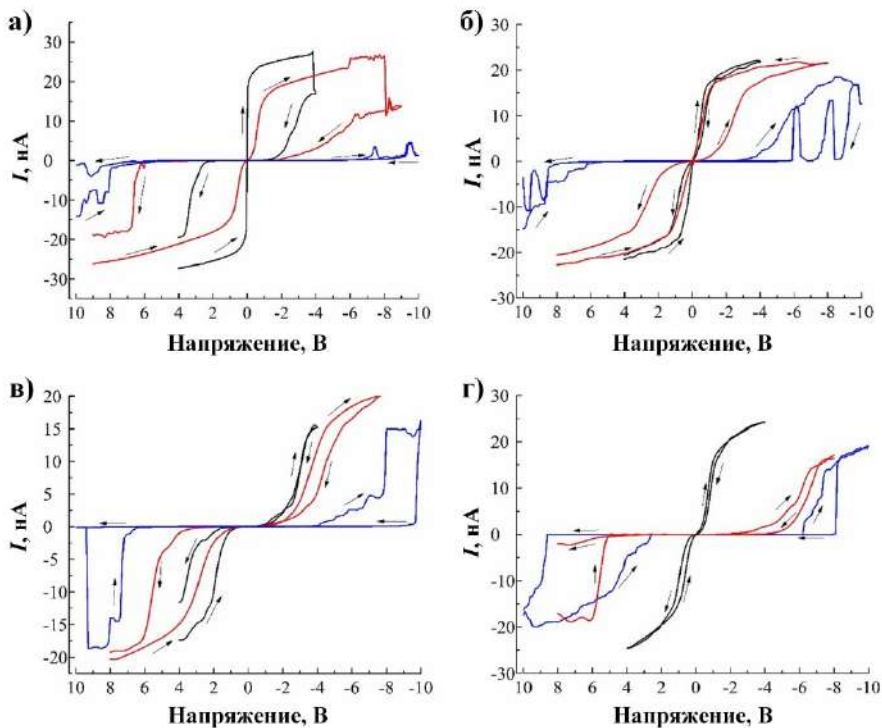


Рисунок 17 – ВАХ N-УНТ с величиной d_{33} : $143,5 \pm 8,5$ пм/В (а); $118,7 \pm 3,0$ пм/В (б); $107,2 \pm 2,5$ пм/В (в); $38,5 \pm 2,0$ пм/В (г). На ВАХ отражены значения тока, полученные непосредственно с амперметра АСМ. Значения отношений HRS/LRS пересчитаны с учетом логарифмического преобразования.

При этом показано, что дефектность N-УНТ, определяемая как отношение интенсивностей D- и G-пиков спектров КРС, линейно увеличивалась от 0,75 до 0,84 с увеличением пьезоэлектрического модуля от 38,5 до 143,5 пм/В, соответственно, что позволяет говорить о зависимости значения HRS/LRS от дефектности нанотрубок. Также необходимо отметить, что ВАХ всех исследуемых N-УНТ были асимметричны, что обусловлено наличием потенциала на поверхности N-УНТ в результате их деформации.

Далее было показано, что отношение HRS/LRS N-УНТ ($d_{33}=143,5\pm 8,5$ пм/В) зависит от величины исходной деформации нанотрубки, определяемой силой прижима зонда АСМ к вершинам нанотрубок (рисунок 18). Сила прижима рассчитывалась как произведение жесткости кантилевера АСМ и величины смещения зонда относительно точки подвода по направлению к нижнему электроду, на котором были выращены N-УНТ. Видно, что при минимальном прижме зонда АСМ к поверхности N-УНТ ($F \sim 0$ мкН) ВАХ является линейной (насыщение при токе более ± 12 нА связано с применением логарифмического преобразования во встроенном амперметре АСМ) и гистерезис отсутствует. При приложении силы более 9 мкН наблюдается гистерезис ВАХ, площадь которого увеличивается с увеличением силы, и при приложении 20 мкН наблюдается вид ВАХ, близкий к прямоугольному, что соответствует HRS/LRS около $4 \cdot 10^5$.

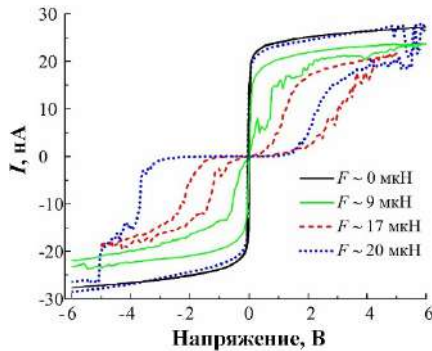


Рисунок 18 – Серия ВАХ для N-УНТ с $d_{33}=143,5\pm 8,5$ пм/В, полученная при разной силе прижима зонда АСМ.

Таким образом, отношение сопротивлений N-УНТ в высокоомном и низкоомном состояниях зависит от величины исходной деформации нанотрубки, и максимальное значение HRS/LRS наблюдается при величине деформации, соответствующей условию компенсации начальной поляризации нанотрубки пьезоэлектрическим полем, возникающим в результате обратного пьезоэлектрического эффекта под действием внешней разности потенциалов.

Согласно предложенному механизму резистивного переключения помимо структурных и пьезоэлектрических свойств N-УНТ на процесс переключения сопротивления будет оказывать влияние величина внешнего электрического поля, управляющая величиной деформации N-УНТ, определяющей высоту потенциального барьера на границе боковая стенка/ бамбукообразные «перемычки». Кроме того, на значение HRS/LRS может оказывать влияние материал электродов, определяющий высоту потенциального барьера на границе электродов с N-УНТ, и адсорбционные процессы.

Исследования в этом направлении показали, что отношение HRS/LRS деформированной N-УНТ увеличивается на порядок при проведении измерений ВАХ в вакууме, что, вероятно, обусловлено отсутствием адсорбционного слоя на

поверхности N-УНТ, приводящего к уменьшению величины пьезоэлектрического заряда. Так значение HRS/LRS индивидуальной N-УНТ, испытывающей деформацию изгиба около 60 нм, показали наличие гистерезиса с отношением HRS/LRS около $2 \cdot 10^2$ в условиях атмосферы и $2 \cdot 10^3$ в вакууме ($3 \cdot 10^{-3}$ Па) (рисунок 19). Данная зависимость подтверждает тот факт, что механизм переключения N-УНТ обусловлен только процессами, протекающими в самой нанотрубке, и не связан с сорбционными процессами на ее поверхности.

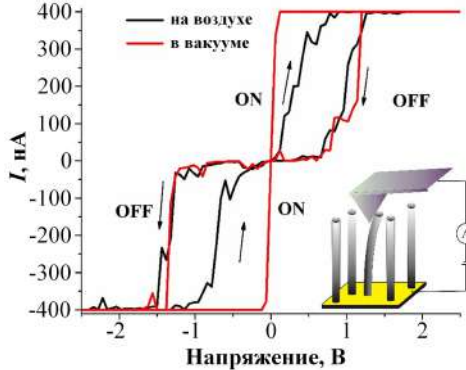


Рисунок 19 – ВАХ деформированной N-УНТ на воздухе и в вакууме.

В результате экспериментальных исследований показано, что для создания мемристивных устройств на основе деформированной N-УНТ в качестве верхнего электрода желательно использовать материалы с работой выхода, близкой к нанотрубкам (4,4 – 4,6 эВ), чтобы избежать повышения напряжений переключения в результате формирования контактной разности потенциалов. Кроме того, экспериментально продемонстрировано, что источником резистивного переключения в N-УНТ не является контактная разность потенциалов, т.к. эффект наблюдается вне зависимости от работы выхода материала верхнего электрода.

Установлено, что отношение HRS/LRS для N-УНТ, испытывающих малые деформации (менее 0,1 %), увеличивалось как при увеличении амплитуды импульса пилообразного напряжения, так и при уменьшении длительности импульса напряжения. Установленные закономерности связаны с тем, что как при увеличении амплитуды, так и при уменьшении длительности импульса возрастает величина деформации и, соответственно, величина потенциального барьера на границе боковой стенки с «бамбукообразными» перемычками, что приводит к увеличению отношения HRS/LRS нанотрубки. При формировании больших деформаций в N-УНТ (более 1 %) зависимость HRS/LRS от амплитуды прикладываемого напряжения становится нелинейной и в области больших напряжений (более 5 В) отношение HRS/LRS может резко уменьшаться из-за большой величины поляризации N-УНТ.

Показано, что величина проводимости N-УНТ зависит от ее предшествующего состояния поляризации, что может быть использовано при создании

мемристивных устройств с многоуровневым переключением сопротивления под действием внешнего электрического поля. На рисунке 20, а представлена экспериментальная ток-временная зависимость N-УНТ ($D = 52 \pm 9$ нм, $L = 1,5 \pm 0,27$ мкм), отражающая влияние знака и амплитуды предшествующего импульса на проводимость нанотрубки.

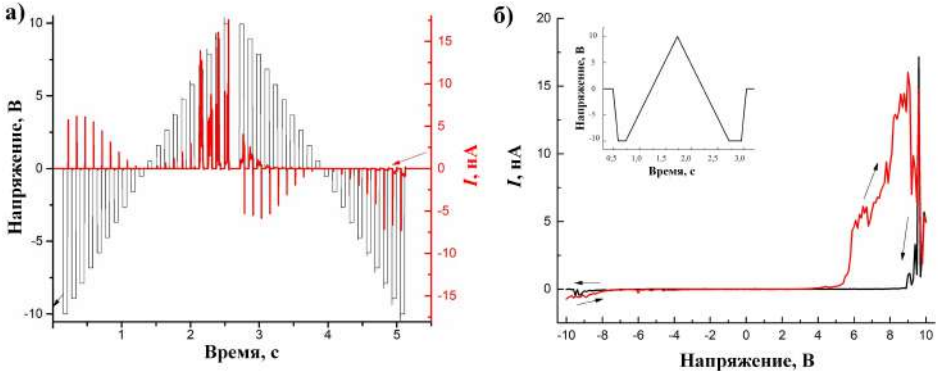


Рисунок 20 – Ток-временная зависимость деформированной N-УНТ при серии пилообразных импульсов напряжения от ± 1 до ± 10 В (а); ВАХ при пилообразном импульсе напряжения ± 10 В (б). Сила прижима зонда АСМ 171 нН.

Так при подаче на зонд АСМ отрицательного потенциала амплитудой -10 В нанотрубка сжимается, в результате чего формируется внутреннее электрическое поле, направленное противоположно внешнему электрическому полю, и N-УНТ переключается в HRS состояние (рисунок 7, в). Далее при уменьшении амплитуды до напряжения -1 В N-УНТ остаётся в HRS состоянии и на ток-временной зависимости детектируется суммарный ток, близкий к нулю (рисунок 20, а). После снятия импульсов отрицательного напряжения наблюдается всплеск положительного тока, соответствующий релаксации отрицательного пьезоэлектрического заряда N-УНТ. При последующей подаче на зонд серии импульсов положительного напряжения амплитудой от 1 до 6 В N-УНТ остаётся в HRS состоянии (рисунок 7, е). При последующем увеличении амплитуды импульса до $7 - 10$ В в нанотрубке начинает протекать нескомпенсированный ток проводимости, вызванный переключением сопротивления N-УНТ из HRS состояния в LRS под действием ранее поданных импульсов положительного напряжения (рисунок 7, д). При последующей подаче серии импульсов положительного напряжения от 10 до 1 В величина тока, протекающего через N-УНТ, уменьшается в несколько раз относительно величины тока, протекающего при изменении от 1 до 10 В, что связано с различной степенью заполнения электронами бамбукообразных «перемычек» и, соответственно, различной величиной поляризации N-УНТ. При подаче серии импульсов отрицательного напряжения от -1 до -10 В наблюдается ситуация аналогичная ситуации при подаче серии импульсов от 1 до 10 В, и при амплитуде от -7 до -10 В начинает протекать ток, нескомпенсированный внутренним пьезоэлектрическим полем N-УНТ. Аналогичные процессы наблюдаются и при подаче импульсов пилообразного

импульса напряжения к N-УНТ (рисунок 20, б), которые приводят к резистивному переключению и гистерезису ВАХ.

Таким образом, показано, что отношение сопротивлений N-УНТ в высокоомном и низкоомном состояниях достигает $4 \cdot 10^5$, что сопоставимо с переключением в оксидах металлов. Продемонстрирована возможность многоуровневого переключения в N-УНТ путем изменения напряжения переключения или величины ее деформации, что является существенным преимуществом N-УНТ при создании мемристорных структур. Полученные результаты подтверждают перспективность применения N-УНТ для создания элементов памяти на основе мемристорных структур.

В пятой главе с использованием полученных теоретических и экспериментальных результатов были разработаны конструкции ПЭНГ с профилированным и плоским перфорированным верхними электродами на основе вертикально ориентированных N-УНТ. Разработанные конструкции учитывают необходимость сохранения подвижности вершин вертикально ориентированных N-УНТ в процессе функционирования ПЭНГ для достижения высокой энергоэффективности работы (отношения выходного электрического сигнала к входному механическому воздействию). Конструкция ПЭНГ с профилированным в виде пирамид электродом, состоит из двух конструкционных частей, требующих последующего совмещения (рисунок 21), и защищена патентом РФ №211606, приоритет 15.06.2022 г.. Блок-схема технологического маршрута изготовления ПЭНГ представлена на рисунке 21.

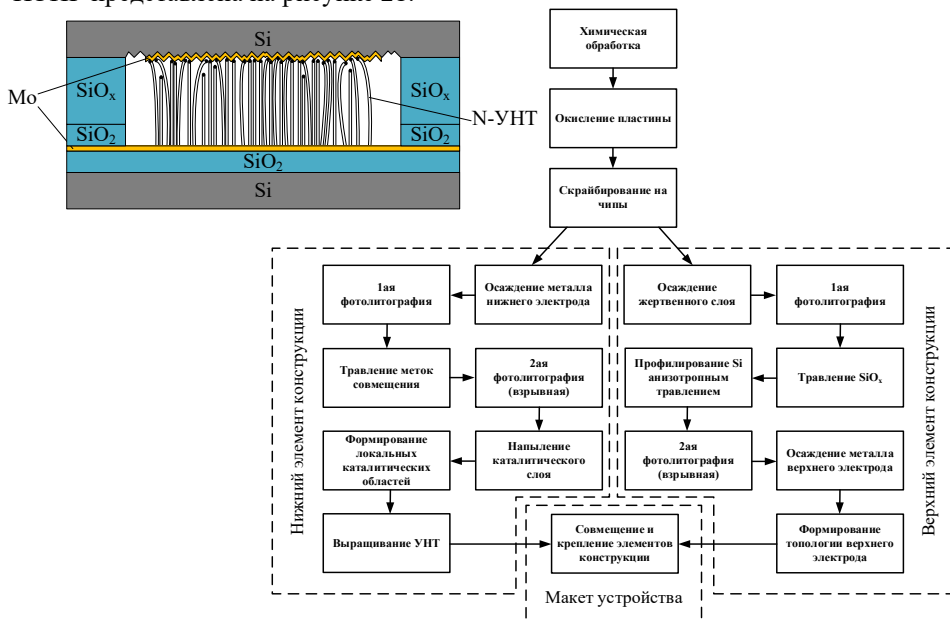


Рисунок 21 – Схематическое изображение конструкции и блок-схема технологического маршрута изготовления ПЭНГ с профилированным верхним электродом.

Во второй конструкции подвижность вершин N-УНТ сохраняется за счет наличия микрометровых отверстий в плоском электроде в виде подвешенной металлической мембраны (рисунок 22). Данная конструкция позволяет сформировать в N-УНТ как продольные деформации под прижимом плоского электрода, так и сохраняется возможность изгибных деформаций N-УНТ под действием внешних воздействий в области микрометровых отверстий, что должно обеспечить более высокую выходную мощность наногенератора. В разрабатываемой конструкции предлагается реализовать верхний электрод в виде подвижной перфорированной проводящей мембраны, в которую N-УНТ механически упрутся в процессе выращивания, что позволит создать в них изначальную деформацию сжатия. При этом перфорация в мембране, с одной стороны, позволит обеспечить свободный доступ технологических газов в процессе выращивания N-УНТ, с другой стороны, обеспечить чувствительность наногенератора к преобразованию латеральных вибраций за счет прорастания более высоких N-УНТ через перфорационные отверстия.

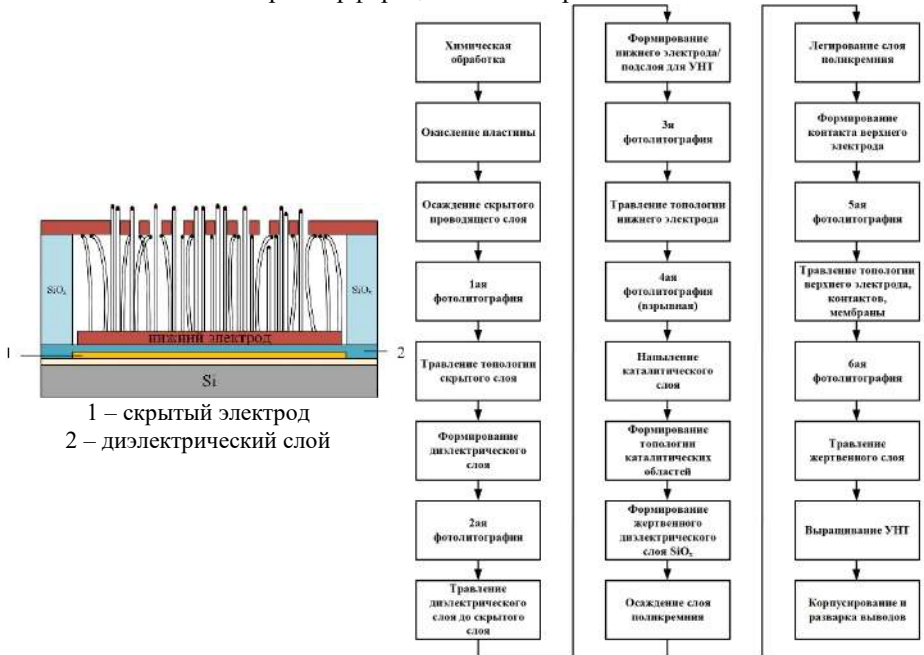


Рисунок 22 – Схематическое изображение конструкции и блок-схема технологического маршрута изготовления ПЭНГ с плоским перфорированным верхним электродом.

Моделирование выходного напряжения с использованием модуля “MEMS” COMSOL Multiphysics в интерфейсах *Solid Mechanics* и *Electrostatics* показало, что для первой конструкции ПЭНГ при смещении верхнего электрода пирамидальной формы вниз на 200 нм вершины N-УНТ ($D = 60$ нм, $L = 2$ мкм) смещаются на 92 нм относительно своей оси и в боковых стенках формируется механическое

напряжение до 0,8 ГПа, что приводило к формированию на боковых стенках нанотрубки потенциала до -0,58 В с одной стороны и до 0,28 В с другой стороны. Для второй конструкции моделировался элемент ПЭНГ на основе массива из 9 вертикально ориентированных N-УНТ с теми же параметрами. Было установлено, что под действием исходной деформации сжатия около 2 нм вблизи вершин N-УНТ формируется поверхностный потенциал величиной до -0,95 В. Далее при приложении переменного внешнего механического воздействия с амплитудой 2 мкН и частотой 2 кГц наблюдаются осцилляции деформации N-УНТ на величину $\pm 0,1$ нм и величины генерируемого потенциала $\pm 0,1$ В.

Разработанные конструкции позволяют сформировать ПЭНГ на основе вертикально ориентированных N-УНТ с плотностью упаковки до 100 мкм^{-2} , способный преобразовывать наноразмерные механические деформации и вибрации в электрическую энергию. По сравнению с аналогичными устройствами, ПЭНГ на основе вертикально ориентированных N-УНТ позволит повысить энергоэффективность до единиц мВ/нм путем повышения плотности упаковки пьезоэлементов до 100 мкм^{-2} и повышения выходной мощности на единицу площади до 10 мВт/см^2 за счет повышения генерируемого тока.

Сформирован и исследован макет ПЭНГ с профилированным верхним электродом на основе массива N-УНТ ($D=73,6\pm 30,2$ нм, $L=9,4\pm 0,2$ мкм, $d_{33} = 117,5 \pm 12,2$ пм/В) на подслое Мо толщиной 100 нм (рисунок 23).

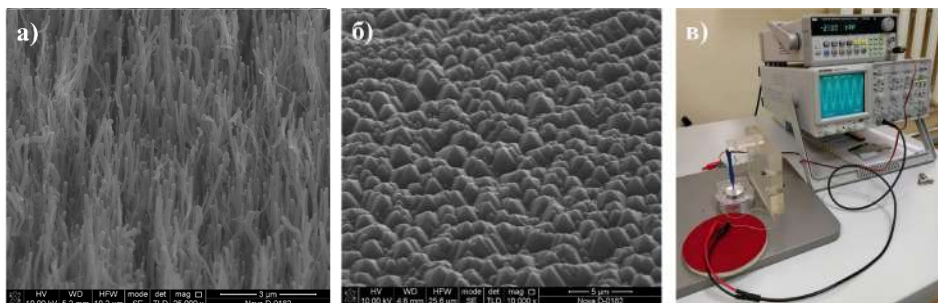


Рисунок 23 – Изготовление и исследование макета ПЭНГ: РЭМ-изображения массива N-УНТ (а) и верхнего профилированного электрода после нанесения слоя алюминия (б); фото измерительного стенда (в).

Верхний электрод представлял собой монокристаллический кремний (КЭФ) размером $1 \times 1 \text{ см}^2$ с ориентацией (100) толщиной 450 мкм, профилированный путем формирования пирамидальной структуры (методом анизотропного жидкостного травления в 5% водном растворе КОН с добавлением 3% изопропилового спирта при температуре $80 \pm 5^\circ\text{C}$) с нанесенной методом магнетронного распыления пленкой алюминия толщиной 250 нм (рисунок 23, б). Алюминий был выбран в качестве материала проводящего покрытия в связи с близкой к N-УНТ работой выхода (4,25 эВ) и хорошей адгезией к поверхности кремния. На массив N-УНТ прикладывалась статическая сила прижима величиной около 0,2 Н с помощью бруса массой 20 г, помещенного на верхний электрод. Для исследований параметров макета был собран вибрационный измерительный стенд, состоящий из

генератора сигнала (ГСС-5, АКПП), виброплатформы (на основе вибродинамика АГУМА 25 Вт/4 Ом, размещенного на стальной платформе) и осциллографа GOS-6103С (GwInstek) (рисунок 23, в). Переменное механическое воздействие осуществлялось с помощью виброплатформы, на которую был помещен макет. Амплитуда (от 10 до 120 мкм) и частота вибрации (от 10 до 300 кГц) управлялись путем изменения амплитуды (от 0,5 до 3 В) и частоты (от 10 до 300 кГц) переменного напряжения, подаваемого на вибродинамик. В результате было установлено, что выходное напряжение макета линейно увеличивалось от 3 до 19 мВ с увеличением амплитуды вибрации от 7 до 120 мкм при частоте 300 кГц и выходное напряжение макета линейно увеличивалось от 2,5 до 19 мВ с ростом частоты от 10 до 300 кГц при амплитуде 120 мкм.

Установленные зависимости подтверждают возможность преобразования внешних вибраций в напряжение в ПЭНГ на основе массива вертикально ориентированных N-УНТ. Невысокое выходное напряжение макета может быть связано с падением напряжения на контактное сопротивление между верхним электродом и нанотрубкой из-за отсутствия закрепленного контакта между ними, а также с большой емкостью измерительной системы, в целом. Дальнейшие исследования будут направлены на устранение данных сложностей и усовершенствование технологии изготовления макета на основе массива вертикально ориентированных N-УНТ с использованием второй конструкции.

Разработаны конструкция и технологический маршрут изготовления запоминающего элемента энергонезависимой памяти на основе пучков N-УНТ (рисунок 24).

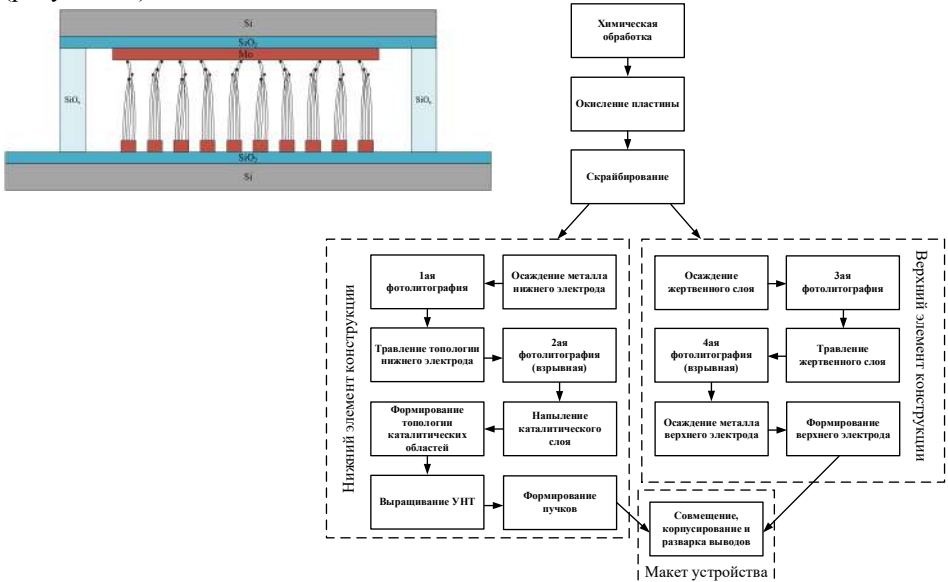


Рисунок 24 – Схематическое изображение конструкции и блок-схема технологического маршрута изготовления элемента энергонезависимой памяти на основе пучков N-УНТ.

Предложенная конструкция на основе пучков N-УНТ позволяет решить проблему прецизионного формирования заданной деформации в индивидуальной N-УНТ и создания верхнего контакта к ее вершине, ограничивающую технологическую реализацию идеи создания элемента энергозависимого запоминающего устройства на основе N-УНТ (патент РФ №160315), путем предварительного формирования исходной деформации в N-УНТ при объединении их в пучки. При этом, использование N-УНТ в качестве запоминающего элемента позволит на два порядка увеличить быстродействие по сравнению с элементами на основе оксидов металлов, т.к. резистивное переключение в N-УНТ будет определяться временем установления электронной поляризации ($10^{-14} - 10^{-15}$ с), а не временем дрейфа ионов металла или кислородных вакансий ($10^{-12} - 10^{-13}$ с).

Сформирован и исследован макет ячейки энергозависимого запоминающего устройства с омическим верхним контактом на основе зонда с N-УНТ ($D=35$ нм, $L = 747$ нм). Схематическое изображение макета представлено на рисунке 25, а.

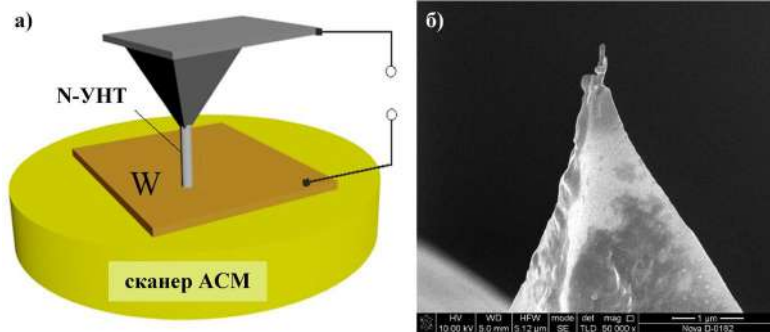


Рисунок 25 – Макет ячейки энергозависимого запоминающего устройства: схематическое изображение (а); РЭМ-изображение зонда с N-УНТ (б).

В качестве нижнего электрода использовалась вольфрамовая пленка толщиной 300 нм. В качестве верхнего электрода – зонд марки NSG11/Pt. Вертикально ориентированная N-УНТ осаждалась на поверхность острия зонда под действием локального внешнего электрического поля около 10^{10} В/м (рисунок 25, б). Контакт с нижним электродом и контроль деформации N-УНТ в диапазоне от 5 до 10% от длины осуществлялись с помощью системы обратной связи АСМ. Отношение HRS/LRS для макета при напряжении чтения 2,5 В составляло 2, 5, 198, 28 и 15 при деформации N-УНТ 43, 54, 62, 73 и 78 нм, соответственно (рисунок 26). Нелинейная зависимость отношения HRS/LRS от деформации объясняется наличием оптимального значения деформации для N-УНТ, при котором соотношение HRS/LRS максимально: с одной стороны, величина деформации должна быть максимальна, чтобы значение соответствующего ей внутреннего электрического поля было максимальным в состоянии HRS; с другой стороны, величина исходной деформации не должна превышать величину деформации, формирующейся в результате обратного пьезоэлектрического эффекта N-УНТ при

последующей подаче внешнего электрического поля, чтобы величина внутреннего электрического поля N-УНТ в LRS состоянии стремилось к нулю.

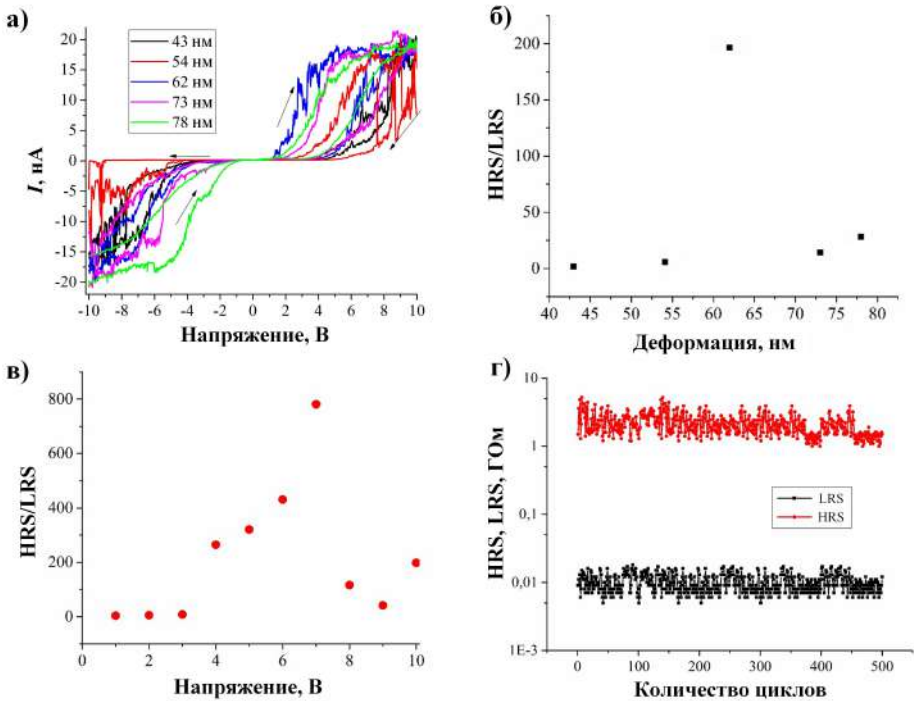


Рисунок 26 – Исследование параметров макета ячейки энергонезависимого запоминающего устройства: BAX (а); зависимости отношения HRS/LRS от величины деформации N-УНТ (б) и напряжения записи (в); стабильность переключения при напряжениях чтения 2,5 В и записи 7 В (г).

Продемонстрирована возможность многоуровневого переключения сопротивления N-УНТ под действием внешней напряженности поля (рисунок 26, в). Отношение HRS/LRS увеличивалось от 3 до 780 при подаче напряжения от 1 до 8 В, что связано с уменьшением сопротивления деформированной N-УНТ в LRS состоянии в результате перераспределения исходной деформации под действием внешнего электрического поля. При увеличении напряжения записи до 8 – 10 В отношение HRS/LRS резко уменьшалось, что связано с увеличением сопротивления N-УНТ в HRS состоянии в результате увеличения внутреннего электрического поля. Исследования стабильности работы макета на основе N-УНТ показали воспроизводимое переключение сопротивления на протяжении 500 циклов измерений при напряжении чтения 2,5 В: значение LRS составляло $0,01 \pm 0,0031$ ГОм, значение HRS составляло $2,14 \pm 0,76$ ГОм (рисунок 26, г). Стоит отметить, что количество циклов перезаписи информации может быть существенно увеличено (до 10^6 и более) при формировании надежного контакта

между N-УНТ и электродами, т.к. нанотрубки обладают высоким модулем Юнга и не деградируют при формировании в них упругих деформаций. В данном макете после 500 цикла измерения произошел отрыв N-УНТ от верхнего электрода, что ограничило последующие исследования.

Полученные результаты показывают высокую перспективность применения легированных азотом углеродных нанотрубок для разработки приборов и устройств наноэлектроники и нанопьезотроники таких как: наногенераторы и энергонезависимые элементы памяти.

В заключении представлены основные результаты диссертационной работы.

1. Экспериментально подтверждено, что N-УНТ обладает пьезоэлектрическим эффектом и представляет собой аналог домена с преимущественным направлением поляризации вдоль оси нанотрубки. Величина пьезоэлектрического модуля достигает 119 пм/В, что превосходит или сопоставимо со значениями для полупроводниковых и пьезокерамических наноразмерных материалов;

2. Впервые установлен механизм аномального пьезоэлектрического эффекта в N-УНТ, связанный с асимметричным перераспределением плотности электронов в искривленной графеновой плоскости бамбукообразных «перемычек», образующихся в результате встраивания азота пиррольного типа в структуру нанотрубки. Предложенный механизм подтвержден результатами экспериментальных исследований;

3. Проведено моделирование и установлены теоретические зависимости распределения поверхностного потенциала в N-УНТ с учетом наличия бамбукообразных «перемычек» от типа механического воздействия (сжатия, растяжения, изгиба и вибрации). Установлено, что на границах бамбукообразных «перемычек» с боковой стенкой нанотрубки наблюдается формирование потенциального барьера, величиной и знаком которого можно управлять путем выбора типа и величины деформации;

4. Экспериментально и теоретически показана возможность контролируемого формирования пьезоэлектрических свойств в углеродных нанотрубках путем встраивания азота пиррольного типа в процессе роста. Установлены зависимости пьезоэлектрических свойств легированных азотом углеродных нанотрубок от параметров роста методом ПХОГФ (температуры, толщины каталитического слоя, соотношения технологических потоков газов, материала подслоя);

5. Установлено, что пьезоэлектрический модуль N-УНТ зависит от ее геометрических параметров нанотрубок. Показано, что с увеличением аспектного отношения длины к диаметру N-УНТ от 7 до 30 величина пьезоэлектрического модуля увеличивается линейно, при дальнейшем увеличении аспектного отношения N-УНТ увеличение пьезоэлектрического модуля уходит в насыщение и наблюдается логарифмическая зависимость;

6. Установлено влияние величины и частоты внешнего механического воздействия на величину тока, генерируемого N-УНТ. Показано, что N-УНТ способны преобразовывать нано- и микроразмерные деформации и вибрации в широком диапазоне частот (от 0,2 Гц до 300 кГц) в электрический сигнал;

7. Установлено, что массив N-УНТ при воздействии вибрационного шума генерирует поверхностный потенциал и соответствующий ему ток на протяжении всего времени воздействия. В отсутствии постоянного воздействия вибрационного шума пьезоэлектрический заряд, возникающий в N-УНТ при воздействии статической силы величиной 1,7 мкН, релаксирует через 1,5 часа;

8. Впервые показано, что массив N-УНТ может не только преобразовывать механическое воздействие в электрическую энергию, но и по аналогии с конденсатором накапливать пьезоэлектрический заряд;

9. Разработана комплексная модель процесса возникновения пьезоэлектрического отклика в N-УНТ под действием внешних механических и электрических воздействий с учетом уравнений пьезоэффекта в наноразмерных структурах;

10. Впервые установлен механизм многоуровневого резистивного переключения в деформированной углеродной нанотрубке, легированной азотом, под действием внешнего электрического поля, основанный на изменении высоты и знака потенциального барьера на границе боковой стенки с бамбукообразными «перемычками» и контролируемом заполнении электронами π -орбиталей бамбукообразных «перемычек». Данный механизм позволяет объяснить гистерезис вольтамперных характеристик двухэлектродных устройств на основе легированных азотом углеродных нанотрубок и эффективно управлять параметрами устройств нанопьезотроники на основе N-УНТ;

11. Показано, что отношение сопротивлений N-УНТ в высокоомном и низкоомном состояниях достигает $4 \cdot 10^5$, что сопоставимо с переключением в оксидах металлов. Продемонстрирована возможность многоуровневого переключения в N-УНТ путем изменения напряжения переключения или величины ее деформации, что является существенным преимуществом N-УНТ при создании мемристорных структур;

12. Разработаны конструкции и технологические маршруты изготовления ПЭНГ на основе массива вертикально ориентированных N-УНТ с верхним профилированным и плоским перфорированным электродами. Конструкция с верхним профилированным электродом защищена патентом РФ №211606, приоритет 15.06.2022 г. Разработанные конструкции учитывают необходимость сохранения подвижности вершин вертикально ориентированных N-УНТ в процессе функционирования наногенератора для достижения высокой энергоэффективности работы;

13. Изготовлен и исследован макет ПЭНГ на основе массива вертикально ориентированных N-УНТ с верхним профилированным электродом. Показано, что выходное напряжение макета линейно увеличивалось от 3 до 19 мВ с увеличением амплитуды вибрации от 7 до 120 мкм при частоте 300 кГц и выходное напряжение макета линейно увеличивалось от 2,5 до 19 мВ с ростом частоты от 10 до 300 кГц при амплитуде 120 мкм. Установленные зависимости подтверждают возможность преобразования внешних вибраций в напряжение в ПЭНГ на основе массива вертикально ориентированных N-УНТ;

14. Разработаны конструкция и технологический маршрут изготовления запоминающего элемента энергонезависимой памяти на основе пучков вертикально ориентированных N-УНТ;

15. Изготовлен и исследован макет ячейки памяти запоминающего элемента энергонезависимой памяти на основе мемристора с N-УНТ диаметром 35 нм и длиной 747 нм. Показано, что отношение HRS/LRS $\sim 2 \cdot 10^2$ при напряжении чтения 2,5 В и напряжении записи 10 В на протяжении 500 циклов измерений.

В приложении приведены технологические маршруты изготовления ПЭНГ и элемента энергонезависимого запоминающего устройства на основе N-УНТ, а также акты внедрения на предприятиях.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. **Il'ina M.V.**, Il'in O.I., Osotova O.I., Khubezhov S.A., Rudyk N.N., Pankov I.V., Fedotov A.A., Ageev O.A. Pyrrole-like defects as origin of piezoelectric effect in nitrogen-doped carbon nanotubes // *Carbon*, 2022, 190, 348-358.

2. **Il'ina M.V.**, Il'in O.I., Guryanov A.V., Osotova O.I., Blinov Yu.F., Fedotov A.A., Ageev O.A. Anomalous piezoelectricity and conductivity in aligned carbon nanotubes // *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9, 6014 – 6021.

3. **Il'ina M.V.**, Il'in O.I., Rudyk N.N., Osotova O.I., Fedotov A.A., Ageev O.A. Analysis of the Piezoelectric Properties of Aligned Multi-Walled Carbon Nanotubes // *Nanomaterials*, 2021, 1(11), 2912.

4. **Il'ina M.V.**, Il'in O.I., Osotova O.I., Smirnov V.A., Ageev O.A. Memristors based on strained multi-walled carbon nanotubes // *Diam. Relat. Mater.*, 2022, V. 123, P. 108858.

5. **Il'ina M.V.**, Osotova O.I., Rudyk N.N., Khubezhov S.A, Pankov I.V., Ageev O.A., Il'in O.I. Sublayer material as a critical factor of piezoelectric response in nitrogen-doped carbon nanotubes // *Diam. Relat. Mater.* 2022, V. 126. P. 109069.

6. **Il'ina M.V.**, Il'in O.I., Blinov Yu.F., Smirnov V.A., Kolomyitsev A.S., Fedotov A.A., Konoplev B.G., Ageev O.A. Memristive switching mechanism of vertically aligned carbon nanotubes // *Carbon*. 2017, V. 123, pp. 514-524.

7. Il'in O.I., Rudyk N.N., Fedotov A.A., **Il'ina M.V.**, Cherednichenko D.I., Ageev O.A. Modeling of catalytic centers formation processes during annealing of multilayer nanosized metal films for carbon nanotubes growth // *Nanomaterials*, 2020, V. 10(3), 554.

8. **Il'ina M.V.**, Il'in O.I., Blinov Y.F., Konshin A.A., Konoplev B.G., Ageev O.A. Piezoelectric Response of Multi-Walled Carbon Nanotubes // *Materials*, 2018, V. 11, 638.

9. **Il'ina M.V.**, Soboleva O.I., Rudyk N.N., Polyvianova M.R., Khubezhov S.A, Il'in O.I. Influence of the aspect ratio of nitrogen-doped carbon nanotubes on their piezoelectric properties // *J. Adv. Dielectr.* 2022., V. 2241001. P. 1–7.

10. Il'in O.I., **Il'ina M.V.**, Rudyk N.N., Polyvyanova O.R., Saenko A.V., Fedotov A.A. Effect of the sublayer material on geometric dimensions and piezoelectric response

of vertically aligned carbon nanotubes // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2022, 30 (1), P. 185-190.

11. Il'ina M.V., Khubezov S.A., Polyvianova M.R., Il'in O.I., Dedkov Y., Comparison of the synchrotron and laboratory X-ray sources in the photoelectron spectroscopy experiments for the study of nitrogen-doped carbon nanotubes// *Quantum Beam Sci.* 2023, 7(3), 25.

12. Il'ina M.V., Il'in O.I., Guryanov A.V., Osotova O.I., Ageev O.A. Dependence of the memristor effect of carbon nanotube bundles on the pressing force // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020, 28 (1).

13. Il'ina M.V., Soboleva O.I., Khubezov S.A., Smirnov V.A., Il'in O.I. Study of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Creation of Piezoelectric Nanogenerator // *J. Low Power Electron. Appl.* 2023, V. 13, № 1. P. 11.

14. Soboleva O.I., Khubezhov S.A., Polyvianova M.R., Il'in O.I., Il'ina M.V. Piezoelectric properties of nitrogen-doped carbon nanotubes grown on refractory metal electrodes // *Russian Microelectronics*, 2023, Vol. 52, Suppl. 1, pp. S139–S144.

15. Il'in O.I., Il'ina M.V., Rudyk N.N., Fedotov A.A., Ageev O.A. The growth temperature effect on vertically aligned carbon nanotubes parameters // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2018, 9(1), p. 92-94.

16. Il'ina M.V., Il'in O.I., Rudyk N.N., Konshin A.A., Ageev O.A. The memristive behavior of non-uniform strained carbon nanotubes // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2018, 9(1), p. 76-78.

17. Il'ina M.V., Il'in O.I., Osotova O.I., Rudyk N.N., Ageev O.A. Piezoelectric response of aligned carbon nanotubes depending on sublayer material // *Journal of Physics: Conf. Series*. 2021, V. 2086, 012056, doi: 10.1088/1742-6596/2086/1/012056.

18. Il'ina M.V., Guryanov A.V., Osotova O.I., Blinov Yu.F., Il'in O.I. Modeling of current generation process in an aligned carbon nanotube under the action of strain gradient // *Journal of Physics: Conf. Series*, 2020, V.1695(1), 012166 doi:10.1088/1742-6596/1695/1/012166.

19. Il'ina, M.V., Guryanov A.V., Osotova O.I., Il'in O.I., Rudyk N.N., Ageev O.A. Impact of the piezoelectric response of carbon nanotubes on their memristive properties // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020.V. V. 1695(1), 012192. doi:10.1088/1742-6596/1695/1/012192

20. Il'in O.I., Il'ina M.V., Guryanov A.V., Rudyk N.N., Fedotov A.A. Influence of ammonia flow and sublayer material on adhesion properties of carbon nanotubes // *Journal of Physics: Conf. Series*, 2020, V. 1537(1), 012010 doi:10.1088/1742-6596/1537/1/012010.

21. Il'in O.I., Rudyk N.N., Il'ina M.V., Osotova O.I., Fedotov A.A. Influence of annealing temperature and activation time on the catalytic centers formation for carbon nanostructures growth // *Journal of Physics: Conf. Series*, 2019, V. 1410(1), 012231. doi:012231 10.1088/1742-6596/1410/1/012231.

22. Il'ina, M.V., Guryanov A.V., Osotova O.I., Vakulov Z.E., Ageev O.A. Effect of surface modification with ZnO films on aligned carbon nanotubes properties // *Journal of Physics: Conf. Series*, 2019, V. 1410, 012209. doi: 10.1088/1742-6596/1410/1/012209.

23. Il'ina M.V., Konshin A.A., Solomin E.G. Flexoelectrical nanogenerator design

using aligned carbon nanotubes // *Journal of Physics: Conf. Series.* 2018, V.1124, 071010. doi:10.1088/1742-6596/1124/7/071010.

24. **И'ина М.В.**, Konshin A.A., Il'in O.I., Rudyk N.N., Fedotov A.A., Ageev O.A. Investigation of the influence of geometric parameters of carbon nanotube arrays on their adhesion properties // *Journal of Physics: Conf. Series.* 2018, V. 993, 012025. doi :10.1088/1742-6596/993/1/012025.

25. **Илина М.В.**, Il'in O.I., Konshin A.A., Fedotov A.A., Ageev O.A. Dependence of Young's modulus of vertically aligned carbon nanotubes on their aspect ratio // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018, V. 443(1), 012010 doi: 10.1088/1757-899X/443/1/012010

26. Il'in O.I., **И'ина М.В.**, Rudyk N.N., Fedotov A.A. Adhesive coatings based on aligned arrays of carbon nanostructures // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, V. 443, 012009 doi:10.1088/1757-899X/443/1/012009.

27. **Илина М.В.**, Blinov Yu.F., Ilin O.I., Rudyk N.N., Ageev O.A. Piezoelectric effect in non-uniform strained carbon nanotubes // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017, V. 256, 012024 doi:10.1088/1757-899X/256/1/012024.

28. Ageev O.A., Blinov Y.F., **Илина М.В.**, Ilin O.I., Smirnov V.A. Modeling and experimental study of resistive switching in vertically aligned carbon nanotubes // *Journal of Physics: Conf. Series.* 2016, V. 741(1), 012168. doi:10.1088/1742-6596/741/1/012168.

29. **Илина М.В.**, Blinov Y.F., Ilin O.I., Klimin V.S., Ageev O.A. Resistive switching of vertically aligned carbon nanotube by a compressive strain // **Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering**, 2016, 10224, 102240U. doi:10.1117/12.2266762

30. Ageev O.A., Blinov Y.F., **И'ина М.В.**, Konoplev B.G., Smirnov V.A. Resistive Switching of Vertically Aligned Carbon Nanotubes for Advanced Nanoelectronic Devices // Book Chapter in *Intelligent Nanomaterials: Second Edition*, 2016, pp. 361–394. doi:10.1002/9781119242628.ch11

31. **И'ина М.В.** Nitrogen-doped carbon nanotubes as a promising material for the creation of piezoelectric nanogenerators // *Nanobiotechnology Reports*, 2024, Vol. 19, No.1. doi:10.1134/S2635167624600287

32. **Ильина М.В.**, Рудык Н.Н., Соболева О.И., Поливянова М.Р., Хубежов С.А., Ильин О.И. Исследование влияния температуры роста на свойства легированных азотом углеродных нанотрубок для создания устройств нанопьезотроники // *Журнал технической физики*, 2023, том 93, вып. 7, с. 936 – 942.

33. **Ильина М.В.**, Соболева О.И., Поливянова М.Р., Селиванова Д.И., Хубежов С.А., Ильин О.И. Характеризация вертикально ориентированных углеродных нанотрубок методом силовой микроскопии пьезоотклика // *Известия РАН. Серия физическая*. 2023, Т. 87, №. 10, с. 1397 – 1403.

34. Соболева О.И., Поливянова М.Р., Ильин О.И., **Ильина М.В.**, Влияние времени активации на пьезоэлектрические свойства легированных азотом углеродных нанотрубок // *Нано- и микросистемная техника*, 2023, Т. 25, № 3, с. 99 – 104.

35. **И'ина М.В.**, Soboleva O.I., Polyvianova M.R., Khubezov S.A., Il'in O.I. Study of the piezoelectric properties of nitrogen-doped carbon nanotubes for the development

of energy-efficient nanogenerators // *Nanobiotechnology Reports*, 2023, V. 18, No. 6. pp. 858–864.

36. Ильина М.В., Ильин О.И., Осотова О.И., Хубежов С.А., Агеев О.А. Мемристивный эффект в легированных азотом углеродных нанотрубках // *Российские нанотехнологии*. 2021. V. 16, № 6. с. 857–864.

37. Рудык Н.Н., Ильина М.В., Ильин О.И., Хубежов С.А., Федотов А.А., Агеев О.А. Влияние параметров метода PECVD на рост углеродных нанотрубок для устройств нанопьезотроники // *Журнал технической физики*. 2021. V. 91, № 10. с. 1517 – 1523.

38. Ильина М.В., Ильин О.И., Блинов Ю.Ф., Смирнов В.А., Агеев О.А. Неравномерная упругая деформация и мемристивный эффект в ориентированных углеродных нанотрубках // *Журнал технической физики*. 2018. V. 88, № 11. с. 1726 – 1733.

39. Ильина М.В., Блинов Ю.Ф., Ильин О.И., Гурьянов А.В., Агеев О.А. Модель эффекта резистивного переключения в неравномерно деформированной углеродной нанотрубке // *Известия РАН. Серия физическая*, 2017, Т. 81, № 12, с. 1681–1685.

Монография:

40. Нанотехнологии в микроэлектронике / Под ред. Агеева О.А., Коноплёва Б.Г. – М.: Наука, 2019. 511 с. ISBN 978-5-02-040201-0 (Глава 2. Методики нанодиагностики параметров вертикально ориентированных углеродных нанотрубок на основе методов сканирующей зондовой микроскопии. **Ильина М.В.**, Ильин О.И., Смирнов В.А., Блинов Ю.Ф., Агеев В.О., Коноплев Б.Г., Агеев О.А. стр. 51 – 77; Глава 3. Ориентированные углеродные нанотрубки как перспективный материал нанопьезотроники и наноэлектроники. **Ильина М.В.**, Ильин О.И., Блинов Ю.Ф., Коноплев Б.Г., Агеев О.А. стр. 78 – 114).

Патенты:

41. Ильина М.В., Осотова О.И. Наногенератор на основе вертикально ориентированных углеродных нанотрубок // *Патент РФ на полезную модель* №211606 от 15.06.2022 г.

42. Ильина М.В., Соболева О.И., Ильин О.И., Польшвинова М.Р. Пьезоэлектрический наногенератор на основе двух массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок // *Патент РФ на полезную модель* №221988 от 12.10.2023 г.

В работах, написанных в соавторстве, личный вклад автора: в работах [1 – 6, 8, 9, 11 – 14, 16 – 19, 22 – 25, 27 – 30, 32 – 36, 38 – 40] написание текстов рукописей; формулирование целей и задач исследований; разработка методологии и планирование исследований методами атомно-силовой микроскопии; интерпретация результатов исследований и формулировка выводов; в работах [7, 10, 20, 21, 26, 37] проведение и анализ АСМ исследований; в работе [15] анализ результатов исследования влияния температуры роста N-УНТ на их дефектность; в работах [41, 42] написание текстов рукописей и разработка конструкций.

