

## ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

С помощью методов сканирующей силовой микроскопии исследованы газо-чувствительные свойства индивидуальных композитных наноструктур на основе многостенных углеродных нанотрубок, функционализированных ионами аргона и декорированных оксидами олова и титана. Определены величины сдвига уровня Ферми и изменения продольной электрической проводимости при адсорбции молекул аммиака и диоксида азота. Показано, что изменение величины проводимости композитных наноструктур при экспозиции в газах коррелирует с изменением положения уровня Ферми в результате изменения концентрации носителей заряда в приповерхностных слоях металлооксидного компонента в процессе адсорбции молекул газов.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, оксид олова, оксид титана, композитные наноструктуры, проводимость, уровень Ферми, газовая чувствительность.

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

**Введение.** Композитные наноматериалы на основе многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) и оксидов металлов являются перспективным материалом для применения в различных приложениях [1, 2], в частности, в газовых сенсорах [3]. Общая тенденция к миниатюризации приборов электроники и принципиальный переход от массивных слоев к наноразмерным элементам стимулирует интерес к изучению процессов электронного транспорта в индивидуальных наноструктурах и определяет необходимость развития методов измерения их электрических параметров. Эффективными методами исследования электрических свойств индивидуальных наноструктур являются методы сканирующей силовой микроскопии, в частности, проводящая атомно-силовая микроскопия (П-АСМ) [4, 5] и электростатическая силовая микроскопия (ЭСМ) [6, 7].

В данной работе на основе измерений, выполненных методом П-АСМ, определялась электрическая проводимость индивидуальных УНТ и композитных наноструктур УНТ/оксид металла. С помощью метода ЭСМ измерялась работа выхода электронов из УНТ и наноструктур УНТ/оксид металла и определялось положение уровня Ферми. Газочувствительные свойства исследуемых наноструктур определялись по изменению величины

проводимости и сдвига уровня Ферми при экспозиции в среде газа-окислителя или -восстановителя.

**Материалы и методы.** Многостенные УНТ синтезировались методом химического осаждения из газовой фазы при температуре 800 °С в результате пиролиза паров ацетонитрила. В качестве источника катализатора роста нанотрубок использовался ферроцен, при термическом разложении которого на подложке образуются наночастицы железа. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, концентрация атомов азота в стенках УНТ составляла 3,7 at %. Функционализация синтезированных УНТ осуществлялась путем их облучения ионами аргона с энергией 5 кэВ и дозой  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Целью функционализации являлось снижение проводимости УНТ и повышение адгезии металлооксидного покрытия к УНТ.

Композитные наноструктуры УНТ/оксид металла формировались путем нанесения нестехиометрических оксидов олова [8] и титана [9] на поверхность функционализированных УНТ методом магнетронного распыления.

Образцами для исследования являлись индивидуальные УНТ и композитные наноструктуры УНТ/SnO<sub>x</sub> и УНТ/TiO<sub>2-x</sub>, нанесенные методом spin coating на золотую микроэлектродную матрицу, фотолито-

графически сформированную на термически выращенном слое  $\text{SiO}_2$  толщиной 430 нм на пластине p-Si с удельным сопротивлением 4,5 Ом·см. УНТ, УНТ/ $\text{SnO}_x$  и УНТ/ $\text{TiO}_{2-x}$  высаживались на микроэлектродную матрицу из суспензии, полученной путем ультразвукового диспергирования слоев в дихлорметане в течение 20 мин. Измерения методами П-АСМ и ЭСМ выполнены на атомно-силовом микроскопе (АСМ) MFP-3D SA (Asylum Research) в газовой ячейке в атмосфере сухого азота (относительная влажность  $\sim 2\%$ ) при комнатной температуре с использованием проводящих кантилеверов марки HA\_FM/Pt (NT-MDT). Измерения газовой чувствительности производились при экспозиции в среде газа-восстановителя (аммиак) и -окислителя (диоксид азота) с концентрацией 1000 ppm.

**Результаты.** На образцах, с использованием оптического микроскопа и АСМ, находились индивидуальные УНТ, УНТ/ $\text{SnO}_x$  и УНТ/ $\text{TiO}_{2-x}$ , расположенные одновременно на двух соседних электродах. На рис. 1, в качестве примера, представлены АСМ изображения композитных наноструктур УНТ/ $\text{SnO}_x$  и УНТ/ $\text{TiO}_{2-x}$ , соединяющих два микроэлектрода.

В зазоре между электродами, где нанобъекты лежат на поверхности  $\text{SiO}_2$ , методом ЭСМ с использованием методики, описанной в работе [10], измерялась работа выхода электрона из них. На основе сравнения величин работы выхода определялся средний сдвиг уровня Ферми в исследованных материалах при адсорбции аммиака и диоксида азота. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Работа выхода электрона из УНТ, функционализированных ионами аргона, составила в среднем 4,86 эВ, что на 0,36 эВ больше, чем в нефункционализированных УНТ (4,5 эВ). Путем сравнения величин работы выхода из калибровочного образца высоко ориентированного пиролитического графита и МУНТ было определено, что в функционализированных УНТ уровень Ферми лежит ниже дираковской точки на величину 0,13 эВ. Это свидетельствует о том, что облучение ионами аргона формирует в стенках УНТ преимущественно дефекты акцепторного типа и основными носителями заряда в функционализированных УНТ становятся дырки. При адсорбции газа-восстановителя, который является донором электронов, уровень Ферми в УНТ незначительно возрастает в результате частичной компенсации дырок электронами. В случае адсорбции газа-окислителя, который является акцептором электронов, уровень Ферми существенно снижается, что обусловлено ростом концентрации дырок в стенках УНТ.

Несколько иной характер имеет сдвиг положения уровня Ферми при адсорбции газов в наноструктуре УНТ/ $\text{SnO}_x$ . При интерпретации результатов сдвига положения уровня Ферми необходимо учитывать, что оксиды металлов являются широкозонными полупроводниками, в зонной диаграмме которых при наличии поверхностных состояний имеется изгиб краев зон на поверхности и формируется область пространственного заряда. Ранее было показано [8], что  $\text{SnO}_x$ , полученный маг-

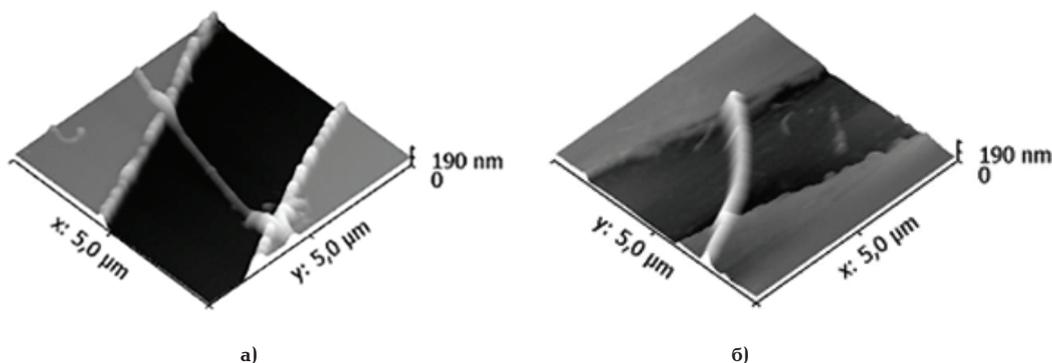


Рис. 1. АСМ изображения индивидуальных композитных наноструктур УНТ/ $\text{SnO}_x$  (а) и УНТ/ $\text{TiO}_{2-x}$  (б), расположенных одновременно на двух соседних микроэлектродах

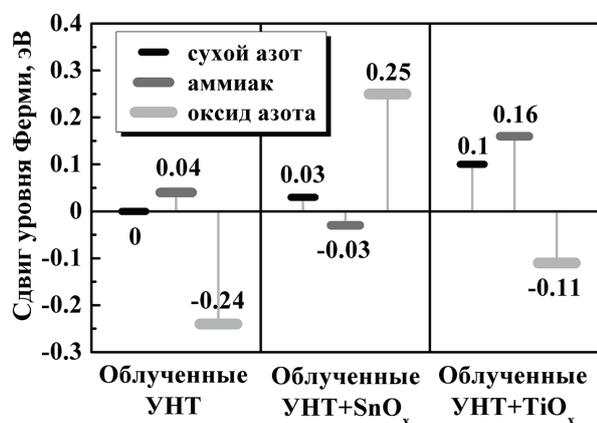


Рис. 2. Средний сдвиг уровня Ферми в индивидуальных УНТ, наноструктурах УНТ/ $\text{SnO}_x$  и УНТ/ $\text{TiO}_{2-x}$  относительно его положения в МУНТ, при адсорбции молекул аммиака и диоксида азота

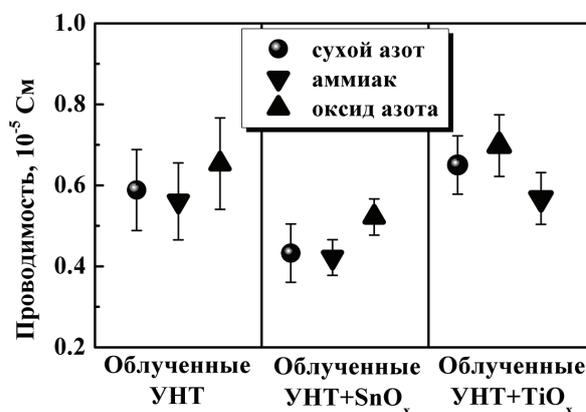


Рис. 3. Средние значения и разброс продольной электрической проводимости индивидуальных УНТ и наноструктур УНТ/ $\text{SnO}_x$  и УНТ/ $\text{TiO}_{2-x}$  в атмосфере сухого азота и в среде аммиака и диоксида азота

нетронным распылением, имеет аморфизованную, сильно дефектную структуру с большим числом оборванных связей на поверхности. Следствием этого является высокая плотность поверхностных состояний акцепторного типа в запрещенной зоне материала, которая приводит к закреплению уровня Ферми глубоко в запрещенной зоне и сильному изгибу краев зон на поверхности. В результате адсорбции газа-окислителя электроны с глубоких акцепторных уровней переходят на уровни адсорбата. Возникший после ухода электронов положительный заряд поверхностных дефектных состояний может частично компенсировать поверхностный отрицательный заряд и приводить к смещению уровня Ферми вверх, обеспечивая уменьшение изгиба зон. Такая ситуация, вероятно, и наблюдается для нанокompозита УНТ/SnO<sub>x</sub>.

Сдвиг положения уровня Ферми в УНТ/TiO<sub>2-x</sub> имеет характер, сходный с тем, который наблюдается в функционализированной УНТ. TiO<sub>2-x</sub>, формируемый методом магнетронного распыления, обладает относительно совершенной структурой, является полупроводником p-типа и имеет электронную проводимость. Адсорбция газа-восстановителя приводит к росту концентрации электронов на поверхности и сдвигу уровня Ферми вверх. При адсорбции газа-окислителя концентрация электронов на поверхности уменьшается, уровень Ферми смещается в глубь запрещенной зоны, изгиб краев зон на поверхности увеличивается.

На основе измерений, выполненных методом ПАСМ, определялись среднее значение и разброс продольной электрической проводимости индивидуальных УНТ, наноструктур УНТ/SnO<sub>x</sub> и УНТ/TiO<sub>2-x</sub>. На рис. 3 представлены результаты измерения проводимости исследованных материалов при экспозиции в газовых средах.

Рис. 3 демонстрирует, что электрическая проводимость наноструктур УНТ/SnO<sub>x</sub> и УНТ/TiO<sub>2-x</sub> по порядку величины соответствует проводимости УНТ. Это указывает на существенный вклад проводимости стенок МУНТ в общую проводимость композитных наноструктур. Характер изменения проводимости при адсорбции газов согласуется с изменением положения уровня Ферми в исследуемых материалах.

Уменьшение и увеличение средней величины проводимости функционализированных ионами аргона УНТ коррелирует с ростом и понижением уровня Ферми в результате изменения концентрации дырок в стенках УНТ.

Аналогичный характер изменения проводимости при адсорбции газов наблюдается и для наноструктур УНТ/TiO<sub>2-x</sub>, с той лишь разницей, что TiO<sub>2-x</sub> является полупроводником p-типа и основными носителями заряда в нем являются электроны. Так, при адсорбции аммиака рост уровня Ферми в результате увеличения концентрации электронов обеспечивает увеличение проводимости. Напротив, понижение уровня Ферми при адсорбции диоксида азота дает уменьшение проводимости наноструктур УНТ/TiO<sub>2-x</sub>.

Уменьшение и увеличение средней величины проводимости наноструктур УНТ/SnO<sub>x</sub> при экспозиции в газах также коррелирует с понижением и ростом уровня Ферми в результате изменения концентрации носителей заряда в приповерхностных слоях металлооксидного компонента композита.

**Заключение.** Высокоразрешающими методами электростатической силовой микроскопии и про-

водящей атомно-силовой микроскопии определены величины сдвига уровня Ферми и изменения продольной электрической проводимости индивидуальных функционализированных ионами аргона УНТ и композитных наноструктур УНТ/SnO<sub>x</sub> и УНТ/TiO<sub>2-x</sub> при адсорбции молекул газа-окислителя и -восстановителя. Показано, что характер изменения проводимости согласуется со сдвигом уровня Ферми в результате изменения концентрации свободных электронов в приповерхностных слоях исследуемых материалов при адсорбции молекул газов.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность Юрию Алексеевичу Стенькину за синтез УНТ, Сергею Николаевичу Поворознюку за облучение УНТ, Василию Евгеньевичу Кану за получение нанокompозитов.

### Библиографический список

1. Mallakpour S., Khadem E. Carbon nanotube – metal oxide nanocomposites: Fabrication, properties and applications // *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 302. P. 344–367. DOI: 10.1016/j.cej.2016.05.038.
2. Hu Y., Guo C. Carbon nanotubes and carbon nanotubes/metal oxide heterostructures: synthesis, characterization and electrochemical property // *Carbon Nanotubes — Growth and Applications*. China: InTech, 2011. Ch. 1. P. 1–33. DOI: 10.5772/16463.
3. Espinosa E. H., Ionescu R., Chambon B. [et al.]. Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007. Vol. 127. P. 137–142.
4. Wang S., Cheng G., Cheng K. [et al.]. The current image of single SnO<sub>2</sub> nanobelt nanodevice studied by conductive atomic force microscopy // *Nanoscale Research Letters*. 2011. Vol. 6. P. 541. DOI: 10.1186/1556-276X-6-541.
5. Baldacchini C., Cannistraro S. Conductive atomic force microscopy investigation of transverse current across metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91. P. 122103-1–122103-3.
6. Hassanien R., Al-Said S. A. F., Šiller L. [et al.]. Smooth and conductive DNA-templated Cu<sub>2</sub>O nanowires: growth morphology, spectroscopic and electrical characterization // *Nanotechnology*. 2012. Vol. 23. P. 07560-1–07560-12. DOI: 10.1088/0957-4484/23/7/075601.
7. Mélin T., Zdrojek M., Brunel D. Scanning probe microscopy in nanoscience and nanotechnology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin: 2010. Ch. 4. P. 89–128. ISBN 978-3-642-03535-7.
8. Несов С. Н., Болотов В. В., Корусенко П. М., Поворознюк С. Н., Вилков О. Ю. Межфазное взаимодействие в композите на основе многостенных углеродных нанотрубок и аморфного оксида олова // *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58, вып. 5. С. 966–971.
9. Bolotov V. V., Kan V. E., Knyazev E. V., Davletkildiev N. A., Nesov S. N., Ponomareva I. V., Sokolov D. V., Korusenko P. M. Formation of the N-MWCNT/TiO<sub>x</sub> nanocomposite structure using magnetron method for gas sensing application // *American Institute of Physics Conference Proceedings*. 2017. Vol. 1876. P. 020063-1–020063-7.
10. Davletkildiev N. A., Stetsko D. V., Bolotov V. V., Stenkin Yu. A., Korusenko P. M., Nesov S. N. Determination of work function in the individual carbon nanotubes using electrostatic force microscopy // *Material Letters*. 2015. Vol. 161. P. 534–537.

**ДАВЛЕТКИЛЬДЕЕВ Надин Анварович**, кандидат физико-математических наук, доцент (Россия),

старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 6152-0060

AuthorID (РИНЦ): 34940

Адрес для переписки: nadim@obisp.oscsbras.ru

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

SPIN-код: 7611-7730

AuthorID (РИНЦ): 771031

Адрес для переписки: classicsub-zero@mail.ru

**БОЛОТОВ Валерий Викторович**, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), заведующий лабораторией физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН.

SPIN-код: 5542-5407

AuthorID (РИНЦ): 21134

ORCID: 7006396218

Адрес для переписки: bolotov@obisp.oscsbras.ru

#### Для цитирования

Давлеткильдеев Н. А., Соколов Д. В., Болотов В. В. Газочувствительные свойства индивидуальных наноструктур на основе функционализированных многостенных углеродных нанотрубок и оксидов металлов // Омский научный вестник. 2018. № 3 (159). С. 68–71. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-68-71.

Статья поступила в редакцию 26.03.2018 г.

© Н. А. Давлеткильдеев, Д. В. Соколов, В. В. Болотов

УДК 620.187:577.322:539.25:538.93

DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-71-74

**Н. А. ДАВЛЕТКИЛЬДЕЕВ<sup>1</sup>**  
**Д. В. СОКОЛОВ<sup>1</sup>**  
**Е. А. ЗИМБОВИЧ<sup>2</sup>**  
**Е. Ю. МОСУР<sup>1</sup>**  
**И. А. ЛОБОВ<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Омский научный центр СО РАН,  
г. Омск

<sup>2</sup>Омский государственный  
университет им. Ф. М. Достоевского,  
г. Омск

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В СИСТЕМЕ «ГЕМОГЛОБИН— ЭЛЕКТРОД» НА УРОВНЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

Методом проводящей атомно-силовой микроскопии исследован процесс переноса электронов через индивидуальную молекулу гемоглобина (Hb). Показано, что ток через молекулу Hb возникает при силе прижатия зонда 45 нН, при этом высота деформированной молекулы над подложкой, согласно полученным оценкам, составляет 4,5 нм. На основе анализа экспериментальных вольт-амперных характеристик контакта зонд/Hb/подложка с использованием транспортной модели нерезонансного туннелирования определены параметры туннельного электронного транспорта через индивидуальную молекулу Hb.

**Ключевые слова:** гемоглобин, проводящая атомно-силовая микроскопия, электронный транспорт, нерезонансное туннелирование.

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

**Введение.** Гемоглобин (Hb), являясь одним из важнейших редокс-протеинов, рассматривается как перспективный компонент биоэлектронных устройств, в частности, как чувствительный элемент электрохимических биосенсоров [1–3]. В связи с этим представляет интерес изучение процесса переноса заряда между электролитом и электрохи-

мическим электродом через молекулу гемоглобина. Традиционно информацию о процессах переноса электронов получают за счет совместного использования спектроскопических и электрохимических методов, которые раскрывают усредненное поведение транспортных свойств электронов в белках. С другой стороны, изучение электронного переноса