

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ НАНОКОМПЗИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОБЛУЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Были получены нанокompозитные структуры на основе облученных ионами Ag^+ многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и оксидов металлов (SnO_x и TiO_{2-x}). Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) было установлено, что оксиды металлов равномерно покрывают МУНТ. Исследование электрофизических и газочувствительных свойств показало, что полученные тестовые композитные структуры обладают более высокой чувствительностью к молекулам газов NO_2 и H_2S при комнатной температуре, чем слои МУНТ, не модифицированные оксидами металлов.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, нанокompозитные структуры, оксид олова, оксид титана, ионное облучение.

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. В газовой микросенсорике широко используются полупроводниковые оксидные материалы, такие как SnO_x и TiO_{2-x} [1, 2], известные благодаря низкой стоимости изготовления, стабильности и чувствительности к широкому спектру газов [3]. С целью миниатюризации и уменьшения рабочей температуры газовых сенсоров на основе оксидов металлов возможно создание нанокompозитов на основе трехмерных структур с развитой поверхностью, таких как многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), объединяющие преимущества развитых поверхностей МУНТ и чувствительности оксидов металлов к различным химическим реагентам [4].

Многостенные углеродные нанотрубки, полученные методом CVD, обладают металлической проводимостью [5], тем самым «шунтируя» в электрических измерительных цепях чувствительный слой оксида металла на их поверхности. Ожидается, что введение радиационных дефектов при облучении ионами Ag^+ приведет к снижению проводимости слоев МУНТ.

Целью настоящей работы было получение нанокompозитных структур на основе облученных УНТ и оксидов металлов (SnO_x и TiO_{2-x}) и исследо-

вание их электрофизических и газочувствительных свойств.

Эксперимент. Слои МУНТ были синтезированы методом CVD при пиролизе ацетонитрида на подложках SiO_2/Si по методике [6]. В качестве катализаторов использовались наночастицы железа, образующиеся в результате термического разложения ферроцена, входящего в состав прекурсора. Синтезируемые таким образом слои МУНТ были легированы азотом. Концентрация атомов азота в стенках МУНТ составляла 3 ат. %. Полученные слои МУНТ проходили термообработку на воздухе при температуре 390 °C в течение 120 минут для очистки слоев от аморфного, нано- и микрокристаллического углерода и химическую обработку (40 % HCl, 24 ч.) с последующей промывкой в дистиллированной воде [7]. Слои МУНТ облучались ионами аргона с энергией 5 кэВ дозой 10^{16} ион/см². Слои нанокompозитных структур на основе облученных УНТ и оксидов металлов формировались магнетронным напылением олова и титана с последующим окислением. Напыление Sn проводилось в вакууме при давлении 0,1 Па в плазме аргона (ток разряда составлял 100 mA, напряжение 500 V, длительность процесса напыления — 15 min. Толщина напылен-

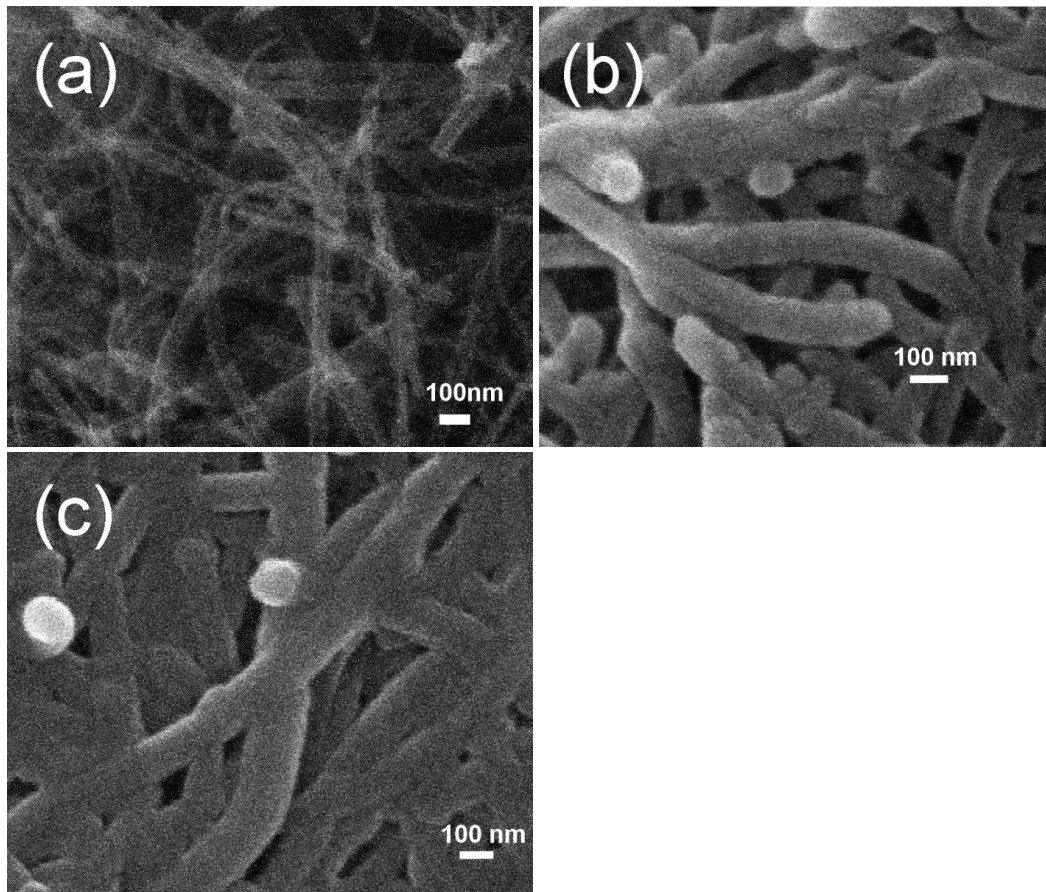


Рис. 1. РЭМ изображения поверхности слоя МУНТ, облученные ионами аргона (а), облученные МУНТ/SnO_x (b), облученные МУНТ/TiO_{2-x}, полученного методом магнетронного напыления

ного слоя составляла порядка 100 нм в эквиваленте планарного образца.

Магнетронное напыление титана проводилось в аргон-кислородной среде (газовая смесь Ar:O 1:2 при давлении $P=4,4 \cdot 10^{-2}$ Па). Образец нагревался до 100 °С, время напыления — 30 минут. Толщина напылённого слоя составляла порядка 300 нм в эквиваленте планарного образца.

Исследование морфологии слоев нанокompозитов выполнялось с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6610-LV с энергодисперсионным анализатором INCA-x-act. Диаметры нанотрубок оценивались с использованием программного обеспечения фирмы Jeol по «plain view» для РЭМ-изображений.

Электрофизические исследования тестовых структур проводились на LCR-Meter Agilent E4980A. Измеряемый образец помещался в герметичную измерительную камеру для проведения измерений при $T=300$ К. Исследования газовой чувствительности производились путем измерения ВАХ тестовой структуры при экспозиции в NO₂, H₂S и дегазации на воздухе. Из полученных ВАХ рассчитывалось сопротивление структуры. Относительная газовая чувствительность сенсорного элемента определялась как:

$$S = \frac{R_a - R_g}{R_a} \cdot 100 \%,$$

где R_g — сопротивление структуры после экспозиции в газе, R_a — начальное сопротивление структуры до экспозиции в газе.

Результаты и их обсуждение. Как видно из РЭМ изображений (рис. 1а), поверхность слоя МУНТ после облучения выглядит однородно. Значение диаметров нанотрубок лежит в диапазоне от 20 до 70 нм. Среднее значение внешних диаметров составляет 40 нм. После магнетронного напыления олова формируется равномерный слой SnO_x на поверхности МУНТ (рис. 1b). Наблюдается увеличение внешнего диаметра МУНТ до 80–130 нм. Низкая концентрация атомов олова и незначительные изменения концентрации в различных точках, по данным ЭДА (табл. 1), подтверждает формирование однородного слоя оксида олова в поверхностном слое.

Магнетронное напыление титана (рис. 1с, табл. 1), как и в случае напыления Sn, формирует равномерную пленку TiO_{2-x} на поверхности углеродных трубок. Пленка оксида титана на трубках существенно увеличивает диаметр МУНТ до 100–170 нм, что несколько выше, чем в случае напыления пленки оксида олова.

Известно, что облучение ионами Ag⁺ приводит к формированию точечных дефектов в структуре МУНТ [8, 9], тем самым уменьшая их проводимость (табл. 2). Нанесение металлоксидного компонента приводит к дальнейшему уменьшению проводимости структуры, причем композитные структуры с TiO_{2-x} имеют большее сопротивление по сравнению с модифицированными SnO_x. Осаждение оксидов металла на углеродные нанотрубки увеличивает, но незначительно, сопротивление всей структуры в целом, из этого можно сделать вывод о том, что в проводимости в основном участвуют МУНТ.

Значение концентрации* элементов композитов МУНТ/SnO_x и МУНТ/TiO_{2-x}*, полученных методом магнетронного напыления по данным ЭДА

	N-МУНТ/SnO _x					N-МУНТ/TiO _{2-x}				
	C	O	Si	Sn	Fe	C	O	Si	Ti	Fe
Область 1	79,32	3,46	17,05	0,14	0,03	69,27	8,14	21,66	0,93	
Область 2	77,64	3,35	18,86	0,13	0,02	75,42	7,51	16,07	0,95	0,04
Область 3	77,10	3,71	19,00	0,17	0,02	8,49	15,26	0,91	0,04	8,49

*Все результаты в атомных процентах (представлены усредненные значения концентрации элементов в различных областях поверхности образца)

Таблица 2

Сопротивление тестовых сенсорных структур на основе композитов УНТ:Me_xO_y

R _{МУНТ} , Ом	R _{МУНТ(облуч.)} , Ом	Me _x O _y	R(МУНТ:Me _x O _y), Ом
215	285	SnO _x	410
		TiO _{2-x}	603

Таблица 3

Относительная газовая чувствительность тестовых структур

Газ	Облученные МУНТ, %	МУНТ(облуч.)/SnO _x , %	МУНТ(облуч.)/TiO _{2-x} , %
3 ppm NO ₂	1,0	1,1	1,7
6 ppm NO ₂	3,5	3,5	3,8
825 ppm H ₂ S	0	2,0	4,7

Полученную нанокompозитную структуру МУНТ-оксид металла можно рассматривать как гетероструктуру с барьерным слоем. В этом случае реакция на адсорбированные молекулы газов должна быть более заметна при протекании электрохимических процессов как в компонентах нанокompозита, так и в барьерной области. Именно для этой цели слои оксидов металлов осаждались таким образом, чтобы равномерно покрыть внешние стенки МУНТ, и имели небольшую толщину (рис. 1б, с).

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) слоев исходных МУНТ, композитных структур на облученных ионами МУНТ имеют линейный характер, что говорит об отсутствии значительных барьеров для протекания тока в полученных структурах (рис. 2).

Исследование газовой чувствительности путем измерения вольт-амперных характеристик тестовых структур при экспозиции в NO₂ и H₂S и дегазации на воздухе при комнатной температуре показало, что сопротивление тестовых структур уменьшалось при экспозиции в NO₂ и увеличивалось в H₂S (рис. 3). В то же время известно, что для оксидных полупроводников SnO_x и TiO_{2-x} при экспозиции в NO₂ сопротивление увеличивается, а в H₂S уменьшается. Это можно объяснить тем, что металлооксидный компонент, который является полупроводником n-типа проводимости, покрывает МУНТ, которые после облучения ионами аргона имеют р-тип проводимости [10], образуя тем самым барьерный слой

на границе, чувствительный к адсорбции газа на поверхности оксида металла.

Из полученных результатов видно, что композитные структуры на основе облученных МУНТ и оксидов металлов обладают несколько большей газовой чувствительностью к NO₂ (табл. 3). При экспозиции в газе H₂S видно, что модификация оксидами металлов делает полученную структуру чувствительной к данному газу.

Заключение. В настоящей работе получены нанокompозитные структуры на основе облученных УНТ и оксидов металлов SnO_x и TiO_{2-x}. Исследована газовая чувствительность полученных структур к газам NO₂ и H₂S. Установлено, что нанокompозитные структуры на основе облученных ионам МУНТ и оксидов металлов проявляют чувствительность к H₂S. Адсорбированные на поверхности оксида металла молекулы газа влияют на барьерный слой между оксидом и УНТ, что приводит к модуляции проводимости в УНТ.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Болотову Валерию Викторовичу за участие в планировании экспериментов и за плодотворные дискуссии, Князеву Егору Владимировичу — за участие в проведении РЭМ-исследований, Кану Василию Евгеньевичу — за напыление пленок титана.

Библиографический список

1. Haidry A. Ali, Schlosser P., Durina P. [et al.]. Hydrogen gas sensors based on nanocrystalline TiO₂ thin films // *Central European Journal of Physics*. 2011. Vol. 9 (5). P. 1351–1356. DOI: 10.2478/s11534-011-0042-3.
2. Karunakaran B., Periyayya Uthirakumar, Chung S. J. [et al.]. TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia // *Materials Characterization*. 2007. Vol. 58. P. 680–684. DOI: 10.1016/j.matchar.2006.11.007.
3. Tan J., Wlodarski W., Kalantar-Zadeh K. Nitrogen dioxide gas sensors based on titanium dioxide thin films deposited on langasite // *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515. P. 8738–8743. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.04.008.
4. Duan Y., Pirolli L., Teplyakov A.V. Investigation of the H₂S poisoning process for sensing composite material based on carbon nanotubes and metal oxides // *Sensors and Actuators B*. 2016. Vol. 235. P. 213–221.
5. Salehi-Khojin A., Khalili-Araghi F., Kuroda M. A. [et al.]. On the Sensing Mechanism in Carbon Nanotube Chemiresistors // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, Issue 1. P. 153–158. DOI: 10.1021/nl101995f.
6. Kudashov A. G., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. [et al.]. Influence of Ni-Co catalyst composition on nitrogen content in carbon nanotubes // *Journal of Physical Chemistry B*. 2004. Vol. 108. P. 9048–9053. DOI: 10.1021/jp048736w.
7. Bolotov V. V., Kan V. E., Knyazev E. V., Korusenko P. M., Nesov S. N., Sten'kin Y. A., Sachkov V. A., Ponomareva I. V. An observation of the radial breathing mode in the Raman spectra of CVD-grown multi-wall carbon nanotubes // *New Carbon Materials*. 2015. Vol. 30 (5). P. 385–390. DOI: 10.1016/S1872-5805(15)60197-4.
8. Bolotov V. V., Korusenko P. M., Nesov S. N. [et al.]. The origin of changes in the electronic structure of oriented multi-walled carbon nanotubes under the influence of pulsed ion radiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics B*. 2014. Vol. 337. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.07.014.
9. Болотов В. В., Корусенко П. М., Несов С. Н. [и др.]. Влияние импульсного ионного пучка на электронную структуру атомов азота в многостенных углеродных нанотрубках, легированных азотом // *Омский научный вестник*. 2016. № 4 (148). С. 119–22.
10. Leghrib R., Pavelko R., Felten A. [et al.]. Gas sensors based on multiwall carbon nanotubes decorated with tin oxide nanoclusters // *Sensors and Actuators B*. 2010. Vol. 145 (1). P. 411–416. DOI:10.1016/j.snb.2009.12.044.

РОСЛИКОВ Владислав Евгеньевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур Омского научного центра СО РАН (ОНЦ СО РАН).

SPIN-код: 6053-9926

AuthorID (РИНЦ): 928846

РОСЛИКОВА Екатерина Александровна, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН.

AuthorID (РИНЦ): 928844

СТЕНЬКИН Юрий Алексеевич, старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН.

AuthorID (РИНЦ): 150801

ПОВОРОЗНИК Сергей Николаевич, кандидат технических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН; доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение» Омского государственного технического университета.

SPIN-код: 2805-9830

AuthorID (РИНЦ): 33013

Author ID (SCOPUS): 57192694672

Адрес для переписки: roslikov@obisp.oscsbras.ru

Для цитирования

Росликов В. Е., Росликова Е. А., Стенькин Ю. А., Поворозник С. Н. Формирование и исследование химической чувствительности нанокompозитных структур на основе облученных углеродных нанотрубок и оксидов металлов // *Омский научный вестник*. 2018. № 3 (159). С. 110–113. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-110-113.

Статья поступила в редакцию 23.03.2018 г.

© В. Е. Росликов, Е. А. Росликова, Ю. А. Стенькин, С. Н. Поворозник