

## ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОННЫМ И ЭЛЕКТРОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

Измерены временные характеристики изменения сопротивления индивидуальных легированных азотом многостенных углеродных нанотрубок (N-МУНТ), исходных и облученных электронами, протонами и ионами аргона, при экспозиции в аммиаке и диоксиде азота. Установлено, что исходные N-МУНТ имеют проводимость n-типа, N-МУНТ, облученные протонами и ионами аргона обладают проводимостью p-типа, а облученные электронами — проводимостью n-типа. Определена относительная газовая чувствительность индивидуальных N-МУНТ, исходных и облученных ионами и электронами.

**Ключевые слова:** индивидуальные углеродные нанотрубки, электронное и ионное облучение, газовая чувствительность.

**Введение.** Углеродные нанотрубки (УНТ) демонстрируют уникальные электрические, механические и тепловые свойства [1]. Перспектива использования УНТ в различных инженерных приложениях стимулирует интерес к их интенсивному исследованию. УНТ могут использоваться в плоских дисплеях, в нанозондах, датчиках, анодах литиевых батарей, суперконденсаторах и т. д. В электронике и оптоэлектронике наряду с транзисторами и источниками света, использующими УНТ в качестве активного компонента, ожидают своего применения и нелинейные элементы из соединений нанотрубок (диоды, переключатели, ограничители тока) [2].

Углеродные нанотрубки обладают высокой чувствительностью к адсорбированным молекулам на их поверхности, благодаря чему они являются перспективным материалом для разработки сверхминиатюрных биологических и химических датчиков [3, 4]. Принцип действия датчиков основан на изменениях проводимости УНТ, проявляющихся во время адсорбции молекул на поверхность нанотрубки. Газовые сенсоры на основе УНТ отличаются небольшим временем отклика, высокой чувствительностью, малыми размерами и возможностью работы при комнатных температурах [5].

Исследование процессов адсорбции газов на поверхности УНТ, подвергнутых различной модификации, имеет важное теоретическое и прикладное значение. Так, облучение высокоэнергетическими частицами может оказывать благотворное влияние на электрические и сенсорные свойства УНТ, обеспечивая улучшение сорбционных свойств и возможность управления концентрацией носителей заряда и сопротивлением УНТ [6–9].

Целью настоящей работы является изучение влияния электронного и ионного облучения на из-

менение газовой чувствительности индивидуальных многостенных углеродных нанотрубок, легированных азотом.

**Материалы и методы.** Многостенные углеродные нанотрубки, легированные азотом (N-МУНТ), синтезировались методом химического парофазного осаждения на установке «CVD-4» в ОНЦ СО РАН. Рост N-МУНТ происходил в результате пиролиза паров ацетонитрила при температуре 850 °С. Катализатором роста нанотрубок выступали наночастицы железа, образующиеся в результате термического разложения ферроцена, который добавлялся к ацетонитрилу в соотношении (100:2). Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, содержание азота в N-МУНТ составило 3–4 ат. %.

После синтеза N-МУНТ подвергались химической и термической очистке от частиц катализатора и аморфного углерода, промывались в дистиллированной воде и сушились. Далее N-МУНТ диспергировались при помощи ультразвуковой обработки в этиловом спирте.

Для облучения N-МУНТ на подложке монокристаллического Si спрей-методом формировался тонкий полупрозрачный равномерный слой N-МУНТ. Облучение слоя N-МУНТ электронами с энергией 3 МэВ и дозой  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>, протонами с энергией 140 кэВ и дозой  $10^{14}$  см<sup>-2</sup> производилось на ускорителях этих частиц в ИФП СО РАН. Облучение N-МУНТ ионами аргона с энергией 15 кэВ и дозой  $10^{16}$  см<sup>-2</sup> выполнялось на установке «Композит» в ОНЦ СО РАН.

Образцами для измерений служили индивидуальные N-МУНТ, осажденные на микроэлектродную матрицу с золотыми контактами (рис. 1), фотолитографически сформированными на подложке

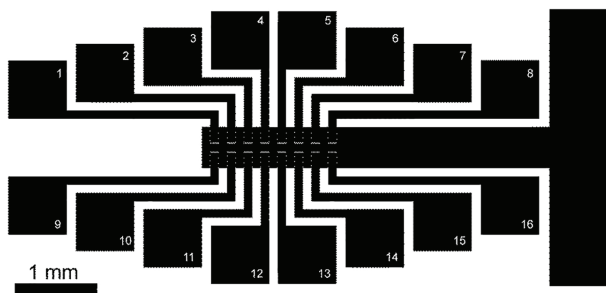


Рис. 1. Схема микроэлектродной матрицы для измерения электрического сопротивления индивидуальных УНТ

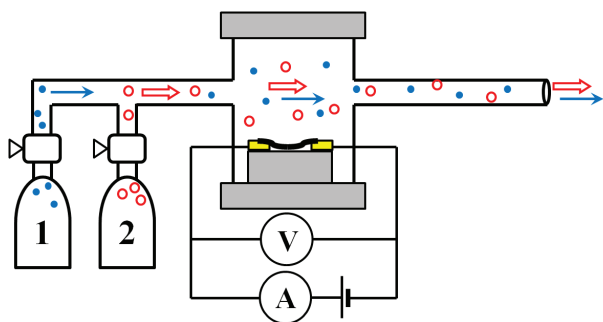


Рис. 2. Схема установки для измерения газовой чувствительности индивидуальных УНТ: 1 — сухой азот, 2 — детектируемый газ

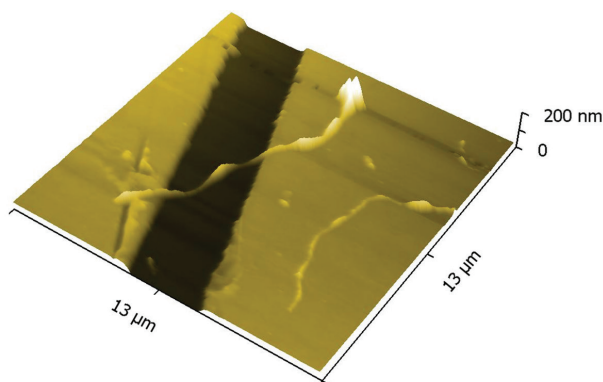


Рис. 3. АСМ изображение N-МУНТ, лежащей на электродах микроэлектродной матрицы

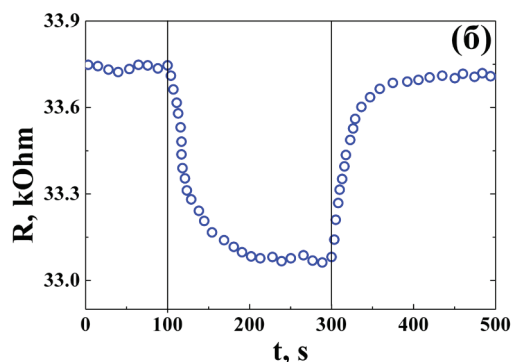
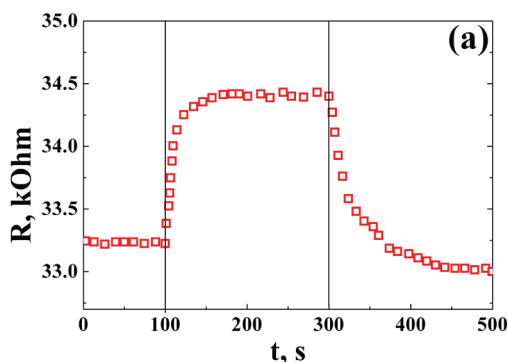


Рис. 4. Изменение сопротивления исходной N-МУНТ с временем экспозиции в  $\text{NO}_2$  (а) и  $\text{NH}_3$  (б)

$\text{SiO}_2/\text{Si}$ . N-МУНТ осаждались на микроэлектродную матрицу методом центрифугирования из спиртовой суспензии, полученной путем ультразвукового диспергирования в этиловом спирте.

С использованием металлографического микроскопа на образцах находились индивидуальные N-МУНТ, расположенные одновременно на двух микроэлектродах. Факт обнаружения индивидуальной нанотрубки и наличия контакта с микроэлектродами удостоверялся путем сканирования участка поверхности микроэлектродной матрицы с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) MFP-3D в ОмЦКП СО РАН. Далее с помощью зондовой станции и прецизионного мультиметра AM1038 измерялось электрическое сопротивление индивидуальных N-МУНТ.

На рис. 2 представлена схема установки для определения газовой чувствительности N-МУНТ. Установка, состоящая из газовой ячейки, системы напуска и удаления газов и комплекта электроизмерительных приборов, позволяет регистрировать изменение сопротивления УНТ при экспозиции в атмосфере с заданной концентрацией газа-окислителя — диоксида азота ( $\text{NO}_2$ ) и газа-восстановителя — аммиака ( $\text{NH}_3$ ).

Образцы индивидуальных N-МУНТ помещались в газовую ячейку с контролируемой влажностью (с помощью потока сухого азота в изолированной ячейке достигалась относительная влажность около 5 %). Затем системой напуска вводился газ ( $\text{NO}_2/\text{NH}_3$ ) с дозой 50 ppb. При этом регистрировалось изменение сопротивления N-МУНТ во время экспозиции в газовой среде.

На основе полученных данных строились графики изменения сопротивления исходных и облученных N-МУНТ в зависимости от времени экспозиции в диоксиде азота и аммиаке, а также проводился расчет относительной газовой чувствительности по формуле:

$$S = \frac{R - R_0}{R_0} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где  $R_0$  — сопротивление N-МУНТ до воздействия газа,  $R$  — сопротивление нанотрубки при адсорбции газа.

**Результаты и обсуждения.** На рис. 3 представлен пример АСМ изображения индивидуальной N-МУНТ, лежащей на двух соседних микроэлектродах. Из рисунка видно, что исследуемый объект является индивидуальной нанотрубкой, имеющей механический контакт с золотыми микроэлектродами.

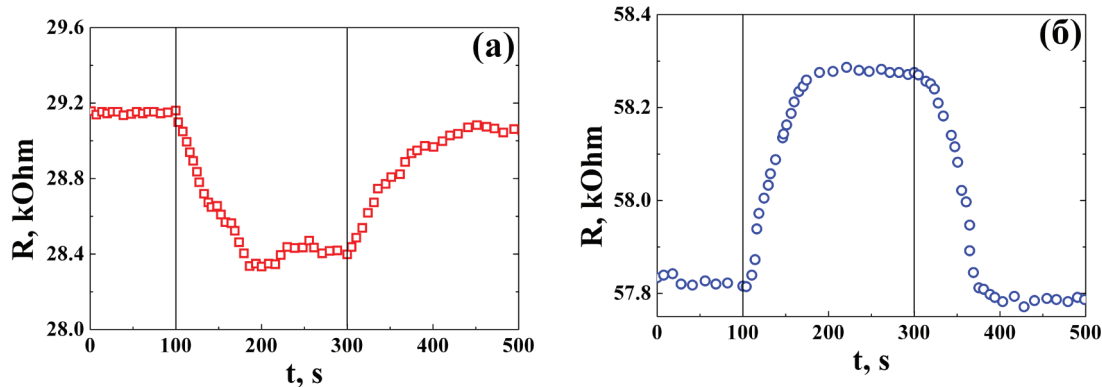


Рис. 5. Изменение сопротивления облученной протонами N-МУНТ с временем экспозиции в  $\text{NO}_2$  (а) и  $\text{NH}_3$  (б)

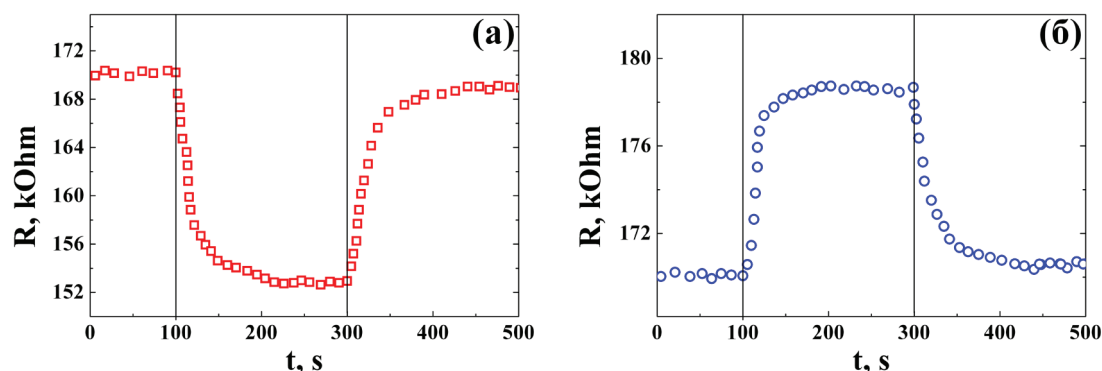


Рис. 6. Изменение сопротивления облученной ионами аргона N-МУНТ с временем экспозиции в  $\text{NO}_2$  (а) и  $\text{NH}_3$  (б)

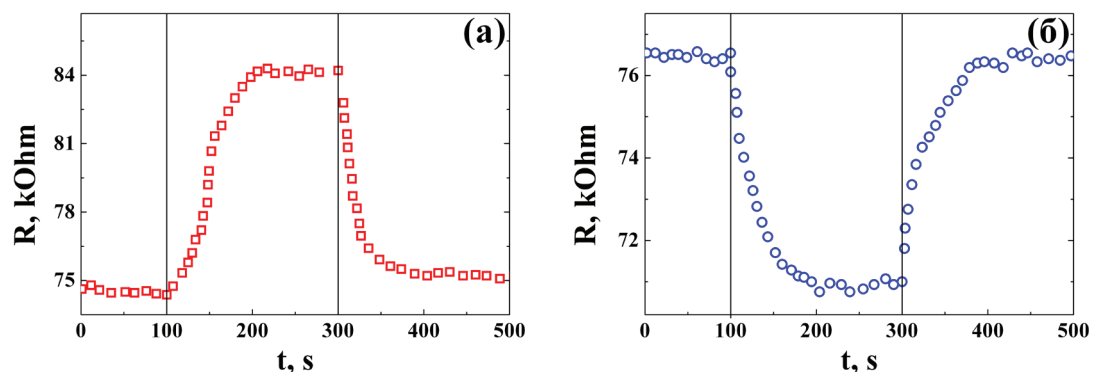


Рис. 7. Изменение сопротивления облученной электронами N-МУНТ с временем экспозиции в  $\text{NO}_2$  (а) и  $\text{NH}_3$  (б)

Знак изменения сопротивления УНТ при экспозиции в газе зависит от соотношения концентраций носителей заряда, которое определяет тип проводимости УНТ. Так, молекулы газа-окислителя  $\text{NO}_2$ , адсорбируясь на поверхность УНТ n-типа проводимости, захватывают основные носители заряда — электроны, уменьшая их концентрацию, что приводит к росту сопротивления. В случае УНТ p-типа проводимости захват электронов приводит к росту концентрации основных носителей заряда — дырок, что, в свою очередь, будет уменьшать сопротивление.

На рис. 4 показаны временные характеристики изменения сопротивления исходной N-МУНТ при адсорбции-десорбции диоксида азота и аммиака. В процессе адсорбции диоксида азота на N-МУНТ ее сопротивление увеличивается, а при десорбции

газа — уменьшается. В случае адсорбции аммиака наблюдается противоположное изменение сопротивления N-МУНТ. Знак изменения сопротивления показывает, что исходные N-МУНТ обладают n-типом проводимости. Полученные данные подтверждают, что примесь азота является донором электронов для УНТ.

На рис. 5 приведены временные характеристики изменения сопротивления облученной протонами N-МУНТ при экспозиции в диоксиде азота и аммиаке. Из рисунка видно, что изменения сопротивления носят противоположный характер тому, который наблюдался в исходных N-МУНТ. Это свидетельствует о том, что облученная протонами нанотрубка обладает p-типом проводимости и основными носителями заряда в ней являются дырки.

Относительная газовая чувствительность индивидуальных N-МУНТ, исходной и облученных ионами и электронами

Вид N-МУНТ	Относительная газовая чувствительность $S$ , %	
	$\text{NO}_2$ (50 ppm)	$\text{NH}_3$ (50 ppm)
Исходная	3,6	-2,0
Облученная $\text{H}^+$	-2,8	0,8
Облученная $\text{Ar}^+$	-10,3	5,1
Облученная $e^-$	13,1	-7,5

На рис. 6 представлены графики изменения сопротивления облученной ионами аргона N-МУНТ от времени экспозиции в газах. Здесь наблюдается картина, аналогичная N-МУНТ, облученных протонами. Таким образом, при облучении N-МУНТ ионами аргона происходит инверсия типа проводимости с n-типа на p-тип

На рис. 7 показаны графики изменения сопротивления индивидуальной N-МУНТ, облученной электронами, в процессе адсорбции газов. Знак изменения сопротивления при экспозиции в диоксиде азота и аммиаке указывает на то, что она, так же как и исходная N-МУНТ, обладает проводимостью n-типа. При адсорбции  $\text{NO}_2$  происходит захват электронов с поверхности нанотрубки, их концентрация уменьшается, что приводит к росту сопротивления. При адсорбции  $\text{NH}_3$  происходит инжекция электронов в нанотрубку, их концентрация увеличивается, что обеспечивает уменьшение сопротивления.

В табл. 1 представлены результаты определения относительной газовой чувствительности N-МУНТ. Знак величины относительной газовой чувствительности соответствует знаку изменения сопротивления нанотрубок, согласно выражению (1).

Рост газовой чувствительности относительно чувствительности исходных N-МУНТ наблюдается только для нанотрубок, облученных электронами и ионами аргона. Относительно щадящее по своему воздействию облучение ускоренными электронами, не приводит к образованию большой концентрации точечных дефектов вакансионного типа в стенках нанотрубки, которые, как правило, являются акцепторами электронов [6]. При этом снижается концентрация электронов, но n-тип проводимости сохраняется. Благодаря такому снижению концентрации свободных электронов даже незначительное её изменение при адсорбции газов приводит к заметному изменению сопротивления и обеспечивает более высокую газовую чувствительность к обоим типам газов. Такое поведение газовой чувствительности N-МУНТ, облученных электронами, подтверждается ранее выполненными измерениями концентрации носителей заряда при адсорбции аммиака и диоксида азота [10].

Изменение знака относительной газовой чувствительности N-МУНТ, облученных протонами и ионами аргона, свидетельствует об инверсии типа проводимости с n-типа на p-тип, что подтверждается ранее выполненными измерениями концентрации носителей заряда в них [10]. Вероятно, ионное облучение приводит к образованию в N-МУНТ достаточной высокой концентрации вакансий. В ре-

зультате захвата электронов вакансиями основными носителями заряда в облученных ионами N-МУНТ становятся дырки. Инверсия типа проводимости не приводит к заметному изменению газовой чувствительности N-МУНТ, облученных протонами, которая сохраняется на уровне исходной N-МУНТ. Более тяжелые ионы аргона вносят гораздо более существенные нарушения в структуру стенок УНТ и создают, наряду с точечными дефектами, значительную долю протяженных дефектов [6], которые могут менять сорбционную способность УНТ и обеспечивать их более высокую газовую чувствительность.

**Заключение.** Изучены изменения электрического сопротивления индивидуальных легированных азотом многостенных углеродных нанотрубок, исходных и облученных протонами, ионами аргона и электронами при экспозиции в аммиаке и диоксиде азота при комнатной температуре. По знаку изменения сопротивления при адсорбции газов установлено, что исходные N-МУНТ имеют проводимость n-типа, N-МУНТ, облученные протонами и ионами аргона, обладают проводимостью p-типа, а облученные электронами — проводимостью n-типа.

На основе полученных зависимостей сопротивления от времени экспозиции в газах определена относительная газовая чувствительность исследованных N-МУНТ. Наибольшая газовая чувствительность к обоим типам газов наблюдается для N-МУНТ, облученных электронами, ее рост связывается с уменьшением концентрации основных носителей заряда. Значительное увеличение газовой чувствительности N-МУНТ, облученных ионами аргона, связывается с изменением их сорбционной способности.

### Благодарности

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 государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Авторы выражают благодарность младшему научному сотруднику ОНЦ СО РАН Соколову Д. В. и студентке ОмГУ им. Ф. М. Достоевского Карабаевой Д. Б. за помощь в подготовке статьи, ведущему инженеру-технологу Щербаковой А. А. за диспергирование и высаживание индивидуальных нанотрубок.

## Библиографический список

1. Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications / Eds.: A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. 720 p. DOI: 10.1007/978-3-540-72865-8.
2. Gupta N., Gupta S. M., Sharma S. K. Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications // Carbon Lett. 2019. Vol. 29. P. 419–447. DOI: 10.1007/s42823-019-00068-2.
3. Schroeder V., Savagatrup S., He M. [et al.]. Carbon Nanotube Chemical Sensors // Chem. Rev. 2019. Vol. 119. P. 599–663. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00340.
4. Tilmaciu C. M., Morris M. C. Carbon nanotube biosensors // Front Chem. 2015. Vol. 3. P. 59. DOI: 10.3389/fchem.2015.00059.
5. Wang Y., Yeow J. T. W. A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors // Journal of Sensors. 2009. Vol. 2009. 493904. DOI: 10.1155/2009/493904.
6. Krashennnikov A. V., Nordlund K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 071301. DOI: 10.1063/1.3318261.
7. Gómez-Navarro C., De Pablo P. J., Gómez-Herrero J. [et al.]. Tuning the conductance of single-walled carbon nanotubes by ion irradiation in the Anderson localization regime // Nature Mater. 2005. Vol. 4. P. 534–539. DOI: 10.1038/nmat1414.
8. Yan L., Zhou G., Ishaq A. [et al.]. Improving the electrical conductivity of multi-walled carbon nanotube networks by H ion beam irradiation // Carbon. 2011. Vol. 49. P. 2141–2161. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.12.067.
9. Krashennnikov A. V., Banhart F. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams // Nature Mater. 2007. Vol. 6. P. 723–733. DOI: 10.1038/nmat1996.
10. Sokolov D. V., Davletkildiev N. A., Bolotov V. V., Lobov I. A. Electrical properties of irradiated individual multi-walled carbon nanotubes after gas adsorption // IOP Conference Series:

Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 443. P. 012034. DOI: 10.1088/1757-899X/443/1/012034.

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

SPIN-код: 6152-0060

ORCID: 0000-0002-5591-6118

AuthorID (SCOPUS): 6507151568

ResearcherID: J-4322-2013

**МОСУР Евгений Юрьевич**, кандидат физико-математических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

ORCID: 0000-0003-4890-0297

**ЛОБОВ Иван Андреевич**, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 4327-6797

ORCID: 0000-0003-2527-1715

Адрес для переписки: nadim@obisp.oscsbras.ru

## Для цитирования

Давлеткильдеев Н. А., Мосур Е. Ю., Лобов И. А. Газочувствительные свойства индивидуальных углеродных нанотрубок, модифицированных ионным и электронным облучением // Омский научный вестник. 2020. № 5 (173). С. 89–93. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-173-89-93.

Статья поступила в редакцию 11.09.2020 г.

© Н. А. Давлеткильдеев, Е. Ю. Мосур, И. А. Лобов