



ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, МЕТРОЛОГИЯ И ИНФОРМАЦИОННО- ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ

УДК 539.216.1:546.82:620.187:537.311.3
DOI: 10.25206/1813-8225-2020-172-36-41

В. В. БОЛОТОВ
Е. В. КНЯЗЕВ
И. В. ПОНОМАРЕВА
В. Е. РОСЛИКОВ

Омский научный центр СО РАН,
г. Омск

МОРФОЛОГИЯ И ГАЗОВЫЙ ОТКЛИК НАНОКОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОБЛУЧЕННЫХ АНСАМБЛЕЙ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДА ТИТАНА

Получены нанокompозитные структуры на многостенных углеродных нанотрубках, предварительно функционализированных облучением ионами аргона и нестехиометрического оксида титана, нанесенного магнетронным осаждением (МУНТ/ TiO_x). Исследованы морфология ансамблей из индивидуальных функционализированных ионами аргона композитных наноструктур МУНТ/ TiO_x и газовый отклик этих наноструктур к NO_2 и H_2S . Облучение слоев МУНТ приводит к увеличению сопротивления в 1,5 раза. Изменение сопротивления нанокompозита МУНТ/ TiO_x при адсорбции газов повторяет аналогичное изменение сопротивления ансамбля облученных МУНТ, которые проявляют газочувствительные свойства, характерные для материала с р-типом проводимости — снижение сопротивления при экспозиции в газе-окислителе и рост сопротивления в газе-восстановителе.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, оксид титана, наноструктуры, облучение, газовый отклик.

Введение. Проблема мониторинга состояния окружающей среды остро стоит в производстве, транспорте и в обеспечении безопасности. Состояние воздушной среды непосредственно влияет на качество жизни людей.

Несмотря на продолжительное и эффективное использование химических газовых сенсоров в качестве средств контроля за состоянием технологических процессов и окружающей среды, проблема поиска новых материалов, обладающих высокой

селективной чувствительностью к определенному типу молекул, продолжает оставаться актуальной [1]. Одними из таких материалов могут служить сенсорные структуры на основе нанокompозитов пористых материалов и металлооксидных полупроводников.

Ансамбли одномерных структур — углеродных нанотрубок обладают целым рядом уникальных свойств, что делает их привлекательным объектом для исследований в области сенсорики. Углеродные нанотрубки, благодаря своим уникальным свойствам, таким как большое отношение поверхности к объему, возможность управляемого введения дефектов, пористая структура, обладают высокой адсорбционной способностью к различным химическим реагентам. Это открывает значительные перспективы применения УНТ в качестве основы электронных устройств, в том числе как чувствительный материал в химических микро- и наносенсорах [2]. Однако нефункционализированные УНТ обладают низкой чувствительностью, необратимостью, медленным восстановлением, отсутствием отклика ко многим адсорбированным молекулам (H_2 , CO , NH_3 , CH_4) [3]. Традиционные металлооксидные газовые датчики имеют широкий диапазон обнаружения газа и хорошую селективность по отношению к различным газам, но их чувствительность обнаружения и скорость отклика низкие, а рабочая температура выше $500\text{ }^\circ\text{C}$, что приводит к высокому энергопотреблению [4]. Понизить рабочие температуры можно путем создания новых материалов в виде наноструктур [4]. В сенсорных применениях малый размер и большое отношение площади поверхности к объему наноматериалов необходимы для улучшения чувствительности. Данным характеристикам удовлетворяют многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), получаемые химическим осаждением (Chemical vapor deposition, CVD), и оксид титана [4–6].

Ранее в наших исследованиях [7–9] была показана возможность направленного изменения внутренней структуры многостенных углеродных нанотрубок путем воздействия на них ионного облучения и последующих отжигов в инертной атмосфере. Комбинация данных воздействий является эффективным способом функционализации углеродных нанотрубок и модификации их электрофизических свойств. В работах [8–9] показано, что применение ионной обработки повышает межфазную адгезию и позволяет формировать композиты с равномерным распределением оксида олова по поверхности углеродных нанотрубок в виде сплошных слоев, обладающих однородной структурой. В работах [10–11] высокоразрешающими методами электростатической силовой микроскопии и проводящей атомно-силовой микроскопии были исследованы изменения продольной электрической проводимости индивидуальных функционализированных ионами аргона МУНТ и композитных наноструктур МУНТ/ SnO_x и МУНТ/ TiO_x при адсорбции молекул NO_2 и NH_3 . 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. Целью настоящей работы было исследование морфологии ансамблей из индивидуальных функционализированных ионами аргона композитных наноструктур МУНТ/ TiO_x и газового отклика этих наноструктур к NO_2 и H_2S .

Методика эксперимента. Слои МУНТ синтезировались на подложках из монокристаллического кремния с окисленным слоем толщиной 100 нм методом CVD [12] при термическом разложении ацетонитрила в потоке аргона при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве катализатора использовался ферроцен, растворенный в прекурсор в соотношении $100:1$.

Исходные МУНТ очищались от углеродных и металлических примесей термической ($T = 390\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч , воздух) и химической (40% HCl , 24 ч) обработками с последующей промывкой и диспергированием в ультразвуке. Полученная суспензия наносилась спрей-методом на подложки Si/SiO_2 . В объеме полученного ансамбля нанотрубки располагаются преимущественно копланарно поверхности, за счет чего повышается эффективность ионного воздействия [7]. Для функционализации МУНТ структурными дефектами применялся пучок ионов аргона 5 кэВ , доза — $1 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$. Целью функционализации являлось снижение проводимости МУНТ и повышение адгезии металлооксидного покрытия к МУНТ.

Композитные наноструктуры МУНТ/ TiO_x формировались путем нанесения титана на поверхность функционализированных МУНТ методом магнетронного распыления [13] и последующего окисления при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов на воздухе.

Структура МУНТ исследовалась методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа JEOL JEM-2100, растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JEOL JSM-6610 LV. Данные об элементном составе образцов были получены с помощью энергодисперсионного анализатора Inca-X-act.

Исследование газового отклика полученных наноструктур проводилось в газовой камере путем оценки изменения сопротивления при воздействии следующих газов: диоксид азота и сероводорода. Сопротивление наноструктур определялось из вольт-амперных характеристик (ВАХ), в диапазоне от -5 до $+5\text{ В}$. Измерения проводились с помощью LCR Meter Agilent E4980A при комнатной температуре.

Величина газового отклика наноструктур к газам определялась по формуле:

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

где R_g — сопротивление после адсорбции газа, R_a — исходное сопротивление (до напуска газа).

Результаты и обсуждение. Согласно данным ПЭМ, исходные МУНТ обладают бамбукоподобной структурой, характерной для азотлегированных нанотрубок (рис. 1А) [14–15].

Внешний диаметр углеродных нанотрубок варьируется в диапазоне от 20 до 60 нм . Межплоскостное расстояние между графеновыми слоями в стенках исходных МУНТ, полученное по результатам быстрого Фурье-анализа изображений, составляет $-0,34$ – $0,35\text{ нм}$, что соответствует значению межплоскостного расстояния для МУНТ. На внешней поверхности МУНТ наблюдаются крупные дефекты в виде кратеров с характерными размерами до 15 нм . Данные дефекты образовались в результате процесса химической очистки от частиц катализатора.

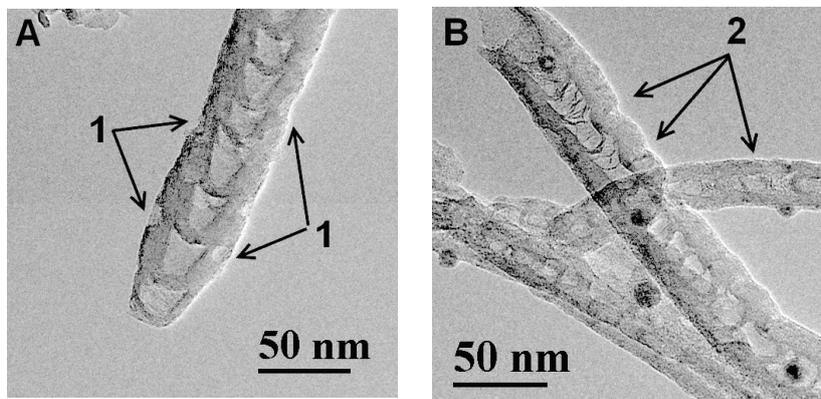


Рис. 1. ПЭМ изображение МУНТ. А — исходные МУНТ после процедуры очистки; В — МУНТ после облучения ионами Ag^+ с энергией 5 кэВ. 1 — дефекты на поверхности МУНТ, образованные в результате очистки от катализатора; 2 — дефекты на поверхности МУНТ после облучения

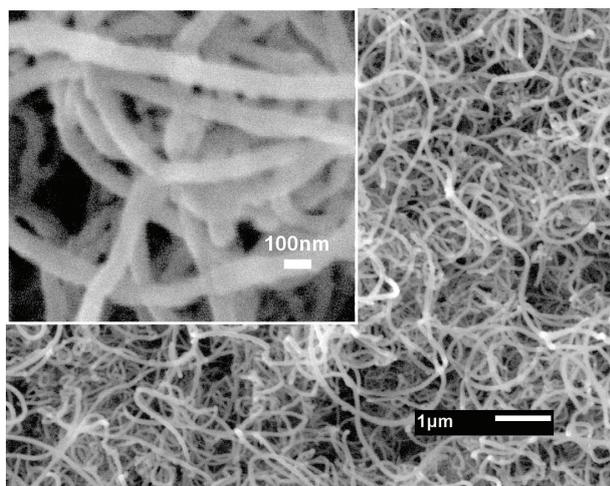


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности композита МУНТ/ TiO_x , полученный методом магнетронного напыления

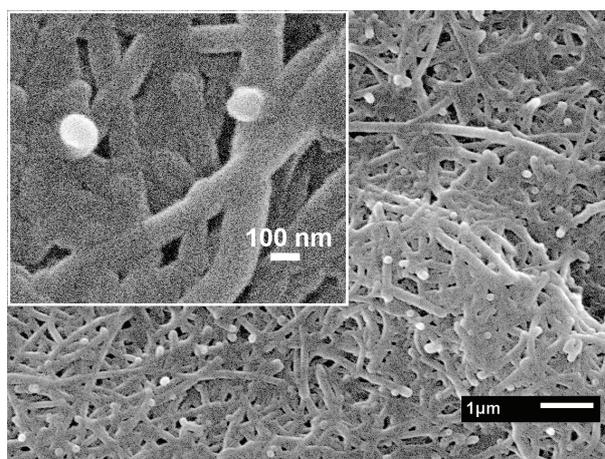


Рис. 3. РЭМ изображения поверхности композита МУНТ/ TiO_x , полученный методом магнетронного напыления на предварительно облученных МУНТ

Таблица 1

Данные ЭДА. Значение концентрации элементов композита МУНТ/ TiO_x , полученного методом магнетронного напыления. Все результаты в атомных процентах

Точка анализа	C	O	Si	Ti	Fe
МУНТ(необлученные)/ TiO_x					
Точка 1	53,56	14,75	30,45	1,01	0,24
Точка 2	54,21	14,16	30,51	0,9	0,23
Точка 3	51,65	18,33	28,47	1,29	0,26
МУНТ(облученные)/ TiO_x					
Точка 1	69,27	8,14	21,66	0,93	
Точка 2	75,42	7,51	16,07	0,95	0,04
Точка 3	75,1	8,49	15,26	0,91	0,04

Облучение МУНТ ионами аргона с энергией 5 кэВ существенно не меняет морфологию нанотрубок. На поверхности МУНТ наблюдаются крупные дефекты. Для уменьшения шунтирующего эффекта низкоомных МУНТ, ансамбли горизонтально ориентированных нанотрубок подвергались облу-

чению пучком ионов Ag^+ с энергией 5 кэВ. Облучение МУНТ ионами Ag^+ вызывает формирование множества точечных дефектов в структуре МУНТ, что в свою очередь приводит к увеличению сопротивления углеродных нанотрубок за счет рассеяния носителей заряда на дефектах. Также дефекты во внешних графеновых слоях способствуют более равномерному распределению оксида титана по поверхности нанотрубок [8 – 10].

По данным РЭМ (рис. 2) видно, что на поверхности углеродных трубок формируется равномерная пленка TiO_x . Толщина слоя оксида титана на трубке достигает 10–20 нм, увеличивая внешний диаметр МУНТ. Данные энергодисперсионного анализа (ЭДА) указывают на равномерное распределение пленки по поверхности образца (табл. 1). Относительно небольшие значения концентрации Ti по данным ЭДА обусловлены особенностью метода магнетронного напыления оксида титана, при котором пленка формируется в приповерхностной области образца.

Предварительное облучение МУНТ существенно не меняет морфологию поверхности слоя нанокompозита МУНТ/ TiO_x . (рис. 3). Данные ЭДА указывают на равномерное распределение титана по поверхности образца (табл. 1). Как и в случае необлученных МУНТ, пленка TiO_x располагается преимущественно в приповерхностной области слоя МУНТ.

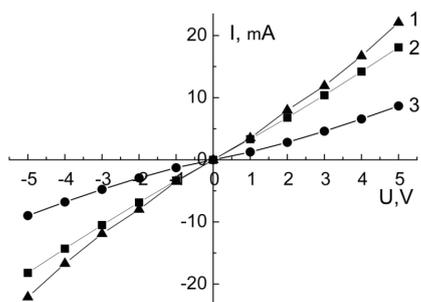


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика: 1 — исходные ансамбли МУНТ; 2 — ансамбли МУНТ, облученные ионами аргона с энергией 5 кэВ; 3 — облученные ансамбли МУНТ/ TiO_x

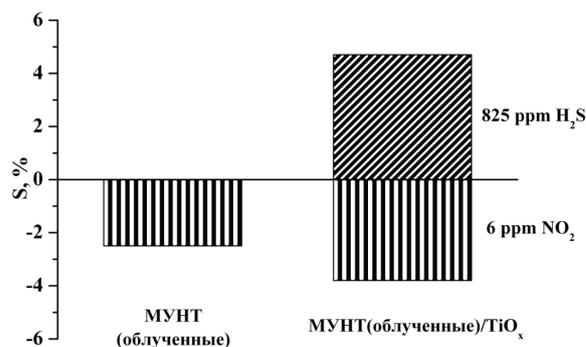
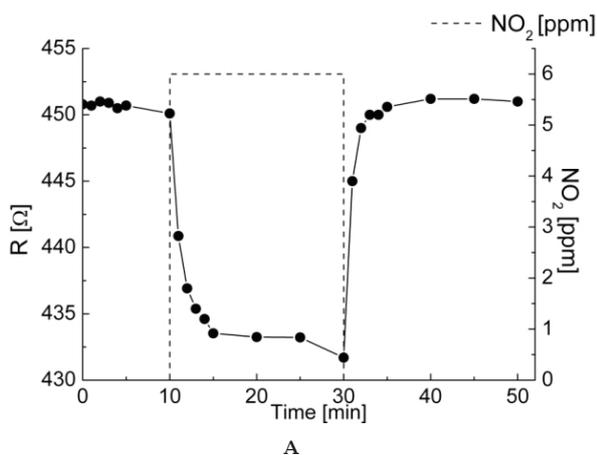
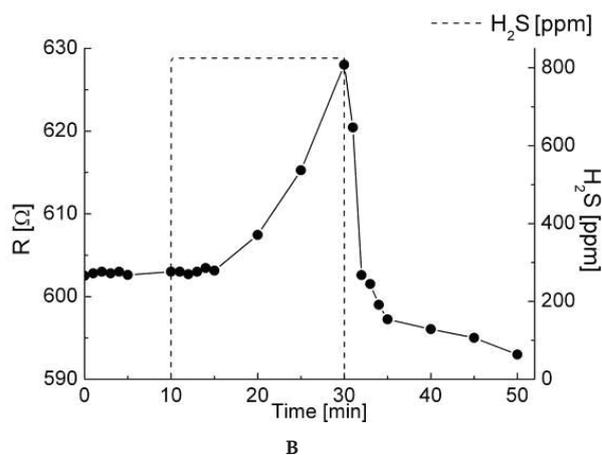


Рис. 5. Диаграммы газового отклика к газам при комнатной температуре



А



В

Рис. 6. Кинетика изменения сопротивления слоя нанокompозита МУНТ/ TiO_x при экспозиции в NO_2 (А) и H_2S (В) при комнатной температуре

Для получения нанокompозитов с высокой газовой чувствительностью наиболее рациональным представляется включение в механизм отклика на адсорбированные молекулы обоих компонентов композита. Известно, что МУНТ, вследствие присутствия кислородных вакансий, обладают, как правило, дырочной проводимостью [16–18], а нестехиометричные оксиды титана обладают электронной проводимостью [5–6, 19]. Таким образом, индивидуальную нанокompозитную структуру МУНТ/ TiO_x можно рассматривать как гетероструктуру с барьерным слоем [20]. В таком случае, влияние адсорбированных молекул газов будет заметно, если электрохимические процессы будут происходить и в компонентах композита, и в барьерной области. Для реализации такого механизма, синтезировались тонкие (порядка 10 нм) слои металлооксидного компонента.

Вольт-амперные характеристики исходных, облученных и модифицированных оксидами металлов ансамблей МУНТ имели линейный характер (рис. 4). Из полученных ВАХ рассчитывалось сопротивление структур. Оценка сопротивлений данных структур показывает, что облучение слоев МУНТ приводит к увеличению их сопротивления в 1,5 раза с ~200 Ом до ~280 Ом. Последующая процедура нанесения TiO_x на поверхность облученных МУНТ, при создании нанокompозита, увеличивает сопротивление до ~450–600 Ом. Однако величина сопротивления ансамблей МУНТ возрастает лишь

в 1,5–2 раза, а не на порядки, как это ожидалось, в присутствии высокоомного TiO_x . Поэтому можно заключить, что, как и в случае индивидуальных наноструктур, величина проводимости слоев определяется в основном проводимостью внешних графеновых стенок МУНТ, а не металлооксидного компонента.

Из рис. 5 видно, что модификация облученных МУНТ с помощью TiO_x увеличивает отклик на NO_2 . Облученные МУНТ без оксида титана не имеют отклика на H_2S , и в то же время МУНТ, модифицированные TiO_x , обладают чувствительностью к молекулам H_2S . Сопротивление нанокompозита МУНТ/ TiO_x уменьшалось при экспозиции в газе-окислителе NO_2 и увеличивалось в газе-восстановителе H_2S , что нехарактерно для полупроводниковых материалов с проводимостью n-типа, каким является используемый оксид TiO_x . На рис. 6 представлена кинетика изменения сопротивления сенсорных структур МУНТ/ TiO_x при экспозиции в NO_2 и H_2S . Изменение сопротивления нанокompозита МУНТ/ TiO_x при адсорбции газов повторяет аналогичное изменение сопротивления ансамбля облученных МУНТ, которые проявляют газочувствительные свойства, характерные для материала с p-типом проводимости — снижение сопротивления при экспозиции в газе-окислителе и рост сопротивления в газе-восстановителе. Такое поведение сенсорных структур МУНТ/ TiO_x может быть обусловлено особенностью формирования слоя композита. Так, при

нанесении металлооксидного компонента на слой МУНТ, в местах механического контакта нанотрубок друг с другом, металлооксид TiO_x не осаждается. Таким образом, отклик на адсорбированный газ для слоев МУНТ/ TiO_x обусловлен в значительной степени изменением сопротивления самих МУНТ, а не металлооксидного компонента. Подобное поведение наблюдалось в композитной структуре МУНТ/ TiO_2 при нанесении оксида титана методом screen-printing при экспозиции в NH_3 [21].

Заключение. Полученные нанокompозиты на ансамблях многостенных углеродных нанотрубок, предварительно функционализированных ионами аргона и нестехиометрическим оксидом титана, показали газовый отклик к NO_2 и H_2S . Изменение сопротивления нанокompозита МУНТ/ TiO_x при адсорбции газов повторяет аналогичное изменение сопротивления ансамбля облученных МУНТ, которые имеют поведение, характерное для материала с p-типом проводимости.

Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН в соответствии с Программой ФНИ ГАН на 2013–2020 годы (номер государственной регистрации проекта в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

В работе было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Библиографический список

1. Васильев Р. Б., Рябова Л. И., Румянцева М. Н., Гасков А. М. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров // *Успехи химии*. 2004. Т. 73 (10). С. 1019–1038.
2. Елецкий А. В. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок // *Успехи физических наук*. 2004. Т. 174, № 11. С. 1191–1231.
3. Dhall S., Jaggi N. Room temperature hydrogen gas sensing properties of Pt sputtered F-MWCNTs/ SnO_2 network // *Sensors and Actuators B Chemical*. 2015. Vol. 210. P. 742–747. DOI: 10.1016/j.snb.2015.01.031.
4. Liu H., Ma H., Zhou W. [et al.]. Synthesis and gas sensing characteristic based on metal oxide modification multiwall carbon nanotube composites // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258. P. 1991–1994. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.05.081.
5. Bai J., Zhou B. Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 10131–10176. DOI: 10.1021/cr400625j.
6. Nguyen Duc Hoa, Vu Van Quang, Dojin Kim [et al.]. General and scalable route to synthesize nanowire-structured semiconducting metal oxides for gas-sensor applications // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 549. P. 260–268. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.09.051.
7. Князев Е. В., Болотов В. В., Ивлев К. Е., Поворозник С. Н., Кан В. Е., Соколов Д. В. Структура и электрофизические свойства многостенных углеродных нанотрубок, подвергнутых облучению ионами аргона // *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61, вып. 3. С. 564–570. DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47252.259.
8. Korusenko P. M., Nesov S. N., Bolotov V. V., Povoroznyuk S. N., Sten'kin Yu. A., Pushkarev A. I., Fedorovskaya E. O., Smirnov D. A. Structure and electrochemical characterization of $SnOx/Sn@MWCNT$ composites formed by pulsed ion beam irradiation // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 793. P. 723–731. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.04.066.
9. Несов С. Н., Корусенко П. М., Болотов В. В., Ивлев К. Е., Черников Е. В., Поворозник С. Н. Функционализация многостенных углеродных нанотрубок ионным пучком для повы-

шения межфазной адгезии в композитах с оксидом олова // *Письма в ЖТФ*. 2020. Т. 46, вып. 15. С. 25–28.

10. Bolotov V. V., Kan V. E., Knyazev E. V., Davletkildiev N. A., Ponomaryova I. V., Nesov S. N., Korusenko P. M., Povoroznyuk S. N., Roslikov V. E., Sachkov V. A., Stenkin Yu. A. Synthesis and investigation of the nanocomposite materials based on multi-walled carbon nanotubes and metal oxides // *American Institute of Physics Conference Proceedings*. 2018. Vol. 2007. P. 040003-1-040003-16. DOI: 10.1063/1.5051930.

11. Davletkildiev N. A., Sokolov D. V., Mosur E. Yu., Bolotov V. V. Gas sensing properties of individual composite nanostructures $TiO_{2x}/MWCNT$ and $SnOx/MWCNT$ measured by scanning probe microscopy // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 699. 012010. P. 1–4. DOI: 10.1088/1757-899X/699/1/012010.

12. Кудашов А. Г., Куреня А. Г., Окотруб А. В. [и др.]. Синтез и структура пленок углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке // *Журнал технической физики*. 2007. Т. 77, вып. 12. С. 96–100.

13. 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/ $TiOx$ nanocomposite structure using magnetron method for gas sensing application // *American Institute of Physics Conference Proceedings*. 2017. Vol. 1876. P. 020063-1–020063-7.

14. Bolotov V. V., Korusenko P. M., Nesov S. N., Povoroznyuk S. N., Knyazev E. V. 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 Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2014. Vol. 337. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.07.014.

15. Бурцев А. А., Павлов А. А., Кицок Е. П., Григорьев Ю. А. [и др.]. Исследование автоэмиссионной катодно-сеточной структуры на основе углеродных нанотрубок для электронно-оптических систем с ленточным пучком // *Письма в ЖТФ*. 2017. Т. 43, вып. 11. С. 88–94. DOI: 10.21883/PJTF.2017.11.44701.16570.

16. Mittal M., Kumar A. Carbon nanotube (CNT) gas sensors for emissions from fossil fuel burning. Review // *Sensors and Actuators B Chemical*. 2014. Vol. 203. P. 349–362. DOI: 10.1016/j.snb.2014.05.080.

17. Villalpando-Paez F., Romero A. H., Munoz-Sandoval E. [et al.]. Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CNx nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 2004. Vol. 386. P. 137–143. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.01.052.

18. Adjizian J.-J., Leghrib R., Koos A. A. [et al.]. Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection // *Carbon*. 2014. Vol. 66. P. 662–673. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.064.

19. Haidry A. A., Schlosser P., Durina P. [et al.]. Hydrogen gas sensors based on nanocrystalline TiO_2 thin films // *Cent. Eur. J. Phys.* 2011. Vol. 9 (5). P. 1351–1356. DOI: 10.2478/s11534-011-0042-3.

20. Llobet E., Espinosa E. H., Sotter E. [et al.]. Carbon nanotube– TiO_2 hybrid films for detecting traces of O_2 // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19. 375501. P. 1–11. DOI: 10.1088/0957-4484/19/37/375501.

21. Sanchez M., Rincon M. E. Sensor response of sol-gel multiwalled carbon nanotubes- TiO_2 composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques // *Sensors and Actuators B*. 2009. Vol. 140. P. 17–23.

БОЛОТОВ Валерий Викторович, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), главный научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.
AuthorID (РИНЦ): 21134
SPIN-код: 5542-5407

ResearcherID: H-5863-2016
AuthorID (SCOPUS): 7006396218
Адрес для переписки: bolotov@obisp.oscsbras.ru
КНЯЗЕВ Егор Владимирович, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 2980-1947

AuthorID (РИНЦ): 666119

AuthorID (SCOPUS): 55657278600

Адрес для переписки: knyazev@obisp.oscsbras.ru

ПОНОМАРЕВА Ирина Витальевна, научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

AuthorID (РИНЦ): 150811

SPIN-код: 9179-7843

AuthorID (SCOPUS): 19638958100

Адрес для переписки: poni@obisp.oscsbras.ru

РОСЛИКОВ Владислав Евгеньевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 6053-9926

AuthorID (РИНЦ): 928846

ResearcherID: J-3167-2013

AuthorID (SCOPUS): 12781576000

Адрес для переписки: roslikov@obisp.oscsbras.ru

Для цитирования

Болотов В. В., Князев Е. В., Пономарева И. В., Росликов В. Е. Морфология и газовый отклик нанокompозитных структур на основе облученных ансамблей многостенных углеродных нанотрубок и оксида титана // Омский научный вестник. 2020. № 4 (172). С. 36–41. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-172-36-41.

Статья поступила в редакцию 10.06.2020 г.

© В. В. Болотов, Е. В. Князев, И. В. Пономарева,
В. Е. Росликов