

Сенсор из графитовой бумаги с многостенными нанотрубками

С. В. АНТОНЕНКО

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия,
e-mail: SVAntonenko@mephi.ru

Представлены результаты изучения вольт-амперных характеристик образцов из графитовой бумаги с многостенными нанотрубками. Экспериментально показано, что данные образцы пригодны для использования в качестве сенсоров для обнаружения примесей аммиака, водорода и хлора в воздухе.

Ключевые слова: сенсор, нанотрубки, графитовая бумага, плёнка, туннельная вольт-амперная характеристика.

The results of voltage-current characteristics study for sensors made of graphite paper with nanotubes are presented. It has been found experimentally, that these samples with carbon multiwall nanotubes are applicable as gas sensors for detection of NH_3 , H_2 and Cl_2 in air.

Key words: sensor, nanotubes, graphite paper, film, tunneling voltage-current characteristic.

Принципы функционирования газовых сенсоров основаны на физико-химических процессах на границе двух сред — газа и твердого тела. Исследуемый газ, обычно воздух, включает примеси, которые необходимо выявить с помощью сенсора. Примеси влияют на электрофизические свойства чувствительного элемента сенсора, регистрирующего и преобразующего изменения в соответствующий сигнал, указывающий на присутствие примеси в изучаемой среде.

Обзор газовых сенсоров и конструкций на основе нанотрубок приведен в [1]. Данные сенсоры позволяют получать зависимости электрофизических параметров образцов с углеродными нанотрубками от концентрации газа в среде. В [2] описан новый микроэлектронный сенсор на основе тонкослойного диода Шоттки с нанотрубками для детектирования водорода, с помощью которого изучено влияние потока водорода на вольт-амперные характеристики (ВАХ) диода при комнатной температуре.

Авторы [3, 4] предложили применять для формирования газовых сенсоров грифель, состоящий из прессованных нанотрубок, соединяющих золотые контакты, посаженные на бумагу. Использование такого грифеля упрощает изготовление индикатора примеси в атмосфере. В [4] также рассмотрен сенсор, позволяющий устанавливать концентрацию этилена в воздухе в зависимости от сопротивления нанотрубок.

Транзисторы из углеродных нанотрубок могут использоваться в качестве сенсоров газовых сред [5—7]. Для обнаружения аммиака двуокиси азота применяют одностенные нанотрубки (ОСНТ) диаметром 18 нм с дырочной проводимостью. Проводимость такой нанотрубки убывает в 100 раз после 10 мин воздействия смеси аммиака (0,1—1 %) и аргона. Через 12 ч при комнатной температуре или в течение 1 ч при 200 °С исходные электрические свойства такого сенсора восстанавливаются.

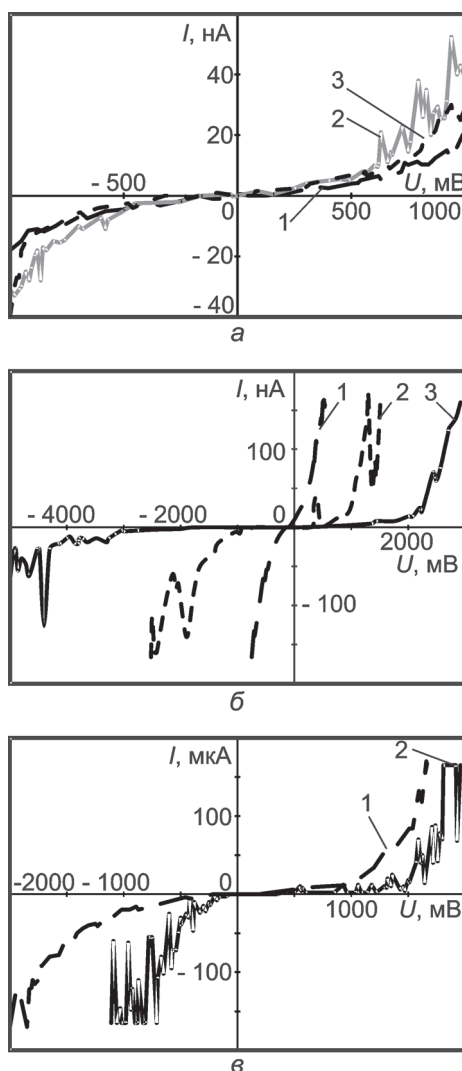
В [8] показан сенсор, в качестве которого использован резонансный контур в виде медного диска, покрытого углеродными нанотрубками (слой ОСНТ толщиной 10 мкм или слой многостенных нанотрубок (МСНТ) — 100 мкм). Сенсор помещался в вакуумной камере. При впуске паров аммиака

изменялась резонансная частота контура. Время восстановления прежней резонансной частоты контура после удаления аммиака 10 мин. В [9] описана зависимость термоЭДС от концентрации гелия, время восстановления прежнего значения термоЭДС после удаления гелия 50 мин. В [10] изучена ионизационная ячейка, состоявшая из анода-подложки, покрытого вертикально ориентированными МСНТ, и алюминиевого катода. Диаметр НТ 25—30 нм, а расстояние между ними — 50 нм. При подаче электрического поля большой напряжённости возникал электрический пробой. Каждому испытанию с разными газами соответствовало напряжение пробоя. В результате пробоя между электродами проходил ток разряда, значение которого пропорционально логарифму концентрации изучаемого газа (воздух, Ar, N_2 , O_2 , NH_3).

В данной статье предложен более простой, по сравнению с [1—10], метод изготовления газового сенсора из графитовой бумаги с МСНТ, исследованы его ВАХ.

Способ изготовления образцов графитовой бумаги с МСНТ с помощью токового отжига в упрощенном виде приведён в [11]. Кратко опишем этот метод. Первоначально был изготовлен гомогенный раствор: 2 мл тетраэтилортосиликата, 2 мл этанола, 1,5 мл водного раствора нитрата никеля и нитрата кобальта. Затем в него добавляли 0,5 мл 10 %-го раствора HF. Образовывался силикатный гель, в который погружали пластину графитовой бумаги, которую вынимали и высушивали при комнатной температуре. На графитовой бумаге образовывался тонкий слой силиката с нитратами никеля и кобальта. Далее проводили отжиг при температуре 650—750 °С для получения графитовой бумаги с МСНТ. В данной работе метод, изложенный в [11], был усовершенствован следующим образом: не применяли силикагель и использовали образец графитовой бумаги пористостью 81 %, состоящей из волокон диаметром 5—10 мкм, который просто пропитывали водными растворами нитрата никеля и нитрата кобальта (катализаторами) объёмом 1,5 мл и высушивали при комнатной температуре. Для синтеза образцов с МСНТ применяли вакуумную установку УРМ-3М. В вакуумной камере (дав-

ление $2,7 \cdot 10^{-4}$ Па) между держателями нагревателя помещали ленту из графитовой бумаги размером 10×1 см, которую нагревали до 450°C (для разложения нитратов), пропуская через неё ток. Затем бумагу отжигали током при температуре $700\text{—}720^\circ\text{C}$ в течение 2 мин в той же камере. В отличие от методики [12], в которой отжиг проводили в вакууме, здесь применяли отжиг в водороде. На следующем этапе вакуумную камеру наполняли водородом до давления 1,3 Па. Внутри камеры находилась мишень из чистого графита для реакторов с металлическими катализаторами из никеля, иттрия, железа. Там же оставалась лента. На мишень подавали отрицательное напряжение $V = 100\text{—}500$ В, под действием которого над ней зажигался газовый разряд силой тока $60\text{—}100$ мА. Положительные ионы из газового разряда бомбардировали мишень и распыляли атомы с ее поверхности. Таким образом на поверхности ленты осаждалась дополнительная пленка с нанотрубками. В результате были получены МСНТ диаметром $10\text{—}30$ нм, длиной до 1 мкм



Вольт-амперные характеристики образца графитовой бумаги с МСНТ на воздухе с примесями аммиака (а), водорода (б) и газообразного хлора (в):

1 — на воздухе без примеси; 2, 3 — на воздухе в момент введения указанной примеси и через 5 мин, соответственно

с $10\text{—}30$ слоями. Объём, занимаемый нанотрубками, достигал $80\text{—}90\%$ общего объёма графитовой плёнки. Для дальнейших экспериментов применяли образцы бумаги с углеродными МСНТ размером 1×1 см, вырезанные из приготовленной в эксперименте ленты.

В большинстве статей и обзоров приведены данные по изучению традиционных электрофизических свойств образцов с НТ [1—10, 13]. Можно использовать и более усовершенствованные методы по определению параметров материалов с нанотрубками. Например, в рамках решения проблем нанометрологии исследования ВАХ методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) проводили на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) СММ-2000 (Протон-МИЭТ, Зеленоград) для ряда металлов [14]. В данной статье представлены исследования электрофизических свойств образцов графитовой бумаги с углеродными МСНТ, проведённые с помощью сканирующего зондового микроскопа «Наноздюзатор» (НТ-МДТ, Зеленоград) в разных газовых средах. Линейность сканера по $YXZ < 0,1\%$, шумы по $YX < 0,3$ нм, шумы по $Z < 0,04$ нм. Туннельные ВАХ снимали на графитовой бумаге с углеродными МСНТ в режиме СТС. В этом режиме изучали туннелирование электронов между проводящим зондом и образцом при внешнем напряжении. В качестве зонда использовали остро заточенную вольфрамовую иглу радиусом закругления острия порядка 50 нм. Образцы графитовой бумаги обдували тестируемыми газами с помощью выносного щупа в форме пистолета с капилляром внутренним диаметром $0,3$ мм. Зависимости ВАХ образца в присутствии газовой примеси в воздухе снимали без изменения положения зонда над выбранной точкой образца и с момента подачи примеси, поэтому время срабатывания сенсора составило $5\text{—}20$ с.

На рис. а представлены результаты экспериментов по измерению ВАХ исследуемого образца графитовой бумаги с МСНТ на воздухе (кривая 1), на воздухе в момент введения примеси аммиака (кривая 2) и через 5 мин после её добавления (кривая 3). Оказалось, что в заданном диапазоне напряжений интервал измеряемых значений силы тока для кривых 2, 3 расширился по сравнению с кривой 1, угол наклона правых положительных ветвей кривых 2, 3 увеличился, левых — уменьшился. Также сенсор срабатывал в присутствии небольшого потока газа с выносного щупа, даже от минимального регистрируемого потока тестируемых газов, составляющего приблизительно $9,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$. Отмеченные особенности ВАХ сразу после введения примеси можно объяснить процессом взаимодействия молекул аммиака МСНТ [1]. Из зависимости для воздуха с примесью через 5 мин после её введения следует, что параметры ВАХ начали стабилизироваться и приближаться к исходным значениям на воздухе (кривая 1), искажения уменьшились. Это указывает на восстановление первоначальных характеристик образца через 5 мин после начала воздействия аммиака. В [2] показано, что адсорбция молекул тестируемых газов может заметно влиять на электронные характеристики нанотрубок, при этом изменять их сопротивление, вследствие чего ВАХ значительно искажается.

В следующем эксперименте определяли ВАХ образца из графитовой бумаги с углеродными МСНТ с обдувом постоянным потоком воздуха (рис. б, кривая 1) и потоком воздуха с примесью водорода (кривая 2) в режиме сканирующей туннельной микроскопии при комнатной температуре и атмосферном давлении. Методика эксперимента аналогична

предыдущему случаю. Минимальный регистрируемый поток тестируемых газов составлял также $9,3 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$. Отметим особенности полученных зависимостей. Центральная часть *кривой 2* на воздухе с примесью водорода стала более пологой, туннельный переход расширился и сместился на $-0,7 \text{ В}$ по сравнению с *кривой 1*. Через 5 мин ВАХ начала стабилизироваться (*кривая 3*) по сравнению с ВАХ на воздухе в момент подачи водорода, однако искажения увеличились.

Методика изготовления образцов была модифицирована. Часть графитовой ленты измельчали в порошок. Для измельчения графитовой ленты с МСНТ использовали либо простое соскабливание верхнего слоя ленты, либо непродолжительное измельчение в агатовой ступке с использованием агатового пестика. В качестве подложки использовали квадратные кусочки текстолита с обеих сторон покрытых медной фольгой. Размер этих образцов был $10 \cdot 10 \text{ мм}^2$. Обе их поверхности соединяли проводящими контактами по бокам для беспрепятственного протекания туннельного тока. Полученный порошок разбавляли водой, помещали суспензию на лицевую сторону образцов, затем суспензию высушивали. В режиме сканирующей туннельной спектроскопии была получена ВАХ образца графитовой бумаги с углеродными МСНТ на воздухе с примесью газообразного хлора (рис. в). Ветви ВАХ на воздухе в момент введения хлора сильно искажены, центральная часть *кривой 2* стала более пологой по сравнению с *кривой 1*.

Заключение. Разработан метод изготовления газового сенсора из графитовой бумаги с плёнкой из углеродных МСНТ. Исследованы электрофизические свойства данных сенсоров в разных газовых средах в режиме сканирующей туннельной спектроскопии. Экспериментально показано, что полученные образцы пригодны для применения в качестве газового сенсора для выявления присутствия примесей аммиака, водорода и хлора в воздухе. Время срабатывания и восстановления характеристик предложенных сенсоров меньше или соизмеримо, чем сенсоров газа других типов. ВАХ сенсоров различаются для исследованных примесей аммиака, водорода и хлора в воздухе.

Л и т е р а т у р а

1. Wang Yu., Yeow J. T. W. A review of carbon nanotubes-based gas sensors // J. Sensors. 2009. Article ID 493904.

2. Wong Yu., M. Kang W. P., Davidson J. L., Wisitsora-at A., Soh K. L. A novel microelectronic gas sensor utilizing carbon nanotubes for hydrogen gas detection // Sensors and Actuators B. 2003. V. 93. N. 1—3. P. 327—332.

3. Mirica K. A., Weis J. G., Schnorr J. M., Esser B., Swager T. M. Mechanical Drawing of Gas Sensors on Paper // Angewandte Chemie International Edition. 2012. V. 51. N. 43. P. 1740—1745.

4. Esser B., Schnorr J. M., Swager T. M. Selective Detection of Ethylene Gas Using Carbon Nanotube-based Devices: Utility in Determination of Fruit Ripeness // Angewandte Chemie International Edition. 2012. V. 51. N. 23. P. 5752—5756.

5. Kong J., Franklin N. R., Zhou C., Chapline M. G., Peng S., Cho K., Dai H. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors // Science. 2000. V. 287. N. 5453. P. 622—625.

6. Wood J. R., Zhao Q., Frogley M. D., Meurs E. R., Prins A. D., Peijs T., Dunstan D. J., Wagner H. D. Carbon nanotubes: From molecular to macroscopic sensors // Phys. Rev. 2000. V. 62. N. 11. P. 7571—7575.

7. Li J., Nog N. T. Carbon Nanotube Sensors, in: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. Amer. Sci. Publ. 2004. V. 1. P. 591—601.

8. Chopra S., Pham A., Gaillard J., Parker A., Rao A. M. Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80, N. 24. P. 4632—4634.

9. Supple S., Quirke N. Rapid imbibition of fluids in carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. N. 21. P. 214501—214514.

10. Modi A., Koratkar N., Lass E., Wei B., Ajayan P. M. Miniaturized Gas Ionization Sensors using Carbon Nanotubes // Nature. 2003. V. 424. P. 171—174.

11. Антоненко С. В., Малиновская О. С., Мальцев С. Н. Синтез углеродных нанотрубок методом токового отжига графитовой бумаги // Приборы и техника эксперимента. 2007. Т. 50. № 4. С. 123—124.

12. Антоненко С. В., Мальцев С. Н. Методика получения углеродных нанотрубок с помощью магнетронного распыления на постоянном токе // Приборы и техника эксперимента. 2005. Т. 48. № 3. С. 150—152.

13. Sinha N., Ma J., Yeow J. T. W. Carbon Nanotube-Based Sensors // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. V. 6. N. 3. P. 573—590.

14. Троян В. И., Борисюк П. В., Васильев О. С., Красавин А. В., Флоренцев В. В. Измерение локальной термоЭДС металлов методом сканирующей туннельной микроскопии // Измерительная техника. 2014. № 8. С. 9—12.

Дата принятия 02.06.2015 г.