

6.1;15

Высокая влагочувствительность элемента на основе пучка углеродных нанотрубок

© С.В. Булярский, А.С. Басаев, А.В. Гальперин, М.С. Ермаков,
А.А. Павлов, Ю.П. Шаман

Ульяновский государственный университет
ГНЦ РФ НПК Технологический центр, Москва
E-mail: bsv@ulsu.ru

Поступило в Редакцию 24 апреля 2013 г.

Представлены результаты разработки и исследования влагочувствительных элементов на основе пучка углеродных нанотрубок. Показано, что массивы нанотрубок, выращенные низкотемпературным плазмохимическим методом на планарных кремниевых структурах, обладают рекордной чувствительностью к влаге. Отношение сопротивлений структуры в сухом и влажном состоянии превышает 10^5 раз. Такое высокое относительное изменение сопротивлений обусловлено характером изменения проводимости носителей заряда между отдельными трубками пучка при адсорбции молекул воды.

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных свойств, среди которых высокая сорбционная способность молекул различной природы [1]. Адсорбция воды углеродными структурами имеет ряд особенностей, которые объясняются сильным взаимодействием между молекулами воды и относительно слабым взаимодействием между водой и углеродом [2]. Расчеты показывают, что в порах, образованных соседними трубками пучка, возникают цепи молекул воды вблизи поверхности нанотрубок [2], что в свою очередь должно приводить к изменению электронной структуры УНТ [3]. В работах [4–6] показано, что молекулы воды локализуются у поверхности УНТ, причем плот-

ность кислородных атомов у поверхности выше. Можно сделать вывод, что молекулы воды ориентируются атомом кислорода к поверхности нанотрубки, при этом у такого ассоциата возникает дополнительный дипольный момент. Эти особенности в полной мере проявляются в пучках массива нанотрубок, создавая высокую чувствительность к влаге. В работах [7,8] созданы сенсоры на основе „сэндвич“-структур пористого кремния, на котором выращены пучки углеродных нанотрубок. Алюминиевые электроды, формирующие „сэндвич“, нанесены таким образом, чтобы измерять емкость полученного конденсатора, а также проводимость вдоль пучков нанотрубок. На данных структурах достигнута высокая чувствительность к влаге как при емкостных измерениях от 11 до 85%, так и при измерении проводимости — 362%.

В данной статье приводятся результаты создания и исследования влапочувствительных элементов на основе пучков углеродных нанотрубок. Вертикальное расположение нанотрубок в массиве, выращенном на планарной кремниевой структуре, в сочетании с перпендикулярным к оси нанотрубок направлением движения тока позволило получить высокое отношение сопротивления структуры в сухом и влажном состоянии, которое превышает 10^5 раз.

Синтез массивов УНТ проводился при температуре 500°C методом химического газофазного осаждения с плазменной стимуляцией в течение 20 min. Катализатором роста служила пленка FeNiCo_{20} толщиной 5 nm, нанесенная на буферный слой титана толщиной 50 nm. Данная пленка создавалась на поверхности планарной кремниевой структуры. Токпроводящие электроды выполнялись из поликремния. Перед синтезом массивов УНТ катализатор подвергался кислородному отжигу при температуре подложки 280°C в течение 5 min. Изображение массива УНТ, полученного в данном процессе, представлено на рис. 1. Средняя высота нанотрубок в массиве равна $2.5\ \mu\text{m}$. Подслой катализатора имел вид меандра. Контакт к массиву УНТ создавался как за счет подслоя катализатора, так и за счет боковых контактов из поликремния, плотно примыкающих к массиву за счет особенностей рельефа подложки. Перед началом измерений остатки неокисленного катализатора выжигались коротким импульсом тока. После последней операции величина тока резко падала, а вольт-амперные характеристики из омических превращались в нелинейные.

Перед началом измерения образцы сушились в сухом кислороде при температуре 200°C в течение не менее 3 часов. Затем в темноте при

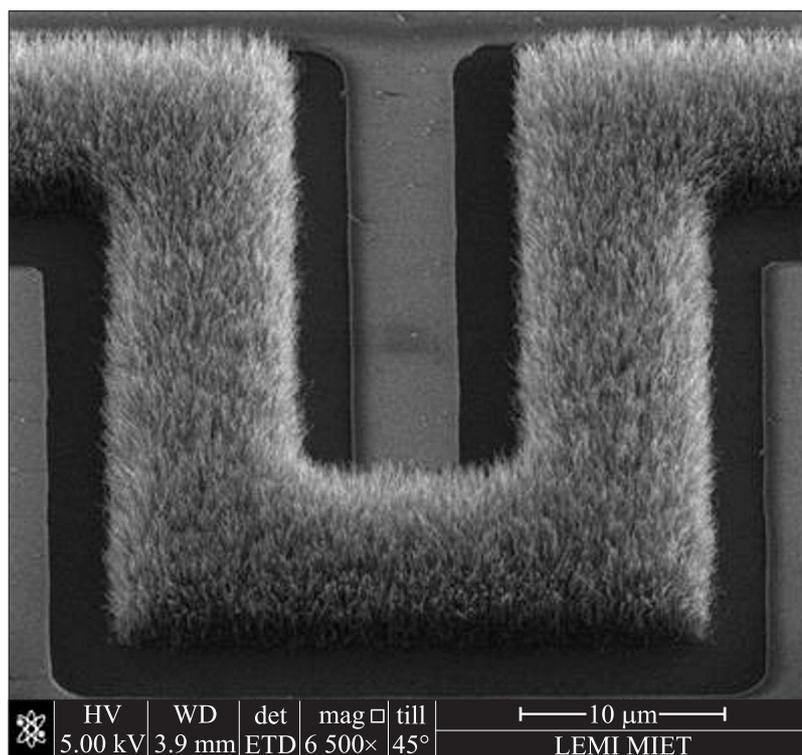


Рис. 1. Массив УНТ влагочувствительного элемента.

комнатной температуре измерялась вольт-амперная характеристика. Первое измерение после указанного выше режима сушки показало высокое сопротивление образцов при нелинейной вольт-амперной характеристике. Перед вторым измерением образец помещался в затемненный замкнутый сосуд непосредственно над поверхностью воды. Ток при одинаковом напряжении и комнатной температуре увеличился в 10^8 раз. После этого цикл сушки измерение в сухой атмосфере – измерение во влажной атмосфере циклически повторялся. Были получены стабильные, воспроизводимые вольт-амперные характеристики, приведенные

1* Письма в ЖТФ, 2013, том 39, вып. 20

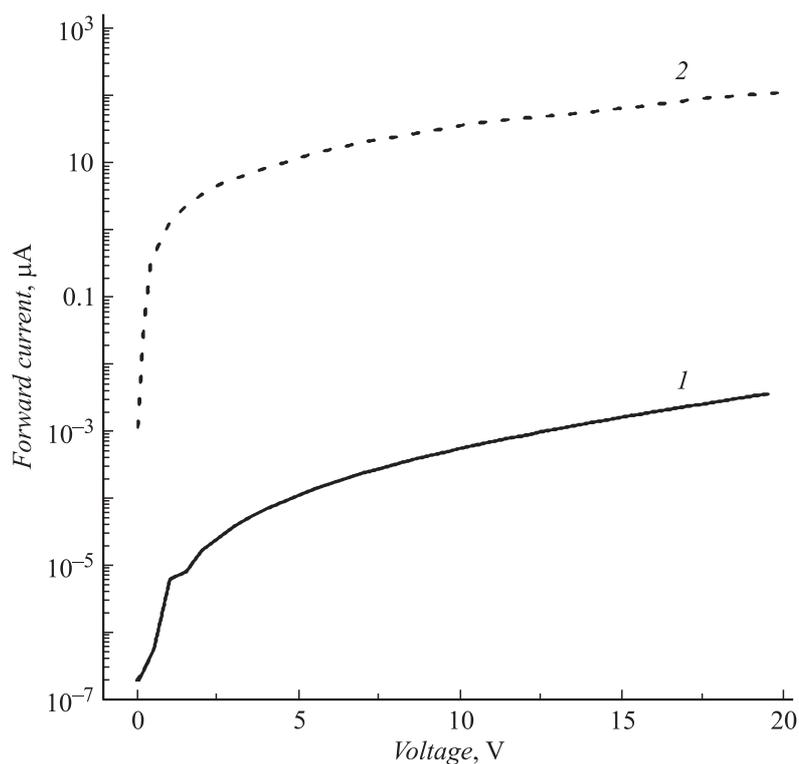


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика влажочувствительного элемента, стабилизированного циклическим изменением условий эксперимента: 1 — ток в сухой, 2 — ток во влажной атмосфере.

на рис. 2. Как показывают данные рис. 2, ток через образец в сухой и влажной атмосфере отличается в 10^5 раз, демонстрируя высокую чувствительность к влаге.

Вид вольт-амперной характеристики хорошо описывается формулами для туннельной рекомбинации, полученными в работах [9,10]. В соответствии с результатами этих работ при определенном напряжении канал переноса, связанный с туннельным или прыжковым переносом из одного локализованного состояния, насыщается. Это ограничение

связано с величиной плотности состояний, между которыми осуществляется электронный переход. Низкая величина плотности ограничивает величину тока.

В случае, когда переходы электронов с трубки на трубку описываются прыжковой проводимостью Мотта, вероятность туннельного перехода будем считать величиной, зависящей только от интеграла перекрытия [9,11]:

$$w(E) = w_{LR}(E) = w_{RL}(E) = \nu \exp(-2r/a), \quad (1)$$

где ν — частота попыток преодоления потенциального барьера, равная частоте характеристического фонона; $a = \hbar/\sqrt{2mE}$ — радиус локализации [4]; r — средняя длина прыжка, равная среднему расстоянию между ловушками, которое, в свою очередь, определяется их концентрацией: $r = 1/\sqrt[3]{N}$.

При этом величина тока связана с концентрацией локализованных состояний (N) формулой [9,10]:

$$j_r = \frac{k_B T d(U)}{(U_k - U)} N^2 \nu \exp\left(-\frac{2}{a\sqrt[3]{N}}\right), \quad (2)$$

где j_r — плотность тока при прямом смещении напряжения U ; U_k — контактная разность потенциалов; S — площадь p - n -перехода; $d(U)$ — ширина области пространственного заряда; k_B — постоянная Больцмана; T — температура; ν — число попыток в единицу времени преодоления электроном потенциального барьера, отделяющего соседние локализованные состояния.

Отношение токов во влажном и сухом состоянии чувствительного элемента связано с изменением концентрации локализованных состояний и радиусом локализации электрона на нанотрубке:

$$\frac{j_1}{j_2} = \left(\frac{N_1}{N_2}\right)^2 \exp\left(\frac{2}{a\sqrt[3]{N_2}} - \frac{2}{a\sqrt[3]{N_1}}\right). \quad (3)$$

Можно высказать следующие предположения о причинах значительного увеличения проводимости трубок во влажной среде. Во-первых, адсорбция молекул воды сопровождается изменением плотности локализованных состояний [1], что приводит к росту отношения токов в соответствии с формулой (3). Во-вторых, поверхности углеродных

нанотрубок с адсорбированной водой обладают дипольными моментами [4–6], что обуславливает взаимное притяжение, которое сближает нанотрубки в пучке. Ввиду этого уменьшается радиус локализации электронов a , который равен среднему расстоянию, преодолеваемому электроном при переходе между расположенными рядом нанотрубками. Это обстоятельство также приводит к росту отношения токов.

Таким образом, в данной работе показано, что движение электронов поперек пучка, которое сопровождается их переходом с одной трубки на другую, создает условия для значительного изменения проводимости при адсорбции молекул. Это изменение может быть обусловлено как изменением плотности электронных состояний, сопровождающих адсорбцию, так и изменением расстояния между нанотрубками в пучке, которое влияет на вероятность перехода электрона между соседними нанотрубками.

Список литературы

- [1] Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск, 2011, 479 с.
- [2] Striolo A., Chialvo A.A., Gubbins K.E. et al. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 234 712.
- [3] Томилин О.Б., Мурюмин У.У. // ФТТ. 2006. Т. 48. В. 3. С. 563–571.
- [4] Amir Reza Ansari Dezfoli, Mozaffar Ali Mehrabian, Hassan Hashemipour Rafsanjani // Korean J. Chem. Eng. 2012. P. 1–8.
- [5] Walther J.H., Jaffe R., Halicioglu T., Koumoutsakos P. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 9980.
- [6] Walther J.H., Jaffe R., Kotsalis E.M., Werder T., Halicioglu T., Koumoutsakos P. // Carbon. 2004. V. 42. P. 1185.
- [7] Wei Fen Jiang, Shun Hua Xiao, Chun Yue Feng, Hue Yang Li, Xin Jian Li // Sensors and Actuators B: Chemical. V. 125. Iss. 2. 8 August 2007. P. 651–655.
- [8] Wei Fen Jiang, Shun Hua Xiao, Huan Yun Zhang, Yong Fen Dong // Science in China. Ser. E: Technological Sciences. Aug. 2007. V. 50. N 4. P. 510–515.
- [9] Булярский С.В., Грушко Н.С. // ЖЭТФ. 2000. Т. 118. В. 11. С. 1222–1223.
- [10] Булярский С.В., Рудь Ю.В., Вострецова Л.Н. и др. // ФТП. 2009. Т. 43. В. 4. С. 460–466.
- [11] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. С. 456.