

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО РОССИИ
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ
В ЭЛЕКТРОНИКЕ**

**Материалы VII Международной
научно-технической конференции**

1–6 июня 2015 г.

НАЛЬЧИК 2015

УДК 621: 531.91
ББК 31.21
М 33

Редакционная коллегия

А. М. Кармоков (ответственный редактор)
О. А. Молоканов (ответственный секретарь)

Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VII Международной научно-технической конференции — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2015. — 392 с.

Публикуются материалы докладов, представленных на VII Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике», проходившей в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского государственного университета 1—6 июня 2015 г.

Материалы докладов даны в авторской редакции.

ISBN 978-5-93680-871-5

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВОЙ СЕНСОРИКИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Светличный А.М., Демьяненко М.В., Житяев И.Л., Григорьев М.Н.

Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения
Южного федерального университета, Таганрог

Структурные и химические характеристики чувствительного слоя непосредственно влияют на характеристики газового датчика. Чувствительные слои на основе наноструктурных углеродных материалов обладают замечательными свойствами с точки зрения чувствительности, селективности, стабильности, потребляемой мощности и т.д. Такие углеродные материалы, как графен, углеродные нанотрубки и углеродные нановолокна являются серьезными конкурентами для других современных наноматериалов в области газовой сенсорики. В обзоре приведены примеры современных сенсоров газа на основе вышеперечисленных углеродных материалов, основные их преимущества, проблемы и способы их решения.

1. Сенсоры газа на основе графена

Графен, монослой графита состоящий из sp^2 -гибридизированных атомов углерода, имеющих ковалентную связь с другими тремя атомами, привлек внимание исследователей газовых сенсоров благодаря своим выдающимся структурным, механическим и электрическим свойствам. Высокая механическая прочность (модуль Юнга ~ 0.05 ТПа), высокая подвижность электронов ($\sim 200,000$ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), в совокупности с наилучшим соотношением поверхности к объему, открыли возможность использования этого материала для будущих сенсоров газа, имеющих высокую скорость отклика и долговечность. Так как это двумерный материал, каждый его атом рассматривается, как атом поверхности, способный вступать во взаимодействие с газовой средой. Такая способность может позволить сенсору на основе графена обнаруживать даже отдельную молекулу [1]. С 2009 года многие научные группы приступили к исследованиям процессов взаимодействия газа с поверхностью графена. На сегодняшний день считается, что газочувствительность графена связана с зарядовым обменом между адсорбированными частицами газов и графена, что ведет к изменению концентрации свободных электронов в последнем.

Графен или его оксидные фазы показали существенный хемирезистивный отклик к NO_2 [2-4] и NH_3 [5], NO [6], влажности [7], CO [8], H_2 [9], CO_2 [10], и другим газам. Также существенно отметить, что была апробирована возможность использования пленок графена с другими газочувствительными полупроводниковыми материалами, такими как ZnO [11], SnO_2 [12], и каталитическими металлами, Pd и Pt [13, 14].

2. Сенсоры газа на основе углеродных нанотрубок

Одним из перспективных наноструктурированных материалов являются углеродные нанотрубки (УНТ) открытые в 1991 г. [15]. Свое название УНТ получили из-за продолговатой, полый структуры со стенками, образованными из графеновых листов. Листы графена скручены под определенным хиральным углом, и в зависимости от сочетания угла скручивания и радиуса, УНТ обладают либо металлическими, либо полупроводниковыми свойствами. Химические связи похожи на графеновые и полностью состоят из sp^2 -гибридизированных атомов углерода. Связи sp^2 -гибридизированных атомов УНТ сильнее связей sp^3 -гибридизированных атомов, характерных для алмаза. Такие прочные связи характеризуются невысокой химической активностью в молекулярной среде. Поэтому, модификация свойств боковых стенок УНТ необходима, чтобы повысить чувствительность и селективность.

Вскоре после открытия УНТ стало ясно, что они являются потенциальным сенсорным элементом для датчиков контроля состава газовой среды или биологических молекул. Электронные свойства УНТ довольно чувствительны к химическому составу среды, которая их окружает. Но основной проблемой таких чувствительных элементов, как и для большинства остальных газовых сенсоров, является вопрос селективности. Так, при взаимодействии поверхности УНТ с молекулами аммиака, происходит иотощение положительных носителей заряда, «дырок», и снижение проводимости. В случае диоксида азота, при воздействии на образец, происходит обогащение дырочными носителями в УНТ и повышение проводимости образца [16]. И если исследуемая среда состоит только из одного газа, то проблемы по детектированию молекул этого газа не составляет сложности. Но чаще всего видов газа в исследуемой среде намного больше. Для улучшения чувствительности и селективности возможно применение программно-аппаратных средств, а также легирование УНТ различными металлами. В работе [17] авторы легировали УНТ такими металлами, как Pt, Pd, Au, Rh, Sn, Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Mo, W и V для обнаружения окиси углерода, двуокиси азота, метана, сероводорода, аммиака и водорода. В целях расширения промышленного применения структурированных УНТ было предложено много методов, но стоимость синтеза по-прежнему остается довольно высокой.

3. Газовые сенсоры на основе углеродных нановолокон

Одним из путей снижения высокой стоимости синтеза УНТ является использование углеродных нановолокон (УНВ), углеродная наноструктура которых схожа с наноструктурой УНТ, но менее "идеальна". Условия их-синтеза менее требовательны и, как следствие, они дешевле в изготовлении. Однако, дефекты, присутствующие на УНВ, увеличивают уровень

шума, что негативно сказывается на чувствительности сенсорного элемента, его воспроизводимости и селективности.

В работе [18] сообщается об изготовлении газового сенсора из полиакрил нитрил а и технического углерода методом электропрядения. Такой метод может быть применен для массового производства недорогих датчиков. Волокна, полученные методом электропрядения были термически обработаны, чтобы получить углеродные нановолокна, которые затем химически активировались, для улучшения адсорбционных свойств. Раствор КОН использовался для улучшения пористости структуры, увеличивая тем самым удельную поверхность углеродных волокон почти в 100 раз. Это позволило значительно увеличить количество адсорбируемого газа. Кроме того, поверхность активированных образцов была модифицирована фторированием и электропроводность была повышена за счет включения добавок технического углерода. В результате проведенных операций чувствительность датчика к газам NO и CO была улучшена примерно в пять раз благодаря химической активации, наличию технического углерода и фторированию поверхности.

Заключение

Углеродные наноматериалы, благодаря своим механическим и электрическим параметрам, большому соотношению поверхности к объему, являются перспективными для создания долговечных, высокочувствительных газовых сенсоров с низким энергопотреблением. Проблему селективности можно решить путем модификации поверхности углеродных наноматериалов различными металлами и использования программно-аппартных средств.

Литература

1. F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene - Nature Materials 6 (2007) - С. 652-655
2. R. Pearce, T. Iakimov, M. Andersson, L. Hultman, A. Lloyd Spetz, R. Yakimova Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO₂ detection // Sensors and Actuators B: Chemical - Volume 155, Issue 2, 20 July 2011-С. 451-455
3. Min Gyun Chung, Dai Hong Kim, Hyun Myoung Lee, Taewoo Kim, Jong Ho Choi, Dong kyun Seo, Ji-Beom Yoo, Seong-Hyeon Hong, Tae June Kang, Yong Hyup Kim Highly sensitive NO₂ gas sensor based on ozone treated graphene // Sensors and Actuators B: Chemical, Volumes 166-167, 20 May 2012, Pages 172-176

4. Youngbin Lee, Sangho Lee, Yubin Hwang, Yong-Chae Chung Modulating magnetic characteristics of Pt embedded graphene by gas adsorption (N₂, O₂, NO₂, SO₂) // *Applied Surface Science*, Volume 289, 15 January 2014, Pages 445-449
5. Xiaoqing Zhou, Xiaolin Wang, Bin Wang, Zhimin Chen, Chunying He, Yiqun Wu Preparation, characterization and NH₃-sensing properties of reduced graphene oxide/copper phthalocyanine hybrid material // *Sensors and Actuators B: Chemical* - Volume 193, 31 March 2014 - C. 340-348
6. Siong Luong Ting, Chun Xian Guo, Kam Chew Leong, Dong-Hwan Kim, Chang Ming Li, Peng Chen Gold nanoparticles decorated reduced graphene oxide for detecting the presence and cellular release of nitric oxide // *Electrochimica Acta* - Volume 111, 30 November 2013 - C. 441- 446
7. Jung, D. Dikin, S. Park, W. Cai, S. L. Mielke, R. S. Ruoff, Effect of water vapor on electrical properties of individual reduced graphene oxide sheets // *J. Phys. Chem. - C* 112 (2008) - C. 20264-20268.
8. Yanan Tang, Dongwei Ma, Weiguang Chen, Xianqi Dai Improving the adsorption behavior and reaction activity of Co-anchored graphene surface toward CO and O₂ molecules // *Sensors and Actuators B: Chemical* - Volume 211, May 2015 - C. 227-234
9. Jianwei Wang, Budhi Singh, Jin-Hyung Park, Servin Rathi, In-yeal Lee, Sunglyul Maeng, Han-Ik Joh, Cheol-Ho Lee, Gil-Ho Kim Dielectrophoresis of graphene oxide nanostructures for hydrogen gas sensor at room temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical* - Volume 194, April 2014 - C. 296-302
10. Hyeun Joong Yoon, Do Han Jun, Jin Ho Yang, Zhixian Zhou, Sang Sik Yang, Mark Ming-Cheng Cheng Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet // *Sensors and Actuators B: Chemical* - Volume 157, Issue 20 September 2011 - C. 310-313
11. Gaurav Singh, Anshul Choudhary, D. Haranath, Amish G. Joshi, Nahar Singh, Sukhvir Singh, Renu Pasricha ZnO decorated luminescent graphene as a potential gas sensor at room temperature // *Carbon* - Volume 50, Issue February 2012 - C. 385-394
12. K.R. Nemade, S.A. Waghuley In situ synthesis of graphene/SnO₂ quantum dots composites for chemiresistive gas sensing // *Materials Science in Semiconductor Processing* - Volume 24, August 2014 - C. 126-131
13. Ali Esfandiar, Azam Irajizad, Omid Akhavan, Shahnaz Ghasemi, Mohammad Reza Gholami Pd-WO₃/reduced graphene oxide hierarchical nanostructures as efficient hydrogen gas sensors // *International Journal of Hydrogen Energy* - Volume 39, Issue 15 15 May 2014 - C. 8169-8179
14. J. Molina, J. Fernandez, C. Garcia, A.I. del Rio, J. Bonastre, F. Cases Electrochemical characterization of electrochemically reduced graphene coatings on platinum. Electrochemical study of dye adsorption // *Electrochimica Acta* - Volume 166, 1 June 2015 - C. 54-63

15. S. Iijima Helical microtubules of graphitic carbon - Nature 354 (1991) - C. 56-58.
16. S. Tan, A. Verschueren, C. Dekker//Nature - 393 (1998) - C. 49-51.
17. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J.C.P. Gabriel, Gas sensor array based metal-decorated carbon nanotubes // Journal of Physical Chemistry -B 110 (2006)-21014-21020.
18. J.S. Im, S.C. Kang, S.H. Lee, Y.S. Lee Improved gas sensing of electrospun carbon fiber based on pore structure, conductivity and surface modification // Carbon - 48 (2010) - 2573-2581.

FEATURES OF GAS SENSORS BASED ON CARBON MATERIALS

Demyanenko M.V. Zhityaev I.L. Svetlichny A.M.

Southern Federal University, Institute of Nanotechnology,
Electronics and Electronic Equipment (SFU INEP), Taganrog

Structural and chemical characteristics of the sensitive layer directly affect at the characteristics of the gas sensor. Sensitive layers based on nanostructured carbon materials have outstanding properties in terms of sensitivity, selectivity, stability, power consumption, etc. Carbon materials such as graphene, carbon nanotubes and carbon nanofibers are serious competitors to other modern nanomaterials in the gas sensor technology. In the review describes examples of modern gas sensors based on the above-mentioned carbon materials, their main advantages, problems and possible solutions.