

УДК: 537.9

PACS: 73.63.Fg; 73.40.-c; 73.23.b; 85.30.Hi

Дослідження електричної провідності гетероконтактів au-swnt в газовому середовищі

А.В.Савицький¹, О.П.Поспелов², Г.В.Камарчук¹

¹Фізико-технічний Інститут Низьких Температур ім. Б.І.Веркіна
61103 Харків, пр. Леніна 47; e-mail: asavitsky@ilt.kharkov.ua

²Національний Технічний Університет "Харківський Політехнічний Інститут",
61002 Харків, вул. Фрунзе 21

Проведено дослідження електричної провідності точкових гетероконтактів Au-SWNT в середовищі газоподібного аміаку. Виявлено, що гетероконтакти на основі вуглецевих нанотрубок витримують рекордно великі напруги зміщення, зберігаючи при цьому свої провідні параметри. Спостережена тенденція росту амплітуди зміни електричної провідності під дією газу при зростанні опору мікроконтакту.

Ключові слова: електрична провідність, точкові гетероконтакти, вуглецеві нанотрубки, напруга зміщення.

Проведено исследование электропроводности точечных гетероконтактов Au-SWNT в среде газообразного аммиака. Обнаружено, что гетероконтакты на основе углеродных нанотрубок выдерживают рекордно большие напряжения смещения, сохраняя при этом свои проводящие параметры. Наблюдалась тенденция роста амплитуды изменения электрической проводимости под действием газа при возрастании сопротивления микроконтакта.

Ключевые слова: электропроводность, точечные гетероконтакты, углеродные нанотрубки, напряжение смещения.

The electric conductivity of point heterocontacts Au-SWNT was investigated in ammonia gas media. It was revealed that carbon nanotubes-based heterocontacts withstand a record high voltage bias and hold their conductive parameters under such conditions. The tendency of increase of the electric conductivity's amplitude change under gas action was observed for point heterocontacts with higher resistances.

Keywords: electric conductivity, point heterocontacts, carbon nanotubes-based, voltage bias.

Зразки, створені на основі вуглецевих нанотрубок (ВНТ), належать до числа об'єктів найбільш перспективних для широкого кола застосувань. Такий рейтинг багато в чому визначається сполученням специфічних властивостей вуглецю та переваг наноструктурної конфігурації, що забезпечує реальні передумови для створення приладів з унікальними параметрами, недосяжними для пристроїв на основі традиційних матеріалів і структур. Серед багатьох специфічних особливостей ВНТ значний інтерес викликає їх висока сорбційна здатність [1]. Один з напрямків досліджень, що найбільш інтенсивно розвиваються та використовують високі сорбційні властивості вуглецю та специфічність поверхневої структури, пов'язаний з розробкою сенсорів газових середовищ [2]. Серед багатьох аналогів чутливих елементів на основі ВНТ провідне місце займають мікроконтактні сенсори [3]. Тому є вкрай актуальним дослідження електричної провідності точкових контактів з вуглецевих нанотрубок в газовому середовищі. Безумовно, така робота досить складна та об'ємна, тому метою її початкового етапу було вивчення провідності гетероконтактів під дією газу в

залежності від електричного опору контакту.

В якості об'єкта досліджень використовувались гетероконтакти, які створювались між електродами із золота (Au) та плівкою з одностінних ВНТ (SWNT). Вибір гетероконтактів Au-SWNT для проведення даних експериментів був обумовлений результатами, отриманими нами раніше в роботі [3]. Як було показано в [3], газочутливі властивості гетероконтактів корелюють з їх спектроскопічними характеристиками. Цей результат відкриває шлях до розробки чутливих елементів на основі гетероконтактів, в яких один з електродів буде забезпечувати селективний відгук на дію зовнішнього агента, а другий – необхідні транспортні характеристики точково-контактного пристрою. Тому гетероконтакти Au-SWNT якраз й можуть служити в якості модельного об'єкта для дослідження електричної провідності точково-контактних структур в газовому середовищі.

Для створення плівок використовувалися одностінні ВНТ фірми BuckyUSA, Inc., синтезовані за допомогою методу дугового розряду та очищені (85%) з використанням окислювання повітрям, обробки в кислоті та термічного відпалювання. Трубки мали

характерний діаметр 1,8 нм.

В якості матеріалу підкладки, на яку осаджувалися ВНТ, використовувався іонний полімер нафіон. Вибір нафіону визначався його специфічними властивостями, перспективними для створення широкого спектру мікроконтактних сенсорів на основі одностінних ВНТ [3].

Для одержання плівок застосовувалась суспензія нанотрубок у хлороформі (ефірі) концентрацією 0,8 мг/мл. Плівки створювалися рівномірним розпиленням суспензії аеробрашем на підкладку з нафіону товщиною 180 мкм виробництва фірми Aldrich за методикою, яка описана у роботі [4]. Для досліджень в мікроконтактній конфігурації використовувалися смужки розміром $3 \times 13 \text{ мм}^2$, які вирізалися з пластинки нафіону, покритою плівкою з одностінних ВНТ. Товщина плівок вуглецевих нанотрубок становила 10-15 мкм.

В якості золотого електроду зазвичай застосовувався провід діаметром 0,2 мм, який було отримано з міліметрового дроту шляхом протягування через філь'єри. В результаті цього процесу матеріал сильно деформується. В ньому має місце порушення кристалічної ґратки, зростає кількість дефектів структури, зокрема, виникають різноманітні дислокації, тощо. Відомо, що сукупність таких факторів як чистота матеріалу, його цілісність та неушкодженість, якість виготовлення та подальша обробка зразків відіграють вирішальну роль у створенні стабільних мікроконтактів, які демонструють гарні спектральні характеристики. Тому, щоб позбутися впливу деформації, золоті заготовки відпалювались у форвакуумі протягом однієї години при температурі 600°C . Підготовлені таким чином електроди використовувались для подальшої роботи.

Мікроконтакти створювалися за методом зсуву [6] шляхом торкання електроду з відпаленого золотого дроту до зразка з вуглецевих нанотрубок та наступного зміщення їх відносно один одного в площині зіткнення. Плівка нафіону з ВНТ згибалась, щоб уникнути зіткнення золотого електроду з ребром плівки та забезпечити типові умови для створення мікроконтактів за методом зсуву. Перед використанням золотий дріт полірувався в суміші соляної на азотної кислот. Для створення мікроконтактів використовувався спеціальний механічний пристрій мікропереміщень [7], що забезпечувало можливість переміщення золотого електроду з кроком 0,05 мкм.

Вимірювання виконані на оригінальному мікроконтактному спектрометрі, створеному у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України.

Відомо, що одностінні ВНТ можуть мати провідність, характер якої варіюється в широких межах від провідників до напівметалів та напівпровідників [8]. Умови одержання плівок впливають на величину провідності як всієї макроструктури, так і гетероконтактів Au-SWNT, що створювалися в даних

експериментах. Тому до проведення експериментів у контрольованому газовому середовищі вивчалась провідність гетероконтактів, що дозволяло зробити відбір зразків для подальшої роботи.

На даному етапі для проведення експериментів відбирались зразки з напівпровідниковим характером провідності. Виявлено, що гетероконтакти Au-SWNT, як правило, демонструють лінійну поведінку ВАХ в діапазоні $\pm 200 \text{ мВ}$. Це може свідчити про відсутність теплового режиму в зразках, що вивчалися, при протіканні струму в даному діапазоні зміщень. Типова вольт-амперна характеристика (ВАХ) таких гетероконтактів представлена на рис. 1. В мікроконтактній спектроскопії відомо, що характер відхиленн

ВАХ мікроконтакту від лінійної залежності закону Ома може свідчити про тип провідності досліджуваного зразка. У випадку металевої провідності розсіювання носіїв струму в області мікроконтакту призводить до нагріву матеріалу, що формує мікроконтакт, і, відповідно, до зростання електричного опору зразка. Це наглядно фіксується на ВАХ появою ділянки, що відхиляється від лінійного закону та характеризується меншими значеннями струму при однакових зміщеннях у порівнянні з омичною прямою. У випадку напівпровідникового характеру провідності мікроконтакту картина протилежна: зростання температури матеріалу контакту викликає збільшення провідності зразка і відповідне зростання струму у порівнянні із значеннями лінійної ВАХ. В результаті

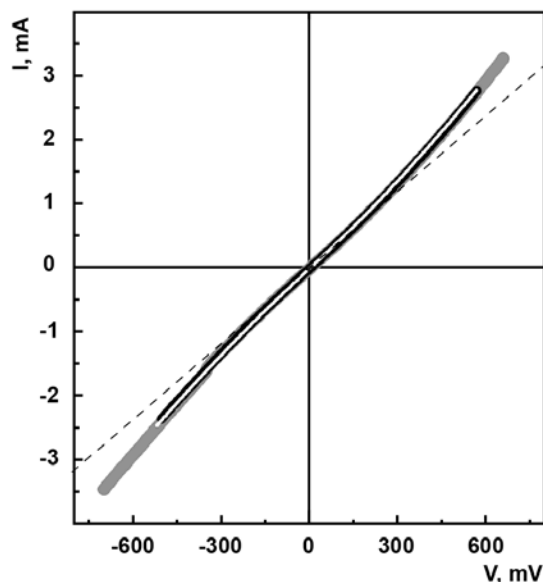


Рис. 1. ВАХ гетероконтакту Au-SWNT при багаторазовому послідовному розгортанні струму в прямому та зворотному напрямках, починаючи з від'ємного зміщення -500 мВ. Чорна крива – 1-й скан, біла крива – 2-й скан, сіра крива – 3-й скан. Пунктирна пряма наведена для показу лінійної ділянки ВАХ. $R_0 = 250 \text{ Ом}$.

графік ВАХ напівпровідникового мікроконтакту загибається вгору, як це видно на рис. 1.

Оскільки під час впливу газового імпульсу на мікроконтакт його провідність може істотно змінюватись (у деяких випадках такий ефект становить кілька порядків величини [9]), то це потребує знань стосовно стабільності контактів під час експерименту. У зв'язку з цим проводились дослідження щодо з'ясування стабільності гетероконтактів під час циклічного розгортання струму через контакт із зміною напрямку розгортання струму. З'ясувалось, що гетероконтакти на основі ВНТ витримують рекордно великі зміщення, зберігаючи при цьому свої провідні параметри, тобто залишаються неушкодженими під час багаторазової дії зовнішніх факторів. Це наглядно демонструє Рис. 1: ВАХ гетероконтакту відтворюється раз за разом при багатократній зміні напрямку струму та розгортанні струму до великих, як для мікроконтактів, величин понад 0,5 В при кімнатній температурі. Звичайно для контактів традиційних металів навіть при температурах рідкого гелію досягнення стабільної роботи при зміщеннях порядку 100 мВ є непростю задачею, оскільки руйнування мікроконтакту внаслідок нагрівних ефектів може відбуватися уже при зміщеннях в декілька десятків мВ.

Досліджувалась зміна електричної провідності гетероконтактів під дією аміаку шляхом вимірювання залежності електричного опору зразків R в часі t . Експерименти проводились в режимі імпульсного впливу газу короткої тривалості. Як газ-носіє використовувався аргон високої чистоти (об'ємна частка аргону не менше 99,9998%). Режим імпульсного впливу газу реалізувався шляхом розташування чутливого елемента в спеціальній ємності, через яку продувалася газова суміш заданого складу. Подача суміші була організована таким чином, що вихід газу з колектора розташовувався в безпосередній близькості від зразка, але поза дією головного вектора потоку. Такий спосіб подачі мінімізував аеродинамічне навантаження на наноструктуру та знижував невизначеність моменту початку східчастого впливу, обумовлену процесом газової дифузії до досліджуваної поверхні. Гетероконтакти Au-SWNT демонстрували практично миттєву реакцію на дію газу та дуже високу швидкість наростання сигналу відгуку $R(t)$. У результаті навіть в умовах короткої експозиції в газовому середовищі, амплітуда залежності $R(t)$ всіх гетероконтактів, що вивчалися, була не нижча за 90 % від її максимальної величини в умовах пролонгованої експозиції. Це дозволяло проводити достовірне порівняння результатів, отриманих для різних об'єктів.

Спостерігалась добра відтворюваність результатів під час декількох послідовних експериментів з одним й тим же контактом (Рис. 2). Під дією газу опір гетероконтактів збільшувався практично миттєво. Як показано в роботі [3] ВНТ відіграють визначальну

роль у формуванні вихідного сигналу мікроконтактних зразків. Вуглецеві нанотрубки мають p -тип провідності з переважаючою більшістю діркових носіїв заряду. Взаємодія напівпровідника p -типу з донорним газом, яким є, зокрема, аміак, буде викликати зменшення концентрації діркових носіїв заряду в матеріалі і, тим самим, призводити до падіння провідності зразка. Дійсно, неподілені електронні пари зовнішніх орбіталей адсорбованих молекул аміаку координують або ж обумовлюють анігіляцію певної частини діркових носіїв заряду у поверхневому шарі ВНТ [10, 11], що проявляється у зростанні опору гетероконтактів Au-SWNT під дією імпульсів газу (рис. 2).

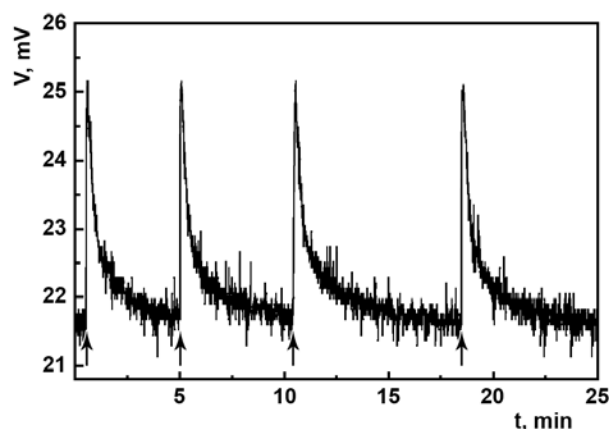


Рис. 2. Зміна провідності гетероконтакту Au-SWNT при послідовній дії 5 секундних імпульсів аміаку концентрацією 200 ppm. R_0 – опір гетероконтакту у рівноважному стані, t – час. Стрілки показують початок впливу. $R_0 = 1040$ Ом.

Релаксація точкових гетероконтактів у рівноважний стан після припинення імпульсу газу була яскраво вираженою та порівняно короткою. При цьому ефект спостерігався в реальних умовах та не вимагав застосування спеціальних засобів і впливів. Це дозволяє припустити наявність оборотної адсорбції аміаку при відсутності хімічної взаємодії. Така особливість гетероконтактів Au-SWNT, як короткий час релаксації, очевидно, пов'язана з високою щільністю струму, яка при кімнатній температурі може досягати величини $\sim 10^7$ А/см² [3]. При протіканні струму через мікроконтакт відбувається розсіювання носіїв заряду на сайтах дефектів, що виникають у зоні адсорбції. В результаті, зменшення довжини вільного пробігу носіїв заряду сприяє тепловому розряду, що призводить до ефективної десорбції молекул та швидкої релаксації сигналу в рівноважний стан.

Оскільки варіації інтенсивності зміни провідності та часу релаксації гетероконтактів під дією газу можуть бути пов'язані із ступенем досконалості кристалічної структури матеріалу і наявністю дефектів в області контакту, аналогічно ефектам зміни інтенсивності особливостей та величини фону в мікроконтактних

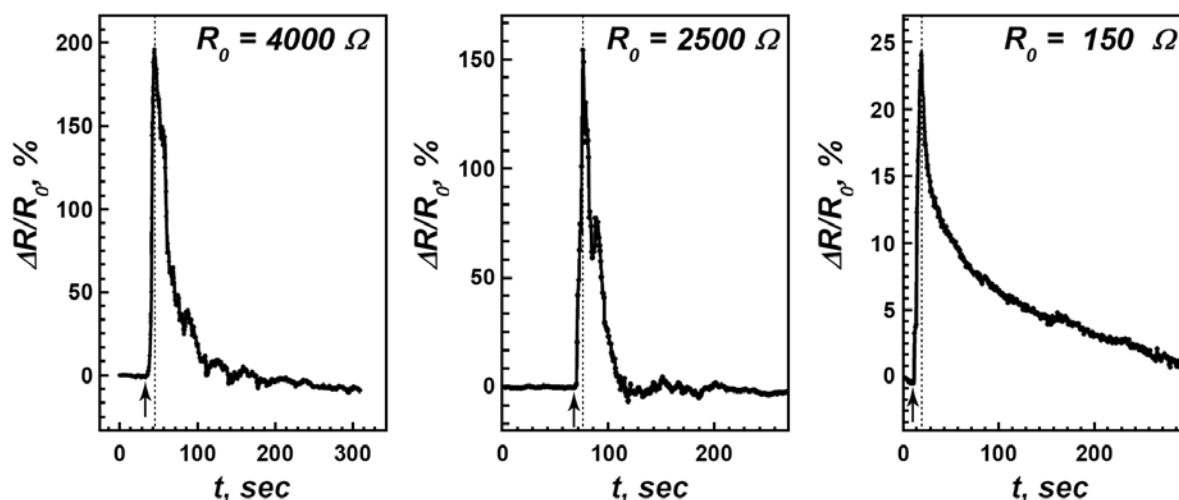


Рис. 3. Зміна провідності гетерокontaktів Au-SWNT під дією 10 секундного імпульсу аміаку концентрацією 1000 ppm в залежності від опору гетерокontaktу. R_0 – опір гетерокontaktу у рівноважному стані, t – час. Стрілки показують початок впливу, а пунктирна лінія – кінець впливу.

спектрах [12, 13], було досліджено залежність $R(t)$ для гетерокontaktів Au-SWNT в діапазоні опорів 150-4000Ω. Виходячи з наших даних, має місце тенденція росту амплітуди зміни провідності під дією газу при зростанні опору мікрокontaktу (рис. 3). Враховуючі, що знання опору мікрокontaktу дозволяє провести оцінку його розмірів, зокрема, діаметра [9], то отримане спостереження може бути віддзеркалено на зростання амплітуди ефекту при зменшенні розмірів мікрокontaktу. Цей результат погоджується з даними мікрокontaktних спектральних досліджень. Відомо, що спектральні властивості мікрокontaktів більш яскраво виражені у високоомних зразків, опір яких відповідає певному для даного матеріалу діапазону, що залежить від електронних та механічних властивостей матеріалу кontaktу [12, 13].

Таким чином, в даній роботі проведено дослідження електричної провідності точкових гетерокontaktів з вуглецевих нанотрубок в середовищі газоподібного аміаку. Виявлено, що гетерокontaktи на основі ВНТ витримують рекордно великі зміщення, зберігаючи при цьому свої провідні параметри. Спостережена тенденція росту амплітуди зміни провідності під дією газу при зростанні опору мікрокontaktу. Подальші експерименти у цьому напрямку дозволять з'ясувати критерії формування газочутливих мікрокontaktів по аналогії з критеріями відбору кontaktів для спектральних досліджень в мікрокontaktній спектроскопії.

Автори висловлюють подяку І.Г. Колобову за приготування зразків плівок ВНТ.

1. А.В. Елецкий. УФН. 174, 11 1191 (2004).
2. N. Sinha, J. Ma, & J. T. W. Yeou. J. Nanosci. Nanotech., 6, 573 (2006).
3. G.V. Kamarchuk, I.G. Kolobov, A.V. Khotkevich, I.K.

- Yanson, A.P. Pospelov, I.A. Levitsky, and W.B. Euler. Sensors and Actuators, B 134 1022 (2008).
4. I.A. Levitsky, P.T. Kanelos, W.B. Euler. J. Chem. Phys., 121, 1058 (2004).
5. R.J. Puddephatt. The Chemistry of Gold, Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam-Oxford-New York. (1978), 274.
6. П.Н. Чубов, И.К. Янсон, А.И. Акименко. ФНТ, 8, 1, 64 (1982).
7. Н.Л. Бобров, Л.Ф. Рыбальченко, А.В. Хоткевич, П.Н. Чубов, И.К. Янсон. А.с. 1631626 СССР. Опубл. 28.02.91, Бюл. N 8.
8. R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London. (1999) 259.
9. G.V. Kamarchuk, O.P. Pospelov, A.V. Yermenko, E. Faulques, I.K. Yanson. Europhys. Lett., 76, 4, 575 (2006).
10. J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. Science, 287, 622 (2001).
11. P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, K.J. Cho. Nano Lett., 3, 347 (2003).
12. A.V. Khotkevich and I.K. Yanson. Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London. (1995), 151.
13. Yu.G. Naidyuk, I.K. Yanson. Point-contact spectroscopy, Springer, New York. (2004), 300.