

## СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОНИТИ ДИОКСИДА ОЛОВА ПО ОТНОШЕНИЮ К АММИАКУ

© 2012 С. В. Рябцев<sup>1</sup>, Э. П. Домашевская<sup>1</sup>, Д. А. Шапошник<sup>1</sup>, Ф. Эрнандес-Рамирес<sup>2</sup>,  
Х. Моранте<sup>2</sup>, С. Н. Корчагина<sup>3</sup>, А. В. Шапошник<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Каталонский институт исследований в области энергетики, Барселона, Испания

<sup>3</sup> Воронежский государственный аграрный университет, ул. Мичурина 1, 394087 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 30.11.2011 г.

**Аннотация.** С помощью газотранспортного синтеза получены нанонити диоксида олова. Электрофизические свойства единичной нанонити исследовались после ее припайки на полированную кремниевую пластинку с помощью фокусированного ионного пучка (FIB). Показано, что нанонить SnO<sub>2</sub> обладает высокой сенсорной активностью по отношению к аммиаку.

**Ключевые слова:** нанонити диоксида олова, газотранспортный синтез, электрофизические свойства, определение аммиака, высокая стабильность, низкое энергопотребление.

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез наноразмерных квазиодномерных монокристаллов представляет интерес, как для понимания фундаментальных законов природы, так и для решения практических задач.

Движение носителей заряда и других частиц в нанонитях (nanowires, NW) при определенных условиях приобретает одномерный характер, что приводит к появлению физических явлений, не характерных для двух- и трехмерных объектов. Например, в нанонитях может наблюдаться баллистический, бесстолкновительный перенос электронов, подчиняющийся правилам квантовой механики. В таких системах нет потерь энергии, связанных с выделением джоулева тепла, а величина тока квантуется. Величина электропроводности 1D наносистем зависит только от плотности занятых состояний  $N$  и не зависит от подвижности носителей, как в классическом случае:

$$\sigma = (e^2/2\pi\hbar)N. \quad (1)$$

Электронные переключатели на нанонитях, работающие в баллистическом режиме, могут функционировать в террагерцовой области частот, т.е. по сути уже в оптическом диапазоне.

Монокристаллические нанонити характеризуются очень малой структурной дефектностью, которая является причиной высокой механической прочности. Изгибы нанонити, приводящие к предельным величинам упругой деформации ее кри-

сталлической решетки, могут быть использованы для управления шириной запрещенной зоны и электрофизическими характеристиками. Из-за малого количества дефектов в объеме и на поверхности полупроводниковые нанонити характеризуются высокими значениями подвижности носителей заряда. Монокристаллические нитевидные нанокристаллы являются перспективным материалом для спинтроники — спин-поляризация тока не разрушается на структурных дефектах и межкристаллических барьерах.

Большое отношение поверхности кристалла к его объему делает такие материалы чувствительными к различным поверхностным воздействиям. Например, адсорбция кислорода в заряженной форме на полупроводниковых нитях SnO<sub>2</sub> ( $n$ -тип) приводит к обеднению электронами приповерхностных слоев на глубину дебаевского радиуса  $L_d$ , который для SnO<sub>2</sub> составляет  $\sim 10$ — $100$  нм. Толщина монокристаллической нити имеет тот же порядок, поэтому сенсорный эффект в нанонитях будет выражен достаточно сильно. Дополнительно можно отметить, что адсорбция кислорода и других окислителей может существенно изменить электрофизические характеристики материала, так как электропроводность обеспечивается в этом случае центральной областью и без того достаточно тонкой нити. В отношении процесса токопереноса нитевидный кристалл в условиях адсорбции газов в какой-то мере аналогичен градиентному оптическому волноводу.

Методы получения нанонитей довольно разнообразны: гидротермальный, электрохимический, газотранспортный. Последний метод позволяет получать самые совершенные и свободные от технологических примесей кристаллы.

Впервые рост нанонитей по методу газотранспортной реакции был описан в работах Вагнера и Элліса [1]. В этих работах был определен основной механизм роста нитевидных кристаллов — «пар-жидкость-кристалл». Количественные модели и основные факторы, определяющие рост нитевидных кристаллов, описаны в более поздних работах [2—10].

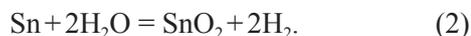
В соответствии с моделью роста «пар — жидкость — кристалл» обязательным условием роста нитевидных кристаллов является капля расплавленного металла, расположенная на верхушке нити. Зона роста кристалла расположена на границе жидкость — кристалл, на которой происходит двумерное послойное зарастивание торца кристалла.

Целью данной работы явилось исследование электрофизических и сенсорных свойств единичной нанонити (single nanowire) диоксида олова.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанонитей диоксида олова проводили в трубчатой печи. Исходный материал, ОСЧ олово, помещался в фарфоровую лодочку, которая находилась в зоне печи с температурой 1100—1150 °С. Подложка (кварц) находилась в зоне печи с температурой 700—1000 °С. По направлению от исходного материала к подложке направлялся поток аргона, насыщенного водяным паром (рис. 1).

Олово сублимировалось, переходило в газовую фазу и конденсировалось на подложке в виде капель. Процесс окисления олова водой мог протекать как в газовой фазе, так и на поверхности:



Образовавшийся в жидкой капле диоксид олова кристаллизовался из капли, постепенно образуя

нанонить, в то время как процесс конденсации олова из газовой фазы в каплю продолжался. Образующийся квазиодномерный материал представлял собой нити толщиной 20—500 нм с длиной, превышающей толщину на 3—4 порядка.

К полученному материалу добавляли ацетон и получали суспензию, микрокаплю которой наносили на специально подготовленную подложку. В качестве подложки использовали полированную пластинку кремния *p*-типа, покрытую слоем  $\text{SiO}_2$ , которая имела предварительно нанесенные методом фотолитографии микроэлектроды  $\text{Au/Ti/Ni}$ . После высыхания капли суспензии подложка помещалась в камеру микроскопа с фокусированным ионным пучком (FEI Dual-Beam Strata 235), который использовался для нанесения платиновых дорожек, соединяющих  $\text{SnO}_2$  нанонить с электродами (рис. 2). Платиновые контакты были нанесены с помощью электронного пучка с использованием триметилциклопентадиенилплатины  $((\text{CH}_3)_3\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Pt})$  в качестве прекурсора. В дальнейшем кремниевая подложка приклеивалась с помощью высокотемпературной углеродной пасты на пластинку  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на которую предварительно были нанесены напылением золотые электроды. После этого микроэлектроды на кремниевой подложке соединялись с золотыми электродами на пластинке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  золотыми проволочками. Технология получения устройства, позволяющего исследовать электрофизические свойства единичной нанонити, достаточно подробно изложена в более ранней статье [11].

Устройство, включающее подложку с припаянной к ее поверхности нанонитью  $\text{SnO}_2$ , помещалось на поверхность нагревателя, к золотым электродам прижимались контакты. После этого устройство помещалось в различные газовые среды — синтетический воздух, а также аммиак в синтетическом воздухе различных концентраций. Температура нанонити составляла 200 °С.

Исследовались сенсорные свойства  $\text{SnO}_2$  нанонити по отношению к аммиаку (рис. 3).

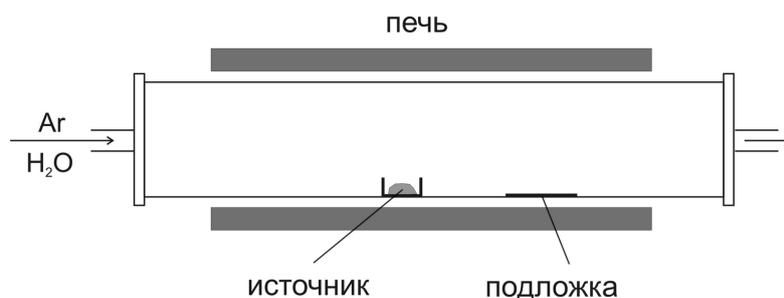


Рис. 1. Установка для синтеза нанонитей

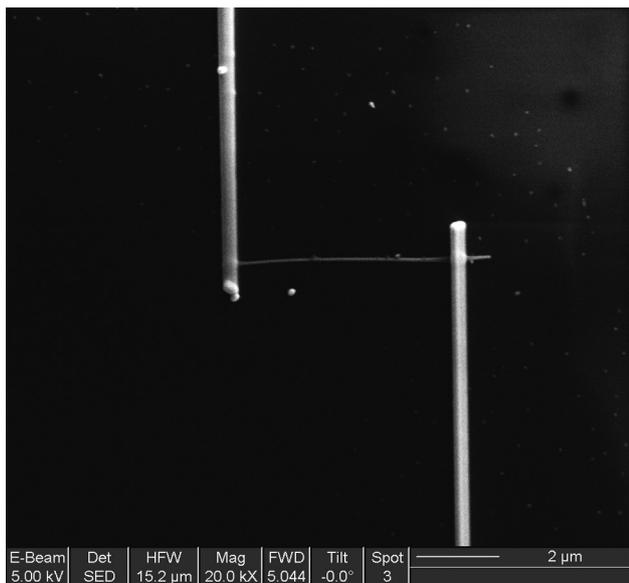


Рис. 2. Нанонить SnO<sub>2</sub> с нанесенными платиновыми электродами

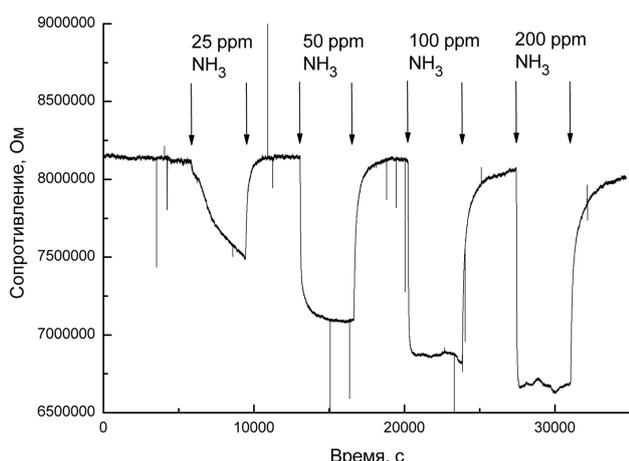


Рис. 3. Сенсорные свойства нанонити SnO<sub>2</sub> по отношению к аммиаку

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные результаты свидетельствуют о достаточно высокой чувствительности единичной нанонити по отношению к газообразному аммиаку. Данное устройство обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными газовыми сенсорами, полученными магнетронным напылением или золь-гель методом. Это связано с тем, что при чрезвычайно высоком соотношении

поверхность — объем нанонить является монокристаллическим материалом, обладающим минимальным количеством дефектов. Следовательно, данный материал характеризуется высокой стабильностью, а именно стабильность является наиболее слабым местом металлоксидных сенсоров.

Другим недостатком металлоксидных сенсоров является высокая рабочая температура, а, следовательно, и высокое энергопотребление. На основе нанонитей может быть изготовлено устройство с двумя парами электродов. Внешняя пара может быть использована для подачи разности потенциалов и нагрева нити, а внутренняя — для измерения (разновидность четырехзондового метода). В этом случае потребление энергии будет ничтожно малым.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные показывают, что устройства на основе единичных нанонитей полупроводниковых оксидных материалов могут быть использованы для создания химических сенсоров, обладающих высокой чувствительностью, стабильностью и низким энергопотреблением.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner R. S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. № 5. P. 89—90.
2. Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 303 с.
3. Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications. Oxford, Butterworth Heinemann, 2000.
4. Дубровский В. Г., Сибирев Н. В., Суриц Р.А. и др. // ФТП. 2006. Т. 40. В. 10. С. 1103—1110.
5. Дубровский В. Г., Сошников И. П., Сибирев Н. В. и др. // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 7. С. 888—896.
6. Дубровский В. Г., Сибирев Н. В., Цырлин Г. Э. // ПЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 16. С. 41—50.
7. Дубровский В. Г., Сибирев Н. В. // ПЖТФ. 2006. Т. 32. В. 5. С. 1—7.
8. Givargizov E. I. // J. Crystal Growth. 1973. V. 20(3) P. 217—226.
9. Гиваргизов Е. И., Чернов А. А. // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 1. С. 147—153.
10. Tian B., Xie P., Kempa T. J., et al. // Nature nanotechnology. 2009. V. 4. P. 824—829.
11. Hernandez-Ramirez F., Tarancon A., Casals O. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 5577—5583.

Рябцев Станислав Викторович — к.ф.-мат.н., заведующий лабораторией, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2754294, e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Ryabtsev Stanislav V. — PhD (Phys.-Math.), head of laboratory, Solid State Physic and Nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2754294, e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

*Домашевская Эвелина Павловна* — д.ф.-мат.н., профессор, заведующая кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Шапошник Дмитрий Алексеевич* — аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 220-89-32, e-mail: d.a.shaposhnik@gmail.com

*Франциско Эрнандес-Рамирес* — Каталонский институт исследований в области энергетики, Испания, г. Барселона; e-mail: fhernandez@irec.cat

*Хоан Моранте* — профессор, Каталонский институт исследований в области энергетики, Испания, г. Барселона; e-mail: morante@el.ub.es

*Корчагина Светлана Николаевна* — аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К. Д. Глинки; тел.: (473) 2537678, e-mail: S.N.Korchagina@gmail.com

*Шапошник Алексей Владимирович* — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки; тел.: (473) 2537678, e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com

*Domashevskaya Evelina P.* — grand PhD (Phys.-Math.), professor, head of Solid State Physic and Nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

*Shaposhnik Dmitriy A.* — the postgraduate student of Analytic Chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208-932, e-mail: d.a.shaposhnik@gmail.com

*Francisco Hernández Ramírez* — Department of Electronics, University of Barcelona; e-mail: fhernandez@irec.cat

*Joan R. Morante* — professor, Department of Electronics, faculty of Physics, University of Barcelona; e-mail: morante@el.ub.es

*Korchagina Svetlana N.* — the postgraduate student of Chemistry chair, Voronezh State Agrarian University; tel.: (473) 2537678, e-mail: S.N.Korchagina@gmail.com

*Shaposhnik Alexey V.* — grand PhD (Chem.), professor, head of Chemistry, Voronezh State Agrarian University; tel.: (473) 2537678, e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com