

УДК 681.586: 534.2

## АКУСТОЭЛЕКТРОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

А.В. СЕРГЕЙЧЕНКО, А.С. ЧАШИНСКИЙ, В.В. БАРКАЛИН, И.А. ТАРАТЫН\*

*Белорусский национальный технический университет  
пр. Независимости, 65, Минск, 220013, Беларусь*

*\*ОАО «Минский НИИ радиоматериалов»  
Кижеватова, 86, Минск, 220024, Беларусь*

*Поступила в редакцию 1 марта 2013*

Приведены результаты экспериментальных исследований свойств нового типа наноструктурных устройств – акустоэлектронных сенсоров на основе массивов модифицированных углеродных нанотрубок. Разработаны и исследованы электрические схемы и конструкции акустоэлектронных химических сенсоров на объемных акустических волнах на основе массивов модифицированных углеродных нанотрубок.

*Ключевые слова:* углеродные нанотрубки, акустоэлектронные сенсоры, объемные акустические волны.

### Введение

Благодаря уникальным электрическим и механическим свойствам углеродные нанотрубки (УНТ) вызывают интерес как перспективные материалы базовых элементов наносенсорики и наноэлектроники [1,2]. Предложено множество потенциальных применений УНТ, а именно, в качестве новых материалов для электронно-полевых эмиттеров автоэмиссионных дисплеев, молекулярных транзисторов, зондов атомно-силовых микроскопов, для хранения газовой и электрохимической энергии батарей и топливных элементов, носителей катализаторов, молекулярно-фильтрационных мембран, наполнителей сверхпрочных композитов, для сенсоров деформации, сверхмощных конденсаторов, квантовых резисторов, длинных баллистических проводников, нанопинцетов, искусственных мышц и других функциональных приборов и устройств нового поколения. Технология УНТ представляет собой одну из ведущих технологий, революционизирующих информационные технологии, электронику, материаловедение и медицину.

Важным классом новых устройств наноэлектроники являются химические и биосенсоры, имеющие широкие коммерческие перспективы в технологии, медицине, защите окружающей среды и системах управления.

В настоящей статье в качестве нового класса химических сенсорных элементов микроэлектромеханических систем предполагается создание и исследование интегральных акустических преобразователей, являющиеся одними из наиболее перспективных типов измерительных преобразователей химических величин, в состав которых включены функциональные элементы на основе массивов модифицированных углеродных нанотрубок.

### Методика эксперимента

*Схемы акустоэлектронных химических сенсоров на основе массивов модифицированных углеродных нанотрубок. Для создания сенсоров были использованы промышленные квар-*

цевые резонаторы с частотной характеристикой 6 МГц. Предварительные исследования показали, что металлизация промышленных образцов не способна выдержать длительное воздействие атмосферных факторов и температур процесса синтеза УНТ, а материалом, сохраняющим длительную стабильность в тонкопленочном исполнении и подходящим для синтеза УНТ, является платина.

Формирование платиновой металлизации на кварцевых кристаллах осуществлялось методом магнетронного напыления через специально изготовленную маску из кремниевой пластины. Сенсорные структуры на объемных акустических волнах (ОАВ) были модернизированы введением дополнительного электрода для импедансных измерений (рис. 1).

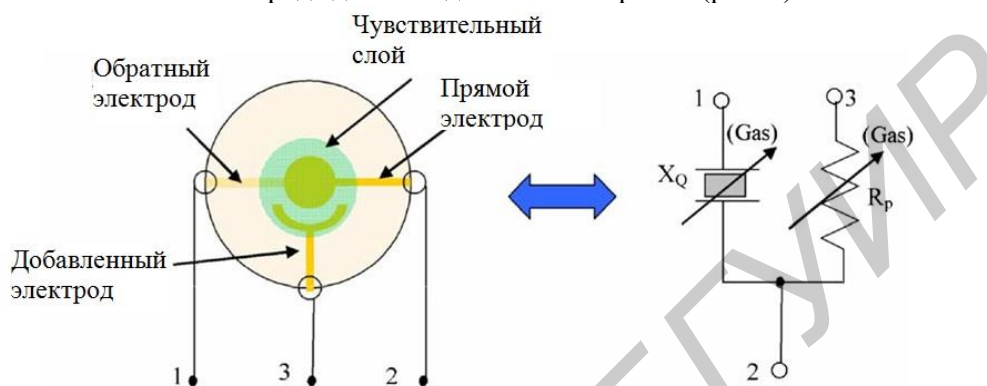


Рис. 1. Конструкция и эквивалентная схема сенсорной структуры на ОАВ

Нанесение нанотрубного чувствительного слоя на кварцевый кристалл (рис. 2) осуществлялось по технологиям, разработанным в БГУИР [3].

Возможны два типа процессов изготовления элементов лабораторных образцов химических сенсоров на основе УНТ – непосредственно в процессе синтеза УНТ (одностадийные процессы) и формирование суспензий УНТ с их последующим осаждением на электродную систему (двухстадийные процессы). Одностадийные процессы являются более привлекательными по причине низкочувствительности, однако ключевой проблемой формирования элементов лабораторных образцов химических сенсоров на основе УНТ непосредственно в процессе синтеза является высокая температура процессов синтеза ( $700\div 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), что ограничивает выбор материала подложки и электродной системы.

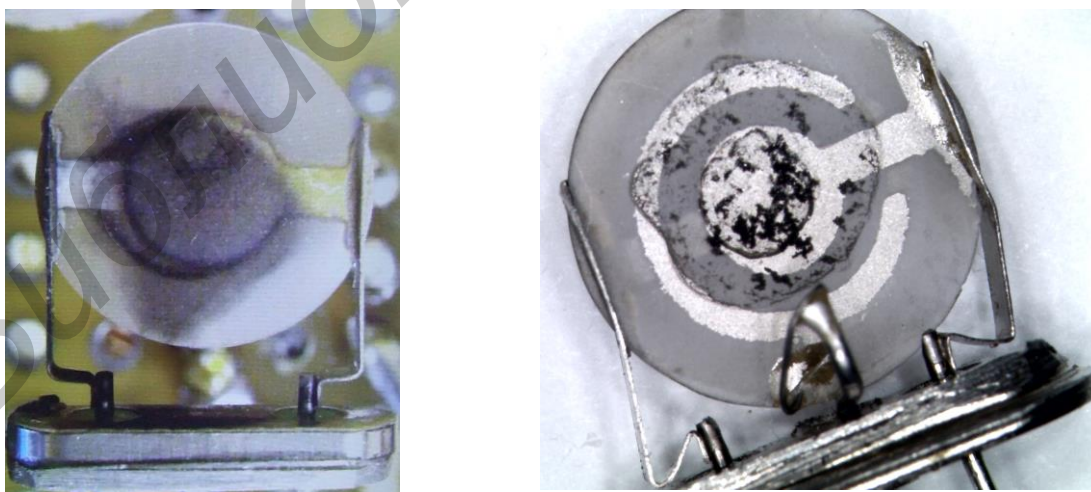


Рис. 2. Кварцевый кристалл с нанесенным нанотрубным чувствительным слоем

Одностадийное формирование элементов химических сенсоров на основе углеродных НТ проводится в процессе высокотемпературного или низкотемпературного синтеза на основе каталитического пиролиза жидкофазных и газофазных углеводородов. Низкотемпературный синтез характеризуется стабилизацией температуры подложки в области  $150\div 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  в условиях каталитического пиролиза углеводородов с температурой рабочей зоны реактора ХПО (хи-

мическое плазменное окисление)  $t_{\text{раб.зоны}} = 730 \div 880 \text{ } ^\circ\text{C}$  при определенном режиме реакционной зоны, концентрации катализатора углеводородной смеси и скорости газа-носителя. Синтез осуществляется методом инъекции раствора ферроцена ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) в *p*-ксилоле ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ) и этаноле ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) в реактор ХПО при атмосферном давлении с использованием аргона в качестве газа-носителя.

Для проведения исследований изготовлены электродные системы экспериментальных образцов акустоэлектронных сенсоров с металлическими электродами на основе системы Pt-Al-Ni-Mo, пригодные для создания рабочих элементов на основе вертикально ориентированных углеродных НТ в процессе высокотемпературного ХПО с локализованным катализатором.

*Системы для измерения газочувствительных характеристик сенсоров.* Для проведения исследований чувствительности экспериментальных образцов сенсоров к различным газам и парам были созданы две измерительные системы (см. рис. 3, 4).

Измерительная ячейка представляет собой фторопластовую емкость объемом 100 мл. В ячейку для контроля температуры среды заведена термopара. Измерения частотных сигналов осуществлялись с помощью двух частотомеров АКТАКОМ АСН-3002. Точность измерений частоты составляла 1 Гц.

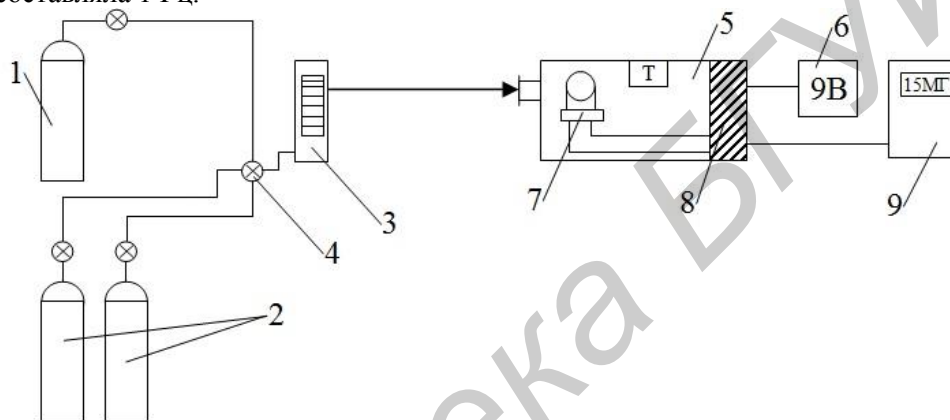


Рис. 3. Схема установки измерения газовой чувствительности:

1 – баллон с искусственным воздухом; 2 – баллоны с исследуемыми газами; 3 – ротаметр; 4 – затвор; 5 – измерительная ячейка; 6 – блок питания схемы автогенератора; 7 – сенсоры; 8 – схема автогенератора; 9 – частотомер

В ячейке располагалось одновременно два сенсора: один – с нанесенным слоем углеродных нанотрубок, второй – без чувствительного слоя, для выявления сенсорного эффекта от нанесенных нанотрубок. Каждый сенсор был подключен к отдельной автогенераторной схеме.

Определение газовой чувствительности проводилось в соответствии со следующей методикой:

- стабилизация сигналов сенсоров в потоке искусственного воздуха;
- подача газа в измерительную ячейку и измерение откликов сенсоров;
- релаксация сенсоров в потоке искусственного воздуха.

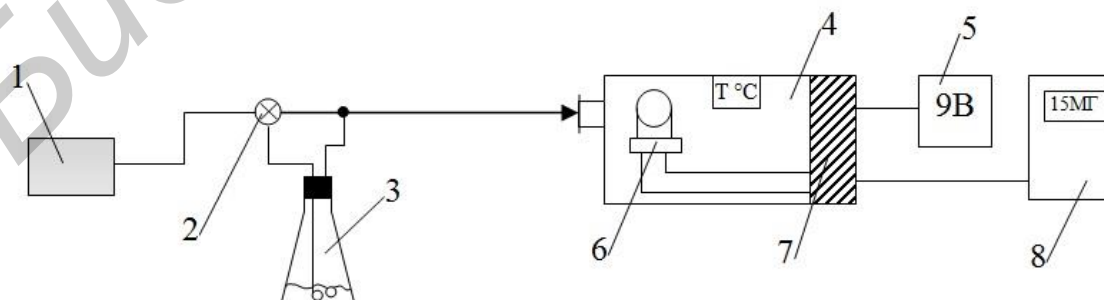


Рис. 4. Схема установки измерения чувствительности химических сенсоров к парам летучих соединений:

1 – помпа; 2 – затвор; 3 – емкость с раствором; 4 – измерительная ячейка; 5 – блок питания схемы автогенератора; 6 – сенсоры; 7 – схема автогенератора; 8 – частотомер

В качестве искусственного воздуха использовалась смесь азота и кислорода (21% O<sub>2</sub> + 79% N<sub>2</sub>) с содержанием водяных паров не более 0,002 мг/м<sup>3</sup>. Исследуемые газы представляли собой смесь определенной концентрации H<sub>2</sub> и CO с искусственным воздухом. Расход и скорость потока газов контролировалась посредством ротаметра.

При определении чувствительности к парам генерация потока воздуха осуществлялась с помощью мембранного компрессора. Скорость потока составляла 1 л/мин. Для переключения направления потока воздуха использовался двухпозиционный затвор. Пары подавались в измерительную ячейку путем барботирования атмосферного воздуха сквозь раствор. Объем раствора составлял 10 мл. Объем емкости с раствором 250 мл.

Для проведения исследований были разработаны и изготовлены электрические схемы автогенераторов для возбуждения резонансных колебаний кварцевых резонаторов с нанесенными на поверхность электродов слоями углеродных нанотрубок. Электрическая схема автогенератора и ее реализация представлена на рис. 5 и представляет собой однотранзисторный усилитель с коэффициентом усиления, обеспечивающим компенсацию потерь в демпфированном нанотрубками кварцевом резонаторе. Напряжение питания генераторов 9–12 В. Рабочий диапазон частот 1–20 МГц. Амплитуда выходного сигнала усилителя порядка 50 милливольт.

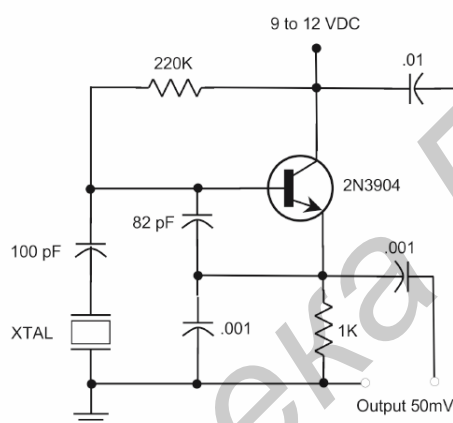


Рис. 5. Электрическая схема кварцевого автогенератора

### Результаты и их обсуждение

*Исследование чувствительности экспериментальных образцов сенсоров к газам и парам.* Проведено исследование влияния температуры на выходной сигнал акустоэлектронных сенсоров с платиновой металлизацией на ОАВ. Результаты представлены на рис. 6. При медленном нагреве и охлаждении гистерезис не проявляется.

Следует также отметить практически линейный ход зависимостей изменения частоты от температуры и их совпадение для структур с нанотрубками и без них. Это позволяет сделать вывод о том, что основной вклад в температурную зависимость вносит кварцевый кристалл.

Сформированы и исследованы чувствительные элементы на основе массивов УНТ с использованием кварцевых резонаторов 6 и 15 МГц. Проведены предварительные исследования чувствительности к различным газам (рис. 7). Результаты свидетельствуют о специфической чувствительности сенсоров к различным газам. Образцы без активного слоя не показали сколько-нибудь заметной реакции на целевые газы.

Проведено исследование влияния паров спирта на резонансную частоту сенсоров. Результаты измерений представлены на рис. 8.

В отличие от сухих газов в данном случае наблюдается явный сенсорный эффект от воздействия паров спирта на кварцевый резонатор без активного слоя. Наличие углеродных нанотрубок усиливает данный эффект практически в четыре раза, не изменяя при этом формы отклика.

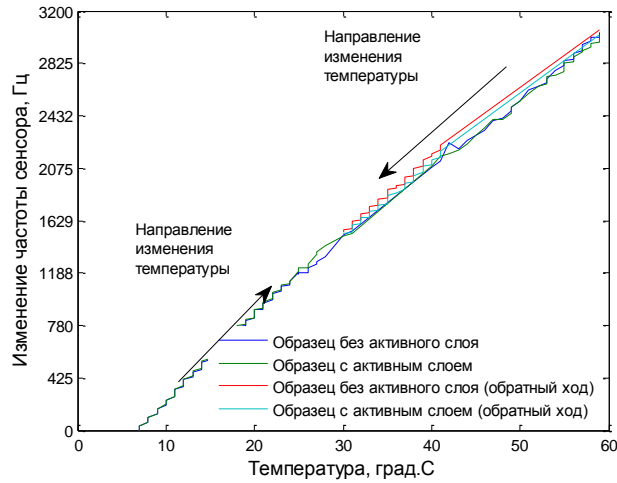


Рис. 6. Температурные свойства кварцевых структур. Зависимость от температуры (прямой и обратный ход) для ОАВ структур

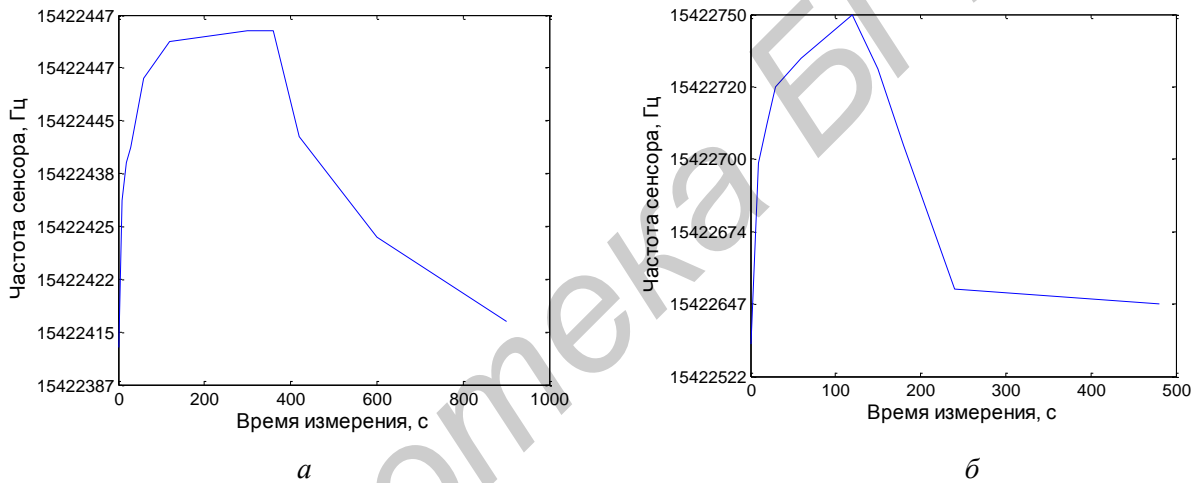


Рис. 7. Реакция чувствительного элемента акустоэлектронного сенсора на основе массива УНТ на воздействие газовой смеси:

- а* – реакция сенсора на метан в воздухе ( $\text{CH}_4$  0,5 об. %);
- б* – реакция сенсора на водород в воздухе ( $\text{H}_2$  0,104 об. %)

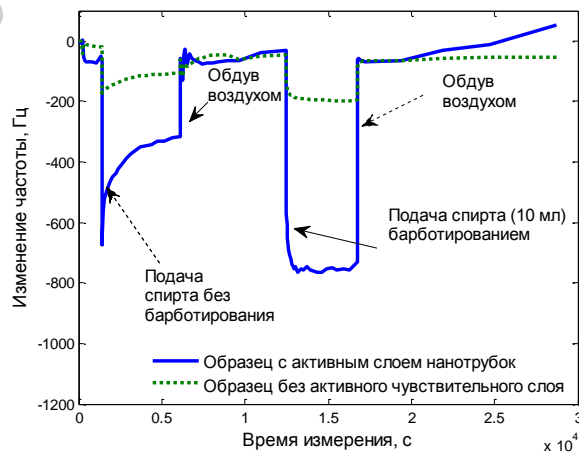


Рис. 8. Реакция чувствительного элемента акустоэлектронного сенсора на воздействие паров спирта

### Заключение

Разработаны экспериментальные образцы акустоэлектронных химических сенсоров на базе кварцевых резонаторов с активными слоями на основе массивов углеродных нанотрубок.

Выявлено существенное влияние температуры в диапазоне 20–70 °С на частотную характеристику ОАВ-резонаторов при отсутствии и при наличии слоя массивов углеродных нанотрубок. Установлен практически линейный характер данной зависимости. Температурная чувствительность ОАВ структуры составляет приблизительно 1 кГц/°С.

Установлена реакция чувствительного элемента акустоэлектронного сенсора на основе массива УНТ на воздействие газовой смеси метана и водорода. Изучена реакция созданных сенсоров на воздействие паров спирта. При этом установлен сенсорный эффект, обусловленный наличием углеродных нанотрубок.

### ACOUSTOELECTRONIC CHEMICAL SENSORS BASED ON ARRAYS OF MODIFIED CARBON NANOTUBES: STUDY OF EXPERIMENTAL DESIGNS

A.V. SERGEICHENKO, A.S. CHASHYNSKI, V.V. BARKALINE, I.A. TARATYN

#### Abstract

The results of experimental studies of the properties of a new type of nanostructured devices - acoustoelectronic sensors based on modified carbon nanotube arrays are discussed. Electrical circuits and construction of acoustoelectronic chemical sensors for bulk acoustic waves with carbon nanotubes array sensing layer were developed and studied.

#### Список литературы

1. *Trojanowicz M.* // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2006. № 25 (5). P. 480–489.
2. *Herrera-Herrera A., Gonzalez-Curbelo M., Hernandez-Borges J. et al.* // *Analytica Chimica Acta*. 2012. № 734. P. 1–30.
3. *Labunov V., Shulitski B., Prudnicova A. et al.* // *Physica Status Solidi (A)*. 2010, № 208 (2). P. 453–458.