

Механизмы формирования слоев нанокompозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и нестехиометрического оксида олова

© В.В. Болотов, В.Е. Кан, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк,
И.В. Пономарева, В.Е. Росликов, Ю.А. Стенькин,
Р.В. Шелягин, Е.В. Князев

Омский филиал Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Омск, Россия

E-mail: bolotov@obisp.oscsbras.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2011 г.)

Методами магнетронного напыления и CVD получены слои нанокompозита на основе многостенных углеродных трубок (МУНТ) и нестехиометрического оксида олова (SnO_x). Исследования структурного и фазового состава полученных слоев нанокompозита показали, что в случае метода CVD в объеме слоя МУНТ формируется „сверхсетка“ оксида олова, закрепленная островками SnO_x на поверхности МУНТ. При магнетронном напылении происходит равномерное покрытие поверхности МУНТ островками оксида олова, что приводит к изменению свойств индивидуальных нанотрубок. Электрофизические измерения показали чувствительность слоев нанокompозита к адсорбции молекул $(\text{NO}_2)^-$, что качественно объясняется изменением проводимости полупроводниковой фракции МУНТ p -типа проводимости.

Работа выполнена при частичном финансировании РФФИ (грант № 09-08-01093-а).

1. Введение

В качестве чувствительной среды в газовых сенсорах часто используются гранулированные слои окислов металлов (SnO_x , $\text{In/Ga}_2\text{O}_3$ и др [1]). В таких планарных структурах газовая чувствительность обусловлена электрофизическими процессами, происходящими при адсорбции на границы гранул окислов металла. Проблемы миниатюризации чувствительных элементов и создания химических микро- и наносенсоров приводят к необходимости использования трехмерных структур с развитой поверхностью. К структурам с развитой поверхностью относятся слои наноструктурированных кремния и углерода [2–4]. Соединение преимуществ развитых поверхностей и чувствительности окислов металлов к различным химическим реагентам возможно при получении, в частности, нанокompозитных слоев на основе слоев углеродных нанотрубок (УНТ) и окислов металлов.

В связи с перспективой применения в микро- и наносенсорике, целью настоящей работы было получение и исследование структурных свойств пористых слоев гетерофазных нанокompозитов на основе слоев многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и нестехиометрического диоксида олова МУНТ/ SnO_x . Структура полученных композитов, их элементный и фазовый состав исследовались с помощью просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). Также были исследованы электрофизические характеристики

слоев нанокompозита и влияние на них химических реагентов.

2. Эксперимент

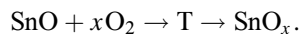
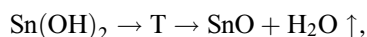
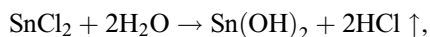
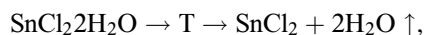
2.1. Синтез слоев МУНТ. Слои нанокompозитов МУНТ/ SnO_x формировались на слоях МУНТ толщиной 10–20 μm , выращенных методом CVD при пиролизе ацетонитрида на подложках SiO_2/Si [5–7]. В качестве катализаторов использовали наночастицы железа, образующиеся в результате термического разложения ферроцена, и пленки никеля толщиной 30 nm, полученные методом магнетронного напыления [8]. Синтезируемые таким образом слои МУНТ были легированы азотом. Концентрация атомов азота в стенках МУНТ составляла 1–2 at.% [5,6,9].

Полученные слои МУНТ проходили термообработку на воздухе при температуре 300°C в течение 30 минут для очистки слоев от аморфного, нано- и микрокристаллического углерода [10,11].

2.2. Получение слоев нанокompозитов МУНТ/ SnO_x . Слои нанокompозитов МУНТ/ SnO_x формировались двумя методами — осаждением нестехиометрических окислов олова на поверхность слоев МУНТ из парогазовой фазы (CVD-метод) и магнетронным напылением олова с последующим окислением (МН-метод).

Композит МУНТ/ SnO_x , полученный методом CVD, формировался при образовании оксида олова на разогретой поверхности слоя МУНТ (температура 200°C) за счет частичного окисления SnO , образующегося при

термическом распаде (при температуре 400°C) и гидролизе соединения SnCl₂·2H₂O:



Для формирования слоя нанокompозита МУНТ/SnO_x методом МН проводилось напыление Sn в вакууме при давлении 0.1 Pa в плазме аргона (ток разряда составлял 100 mA, напряжение 500 V, длительность процесса напыления — 15 min) и последующий отжиг при температурах 200–300°C на воздухе.

2.3. Методы исследования структуры и химического состава нанокompозитов. Исследование структуры полученных образцов осуществлялось с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM 2100 в светлопольном режиме. Образцы для ПЭМ-исследований приготавливались путем склейки двух частей одного образца лицевыми сторонами, после чего заготовка утонялась со стороны торца на установке ионного травления до появления кратера с клиновидными стенками. Изображения регистрировались как на краю „клина“, так и на участках с большей толщиной, что позволяло делать выводы о распределении кластеров SnO_x по толщине образца. Морфология слоев нанокompозита исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе LEOL JSM 6610 LV.

Исследование структуры слоев МУНТ и композитов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) проводилось на рамановском фурье-спектрометре BRUKER RFS-100/s в квазиобратной геометрии. Длина волны возбуждающего лазера 1064 nm, мощность лазера до 1500 mW, спектральное разрешение 3 cm⁻¹.

Для исследования элементного и фазового состава слоев нанокompозитов по толщине применялись методы электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) с использованием спектрометра OPC 200 и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в AlK_α-излучении с использованием спектрометра EA-150, входящих в состав аналитического комплекса фирмы „Riber“, в условиях сверхвысокого вакуума. Для количественного анализа использовался известный метод расчета [12,13], учитывающий элементную чувствительность и позволяющий определить концентрацию данного элемента относительно общего количества элементов на заданной глубине. Исследование элементного и фазового состава образцов проводилось в 3–4-х точках, удаленных на 2–3 mm друг от друга. Полученные данные усреднялись.

Исследования электрофизических характеристик нанокompозита МУНТ/SnO_x проводились путем измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на тестовых структурах (см. далее). Влияние химических реагентов

на электрофизические характеристики тестовых структур исследовалось в специальной камере, оснащенной системой напуска дозированного количества химических веществ, столиком для образцов с нагревателем и системой электродов. Для регистрации ВАХ использовался LCR-Meter Agilent E4980.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Экспериментальные данные, полученные методами ПЭМ и СЭМ. Изображения в СЭМ поверхности образцов, полученных методом CVD показывают наличие кратеров и включений размерами до 10 μm. Слой нанокompозита МУНТ/SnO_x не имеет строгого упорядочения на поверхности (рис. 1, a), однако, поскольку сканирование производилось по поверхности слоя МУНТ, возможно, что в непосредственной близости к подложке происходит ориентированный рост МУНТ, как это наблюдалось при сходных параметрах синтеза [8].

Как следует из данных СЭМ (см. вставку на рис. 1, a), в случае получения слоев композита МУНТ/SnO_x методом CVD, SnO_x осаждается в матрице слоя МУНТ, образуя сверхсетку в пористом слое МУНТ. Эта сверхсетка формируется не только на поверхности, но и в глубине слоя МУНТ. На изображениях сверхсетка окси-

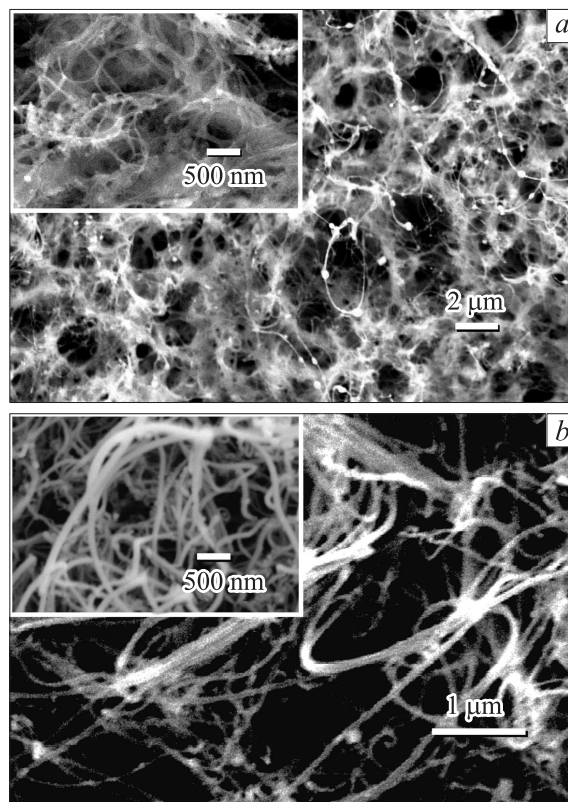


Рис. 1. Изображения в СЭМ слоев нанокompозита МУНТ/SnO_x, полученных методами CVD (a) и МН (b).

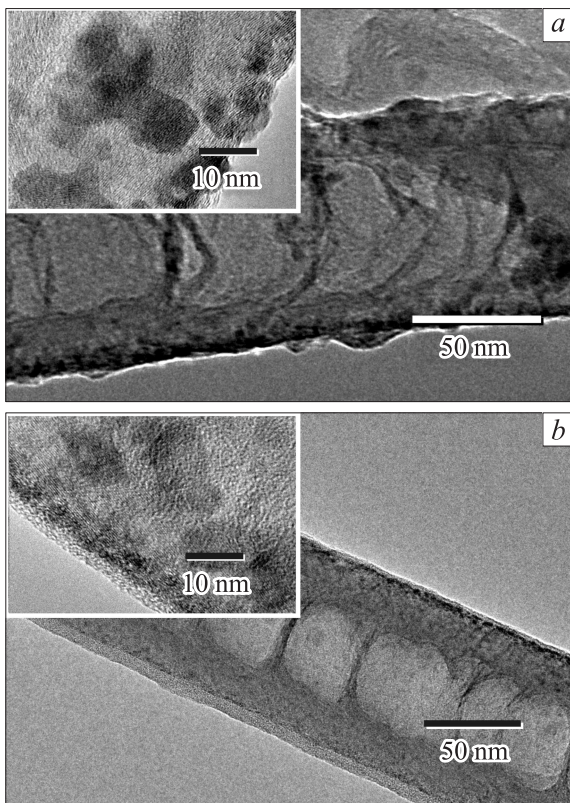


Рис. 2. Изображения в ПЭМ нанокompозита МУНТ/SnO_x, полученного методами CVD (*a*) и МН (*b*).

да олова имеет множество скоплений–капель размерами от 100 nm до 1 μm. По изображениям видно, что рост сверхсетки SnO_x в свободный объем между отдельными МУНТ происходит из мест осаждения скоплений SnO_x на поверхности МУНТ. Подобный механизм роста тонких волокон оксида олова описан, в частности, в работе [14]. Диаметр нанотрубок, оцененный по открытым участкам без скоплений оксида олова, составляет 30–100 nm (рис. 1, *a*).

Из анализа данных СЭМ слоев нанокompозита МУНТ/SnO_x, полученных методом МН (рис. 1, *b*) установлено, что поверхностный слой нанокompозита не нарушен. Распределение атомов олова и SnO_x по поверхности образца равномерное, отсутствуют большие скопления, что можно объяснить малыми скоростями осаждения олова при магнетронном напылении. Атомы олова и SnO_x осаждаются равномерно по поверхности нанотрубок, повторяя структуру слоя МУНТ и увеличивая диаметр нанотрубок, который по оценкам составляет 40–120 μm (см. вставку на рис. 1, *b*).

Исследования в ПЭМ индивидуальных нанотрубок в слоях нанокompозитов показали их многостенную структуру. Для них характерны большие диаметры, толстые стенки, слоистая структура. Число стенок достигает 100 и более. Для индивидуальных нанотрубок в слоях нанокompозита МУНТ/SnO_x, полученных методом CVD,

характерно неоднородное распределение атомов олова и его оксидов по поверхности нанотрубок (рис. 2, *a*). Островки олова и SnO_x имели поликристаллическую структуру (см. вставку на рис. 2, *a*). Такие неоднородности на поверхности МУНТ могут являться местами зарождения для формирования сверхсетки оксида олова в пространство между МУНТ (рис. 1, *a*). Средний диаметр МУНТ составлял 25–35 nm, однако встречались МУНТ с диаметрами около 100 nm.

Исследование индивидуальных нанотрубок в слоях нанокompозита МУНТ/SnO_x, полученных методом МН, показали, что островки олова и SnO_x более равномерно покрывают поверхность нанотрубок (см. вставку в рис. 2, *b*), в результате чего диаметр последних увеличивается до 40–120 nm (см. рис. 2, *b*).

Из представленных данных, полученных методами СЭМ и ПЭМ следует, что при получении слоев нанокompозита МУНТ/SnO_x методом CVD происходит формирование сверхсетки оксида олова внутри слоя МУНТ, за счет чего возникает изменение структуры и свойств слоя в целом. При магнетронном осаждении осуществляется равномерное покрытие поверхности МУНТ слоем SnO_x, что должно приводить к изменению свойств отдельных МУНТ.

3.2. Результаты, полученные методом спектроскопии КРС. Как видно из рис. 3, в спектрах КРС наблюдаются характерные для одностенных УНТ (ОУНТ) особенности, такие как наличие полосы RBM (150–350 cm⁻¹) и расщепление G-полосы на два компонента [15]. В то же время известно, что исследуемые слои содержат МУНТ (см. исследования в ПЭМ и СЭМ, рис. 1 и 2). В спектрах КРС МУНТ при определенных условиях могут проявляться RBM [16,17]. Природа их та же, что и в ОУНТ — колебания атомов стенок нанотрубок в радиальном направлении с симметрией A_{1g}. В частности, предполагается [16], что движение атомов углерода в стенках МУНТ в радиальном направлении можно описать как колебания атомов в одиночной стенке, взаимодействующей с соседними стенками посредством сил Ван-дер-Ваальса. По результатам теоретических расчетов [15,16], наиболее интенсивными (без учета резонансных эффектов) являются полосы, вызванные колебаниями атомов внутренних и внешних слоев МУНТ, так как, с одной стороны, интенсивность RBM-полос обратно пропорциональна диаметру d_i , а с другой — колебания внешних стенок синфазны с колебаниями внутренних слоев и поэтому носят кумулятивный характер. Так как в области RBM-колебаний рассматриваемых спектров отсутствуют более высокочастотные полосы, то можно предположить, что наблюдаемые пики КРС вызваны колебаниями атомов углерода во внутренних стенках МУНТ, присутствующих в образцах.

В области RBM-колебаний в спектрах исходных слоев МУНТ наблюдаются 4 пика, наиболее интенсивный из которых имеет максимум около 287 cm⁻¹ (табл. 1, рис. 3, кривая 1). По оценкам [15,16], такие положения пиков RBM-колебаний могут соответствовать трубкам

Таблица 1. Характеристики полос КРС для слоев МУНТ и нанокompозита МУНТ/SnO_x

Образец	Полоса КРС							
	RBM		D-полоса		G ⁻ -полоса		G ⁺ -полоса	
	Положение, см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	Положение, см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	Положение, см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	Положение, см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹
Исходный слой	232	3	1300	94	1552	31	1592	17
	260	10						
	276	7						
	287	8						
Нанокompозит, CVD-метод	232	3	1300	96	1560	28	1592	17
	260	11						
	276	7						
	287	8						
Нанокompозит, МН-метод	Отсутствует		1300	161	Отсутствует		1590	102

с диаметрами около 0.81–1.14 nm, что близко к теоретическому минимальному диаметру ОУНТ — 0.4 nm [18].

В диапазоне 1000–2000 см⁻¹ спектра КРС в исходном слое МУНТ (рис. 3, кривая 1) присутствуют пики D- и G-полос. При анализе G-полосы (см. вставку на рис. 3) можно выделить G⁺- и G⁻-компоненты. Расстояние между ними, а также лоренцевская форма G-полосы позволяют предположить наличие в слое нанотрубок с полупроводниковым типом проводимости [19].

Как было показано, при получении слоев нанокompозита МУНТ/SnO_x методом CVD происходит формирование сверхсетки оксида олова в пористой структуре слоя МУНТ, закрепленной в местах осаждения кластеров оксида олова на поверхности МУНТ (рис. 1, a и

2, a). То, что оксид олова в этом случае формирует самостоятельную подсистему, подтверждается данными спектроскопии КРС. В спектрах КРС на слоях композита МУНТ/SnO_x, полученных таким методом, положение пиков RBM-мод не изменилось, их интенсивность и полуширина изменились незначительно (табл. 1, рис. 3, кривая 2). Положения D- и G-полос остались прежними, а их полуширины (FWHM) увеличились, что можно связать с увеличившейся дефектностью углеродного слоя [15]. Видно, что после формирования композита МУНТ/SnO_x значительных изменений в спектрах КРС по сравнению со спектрами исходного слоя не произошло. Это обусловлено малой площадью покрытия поверхности МУНТ оксидом олова (см. рис. 2, a), сводящейся к площади кластеров, осевших на стенках МУНТ и служащих местами зарождения сверхсетки оксида олова в слое УНТ.

В случае получения слоя нанокompозита МУНТ/SnO_x методом МН с последующим окислением происходит осаждение оксидов олова на значительной поверхности МУНТ вплоть до формирования сплошного слоя, а также проникновение атомов олова во внутрь МУНТ. О таком характере осаждения свидетельствуют данные СЭМ (рис. 1, b), где наблюдаются толстые трубки диаметром 40–120 nm с ровными стенками, без неоднородностей на поверхности МУНТ и спектры КРС (рис. 3, кривая 3), в которых после напыления оксида олова полосы RBM не наблюдаются. Исчезновение полос RBM может быть вызвано блокированием радиальных колебаний внутренних слоев МУНТ интеркалированными атомами олова, как это наблюдалось для атомов Li, I, Ba, Rb, Cs [20–24], и встраивания их в междустеночное пространство. Интеркаляция атомов олова должна увеличивать дефектность углеродного слоя, что подтверждается значительным уширением D- и G-полос.

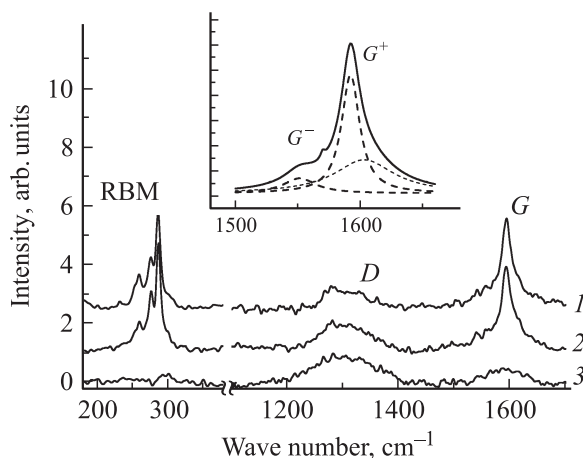


Рис. 3. Спектры КРС композита МУНТ/SnO_x: 1 — исходный слой МУНТ; 2, 3 — нанокompозиты МУНТ/SnO_x, полученные методами CVD и МН соответственно. На вставке: разложение G-полосы на компоненты.

3.3. Результаты, полученные методами ЭОС и РФЭС. Обзорный Оже-спектр поверхности композита МУНТ/SnO_x, полученного методом CVD, содержит 3 четкие интенсивные линии, отвечающие углероду, кислороду и олову. На спектрах также фиксируется рефлекс линии хлора с максимумом энергии 182 eV. Наличие хлора на поверхности образца является следствием особенностей получения нанокompозита данным методом. Однако очень низкая интенсивность линии хлора, при достаточно высокой чувствительности метода ЭОС к данному химическому элементу, позволяет утверждать, что его атомная концентрация не превышает нескольких процентов. Положение и форма Оже-переходов Sn(MNN) и O(KLL) указывает на преимущественно окисленное состояние олова и связанное состояние кислорода.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры с поверхности данного образца (см. рис. 4, *a*) содержат дублетный переход олова Sn3*d*, линию кислорода O1*s* и углерода C1*s*. Линии хлора на обзорных спектрах не наблюдалось, что вероятно, связано с малой концентрацией и низкой чувствительностью данной методики к хлоридным соединениям. Результаты количественного анализа

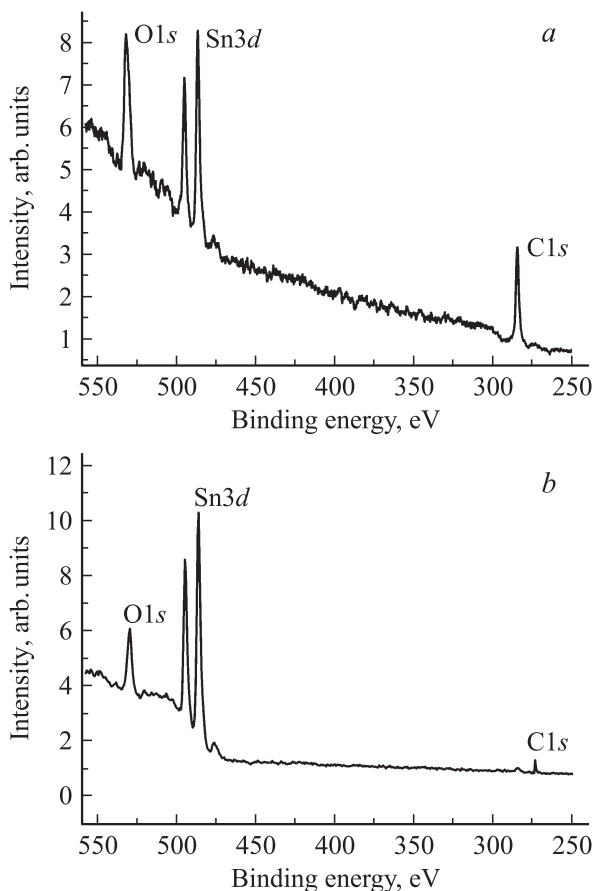


Рис. 4. Обзорные рентгенофотоэлектронные спектры с поверхности композита МУНТ/SnO_x, полученные методами CVD (*a*) и МН (*b*) соответственно.

Таблица 2. Количественный анализ РФЭС-спектров нанокompозита МУНТ/SnO_x, полученного методом CVD

Линия	Концентрация, at.%				Среднее значение
	Точка* № 1	Точка* № 2	Точка* № 3	Точка* № 4	
Sn3 <i>d</i>	7.02	10.08	8.71	8.47	8.57 ± 2.00
O1 <i>s</i>	38.23	38.18	39.43	37.89	38.45 ± 1.00
C1 <i>s</i>	54.74	51.74	51.86	53.63	53.00 ± 2.30

* Номер позиции для измерений на образце.

РФЭС-спектров, проведенного по методу элементной чувствительности, приведены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что концентрация олова для композита составляет порядка 7–10 at.%. Низкое содержание олова при избыточной концентрации кислорода (отношение атомных концентраций [O]/[Sn] составляет порядка 4) позволяет предположить, что достаточно большая доля кислорода входит в состав химических соединений с углеродом, а также может быть адсорбирована на развитой поверхности образца нанокompозита. Это подтверждается несимметричностью O1*s* и C1*s* линий, которая свидетельствует о наличии целого ряда химических соединений, включающих углерод и кислород. Преобладание углерода и кислорода над оловом в составе композита можно объяснить формированием пористой структуры с открытыми поверхностями МУНТ, в которой сетка оксида олова занимает пространство между нанотрубками, что согласуется с результатами СЭМ, ПЭМ и спектроскопии КРС.

Обзорный Оже-спектр с поверхности образца, полученного методом МН, содержит 3 интенсивные линии, которые идентифицируются как углеродный C(KLL) переход, дублетный Оже-переход олова Sn(MNN) и кислородный переход O(KLL). Линии дублета Sn(MNN) хорошо разрешены и сдвинуты в сторону меньших энергий, относительно положения дублета для металлического олова, что указывает на преимущественно окисленное состояние металла. Это подтверждает также сдвиг кислородной линии в сторону больших энергий к значению 512 eV.

Обзорный спектр РФЭС с поверхности данного образца (рис 4, *b*) также показывает наличие трех химических элементов: олова, кислорода и углерода. Для дальнейшего анализа были выбраны линии O1*s*, C1*s* и наиболее интенсивная линия дублета олова Sn3*d*_{5/2}. Результаты количественного анализа, проведенного с использованием метода элементной чувствительности, даны в табл. 3.

Принимая во внимание несимметричность кислородной линии O1*s* для данного образца, она была разложена на 3 составляющих, максимальная из которых с энергией связи 532.7 eV может соответствовать оксидам олова. Две другие, менее интенсивные составляющие, предпо-

Таблица 3. Количественный анализ РФЭС-спектров нанокompозита МУНТ/SnO_x, полученного методом МН

Линия	Концентрация, at.%			Среднее значение
	Точка* № 1	Точка* № 2	Точка* № 3	
Sn3d	31.91	33.32	31.74	32.00 ± 2.10
O1s	58.88	60.44	63.13	60.00 ± 5.30
C1s	9.21	6.24	5.13	6.90 ± 5.20

* Номер позиции для измерений на образце

ложительно отвечают связям кислорода с углеродом, ОН-группам, а также адсорбированной воде.

Линия Sn3d_{5/2} для всех исследуемых областей образца является двухкомпонентной. Предположительно низкоэнергетическая составляющая соответствует металлическому (несвязанному) олову, а более высокоэнергетическая отвечает его оксидам. Сопоставление интегральных площадей этих двух составляющих показывает, что металлического олова на поверхности образца присутствует не более 10 at.%.

Как видно из результатов количественного анализа (см. табл. 3), концентрация олова в исследуемом слое в ~ 4 раза выше, а концентрация углерода почти в 6 раз ниже, чем для слоев, полученных методом CVD. Это обстоятельство позволяет предположить, что на поверхности МУНТ после напыления формируется достаточно плотный слой из оксидов олова. Отношение атомной концентрации кислорода к атомной концентрации олова в различных точках колеблется от 1.8 до 1.98. Учитывая малую концентрацию углерода (порядка 8 at.%), можно предположить, что данное отношение близко к коэффициенту стехиометрии оксида олова *x* в композите МУНТ/SnO_{*x*}.

3.4. Электрофизические и сенсорные свойства нанокompозитов МУНТ/SnO_x. Как показали структурные исследования, слои нанокompозита МУНТ/SnO_{*x*}, полученные магнетронным напылением, кардинально отличаются от слоев, полученных методом CVD. Можно было ожидать, что это приведет к существенным различиям в электрофизических характеристиках и эффективности взаимодействия химических реагентов таких слоев.

Исследование электрофизических характеристик нанокompозита МУНТ/SnO_{*x*} проводилось путем измерений ВАХ на тестовых структурах, содержащих скрытый под слоем МУНТ металлический контакт (см. вставку на рис. 5). Металлический контакт представлял собой трехслойную структуру, состоящую из предварительно напыленных слоев хрома (резистивное напыление), молибдена и никеля (магнетронное распыление) на окисленную поверхность кремниевой подложки. Последний, верхний слой никеля являлся пленочным катализатором для роста в процессе синтеза МУНТ в области металлического контакта и обеспечивал сплошность синтезируемого

углеродного слоя на всей поверхности подложки [8]. Верхний электрод формировался путем нанесения на поверхность слоя суспензии мелкодисперсного графита в водном растворе аммиака.

ВАХ, измеренные на тестовых структурах, основанных на исходных слоях МУНТ, слоях МУНТ после термообработок и на нанокompозитных слоях МУНТ/SnO_{*x*}, являются линейными (рис. 5). В случае нанокompозитов это свидетельствует об отсутствии значительных энергетических барьеров для данных гетерофазных структур. Термообработки (ТО) при 400°С значительно увеличивали сопротивление исходных слоев МУНТ (от 5 кΩ до 5 МΩ) и температурная зависимость сопротивления принимала ярко выраженный активационный характер (рис. 6). Появление ярко выраженной активацион-

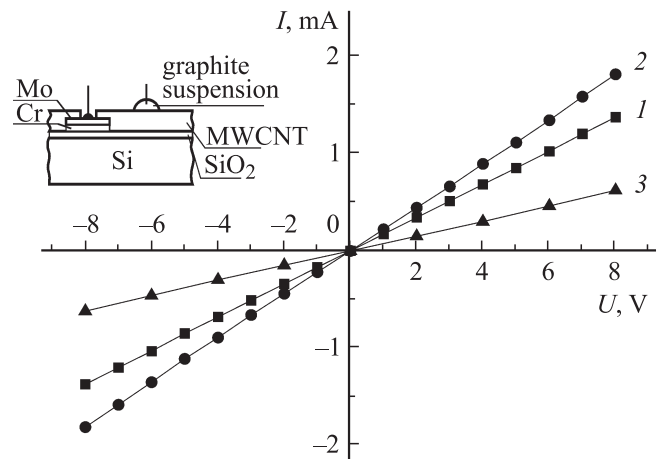


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики слоев: 1 — исходный слой МУНТ; 2, 3 — слои нанокompозита МУНТ/SnO_{*x*}, полученные методами CVD и МН соответственно. На вставке: схема тестовой структуры для электрофизических измерений.

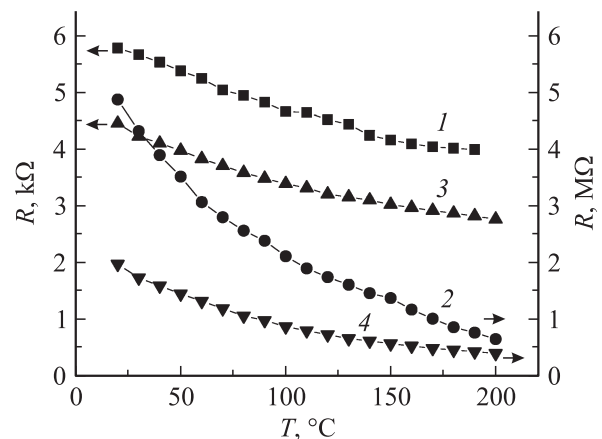


Рис. 6. Температурные зависимости сопротивления слоев: 1, 2 — исходные слои МУНТ без ТО и после ТО при 400°С соответственно; 3, 4 — слои нанокompозитов МУНТ/SnO_{*x*}, полученные методами CVD и МН соответственно после ТО при 400°С.

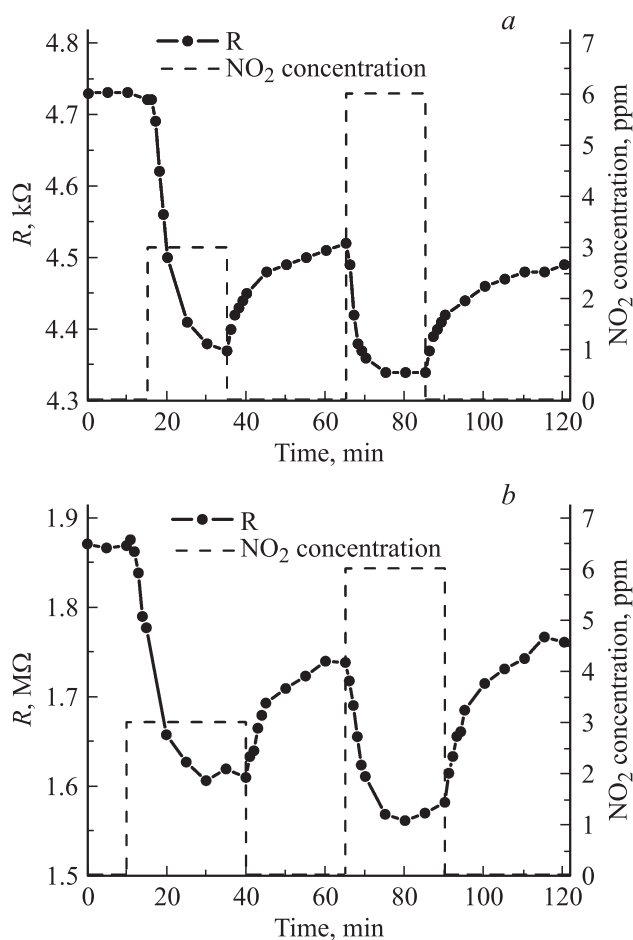


Рис. 7. Кинетика изменения сопротивления в циклах экспозиции при различных концентрациях NO₂ и при десорбции на воздухе для слоев нанокompозита МУНТ/SnO_x, полученных методами CVD (a) и МН (b).

ной зависимости сопротивления слоев от температуры свидетельствует о перестройке дефектной структуры в стенках МУНТ, что согласно данным [25], можно интерпретировать как проявление полупроводникового характера проводимости. Учитывая данные КРС, где также отмечалось проявление полупроводниковой фракции в слоях МУНТ (см. выше), можно предположить, что проводимость слоев МУНТ, температурная зависимость проводимости определяется полупроводниковым компонентом данной многофазной системы. Отсутствие значительных гетеропереходов на всех фазах формирования композитов подтверждается линейными ВАХ (рис. 5).

Как показали структурные исследования, при формировании композитного слоя методом CVD образуется пространственная сетка из SnO_x с местами закрепления на индивидуальных МУНТ. Контрольные эксперименты на слоях SnO_x на кварцевой подложке показали высокую проводимость таких слоев, в отличие от слоев, полученных методом магнетронного распыления.

Таким образом, снижение сопротивления композита МУНТ/SnO_x может быть объяснено появлением про-

дящих мостиков из SnO_x в объемной сетке нанокompозита. В случае магнетронного напыления SnO_x в основном высаживается на МУНТ и в данной стехиометрии характеризуется высоким сопротивлением, что сохраняет характер и величину сопротивления слоя на прежнем, до нанесения слоя SnO_x, уровне.

Адсорбция в пористой структуре слоев МУНТ молекул окиси азота приводила к падению сопротивления как исходных слоев, так и слоев нанокompозита, полученных различными методами (рис. 7). Исходя из предположения, что сопротивление слоев в значительной степени определяется полупроводниковой фракцией МУНТ (см. выше), чувствительность к молекулам NO₂ можно объяснить адсорбцией их на поверхности полупроводниковых МУНТ *p*-типа проводимости, захватом молекулой NO₂⁻ отрицательного заряда, что вызывает рост проводимости полупроводниковых МУНТ *p*-типа [26,27]. Необходимо отметить, что функционализация поверхности МУНТ островками SnO_x приводит к пропорциональности чувствительности слоев нанокompозитов МУНТ/SnO_x к концентрации молекул NO₂, в отличие от исходных слоев МУНТ.

4. Выводы

Полученные данные показывают, что методы CVD и МН приводят к формированию слоев нанокompозита МУНТ/SnO_x с кардинально отличающимися структурами.

При осаждении оксида олова из парогазовой фазы происходит формирование сверхсетки оксида олова. Зарождение сверхсетки происходит на кластерах-зародышах на стенках МУНТ, в результате чего образуется разветвленная структура с высокой удельной поверхностью, слабо взаимодействующая с основным слоем МУНТ.

Магнетронное напыление оксида олова на слой МУНТ приводит к достаточно плотному покрытию поверхности нанотрубок островками SnO_x, благодаря чему значительно изменяются физические свойства индивидуальных МУНТ.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что метод формирования композита МУНТ/SnO_x из парогазовой фазы перспективен для создания газочувствительных слоев на основе УНТ, а метод магнетронного напыления позволяет получать УНТ, равномерно покрытые слоем оксида олова, перспективные для создания газовых наносенсоров на индивидуальных УНТ.

Список литературы

- [1] H. Meixner, U. Lampe. Sensors and actuators В 33, 198 (1996).
- [2] Y.X. Liang, Y.J. Chen, T.H. Wang. Appl. Phys. Lett. 85, 666 (2004).

- [3] R. Angelucci, A. Poggi, L. Dori, G.C. Cardinali, A. Parisini, A. Tagliani, M. Mariasaldi, F. Cavani. *Sensors and Actuators* **74**, 95 (1999).
- [4] C. Cobianu, C. Savaniu, O. Buiu, D. Dascalu, M. Zaharescu, C. Parlog, A. van den Berg, B. Pecz. *Sensors and Actuators B* **43**, 114 (1997).
- [5] А.Г. Кудашов, А.В. Окотруб, Н.Ф. Юданов, А.И. Романенко, Л.Г. Булушева, А.Г. Абросимов, А.Л. Чувилин, Е.М. Пажетов, А.И. Боронин. *ФТТ* **44**, 626 (2002).
- [6] A.G. Kudashov, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, I.P. Asanov, Yu.V. Shubin, N.F. Yudanov, L.I. Yudanov, V.S. Danilovich, O.G. Abrosimov. *J. Phys. Chem. B* **108**, 9048 (2004).
- [7] А.Г. Кудашов, А.Г. Куреня, А.В. Окотруб, А.В. Гусельников, В.С. Данилович, Л.Г. Булушева. *ЖТФ* **77**, 96 (2007).
- [8] В.В. Болотов, Кан В.Е., Н.А. Давлеткильдеев, И.В. Пономарева, О.В. Кривокубов, А.В. Окотруб, А.Г. Кудашов. *Перспективные материалы* **3**, 24 (2009).
- [9] В.В. Болотов, В.Е. Кан, И.В. Пономарева, О.В. Кривокубов, Н.А. Давлеткильдеев, Ю.А. Стенькин, А.Г. Кудашов, В.С. Данилович, А.В. Окотруб. *Перспективные материалы* **1**, 5 (2007).
- [10] K.L. Strong, D.P. Anderson, K. Lafdi, J.N. Kuhn. *Carbon* **41**, 1477 (2003).
- [11] S. Gajewski, H.-E. Maneck, U. Knoll, D. Neubert, I. Dorfel, R. Mach, B. Strau, J.F. Friedrich. *Diamond and Related Materials* **12**, 816 (2003).
- [12] Handbook of Auger electron spectroscopy / L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber. Physical Electronics Industries Inc. (1986). P. 8.
- [13] Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis et al. Physical Electronics Industries Inc. (1986). P. 10.
- [14] Y.-J. Choi, In-S. Hwang, J.-G. Park, K.J. Choi, J.-H. Park, J.-H. Lee. *Nanotechnology* **19**, 095 508 (2008).
- [15] M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Adv. Phys.* **49**, 705 (2000).
- [16] J.M. Benoit, J.P. Buisson, O. Chauvet, C. Godon, S. Lefrant. *Phys. Rev. B* **66**, 073 417 (2002).
- [17] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *New Journal of Physics* **5**, 139.1 (2003).
- [18] L.-M. Peng, Z.L. Zhang, Z.Q. Xue, Q.D. Wu, Z.N. Gu, D.G. Pettifor. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3249 (2000).
- [19] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito. *Carbon* **40**, 2043 (2002).
- [20] E.G. Rakov. Chemistry of carbon nanotubes. In: *Nanotubes and nanofibers* / Ed. Y. Gogotsi. Taylor & Francis, Boca Raton (2006).
- [21] M. Schmid, C. Goze-Bac, S. Krämer, S. Roth, M. Mehring, C. Mathis, P. Petit. *Phys. Rev. B* **74**, 073 416 (2006).
- [22] J. Cambedouzou, J.-L. Sauvajol, A. Rahmani, E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent. *Phys. Rev. B* **69**, 235 422 (2004).
- [23] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, J. Fink. *Phys. Rev. B* **70**, 245 435 (2004).
- [24] O. Zhou, B. Gao, C. Bower, L. Fleming, H. Shimoda. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **340**, 541 (2000).
- [25] C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, L. Lozzi, J.M. Kenny, S. Santucci. *Sensors Actuators B* **95**, 195 (2003).
- [26] C. Cantalini, L. Valentini, L. Lozzi, I. Armentano, J.M. Kenny, S. Santucci. *Sensors Actuators B* **93**, 333 (2003).
- [27] I. Sayago, H. Santos, M.C. Horrillo, M. Aleixandre, M.J. Fernández, E. Terrado, I. Tacchini, R. Aroz, W.K. Maser, A.M. Benito, M.T. Martinez, J. Gutiérrez, E. Munoz. *Talanta* **77**, 758 (2008).