

УДК 531.788.73

**И.О. Ильин, В.С. Климин, М.З. Надда, В.В. Петров, Н.Н. Рудык, А.А. Федотов,
Чинь Ван Мьой, В.Ю. Яненко**

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК НАНОКОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Рассмотрены актуальные проблемы газовой сенсорики, получения новых чувствительных элементов на основе современных наноматериалов. Проанализированы достоинства и недостатки чувствительных элементов на основе углеродных нанотрубок. Стабильность параметров, хорошая проводимость, а также возможность получения углеродных нанотрубок как с проводящими, так и с полупроводниковыми свойствами позволяет рассматривать их в качестве чувствительных элементов датчиков газовой состава. Нанотрубки были получены пиролизом метана на порошкообразном катализаторе Co / MgO . Наноккомпозит формировался на основе тетраэтоксисилана, с введением раствора УНТ в качестве модифицирующей добавки. Были проведены исследования морфологии поверхности пленок методом растровой электронной микроскопии и элементного анализа поверхности пленок методом энергодисперсного микроанализа. В результате проведенной работы были исследованы свойства тестовых сенсорных структур на основе пленок наноккомпозита из аморфного оксида кремния, полученного по золь-гель-технологии содержащего углеродные нанотрубки. Проведен анализ температурной зависимости сопротивления тестовых сенсорных структур и исследована их газовая чувствительность к диоксиду азота и аммиаку. Показано, что полученные материалы из спиртовых растворов тетраэтоксисилан с содержанием углеродных нанотрубок определенной концентрацией является полупроводником p -типа проводимости. Полученные материалы обладают чувствительностью к диоксиду азота и аммиаку. Полученные сенсорные структуры на основе наноккомпозита SiO_2 -УНТ имеют более высокую чувствительность, меньшие времена отклика и восстановления, но более высокую рабочую температуру, чем сенсоры аммиака и диоксида азота на основе многостенных УНТ. Полученные результаты показывают, что газочувствительные сенсоры адсорбционного типа на основе пленок наноккомпозита, содержащего УНТ, являются перспективными приборами экстремальной электроники, способными работать при высоких температурах.

Нанотехнологии; наноструктуры; наноматериалы; наноккомпозиты; пленки наноккомпозита; углеродные нанотрубки; газовый сенсор; наносистемная техника.

**O.I. Il'in, V.S. Klimin, M.Z. Nadda, V.V. Petrov, N.N. Rudyk, A.A. Fedotov,
Trinh Van Muoi, V.Y. Yanenko**

STUDY OF GAS-SENSITIVE PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE FILMS CONTAINING CARBON NANOTUBES

This article describes the current problems of the gas sensor technology, obtaining new sensor elements based on modern nanomaterials. The advantages and disadvantages of sensing elements based on carbon nanotubes. The stability of parameters, good conductivity, as well as the possibility of obtaining carbon nanotubes with both conducting and semiconducting properties allows us to consider them as a sensor element of the gas composition. The nanotubes were obtained by pyrolysis of methane on the powdered catalyst Co / MgO . The nanocomposite formed by tetraethoxysilane, with the introduction of a solution of CNTs as a builder. There have been studies of the surface morphology of the films by scanning electron microscopy and elemental analysis of surface films by energy-dispersive microanalysis. As a result of this work it was examined sensory properties of test structures based nanocomposite films of amorphous silica prepared by the sol-gel process comprising the carbon nanotube. The analysis of the temperature dependence

of the resistance test sensory structures and to investigate their sensitivity to gas nitrogen dioxide and ammonia. It is shown that the materials obtained from alcoholic solutions with tetraethoxysilane containing certain concentration of carbon nanotubes is semiconductor of p-type conductivity. The resulting materials are sensitive to nitrogen dioxide and ammonia. These sensory structures based on SiO₂-CNT nanocomposite has a higher sensitivity, faster response time and recovery, but higher operating temperatures than sensors ammonia and nitrogen dioxide on the basis of multi-walled CNT. These results demonstrate that adsorption type gas sensors based nanocomposite films containing CNTs are promising extreme electronics devices capable of operating at high temperatures.

Nanotechnology; nanostructures; nanomaterials; nanocomposites; nanocomposite films; carbon nanotubes; gas sensor; nanosystems technology.

Введение. Углеродные наноструктуры обладают уникальными физико-химическими свойствами [1–6], благодаря которым они являются перспективными наноразмерными объектами для проведения фундаментальных исследований, а также имеют широкие перспективы прикладного использования [7–9].

Стабильность параметров, хорошая проводимость, а также возможность получения углеродных нанотрубок (УНТ) как с проводящими, так и с полупроводниковыми свойствами позволяет рассматривать их в качестве чувствительных элементов датчиков газового состава [10, 13].

В работе представлены результаты разработки технологии изготовления и исследований структуры и электрофизических свойств пленок нанокompозитов содержащих углеродные нанотрубки, а также результаты исследований влияния аммиака и диоксида азота на сопротивление пленок нанокompозита.

Методика эксперимента. Нанотрубки были получены пиролизом метана на порошкообразном катализаторе Co/MgO, в котором инертный носитель предотвращает агрегирование наночастиц Co в условиях синтеза при (873–1173) К. После удаления катализатора получают нанотрубки, которые функционализируются поверхностными карбоксильными группами – COOH. Концентрация углеродных нанотрубок в полученных дисперсных растворах составляет 0,89 мг/мл [14].

Известно, что пленки газочувствительных материалов получают из спиртовых растворов тетраэтаксисилана (ТЭОС), при добавлении в них веществ, обладающих полупроводниковыми свойствами [15]. Используемый при этом золь-гель-метод формирования дает возможность получать пленки с заданным фазовым составом и морфологией поверхности, а также обеспечивает равномерное распределение модифицирующих добавок [16].

В нашем случае нанокompозит формировался на основе ТЭОС, с введением раствора УНТ в качестве модифицирующей добавки. Использовались два состава с разным соотношением спиртовой раствор ТЭОС: раствор УНТ по массе. В первом случае растворы смешивались в соотношении 15:1, во втором случае 7,5:1 по массе. Полученные составы наносили на поликоровые подложки марки ВК-1. После нанесения производился отжиг на воздухе в течение 90 мин, при температуре 623 К. В результате были получены два типа пленок нанокompозита, состоящего из аморфного оксида кремния с распределенными в нем УНТ: тип 1 – из раствора 15:1; тип 2 – из раствора 7,5:1.

Были проведены исследования морфологии поверхности пленок методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и элементного анализа поверхности пленок методом энергодисперсного микроанализа (ЭДА) на электронно-ионном сканирующем микроскопе Nova NanoLab 600 (FEI Company, Netherlands).

На рис. 1,а–г, представлены РЭМ-изображения поверхности и скола пленок нанокompозита, согласно которым по всему объему пленок достаточно равномерно распределены углеродные нанотрубки длиной порядка нескольких микрометров и диаметром около (5–15) нм.

Это заключение подтверждается исследованиями методом ЭДА, которые показали, что как на поверхности, так и в объеме пленок нанокompозита присутствует углерод (С), К-линия возбуждения которого соответствует 0,30 кэВ.

На рис. 2 представлены результаты исследований методом ЭДА для пленки нанокompозита типа 1, для пленки типа 2 получены аналогичные результаты.

Для исследований электрофизических свойств пленок нанокompозитов, на них формировались серебряные контакты на расстоянии 3–5 мм друг от друга, методом вжигания серебросодержащей пасты при 673 К в течение 20 минут. Таким образом формировалась тестовая сенсорная структура.

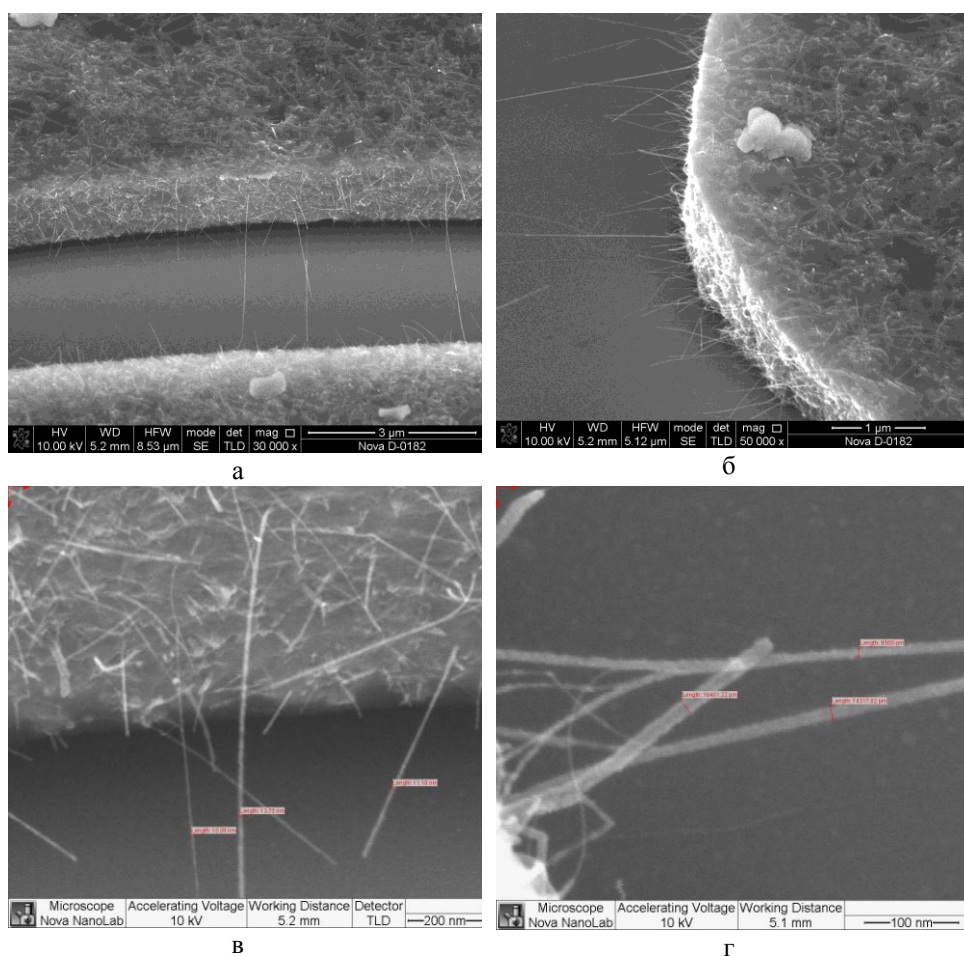


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности и скола пленок, полученных из нанокompозита: а, в – тип 1; б, г – тип 2

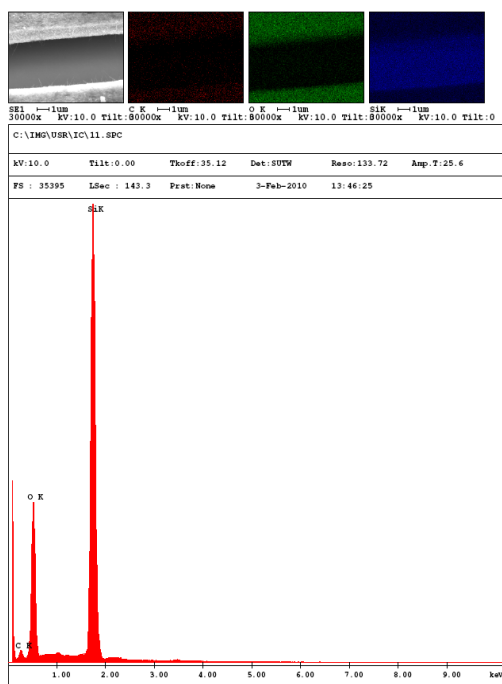


Рис. 2. Результаты исследований методом ЭДА пленок нанокompозита типа 1

Результаты и обсуждение. После формирования контактов исследовалась зависимость сопротивления (R) полученных пленок от температуры. Измерения проводились с помощью тераомметра Е6-13, блока нагрева образцов до температуры 600 К с точностью +1 К, с одновременным измерением отклика сенсорных структур на воздействие газа с заданной концентрацией, а также системы измерения параметров сенсоров RL-88AC фирмы RealLab. Типичные температурные зависимости $\lg(R/R_0)=f(1000/T)$ представлены на рис. 3. В расчетах принималось, что R_0 – сопротивление тестовых структур при комнатной температуре.

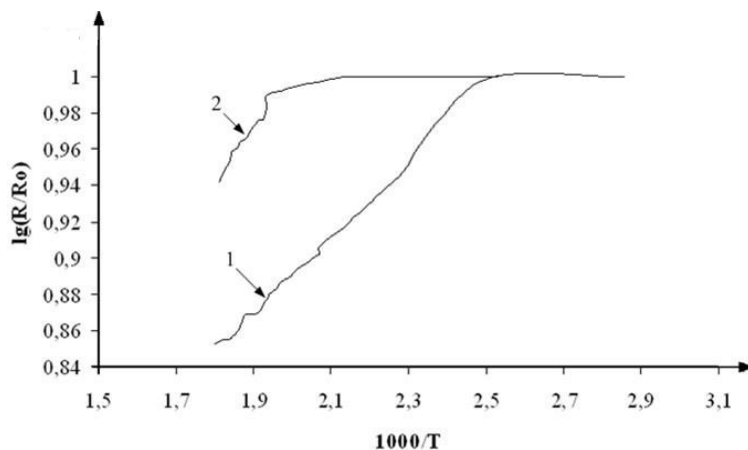


Рис. 3. Типичная температурная зависимость относительного сопротивления пленок нанокompозита: 1 – пленка типа 1; 2 – пленка типа 2

Из рис. 3 видно, что для пленок типа 1 при температуре выше (400–410) К сопротивление пленки уменьшается при увеличении температуры. Для пленок типа 2 аналогичное поведение сопротивления структуры наблюдается при более высоких температурах (500–510) К. Такой вид температурной зависимости сопротивления характерен для полупроводниковых материалов в области температур перехода к собственной проводимости.

Таким образом, пленки нанокompозита на основе аморфного SiO_2 , содержащего УНТ, обладают полупроводниковыми свойствами. Из рис. 3 видно, что чем выше концентрация УНТ в исходном растворе, тем выше температура перехода к собственной проводимости.

Энергию активации проводимости можно рассчитать по температурной зависимости сопротивления при низких температурах, а ширину запрещенной зоны – при высоких температурах. Оценки показали, что энергия активации проводимости для обоих типов полученных пленок примерно одинакова, и составляет $(0,3 \pm 0,1)$ эВ. Ширина запрещенной зоны для пленок нанокompозитов типа 1 и типа 2 составляет $(1,0 \pm 0,15)$ эВ и $(1,3 \pm 0,4)$ эВ соответственно и не противоречит известным из литературы значениям для сети углеродных нанотрубок [17, 18]. Кроме того, большая величина ширины запрещенной зоны для пленок типа 2, по сравнению с пленками типа 1, объясняет более высокую температуру перехода к собственной проводимости (рис. 3).

Полученные пленки нанокompозита исследовались на чувствительность к аммиаку и диоксиду азота при температуре 450 К для пленок типа 1, и температуре 523 К для пленок типа 2.

Результаты измерений сопротивления пленки типа 1 при воздействии аммиака с концентрацией 50 ppm и температуре $T = 450$ К приведены на рис. 4,а. При этом диоксид азота с концентрацией (30–70) ppm не оказывал влияния на сопротивление пленки при этой же температуре. Реакция сенсорной структуры на основе пенки типа 1 на диоксид азота концентрации 50 ppm возникла при температуре 523 К (рис. 4,б).

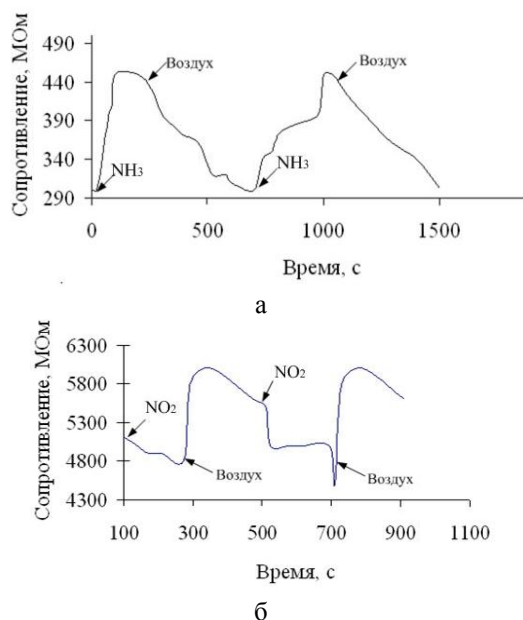


Рис. 4. Типичная зависимость сопротивления пленки типа 1 при воздействии:
а – аммиака при $T=450$ К; б – диоксида азота при $T=523$ К

Из рис. 4 видно, что при воздействии аммиака сопротивление увеличивается, а при воздействии диоксида азота уменьшается. Такой характер зависимости указывает, что пленки нанокompозита на основе УНТ являются полупроводниками р-типа. В результате адсорбции молекул NH_3 , являющихся донорами электронов, в приповерхностные слои генерируются электроны и проводимость полупроводникового материала р-типа уменьшается. Обратная картина наблюдается при адсорбции молекул диоксида азота, которые являются акцепторами электронов. Из рис. 4 видно, что время отклика составляет порядка (100–150) с, а время восстановления (400–450) с.

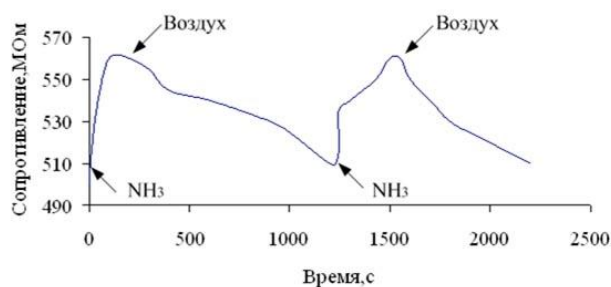
Коэффициент чувствительности тестовых сенсорных структур S рассчитан на основе выражения:

$$S = \frac{R_s - R_{\text{возд}}}{R_{\text{возд}}},$$

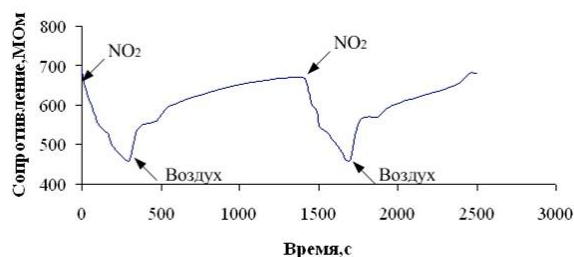
где $R_{\text{возд}}$ – сопротивление пленки на воздухе в отсутствии воздействия исследуемого газа.

Расчеты показали, что при воздействии аммиака $S=0,5$, а при воздействии диоксида азота $S=0,25$.

Исследования газочувствительности пленок нанокompозита типа 2 показали, что их реакция на газы появляется только при температурах выше 523 К. Причем характер зависимостей сопротивления пленок типа 2 на воздействие аммиака и диоксида азота аналогичен зависимостям пленок типа 1. На рис. 5 представлены типичные отклики сенсорных структур на основе пленок типа 2.



а



б

Рис. 5. Типичная зависимость сопротивления пленки нанокompозита типа 2 на воздействие: а – аммиака и б – диоксида азота при $T=523$ К

Из рис. 5 видно, что при высоких температурах время отклика сенсора на воздействие газа осталось таким же, как и для пленок типа 1, однако время восстановления сенсоров увеличилось в 2-2,5 раза, до (1000–1300) с. Рассчитанные значения коэффициента чувствительности при воздействии диоксида азота составили $S=0,52$, а при воздействии аммиака $S=0,12$.

Достаточно быстрое время восстановления свидетельствует, что при взаимодействии молекул аммиака и диоксида азота с атомами поверхности пленки нанокompозита при температуре 450 К, между ними не происходит образования прочных химических связей. Наиболее вероятным механизмом взаимодействия при этой температуре может являться взаимодействие молекул NH_3 и NO_2 с гидроксогруппой –ОН. Гидроксогруппа, образованная в результате диссоциации адсорбированных молекул воды, может находиться на поверхности оксидов металлов до температур (473–493) К [19]. Вероятно эти же процессы характерны и для полученного композита SiO_2 -УНТ, так как известно [20], (а также видно из рис. 1), что при получении композитов оксид металла – УНТ золь-гель-методом, углеродные нанотрубки находятся в объеме оксида. При нагреве выше этих температур (473–493) К характерным является взаимодействие молекул газа с кислородом, присутствующими на поверхности оксида кремния [21]. Этим может объясняться более короткое время восстановления сенсоров на основе пленок типа 1.

Заключение. В результате проведенной работы были исследованы свойства тестовых сенсорных структур на основе пленок нанокompозита из аморфного оксида кремния полученного по золь-гель технологии содержащего углеродные нанотрубки. Проведен анализ температурной зависимости сопротивления тестовых сенсорных структур и исследована их газовая чувствительность к диоксиду азота и аммиаку. Показано, что полученные материалы из спиртовых растворов ТЭОС с содержанием УНТ определенной концентрации является полупроводником р-типа проводимости. Ширина запрещенной зоны пленок типа 2 равна $(1,3 \pm 0,4)$ эВ, а у пленок типа 1 – $(1,0 \pm 0,15)$ эВ. Полученные материалы обладают чувствительностью к диоксиду азота и аммиаку. Пленки типа 1 проявляют более высокую чувствительность к аммиаку при температурах 450 К ($S=0,5$), а пленки типа 2 к диоксиду азота при $T = 523$ К ($S=0,52$). Полученные сенсорные структуры на основе нанокompозита SiO_2 -УНТ имеют более высокую чувствительность, меньшие времена отклика и восстановления, но более высокую рабочую температуру, чем сенсоры аммиака и диоксида азота на основе многостенных УНТ.

Полученные результаты показывают, что газочувствительные сенсоры адсорбционного типа на основе пленок нанокompозита, содержащего УНТ, являются перспективными приборами экстремальной электроники, способными работать при высоких температурах.

Результаты получены с использованием оборудования научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южного федерального университета и Проблемной научно-исследовательской лаборатории нанобиотехнологий и новых материалов ЮФУ-НТ-МДТ.

Авторы статьи выражают благодарность профессору Ракову Э.Г. за предоставленные образцы углеродных нанотрубок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ageev O.A., Ilin O.I., Kolomyitsev A.S., Rubashkina M.V., Smirnov V.A., Fedotov A.A. Investigation of effect of geometrical parameters of vertically aligned carbon nanotubes on their mechanical properties // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 894. – P. 355-359.

2. Ageev O.A., Il'in O.I., Kolomiitsev A.S., Konoplev B.G., Rubashkina M.V., Smirnov V.A., Fedotov A.A. Development of a technique for determining Young's modulus of vertically aligned carbon nanotubes using the nanoindentation method // *Nanotechnologies in Russia*. – 2012. – Vol. 7, No. 1-2. – P. 47-53.
3. Steve Park, Michael Vosguerichian, Zhenan Bao. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5. – P. 1727-1752.
4. Eric Pop, David Mann, Qian Wang, Kenneth Goodson, Hongjie Dai. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature // *Nano Lett.* – 2006. – Vol. 6, No. 1. – P. 96-100.
5. Ageev O.A., Ильин О.И., Коломийцев А.С., Коноплев Б.Г., Рубашкина М.В., Смирнов В.А., Федотов А.А. Определение геометрических параметров массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок методом атомно-силовой микроскопии // *Нано- и микросистемная техника*. – 2012. – № 3. – С. 9-13.
6. Ageev O.A., Blinov Y.F., Il'in O.I., Kolomiitsev A.S., Konoplev B.G., Rubashkina M.V., Smirnov V.A., Fedotov A.A. Memristor effect on bundles of vertically aligned carbon nanotubes tested by scanning tunnel microscopy // *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 58, No. 12. – С. 1831-1836.
7. Ageev O.A., Алябьева Н.И., Ильин О.И., Климин В.С., Федотов А.А., Поляков В.В. Исследование режимов формирования каталитических центров для выращивания ориентированных массивов углеродных нанотрубок // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. Спец. выпуск. Мехатроника. Современное состояние и тенденции развития*. – 2009. – С. 159-161.
8. Alekseev Alexander, Loos Joachim, Ageev Oleg. *Gijsbertus de With et al.* Local organization of graphene network inside graphene/polymer composites // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – Vol. 22, No. 6. – P. 1311-1318.
9. Ageev O.A., Климин В.С., Сюрин Ю.В., Федотов А.А. Получение нанокомпозитных полимерных материалов модифицированных углеродными наноструктурами на основе НАНОФАБ НТК-9 // *Известия ЮФУ. Технические науки*. – 2009. – № 1 (90). – С. 135-142.
10. Ageev O.A., Золотарев Д.В., Климин В.С., Чередниченко Д.И. Изучение закономерностей роста углеродных нанотрубок при плазменно-химическом осаждении из газовой фазы // *Известия ЮФУ. Технические науки*. – 2011. – № 4 (117). – С. 61-68.
11. Ageev O.A., Коломийцев А.С., Михайличенко А.В., Смирнов В.А., Пташник В.В., Солодовник М.С., Федотов А.А., Замбург Е.Г., Климин В.С., Ильин О.И., Громов А.Л., Ружомойкин А.В. Получение наноразмерных структур на основе нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК-9 // *Известия ЮФУ. Технические науки*. – 2011. – № 1. – С. 109-116.
12. Ageev O.A., Ильин О.И., Климин В.С., Коломийцев А.С., Федотов А.А. Исследование режимов формирования и модификации ориентированных массивов углеродных нанотрубок методом PECVD на нанотехнологическом комплексе НАНОФАБ НТК-9 // *Известия ЮФУ. Технические науки*. – 2011. – № 4 (117). – С. 69-77.
13. Ageev O.A., Ильин О.И., Климин В.С., Коноплев Б.Г., Федотов А.А. Исследование режимов формирования каталитических центров для выращивания ориентированных массивов углеродных нанотрубок методом PECVD // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2011. – Т. 13, № 2. – С. 226-231.
14. Раков Э.Г. *Нанотрубки и фуллерены*. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
15. Шилова О.А. Силикатные наноразмерные пленки, получаемые золь-гель-методом, для планарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров // *Физика и химия стекла*. – 2005. – Т. 31, № 2. – С. 270-293.
16. Зиновьев К.В., Вихлянцева О. Ф., Грибов О.Г. Получение окисных пленок из растворов, использование их в электронной технике. – М.: ЦНИИ. Электроника, 1974. – 62 с.
17. Sander J. Tans, Michel H. Devoret, Hongjie Dai, Richard E. Smalley et al. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires // *Nature*. – 1997. – No. 386. – P. 474-477.
18. Coluci V.R. et al. Geometric and electronic structure of carbon nanotube networks: 'super'-carbon nanotubes // *Nanotechnology*. – 2006. – No. 17. – P. 617-621.

19. Barsan N., Weimar U. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – Vol. 15. – P. R813-R839.
20. Jianwei Gong, Jianren Sun, Quanfang Chen. Micromachined Sol-gel carbon nanotube/SnO₂ nanocomposite hydrogen sensor // *Sensors and Actuators B.* – 2008. – Vol. 130. – P. 829-835.
21. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига, 2004. – 679 с.

REFERENCES

1. Ageev O.A., Ilin O.I., Kolomiitsev A.S., Rubashkina M.V., Smirnov V.A., Fedotov A.A. Investigation of effect of geometrical parameters of vertically aligned carbon nanotubes on their mechanical properties, *Advanced Materials Research*, 2014, Vol. 894, pp. 355-359.
2. Ageev O.A., Il'in O.I., Kolomiitsev A.S., Konoplev B.G., Rubashkina M.V., Smirnov V.A., Fedotov A.A. Development of a technique for determining Young's modulus of vertically aligned carbon nanotubes using the nanoindentation method, *Nanotechnologies in Russia*, 2012, Vol. 7, No. 1-2, pp. 47-53.
3. Steve Park, Michael Vosguerichian, Zhenan Bao. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics, *Nanoscale*, 2013, Vol. 5, pp. 1727-1752.
4. Eric Pop, David Mann, Qian Wang, Kenneth Goodson, Hongjie Dai. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature, *Nano Lett*, 2006, Vol. 6, No. 1, pp. 96-100.
5. Ageev O.A., Il'in O.I., Kolomiitsev A.S., Konoplev B.G., Rubashkina M.V., Smirnov B.A., Fedotov A.A. Opredelenie geometricheskikh parametrov massiva vertikal'no orientirovannykh uglerodnykh nanotrubok metodom atomno-silovoy mikroskopii [Definition of geometrical parameters of the array of vertically aligned carbon nanotubes using atomic force microscopy], *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano and Microsystem Technique], 2012, No. 3, pp. 9-13.
6. Ageev O.A., Blinov Y.F., Il'in O.I., Kolomiitsev A.S., Konoplev B.G., Rubashkina M.V., Smirnov V.A., Fedotov A.A. Memristor effect on bundles of vertically aligned carbon nanotubes tested by scanning tunnel microscopy, *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2013, Vol. 58, No. 12, pp. 1831-1836.
7. Ageev O.A., Alyab'eva N.I., Il'in O.I., Klimin V.S., Fedotov A.A., Polyakov V.V. Issledovanie rezhimov formirovaniya kataliticheskikh tseftrov dlya vyrashchivaniya orientirovannykh massivov uglerodnykh nanotrubok [The study of the modes of formation of catalytic centers for growing oriented arrays of carbon nanotubes], *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskiy region. Tekhnicheskie nauki. Spets. vypusk. Mekhatronika. Sovremennoe sostoyanie i tendentsii razvitiya* [University News. North-Caucasian Region. Technical Sciences Series. Mechatronics. Current status and development trends], 2009, pp. 159-161.
8. Alekseev Alexander, Loos Joachim, Ageev Oleg. Gijsbertus de With et al. Local organization of graphene network inside graphene/polymer composites, *Advanced Functional Materials*, 2012, Vol. 22, No. 6, pp. 1311-1318.
9. Ageev O.A., Klimin V.S., Syurik Yu.V., Fedotov A.A. Poluchenie nanokompozitnykh polimernykh materialov modifitsirovannykh uglerodnymi nanostrukturami na osnove NANOFAB NTK-9 [Production of nanocomposite polymeric materials based on multifunctional modular nanotechnological platform NANOFAB NTK-9], *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestiya SFedU. Engineering Sciences], 2009, No. 1 (90), pp. 135-142.
10. Ageev O.A., Zolotarev D.V., Klimin V.S., Cherednichenko D.I. Izuchenie zakonornostey rosta uglerodnykh nanotrubok pri plazmenno-khimicheskom osazhdenii iz gazovoy fazy [Studying of laws of carbon nanotubes growth during plazmenno-chemical sedimentation from the gas phase], *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestiya SFedU. Engineering Sciences], 2011, No. 4 (117), pp. 61-68.
11. Ageev O.A., Kolomiitsev A.S., Mikhaylichenko A.V., Smirnov V.A., Ptashnik V.V., Solodovnik M.S., Fedotov A.A., Zamburg E.G., Klimin V.S., Il'in O.I., Gromov A.L., Rukomoykin A.V. Poluchenie nanorazmernykh struktur na osnove nanotekhnologicheskogo kompleksa NANOFAB NTK-9 [Nanoscale structures' production based on modular nanotechnological platform NANOFAB NTK-9], *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestiya SFedU. Engineering Sciences], 2011, No. 1, pp. 109-116.

12. Ageev O.A., Il'in O.I., Klimin V.S., Kolomiitsev A.S., Fedotov A.A. Issledovanie rezhimov formirovaniya i modifikatsii orientirovannykh massivov uglerodnykh nanotrubok metodom PECVD na nanotekhnologicheskom komplekse NANOFAB NTK-9 [Research modes of the formation and modification oriented arrays of carbon nanotubes by pecvd on nanotechnological complex NANOFAB NTK-9] *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskie nauki* [Izvestiya SFedU. Engineering Sciences], 2011, No. 4 (117), pp. 69-77.
13. Ageev O.A., Il'in O.I., Klimin V.S., Konoplev B.G., Fedotov A.A. Issledovanie rezhimov formirovaniya kataliticheskikh tsentrov dlya vyrashchivaniya orientirovannykh massivov uglerodnykh nanotrubok metodom PECVD [The study of the modes of formation of catalytic centers for growing oriented arrays of carbon nanotubes by PECVD], *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopics], 201, Vol. 13, No. 2, pp. 226-231.
14. Rakov E.G. Nanotrubki i fullereny [Nanotubes and fullerenes]. Moscow: Universitetskaya kniga, Logos, 2006, 376 p.
15. Shilova O.A. Silikatnye nanorazmernye plenki, poluchaemye zol'-gel' metodom, dlya planarnoy tekhnologii izgotovleniya poluprovodnikovyykh gazovyykh sensorov [Silicate nanosized films obtained by the Sol-gel method for planar fabrication technology of semiconductor gas sensors], *Fizika i khimiya stekla* [Physics and Chemistry of Glasses], 2005, Vol. 31, No. 2, pp. 270-293.
16. Zinov'ev K.V., Vikhlyantsev O. F., Gribov O.G. Poluchenie oksisnykh plenok iz rastvorov, ispol'zovanie ikh v elektronnoy tekhnike [The obtaining of oxide films from solutions, their use in electronics]. Moscow: TsNII. Elektronika, 1974, 62 p.
17. Sander J. Tans, Michel H. Devoret, Hongjie Dai, Richard E. Smalley et. al. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires, *Nature*, 1997, No. 38, pp. 474-477.
18. Coluci V.R. et. al. Geometric and electronic structure of carbon nanotube networks: 'super'-carbon nanotubes, *Nanotechnology*, 2006, No. 17, pp. 617-621.
19. Barsan N., Weimar U. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO2 sensors in the presence of humidity, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2003, Vol. 15, pp. R813-R839.
20. Jianwei Gong, Jianren Sun, Qianfang Chen. Micromachined Sol-gel carbon nanotube/SnO2 nanocomposite hydrogen sensor, *Sensors and Actuators B*, 2008, Vol. 130, pp. 829-835.
21. Krylov O.V. Geterogenny kataliz [Heterogeneous catalysis]. Moscow: Akademkniga, 2004, 679 p.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор А.А. Лаврентьев.

Ильин Олег Игоревич – Южный федеральный университет; e-mail: oiilin@sfedu.ru; 347928, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2, корп. Е; тел.: 88634371611; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; ассистент.

Климин Виктор Сергеевич – e-mail: kliminvs@sfedu.ru; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; к.т.н.; доцент.

Рудык Николай Николаевич – e-mail: rudyk0918@gmail.com; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; аспирант.

Федотов Александр Александрович – e-mail: aafedotov@sfedu.ru; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; к.т.н.; доцент.

Чинь Ван Мьюй – e-mail: tvn0209@gmail.com; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; аспирант.

Яненко Владислав Юрьевич – e-mail: vladikyanenko@me.com; кафедра нанотехнологий и микросистемной техники; студент.

Петров Виктор Владимирович – e-mail: vvpetrov@sfedu.ru; 347928, г. Таганрог, ул. Чехова, 22, корп. А; тел.: 88634371910; Институт управления в экономических, экологических и социальных системах; директор.

Надда Мария Замировна – Societe africaine distribution et d'industrie, Браззавиль, Конго; e-mail: vvp2005@inbox.ru; тел.: +78634371767; инженер.

Il'in Oleg Igorevich – Southern Federal University; e-mail: oiilin@sfedu.ru; 2, Shevchenko street, build. E, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371611; the department of nanotechnologies and microsystems; associate professor.

Klimin Viktor Sergeevich – e-mail: kliminvs@sfnedu.ru; the department of nanotechnologies and microsystems; cand. of eng. sc.; associate professor.

Rudyk Nikolay Nikolaevich – e-mail: rudyk0918@gmail.com; the department of nanotechnologies and microsystems; postgraduate student.

Fedotov Alexander Alexandrovich – e-mail: aafedotov@sfnedu.ru; the department of nanotechnologies and microsystems; cand. of eng. sc.; associate professor.

Trinh Van Muoi – e-mail: tvn0209@gmail.com; the department of nanotechnologies and microsystems; postgraduate student.

Yanenko Vladislav Yurevich – e-mail: vladikyankenko@me.com; the department of nanotechnologies and microsystems; student.

Petrov Viktor Vladimirovich – e-mail: vvpetrov@sfnedu.ru; 22, Chehov street, build A, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371910; Institute of Management in Economic, Ecological and Social Systems; director.

Nadda Maria Zamirovna – Societe africaine distribution et d'industrie, Brazzaville, Congo; e-mail: vvp2005@inbox.ru; phone: +78634371767; engineer.

УДК 621.38.049.77

Е.Ю. Гусев, Ю.Ю. Житяева, А.В. Быков, В.В. Бесполудин

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ*

Представлены результаты стимулированного плазмохимического осаждения пленок поликристаллического кремния для создания чувствительных элементов инерционных микро- и наномеханических датчиков. Исследовано влияние технологических параметров процесса, таких как мощность, рабочее давление и температура на свойства получаемых пленок. Показано, что увеличение размера зерна и среднеквадратичного значения (СКЗ) шероховатости происходит с ростом температуры и давления, причем на этой зависимости имеется максимум СКЗ шероховатости при температуре 600 °С. Методами дифракции быстрых электронов и эллипсометрии подтверждена поликристаллическая структура полученных пленок. Методами Холла и Ван-дер-Пау и бесконтактным методом измерены электрофизические параметры поликристаллических пленок после легирования в диффузионной печи. Концентрация, подвижность носителей заряда и удельное и поверхностное сопротивление легированных пленок поликристаллического кремния составили значения $1,9\text{--}2,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $27,5\text{--}34,1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, $9,35\text{--}9,7 \cdot 10^{-4} \text{ }\Omega\cdot\text{см}$; $2,0 \text{ }\Omega/\square$ (при толщине 300 нм) и $8,9 \text{ }\Omega/\square$ (при толщине 2,0 мкм), соответственно. Значения микротвердости и модуля Юнга, измеренные методом наноиндентирования на базе атомно-силовой микроскопии, для пленок составили 15–20 ГПа и 150–250 ГПа, соответственно. Выявлены режимы осаждения пленок с характеристиками, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к проводящим и структурным слоям и определяющим их использование для создания микроэлектромеханических систем. Изготовлена серия образцов, содержащих инерционные массы на основе структуры поликристаллический кремний/оксид кремний/подложка кремния – Si/SiO₂/Si(100). Результаты проведенных исследований могут использоваться при разработке технологических процессов изготовления МЭМС-элементов, в том числе гироскопов и акселерометров.*

Нанотехнологии; микроэлектромеханические системы; поверхностная микрообработка; плазмотимულიрованное химическое осаждение из газовой фазы; свойства; поликристаллический кремний.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения № 14.575.21.0045.