

Влияние параметров переменного электрического поля на формирование одностенных углеродных нанотрубок в процессе диэлектрофореза

М.В. Горшков^а, А.С. Москаленко^а, В.С. Павельев^а, М.А. Щербак^а

^а Самарский национальный университет имени академика С. П. Королева, 443086, Московское шоссе, 34, Самара, Россия

Аннотация

В данной статье представлены результаты изучения влияния параметров электрического поля (амплитуды и частоты) на формирование цепочек из одностенных углеродных нанотрубок (УНТ). В работе использовались изготовленные на основе УНТ чувствительные элементы газовых сенсоров, которые подвергались воздействию диоксида азота (NO₂) в концентрации 10 ppm. По изменению проводимости нанотрубок было выявлено, что при частотах в диапазоне от 750 кГц до 5 МГц наблюдается наибольшая упорядоченность УНТ, наилучшие результаты были достигнуты на частоте 900 кГц, что подтверждается исследованием чувствительности датчиков. При амплитуде переменного поля ниже 20 В_{р-р} процесс диэлектрофореза не привел к образованию цепочек из УНТ, была выявлена тенденция к росту упорядочивания УНТ с ростом амплитуды поля.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; газовые сенсоры; диэлектрофорез

1. Введение

Открытие углеродных нанотрубок в 1991 году, во время изучения осадка, образующегося на катоде при распылении графита в электрической дуге, относится к наиболее значительным достижениям современной науки [1]. Несмотря на продолжительный период изучения нанотрубок, исследование их свойств продолжается и даёт новые результаты [2-4]. Уникальные физико-химические свойства углеродных нанотрубок открывают широкие перспективы их прикладного использования в различных областях науки и техники.

Одним из интересных свойств однослойных УНТ определенного диаметра является сильная нелинейность насыщающегося поглощения, т.е. прозрачность при достаточно интенсивном свете, которая может быть использована для различных приложений в области фотоники, например, в коммутаторах, маршрутизаторах, для регенерации оптических сигналов. Также УНТ могут использоваться в роли оптических покрытий в составе полимеров, в областях, где требуется высокое пропускание оптических покрытий и элементов в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра. Металлические и полупроводниковые свойства нанотрубок могут в дальнейшем заменить металлические элементы в электронных системах [10-15].

Основная проблема, с которой сталкиваются исследователи, — это необходимость выстраивания нанотрубок в нужном направлении. Простым и универсальным методом является метод диэлектрофореза, основанный на воздействии переменным неоднородным электрическим полем на поляризуемые частицы, в результате чего возникает упорядоченное распределение большого числа углеродных нанотрубок между электродами, что позволяет, в конечном счете, формировать из них структуры, обладающие необходимой функциональностью [5, 6].

Диэлектрофоретическая сила, действующая на цилиндрическую частицу с осью, направленной вдоль электрического поля может быть описана следующим образом [7]:

$$F \propto \epsilon_m Re \left[\frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_m^*} \right] \nabla |E|^2, \quad (1)$$

где ϵ_p^* и ϵ_m^* - комплексная диэлектрическая проницаемость частицы и среды, соответственно, E – напряженность электрического поля. Если диэлектрическая проницаемость частицы больше (меньше), чем среды, диэлектрофоретическая сила, действующая на частицы положительна (отрицательна), что приводит к движению частицы в областях с высокой (низкой) плотностью электрического поля [8].

В настоящее время одним из наиболее интересных применений УНТ и непосредственно технологии диэлектрофореза УНТ является создание химических, биологических или газовых сенсоров, позволяющих детектировать предельно малые концентрации веществ, например, газ NO₂, используемый в данной статье [15, 16].

2. Описание эксперимента

2.1 Изготовление сенсора

Для изготовления сенсора были взяты нанотрубки диаметром 1-2 нм и длиной 5-30 мкм. Был приготовлен раствор из 100 мл диметилформамида, 0.1 мг додецилсульфат натрия (анионное ПАВ) и 0.3 мг одностенных углеродных нанотрубок. Раствор диспергировался в ультразвуковой ванне в течении 4 часов до получения однородной суспензии. Затем 10 мкл полученного раствора было помещено на золотые электроды, расположенные на SiO₂/ Si подложке, с расстоянием между электродами в 5мкм. Нанотрубки были выравнены между электродами с использованием переменного напряжения с амплитудами 10, 15, 20, 23 и 40 В_{р-р} (при частоте в 1 МГц), частотами 750, 900 кГц, 1, 5,

10 МГц (при амплитуде 23 Vp-p). Формой сигнала для амплитуд 10, 15, 20, 23 Vp-p был выбран меандр, для 40 Vp-p - синусоида. Время проведения процесса диэлектрфореза – 5 минут.

2.2 Снятие показаний сенсора при воздействии газа NO₂ на сенсор.

Для измерения чувствительности сенсоры были помещены в газовую камеру, в которую затем подавался газ NO₂. Так как целью данного эксперимента являлось определение эффективности работы датчика в зависимости от разных параметров процесса диэлектрфореза, измерения проводились при одной и той же концентрации – 10 ppm. Данная концентрация была создана путем смешения потоков воздуха, находящегося под давлением в баллоне, и газа NO₂ концентрацией 105 ppm, также находящегося в баллоне под определенным давлением. Расчет потоков производился по следующей формуле:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{F_2 t_2 + F_1 t_1}{F_1 t_1} = \frac{F_2 + F_1}{F_1}, \tag{2}$$

где n₁ – концентрация газа в баллоне, n₂ – концентрация газа в камере, V₁ – объем баллона, V₂ – объем камеры, F₁ и F₂ – скорости потоков газа и воздуха соответственно, t₁ и t₂ – время, за которое газ заполняет объем камеры. Время заполнения одинаково, поскольку оба потока смешиваются в газораспределителе перед тем, как поступить в камеру. Согласно формуле (2):

$$\frac{105\text{ppm}}{10\text{ppm}} = \frac{F_2 + F_1}{F_1} \approx 10 \tag{3}$$

Следовательно, 9F₁=F₂. В соответствии с этим поток воздуха был выбран равным 300 sccm (10 см³ за 2 секунды или 300 см³ за 1 минуту), поток газа был выбран равным 33 sccm (10 см³ за 18 секунд или 33,3 см³ за 1 минуту).

Время воздействия газа на сенсор – 10 минут. Восстановление сенсора до первоначального значения проводилось с помощью воздействия на сенсор УФ-излучения.

3. Результаты

После процесса диэлектрфореза с помощью электронного микроскопа были получены следующие изображения:

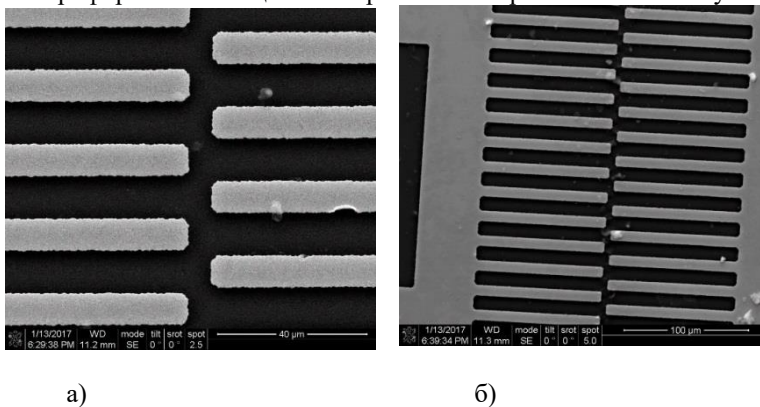


Рис. 1. Структуры, полученные при воздействии переменного напряжения а) с амплитудой 10 Vp-p и частотой 1 МГц; б) с амплитудой 15 Vp-p и частотой 1 МГц.

Как видно из рисунка 1, при воздействии переменного напряжения с амплитудой 10 Vp-p и частотой 1 МГц между электродами ничего не образовалось, что свидетельствует о том, что данное электрическое поле слишком слабое для процесса диэлектрфореза. При воздействии переменного напряжения с амплитудой 15 Vp-p и частотой 1 МГц между некоторыми электродами образовались соединения, но их недостаточно для хорошей работы датчика. По полученным графикам чувствительность данного датчика оказалась очень низкой по сравнению с другими.

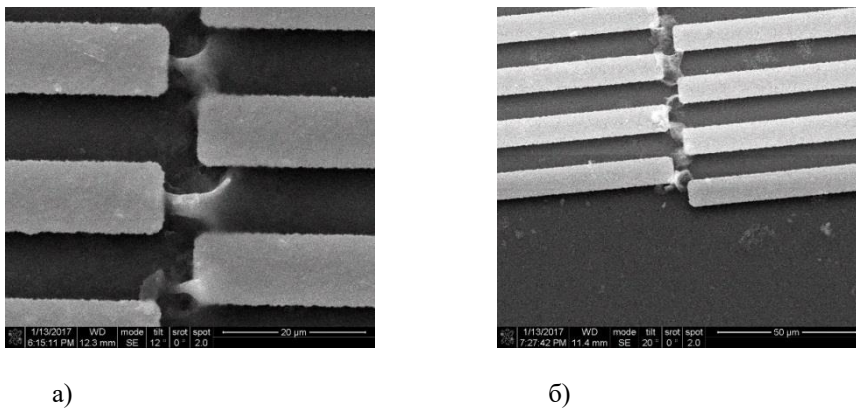


Рис. 2. Структуры, полученные при воздействии переменного напряжения а) с амплитудой 40Vp-p и частотой 1 МГц, синусоидальная форма; б) с амплитудой 23Vp-p и частотой 1 МГц, меандр.

На рисунке 2 можно четко увидеть отличия при разных формах сигнала. При синусоидальной форме напряжения нанотрубки имеют более дугообразную форму и распределяются по разным высотам в зависимости от их длины. Видно, что данные амплитуда действительно способствуют большей структурированности УНТ между электродами. Также стоит отметить, что при увеличении количества нанотрубок в растворе чувствительность датчика значительно падает. В целом такая структура характерна для выравненных между электродами углеродных нанотрубок в случае диспергирования углеродных нанотрубок в растворах химическим способом без использования ионной жидкости [17].

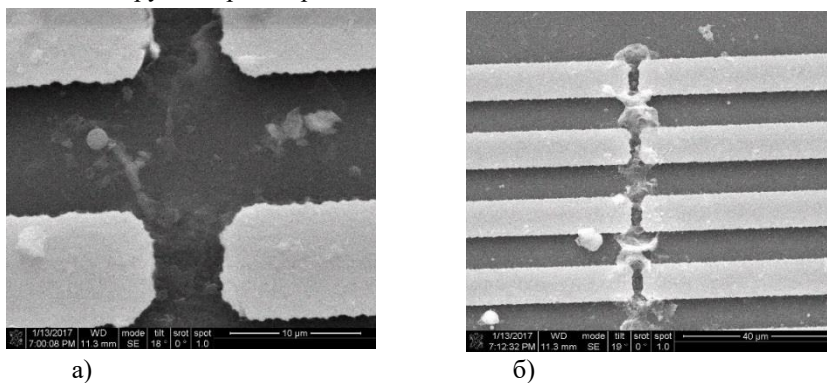
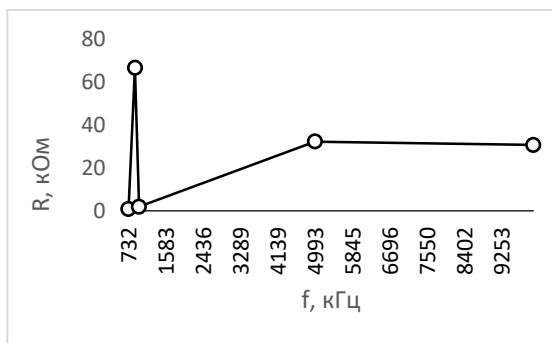


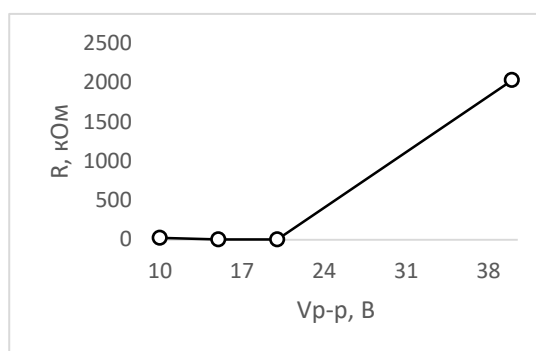
Рис. 3. Структуры, полученные при воздействии переменного напряжения а) с амплитудой 23V_{p-p} и частотой 5 МГц; б) с амплитудой 23V_{p-p} и частотой 750 кГц.

Как видно из рисунка, при частоте 5 МГц между электродами нет полноценных выстроенных линий. Данная структура оказалась практически нечувствительной. Вероятнее всего, частота в 5 МГц слишком высокая для данного процесса. Также частота в 750 кГц является слишком низкой для процесса диэлектрофореза. На изображениях нет достаточно структурированных линий.

Исходя из анализа показаний сенсоров по первоначальному сопротивлению, можно сказать, что больше всего цепочек из УНТ образовалось при частоте диэлектрофореза в 900 кГц, при этом зависимость количества образованных цепочек от амплитуды диэлектрофореза не выявлено (см. рис. 4). Стоит отметить, что синусоидальная форма напряжения способствует образованию меньшего количества цепочек из УНТ, чем меандр.



а)



б)

Рис. 4. Сопротивления датчиков после процесса диэлектрофореза в зависимости от а) частоты приложенного напряжения; б) амплитуды приложенного напряжения.

По изменению сопротивления датчиков была рассчитана их чувствительность по формуле:

$$S = \frac{R_{air} - R_{NO_2}}{R_{air}} * 100\%, \quad (4)$$

где S – чувствительность датчика, R_{air} – сопротивление датчика до эксперимента, R_{NO_2} – сопротивление датчика после эксперимента.

Согласно формуле (4) чувствительности датчиков для частот электрического поля 750кГц, 900кГц, 1МГц и 10МГц соответственно равны 11%, 46%, 31% и 16%.

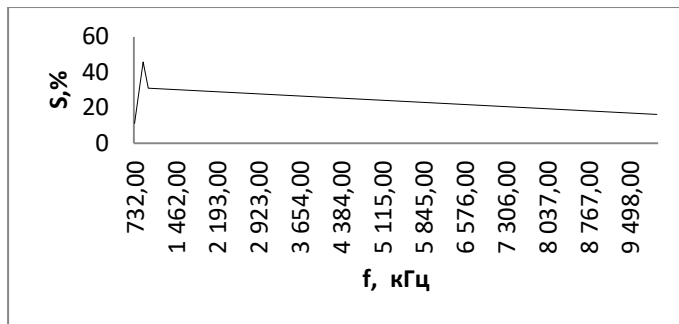


Рис. 5. Зависимость чувствительности датчиков на УНТ от частоты электрического поля.

Сенсоры, изготовленные с амплитудами переменного напряжения равными 10, 15 V_p -р, оказались фактически нечувствительными. Для сенсоров, изготовленных с амплитудами переменного напряжения 20 и 40 V_p -р, чувствительность составила соответственно 23 и 26%. Таким образом, можно сделать вывод, что с увеличением амплитуды напряжения выравнивается нанотрубок между электродами, а, следовательно, и чувствительность датчика, растет. При этом наблюдается пик чувствительности на частоте 900кГц. Также можно сделать вывод о том, что для изготовления датчика лучше использовать меандр, поскольку характеристики такого датчика выше по сравнению с датчиком, выполненным на основе синусоидальной формы напряжения.

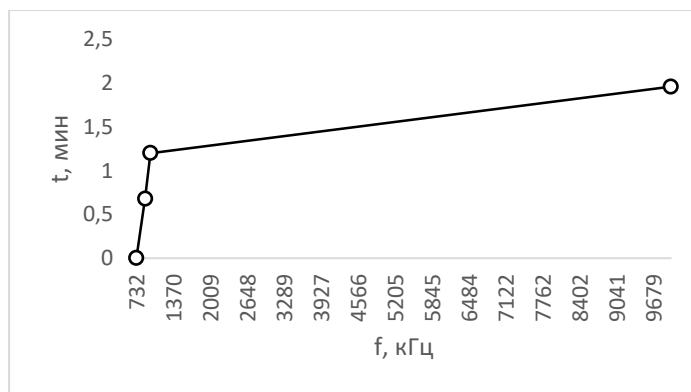


Рис. 6. Зависимость времени восстановления датчиков на УНТ от частоты электрического поля.

По данному графику видно, что результаты по восстановлению датчиков хорошо согласуются с результатами по измерению их чувствительности. При этом стоит отметить, что датчик, изготовленный с частотой переменного напряжения 750 кГц, не восстановился до первоначального значения

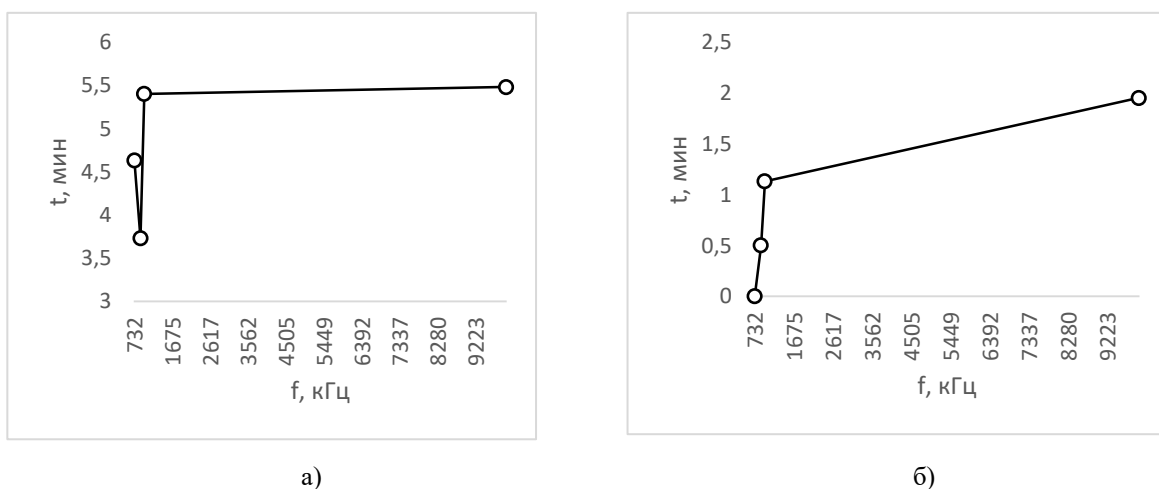


Рис. 7. а) Зависимость времени спада сопротивления датчиков на 80% от частоты электрического поля; б) зависимость времени восстановления датчиков на 80% от частоты электрического поля.

По данному графику можно судить о результатах по быстрдействию датчиков, которые находятся в согласии с результатами по чувствительности. Р[[[

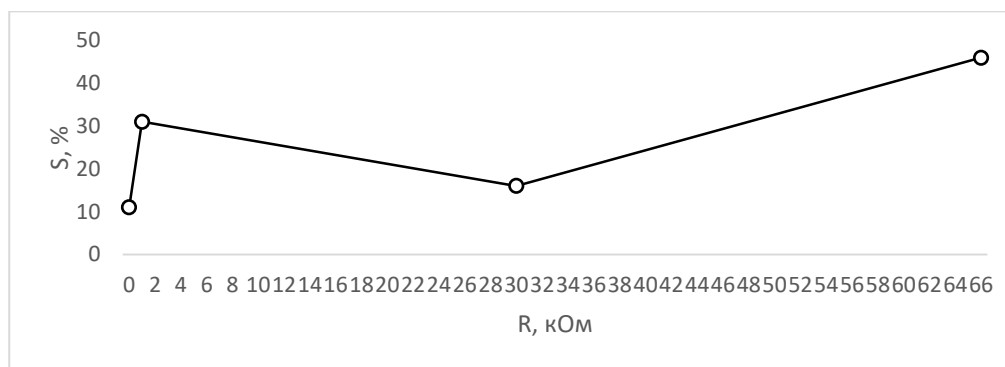


Рис. 8. Соответствие чувствительности датчиков и сопротивления датчиков после процесса диэлектрофореза.

4. Заключение

В данной статье была экспериментально доказана возможность использования диэлектрофореза УНТ для создания газовых сенсоров. В результате процесса диэлектрофореза был получен ряд датчиков с различными характеристиками в зависимости от выбранных параметров диэлектрофореза. В процессе детектирования газа NO_2 в одной и той же концентрации был наблюдаем различный спад сопротивления в зависимости от различных параметров диэлектрофореза. Было выявлено, что быстрдействие и чувствительность датчика, а также его восстановление зависят от амплитуды и частоты приложенного напряжения, при этом не обнаружено взаимосвязи между чувствительностью и количеством образованных цепочек из УНТ.

Литература

- [1] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / nature 354 (6348), 56-58. 1991
- [2] Dresselhaus, M.S. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. In Topics in Applied Physics. /Dresselhaus G.// Avouris, Ph., Eds.; Springer – Verlag: Berlin. 2001. 448 pp.
- [3] Meyyappan, M. Carbon Nanotubes: Science and Applications, CRC Press, 2005.
- [4] Harris, P. J. F. Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [5] Riegelman, M. Controlled Nano-assembly and Construction of Nanofluidic Devices, / Liu, H., Bau, H. H.// Journal of Fluids Engineering, Vol. 128, No. 1, 2006, pp. 6- 13.
- [6] Taeger, S. Self-Assembly of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors by Ac-Dielectrophoresis, / Sickert, D., Atanasov, P., Eckstein, G., Mertig, M. // Physica Status Solidi B, Vol. 243, No. 13, 2006, pp. 3355-3358.
- [7] Dimaki, M. Dielectrophoresis of Carbon Nanotubes Using Microelectrodes: A Numerical Study, /Bøggild, P.// Nanotechnology, Vol. 15, No. 8, 2004, p. 1095.
- [8] Krupke, R., Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes, / Hennrich, F., Löhneysen, H. V., Kappes, M. M. // Science, Vol. 301, No. 5631, 2003, pp. 344-347.
- [9] Maijenburg, A. W., Dielectrophoretic alignment of metal and metal oxide nanowires and nanotubes: a universal set of parameters for bridging prepatterned microelectrodes /Maas, M. G., Rodijk E. G. B., et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 355 – N. 2 – P.486–493.
- [10] Каманина, Н. В., Оптическое покрытие на основе ориентированных в электрическом поле углеродных нанотрубок для оптического приборостроения, микро- и наноэлектроники при нивелировании границы раздела сред: твердая подложка-покрытие. /Васильев, П. Я., Студенов, В. И.// - Официальная публикация патента РФ № 2405177
- [11] Kamanina, N. V., 2001, Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 3, pp. 321-325
- [12] Kamanina, N. V. 2002. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 4, pp.571-574.
- [13] Kamanina, N. V. 2003, Synthetic Metals, 139, pp. 547-550.
- [14] Ganeev, R. A., Ryasnyansky, A. I., Kodirov, M. K., Usmanov, T., 2000, Opt. Commun., 185, pp.473-478.
- [15] Mishra, P., Importance of network density of nanotube: Effect on nitrogen dioxide gas sensing by solid state resistive sensor, /Grachyova D. V., Moskalenko, A. S., Shcherbak, M. A., Pavelyev, V. S.// Citation: AIP Conference Proceedings 1724, 020026 (2016); doi: 10.1063/1.4945146
- [16] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, Science 1998, 282, 95.
- [17] Yoon, H. Controlling exfoliation in order to minimize damage during dispersion of long SWCNTs for advanced composites, /Yamashita, M., Ata, S., Futaba, D. N., Yamada, T., Hata, K.// - Sci Rep. 2014; 4: 3907. Published online 2014 Jan 28.