

ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПЛЕНКИ КАК АКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СЕНСОРОВ

Э. М. Шпилевский, С. А. Филатов

*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: eshpilevsky@rambler.ru; fil@hmti.ac.by*

Изучены тензoeлектрические, термоэлектрические и оптические свойства фуллеренсодержащих тонких пленок металлов (Au, Cu, Sn, Ti). Показано, что пленки этих металлов с небольшим содержанием (до мас. 2 %) фуллеренов могут быть использованы в качестве датчиков в электронике, оптоэлектронике, биомедицине при этом значительно увеличивая чувствительность и расширяя возможности инструментов и механизмов.

Ключевые слова: тензoeлектрические; термоэлектрические; оптические свойства; фуллерены; сенсоры; фуллеренсодержащие пленки.

FULLERENE-CONTAINING FILMS AS ACTIVE SENSOR ELEMENTS

E. M. Shpilevsky, S. A. Filatov

*A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, NAS of Belarus, Minsk, Belarus
Corresponding author: E. M. Shpilevsky (eshpilevsky@rambler.ru)*

The tensoelectric, thermoelectric and optical properties of fullerene-containing thin films of metals (Au, Cu, Sn, Ti) have been studied. It has been shown that films of these metals with a small content (up to 2 wt %) of fullerenes can be used as sensors in electronics, optoelectronics, and biomedicine, significantly increasing sensitivity and expanding the capabilities of instruments and mechanism.

Key words: tensoelectric; thermoelectric; optical properties; fullerene-containing films; fullerenes; sensors.

ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены являются мощным инструментом модификации металлов, позволяющим значительно расширить границы их свойств и возможности применения. В своих предыдущих публикациях авторами разработаны эффективные методы, которые обеспечивают конструировать фуллеренсодержащие наноструктурированные материалы с новыми физическими и физико-химическими свойствами [1, 2]. Показано, что введение фуллеренов в металлические и оксидокерамические матрицы в небольших долях (до 1,0 мас. %) существенно (в некоторых случаях в разы) изменяют их электрические, оптические, гальваномагнитные, физико-механические (повышение прочности) и трибологические свойства (снижение коэффициентов трения и износа) [3, 4]. Металлфуллереновые покрытия обладают необходимым сочетанием свойств для практических применений [3, 5].

В настоящей работе рассмотрены возможности применения металлфуллереновых пленок в качестве активных элементов сенсоров, основываясь на их тензо- и термоэлектрических свойствах, а также явлении поверхностного резонансного плазмонного поглощения (ПРПП).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Получение композиционных плёнок Me-C₆₀ осуществлялось в вакууме при остаточном давлении воздуха не более $1 \cdot 10^{-4}$ Па из двух испарителей, расположенных рядом, аналогично как в работе [2]. Необходимая концентрация фуллеренов в плёнке обеспечивалась поддержанием определенного соотношения скоростей поступления фуллерена и металла. Плотности потока молекул фуллерена и атомов металлов определялись с помощью экспериментально построенных номограмм температурной зависимости скоростей испарения металлов и фуллеренов.

Исследовались электрические, тензoeлектрические, термоэлектрические и оптические свойства тонких пленок чистых металлов (Au, Cu, Sn, Ti) и композитов металлов и фуллеренов (Au-C₆₀, Cu-C₆₀, Sn-C₆₀, Ti-C₆₀). Пленки осаждали на подложки из оксидированного кремния и плавленого кварца, которые при необходимости контролируемо нагревались. Значения удельного электрического сопротивления, коэффициентов тензочувствительности и термоэдс пары «свинцовый провод – тонкая пленка» определялись из измерений разности потенциалов, выполненных компенсационным методом с использованием низкоомного и высокоомного потенциометров. Деформация пленок при изучении тензoeлектрических свойств определялась по стреле прогиба середины образца (в месте приложения деформирующей силы). Поскольку важной особенностью наноструктур является проявление размера как кинетического и термодинамического параметра свойств, то исследовались и толщинные зависимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

- Тензочувствительные элементы.

Диаметр зерна (*d*), электросопротивление (*R*) и коэффициент тензочувствительности (*γ*) металл-фуллереновых плёнок

Система	Мас.доля C ₆₀ , %	d, нм	R□, Ом/□	γ
Au-C ₆₀	3,0	25	29,4	8,9
	6,0	10	119	12,2
Cu-C ₆₀	3,0	20	6,60	6,9
	6,0	15	112	10,2
Sn-C ₆₀	3,0	30	39,4	7,3
	6,0	20	319	9,9
Ti-C ₆₀	6,0	25	52,0	6,2
	12,0	10	418	9,1

Тензoeлектрические измерения проводились на образцах Me-C₆₀, которые имели геометрические размеры 10×80 мм, а толщины пленок *d* менялись в разных сериях закладок. Концы образцов закреплялись так, что рабочая длина для измерения электросопротивления и стрелы прогиба при деформации составляла 70 мм. Деформирование образца осуществлялось путем приложения силы через шелковую нить к середине образца. Металл-фуллереновые пленки показали высокий коэффициент тензочувствительности (более 10, в то время как самый высокий для металлов – для платины – 1,6) [6]. Коэффициенты тензочувствительности (*α*) и характеристики металл-фуллереновых плёнок приведены в таблице.

- Измерители температуры.

Термоэлектрические свойства металлов и металлов, содержащих фуллерены изучались с нашим участием в работах [2, 6–8]. Значение термоэдс покрытий Me-C₆₀ сильно зависят от долевого отношения $n_{\text{Me}}/n_{\text{C}_{60}}$ и существенно отличаются от термоэдс чистых металлов. Например, значение термоэдс чистого титана при комнатной температуре в паре со свинцом равно $\alpha = -3$ мкВ/К. Плёнки из титана толщиной $d = 100$ нм имеют отрицательное значение $\alpha = -5,6$ мкВ/К. Внедрение молекул фуллерена в титан даже в небольших количествах, приводит к изменению знака и увеличению значения термоэдс. Зависимость термоэдс от долевого соотношения $n_{\text{Me}}/n_{\text{C}_{60}}$ для плёнок Ti-C₆₀ приведены на рис. 1

Графики термоэдс имеют два участка. Участок с долевыми соотношениями от $n_{\text{Me}}/n_{\text{C}_{60}} = 860$ до $n_{\text{Me}}/n_{\text{C}_{60}} = 120$, на котором термоэдс плавно изменяется с изменением концентрации и участок с долевыми соотношениями менее $n_{\text{Me}}/n_{\text{C}_{60}} = 120$, где начинается более сильный рост.

- Поверхностный резонанс плазмонного поглощения (ПРПП).

Суть поверхностного резонанса плазмонного поглощения, открытого в 1980-е годы, заключается в возникновении резонанса между световыми волнами, направленными на поверхность раздела между металлом и диэлектриком, и поверхностными электронами, осциллирующими под действием света (плазмонами - волнами плотности электронов). Явление ПРПП нашло применение для лечения опухолей, для чего в злокачественное новообразование вводят плазмонные частицы, а затем облучают инфракрасным лучом лазера. Резонансное поглощение энергии ИК-луча наночастицами разогревает новообразование так, что раковые клетки погибают, при этом здоровая ткань остаётся неповрежденной [9]. В наших экспериментах исследовались островковые наноструктуры чистых металлов и композитов металлов и фуллеренов C₆₀. Для примера на рис. 2 представлены АСМ-изображения наноструктур Au и Au-C₆₀.

При исследовании спектров пропускания сверхтонких слоев Au-C₆₀, Ag-C₆₀, Cu-C₆₀ и Sn-C₆₀ в видимом и ближнем ИК диапазонах установлено, что спектральное положение и интенсивность полосы резонансного плазмонного поглощения зависят от параметров наноструктур, условий их получения и длительности хранения на воздухе [10, 11]. В наноструктурах Me-C₆₀ проявление полос плазмонного резонанса наблюдается лишь при достижении пороговых значений поверхностной плотности металла. Полосы ПРПП для наноструктур Me-C₆₀ смещены в коротковолновую область по сравнению со структурами чистого металла. Спектральное положение, форма и интенсивность полос ПРПП для металл-фуллереновых образцов зависят от долевого соотношения компонентов и поверхностной плотности материалов.

Оптические спектры сформированных на подложках оксидированного кремния в вакууме наноструктур Me-C₆₀ с различными долевыми соотношениями компонентов и значениями поверхностной плотности материалов, характеризуются изменениями ширины и интенсивности полос ПРПП, спектрального положения максимума поглощения. На рис. 3 представлены зависимости спектрального положения максимумов полос плазмонного поглощения на спектрах образцов пленок чистого золота и пленочных композитов Au-C₆₀ с разными значениями поверхностной плотности компонентов.

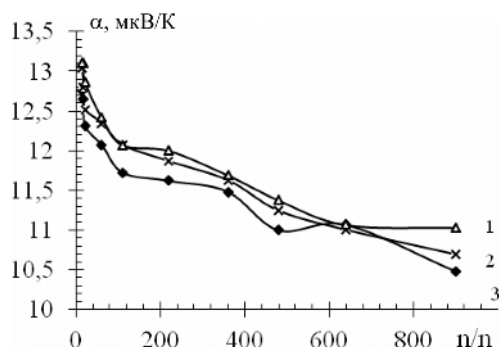


Рис. 1. Зависимость термоЭДС от долевого отношения Ti/C_{60} для разных толщин: 1 – $d = 150$ нм; 2 – $d = 110$ нм, 3 – $d = 86$ нм

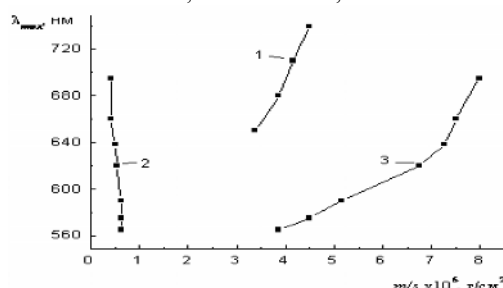
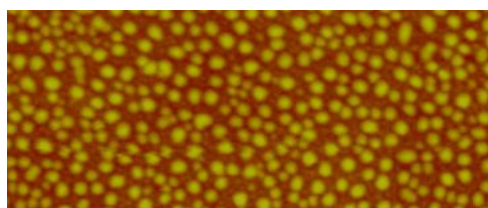
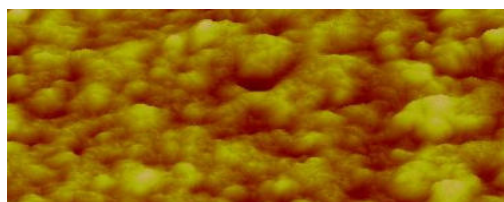


Рис. 3. Спектральное положение максимума полосы плазмонного поглощения Au (1) и Au – C_{60} (2, 3) для разных значений поверхностной плотности компонентов (толщина наноструктур Au – $C_{60} \sim 6$ нм)



а



б

Рис. 2. Пленочные структуры: а – островковая пленка Au, б – пленка Au- C_{60}

Различия в положении максимумов поглощения обусловлено изменениями размера островков, степени заполнения поверхности подложки, внутренних механических напряжений и условий на границах наночастиц металл-фуллерит. Варьирование толщины наноструктур может позволить и при одинаковых долевых соотношениях компонентов получать дополнительные возможности по управлению характеристиками полос резонансного плазмонного поглощения, что обеспечивает создание оптических устройств с разным диапазоном характеристик.

Коэффициент пропускания наноструктур $Me-C_{60}$ в коротковолновой области 300–550 нм с увеличением массовой доли металлических наночастиц уменьшается. Однако для некоторых долевых соотношений компонентов такая закономерность нарушается. Отклонения от монотонной зависимости уменьшения пропускания при увеличении массовой доли золота наблюдались нами не только в области сильной полосы поглощения фуллерита на длине волны ~ 340 нм, но и на длинах волн 400–500 нм, т.е. недалеко от полосы ПРПП. В коротковолновом диапазоне длин волн определяющее влияние на оптические спектры оказывает поглощение, обусловленное суммарным эффектом межзонных переходов у металлов и фуллерита. При прохождении электромагнитного излучения через наноструктуры разного состава может измениться вклад рассеяния. Нельзя исключить также и возможного влияния ряда более тонких факторов, связанных с особенностями взаимного расположения атомов и нанокластеров металлов и молекул C_{60} при формиро-

вании наноструктур Me-C_{60} , в том числе и образования ковалентных связей между атомами углерода и металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящим исследованием показана возможность контролируемо управлять свойствами функциональных систем на наноразмерном уровне. Уникальные электрофизические и трибологические характеристики пленочных структур открывают перспективы их использования в качестве активных элементов сенсоров. Тип металла, долевые соотношения металлического и фуллеренового компонентов, размер наночастиц позволяют в широких пределах изменять такие физические характеристики как тензочувствительность, коэффициент термоэдс, спектральное положение максимума резонансного плазмонного поглощения, ширину и интенсивность линий поглощения, которые в свою очередь способны откликаться на внешние условия.

Уникальность электрических, тензoeлектрических, термоэлектрических свойств металл-фуллереновых пленок, а также особенность проявления поверхностного резонансного плазмонного поглощения позволяют применять их структуры в качестве чувствительных элементов сенсоров нового поколения. Характерными свойствами таких сенсоров являются: чрезвычайная локальность (от единиц до десятков нм), малое время отклика (по крайней мере на порядок быстрее, чем у классических твердотельных датчиков), высочайшая чувствительность практически ко всем физическим, физико-химическим, химическим и биохимическим параметрам, низкое влияние на объект контроля своим присутствием, что очень важно для нанотехнологий и при изучении нанообъектов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Шпилевский, Э.М. Структура и физические свойства металл-фуллереновых тонких пленок / Э.М. Шпилевский. // Вакуумная наука и технология/ 2014. – Т.23, №1. С. 73–77.
2. Шпилевский, Э. М. Композиционные материалы на основе металлов и фуллеренов // Актуальные проблемы прочности: монография в 2 т. –Витебск : ВГТУ, 2018. – Т.2. – С. 428–454.
3. Shpilevsky, E. M. Containing carbon nanoparticles materials in hydrogen nergy./E. M.Shpilevsky, S. A.Zhdanok, D. V.Schur.//Hydrogen Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems – II. Dordrecht: Springer Sci., 2011. – P. 23–33.
4. Shpilevsky, E. M. Modification of materials by carbon nanoparticles / E. M.Shpilevsky, O. G. Penyazkov, S. A. Filatov [et. al.] // Solid State Phenomena Shweizarland, 2018.– V. 271. –P. 70–75.
5. Shpilevsky, E.M. Properties and some applications of fullerene - containing materials. /E.M. Shpilevsky, S.A. Filatov // Exploratory materials science research. –2022, – V.4, №1. – P. 37-49.
6. Шпилевский, Э.М. Термоэлектрические свойства металлфуллереновых пленок. / Э.М. Шпилевский, С.А. Филатов, А.Д. Замковец [и др.] // Сб. науч. Статей. Минск: ИТМО имени А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2021. – С. 317–324.
7. Shpilevsky E.M. Properties of metal-fullerene composites / E.M. Shpilevsky, S.A Filatov, G. Shilagardi [et.al.] // Solid State Phenomena. 2019. – Т. 288. – С. 124–129.
8. Shpilevsky E.M. Metal-fullerene materials for electronics./E.M. Shpilevsky, P. Tuvshintur, Zh. Davaasabuu // Nanoscience and Technology. 2019, № 10. – P.303–309.
9. Егоров В.И. Оптимизация параметров металл-диэлектрических наноструктур для сенсорных применений / В.И. Егоров, И.В. Звягин, Е.Д. Карпенко, Д.А. Клюкин, А.И. Сидоров // Науч.-техн. Вестн. информ. Технологий, механики оптики. 2014. Т. 92. № 14. –С. 69–73
10. Шпилевский, Э.М. Влияние поглощения на резонансные взаимодействия в металлофуллереновых наноконпозициях / Э.М. Шпилевский, А.Д. Замковец // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах // Сб. науч. Статей. Минск: ИТМО имени А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2021. – С. 309–316.
11. Dynich, R.A. Dependence of a surface plasmon resonance band on concentration of copper nanoparticles in transparent and carbon-bearing matrices / R.A. Dynich, A.D. Zamkovets, A.N. Ponyavina, E.M. Shpilevsky // Intern. Journ. of Nanoscience. – 2019. – V. 18, №. 3&4. – P. 1940029-(1–4).