АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по образовательной программе «8D07112 – Наноматериалы и нанотехнологии»

ЖУМАДИЛОВ РАХЫМЖАН ЕРБОЛСЫНҰЛЫ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТЕН ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

Общая характеристика работы. Работа посвящена комплексному исследованию свойств углеродных наностен (УНС) и разработке электронных устройств на их основе.

Актуальность темы. УНС представляют собой вертикально ориентированные и соединенные между собой графеновые листы. Благодаря свободным связям на краях вертикально ориентированных небольших листов графена, высокой электро- и теплопроводности, нано- и/или микропористой структуре, большой площади поверхности, УНС используются для создания датчиков давления, конденсаторов, датчиков температуры, газовых сенсоров, электрохимических устройств, фотодиодов и т.д.

На сегодняшний день были созданы различные газочувствительные устройства на основе УНС. Например, были изготовлены газовые сенсоры на основе УНС/SiO_2/Si с резистивным изменением для обнаружения токсичных газов, таких как аммиак (NH_3) и диоксид азота (NO_2) при комнатной температуре. Были продемонстрированы работы, где газовые сенсоры на основе УНС/SiC/Si показали отличные характеристики (чувствительность-82 мкА/ppm/см^2; отклик - 500 мс) для обнаружения газов O_2 и H_2. Эти исключительные результаты были объяснены уникальной структурной природой УНС, в частности их способностью содействовать быстрому переносу электронов на краях вертикально ориентированных многостенных графеновых нанолистов, однако он обладает медленным откликом сенсорных устройств. Кроме того, несмотря на эти достижения, в литературе нет информации о применении УНС для обнаружения углекислого газа (CO_2). Таким образом для изготовления газовых сенсоров на основе УНС с улучшенными характеристиками, требует дополнительных исследовании.

УНС нашли применение в области фотоэлектрических детекторов, демонстрируя многообещающий потенциал развития, и были изготовлены фотодетекторы, в частности на основе перехода Шоттки УНС/Si, УНС/Au/Si, УНС/PDMS и т.д. Были продемонстрированы работы, где чувствительность фотодетекторы на основе УНС/DLC/Si увеличилась в 1,4 раза (чувствительность -2×10^3 А/Вт; обноружительная способность – $7{,}2\times10^{10}$ Джонс) по сравнению с детекторами на основе УНС/Si. На данном этапе развития оптоэлектронные устройства широко применяются в космической технике, где могут столкнутся с различными ионизирующими излучениями. Поэтому растет потребность в новых радиационно-стойких функциональных материалов и оптоэлектронных устройствах. В настоящее время были изготовлены радиационно-устойчивые полевые транзисторы на основе углеродных нанотрубок (CNFET), используя как внешние преимущества CNFET, обусловленные геометрией устройств. Существует также экспериментальные исследования радиационной стойкости Q-углерод путем облучения тяжелыми ионами с накопленной дозой 10 dpa. Таким образом, учитывая широкий спектр практических применений УНС и растущий спрос на наноструктурированные радиационно-стойкие электронные материалы, необходимо систематическое понимание влияния различных ионизирующих излучений на свойства УНС и оптоэлектронных устройств на их основе.

Благодаря большой площади поверхности, высокоактивным графеновым граням и изготовлению без использования катализаторов, УНС нашли широкое применение в качестве электродного материала для электрохимических сенсоров. В последние годы были подробно изучены электрохимические свойства УНС для обнаружения различных

аналитов, таких как лактат, парацетамол, глюкоза, перекись водорода, аскорбиновая и мочевая кислоты. Для улучшения электрохимических свойств УНС, были изготовлены электрохимические сенсоры, декорированные наночастицами Pt, оксидом марганца и т.д. Полученные нанокомпозитный электрод показал отличную электрохимическую активность для обнаружения H_2O_2 демонстрируя высокую чувствительность (698,6 мкА $мМ^{-1}$ $см^{-2}$). Однако эффективность сенсоров основана на использовании композитной структуры, дорогостоящего благородного металла Pt и специфических ферментов, что усложняет технологию изготовления сенсора. На сегодняшний день одним из простых методов для улучшения электрохимических свойств материала является легирование азотом. Было обнаружено, что легированный азотом графен проявляет более высокую электрокаталитическую активность, чем большинство других электрокатализаторов. Исследования по применению УНС легированным азотом в качестве безметаллового/ферментного электрода в электрохимических системах не проводились, что также подтверждает актуальность данного направления.

Таким образом, учитывая вышесказанные, комплексное исследование свойств УНС для создание высокочувствительных газовых и электрохимических сенсоров, исследование влияние ионизирующего излечения на свойства УНС и фотодиодов на их основе, является актуальной темой.

Цель работы. Комплексное исследование свойств УНС и создание на их основе газовых сенсоров, самоадаптивных фотодиодов и электрохимических сенсоров.

Объектами исследования являются УНС и разработанные на их основе электронные устройства, такие как газовые сенсоры, самоадаптивные фотодиоды и электрохимические сенсоры.

Предмет исследования. Исследование электрохимических свойств УНС, их газочувствительности и фоточувствительности, а также характеризация разработанных на их основе устройств.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

1. разработка и создание газовых сенсоров на основе УНС и исследование газочувствительных свойств для различных концентраций газа CO_2 и температуры устройств;
2. комплексное изучение влияния ионизирующего излучения на свойства УНС и изготовление самоадаптивных фотодиодов;
3. разработка и создание электрохимического сенсора на основе УНС, легированные азотом для определения пероксида водорода (H_2O_2);

Методы исследования. Синтез УНС методом химического осаждения из паровой плазмы с индуктивной связью (ICP-PECVD) и радикальной-инжекцией (RI-PECVD). Для достижения цели работы и выполнения поставленных задач применены следующие методы исследования свойств УНС, в частности, методы анализа морфологических характеристик УНС с использованием сканирующей электронной микроскопии (SU8200 FE SEM Hitachi High-Technologies Corporation, SEM, ZEISS Crossbeam540), просвечивающей электронной микроскопии (TEM, JEOL JEM - 1400 Plus), оптической микроскопии DM 6000M(Leica), методы структурной характеризации: рентгеновский фотоэлектронный спектрометр (XPS) (NEXSA, Thermo Scientific) и рамановская спектроскопия (inVia Reflex Raman microscope, Ntegra Spectra, Renishaw с длиной волны лазера 473 нм, LabRAM Horiba Evolution & Omega Scope с длиной волны лазера 514,5 нм), метод исследования оптических свойств - спектрофотометр UV - Vis (Lambda1050, PerkinElmer Ltd), методы изучения электрических свойств - система измерения эффекта Холла Ван-дер-Пау (HMS-5500, Ecopia), и анализ электронных свойств на основе ультрафиолетовый фотоэлектронный спектрометр (UPS, NEXSA, Thermo Scientific), метод изучения газочувствительных свойств с помощью системы измерения газа с непрерывной регистрацией тока сенсорной пленки с помощью измерителя источника (Keithley 2400), метод изучения фоточувствительных характеристик (вольт-амперных характеристик) (B1500A, Keysight) с использованием солнечного

симулятора (Ossila Solar Simulator) и системы измерения внешней квантовой эффективности (ORIEL IQE200, Newport), метод облучения с использованием электронного (ILU-10) и протонного (UKP 2-1) облучения, метод электрохимического изучения УНС на основе стандартной трехэлектродной установки с потенциостатом (Elins, MetrOhm DropSens i 400).

Положения, выносимые на защиту:

– Углеродные наностены с лабиринтообразной морфологией с высотой 150 нм и толщиной 28 нм, синтезированные методом ICP-PECVD, обеспечивают чувствительность сенсоров углекислого газа 1.03% и время отклика 57 с при концентрации CO_2 400 ppm и температуре 100 °C.

– Структура на основе углеродных наностен с лабиринтообразной морфологией, с высотой 200 нм и толщиной 40 нм синтезированные методом ICP-PECVD и монокристаллический CdZnTe позволяет создать самоадаптивный фотодиод с чувствительностью 0.11 А/Вт и удельной детектирующей способностью 5.2 $\times 10^{10}$ Джонс, при протонном облучении с энергией 1,5 МэВ и общей дозой 10^{12} п/см^2.

– Эффективные электрохимические сенсоры пероксида водорода могут быть созданы на основе УНС легированные азотом с высотой 640 нм и толщиной 25 нм синтезированные методом RI-PECVD при параметрах скорости потока (N_2: 20 см^3/мин), демонстрирующие широкий диапазон линейного отклика при концентрации H_2O_2 от 1 мкМ до 250 мкМ, низкий предел обнаружения 14 мкМ и высокую чувствительность 679,6 мкА мМ$^{-1}$ см$^{-2}$.

Основные результаты исследования, полученные и установленные в ходе выполнения диссертационной работы:

1. Были изготовлены два различных газовых сенсора методом непосредственного синтеза УНС на поверхность микроэлектродов Au на кварце (УНС-1) и методом переноса пленок УНС на поверхность микроэлектродов Au на стекле (УНС-2). УНС были синтезированы методом ICP-PECVD. Морфология пленки УНС в УНС-1 имеет лепестковую структуру, в то время как пленка в УНС-2 имеет лабиринтоподобную структуру. Анализ спектров комбинационного рассеяния света показывал, что соотношение интенсивности пиков D и G, а также D′ и G в пленке УНС устройства УНС-2 (0,88 и 0,47, соответственно) больше, чем в пленке УНС устройства УНС-1 (0,51 и 0,27, соответственно). Это свидетельствует о том, что пленка УНС в УНС-1 имеет меньшую плотность дефектов. Выявлено, что в зависимости от метода изготовления газовых сенсоров изменяются компонент гибридизации sp^2 в пленках УНС в устройствах УНС-1 и УНС-2, 65,1% и 66,0%, соответственно. Установлено, что чувствительность УНС-2 составила 1,18%, а время отклика 57 с, в то время как у УНС-1 эти показатели равнялись 0,44% и 92 с, соответственно. Было установлено, что УНС-2 способен адсорбировать больше молекул CO_2 в своем объеме благодаря большей плотности графеновых листов и дефектов (свободных связей) в пленке УНС. Кроме того, чувствительность газовых сенсоров линейно возрастает с увеличением концентрации газа CO_2. Изготовленные газовые сенсоры продемонстрировали приемлемый уровень стабильности и отличные показатели повторяемости и воспроизводимости. Полученные результаты демонстрируют применимость УНС для обнаружения газа CO_2 и возможность изготовления эффективных и простых в изготовлении газовых сенсоров с использованием УНС.

2. Проведены экспериментальные работы по исследованию влияния ионизирующего излучения электронов и протонов на свойства УНС с использованием различных современных методов определения характеристик материалов. Пленки УНС на кварцевых подложках подвергались облучению электронами с энергией 5 МэВ и протонами с энергией 1,8 МэВ с накопленными дозами 7 × 10^{13} э/см^2 и 10^{12} п/см^2, соответственно. Установлено, что в зависимости от типа облучения (электронное или протонное) изменяются морфология и структурные свойства УНС. В частности, уменьшается плотность стенок и увеличивается компонент гибридизации sp^2 после электронного и

протонного облучения, с 66,4% до 68,6% и 70,4%, соответственно. Морфологические и структурные изменения, в свою очередь, приводят к изменению электронных, оптических и электрических характеристик материала, в частности, к изменению работы выхода до 4,76 эВ и 4,28 эВ, улучшению оптического пропускания, увеличению поверхностного сопротивления и уменьшению удельной проводимости пленок УНС.

Разработан самоадаптивный фотодиод с чувствительностью 0.11 А/Вт и удельной детектирующей способностью 5.2 $\times 10^{10}$ Джонс при длине волны 730 нм с использованием УНС с лабиринтообразной морфологией, с высотой 200 нм и толщиной 40 нм синтезированные методом ICP-PECVD и CdZnTe. Фотодиодная структура УНС/CdZnTe неожиданно продемонстрировали одновременно улучшенную чувствительность и обнаружительную способность после протонного облучения (1,5 МэВ, 10^{12} п/см^2), что обусловлено улучшением оптического пропускания. Выдающаяся стабильность основных параметров фотодиода (R, D* и LDR) достигается благодаря уникальному механизму самоадаптации интерфейса фотодиодной структуры УНС/CdZnTe под действием протонного излучения, который основан на синергии увеличения чувствительности и снижения электрического шума при - 1,5 В. В результате предложенные самоадаптирующиеся фотодиоды УНС/CdZnTe могут надежно работать в сложных радиационных условиях, например, в космосе или в радиоактивно загрязненных регионах.

3. Разработаны электрохимические сенсоры пероксида водорода демонстрирующие широкий диапазон линейного отклика при концентрации H_2O_2 от 1 мкМ до 250 мкМ, низкий предел обнаружения 14 мкМ и высокую чувствительность 679,6 мкА мМ$^{-1}$ см$^{-2}$, с использованием УНС легированных азотом с высотой 640 нм и толщиной 25 нм синтезированные методом RI-PECVD при параметрах скорости потока (N_2: 20 см^3/мин). Установлено, что отношение интенсивностей пиков G и D (IG/ID) в УНС, синтезированных при скорости потока 20 см^3/мин, больше, чем при 10 см^3/мин, 0,75 и 0,66, соответственно, что указывает на то, что УНС, синтезированные при высокой скорости потока газа азота, менее дефектны. Выявлено, что токовый отклик УНС увеличивается с ростом содержания азота. Высокое содержание графитового связи N в УНС способствует адсорбции H_2O_2 и усиливает кинетику переноса электронов, что приводит к увеличению тока восстановления.

Новизна работы. Новизна и оригинальность работы заключается в том, что в ней впервые:

– исследовано чувствительность и время отклика/восстановления изготовленных сенсоров на основе УНС при концентрациях газа CO_2 10-500 ppm и температуре устройств 27 °С–100 °С. Показано, что УНС способен адсорбировать больше молекул CO_2 в своем объеме благодаря лабиринтообразной морфологии и дефектов (свободных связей).

– исследовано влияние электронного и протонного облучения на морфологические, структурные, электрические и оптические свойства УНС. Показано, что использование УНС как буферного слоя в фотодиодной структуре УНС/CdZnTe в результате радиационного воздействия приводит к улучшению чувствительности и обнаружительной способности что обусловлено улучшением оптического пропускания.

– исследовано влияние содержание азота на электрохимические свойства устройств на основе УНС для определения пероксида водорода (H_2O_2). Показано, что высокое содержание графитового связи N в УНС способствует адсорбции H_2O_2 и усиливает кинетику переноса электронов, что приводит к увеличению тока восстановления.

Научно-практическая значимость работы.

Разработан сенсор углекислого газа на основе УНС с лабиринтообразной морфологией, с высотой 150 нм и толщиной 28 нм синтезированные методом ICP-PECVD.

Разработан самоадаптивный фотодиод с чувствительностью 0.11 А/Вт и удельной детектирующей способностью 5.2 $\times 10^{10}$ Джонс при длине волны 730 нм с использованием УНС с лабиринтообразной морфологией, с высотой 200 нм и толщиной 40 нм синтезированные методом ICP-PECVD при протонном облучении с энергией 1,5 МэВ и общей дозой 10^{12} п/см^2.

Разработаны электрохимические сенсоры пероксида водорода на основе УНС легированных азотом синтезированные методом RI-PECVD при параметрах скорости потока азота (N_2: 10,15,20 $см^3$/мин).

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждены с применением точных и современных методов анализа, а также научного подхода. Чтобы обеспечить достоверность и возможность воспроизведения, все эксперименты проводились в нескольких параллельных случаях, а их результаты подтверждались публикациями в журналах с высоким импакт-фактором, изданиях рекомендованных КОКСНВО МНВО РК, а также научных конференциях как национального, так и международного уровня, и поданным патентом на полезную модель Республики Казахстан.

Публикации. Результаты исследований были опубликованы в 4 статьях в журналах с высоким импакт-фактором, включенных в международные базы данных Web of Knowledge (Web of Science, США) и Scopus (Elsevier, Нидерланды), в 1 статье в журналах, рекомендованных КОКСНВО МНВО РК, в виде 1 поданного патента на полезную модель в Республике Казахстан и в 6 докладах на Международных научных конференциях.

Апробация работы. Полученные результаты докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: The 10th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2022) Astana, Kazakhstan, August 4-6, 2022; Third Annual Meeting of Kazakh Physical Society, Kurchatov, Kazakhstan, 07-11, June 2023; Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби Әлемі», Алматы, Казахстан, 06-08 апреля 2023г; 20th International Congress on Plasma Physics, Gyeongju, Korea from November 27 to December 2, 2022; 25th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC25), Kyoto, Japan, May 21-26, 2023. Также экспериментальные результатыобсуждались на еженедельных научных семинарах школы физики плазмы под руководством академика НАН РК, д.ф.-м.-н., проф. Т.С. Рамазановым физико-технического факультета КазНУ имени аль-Фараби и с научными консультантами PhD, С.А. Оразбаевым (Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан), PhD, Е. Ерланұлы (Казахстанско-Британский технический университет, Казахстан) и проф. М. Хори (Университет Нагоя, Япония), и коллабораторами: проф. Хироки Кондо (Университет Нагоя, Япония), проф. А.Н. Джумабеков, В. Брус (Назарбаев Университет, Казахстан) и М.Т. Габдуллин (Казахстанско-Британский технический университет, Казахстан).

Личный вклад автора. Представленные результаты исследований, в частности, разработка сенсора углекислого газа на основе УНС, исследование чувствительности устройств при различных концентрациях газа CO_2 и температуре устройств, исследование влияния электронного и протонного облучения на свойства УНС и изготовление фотодиода со стабильными характеристиками, исследование влияния содержания азота на электрохимические свойства устройств на основе УНС были проведены автором. Постановка задач и обсуждение полученных экспериментальных результатов проводились совместно с научными консультантами. Жумадилов Р.Е. учувствовал во всех экспериментальных работах, таким образом, внес основной вклад при подготовке всех указанных научных трудов.

Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными Государственными программами. Работа выполнена в соответствии с планами прикладныхнаучно-исследовательских работ: КН МОН РК AP08856684 «Синтезирование углеродных наностен в плазменной среде, исследование их свойств и практическое применение» 2020-2022 гг.; КН МНВО РК AP19676443 «Создание био- фото- и газочувствительных сенсоров на основе углеродных наностен» 2023-2025 гг.; КН МНВО РК BR21882187 «Разработка новых наноматериалов и технологий для химических и электрохимических устройств преобразования и хранения энергии» 2023-2025 гг.