

Butenko Victor Ivanovich

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: mkk@egf.tsure.ru.

44, Nekrasovsky, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: +78634371622.

The Department of the Mechanics; Dr. of Eng. Sc.; Professor.

Gusakova Liana Valeryevna

The Department of the Mechanics; Assistant.

Durov Dmitry Sergeevich

The Department of Mechanics; Head the Department.

Zakharchenko Anatoly Danilovich

The Department of Mechanics; Leading Engineer.

Rybinskaya Tatyana Anatolyevna

The Department of Mechanics; Assistant.

Shapovalov Roman Grigoryevich

The Department of the Mechanics; Cand. of Eng. Sc.; Associate Professor.

УДК 539.217.5:546.28

**Т.Н. Назарова, В.В. Петров, О.В. Заблуда, Г.Э. Яловега, В.А. Шматко,
В.А. Смирнов, Н.И. Сербу**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА SiO_2CuO_x ***

Проведены исследования нанокompозитных материалов состава SiO_2CuO_x , синтезированных золь-гель методом в виде пленок. Методом фотоэлектронной спектроскопии изучены фазовый состав и оксидное состояние меди. Показано, что медь в пленках находится, преимущественно, в виде оксидов Cu_2O и CuO с размерами кристаллитов 30-40 нм. Методами атомно-силовой и электронной микроскопии изучены морфология поверхности и структура образцов в зависимости от содержания меди. Показано, что при концентрациях меди 3, 5, 7 масс. % пленки имеют пористую структуру. Изучены электрофизические свойства, определяющие их полупроводниковую природу. Рассчитаны энергия активации и ширина запрещенной зоны

Материал; физико-химические свойства; электрофизические свойства.

**T.N. Nazarova, V.V. Petrov, O.V. Zablude, G.E. Yalovega, V.A. Shmatko,
V.A. Smirnov, N.I. Serbu**

**RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL, ELECTROPHYSICAL
PROPERTIES SiO_2CuO_x MATERIALS**

Researches of nanocomposite SiO_2CuO_x materials, synthesized by sol-gel method were carried out. To investigate the phase composition and oxidation states of the copper the method photoelectron spectroscopy has been applied. In the films, presence of CuO and Cu_2O phases with the size of crystallite phase about 30-40 nm was found. Surface morphology and the films structure depending on the copper concentration were investigated by means of atom-force and electron

* Данная работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», государственный контракт № 02.740.11.0122).

microscopy. It was shown that the films at concentration of copper 3, 5, 7 wt. % have porous structure. The electrophysical properties defining their semi-conductor nature were studied. Activation energy and band gap were calculated.

Material, physical and chemical properties; electrophysical characteristics.

В последнее время большое внимание уделяется синтезу многокомпонентных неорганических оксидных материалов, имеющих нанокристаллическое строение и обладающих заданными физико-химическими и электрофизическими свойствами. Тонкие пленки таких материалов используются для создания различных приборов электронной техники, включая сенсоры газов, в которых они применяются в качестве газочувствительных материалов (ГЧМ). Известно, что сенсоры на основе ГЧМ с содержанием оксида меди обладают высоким быстродействием, стабильностью во времени, широким диапазоном чувствительности, высокой селективностью [1,2]. Для улучшения указанных параметров необходим контроль электрофизических и физико-химических свойств пленок ГЧМ, обеспечивающих высокие газочувствительные характеристики.

В данной работе из спиртовых растворов на основе этилового эфира ортокремневой кислоты с добавками нитрата меди золь-гель методом был синтезирован ГЧМ состава SiO_2CuO_x . Подробная технология формирования описана ранее в работе [3]. Отличием является одновременное смешение исходных компонентов, включая добавку нитрата меди. Далее растворы созревали в течение 12 часов для приобретения пленкообразующих свойств с последующим центрифугированием на термически окисленных кремниевых подложках. В завершении образцы проходили двухступенчатую термическую обработку при 150-500 °С. После отжига толщина пленок составляла 0,2–0,3 мкм. Было получено четыре вида образцов пленок ГЧМ из растворов с содержанием меди 3, 5, 7 и 10 масс. %.

Элементный и химический состав сформированных образцов пленок исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Электронные спектры поглощения за $L_{2,3}$ краем Cu были получены на российско-германском канале синхротронного излучения (RGBL) электронного накопителя Бэсси II (г. Берлин, ФРГ).

На рис. 1 приведены РФЭС спектры образцов пленок, полученных из растворов с содержанием меди 1 и 5 масс. % и отожженных при 500 °С, в диапазоне энергий 930–970 эВ. В указанном диапазоне энергий электронов наблюдаются яркие пики, соответствующие $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ состояниям Cu. Точная интерпретация этих пиков требует отдельного внимания. Существует предположение, что энергетическая разница между пиками А и С, составляющая ~20 эВ, и энергетическая разница между пиками АВ и CD, составляющая ~7 эВ, соответствует оксидному состоянию меди, равному (2+), но с примесью (1+) [4]. Обнаруженные оксиды (Cu_2O и CuO) являются наиболее устойчивыми среди известных оксидов меди [5].

Исследование морфологии поверхности образцов проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Solver P47 Pro в полуконтактном режиме (рис. 2). Для измерений были выбраны образцы пленок, полученные из растворов с содержанием меди 3-10 масс. % (температура отжига 500 °С). Статистические параметры морфологии поверхности, а именно среднеарифметическая шероховатость, а также доля пор (в процентах от площади измеряемого участка) определялись с помощью программы Image Analysis (табл. 1).

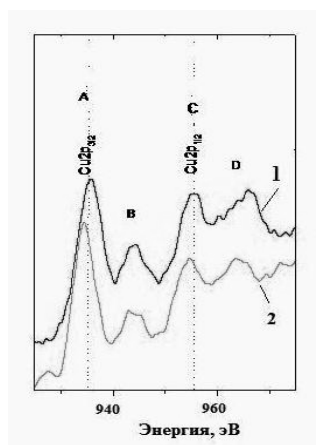


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры пленок состава SiO_2CuO_x

АСМ-измерения показали, что образцы, полученные из растворов с содержанием меди 3, 5, 7 масс.% имеют пористую структуру. Доля пор и характеристики шероховатости на этих образцах пленок ГЧМ повышается с увеличением концентрации меди в растворе, из которого пленки были получены (табл. 1). На образцах пленок, полученных из растворов с концентрацией меди 10 масс. % поверхность пленки менее шероховатая (среднеарифметическая шероховатость 133 нм) с содержанием характерных выступов.

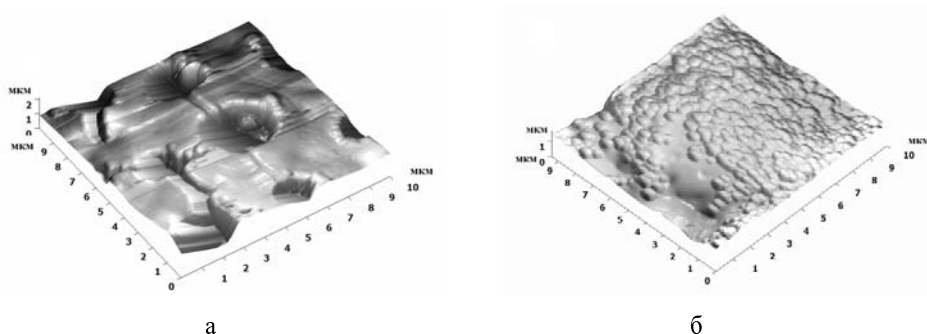


Рис. 2. АСМ-изображения образцов пленок, полученных из растворов с концентрацией меди 3 масс. % (а) и 10 масс. % (б)

Таблица 1

Статистические параметры морфологии поверхности образцов пленок

Концентрация меди в растворе, масс.%	Среднеарифметическая шероховатость, нм	Доля пор, %
3	294	1
5	437	2
7	624	5
10	133	-

Пористая структура образцов пленок, полученных из растворов с содержанием меди (3–7 %), также подтверждается исследованиями методом растровой электронной микроскопии (РЭМ – рис. 3,а). При большем увеличении можно заметить образованные скопления кристаллитов оксида меди с размером 3–8 нм (рис. 3,б).

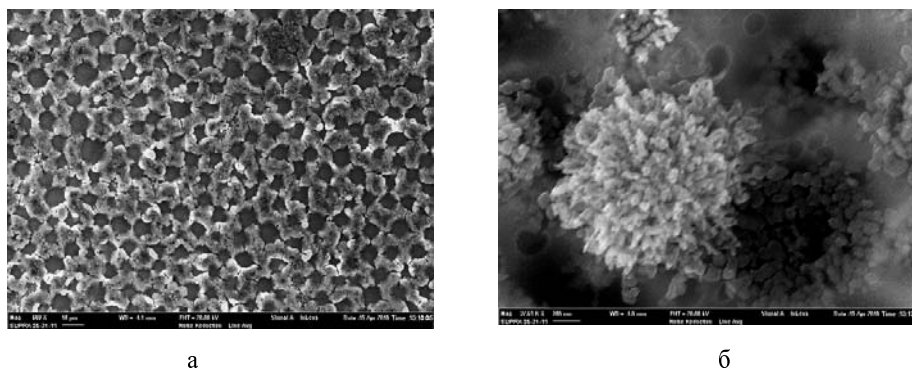


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности пленок материала состава SiO_2CuO_x , полученных из раствора с содержанием меди 5 масс. %

Для определения полупроводниковых свойств полученного материала были проведены исследования электрофизических характеристик. На рис. 4 представлены зависимости логарифма сопротивления образцов пленок материала состава SiO_2CuO_x , полученных из раствора с содержанием меди 3, 5 и 7 масс. %, от обратной температуры, вид которых свидетельствует о полупроводниковом типе проводимости. Из рис. 4 видно, что сопротивление образца пленок материала состава SiO_2CuO_x , полученных из раствора с содержанием меди 5 %, менее всего зависит от температуры.

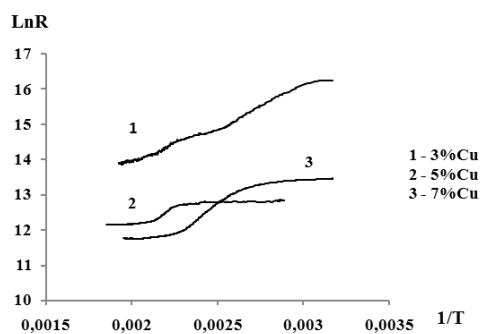


Рис. 4. Температурная зависимость логарифма сопротивления образцов пленок состава SiO_2CuO_x , полученных из раствора с содержанием меди 3, 5 и 7 %

По полученным зависимостям была рассчитана энергия активации и ширина запрещенной зоны. По результатам расчета (табл. 1) видно, что минимальное значение энергии активации и ширины запрещенной зоны имеет образец пленки состава SiO_2CuO_x , полученный из раствора с 5 % содержанием меди.

Таблица 2

Содержание меди в прекурсорах, масс. %	Ширина запрещенной зоны, эВ	Энергия активации, эВ	Ширина запрещенной зоны, эВ [6,7]	Энергия активации, эВ [6,7]
3	0,36	0,02	Cu ₂ O: 1,5; 1,8-2,2. CuO : 0,8; 2,0	Cu ₂ O: 0,16-0,25 CuO: 0,7
5	0,35	0,01		
7	0,47	0,03		

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что наиболее оптимальными физико-химическими и электрофизическими свойствами с точки зрения последующего использования материала в качестве ГЧМ-сенсора газа обладает пленка с содержанием меди 5 масс. %. Данный образец характеризуется наибольшими значениями среднеарифметической шероховатости, пористости, а также минимальными значениями ширины запрещенной зоны и энергии активации проводимости. Кроме того, по результатам РЭМ видно, что оксиды меди, сформированные в структуре пленки, имеют размеры порядка 3–5 нм.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Cirilli F., Kaciulis S., Mattogno G., Galdikas A., Mironas A., Senuliene D., Setkus A.* Influence of Cu overlayer on the properties of SnO-based gas sensors // *Thin Solid Films.* – 1998. – Vol. 315. – P. 310-315.
2. *Kissin V.V., Voroshilov S.A., Sysoev V.V.* A comparative study of SnO₂ and SnO₂:Cu thin films for gas sensor applications // *Thin Solid Films.* – 1999. – Vol. 348. – P. 304-311.
3. *Королев А.Н., Петров В.В., Назарова Т.Н., Копылова Н.Ф.* Оксидные пленки смешенного состава: получение, структура, состав, свойства // Матер. V Межд. науч. конф. "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии". – Кисловодск: СевКав-ГТУ. – 2005. – С. 95-98.
4. *Sung-Sik Chang, Hyung-Jik Lee, Hye Jeong Park.* Photoluminescence properties of spark-processed CuO Ceramics International. – Vol. 31. – Issue 3. – 2005. – P. 411-415
5. *Ормонт Б.Ф.* Структуры неорганических веществ. – Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. литературы. – 1950. – 968 с.
6. *Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др.* Физико-химические свойства окислов: Справочник. – М.: Металлургия. – 1978. – 472 с.
7. *Физические величины: Справочник // А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. / Под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф-м.н., профессор П.В. Серб.

Назарова Татьяна Николаевна

Технологический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: nazarova@hotmail.ru.

347928, Россия, г. Таганрог, ул. Чехова, 2, к. 212.

Тел.: 88634371624.

Кафедра химии и экологии; доцент.

Петров Виктор Владимирович

E-mail: vvpetrov@inbox.ru.

Кафедра химии и экологии; доцент.

Заблуда Ольга Владимировна

E-mail: zablood@mail.ru.

Кафедра химии и экологии; магистрант.

Смирнов Владимир Александрович

E-mail: sva@fep.tti.sfedu.ru.

г. Таганрог, ул. Шевченко, 2, к. Е-101.

Тел.: 88634371940.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; доцент.

Сербу Наталья Ивановна

E-mail: mail_natik@list.ru.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; магистрант.