

УДК 539.217.5:546.28

В.В. Петров, Т.Н. Назарова, Н.Ф. Копылова, А.А. Вороной
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВ
НАНОРАЗМЕРНОГО МАТЕРИАЛА СОСТАВА $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$,
ДЛЯ СЕНСОРА ГАЗА*

Изучалось формирование тонких пленок газочувствительного материала состава $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$ золь-гель методом. Показано, что стабилизация процессов, протекающих в растворах на основе ТЭОС и хлорида олова (IV), происходит на 12 день после их формирования. Установлено, что с увеличением концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в пленкообразующем растворе, среднеквадратичная шероховатость поверхности (S_q) полученных из них пленок растет, при этом для образцов, полученных из растворов с большим соотношением ТЭОС/ SnCl_4 значения S_q выше. Было проведено исследование их физико-химических и электрофизических свойств, а также изучены газочувствительные характеристики. Определено, что сенсор газа, изготовленный на основе пленок газочувствительного материала состава $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$, проявляет селективную чувствительность к диоксиду азота в диапазоне рабочих температур 100-200 °С.

Золь-гель метод; газочувствительный материал; диоксид азота.

V.V. Petrov, T.N. Nazarova, N.F. Kopylova, A.A. Voronov
RESEARCH OF FORMATION PROCESS AND PROPERTIES OF NANO-SIZED
 $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$ MATERIAL FOR GAS SENSOR APPLICATION

In the work formation of $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$ thin sol-gel films was studied. Investigation of their physical and chemical and electrophysical properties were carried out. It was shown, that stabilization of processes in solutions on the basis of TEOS and tin chloride (IV), occurs in 12 days after mixing of all precursor components. It was established that with increase of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ concentration in a solution, the surface root-mean-square roughness (S_q) of the films formed from them also increases, thus for the samples formed from solutions with high ratio of TEOS/ SnCl_4 . Gas sensitive characteristics also were studied. It is defined that the sensor on the base of $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$ films shows the selective sensitivity to NO_2 in a range of working temperatures 100-200 °C.

Sol-gel method; gas-sensitive material; nitrogen dioxide.

Сенсоры газов резистивного типа с газочувствительными материалами (ГЧМ) на основе металлоксидных материалов сложного состава используются для детектирования газов различной природы.

В данной статье исследована технология получения материала ГЧМ на основе оксидов кремния, олова и меди из спиртовых растворов тетраэтоксисилана (ТЭОС). Пленкообразующий раствор приготавливался на основе ТЭОС, воды, изобутилового спирта и хлорида олова (IV) с концентрацией 0,087 моль/л, 0,14 моль/л и 0,29 моль/л (соотношение ТЭОС/ SnCl_4 = 20; 7; 4, соответственно) [1]. Приготовление и созревание пленкообразующего раствора происходило при 20 °С.

Известно, что параметры созревания раствора и его состав оказывают непосредственное влияние на морфологию поверхности и газочувствительные свойства [2]. В процессе созревания производились замеры коэффициентов поглощения растворов на спектрофотометре СФ-26 в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм,

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

с помощью которых по таблице рассчитывалась оптическая плотность (D). На рис. 1 показаны зависимости D на длине волны 240–250 нм от концентрации SnCl_4 в растворах.

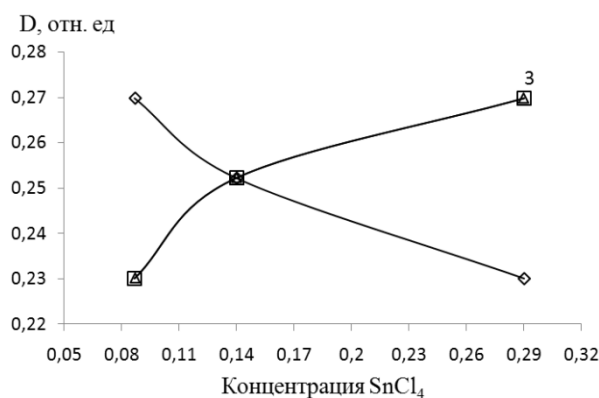


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора (D) на основе ТЭОС, приготовленного при 20°C , от концентрации SnCl_4 : 1 – 1-й день созревания растворов, 2 – 12-й день созревания, 3 – 40-й день созревания

Пленкообразующие свойства в спиртовых растворах ТЭОС наступают через 12–16 часов после их приготовления, однако, процессы гидролиза и поликонденсации, протекающие в растворе, могут продолжаться более длительное время [3]. Из рис. 1 видно, что кривые 2 и 3 совпадают, то есть оптическая плотность растворов, начиная с 12 дня, остается постоянной. Это означает, что с 12 дня созревания растворов наблюдается стабилизация протекающих в них процессов.

Для получения материала $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$ в стабилизированные растворы ТЭОС добавлялся $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в различных концентрациях: 0,5, 5 и 10 масс.%. Затем из полученных зольей путем нанесения их на кремневую подложку формировали пленки, которые сушили при 393 К и отжигали при 773 К и 883 К. Полученные пленки были исследованы с помощью методов атомно-силовой микроскопии (АСМ) [4], а с помощью программы Image Analysis оценивались статистические параметры поверхности такие как: среднеквадратичная шероховатость, концентрация пор и выступов – рис. 2 и 3.

Доля выступов определялась как площадь, занимаемая выступами к исследуемой поверхности образца. Доля пор определялась аналогично. Поры имеются на образцах с соотношением ТЭОС/ SnCl_4 , равным 7 и 4, выступы характерны для образцов с соотношением ТЭОС/ SnCl_4 , равным 7. Высота выступов лежит в диапазоне от 20 до 227 нм, а глубина пор от 5 до 432.

Из рис. 2 видно, что доля пор при низких концентрациях $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ выше, чем при более высоких концентрациях $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 2,б). Выступы образуются при больших соотношениях ТЭОС/ SnCl_4 (рис. 2,а).

Значительное влияние на характер и появление пор и выступов оказывает температура отжига пленки ГЧМ. Для образцов, отожженных при температуре 773 К при увеличении концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в растворе наблюдается снижение доли пор и рост доли выступов в пленках (рис. 2).

Из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в пленкообразующем растворе среднеквадратичная шероховатость поверхности, полученных из них пленок, растет, при этом для образцов, полученных из растворов с большим соотношением ТЭОС/ SnCl_4 , значения S_q выше. Это говорит о том, что поверхность этих образцов является более развитой.

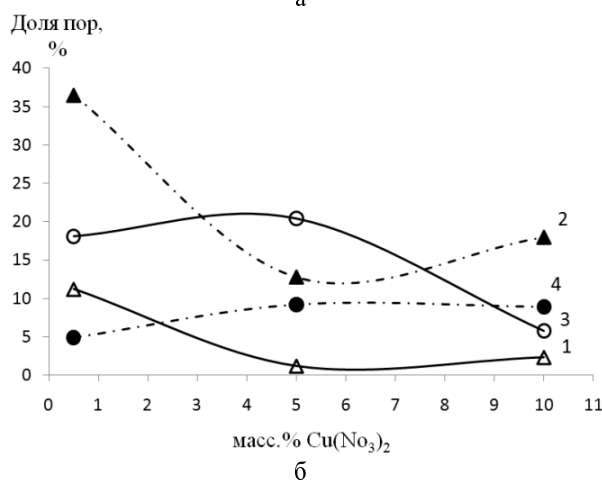
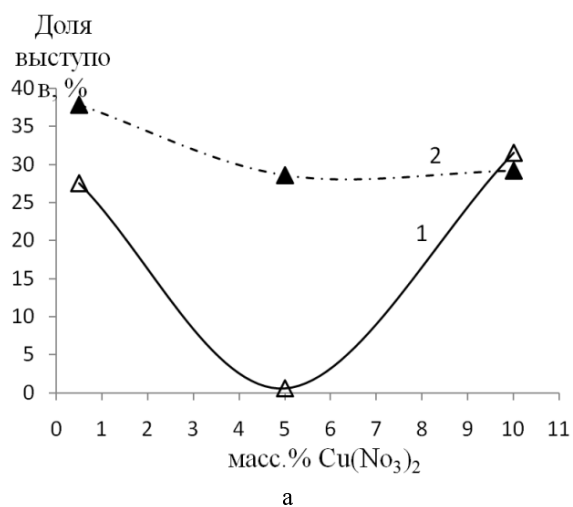


Рис. 2. Зависимость доли выступов (а) и пор (б) в пленках материала $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$, сформированных из растворов с соотношением $\text{TЭОС}/\text{SnCl}_4$, равных 7 (кривые 1 и 2) и 4 (кривые 3 и 4), и отожженных при температуре 773 К (кривые 1 и 3) и 873 К (кривые 2 и 4)

Из вышеприведенных графиков зависимостей видно, что с увеличением концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в пленкообразующем растворе, среднеквадратичная шероховатость поверхности пленок растет, а доля пор и выступов уменьшается. То есть с увеличением концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ высота выступов и глубина пор увеличиваются.

Для исследования газочувствительных характеристик образцы пленок ГЧМ со сформированными контактами помещались в измерительную камеру, оснащенную столиком с керамическим нагревателем, обеспечивающим нагрев до 300 °С [5]. Газочувствительность (отклик) S образцов рассчитывали по формуле $S = (G_0 - G)/G_0$, где G_0 и G – проводимость образца в без воздействия и в присутствии исследуемого газа. Газочувствительные характеристики пленок материалов при температурах нагрева 100–200 °С проявляются к диоксиду азота и зависят от концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в растворах, из которых пленки были получены, и от температуры отжига пленок – рис. 4.

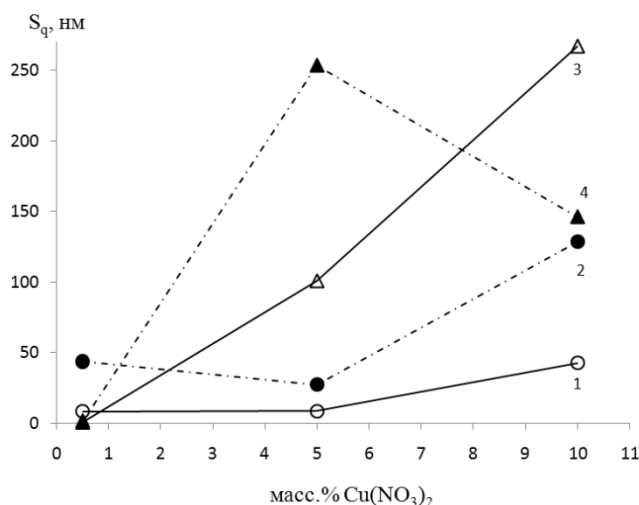


Рис. 3. Зависимость среднеквадратичной шероховатости поверхности (S_q) пленок материала $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$, сформированных из растворов с соотношением $T\text{ЭОС}/\text{SnCl}_4$, равным 4 (кривые 1 и 2) и 7 (кривые 3 и 4), и отожженных при температуре 773 К (кривые 1 и 3) и 873 К (кривые 2 и 4)

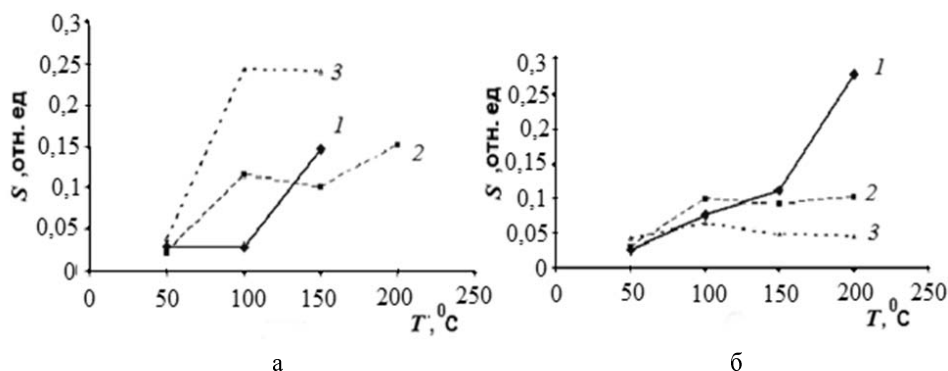


Рис. 4. Температурная зависимость отклика образцов пленок материала $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$, полученных из растворов с соотношением $T\text{ЭОС}/\text{SnCl}_4 = 4$ с концентрацией $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$: 1) – 0,5 масс. %; 2) – 5 масс. %; 3) – 10 масс. %. Температура отжига пленок 773 К (а) и 873 К (б). Концентрация NO_2 73 ppm

Увеличение концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в растворах приводит к увеличению чувствительности пленок, из них сформированных при температуре отжига 773 К, и к уменьшению чувствительности при температуре отжига 873 К. Анализ зависимостей показывает, что пленки, сформированные из растворов с большей концентрацией нитрата меди (10 %) и отожженные при 773 К имеют высокую чувствительность к диоксиду азота при невысоких (100–150 °С) температурах их нагрева (кривая 3, рис. 4,а). При температуре отжига 873 К высокая чувствительность к газу наблюдается у пленок, сформированных из растворов с низкой концентрацией нитрата меди (0,5 %), однако температура, при которой проявляется газочувствительность, выше – 200 °С (рис. 4,б, кривая 1).

Таким образом, результаты исследований показывают, что стабилизация процессов, протекающих в растворах на основе ТЭОС и хлорида олова (IV), происходит на 12 день после их формирования. Добавление в стабилизированный раствор нитрата меди позволяет сформировать из этих растворов пленки материала $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$, обладающих чувствительностью к диоксиду азота. Высокие концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в растворах приводят к высокой чувствительности пленок, из них сформированных и отожженных при 773 К, и к низкой чувствительности у пленок отожженных при 873 К. Шероховатость поверхности проявляет незначительное влияние на газочувствительность полученных материалов $\text{SiO}_2\text{SnO}_x\text{CuO}_y$.

Выражаем благодарность сотрудникам НОЦ «Нанотехнологии» ЮФУ за помощь в проведении АСМ измерений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Петров В.В., Королев А.Н.* Наноразмерные оксидные материалы для сенсоров газов. Таганрог: Изд-во ГТИ ЮФУ, 2008. – 153 с.
2. *Шилова О.А.* Силикатные наноразмерные пленки, получаемые золь-гель методом, для планарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров // Физика и химия стекла. – 2005. – № 2 (31). – С. 270-293.
3. *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.
4. *Петров В.В., Назарова Т.Н., Копылова Н.Ф., Заблуда О.В., Кисилев И., Брунс М.* Исследование физико-химических и электрофизических свойств, газочувствительных характеристик нанокомпозитных пленок состава $\text{SiO}_2\text{-SnO}_x\text{-CuO}_y$ // Нано- и микросистемная техника. – 2010. – № 8. – С. 15-21.
5. *Петров В.В.* Автоматизированный стенд для калибровки сенсоров газа // В тез. докл. I Межд. науч.-техн. конф. «Сенсорная электроника и микросистемные технологии» Украина, Одесса, 1-5 июня 2004 г. Изд-во Астропринт. – С. 288-289.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор Х.Х. Калажоков.

Петров Виктор Владимирович

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

E-mail: vvpetrov@inbox.ru.

347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44.

Тел.: 88634371624.

Кафедра химии и экологии; к.т.н.; доцент.

Назарова Татьяна Николаевна

E-mail: nazarova@hotmail.ru.

Кафедра химии и экологии; к.т.н.; доцент.

Копылова Наталья Федоровна

E-mail: vvpetrov@inbox.ru.

Кафедра химии и экологии; к.т.н.; доцент.

Вороной Алексей Александрович

E-mail: aleksej-voronoj@yandex.ru.

Кафедра химии и экологии; аспирант.

Petrov Viktor Vladimirovich

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

E-mail: vvpetrov@inbox.ru.

44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: 88634371624.

The Department of Chemistry and Ecology: Associate Professor.

Nazarova Tatiana Nikolaevna

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

E-mail: nazarova@hotmail.ru.

The Department of Chemistry and Ecology: Associate Professor.

Kopylova Natalya Phedorovna

E-mail: vvpetrov@inbox.ru.

The Department of Chemistry and Ecology; Associate Professor.

Voronoy Aleksey Aleksandrovich

E-mail: aleksej-voronoj@yandex.ru.

The Department of Chemistry and Ecology: Postgraduate Student.

УДК 535.372

В.Л. Мазалова, А.Н. Кравцова, Н.Ю. Смоленцев, А.А. Гуда, А.В. Солдатов

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОСВЯЗИ НАНОРАЗМЕРНОЙ АТОМНОЙ
И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ И ОБЛУЧЕННЫХ
ИОНАМИ ТОНКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК:
МНОГОМАСШТАБНОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ***

На основе многомасштабного компьютерного моделирования методами молекулярной динамики, теории функционала электронной плотности и зонной теории определены особенности взаимосвязи локальной атомной и электронной структур свободных нанокластеров титана и облученного ионами тонких полупроводниковых пленок GaN. Определены параметры атомной структуры свободных нанокластеров титана и зависимость их электронного строения от размера. Установлены закономерности электронной структуры GaN, содержащего различные типы дефектов.

Нанокластеры; наноразмерная структура; электронная структура; облученные полупроводниковые пленки.

V.L. Mazalova, A.N. Kravcova, N.Yu. Smolencev, A.A. Guda, A.V. Soldatov

**INTERPLAY BETWEEN NANOSCALE ATOMIC AND ELECTRONIC
STRUCTURES FOR CLUSTERS AND IRRADIATED THIN
SEMICONDUCTING FILMS: MULTISCALE COMPUTER MODELING**

On the basis of multiscale computer modeling using molecular dynamics, density functional theory and band structure theory an interplay between local atomic and electronic structure of free Ti nanoclusters and irradiated by swift heavy ions thin semiconducting films of GaN has been determined. Atomic structure parameters and electronic energy levels positions have been obtained as a function of the clusters size. Different types of point defects in irradiated by ions GaN films were studied and corresponding density of states have been calculated.

Nanoclusters; nanoscale structure; electron structure; irradiated semiconductor films.

Большинство физико-химических наноструктурированных материалов определяются особенностями их атомной геометрии и электронного строения. Поэтому актуальной задачей является установление закономерностей формирования геометрической и электронной структур нанокластеров, а также их эволюции в зависимости от размера. В настоящей работе проведено исследование атомного строения и электронной структуры двух типов наноструктурированных материалов: малых нанокластеров титана, в которых наблюдается вызванный квантовым раз-

* Настоящее исследование выполнено при частичной поддержке грантами Президента Российской Федерации для молодых ученых (МК-4283.2010.2) и РФФИ 10-02-92658-ИНД_а.