



# Синтез многокомпонентных материалов для сенсоров и датчиков и их исследование

**А. П. Сигаев**

Пензенский государственный университет, Россия, 440026 г. Пенза, ул. Красная, 40

**И. А. Аверин**

Пензенский государственный университет, Россия, 440026 г. Пенза, ул. Красная, 40

**Аннотация.** Разработана методика получения наноструктур на основе многокомпонентных систем. Разработана методика и проведен качественный и количественный анализ пленкообразующих зольей и наноструктур на основе многокомпонентных систем с помощью ИК-спектроскопии. С помощью анализа количественного состава установлены экспериментальные зависимости пропускания ИК-излучения от массовой доли компонента, позволяющие определять содержание  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  в исследуемом золе. По полученным ИК-спектрам пропускания произведены расчеты концентраций адсорбированных атомов газов на поверхности соответствующих наноструктур, отожженных при различных температурах, и для сформировавшихся образцов с различным составом. Разработана методика определения толщины исследуемых пленок на основе многокомпонентных систем с различным составом методом эллипсометрии. Установлено влияние условий синтеза на состав, толщину пленок и концентрацию адсорбированных атомов на их поверхности.

**Ключевые слова:** золь-гель технология, ИК-спектроскопия, анализ качественного и количественного состава, эллипсометрия, концентрации адсорбированных атомов газов, толщина, наноструктуры на основе многокомпонентных систем.

В настоящее время многокомпонентные наноструктуры на основе смешанных оксидов вызывают большой интерес для фундаментальных научных исследований и прикладного технического применения. Изготовление чувствительных элементов для адсорбционных газовых сенсоров и датчиков вакуума – пример использования данных материалов, позволяющих, в свою очередь, решать следующие задачи: снижение рабочих температур, повышение чувствительности и селективности.

Многокомпонентные наноструктуры могут быть получены разными методами, среди которых особенно стоит выделить золь-гель технологию, которая обладает рядом преимуществ над остальными. Кратко перечислим их: получаемая структура обладает ультрадисперсной фазой; возможен контроль за поверхностью материала на ранней стадии получения; метод отличается высокой степенью чистоты, а также относительно прост и дешев в реализации; образующиеся соединения до молекулярного и ионного уровней имеют маленькое количество микронеоднородностей за счет гомогенности распределения компонентов; возможно получение новых кристаллических и аморфных фаз, что другими методами затруднительно.

Получение методом золь-гель технологии наноструктур состава включает в себя четыре основные операции: обработка поверхности кремниевых подложек, синтез пленкообразующих зольей, формирование пленок на подложках и их термический отжиг. Каждый из этих этапов оказывает существенное влияние на свойства синтезируемых пленок [1].

На первой стадии производится процедура очистки поверхности кремниевых подложек. Сначала совершается поэтапная промывка подложек в ацетоне и дистиллированной воде, затем – их обработка в ультразвуковой ванне.

Дальнейшим этапом является изготовление необходимых зольей. В основе пленкообразования из зольей лежат два основополагающих процесса: реакции гидролиза и поликонденсации алкокси-

соединений. Поэтому для приготовления пленкообразующих зольей сначала смешиваются ТЭОС и этанол, что приводит к реакции обменного взаимодействия, а затем в полученный кремнеорганический эфир добавляется дистиллированная вода для запуска реакции гидролиза и соляная кислота в качестве катализатора.

Полученный продукт гидролиза – этиловый эфир ортокремниевой кислоты – далее претерпевает поликонденсацию, в результате которой в растворе образуется главная цепь полимерной молекулы, построенная из атомов кремния и кислорода.

В полученные золи ортокремниевой кислоты, обладающие пленкообразующими свойствами, добавляют соответствующие неорганические модифицирующие добавки, что способствует образованию пор в получаемых силикатных пленках [2].

На третьем этапе золи наносятся на кремниевые подложки методом центрифугирования, обеспечивающим высокую однородность толщины пленки, при скорости вращения столика 2000 об/мин в течение 20 с.

Последняя стадия – термическая обработка, которая осуществляется в диапазоне температур 100–600 °С в течение 30 мин в воздушной среде.

Для исследования свойств материалов на основе многокомпонентных систем ( $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$ ) в данной работе использованы два основных метода: ИК-спектроскопия (для анализа качественного и количественного состава пленкообразующих зольей и на их основе – многокомпонентных наноструктур и определения концентраций адсорбированных атомов газов) и эллипсометрия (для анализа толщин пленок).

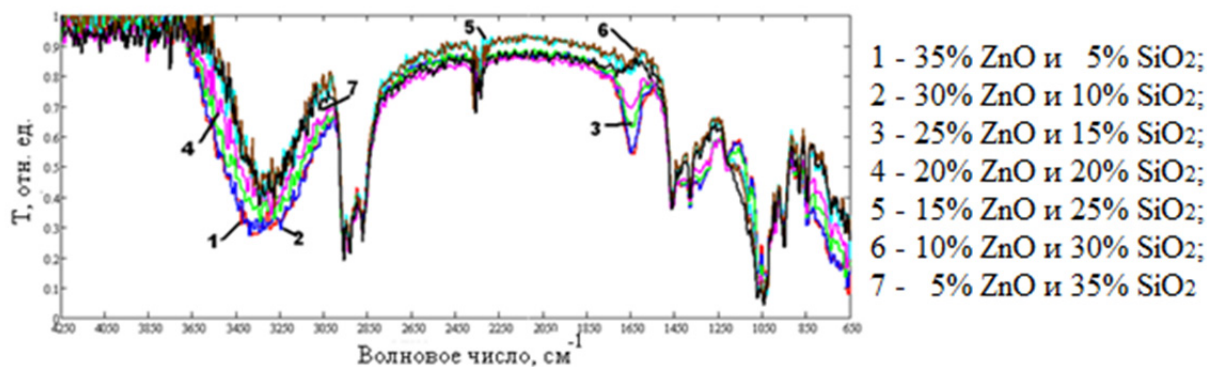


Рис. 1. ИК-спектры пропускания пленкообразующих зольей на основе  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$

ИК-спектры пропускания исследуемых зольей (рис. 1) содержат полосы поглощения, характерные как для продуктов гидролиза ТЭОС ( $795, 880, 970 \text{ см}^{-1}$ ), так и для продуктов его поликонденсации ( $1045, 1080 \text{ см}^{-1}$ ), что указывает на незавершенность реакции гидролитической поликонденсации. На содержание в золе этилового спирта и воды указывают линии поглощения  $1170, 1275, 1320, 1380, 1455 \text{ см}^{-1}$ . На совместную поликонденсацию ТЭОС и гидроксидов модифицирующих соединений  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  указывает слабая полоса поглощения с максимумом  $1420 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая колебания кислорода в связи  $\text{Si-O-Sn}$ .

ИК-спектры, полученные при различных температурах термообработки, несколько отличаются от ИК-спектров пленкообразующих зольей и имеют ряд характеристических полос и пиков поглощения, позволяющих определить не только качественный состав наноструктур на основе смешанных оксидов, но и физико-химические процессы, происходящие при их формировании (рис. 2).

Пики поглощения  $615, 805, 1110 \text{ см}^{-1}$  являются характеристическими для подложек из окисленного монокристаллического кремния, а особенности в области  $670, 970, 1110, 1450 \text{ см}^{-1}$  соответствуют наноструктуре, образовавшейся на их поверхности. Следует отметить, что линия поглощения при  $670 \text{ см}^{-1}$  отвечает образованию кластеров  $\text{SnO}_2$ . На их встраивание в кремнеземную сетку указывает слабая полоса поглощения с максимумом  $1450 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая валентные асимметричные колебания связей  $\text{Si-O-Sn}$ .

Об испарении растворителя можно судить по изменению в ИК-спектрах интенсивности линий поглощения при  $740, 1650, 2970, 3100\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ . Эти линии указывают на присутствие в исследуемых пленках этилового спирта и воды. На термическое разложение соответствующих гидроксидов ( $\text{Si}(\text{OH})_4, \text{Sn}(\text{OH})_4, \text{In}(\text{OH})_3, \text{Zn}(\text{OH})_2$ ) и переход некоторых из них от аморфного состояния к кристаллическому указывает изменение интенсивности полос поглощения с максимумами  $670, 970$  и  $1110 \text{ см}^{-1}$ .

Изменение в процессе отжига ширины и интенсивности полосы поглощения  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  связано с частичным схлопыванием фрактальных агрегатов, в результате чего изменяются концентрация и угол между атомами связи Si-O-Si клеточной структуры. Изменение пористости наноструктуры можно проследить по пику поглощения  $2360\text{ см}^{-1}$ , характеризующего валентные колебания связей C-O атмосферного углекислого газа.

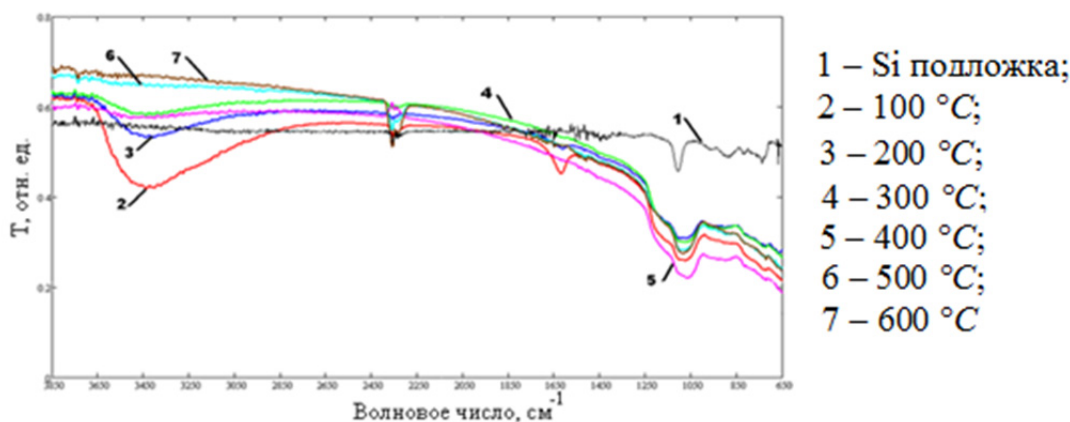


Рис. 2. ИК-спектры наноструктур на основе  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$ , отожженных при различных температурах

Анализ количественного состава пленкообразующих золей и наноструктур на основе многокомпонентных систем позволяет проконтролировать реальные составы формирующегося материала на всех стадиях его синтеза.

Например, для определения количественного состава исследуемых золей на основе  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$  может использоваться пик поглощения при  $950\text{ см}^{-1}$ , отвечающий за валентные симметричные колебания связей Si-OH (рис. 3,а). На основе экспериментальных данных получена зависимость коэффициента пропускания инфракрасного излучения через исследуемые золи ( $T$ ) от массовой доли диоксида кремния на пике поглощения  $950\text{ см}^{-1}$  (рис. 3,б), позволяющая рассчитать реальный состав золя и сравнить его с требуемым значением.

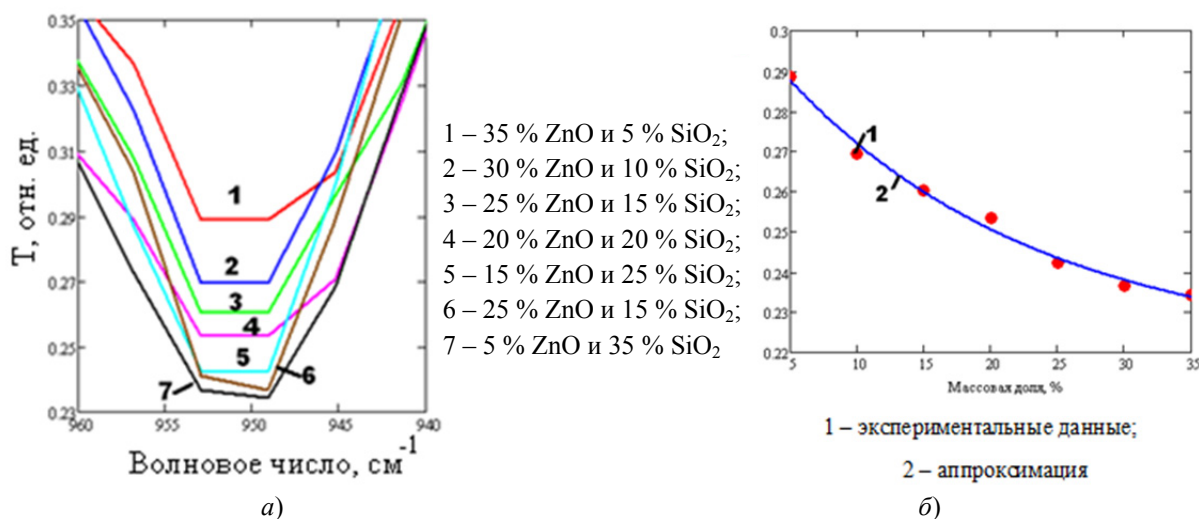


Рис. 3. ИК-спектры пропускания исследуемых золей на основе  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$  (а) и зависимость коэффициента пропускания инфракрасного излучения через исследуемые золи от массовой доли  $\text{SiO}_2$  на пике поглощения  $950\text{ см}^{-1}$  (б)

На поверхности выбранных для исследования пленок на основе двух- и трехкомпонентных систем ( $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ ), которые могут быть использованы в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров и датчиков вакуума, адсорбируются атмосферные газы (углекислый газ, пары воды), которые влияют на свойства наноструктур (окислители, восстановители, которые влияют на проводимость). Отсюда следует, что определение концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  является важной задачей, решение которой позволит контролировать свойства получаемых пленок уже на стадии формирования материала.

Так как для исследования выбраны два типа газов, то будут учитываться только два диапазона: 3100–3700 см<sup>-1</sup>, характеризующий колебания валентных симметричных связей Н-О-Н, и 2300–2380 см<sup>-1</sup>, характеризующий колебания связей С-О.

Рассчитать концентрации молекул воды и углекислого газа можно по формуле [3]

$$C = \frac{27c^2}{\pi q^2} \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{\sqrt{\epsilon} \mu_{AB}}{(\epsilon + 2)^2}, \quad (1)$$

где  $c$  – скорость света в вакууме;  $q$  – заряд электрона;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость растворителя;  $\mu_{AB}$  – приведенная масса выбранной двухатомной системы (Н-О или С-О);  $S$  – площадь полосы интенсивности на ИК-спектре.

Сначала анализируются ИК-спектры многокомпонентных систем, отождествленных при различных температурах. На их основании и формулы (1) произведены расчеты, результаты которых представлены в виде графиков (рис. 4).

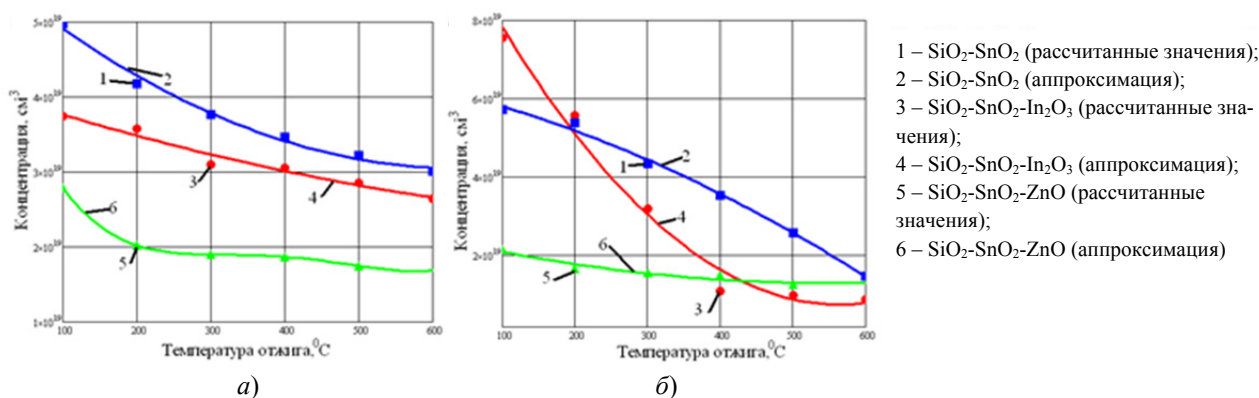


Рис. 4. Зависимость концентраций адсорбированных атомов углекислого газа (а) и паров воды (б) от температуры отжига для многокомпонентных наноструктур

С увеличением температуры обработки концентрации воды и атмосферного углекислого газа уменьшаются. Полученные данные согласуются с физико-химическими процессами, происходящими в пленках, и связаны с интенсивным испарением растворителя и с разложением соответствующих гидроксидов под действием температуры [4].

Аналогичные действия выполняются для многокомпонентных наноструктур. Результаты для пленок на основе SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> представлены в виде графика (рис. 5).

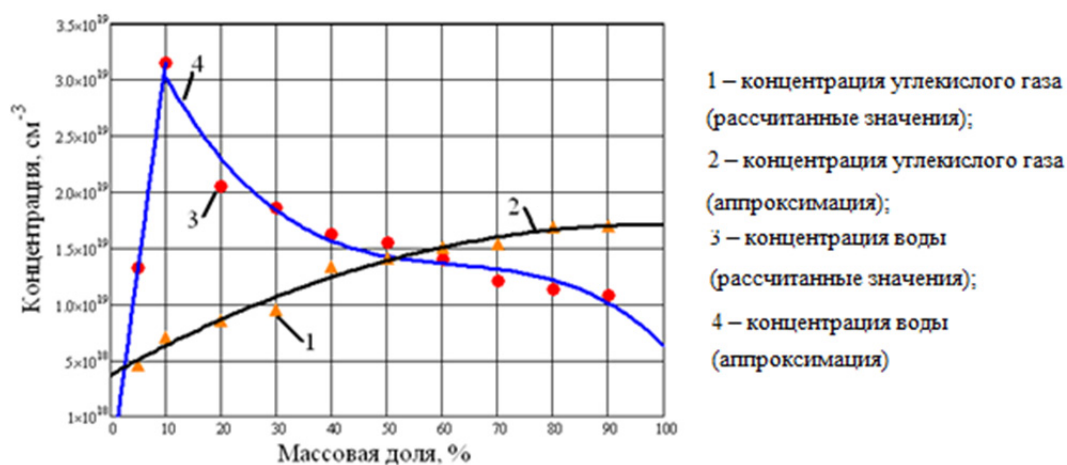


Рис. 5. Зависимость концентрации соответствующих адсорбированных газов от массовой доли SnO<sub>2</sub> в составе пленки

По характеру изменения концентрации адсорбированных паров воды от состава наноструктуры полученную зависимость условно можно разделить на две области. В одной из них, соответствующей



низкому содержанию олова (от 5 до 10 %), наблюдается резкий рост концентрации. Возможно, это связано с увеличением при данном составе системы удельной поверхности формирующейся структуры (ксерогеля), вызванным встраиванием мономерных звеньев с диоксидом олова в полимерную сетку диоксида кремния. Вторая область, характеризующаяся постепенным нарастанием массовой доли диоксида олова (10–100 %), примечательна плавным спадом концентрации адсорбированной воды. Предположительно, это можно объяснить соответствующим составу уменьшением удельной площади ксерогеля. В свою очередь, это связано с тем, что увеличение содержания олова приводит к образованию однофазных агрегатов диоксида олова [5]. Повышение концентрации углекислого газа с увеличением массовой доли  $\text{SnO}_2$  в составе пленки также можно пояснить изменением пористости образцов.

Измерение толщины пленки производилось на эллипсометре *SENTECH SENDURO*. На образец, загруженный и зафиксированный на измерительном столике, направляется пучок света с изменяющейся длиной волны от 280 до 850 нм. На эллипсометре измеряется изменение эллипсометрических параметров  $\psi$  и  $\Delta$  (относительное изменение амплитуд для  $p$ - и  $s$ -поляризаций и сдвиг фаз между ними) от длины волны [6].

Дальнейшие расчеты сводятся к тому, что для полученных зависимостей высчитываются коэффициенты соответствующих им полиномов, которые по максимуму должны совпадать с полученными опытным путем результатами. Одним из таких коэффициентов является толщина пленки. Причем при вычислениях учитывается толщина подложки, равной 0,4 мкм. Экспериментальные зависимости сравнивались с подобранной расчетной моделью, основанной на информации о материалах, содержащихся в библиотеке данных эллипсометра.

Итогом измерений стало установление зависимости толщины пленки от массовой доли диоксида олова (рис. 6). Увеличение содержания  $\text{SnO}_2$  в многокомпонентной системе в 3 раза сопровождается утончением пленки с 273 до 73 нм.

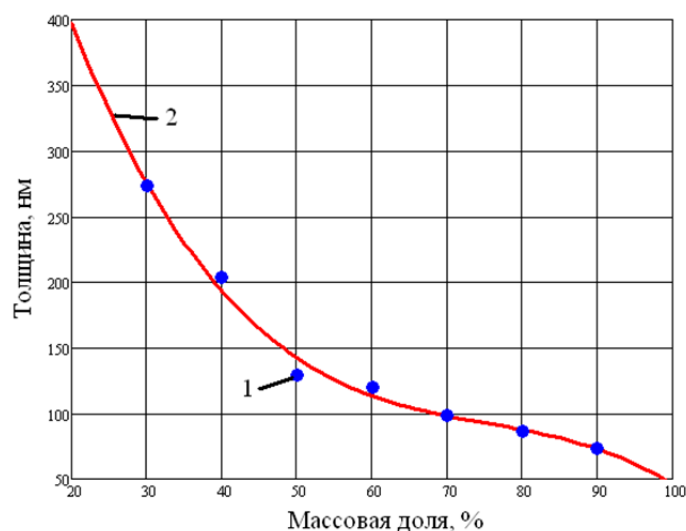


Рис. 6. Зависимость толщины пленки от массовой доли диоксида олова в составе наноструктуры на основе  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ : 1 – экспериментальные данные; 2 – аппроксимация

Проведенные исследования могут найти применение при разработке технологии получения наноструктурированных материалов с заранее заданными свойствами, что позволит создать приборы нано- и микроэлектроники с улучшенными параметрами.

### Список литературы

1. Аверин, И. А. Особенности синтеза и исследования наноконпозиционных пленок, полученных методом золь-гель технологии / И. А. Аверин, А. А. Карманов, Р. М. Печерская, И. А. Пронин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2012. – № 2. – С.155–162.
2. Мошников, В. А. Золь-гель технология микро- и наноконпозитов : учеб. пособие / В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, Т. В. Хамова, О. А. Шилова ; под ред. О. А. Шиловой. – 1-е изд. – СПб. : Лань, 2013 – 295 с.
3. Кутков, И. В. Качественный и количественный анализ пленок нитрида кремния методом ИК-спектроскопии / И. В. Кутков, М. И. Пехтелев // Доклады ТУСУР. – 2014. – № 1. – С. 92–94.
4. Аверин, И. А. Исследование процессов, происходящих в наноконпозитах состава  $\text{SiO}_2\text{-Me}_x\text{O}_y$  при термической обработке, методом ИК-спектроскопии / И. А. Аверин, С. Е. Игошина, А. А. Карманов, А. П. Сигаев //

Материалы и технологии гибкой электроники : сб. тр. 17-й науч. молодеж. школы с междунар. участием. – СПб. : Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. – С. 51–52.

5. Леньшин, А. С. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азота / А. С. Леньшин, Е. В. Мараева // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2011. – № 6. – С. 9–15.
6. Швец, В. А. Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением / В. А. Швец, Е. В. Спесивцев, С. В. Рыхлицкий, Н. Н. Михайлов // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 3–4. – С. 72–84.

**Сигаев, А. П.**

Синтез многокомпонентных материалов для сенсоров и датчиков и их исследование / А. П. Сигаев, И. А. Аверин // *Инжиниринг и технологии. – 2016. – Vol. 1(1). – DOI 10.21685/2016-1-4*