УДК 621.315.592

В.А. Мошников, И.Е. Грачева

СЕТЧАТЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДОВ ОЛОВА И КРЕМНИЯ

Развита модель формирования наноструктурированных полупроводниковых слоев в золь-гель процессах, включая этапы непрерывного перехода механизмов роста фрактальных агрегатов от диффузионно-лимитируемой к кластер-кластерной агрегации с последующей эволюцией, как правило, завершающейся спинодальным распадом. Методом атомно-силовой микроскопии в золь-гель процессах выявлены особенности формирования фрактальных структур и их зависимость от термодинамических и кинетических условий получения. Особенности аналитического отклика газочувствительности в начальные моменты измерения могут быть положены в основу новой методики анализа газочувствительных сетчатых нанокомпозитов.

Ключевые слова: *золь-гель нанотехнология, наноструктурированные композиты, полупроводниковые металлооксиды, газовые сенсоры.*

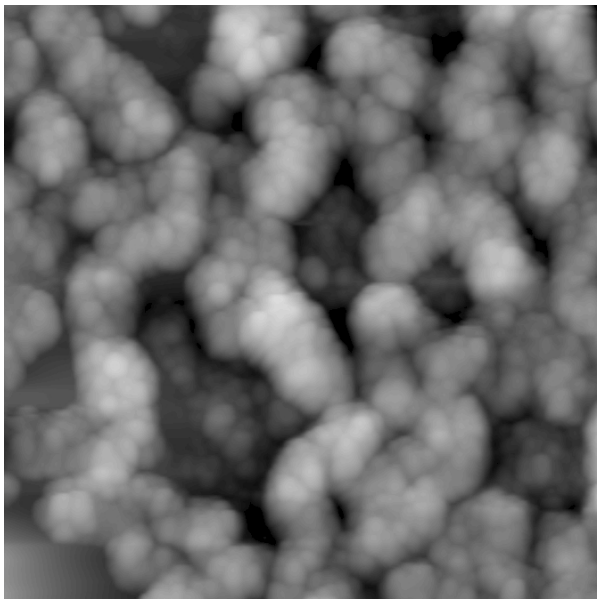
Введение. В последние годы широкое применение в нанотехнологии [1-3] находят золь-гель процессы, не являющиеся термодинамически равновесными. На всех этапах золь-гель процессов [4, 5] протекают многообразные реакции, влияющие на конечный состав и структуру ксерогеля. На этапе синтеза и созревания золя возникают фрактальные агрегаты [6, 7], эволюция которых зависит от состава прекурсоров, их концентрации, порядка смешивания, значения pH среды, температуры и времени реакции, состава атмосферы и т. п. Продуктами золь-гель технологии в микроэлектронике, как правило, являются слои, к которым предъявляются требования гладкости, сплошности и однородности по составу. Для газочувствительных сенсоров нового поколения больший интерес представляют технологические приемы получения пористых нанокомпозитных слоев с управляемыми и воспроизводимыми размерами пор. При этом нанокомпозиты должны содержать фазу для улучшения адгезии и одну или более фаз полупроводниковых металлооксидов n-типа электропроводности для обеспечения газочувствительности. Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров [8] на основе перколяционных структур металлооксидных слоев (например, диоксида олова) заключается в изменении электрофизических свойств при адсорбции заряженных форм кислорода и десорбции продуктов их реакций с молекулами восстанавливающих газов. Из представлений физики полупроводников следует, что если поперечные размеры проводящих ветвей перколяционных нанокомпозитов будут соизмеримы со значением характеристической длины дебаевского экранирования, газочувствительность электронных датчиков возрастет на несколько порядков. Однако накопленный авторами экспериментальный материал свидетельствует о более сложной природе возникновения эффекта резкого повышения газочувствительности. Резкий рост газочувствительности может происходить на сетчатых структурах с геометрическими размерами ветвей, в несколько раз превосходящими значения длины экранирования, и зависеть от условий фракталообразования.

Целью настоящей работы являлось развитие модельных представлений об образовании полупроводниковых наноструктурированных сетчатых слоев в золь-гель процессах и использование новой модели при разработке технологических решений получения газочувствительных слоев с более высокой газочувствительностью и селективностью.

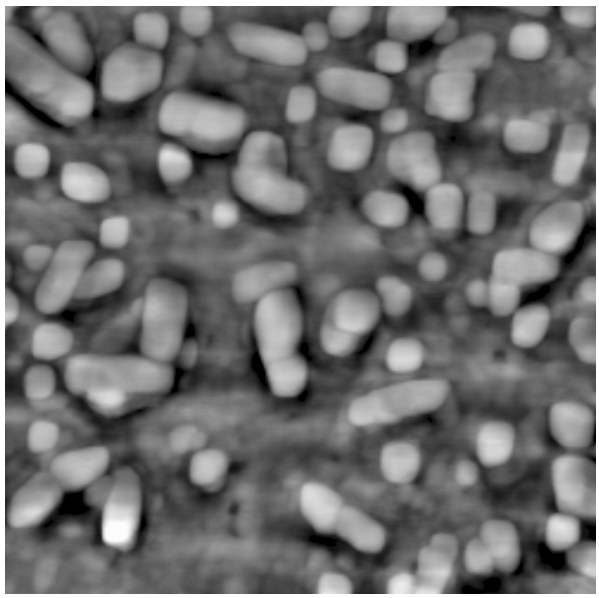
Экспериментальные исследования. В Работе растворы-золи получали на основе неорганических полимеров - полимеров с неорганической главной цепью макромолекулы, боковые (обрамляющие) группы которой также неорганические. Прекурсорами для приготовления золей были выбраны тетраэтоксисилан, олово двухлористое двуводное и бутиловый спирт. Для понимания некоторых физико-химических про-

цессов, происходящих на стадии приготовления растворов-золей, были поставлены компьютерные эксперименты по модифицированной модели диффузионно-лимитируемой агрегации, обеспечивающей выделение особенностей формирования фрактальных агрегатов в многофазных системах. Разработан программный продукт для моделирования одновременно протекающих диффузионно-лимитируемой агрегации и кластер-кластерной агрегации, в котором осуществляется одновременное движение всех частиц, причем движение кластеров производится со скоростью, обратно пропорциональной их массе. Результаты моделирования обеспечили понимание экспериментального факта образования нанокристаллической фазы диоксида олова в аморфной матрице диоксида кремния и смещения значения порога протекания в сетчатых структурах. Экспериментальные исследования полученных сетчатых структур в системах на основе диоксидов олова и кремния проводили с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) [9]. Изображения рельефа поверхности пленочных структур на основе диоксидов олова и кремния представлены на рисунке 1, а (диапазон высот по оси z≈871 нм, размер изображения 10 мкм x 10 мкм) и рисунке 1, б (диапазон высот по оси z≈27,6 нм, размер изображения 3 мкм x 3 мкм) соответственно.

Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что ветви сетчатых структур представляют собой матрицу диоксида кремния (или смешанную матрицу диоксидов олова и кремния) с включенными в нее кристаллитами диоксида олова (что подтверждается результатами моделирования), образующими проводящий стягивающий перколяционный кластер при содержании SnO_2 более 50 %. Таким образом, можно качественно объяснить повышение значения порога протекания за счет расхода части содержания SnO_2 в смешанную непроводящую фазу. Однако природа формирования сетчатых структур представляется более сложной. Многочисленные эксперименты по анализу структуры слоев методами АСМ вблизи предполагаемого значения порога перколяционного перехода не позволили получить достоверных документальных подтверждений эволюции системы с образованием крупных пор по закономерностям перколяционных моделей. Иными словами, модели роста фрактальных агрегатов в системе SnO_2 – SnO_2 качественно описывают только начальные стадии эволюции золя. В статье представлены результаты исследований атомно-силовой микроскопии процессов формирования и эволюции фрактальных объектов, полученных золь-гель методом, особенно на этапе перехода фрактальных агрегатов в лабиринтные и сетчатые структуры. Достоинствами атомно-силовой микроскопии являются возможность прямого наблюдения фрактальных структур и в отличие от косвенного метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей проведения анализа не только порошков ксерогеля, но и пленочных структур.



а

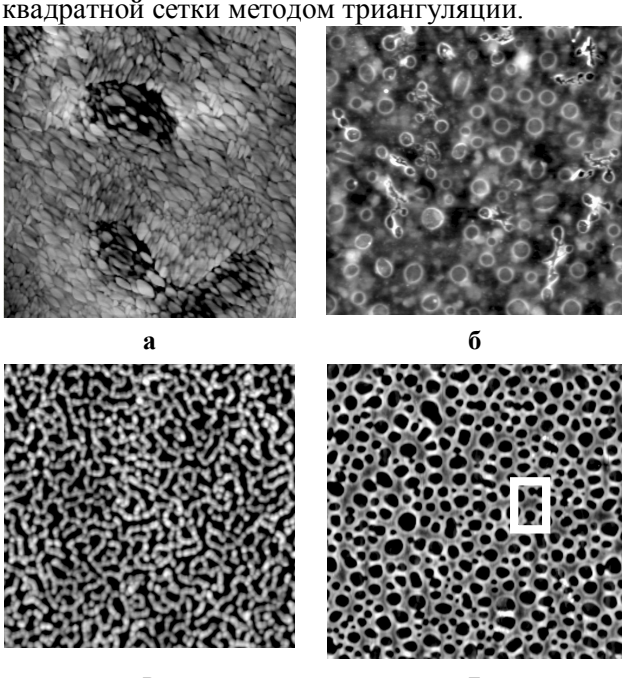


б

Рисунок 1 – Рельеф поверхности по данным АСМ пленочных структур на основе диоксида олова (а) и на основе диоксида кремния (б)

Впервые экспериментально определены несколько различных этапов эволюции фрактально агрегированных систем на основе диоксидов олова и кремния: одновременное протекание

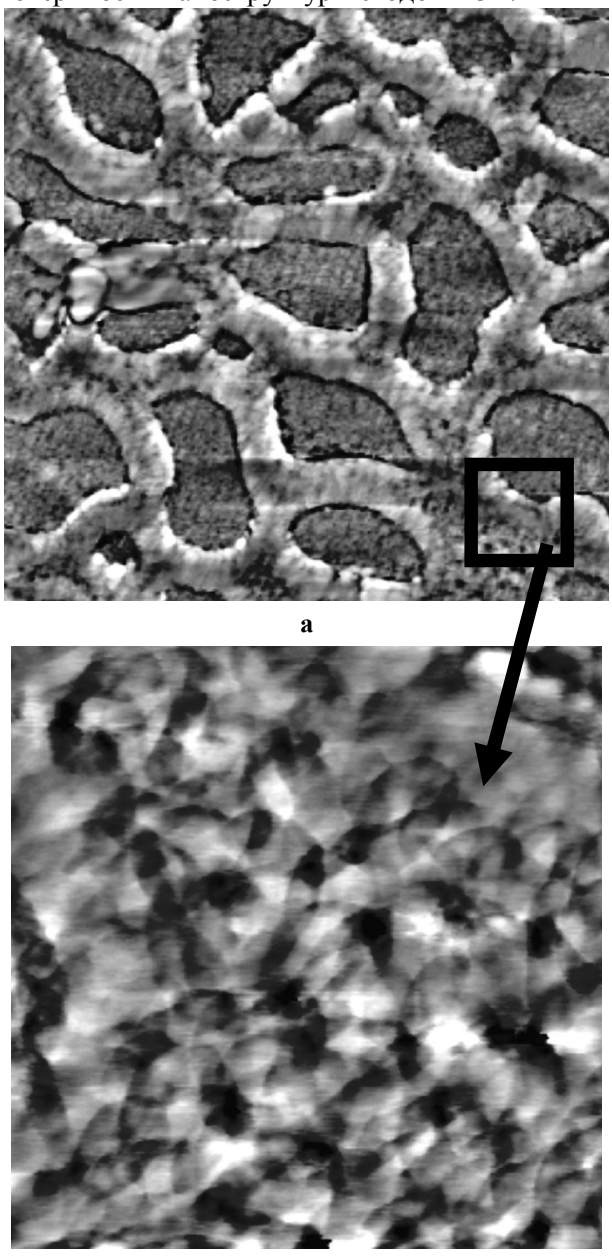
диффузионно-лимитируемой и кластерно-кластерной агрегация (рисунок 2 а, диапазон высот по оси z≈29,9 нм, размер изображения 5 мкм x 5 мкм); формирование сферических форм (рисунок 2,б, диапазон высот по оси z≈219 нм, размер изображения 25 мкм x 25 мкм); развитие лабиринтных структур (рисунок 2, в, диапазон высот по оси z≈48,3 нм, размер изображения 10 мкм x 10 мкм); образование перколяционных сетчатых структур (рисунок 2, г, диапазон высот по оси z≈66,4 нм, размер изображения 5 мкм x 5 мкм). В режиме фазового контраста в «tapping mode» удалось зафиксировать тот факт, что проводящие ветви исследуемых перколяционных структур состоят из системы открытых мезопор размером порядка 10 нм (рисунок 3). Проведен расчет площади поверхности нанокомпозитов двумя способами: методом количественного анализа атомно-силовых изображений с помощью специально созданного программного продукта в среде LabVIEW и методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) по тепловой десорбции азота на приборе серии СОРБИ (модификация СОРБИ N.4.1, ЗАО «МЕТА», г. Новосибирск). Сущность методики расчета площади поверхности по результатам атомно-силовой микроскопии заключалась в анализе зависимости площади поверхности от размеров квадратной сетки методом триангуляции.



а **б** **в** **г**

Рисунок 2 - Изображение различных этапов эволюции фрактально агрегированных систем на основе диоксидов олова и кремния

Асимптотическое приближение шага сканирования к нулю соответствовало истинному значению площади по данным атомно-силовой микроскопии, не включающим площадь поверхности от пор с диаметром менее 10 нм. Количественные расчеты атомно-силовых изображений были сопоставлены с экспериментальными данными по исследованию удельной поверхности наноструктур методом БЭТ.



а **б**

Рисунок 3 – Изображения поверхности перколяционного нанокомпозита в режиме фазового контраста: а - размер области сканирования 2 мкм x 2 мкм, б - размер области сканирования 400 нм x 400 нм

Обнаружено, что значения площади поверхности нанообъектов по результатам обработки атомно-силовых изображений в 100-1000 раз меньше величины площади, вычисленной по данным метода тепловой десорбции. Это свидетельствует о факте существования системы

пор размером менее 10 нм, вносящих основной вклад в развитость поверхности. С учетом компьютерных экспериментов, результатов атомно-силовой микроскопии и сорбометрии была предложена иерархическая модель образования наноструктурированных слоев в золь-гель процессах. В золь-гель процессах пористые структуры нанокомпозитов возникают благодаря спинодальному распаду, что сопровождается высвобождением растворителя из полимерной сетки геля, приводящим к образованию системы макропор, размер которых составляет свыше 50 нм. Проводящие ветви таких макропористых объектов не являются сплошными, а представляют собой мезопористый материал, состоящий из проводящих и непроводящих зерен. Размер мезопор в проводящих ветвях составляет 2-50 нм.

Структура зерен объектов, из которых состоят проводящие ветви макропористых тел, также пористая, с размерами пор, не поддающихся диагностике методами АСМ. Эти микропоры и предопределяют газочувствительные свойства наноструктурированных слоев. Составляющими элементами этих микропористых структур являются либо разветвленные фрактальные агрегаты Виттена-Сэндера и кластер-кластерные агрегаты, которые появляются и эволюционируют в растворах золей, либо «схлопнувшиеся» фрактальные агрегаты Виттена-Сэндера в процессе перехода в ксерогель.Таким образом, согласно предложенной модели, в перколяционных сетчатых наноструктурированных слоях, полученных с помощью золь-гель технологии, могут наблюдаться три или более типа пор (подобно модели фрактала Жюльена), структура и размер которых будут предопределяться процессами формирования и эволюции фрактальных агрегатов Виттена - Сэндера, происходящих на стадии приготовления полимерных растворов-золей, а также условиями спинодального распада из-за «химического охлаждения», происходящего в процессе нанесения полимерного золя на поверхность подложки и термической обработки. Из изложенного следует, что желательно пористую структуру создавать трехмерной, при этом возникает принципиальная возможность повысить селективность за счет чувствительности структур к различным восстанавливающим газам из-за различной способности их поляризации. Иными словами газ, заполняющий поры, может представлять тело воздушного конденсатора, и тогда аналитический отклик, определяемый не только по активной, но и по реактивной составляющей, даст возможность повысить селективность. В связи с этим в работе были поставлены эксперименты по получению 3D-перколяционных сетей (рисунок 4, диапазон высот по оси z≈64,7 нм, размер изображения 3 мкм x 3 мкм) с различными геометрическими размерами проводящих ветвей.

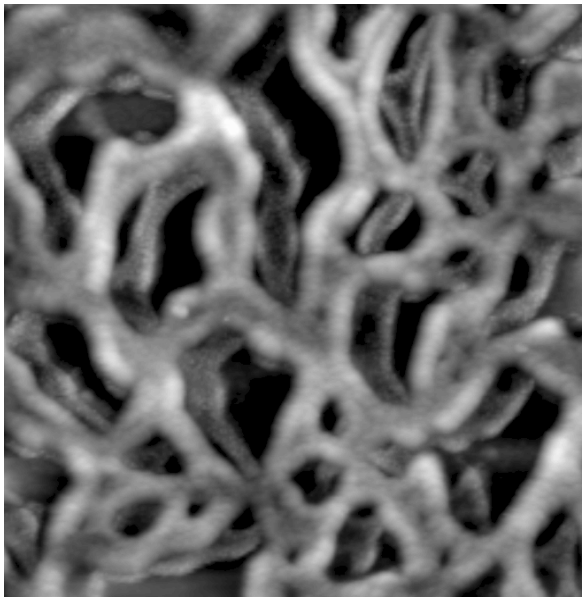


Рисунок 4 – Изображения рельефа поверхности трехмерного сетчатого нанокомпозита

Результаты по исследованию газочувствительных свойств [10] плёночных наноструктур на основе диоксида олова сводились к следующему: наноструктуры, сформированные при нуклеофильном росте (рисунок 2, б), и лабиринтные структуры, принадлежащие спинодальному распаду (рисунок 2, в), обладали очень низкой чувствительностью к восстанавливающим парам этанола и ацетона, для сетчатых перколяционных наноструктур (рисунок 2, г) величина чувствительности к газам-реагентам возрастала до 40.

В структурах с иерархией пор протекают сложные процессы адсорбции-десорбции, перезарядки поверхностных состояний, релаксационные явления на границах зерен и пор, катализ на поверхности слоев и в области контактов и др. Простые модельные представления в рамках моделей Ленгмюра и Брунауэра - Эммета - Теллера (БЭТ) применимы только для понимания преобладающей усредненной роли того или иного явления. Для углубления изучения физических особенностей механизмов газочувствительности потребовалось создание специальной лабораторной установки, обеспечивающей возможность регистрации временных зависимостей изменения аналитического сигнала при разных температурах в присутствии и отсутствии восстанавливающих газов заданной концент-

рации. Создание экспериментальной установки позволяло автоматически снимать и обрабатывать 120 измерений в минуту в рабочем диапазоне температур 20 – 400 °С.

Для структур с сетчатым перколяционным строением были выявлены новые эффекты, наблюдающиеся при экспонировании в атмосфере восстанавливающих газов пористых наноструктур на основе металлооксидов. На рисунке 5 приведены изменение сопротивления такого сетчатого нанокомпозита во время воздействия импульса газа-реагента и дальнейшее изменение сопротивления при восстановлении.

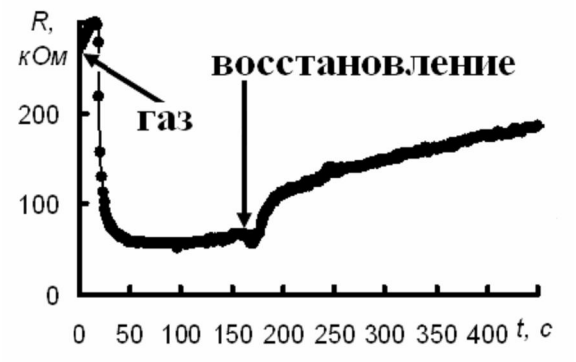


Рисунок 5 – Временная зависимость сопротивления сетчатого нанокомпозита при подаче и после окончания импульса газа-реагента

Необычное поведение временной зависимости сопротивления заключалось в кратковременном (несколько секунд) возрастании сопротивления образцов на величину порядка 20% на начальном этапе подачи газа в рабочую камеру и уменьшении сопротивления на величину порядка 5% после окончания импульса газа-реагента. Аналитический сигнал в виде пика (на рисунке 5 указан стрелкой) на временной зависимости сопротивления в присутствии восстанавливающего газа может быть положен в основу новой методики диагностики однородности перколяционных ветвей сетчатых нанообъектов. Для образцов со структурой, состоящих из малых и крупных (пример крупного узла выделен на рисунке 2, г в виде белого прямоугольника) поперечных ветвей и сечений между порами, будет наблюдаться аномальное увеличение сопротивления в первоначальный момент времени подачи импульса восстанавливающего газа-реагента, в то время как для образцов, структура которых состоит из ветвей с близкими значениями сечений между порами, такое аномальное явление, как правило, не наблюдается. Диагностика на основе кратковременных «аномальных» реакций тестируемых образцов наиболее перспективна для анализа трехмерных наноструктур (рисунок 4), которые представляют интерес ввиду того, что на их основе могут быть созданы сенсоры нового поколения, селективно определяющие состав газовой среды [11].

Работа в этом направлении запланирована при выполнении государственного контракта № П399 от 30.07.2009 по направлению «Создание и обработка композиционных керамических материалов» по проблеме «Золь-гель методы создания керамических нанокомпозитов с иерархией пор и диагностика их свойств (2009 – 2011 гг.).

Для интерпретации экспериментальных результатов в рамках упрощенных традиционных моделей адсорбции Ленгмюра и БЭТ были разработаны программные продукты в среде LabVIEW. Расчеты сводились к решению дифференциальных уравнений I-го порядка аналитическим способом в модели Ленгмюра и численным методом Эйлера в модели БЭТ. Сопоставление экспериментальных данных по газочувствительности и результатов компьютерного моделирования показало существование оптимального температурного диапазона процесса детектирования, выше и ниже которого степень заполнения поверхности для определенной системы адсорбат – адсорбент уменьшается, который составил 300-400 ºС. Выявлено, что образцам, характеризующимся уменьшением чувствительности к восстанавливающим газам и времени отклика при увеличении температуры, было свойственно отношение «эффективных» энергий активации адсорбции и десорбции, составляющее 2.5, а пористым нанокомпозитом, характеризующимся одинаковой чувствительностью к восстанавливающим газам и незначительным изменением времени отклика при увеличении температуры, было присуще отношение «эффективных» энергий активации адсорбции и десорбции более 3.5. Также по температурным зависимостям изменения электрофизических свойств оценены значения «кажущейся» энергии активации проводимости сетчатых нанокомпозитов, составившие $0.24 \div 0.46$ эВ в диапазоне температур от 613 до 713 К. Программные продукты внедрены в учебный процесс в виде лабораторной работы.

Из предложенной модели газочувствительных структур с иерархией пор следует, что для увеличения чувствительности адсорбционных полупроводниковых сенсорных слоев принципиально возможно обеспечить относительно высокое сопротивление образца на воздухе и относительно низкое сопротивление пленочных наноструктур в присутствии газа-реагента. Практическое техническое решение может быть реализовано путем создания в зернах системы

наноразмерных пор высокой плотности распределения, обеспечивающей эффективную модуляцию процессов токопротекания в перколяционных сетчатых структурах. Это было реализовано с помощью целенаправленного введения оксида индия в систему на основе диоксидов олова и кремния [12].

Заключение. В нанокомпозитах двухкомпонентной системы SiO_2 – SnO_2 по результатам атомно-силовой микроскопии и исследований проводимости обнаружено возникновение проводящего перколяционного кластера при содержании диоксида олова более 50 %. Разработаны программные продукты и проведено компьютерное моделирование роста фрактальных агрегатов в рамках модифицированной модели диффузионно-лимитированной агрегации, которая позволяет проследить эволюцию в двухфазной нанокомпозитной системе и предсказать увеличение значения порога протекания из-за различия температурно-временных режимов образования фрактальных кластеров проводящей и диэлектрических фаз, а также соотношения их геометрических размеров. Разработаны программные продукты, обеспечивающие анализ эволюции фрактальных агрегатов в одновременно протекающих процессах диффузионно-лимитируемой и кластер-кластерной агрегации, которые внедрены в учебный процесс. Впервые экспериментально определены несколько различных этапов эволюции фрактально агрегированных систем на основе диоксидов олова и кремния: диффузионно-лимитируемая и кластерно-кластерная агрегация; формирование сферических форм; развитие лабиринтных структур; образование перколяционных сетчатых структур. Предложена модель формирования сетчатых структур с многоуровневой иерархией пор, согласно которой в перколяционных сетчатых наноструктурированных слоях, полученных с помощью золь-гель технологии, могут наблюдаться три или более типа пор, структура и размер которых будет предопределяться процессами формирования и эволюции фрактальных агрегатов в процессе кластер-кластерной агрегации, происходящей на стадии приготовления полимерных растворов-золей, а также условиями спинодального распада из-за «химического охлаждения». В среде labVIEW были произведены расчеты физико-химических процессов, происходящих при адсорбции газов на основе двух моделей - мономолекулярной и полимолекулярной, которые позволили оценить соотношение энергий адсорбции и десорбции газов. Получены 3D-перколяционные сети с различными геометрическими размерами проводящих ветвей. Показана возможность развития диагностики адсорбционной однородности проводящих ветвей перколяционных металлооксидных нанокомпозитов на основе методик анализа зависимостей сопротивления полупроводниковых слоев в первоначальные моменты времени подачи восстанавливающего газа-реагента.

Библиографический список

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.

2. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит. – 2005. – 410 с.

3. Springer HandBook of Nanotechnology /Ed. B. Bhushan. – Heidelberg – Berlin: Springer. – 2004. – 1222 p.

4. *Brinker C. J., Scherer G. W.* Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. – San Diego: Academic Press. – 1990. – 908 p.

5. *Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А.* Основы золь-гель технологии нанокомпозитов. 2-е издание. СПб.: ООО «Техномедиа»: Изд-во «Элмор».–2008. 225 с.

6. *Мошников В.А., Шилова О.А.* Золь-гель технология наноструктурированных материалов. // В кн.: Нанотехнология: Физика, процессы, диагностика, приборы; Под ред. *В.В. Лучинина, Ю.М. Таирова*. – М. : Физматлит. –2006. – С. 205–249.

7. *Жабрев В.А., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А.* Золь-гель - технология: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004. – 156 с.

8. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях // *И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л. Ю. Куприянов, С. А. Завьялов.* – М.: Наука, 1991. – 327 с.

9. *Gracheva I.E., Spivak Y.M., Moshnikov V.A.* AFM techniques for nanostructures materials used in optoelectronic and gas sensors // Eurocon-2009. International IEEE Conference, May 18-23, 2009. – Saint-Petersburg, Russia, 2009. – P. 1250-1253.

10. Автоматизированная установка для измерения газочувствительности сенсоров на основе полупроводниковых нанокомпозитов / *И.Е. Грачева, А.И. Максимов, В.А. Мошников, М.Е. Плех* // Приборы и техника эксперимента. – 2008. – № 3. – С. 143-146.

11. *Грачева И.Е., Мошников В.А.* Возмущающее электрическое воздействие с переменной частотой как новая перспектива для увеличения чувствительности и селективности в системах типа «электронный нос» // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. Естественные и точные науки. Физика. – 2009. – № 11 (79). – С. 100-107.

12. Фазовые и структурные превращения в нанокомпозитах на основе $SnO_2 – SiO_2 – In_2O_3$ [Текст] / *И.Е. Грачева, А.И. Максимов, В.А. Мошников, О.Ф. Луцкая* // Известия государственного электротехнического университета. Сер. Физика твердого тела и электроника. – 2006. – Вып. 2. – С. 40–44.