



УДК 691.315.592

Е. В. Абрашова

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Изменение морфологических и структурных свойств тонких пленок на основе системы $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$, полученных золь-гель-методом при модификации их оксидом цинка

Проводится анализ влияния примеси оксида цинка на формирование фрактальных пористых структур в системе $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$, полученных золь-гель-методом. Получено, что при введении рассматриваемой добавки пористость пленки увеличивается. Проведена попытка обоснования данных результатов в рамках концепции способности и неспособности формирования разветвленных полимеров некоторыми металлооксидами.

Золь-гель-метод, широкозонные металлооксиды, фрактальная размерность, тонкопленочные материалы

В последнее время уделяется большое внимание получению новых перспективных многокомпонентных материалов. Такие материалы представляют интерес для термоэлектричества (структуры с длинными периодами кристаллических решеток), газовых сенсоров, модернизации технологий, связанных с адсорбционно-десорбционными и каталитическими процессами, прозрачных проводников, ферроиков, нанокompозитов нового поколения и др. [1]–[4].

Особый научный интерес представляет получение многокомпонентных соединений, образующихся из растворов, имеющих фазовую диаграмму состояний перитектического типа [5]. Области подобных диаграмм, отображающие состояние вещества в твердой фазе, до настоящего времени недостаточно изучены, в то время как от химических соединений таких материалов, в отличие от твердых растворов, теоретически ожидается получение ряда уникальных свойств. Относительная сложность получения таких материалов заключается в том, что при температуре отжига выше температуры перитектики соединения не существует, а ниже температуры перитектики всего на 10...20 °С становится затруднительным образование соединений из-за их многоэлементности. В реальных условиях равновесная кри-

сталлизация заменяется квазиравновесной, при которой также ожидаемые однофазные сплавы могут проявлять многофазность [5], что еще больше усложняет получение и исследование желаемых материалов с заданными свойствами методами получения веществ из жидкой фазы.

Принципиально новые пути появились при развитии физико-химических методов получения таких составов в золь-гель-методом процессах. При этом возникла возможность проводить материаловедческий дизайн, начиная с молекулярного уровня, варьировать состав и структуру растущего кластера при воздействии термодинамическими и кинетическими факторами. Кроме состава прекурсоров исключительное значение имеют температурно-временные режимы и регулирование параметра рН. Изменяя значение параметра рН, можно изменять температурную зависимость возникающих агрегатов в процессе диффузионно-лимитированного роста и характер иерархической сборки на этапе кластер-кластерного взаимодействия [6].

Целью работы, результаты которой представлены настоящей статьей, являлось исследование процессов образования и роста неорганических материалов системы $\text{MeO-SnO}_2\text{-SiO}_2$, где в качестве прекурсоров использовались растворы на

основе изобутанола, содержащие соответствующие металлооксиды, в качестве источника SiO_2 был выбран тетраэтоксисилан (ТЭОС), который обуславливал гелеобразующие и адгезионные свойства. Причем основной задачей являлось нахождение конкретного MeO и технологических режимов получения таким образом, чтобы разрастание SnO_2 и MeO происходило в рамках единого (статистически смешанного или гетероцепного) полимера, для появления возможности контроля и управления фрактальной размерностью растущих агрегатов.

Природа формирования сетчатых структур представляется сложной. 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 [7]. Актуальной задачей развития золь-гель-нанотехнологий является нахождение способов подавления образования кристаллической фазы диоксида олова путем внедрения в растущие фрактальные агрегаты совместимых инородных атомов, отличающихся валентностью.

В совокупности с преимуществами золь-гель-метода, такими как возможность прецизионно точного расчета состава многокомпонентных систем, совмещение широкого спектра элементов, регулирование свойств получаемых материалов путем изменения технологических параметров и т. д., появляется ряд сложностей совмещения компонентов, связанный с различными условиями начала кристаллизации составляющих системы. В связи с этим особый интерес представляет выявление причин и закономерностей формирования как многофазного композита, так и единого многокомпонентного полимерного образования.

Такие структуры, полученные золь-гель-методом, формируют разветвленную систему пор, характер и размеры которых во многом определяются технологическими условиями производства. Часто невозможно получить строго повторяющиеся результаты за счет незначительных флуктуаций внешних факторов на различных

стадиях формирования. Поэтому остается открытым вопрос об управлении морфологией за счет ввода примесей, тем или иным образом влияющих на формирование кластерных агрегатов и дальнейшее их взаимодействие.

В работе были исследованы пористые структуры на основе оксидов цинка, олова и кремния. В ходе эксперимента рассматривалось одновременное созревание 3 серий растворов на основе: диоксида олова, оксида цинка и комплексного раствора диоксида олова и оксида цинка в соотношениях 2:1, 1:1 и 1:2 в молях. В качестве растворителя использовался изобутиловый спирт, для повышения стабильности и улучшения адгезионных свойств в раствор добавлялось небольшое количество ТЭОС. Полученные золи подвергались выдержке в нормальных условиях от 150 до 1500 ч. Пленочные структуры были получены нанесением золя на подложку с последующим центрифугированием и высокотемпературным отжигом.

Из анализа морфологии поверхности было получено, что раствор на основе диоксида олова созревал, как и ожидалось [8], в соответствии с моделью кластер-кластерной агрегации, образуя лабиринтную структуру, затем переходя в перколяционную сетчатую. При исследовании поверхности образцов, представленных на рис. 1, полученных на основе раствора составом $\text{ZnO} - 90\%$; $\text{SiO}_2 - 10\%$ при увеличении содержания ZnO в долях $a:b:v$, соответственно, 2:3:4 с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), образование пористой структуры не прослеживалось, но присутствовали микрокристаллические включения, плотность которых увеличивалась при увеличении доли оксида цинка в растворе. При этом на электронограмме тонкой пленки, полученной на кремниевой подложке из раствора на основе системы ZnO-SiO_2 представленной на рис. 2, отчетливо прослеживаются рефлексы, относящиеся к фазе оксида цинка, интенсивность (I) которых также представлена в виде графика на рис. 3 в сравнении с положением пиков для эталонного вещества ZnO (d – межплоскостное расстояние). Из чего можно сделать вывод о формировании микрокристаллитов этой фазы.

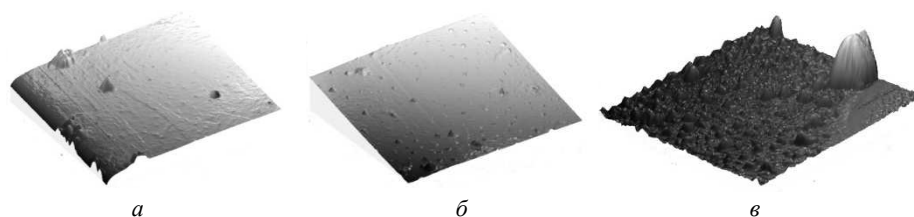
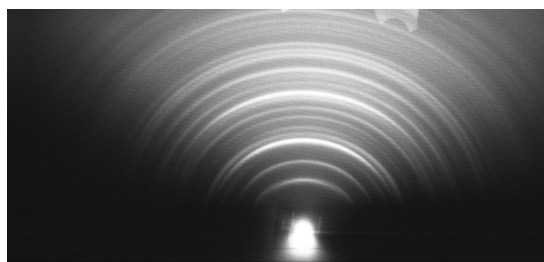
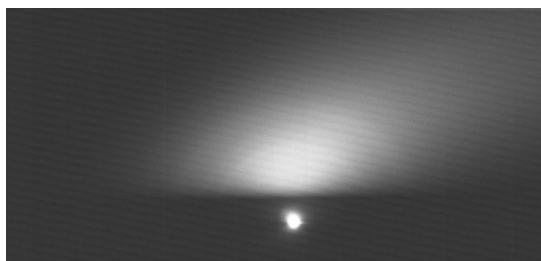


Рис. 1



а



б

Рис. 2

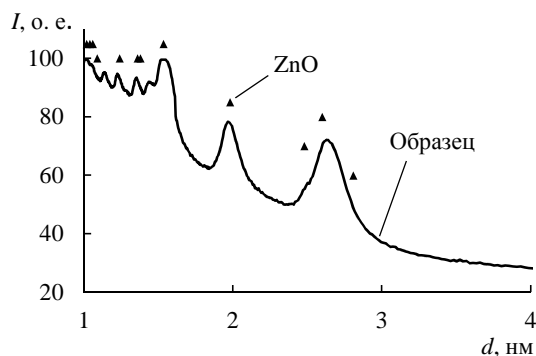


Рис. 3

При рассмотрении комплексного раствора на основе $\text{SnO}_2\text{-ZnO-SiO}_2$ ожидалось получение микрокристаллитов цинка в сетчатой матрице на основе диоксидов олова и кремния, но исследования методом ДБЭ показали, что отчетливых рефлексов кристаллической структуры для составов $\text{SnO}_2\text{-ZnO-SiO}_2$ на электронограмме, представленной на рис. 2, б, не прослеживается.

При исследовании морфологии поверхности для различного соотношения долей диоксида олова и оксида цинка в образцах было замечено, что при увеличении относительной доли оксида цинка пористая структура была более разрежена, размер пор увеличивался. Для количественной оценки параметров пористости была проведена оценка фрактальной размерности полимерных ветвей (промежутков между порами) с помощью программы Gwyddion, приведенная в табл. 1.

Этот параметр был рассчитан различными группами методов: геометрическими (метод подсчета кубов, триангуляции); декомпозиции, осно-

ванным на зависимости от масштаба фракционного броуновского движения; методом спектра мощности, в основе которого заложено преобразование Фурье для профилей высоты, с целью уменьшения вероятности ошибочных выводов при обработке изображений [9], [10].

Для визуальной оценки характера изменения пористой структуры в табл. 2 приведены изображения рельефа поверхности тонких пленок размером 5×5 мкм на основе раствора составом $\text{ZnO-SnO}_2\text{-SiO}_2$ методом ACM при увеличении концентрации ZnO по отношению к SnO_2 в долях как 1:2; 1:1; 2:1.

Таблица 1

Отношение содержания в молярных долях $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$	Значение фрактальной размерности пористых иерархических структур для различного времени созревания раствора золя, рассчитанное несколькими способами			
	Название метода	150 ч	360 ч	1500 ч
2:1	Декомпозиции	2.79	2.77	2.98
	Подсчета кубов	2.51	2.38	2.60
	Триангуляции	2.60	2.39	2.69
	Спектра мощности	2.59	2.95	2.99
1:1	Декомпозиции	2.82	2.72	2.70
	Подсчета кубов	2.37	2.39	2.50
	Триангуляции	2.46	2.50	2.60
	Спектра мощности	2.54	2.48	2.16
1:2	Декомпозиции	2.40	2.42	2.79
	Подсчета кубов	2.18	2.17	2.60
	Триангуляции	2.15	2.16	2.69
	Спектра мощности	2.06	2.60	2.53

Из табл. 2 видно, что при увеличении доли оксида цинка в растворе, структура получаемой пленки является более разреженной, а поры более крупными. При этом рассчитанная фрактальная размерность при относительном увеличении доли оксида цинка уменьшается, что говорит о тенденции к уменьшению развитости поверхности таких образцов по отношению к пленкам с преобладающим содержанием диоксида олова. Также можно отметить, что с увеличением времени выдержки золя характер зависимости не меняется.

Таким образом, варьируя содержание доли оксида цинка, можно управлять характером и степенью пористости получаемых структур.

В связи с полученными данными, можно сделать предположение о том, что оксид цинка в данной композиции не формирует кристаллической фазы, а связывается с сетчатой структурой на основе диоксида олова, который, как и кремний, обладает способностью формировать бинар-

Таблица 2

Соотношение содержания в молярных долях SnO ₂ : ZnO	Время созревания золя, ч		
	150	360	1500
2:1			
1:1			
1:2			

ные гетероцепные полимеры вида –Sn–O–. При этом четырехвалентные атомы формируют трехмерные сетчатые структуры, в то время как двухвалентные могут связываться, в силу своей природы, лишь в цепочку, разрыхляя структуру, или, соединяя два «мостиковых» атома кислорода, блокировать развитие трехмерного полимера в этой части. Цинк не склонен к образованию протяженных полимерных структур и имеет только две валентные связи. Таким образом, вхождение его в растущий полимер на основе диоксида олова препятствует образованию пространственных

связей в некоторой локальной области и тем самым способствует получению более рыхлой пористой структуры.

Основные результаты, полученные в работе сводятся к следующим:

- была выявлена природа взаимодействия металлооксидных соединений в пористых структурах на основе растворов SnO₂–ZnO–SiO₂. Показано, что введение цинка приводит к аморфизации продуктов золь-гель-синтеза на основе диоксида олова;

- установлено, что изменением относительной доли оксида цинка в растворе можно управлять размерами пор;

- было количественно охарактеризовано влияние относительной доли оксида цинка в растворе на развитость поверхности получаемых слоев путем расчета ее фрактальной размерности. Более полные результаты исследования поверхностных фракталов методами АСМ, а также оптических свойств этих наноструктурированных слоев будут рассмотрены в последующей публикации.

Автор выражает благодарность К. Г. Гарееву за проведение измерений образцов методом дифракции быстрых электронов.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., ГК № 14.В37.21.1089.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, V. V. Kusnezov, A. I. Maximov, S. S. Karpova, A. A. Ponomareva // J. of non-crystalline solids. 2010. Т. 356, № 37-40. P. 2020–2025.
2. Мошников В. А., Грачева И. Е., Налимова С. С. Смешанные металлооксидные наноматериалы с отклонением от стехиометрии и перспективы их технического применения // Вестн. Рязанского гос. радиотехнического ун-та. 2012. № 42-2. С. 59–67.
3. Абрашова Е. В., Барановский М. В. Получение и анализ спектральных характеристик наноконструктов на основе широкозонных проводящих металлоксидов системы ZnO–SnO₂–SiO₂ // Изв. СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2013. № 5. С. 16–21.
4. Abrashova E. V., Gracheva I. E., Moshnikov V. A. Functional nanomaterials based on metal oxides with hierarchical structure // J. of Physics: Conference Series. 2013. № 461. P. 12–19.
5. Получение и исследование состава и структуры нового соединения SnGa₆Te₁₀ / Т. Т. Дедегкаев,

- Ш. М. Дугужев, Т. Б. Жукова и др. // ЖТФ. 1985. Т. 55, № 12. С. 2408–2410.
6. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.
7. Технология формирования наноконструктивных материалов золь-гель-методом / В. В. Петров, Н. К. Плуготаренко, А. Н. Королев, Т. Н. Назарова. Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2011. 156 с.
8. Грачева И. Е., Мошников В. А., Абрашова Е. В. Обобщение результатов анализа величины фрактальной размерности золь-гель пористых иерархических структур // Материаловедение. 2013. № 6. С. 13–22.
- 9 Fractal character of cold-deposited silver films determined by low-temperature scanning tunneling microscopy / C. Douketis, Z. Wang, T. L. Haslett, M. Moskovits // Physical Review B. 1995. Vol. 51, № 16. P. 51.
10. Zahn W., Zösch A. The dependence of fractal dimension on measuring conditions of scanning probe microscopy // Fresenius J. Analen Chem. 1999. № 365. P. 168–172.

E. V. Abrashova

Saint-Petersburg state electrotechnical university «LETI»

CHANGING OF MORPHOLOGICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF THE THIN FILMS ON THE BASIS OF $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ WITH ADDED ZINC OXIDE OBTAINED BY SOL-GEL

Influence of impurities on the formation of zinc oxide fractal porous structures in the system $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$, obtained by sol-gel, analyzes in the paper. It is found that introduction of additives increases porosity of the film. An attempt to justify these results within the concept of ability and inability to form branched polymers some metal oxides makes.

Sol-gel, metal oxides with a wide band gap, fractal dimension, thin films
