

На правах рукописи

Грачева Ирина Евгеньевна

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СЕТЧАТЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА, ПОЛУЧЕННЫЕ
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ**

Специальность: 01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2009

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

Научный руководитель –
доктор физико-математических наук, профессор Мошников В.А.

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор Гончаров В. Д.
кандидат физико-математических наук, доцент Сударь Н. Т.

Ведущая организация – Физико - технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Защита состоится «15» октября 2009 г. в 16 час. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.238.04 при Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан «11» сентября 2009 г.

Ученый секретарь
совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций

Мошников В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы наноматериалы вызывают большой интерес для фундаментальных научных исследований и прикладного технического применения. Широкое применение в нанотехнологии находят золь-гель процессы, не являющиеся термодинамически равновесными. На всех этапах золь-гель процессов протекают многообразные реакции, влияющие на конечный состав и структуру ксерогеля. На этапе синтеза и созревания золя возникают фрактальные агрегаты, эволюция которых зависит от состава прекурсоров, их концентрации, порядка смешивания, значения рН 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 большой 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 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 за 7 лет (бакалавриат, магистратура, аспирантура) 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 превосходящих значения длины экранирования, и зависеть от условий фракталообразования. На основе вышеизложенного, тема работы, посвященная исследованию газочувствительных полупроводниковых сетчатых нанокомпозитов на основе диоксида олова, является актуальной и представляет интерес как с научной, так и с практической точки зрения.

Целью 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.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработка методик приготовления растворов-золей для получения нанокомпозитов на основе диоксидов олова и кремния.

2. Моделирование роста фрактальных агрегатов, происходящего на начальных стадиях золь-гель процессов по механизмам «кластер-частица» и «кластер-кластер».
3. Компьютерное моделирование возникновения перколяционного перехода в двухкомпонентной системе и анализ значений порога протекания в сравнении с экспериментальными концентрационными зависимостями проводящей фазы.
4. Изучение особенностей структуры образцов на микро- и наноуровне методами атомно-силовой микроскопии, электронной микроскопии, рентгеновского-фазового анализа, дифференциально-термического анализа, тепловой десорбции (на приборе серии СОРБИ).
5. Развитие модельных представлений о повышении газочувствительности сетчатых полупроводниковых структур с многоуровневой системой пор.
6. Разработка технологических режимов золь-гель синтеза 3-D перколяционных наносетей.
7. Разработка новых методик нанодиагностики однородности проводящих ветвей перколяционных полупроводниковых слоев и формирования нанокompозитных слоев $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ с иерархической системой пор.

Научной новизной обладают следующие результаты:

1. 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.
2. Впервые методом атомно-силовой микроскопии в золь-гель процессах выявлены особенности формирования фрактальных структур и их зависимость от термодинамических и кинетических условий получения.
3. Обнаружено, что в нанокompозитах двухкомпонентной системы на основе полупроводниковой фазы диоксида олова и диэлектрической фазы диоксида кремния порог протекания возникает при содержании проводящей фазы более 50 %.
4. Впервые золь-гель методом получены трехмерные сетчатые нанокompозиты, что может быть использовано для увеличения чувствительности и селективности газовых сенсоров.
5. Установлено, что введение оксида индия в двухкомпонентную систему на основе диоксидов олова и кремния более чем на порядок увеличивает значения газочувствительности.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны программные продукты для анализа процессов формирования фрактальных агрегатов в золь-гель системах.
2. Создано программное обеспечение для расчета кинетики и оценки степени заполнения адсорбционных центров на поверхности нанокompозитов в рамках двух адсорбционных моделей - мономолекулярной (Ленгмюра) и полимолекулярной (Брунауэра - Эммета - Теллера).
3. Разработан программный продукт для расчета площади поверхности нанокompозитов по результатам атомно-силовой микроскопии, основанный на

анализе зависимости площади поверхности от размеров квадратной сетки методом триангуляции.

4. Создана специальная программа в среде LabVIEW для обработки экспериментальных данных адмиттанса в комплексной плоскости, обеспечивающая расчет значений параметров сегментов в низкочастотной и высокочастотной областях.

5. Предложена новая методика диагностики адсорбционной однородности проводящих ветвей перколяционных металлооксидных нанокомпозитов, основанная на анализе зависимостей сопротивления полупроводниковых слоев в первоначальный момент времени подачи восстанавливающего газа-реагента.

6. Получены полупроводниковые сенсорные двумерные и трехмерные сетчатые структуры с геометрическими размерами проводящих ветвей от 10 до 300 нм с воспроизводимыми значениями газочувствительности 100-200, пригодные для практической реализации.

7. Выбраны оптимальные температуры отжига нанокомпозитов, полученных золь-гель методом, на основе диоксида олова, диоксида кремния и оксида индия.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Предложенная модель формирования полупроводниковых сетчатых структур с многоуровневой иерархией пор, размер которых предопределяется в золь-гель процессах эволюцией фрактальных агрегатов и условиями спинодального распада, адекватно описывает механизмы формирования аналитического отклика в сенсорных газочувствительных нанокомпозитах на основе систем $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ и $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$.

2. Повышение газочувствительности перколяционных сетчатых нанокомпозитов на основе металлооксидных полупроводников может быть достигнуто созданием специальной системы наноразмерных пор.

3. Введение каталитической добавки оксида индия в двухкомпонентную систему на основе диоксидов олова и кремния более чем на порядок увеличивает значения чувствительности полупроводниковых наноструктурированных слоев к восстанавливающим газам-реагентам, что связано с ростом концентрации наноразмерных пор и повышением степени модуляции размеров проводящих каналов из-за возрастания влияния дебаевских областей обеднения носителями заряда.

4. В сетчатых наносистемах с иерархией пор при детектировании восстанавливающих газов в низкочастотной области диаграмм Коула-Коула (4-150 кГц) возникает дополнительный релаксационный аналитический отклик, характеристические частоты которого зависят не только от значения рабочей температуры и структуры чувствительного слоя, но и от природы детектируемого газа.

Внедрение результатов работы. Результаты диссертационной работы внедрены в курс лабораторных работ и часть лекционного материала по дисциплинам «Материаловедение микро- и наносистем», «Наноматериалы».

Результаты работы использованы при выполнении задания Рособразования по аналитической ведомственной целевой программе (АВЦП) «Разви-

тие научного потенциала высшей школы (2006-2008 годы)», Федерального агентства по образованию РФ, проект № 2.1.2.1716; задания Рособразования по аналитической ведомственной целевой программе (АВЦП) «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)», проекты № 2.1.2.2696 и № 2.1.2.652; государственного контракта № 6634 р/8712 от 2.03.2009 по программе «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по теме «Разработка технологии химического синтеза и диагностики трехмерных сетчатых наноструктур с введенными в них каталитическими добавками для создания газовых сенсоров с высокими чувствительностью и селективностью»; грантов для студентов и аспирантов ВУЗов и академических институтов Правительства Санкт-Петербурга в 2005, 2006, 2007, 2008, 2009 г.г. (АСП № 305059, АСП № 306051, ПСП № 070300, ПСП № 080326, http://www.gov.spb.ru/gov/admin/otrasl/c_science/konkurs/itogi_studasp; тематических планов НИР, проводимых СПбГЭТУ «ЛЭТИ» по заданию министерства образования и науки РФ и финансируемых средств федерального бюджета (III Темплан) в 2007 г. и 2008 г.; грантов для поддержки НИР студентов и аспирантов СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в 2004 – 2008 г.г.

Работа по сканирующей зондовой микроскопии выполнялась на зондовой нанолаборатории Ntegra Terma (NT-MDT, г. Зеленоград), введенной в учебный и научный процесс по плану инновационного образовательного проекта (программа «Физика и технология микро- и наносистем»).

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, семинарах и школах:

✓ На международных конференциях: Физика диэлектриков (диэлектрики-2008), XI международной конференции Санкт-Петербург, 3-7 июня 2008 г.: РГПУ им. А.И. Герцена; Eurocon-2009. International IEEE Conference, May 18-23, 2009. – Saint-Petersburg, Russia, 2009;

✓ На всероссийских конференциях: XXII-ой всероссийской конференции по электронной микроскопии, Черноголовка, 2008 г.; Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов (XXXIII неделя науки СПбГПУ), СПб., 2005 г.; 11-ой Всероссийской научной конференции студентов – физиков и молодых ученых (ВНКСФ-11), Екатеринбург, 2005; 5-ой, 8 – 10-х Всероссийских молодежных конференциях по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, СПб.: СПбГПУ, 2003, 2006 – 2008 гг.;

✓ На 2-ой Научно-технической конференции «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники», Пенза, 2009 г.; 59-ой, 60-ой, 62 – 64-х региональных научно-технических конференциях, посвященных Дню Радио, СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004, 2005, 2007 – 2009 гг.; 10 – 13-х Санкт-Петербургских ассамблеях молодых ученых и специалистов, СПб., 2005 – 2008 г.г.; на итоговых семинарах по физике и астрономии по результатам конкурса грантов 2006, 2007 г.г. для молодых ученых Санкт-Петербурга, СПб., 2006, 2007 г.г.; 5-ой, 6-ой молодежных научных конференциях, СПб., 2003, 2004 гг.; конференции политехнического симпозиума 2006 года, СПб., 2006 г.; 7 – 11-х региональных молодежных научных школах

по твердотельной электронике. СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004 – 2008 г.г.; 57-62-х научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета СПбГЭТУ «ЛЭТИ», СПб., 2004-2009 гг.

Публикации. Основные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 7 статьях, 4 из которых в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в действующем перечне ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав с выводами, заключения, приложения и списка литературы, включающего 211 наименований. Основная часть работы изложена на 126 страницах машинописного текста. Работа содержит 153 рисунка и 29 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определены цель и задачи диссертации. Сформулирована научная новизна, практическая значимость полученных в работе результатов и научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе описываются история и тенденции развития создания газовых датчиков. Показано, что перспективным материалом для создания полупроводниковых газовых сенсоров является диоксид олова. Представлены методы формирования газочувствительных материалов, применяющихся в качестве первичных элементов для сенсорных структур. Обсуждены достоинства золь-гель процесса, позволяющего при упрощении технологии обеспечить формирование пористых наноструктурированных материалов с большой активной площадью поверхности. Установлено, что до настоящего времени многие экспериментальные данные о механизмах роста в золь-гель процессах остаются дискуссионными, а кинетика изменения свойств наноструктур в зависимости от условий протекания многофакторных золь-гель процессов неоднозначна. На основании проведенного анализа литературы сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена разработке золь-гель технологии получения полупроводниковых пленочных нанокомпозитов в системе диоксид олова – диоксид кремния. Прекурсорами для приготовления золь были выбраны тетраэтоксисилан, олова двухлористое двуводное и бутиловый спирт. Для понимания некоторых физико-химических процессов, происходящих на стадии приготовления растворов-золь, 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). Изображения рельефа поверхности пленочных структур на основе диоксидов олова и кремния, представлены на рис. 1 (диапазон высот по оси $z \approx 871$ нм, размер изображения 10 мкм x 10 мкм) и рис. 2 (диапазон высот по оси $z \approx 27,6$ нм, размер изображения 3 мкм x 3 мкм), соответственно. Проведенные эксперименты свидетельст-

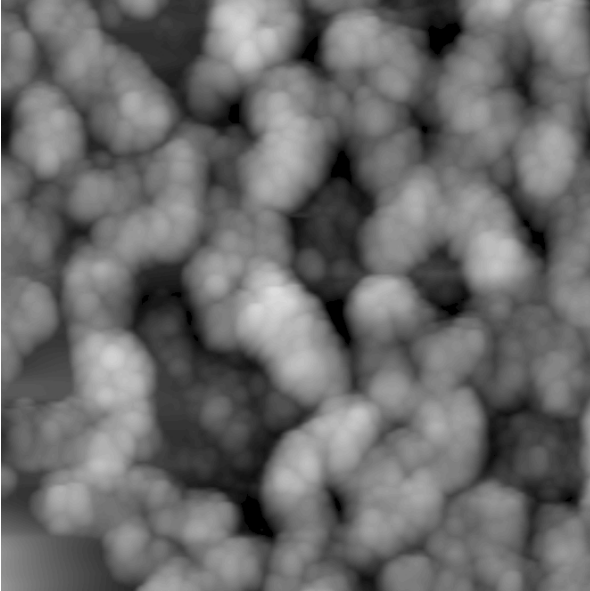


Рис. 1. Рельеф поверхности по данным АСМ пленочной структуры на основе диоксида олова

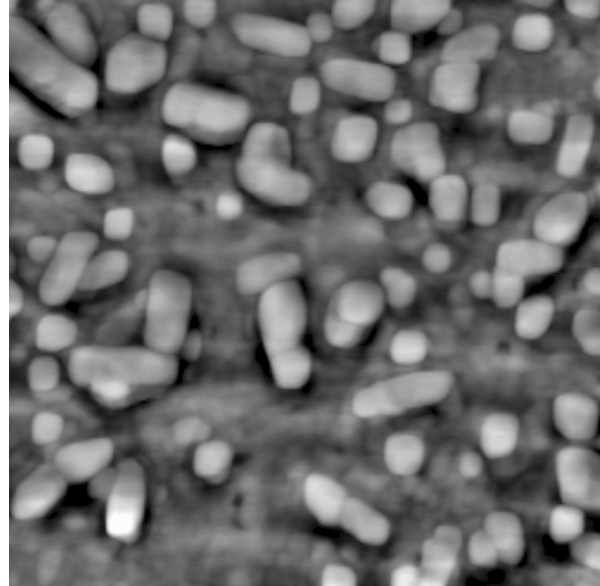
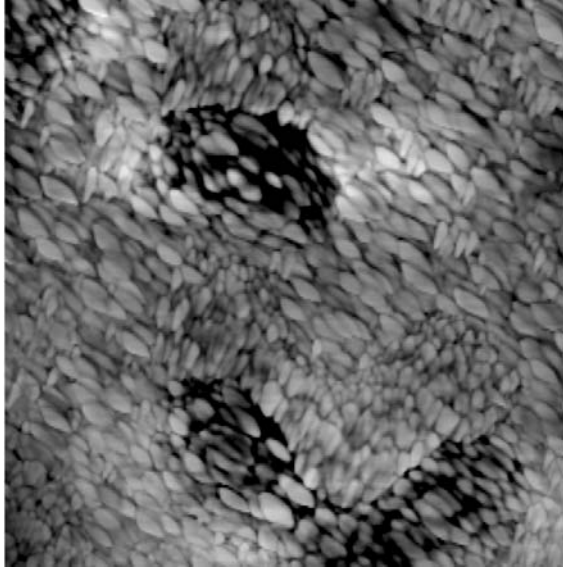


Рис. 2. Рельеф поверхности по данным АСМ пленочной структуры на основе диоксида кремния

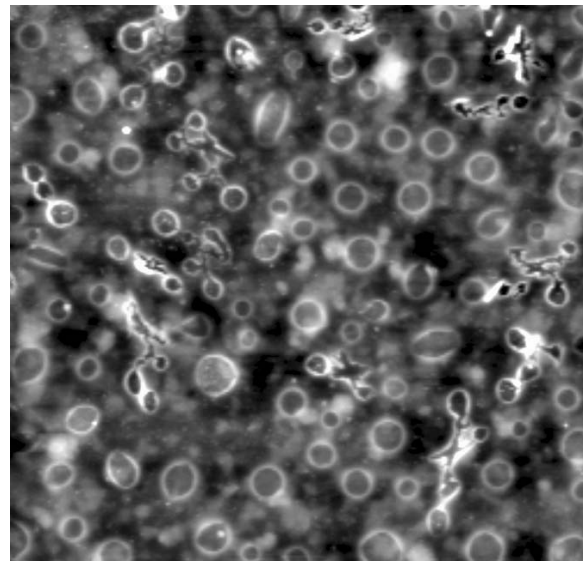
вуют о том, что ветви сетчатых структур представляют собой матрицу диоксида кремния (или смешанную матрицу диоксидов олова и кремния) с включенными в нее кристаллитами диоксида олова (что подтверждается результатами моделирования), образующими проводящий стягивающий перколяционный кластер при содержании 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 $\text{SnO}_2 - \text{SnO}_2$ качественно описывают только начальные стадии эволюции золь. Закономерности образования лабиринтных сетчатых структур на последующих стадиях эволюции рассмотрены в главе 3.

В третьей главе 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.

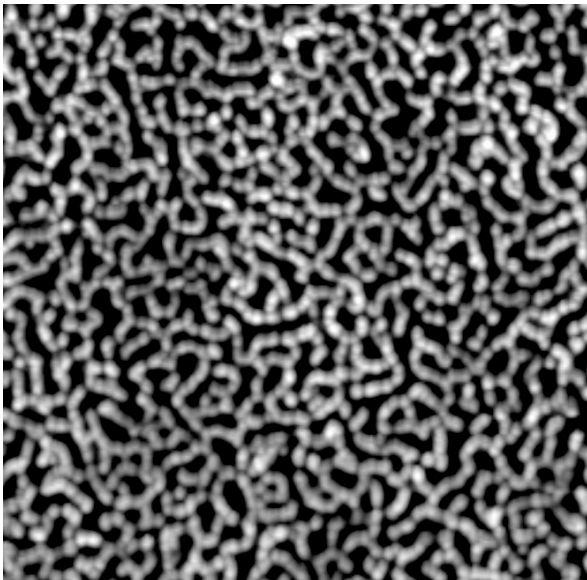
Впервые экспериментально определены несколько различных этапов эволюции фрактально агрегированных систем на основе диоксидов олова и кремния: одновременное протекание диффузионно-лимитируемой и кластерно-кластерной агрегация (рис. 3 а, диапазон высот по оси $z \approx 29,9$ нм, размер изображения 5 мкм x 5 мкм); формирование сферических форм (рис. 3 б, диапазон высот по оси $z \approx 219$ нм, размер изображения 25 мкм x 25 мкм); развитие лабиринтных структур (рис. 3 в, диапазон высот по оси $z \approx 48,3$ нм, размер изображения 10 мкм x 10 мкм); образование перколяционных сетчатых структур (рис. 3 г, диапазон высот по оси $z \approx 66,4$ нм, размер изображения 5 мкм x 5 мкм). В режиме фазового контраста в «tapping mode» удалось зафиксировать тот



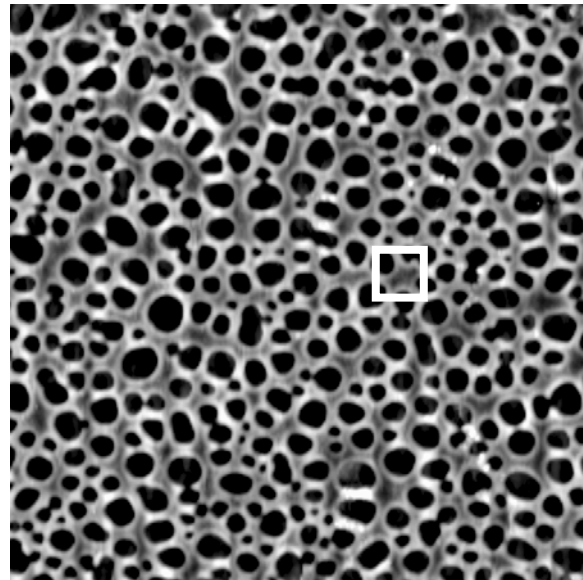
а



б



в



г

Рис. 3. Изображение различных этапов эволюции фрактально агрегированных систем на основе диоксидов олова и кремния

факт, что проводящие ветви исследуемых перколяционных структур состоят из системы открытых мезопор размером порядка 10 нм (рис. 4). Проведен расчет площади поверхности нанокомпозитов двумя способами: методом количест-

венного 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 за-

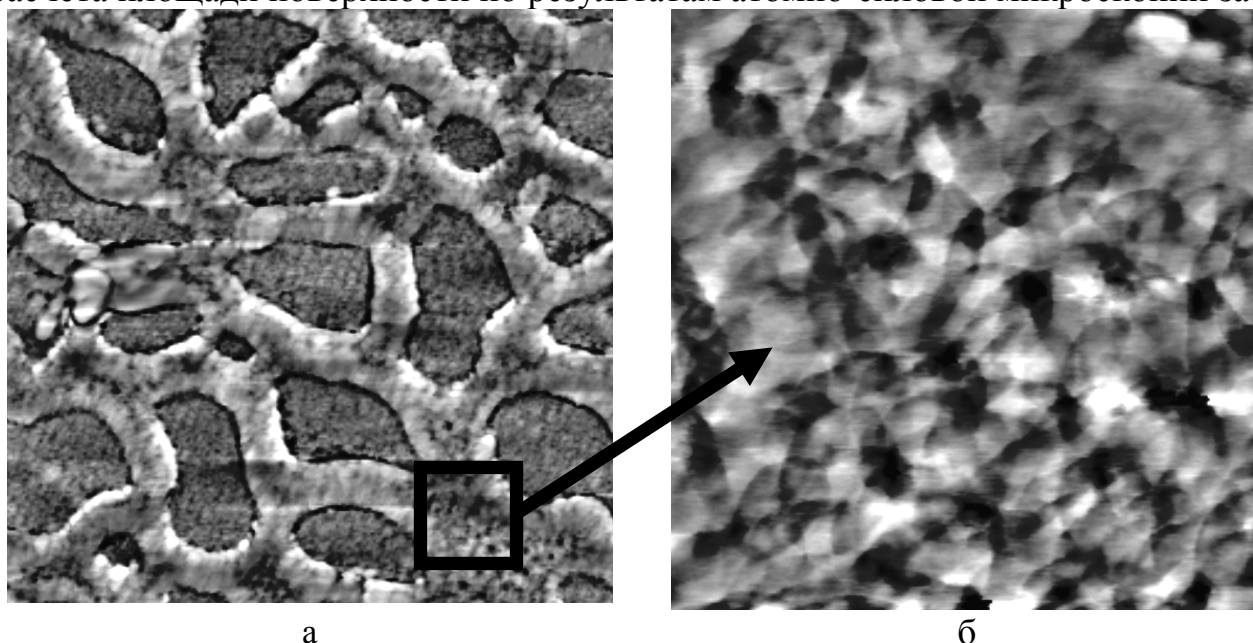


Рис. 4. Изображения поверхности перколяционного нанокompозита в режиме фазового контраста

- (а) - размер области сканирования $2 \text{ мкм} \times 2 \text{ мкм}$,
 (б) - размер области сканирования $400 \text{ нм} \times 400 \text{ нм}$

ключалась в анализе зависимости площади поверхности от размеров квадратной сетки методом триангуляции. 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. 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 (глава 2), результатов атомно-силовой микроскопии и сорбометрии была предложена иерархическая модель образования наноструктурированных слоев в золь-гель процессах. В золь-гель процессах пористые структуры нанокompозитов возникают благодаря спинодальному распаду (рис. 5 а) что сопровождается высвобождением растворителя из полимерной сетки геля, приводящим к образованию системы макропор, размер которых составляет свыше 50 нм (рис. 5 б, рис. 3 г). Проводящие ветви таких макропористых объектов не являются сплошными, а представляют собой мезопористый материал, состоящий из проводящих и непроводящих зе-

рен. Размер мезопор в проводящих ветвях составляет 2-50 нм (рис. 5 б, рис. 5 г). Структура зерен объектов, из которых состоят проводящие ветви макропористых тел, также пористая, с размерами пор (рис. 5 в), не поддающихся диагностики методами АСМ. Эти микропоры и определяют 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 (рис. 5 г) 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),

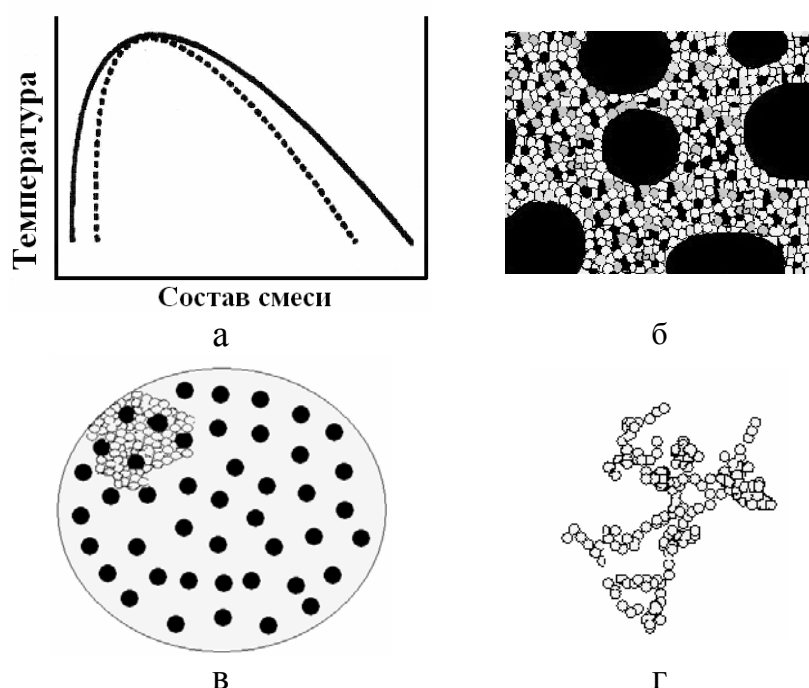


Рис. 5. Иерархическая модель образования наноструктурированных слоев в золь-гель процессах

структура и размер которых будет определяться процессами формирования и эволюции фрактальных агрегатов Виттена - Сэндера, происходящих на стадии приготовления полимерных растворов-золей, а также условиями спиnodального распада из-за «химического охлаждения», происходящего в процессе нанесения полимерного золя на поверхность подложки и термической обработки. Из выше 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 реактивной составляющей, даст возможность повысить селективность. В связи с этим в работе были поставлены эксперименты по получению 3D-перколяционных сетей (рис. 6, диапазон высот по оси $z \approx 64,7$ нм, размер изображения 3 мкм x 3 мкм) с различными геометрическими размерами проводящих ветвей.

Четвертая глава посвящена анализу влияния структурных особенностей нанокomпозитных сенсорных слоев на газочувствительность. Результаты по исследованию газочувствительных свойств плёночных наноструктур на основе диоксида олова сводились к следующему: наноструктуры, сформированные

при нуклеофильном росте (рис. 3 б) и лабиринтные структуры, принадлежащие спинодальному распаду (рис. 3 в), обладали очень низкой чувствительностью к восстанавливающим парам этанола и ацетона, для сетчатых перколяционных

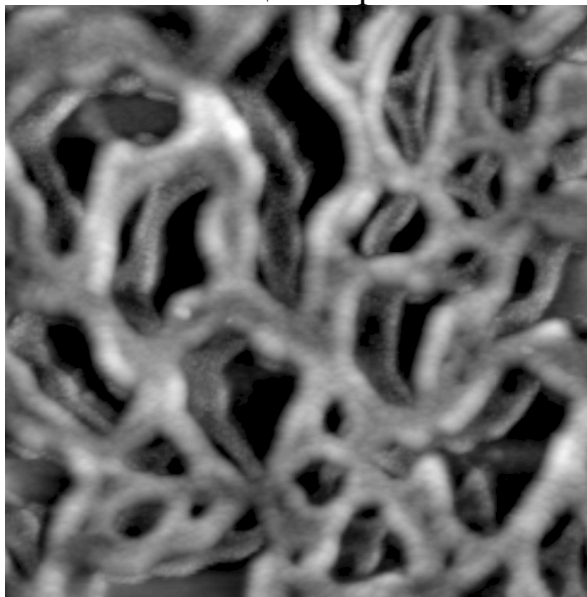


Рис. 6. Изображения рельефа поверхности трехмерного сетчатого нанокомпозита

наноструктур (рис. 3 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 физиче-

ских особенностей механизмов газочувствительности потребовалось создания специальной лабораторной установки, обеспечивающей возможность регистрации временных зависимостей изменения аналитического сигнала при разных температурах в присутствии и отсутствии восстанавливающих газов заданной концентрации. 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 рис. 7 приведено изменение сопротивления такого сетчатого нанокомпозита во время воздействия импульса газа-реагента и дальнейшее изменение сопротивления при восстановлении. 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 уменьшение сопротивления на величину порядка 5% после окончания импульса газа-реагента. Аналитический сигнал в виде пика (на рис. 7 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 рис. 3 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, такого аномального явления, как правило, не наблюдается. Диагности-

ка на основе кратковременных «аномальных» реакций тестируемых образцов наиболее перспективны для анализа трехмерных наноструктур (рис. 6), которые представляют интерес в виду того, что на их основе могут быть созданы сенсоры нового поколения, селективно определяющие состав газовой среды. Работа в этом направлении запланирована при выполнении государственного контракта № ПЗ99 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 г.г.).

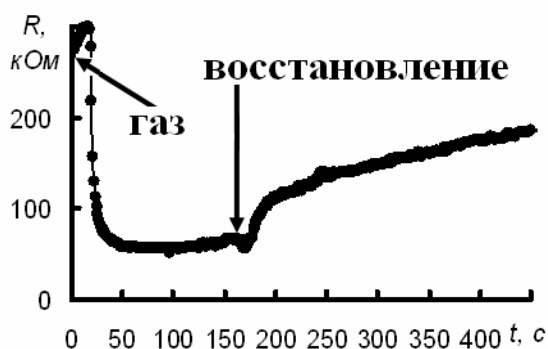


Рис. 7. Временная зависимость сопротивления сетчатого нанокомпозита при подаче и после окончания импульса газа-реагента

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 опти-

мального температурного диапазона процесса детектирования, выше и ниже которого степень заполнения поверхности для определенной системы адсорбат – адсорбент уменьшается, который составил 300-400 °С. Выявлено, что для образцов, характеризующихся уменьшением чувствительности к восстанавливающим газам и времени отклика при увеличении температуры, было свойственно отношение «эффективных» энергий активации адсорбции и десорбции, составляющее 2.5, а для пористых нанокомпозитов, характеризующихся 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. Итерационной 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 ок-

сида индия в систему на основе диоксидов олова и кремния. В процессе термообработки нанокomпозитов в системе $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ возможны химические процессы, нежелательные для образования наноструктурированных слоев, поэтому в работе производился фазовый анализ процессов взаимодействия компонентов при формировании наноструктур методами рентгеновского фазового и дифференциально-термического анализов (РФА и ДТА) и теоретический физико-химический анализ методом построения диаграмм парциальных давлений в широких диапазонах температур и давлений (в системе компьютерной математики Mathcad). С учетом комплексных изучений свойств наноструктур на основе диоксида олова, оксида индия и диоксида кремния были выбраны оптимальные температуры отжига пленочных наноструктур, выше и ниже которых чувствительность к газам-реагентам уменьшалась. Для системы, где в качестве прекурсоров были выбраны ТЭОС, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, значение оптимальной температуры отжига нанокomпозитов – 600°C , для системы $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, где в качестве прекурсоров были взяты ТЭОС, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ – 700°C , для системы $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, где в качестве прекурсоров были выбраны ТЭОС, SnSO_4 и $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ – 900°C . Варьирование условиями приготовления растворов-золь в системе диоксид кремния – диоксид олова – оксид индия позволило увеличить значения чувствительности нанокomпозитов в 40 раз при воздействии восстанавливающими газами.

В пятой главе приведены экспериментальные результаты по диагностированию сенсорных наноструктур на основе диоксида олова на специально созданной лабораторной установке, сочетающей возможности исследования наноструктур методом спектроскопии адмиттанса в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц в условиях изменения газовой среды и температуры детектирования газов-реагентов. Для обработки экспериментальных данных адмиттанса использовался метод комплексной плоскости, на которой адмиттанс, как и любое комплексное число, представлялось в виде зависимостей реальных и мнимых компонент комплексной диэлектрической проницаемости (диаграммы Коула-Коула). На рис. 8 для образцов на основе диоксида олова, в полулогарифмических координатах представлены типичные частотные зависимости реальных и мнимых эффективных компонент комплексной диэлектрической проницаемости в атмосфере воздуха (рис. 8 а), в присутствии паров ацетона (рис. 8 б) и паров этанола (рис. 8 в) при температуре детектирования 360°C . На графиках зависимости активной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости наблюдались один или два релаксационных максимума, удовлетворяющие условию $\omega_1\tau_1 = 1$ и $\omega_2\tau_2 = 1$, где ω_i - угловая частота, а τ_i - время релаксации в точке релаксационного максимума. На рис. 9–11 приведены экспериментальные диаграммы Коула-Коула в атмосфере воздуха (рис. 9), в присутствии паров ацетона (рис. 10) и паров этанола (рис. 11) при температуре детектирования 360°C для образцов, частотные зависимости активной и реактивной составляющих комплексной диэлектрической проницаемости которых были представлены выше. Как видно из зависимостей, изображенных на рис. 9-11, в низ-

кочастотной области в присутствии газа-восстановителя наблюдается дополнительная релаксация. Необходимо отметить, что изменение сопротивления

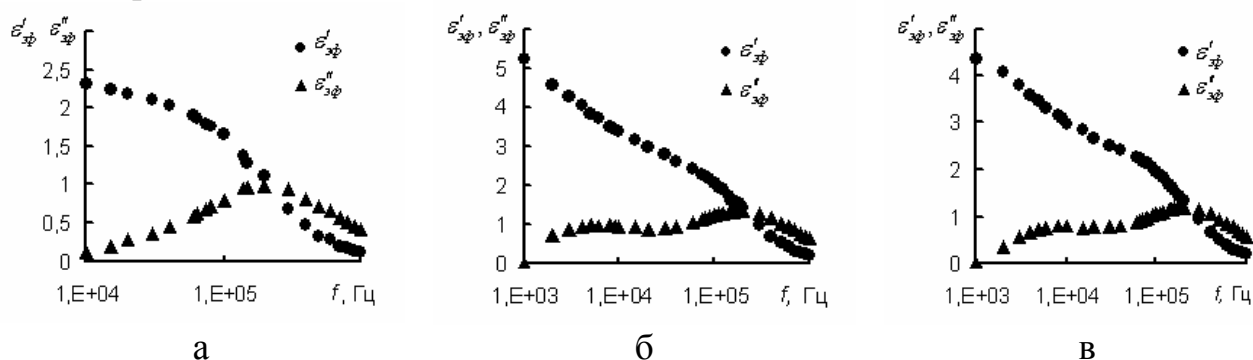


Рис. 8. Частотные зависимости реальных и мнимых эффективных компонент комплексной диэлектрической проницаемости для образцов на основе диоксида олова в атмосфере воздуха (а), в присутствии паров ацетона (б) и паров этанола (в)

на постоянном токе отвечало классическому характеру. Значение сопротивления нанокompозитов уменьшалось как при воздействии паров этанола, так и паров ацетона. Для более детального изучения установленных закономерностей

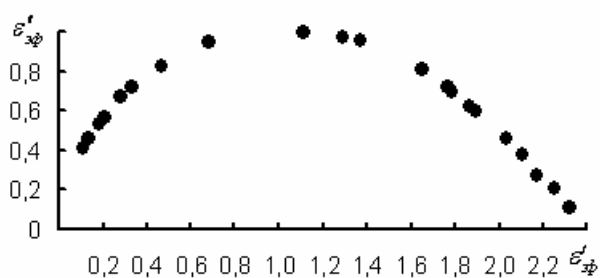


Рис. 9. Экспериментальная диаграмма Коула-Коула в атмосфере воздуха

была разработана специальная программа в среде LabVIEW, обеспечивающая расчет значений параметров сегментов в низкочастотной и высокочастотной областях. Результаты моделирования показали, что в атмосфере воздуха в диапазоне температур от 300 до 400 °С наблюдается не одна, а две полуокружности, центры которых достаточно близко расположены к друг

другу. При детектировании восстанавливающих паров ацетона и паров этанола в диапазоне температур от 300 до 400 °С центры 2-х полуокружностей расходятся и смещаются в более низкочастотную область. При этом параметры смещения зависят от природы детектируемого газа. Наиболее упрощенная эквивалентная электрическая схема может быть представлена в виде двух последовательно соединенных параллельной $R_V - CPE_V$ - цепи, связанной с объемными свойствами зерен (для более высокочастотной области) и $R_{MЗГ} - CPE_{MЗГ}$ - цепи, характеризующей межзеренные границы кристаллитов (для более низкочастотной области, где R – сопротивление резистора, CPE – элемент постоянной фазы, импеданс которого описывается формулой $Z = 1/(A(j\omega)^n)$, при этом предэкспоненциальный частотно независимый множитель A иллюстрирует физический смысл и размерность емкости). Выявлено, что при детектировании восстанавливающих газов значение фактора пропорциональности для зерен A_V слабо меняется, а значение предэкспоненциального частотно независимого множителя для межзеренных границ $A_{MЗГ}$ существенно увеличивается, что связано с суммарным эффектом уменьшения области обедненного заряда на границе зерен, моделированием каналов протекания, перезарядки поверхностных

состояний и др. Анализ экспериментальных результатов и теоретических модельных представлений позволяют сделать вывод о том, что в условиях изме-

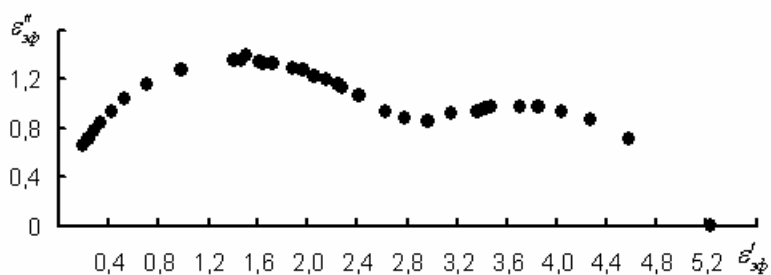


Рис. 10. Экспериментальная диаграмма Коула-Коула в присутствии паров ацетона

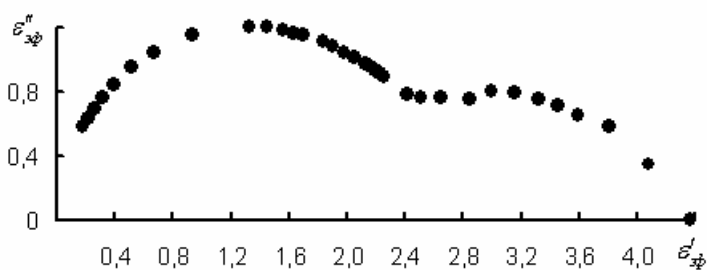


Рис. 11. Экспериментальная диаграмма Коула-Коула в присутствии паров этанола

нения газовой среды можно управлять адмиттансным откликом путем наложения на систему наносенсоров возмущающего воздействия с переменной частотой в диапазоне температур от 300 до 400 °С, что раскрывает новые перспективы для увеличения чувствительности и селективности мультисенсорных систем типа «электронный нос». Оценочные расчеты в рамках упрощенной модели показали, что значения величин энергий активации процесса релаксационной поляриза-

ции для низкочастотной области составляют 0.57 эВ, 0.23 эВ и 0.19 эВ, для высокочастотной области – 0.41 эВ, 0.29 эВ и 0.22 эВ в атмосфере воздуха, в присутствии восстанавливающих паров ацетона и восстанавливающих паров этанола, соответственно. В заключительном подразделе рассмотрены перспективы продолжения исследований по формированию золь-гель методом сетчатых полупроводниковых пленочных нанокомпозитов на поверхности сегнетоэлектрических подложек, что может быть использовано для создания резисторных элементов памяти с электрическим управлением. Эта работа начата в 2009 г. и выполняется при поддержке АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы), Федерального агентства по образованию Российской Федерации, проект 2.1.2/2696.

В заключении сформулированы основные научные и практические результаты работы, полученные автором.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

- 1. В нанокомпозитах двухкомпонентной системы $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ по результатам атомно-силовой микроскопии и исследований проводимости обнаружено возникновение проводящего перколяционного кластера при содержании диоксида олова более 50 %.
- 2. 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.

- 3. Разработаны программные продукты, обеспечивающие анализ эволюции фрактальных агрегатов в одновременно протекающих процессах диффузионно-лимитируемой и кластер-кластерной агрегации, которые внедрены в учебный процесс.

- 4. 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.

- 5. 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 определяться процессами формирования и эволюции фрактальных агрегатов в процессе кластер-кластерной агрегации, происходящей на стадии приготовления полимерных растворов-зольей, а также условиями спинодального распада из-за «химического охлаждения».

- 6. 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.

- 7. Получены 3D-перколяционные сети с различными геометрическими размерами проводящих ветвей.

- 8. 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 газ-реагента.

- 9. Оценены значения величин энергий активации процесса релаксационной поляризации для низкочастотной области которые составляют 0.57 эВ, 0.23 эВ и 0.19 эВ, для высокочастотной области – 0.41 эВ, 0.29 эВ и 0.22 эВ в атмосфере воздуха, в присутствии восстанавливающих паров ацетона и восстанавливающих паров этанола, соответственно.

- 10. Выбраны оптимальные температуры отжига нанокомпозитов, полученных золь-гель методом, на основе диоксида олова, диоксида кремния и оксида индия.

- 11. Введение полупроводниковой каталитической добавки оксида индия в двухкомпонентную систему на основе диоксидов олова и кремния на порядок увеличивает чувствительность и селективность наноструктурированных слоев к восстанавливающим газам-реагентам.

- 12. Показана возможность формирования золь-гель методом сетчатых полупроводниковых пленочных нанокомпозитов на поверхности сегнетоэлектри-

ческих подложек, что может быть использовано для создания резисторных элементов памяти с электрическим управлением.

ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи из перечня изданий, рекомендованных ВАК:

1. Грачева, И.Е. Синтез и исследование газочувствительных слоев на основе нанокompозитов системы $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ [Текст] / И.Е. Грачева, О.Ф. Луцкая, А.И. Максимов и др. // Известия государственного электротехнического университета. Сер. Физика твердого тела и электроника. – 2005. – Вып. 2. – С. 18-23.

2. Грачева, И.Е. Фазовые и структурные превращения в нанокompозитах на основе $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ [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.

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

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

статьи из других источников:

5. Грачева, И.Е. Анализ газочувствительных фрактальных структур на основе диоксида олова методом атомно-силовой микроскопии [Текст] / И.Е. Грачева, В.А. Мошников // Известия государственного электротехнического университета. Сер. Физика твердого тела и электроника. – 2008. – Вып. 5. – С. 3–10.

6. Грачева, И.Е., Анализ процессов на поверхности газочувствительных наноструктур методом спектроскопии полной проводимости [Текст] / И.Е. Грачева, В.А. Мошников // Известия государственного электротехнического университета. Сер. Физика твердого тела и электроника. – 2008. – Вып. 6. – С. 19–24.

7. Gracheva Irina E. AFM techniques for nanostructures materials used in optoelectronic and gas sensors (Грачева И. Исследование методом атомно-силовой микроскопии наноструктурированных материалов, используемых для оптоэлектронных и газовых сенсоров) [Текст] / Irina E. Gracheva, Yulia M. Spivak, Vyacheslav A. Moshnikov (И.Е. Грачева, Ю.М. Спивак, В.А. Мошников) // Eurocon-2009. International IEEE Conference, May 18-23, 2009. – Saint-Petersburg, Russia, 2009. – P. 1250-1253.

к моменту защиты выходит из печати статья:

Грачева, И.Е. Анализ особенностей строения фрактальных нанокompозитов на основе диоксида олова методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновского фазового анализа [Текст] / И.Е. Грачева, А.И. Максимов, В.А. Мошников // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – Вып. 10.