

УДК 546:539.216.2

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И *d*-МЕТАЛЛОВ (Mn, Fe, Co, Ni)

© 2012 г. В. В. Козик, А. С. Бричков, В. Ю. Бричкова, В. К. Иванов, О. П. Толбанов,
В. Д. Огородников, академик Ю. Д. Третьяков

Поступило 26.04.2012 г.

Тонкопленочные материалы находят широкое применение в качестве функциональных элементов в микроэлектронной промышленности, а также при создании защитных, газочувствительных и светопропускающих покрытий. Требования как к свойствам самих тонких пленок, так и к соединениям, на основе которых их создают, постоянно возрастают. В частности, для практического использования нередко требуются полупроводниковые тонкопленочные или объемные композитные системы, в которых индивидуальные наночастицы одного компонента равномерно распределены в инертной матрице второго компонента, и вследствие этого характеризуются стабильностью физико-химических характеристик [1, 2]. В связи с этим значительный интерес представляют исследования в области синтеза и изучения свойств кремнеземистых пленок, модифицированных оксидами *d*-металлов – Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO .

Среди существующего многообразия методов получения композитных оксидных пленок наиболее привлекательна золь-гель-технология, позволяющая управлять на молекулярном уровне протекающими в растворе процессами и тем самым предопределять структуру и свойства синтезируемых материалов. В связи с этим в настоящей работе были впервые исследованы закономерности формирования композитных пленок $SiO_2-M_xO_y$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) из кремнийсодержащих пленкообразующих растворов (ПОР) и проанализированы сенсорные характеристики полученных наноструктурированных материалов.

Пленки состава $SiO_2-M_xO_y$ с концентрацией M_xO_y от 5 до 30 мас. % получали по золь-гель-технологии из ПОР методом центрифугирования на подложках из монокристаллического кремния с последующей ступенчатой термообработкой (30 мин при $60^\circ C$ и 1 ч при $700^\circ C$). Растворы готовили на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), этилового спирта, воды, соляной кислоты и соли соответствующего металла.

Вязкость растворов анализировали с помощью стеклянного вискозиметра типа ВПЖ-2. Спектры ЯМР ^{29}Si пленкообразующих растворов в процессе их созревания снимали на ЯМР-фурье-спектрометре AVANCE AV 300. Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана. Количественно содержание фрагментов кремнеземистой матрицы в растворе оценивали по полуширине сигналов в спектре [3]. Кислотно-основные свойства дисперсных материалов изучены с помощью иономера с универсальным мультитест-электродом марки ЭСК-10601/7. Морфологию поверхности полученных пленок исследовали на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 1 кВ с использованием детектора вторичных электронов. Величины удельной поверхности образцов пленок определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStar II.

Сенсорные характеристики пленок двойных оксидов кремния и *d*-металлов, синтезированных на поверхности рабочего элемента миниатюрных датчиков, оценивали по изменению их электросопротивления в режиме постоянного нагревания и при термоциклировании в специально изготовленных камерах с использованием электронных устройств, управляемых с помощью персонального компьютера [4]. За сенсорный отклик принимали относительное изменение сопротивления $\Delta R_c/R_0$, где R_0 и R_c – сопротивление сенсоров на воздухе и в газо-воздушной смеси соответственно, $\Delta R_c = R_c - R_0$.

Национальный исследовательский
Томский государственный университет
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова

Российской Академии наук, Москва
Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской Академии наук, Томск
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

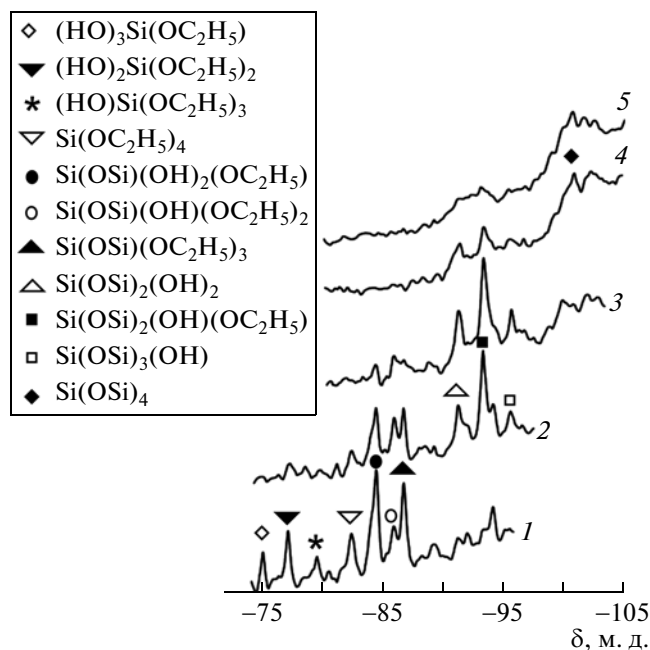


Рис. 1. ЯМР-спектры раствора состава ТЭОС (0.9 моль/л)– C_2H_5OH (13.1 моль/л)– H_2O (2.3 моль/л)– HCl (10^{-4} моль/л) в процессе его созревания.

Время созревания, ч: 0.17 (1), 1.5 (2), 5 (3), 48 (4), 168 (5).

Для неравновесной поликонденсации характерны высокие скорости и низкие значения энергии активации. Действительно, смешение всех компонентов раствора приводит к активному взаимодействию ТЭОС с молекулами воды, и уже через 10 мин созревания в спектре ЯМР ^{29}Si фиксируются как продукты гидролиза эфира, так и продукты конденсации его гидроксипроизводных (рис. 1). Добавление соли *d*-металла приводит к

увеличению ионной силы раствора, что способствует изменению сольватной оболочки реагирующих фрагментов и снижению энергии реорганизации среды [5]. В растворе, не содержащем солей металлов, уже через 1.5 ч присутствует лишь незначительное количество ТЭОС, в то время как в металлосодержащих системах его молекулы сохраняются в течение 3–7 ч, что связано со снижением скорости гидролиза ТЭОС из-за увеличением доли координационно-связанной воды. В спектре ЯМР ^{29}Si пленкообразующего раствора, содержащего соль марганца(II), сигнал ТЭОС практически исчезает уже через 3 ч созревания, что определяется высокой лабильностью и низкой устойчивостью комплексных соединений марганца. Пленкообразующий раствор, содержащий никель(II), характеризуется более высокой концентрацией ди- и тригидроксипроизводных ТЭОС по сравнению с другими растворами (табл. 1), что приводит к относительному увеличению концентрации соответствующих продуктов конденсации гидроксисиланов и росту вязкости раствора (рис. 2). Охлаждение растворов в процессе их созревания и увеличение концентрации соли *d*-металла также существенно влияют на реологические характеристики пленкообразующих растворов, а также на морфологию поверхностных и свойства синтезируемых из них тонкопленочных материалов. Установлено, что растворы, выдержанные при 5–10°C, характеризуются более высокими значениями кинематической вязкости, стабильны на протяжении 1.5 мес и могут с успехом применяться для синтеза высокопористых наноструктурированных пленок (рис. 3).

Процессы формирования тонкопленочных систем состава $SiO_2-M_xO_y$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) завершаются при термической обработке нанесенных на подложки пленкообразующих раство-

Таблица 1. Изменение интегральной интенсивности сигналов ЯМР ^{29}Si кремнийсодержащих фрагментов в процессе созревания ПОР

Фрагмент кремнеземистой матрицы	Интегральная интенсивность сигналов ЯМР (м.д.) при времени созревания раствора							
	10 мин				180 мин			
	Без M^{y+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Без M^{y+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
$Si(OC_2H_5)_4$	0.16	0.22	0.13	0.38	–	0.06	0.11	0.28
$(HO)Si(OC_2H_5)_3$	0.07	0.11	0.23	0.10	–	0.02	0.15	–
$(HO)_2Si(OC_2H_5)_2$	0.17	0.04	0.15	0.34	–	–	–	–
$(HO)_3Si(OC_2H_5)$	0.06	0.10	0.43	0.70	–	–	–	–
$SiOSi(OH)_2(OC_2H_5)$	0.48	–	0.25	–	0.12	–	0.10	0.23
$Si(OSi)_2(OH)_2$	–	–	–	–	0.14	–	–	0.60
$Si(OSi)_2(OH)(OM)^+$	–	–	–	–	–	0.30	0.42	0.07
$Si(OSi)_3(OM)^+$	–	–	–	–	–	0.13	0.22	–
$Si(OSi)_3(OH)$	–	–	–	–	0.10	–	–	0.09

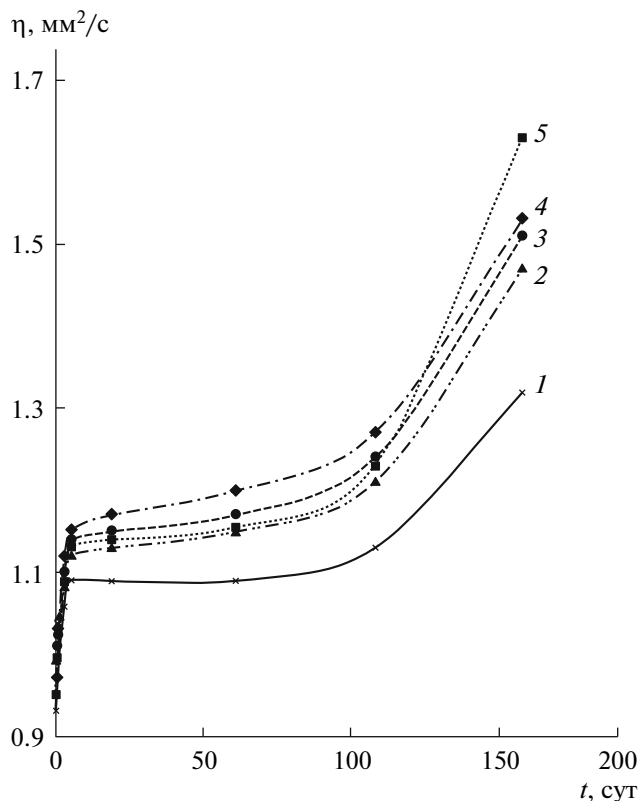


Рис. 2. Изменение во времени вязкости пленкообразующих растворов с концентрацией соли *d*-металла 0.08 моль/л.
1 – соль отсутствует; 2 – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3 – $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4 – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

ров, приводящей к удалению воды, этанола, окислению и разложению оксигидроксидов металлов, а также к сгоранию остаточных органических фрагментов. Немаловажным фактором, влияющим на морфологию поверхности пленок $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, на их оптические и сорбционные свойства, является скорость нагревания при отжиге. Оптимизация этого параметра способствовала увеличению удельной поверхности пленок, содержащих Mn_2O_3 , Co_3O_4 или NiO , в 3–5 раз, что связано с ростом пористости пленок и объясняет наблюдаемую чувствительность электросопротивления к адсорбции газов-восстановителей. Установлено, что изменение скорости нагревания в процессе синтеза пленок $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не приводит к нарушению их сплошности из-за низкого содержания в исходном пленкообразующем растворе воды, обусловленного высокой гидролизуемостью FeCl_3 [6].

Установлено, что сенсорный отклик композитных пленок $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ и $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ на газообразный водород в несколько раз выше такового для датчиков на основе индивидуальных оксидов никеля и кобальта, а тонкопленочная система

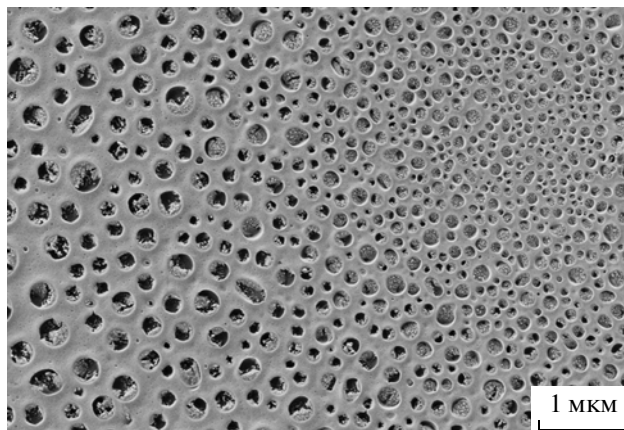


Рис. 3. Микрофотография образца пленки $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ с концентрацией Co_3O_4 30 мас. %. $T_{\text{отжиг}} 700^\circ\text{C}$.

$\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ характеризуется отсутствием чувствительности к подаваемому газу (рис. 4). Результаты исследования сенсорных характеристик пленок приведены в табл. 2. Сравнительный анализ показал, что сенсорный отклик синтезированных композитов определяется не только дефектностью поверхности пленок, но и типом центров адсорбции. По результатам кислотно-основного анализа поверхности порошков исследуемых систем установлено, что системы $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ и $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ характеризуются более высокими значениями pH изоионной точки (7.86 и 7.66 соответственно), а система $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – самым низким (7.36). Это позволило предположить, что относительно высокая чувствительность пленок $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ и $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ по отношению к бутану и водороду обусловлена не только их развитой структурой, но и преобладанием на поверхности этих пленок апротонных центров основного типа (основных центров Льюиса), способных разрыхлять связи H-N и C-N адсорбирующихся молекул. Изменение проводимости сенсоров на основе системы $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при подаче в камеру аммиака

Таблица 2. Сенсорная чувствительность пленок состава $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) с концентрацией M_xO_y 30 мас. %

Газ	Содержание газа, г/м³	Сенсорный отклик пленок $\Delta R_c/R_0$, отн. ед.		
		$\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$	$\text{SiO}_2\text{-NiO}$
CH_4	28	-0.49	0.20	0.57
C_4H_{10}	48	-0.73	1.38	0.98
CO	1.50	-0.92	–	0.24
H_2	0.11	–	4.80	1.90
NH_3	0.06	-0.68	–	–

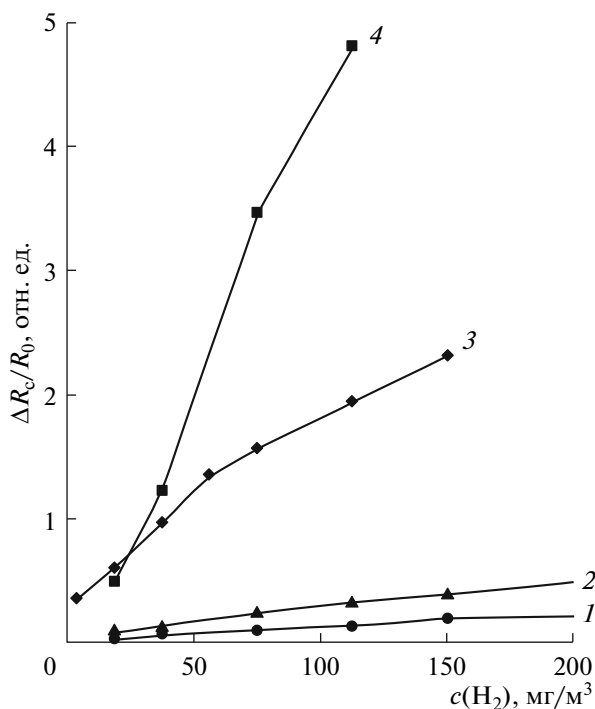


Рис. 4. Концентрационные зависимости сенсорного отклика пленок на воздействие водорода:
 1 – Co_3O_4 ; 2 – NiO, 3 – SiO_2-NiO (30 мас. % NiO), 4 – $SiO_2-Co_3O_4$ (30 мас. % Co_3O_4).

или угарного газа объясняется повышенной концентрацией на поверхности пленок апротонных центров кислотного типа [7, 8].

Таким образом, в настоящей работе с использованием комплекса физико-химических методов впервые исследованы процессы созревания плен-

кообразующих растворов, содержащих ТЭОС и соли *d*-металлов, установлены основные факторы, влияющие на морфологию поверхности синтезируемых тонкопленочных материалов и их газовую чувствительность.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы” (государственный контракт № 16.513.11.3094 от 26 июля 2011 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.К., Шапорев А.С., Кирюхин Д.П. и др. // ДАН. 2010. Т. 430. № 5. С. 630–633.
2. Rudov F.V., Anisimov O.V., Maksimova N.K., et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 7. P. 1220–1225.
3. Casu M., Lai A., Musinu A., Piccaluga G., Solinas S. // J. Materials Sci. 2001. V. 36. P. 3731–3735.
4. Замятин Н.В., Севастьянов Е.Ю. // Докл. ТУСУР. Управление, вычисл. техника и информатика. 2010. Т. 21. № 1. Ч. 2. С. 207–212.
5. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1995. Т. 2. 319 с.
6. Бричкова В.Ю., Бричков А.С., Егорова Л.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. В. 11. С. 139–Ц142.
7. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Курьянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 326 с.
8. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2007. 284 с.