

Богданов Сергей Александрович – Технологический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге; e-mail: bogdanov_sa@mail.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: 88634371663; кафедра физики; к.т.н.; доцент.

Захаров Анатолий Григорьевич – e-mail: zakharov@egf.tsure.ru; кафедра физики; д.т.н.; профессор.

Лытюк Александр Анатольевич – e-mail: realspolock@gmail.com; кафедра физики; аспирант.

Bogdanov Sergey Aleksandrovich – Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”; e-mail: bogdanov_sa@mail.ru; 44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371663; the department of physics; cand. of eng. sc.; associate professor.

Zakharov Anatoliy Grigorievich – e-mail: zakharov@egf.tsure.ru; the department of physics; dr. of eng. sc.; professor.

Lytyuk Alexander Anatolievich – e-mail: realspolock@gmail.com; the department of physics; postgraduate student.

УДК 539.217.5:546.28

В.В. Петров, Н.К. Плуготаренко, А.А. Вороной

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК
НАНОРАЗМЕРНОГО МАТЕРИАЛА SiO_2SnO_x , ПОЛУЧЕННОГО
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ***

Изучены особенности формирования золь-гель методом тонких пленок газочувствительного материала состава SiO_2SnO_x . Установлено, что для пленок, полученных из золей с температурой его формирования 30°C , при увеличении в золе соотношения $\text{TEOS}/\text{SnCl}_4$ количество выступов уменьшается, и образуются поры, количество которых возрастает. Показано, что поверхности пленок, сформированных из золей, которые были приготовлены, созрели и хранились при 10°C , показали отсутствие пор на поверхности вне зависимости от температуры отжига. Определено, что для пленок, полученных по такой технологии, с увеличением температуры отжига при неизменном соотношении $\text{TEOS}/\text{SnCl}_4$, высота выступов увеличивается. Все образцы имеют поверхность с равномерно распределенными выступами.

Золь-гель метод; газочувствительный материал; морфология поверхности пленки.

V.V. Petrov, N.K. Plugotarenko, A.A. Voronoy

**RESEARCH OF MORPHOLOGY OF SURFACE OF FILMS NANO-SIZED
MATERIAL SiO_2SnO_x , RECEIVED ZOL-GEL METHOD**

Features formation zol-gel by method of thin films gas sensing structure SiO_2SnO_x material have been studied. It is established that for films obtained from the sols with the temperature of its formation 30°C , with an increase in the ash ratio of $\text{TEOS}/\text{SnCl}_4$ number of peaks decreases, and the pores are formed, the number of which is growing. It is shown that the surface of the films obtained from the sols formed, which were prepared, matured and kept at 10°C showed the ab-

* Данная работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.», государственный контракт № 02.740.11.0122).

sence of pores on the surface irrespective of the temperature annealing. It is defined that for the films received on such technology, with increase in temperature of annealing at invariable ratio of TЭОС/SnCl₄, the height of peaks increases. All samples have a surface with in regular intervals distributed peaks.

Sol-gel method; gas-sensitive material; morphology of the film surface.

Пленки наноразмерного материала SiO₂SnO_x, полученные золь-гель методом, используются в качестве газочувствительных материалов (ГЧМ) сенсоров газов. Пленкообразующий раствор приготавливался на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), воды, изобутилового спирта и хлорида олова (IV) с концентрацией 0,087, 0,14 и 0,29 моль/л (соотношение ТЭОС/SnCl₄ = 20; 7; 4, соответственно) [1]. Ранее нами проводились исследования морфологии поверхности пленок, сформированных из пленкообразующих растворов, полученных при температурах приготовления и созревания 20 и 30 °С [2, 3], которые хранились при комнатной температуре. Пленки были получены методом центрифугирования на кремниевые подложки. Отжиг пленок производился при 400, 500 и 600 °С. Было указано, что параметры созревания пленкообразующего раствора и его состав оказывают непосредственное влияние на морфологию поверхности, получаемой из него пленки [2]. Было отмечено, что морфология поверхности пленки, полученных из растворов, приготовленных и созревших при 10 °С, отличается от морфологии поверхности пленок, приготовленных и созревших при 20 и 30 °С.

Целью данной статьи являлось дальнейшее исследование морфологии поверхности пленок материала SiO₂SnO_x, сформированных из спиртовых растворов ТЭОС, которые приготавливались, созревали и хранились при 10 °С. Отжиг пленок производился при 400, 500 и 600 °С.

Образцы полученных пленок, размером 25 мкм², были исследованы с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) [4], а с помощью программы Image Analysis оценивались статистические параметры поверхности, такие как: среднеквадратичная шероховатость S_q, характеризующая развитость поверхности пленки, количество, средние размеры, а также доля пор и выступов. Доля выступов (пор) определялась как отношение площади занимаемой выступами (порами) к исследуемой площади поверхности образца. Изучение морфологии поверхности пленок, полученных из исследуемых зольей, приготовленных и созревших при 20 и 30 °С и хранившихся при комнатной температуре (табл. 1), значительно отличаются от пленок, полученных из зольей, приготовленных, созревших и хранившихся при 10 °С (табл. 2). Температура отжига пленок составляла 400, 500 и 600 °С.

Таблица 1

Параметры морфологии поверхности пленок материала SiO₂SnO_x, сформированных из зольей, приготовленных и созревших при 20 и 30 °С

Соотношение ТЭОС/SnCl ₄	Температура формирования золья, °С	Температура отжига, °С	Поры				Выступы				S _q , нм
			Количество	Средняя глубина, нм	Средний диаметр, нм	Доля, %	Количество	Средняя высота, нм	Средний диаметр, нм	Доля, %	
20	20	400	127	19,9	315	2,8	-	-	-	-	4,7
7			-	-	-	-	124	20,0	137	24,8	2,6
4			-	-	-	-	115	95,2	166	23,0	18,3
20	30		142	6,8	104	13,6	-	-	-	-	1,4
7			103	13,4	118	7,8	-	-	-	-	2,0
4			-	-	-	-	76	104,5	154	31,6	15,4

20	20	500	-	-	-	-	55	15,7	250	21,3	2,3
7			217	12,5	78	15,6	-	-	-	-	2,2
4			-	-	-	-	154	34,6	190	34,0	7,3
20	30		220	9,0	69	7,0	-	-	-	-	1,3
7			129	22,0	157	16,5	-	-	-	-	3,8
4			-	-	-	-	122	28,4	122	21,5	3,5
20	20	600	-	-	-	-	39	20,5	222	25,7	3,3
7			-	-	-	-	177	7,8	108	26,3	1,2
4			-	-	-	-	130	31,4	161	19,2	5,2
20	30		-	-	-	-	261	7,0	104	32,0	1,4
7			82	22,1	216	38,0	-	-	-	-	4,8
4			-	-	-	-	193	36,0	270	22,6	5,0

Анализ результатов, приведенных в табл. 1, показывает, что поверхность образцов пленок, полученных из золь с соотношением ТЭОС/SnCl₄=20, содержит и поры, и выступы независимо от температур созревания раствора и отжига пленки.

Поверхность образцов пленок, сформированных из золь с соотношением ТЭОС/SnCl₄=7, созревших при 20 °С, также содержит и поры, и выступы, но пленки, полученные из золь, созревших при 30 °С, содержат только поры. Наибольшей долей (38,0 %) и глубиной (22,1 нм) пор обладала пленка, полученная из золь, созревшего при 30 °С и отожженная при 600 °С (рис. 1,б).

Поверхность образцов пленок, сформированных из золь с соотношением ТЭОС/SnCl₄=4, независимо от температур созревания раствора и отжига пленки, имеет только выступы конусовидной формы (рис. 1,а). Наибольшей долей (34 %) невысоких выступов (35 нм) характеризуется поверхность пленки, полученной из золь, созревшего при 20 °С, отожженной при 500 °С (рис. 1,а).

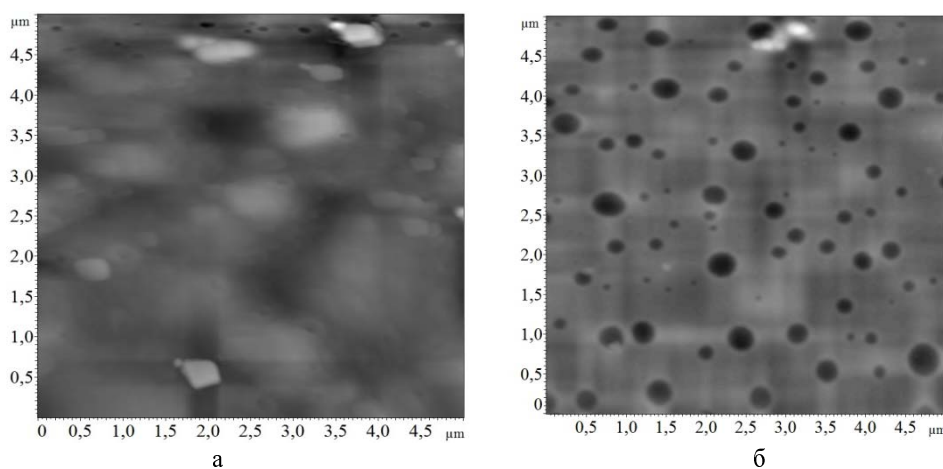


Рис. 1. Морфология поверхности пленок материала SiO₂/SnO_x, сформированных из золь с соотношением ТЭОС/SnCl₄, равным 4 (а) и 7 (б), при температуре их созревания 20 °С (а) и 30 °С (б), отожженных при 500 °С (а) и 600 °С (б)

Анализ поверхности пленок, полученных из золь приготовленных, созревших и хранившихся при 10 °С (табл. 2), показал отсутствие пор вне зависимости от температуры отжига. Все образцы имеют поверхность с равномерно распределенными выступами, имеющими форму параллелепипеда, с небольшим разбросом по высоте. При одной температуре отжига с уменьшением соотношения ТЭОС/SnCl₄, высота выступов и среднеквадратичная шероховатость S_q возрастают, а с увеличением температуры отжига при неизменном соотношении ТЭОС/SnCl₄ длина выступов и S_q увеличиваются (рис. 2, табл. 2). При этом можно заметить, что максимальные значения S_q наблю-

даются на поверхности материала, полученного из раствора с соотношением ТЭОС/SnCl₄, равным 4, т.е. с наибольшей концентрацией хлорида олова в растворе.

Известно, что при температуре созревания и хранения золь-гель раствора 20 °С и выше происходит реакция гидролиза, приводящая к существованию радикалов -Si-O- и -Sn-O- и их сополимеризация в полимерную сетку [5]. При высокотемпературном отжиге органические продукты реакции выходят из этой сетки, разрывая ее и образуя на поверхности поры (рис. 1,б). Однако при температуре созревания и хранения золь-гель раствора 10 °С происходит замедление реакции сополимеризации, приводящее к образованию отдельных блоков -(SiO₂)_n- и -(SnO_x)_n-. При высокотемпературном отжиге органические продукты реакции вероятно выходят из такой структуры без образования на поверхности материала пор (рис. 2). Аналогичные процессы протекают, вероятно, и при высокой концентрации SnCl₄ в растворе (рис. 1,а).

Таблица 2

Параметры морфологии поверхности пленок материала SiO₂SnO_x, сформированных из золь, приготовленных, созревших и хранившихся при 10 °С

Соотношение ТЭОС/SnCl ₄	Температура формирования золя, °С	Температура отжига, °С	Выступы				Sq, нм
			Количество	Средняя высота, нм	Средняя длина, нм	Доля, %	
20	10	400	252	2,0	91	28,6	0,5
7			332	4,4	111	25,2	0,9
4			260	6,4	124	20,6	1,2
20		500	323	4,5	111	21,8	0,7
7			309	4,8	115	22,3	0,9
4			229	35,5	144	24,0	6,4
20		600	300	4,2	131	38,1	0,8
7			261	4,2	118	23,9	0,9
4			217	40,9	150	23,8	6,6

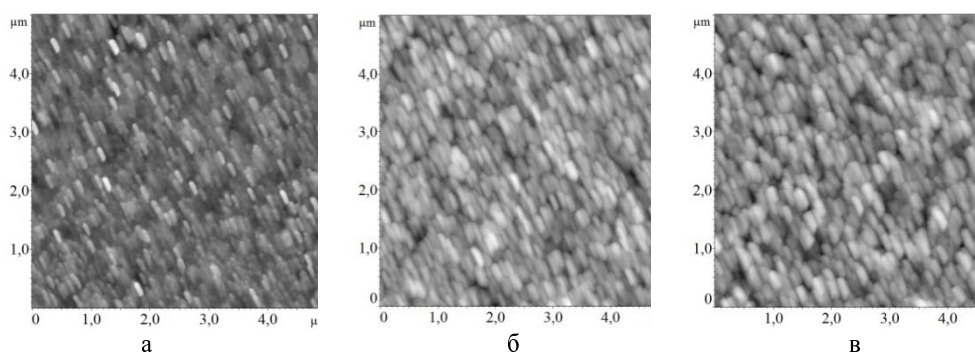


Рис. 2. Морфология поверхности пленок материала SiO₂SnO_x, сформированных из золя с соотношением ТЭОС/SnCl₄ = 4 при температуре его созревания и хранения 10 °С и отожженной при 400 °С (а); 500 °С (б); 600 °С (в)

Дальнейший отжиг при 400, 500 и 600 °С сформированных из растворов ТЭОС и хлорида олова (IV) пленок приводит к образованию кристаллических оксидов олова SnO₂ и SnO в них, за счет которых у пленок материала SiO₂SnO_x проявляются газочувствительные свойства. Оксид кремния при таких температурах отжига находится в аморфном состоянии [1].

Таким образом, из растворов ТЭОС и хлорида олова (IV) сформированных, созревших и хранившихся при низкой температуре (10°C), а также из растворов с высокой концентрацией SnCl_4 (0,29 моль/л), при отжиге при 400, 500 и 600°C образуются пленки материала SiO_2SnO_x , поверхность которых содержит только выступы. А из растворов ТЭОС и хлорида олова (IV) сформированных и созревших при температуре 20°C и выше, а также из растворов с концентрацией SnCl_4 (0,087 и 0,14 моль/л) образуются пленки материала SiO_2SnO_x , поверхность которых содержит выступы и поры.

Выражаем благодарность сотрудникам НОЦ «Нанотехнологии» ЮФУ за помощь в проведении АСМ измерений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Петров В.В., Королев А.Н.* Наноразмерные оксидные материалы для сенсоров газов. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2008. – 153 с.
2. *Шилова О.А.* Силикатные наноразмерные пленки, получаемые золь-гель методом, для планарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31, № 2. – С. 270-293.
3. *Плуготаренко Н.К., Королев А.Н., Петров В.В., Назарова Т.Н.* Влияние состава зольей, получаемых из водно-спиртовых растворов тетраэтоксисилана и SnCl_4 , на морфологию поверхности формируемых из них пленок // Неорганические материалы. – 2007. – № 7. – С. 1-5.
4. *Петров В.В., Назарова Т.Н., Копылова Н.Ф., Заблуда О.В., Кисилев И., Брунс М.* Исследование физико-химических и электрофизических свойств, газочувствительных характеристик нанокompозитных пленок состава $\text{SiO}_2\text{-SnO}_x\text{-CuO}_y$ // Нано- и микросистемная техника. – 2010. – № 8. – С. 15-21.
5. *Горшков В.С., Савельев В.Г., Ведоров Н.Ф.* Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н. Е.В. Канапко.

Петров Виктор Владимирович – Технологический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге; e-mail: vvpetrov@inbox.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: 88634371624; кафедра химии и экологии; к.т.н.; доцент.

Плуготаренко Нина Константиновна – e-mail: plugotarenko@mail.ru; кафедра химии и экологии; доцент.

Вороной Алексей Александрович – e-mail: aleksej-voronoj@yandex.ru; аспирант.

Petrov Viktor Vladimirovich – Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”; e-mail: vvpetrov@inbox.ru; 44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371624; the department of chemistry and ecology; associate professor.

Plugotarenko Nina Konstantinovna – e-mail: plugotarenko@mail.ru; the department of chemistry and ecology; associate professor.

Voronoj Aleksey Aleksandrovich – e-mail: aleksej-voronoj@yandex.ru; the department of chemistry and ecology; postgraduate student.