

На правах рукописи

Абрашова Екатерина Викторовна

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И АНАЛИЗ
НАНОПОРИСТЫХ ФРАКТАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZnO-SnO_2-SiO_2$
ДЛЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Специальность 05.27.06 -Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2016

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Научный руководитель –
доктор физико-математических наук, профессор Мошников Вячеслав Алексеевич

Официальные оппоненты:

- Сычев Максим Максимович, доктор технических наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), заведующий кафедрой теоретических основ материаловедения
- Водкайло Екатерина Габриеловна, к.ф.-м.н., ассистент кафедры общей и технической физики, Национальный минерально-сырьевой университет "Горный".

Ведущая организация – ОАО «Авангард» (г.Санкт-Петербург)

Защита состоится “30” ноября 2016 года в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.238.04 при Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, дом 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте университета: <http://www.eltech.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.238.04,
д.ф.-м.н., профессор



Мошников В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

В современном мире предъявляются новые требования к материалам и структурам. Появились новые пористые материалы с иерархическим строением, фрактальными и перколяционными свойствами. Особый интерес в настоящее время представляют сложные многокомпонентные системы на основе оксидов различных элементов, изучение влияния различных добавок на их свойства. На оксидных системах достигнут заметный прогресс по созданию газочувствительных слоев. Разработаны методики получения сетчатых структур золь-гель методом, как в двухмерном, так и в трехмерном пространстве, созданы слои с перколяционной сетчатой структурой вблизи порога протекания, обладающие высокой газочувствительностью^[1, 2, 3, 4].

Дальнейший прогресс технологии газочувствительных слоев с сетчатой структурой сдерживается отсутствием развитых представлений о формировании пор с наноразмерами, об управлении образованием и изменением сетки связей в процессе синерезиса. Особую сложность представляет отсутствие методик тестирования размеров фрактальных областей в перколяционных структурах вдали от порога протекания.

Целью работы являлось развитие методик получения структур системы ZnO-SnO₂-SiO₂ с контролируемой морфологией золь-гель методом, а также критериев анализа и методов диагностики фрактальных пористых систем

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Разработать технологические принципы, обеспечивающие эффективное управление пористостью фрактальных сетчатых структур.
2. Развить приемы оценки электрофизических свойств газочувствительных фрактальных поверхностей методом спектроскопии импеданса при вариации газовых индикаторов.
3. Предложить модель, объясняющую особенности механизмов формирования аналитического отклика при изменении кинетики адсорбционно-десорбционных процессов.
4. Выработать критерии оценки постперколяционных кластеров по определению корреляционного радиуса фрактальных областей с использованием теории мультифракталов.
5. Предложить конструкцию газочувствительного датчика для повышения порога чувствительности.

Научная новизна:

1. Показана возможность управления морфологическими (фрактальными) и энергетическими свойствами многокомпонентной системы, полученной методом золь-гель, путем добавления примесей с валентностью, отличной от валентности базовых элементов.

2. Предложена методика использования газа-индикатора в комбинированном методе спектроскопии импеданса для выявления особенностей энергетических характеристик материалов. Установлено и показано, что при вариации газа-индикатора возможно выявить эти особенности на примере материалов с фрактальной структурой.

3. Впервые предложена и реализована методика определения размеров фрактальных функциональных элементов в перколяционных микро- и наносистемах с применением мультифрактального анализа изображений, полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Показано, что для традиционных условий получения золь-гель тонких слоев системы оксидов ZnO-SnO₂-SiO₂ этот размер составляет 10 нм.

4. Предложен и реализован способ и макет устройства предварительной концентрации газа в отдельной накопительной камере с использованием вспомогательных фрактальных структур с повышенной адсорбционной способностью с целью увеличения порога чувствительности газочувствительного датчика.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Управление нанопористостью в многокомпонентных гетеросистемах обеспечивается не только изменением состава прекурсоров и растворителей, а также температурных режимов обработки, но и путем введения допирующих примесей с валентностью отличной от валентности базовых элементов. При этом изменяются как фрактальные, так и энергетические параметры системы.
2. Комбинированный метод спектроскопии импеданса при вариации температуры и используемого газа-индикатора позволяет выявить особенности энергетических характеристик материалов с фрактальной структурой по изменению аналитического отклика вплоть до смены его характера
3. Анализ данных атомно-силовой микроскопии рельефа поверхности с использованием теории мультифрактального анализа позволяет проводить диагностику сетчатых фрактальных систем с определением максимальных размеров корреляционного радиуса, при которых сохраняются фрактальные свойства
4. Предел обнаружения для перколяционного селективного газочувствительного датчика может быть снижен путем использования дополнительного пористого фрактального слоя с повышенной адсорбционной способностью к анализируемому газу и импульсной тепловой десорбции в момент измерения.

(Научное положение защищено патентом на полезную модель РФ)

Научной новизне отвечают все научные положения.

Обоснованность и достоверность полученных результатов подтверждается сопоставлением полученных экспериментально данных с результатами измерений независимыми методами, теоретическими моделями и современными литературными данными.

Практическая значимость работы сводятся к следующему:

1. Разработан способ получения материалов с контролируемой пористостью на основе золь-гель технологии путем введения добавок с валентностью отличной от валентности базовых элементов.

2. Предложена и реализована методика контроля энергетических особенностей материалов методами комбинированной спектроскопии импеданса посредством вариации газов-индикаторов.

3. Предложена и реализована экспресс-методика оценки размеров структурных элементов фрактальных объектов с применением обработки АСМ-изображений методами мультифрактального анализа.

4. Создана экспериментальная установка устройства для концентрирования примесей в газе с целью увеличения порога чувствительности газочувствительного датчика. /Патент на полезную модель № 160482, зарегистрировано в Гос.реестре полезных моделей РФ 25 февраля 2016

Внедрение результатов исследования:

Результаты работы отражены в отчетах по выполнению НИР в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг ГК П 1249 06.07.2010, в рамках госзадания (проектная часть) Минобрнауки РФ № 16.2112-2014 К

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

На международных конференциях: VIII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» СПб, 2012г.; 16-ой научной молодежной школе с международным участием «Материалы и технологии гибкой электроники», СПб, 2013г.; Международных научно-технических конференциях «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC – 2013, 2014, 2015), Москва, 2013- 2015гг.; 1st International School and Conference “Saint–Petersburg OPEN 2014”: Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, S-Pb, Russia, 2014 г.; II Научно-техническая конференция с международным участием «Наноиндустрия и технологии будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых, СПб, 2014г.; Международной молодежной конференции Физика.СПб,2015г.

На всероссийских конференциях: V, VI, VII, VIII Всероссийских школах семинарах студентов, аспирантов и молодых ученых НАНОДИАГНОСТИКА, Рязань, 2012 - 2015 гг.; Российская молодежная конференция по физике и астрономии Физика СПб, 2012 -2014 гг.; X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", ИМЕТ РАН, Москва, 2013г.; Всероссийская молодежная школа-семинар «Диагностика наноматериалов и наноструктур» / НАНОДИАГНОСТИКА, 2013, 2014 гг.; II Всероссийская научная конференция «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики 3-го поколения», Чебоксары, 2014г.; VI Всероссийской научно-технической школе-конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (Молодые ученые - 2014), Москва, 2014; Всероссийской конференции и школе для молодых ученых «Системы обеспечения техносферной безопасности», Таганрог, 2015г.

На прочих конференциях: 66, 68, 69 научно-технических конференциях, посвященных Дню радио, СПб, 2011, 2013, 2014; 15,16 научных молодежных школах по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем», СПб, 2013, 2014 гг.; 63, 66, 67 научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава СПбГЭТУ, СПб, 2010, 2013,2014 гг.

Публикации. Основные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 17 печатных работах, среди которых 3 научные статьи в рецензируемых изданиях, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ, 4 статьи были опубликованы в зарубежных изданиях, индексируемых в базе WoS, 1 патент на полезную модель и 9 статей опубликованных в изданиях, входящих в базу РИНЦ.

Личный вклад автора. Автором лично выполнены все эксперименты по получению образцов, все исследования методом спектроскопии импеданса, частично исследования с применением АСМ, расчеты методом фрактального и мультифрактального анализа, обработка и представления результатов в виде графиков, таблиц, диаграмм, а также непосредственное участие в создании и апробировании устройства для концентрирования примесей в газе.

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, изложенных на 156 страницах машинописного текста. Диссертация включает 41 рисунок, 9 таблиц и список литературы из 170 наименований.

Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность Научному руководителю д.ф.-м. н., профессору Мошникову Вячеславу Алексеевичу за постановку задачи, обсуждение результатов экспериментов, ценные идеи и замечания.

Автор испытывает глубокую признательность к заведующему кафедрой микро- и нанозлектроники проф. Лучинину Виктору Викторовичу за неизменную поддержку, полезные замечания при обсуждении результатов.

Также искреннюю благодарность автор выражает коллегам Кононовой И.Е., Пермякову Н.В., Гарееву К.Г., Мараевой Е.В., Матюшкину Л.Б., Барановскому М.В., Арсентьеву М.Ю., Спивак Ю.М., Налимовой С.С., Бобкову А.А., с которыми выполнены и опубликованы совместные работы, а также доц. Виолиной Г.Н. и доц. Александровой О.А за ценные замечания и помощь в обсуждении результатов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выполненных исследований, определены цель и задачи работы, выделены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер и посвящена основным аспектам получения и применения исследуемых материалов с прогнозированием их свойств. Рассмотрены основные методы получения материалов системы элементов Zn-Sn- O. Особо выделен золь-гель метод, как наиболее универсальный и экономичный. Так как материалы, сформированные золь-гель методом, имеют не строго упорядоченную структуру, рассмотрены способы сравнения материалов методами фрактального и мультифрактального анализа. Также освещены основы теоретического моделирования структур методом квантовой химии, позволяющего оценить энергетику внедрения атомов в кристаллическую структуру исследуемых материалов. Обсуждаются вопросы о возможности получения адгезионных свойств путем введения кремния в систему Zn-Sn- O.

Во второй главе приведены конкретные данные об использованных прекурсорах, а также сведения о температурно-временных режимах получения и основных методах диагностики, используемых в работе.

В качестве объектов исследования выступали материалы системы оксидов цинка, олова и кремния в виде порошков, тонких пленок и объемных материалов, состав которых располагается на квазибинарном разрезе треугольника Гиббса (Рис.1.) $ZnO - SnO_2$, содержащем устойчивые соединения со структурой шпинели Zn_2SnO_4 и со структурой перовскита $ZnSnO_3$. Для обеспечения адгезии в систему металлооксидов добавляли диоксид кремния, прекурсор тетраэтоксисилан. При этом повышались пленкообразующие свойства, и улучшалась адгезия к подложкам из стекла и силтала.

Для формирования объемных образцов в качестве катализаторов был опробован перечень различных кислот: плавиковая, серная, азотная, соляная уксусная. В случае использования плавиковой, серной и азотной кислот реакция носила бурный характер с формированием непрозрачной пористой матрицы в форме пены. В случае использования в качестве катализатора соляной кислоты процесс полимеризации в закрытой емкости при комнатной температуре и атмосферном давлении проходил в течение 12-18 часов, в условиях использования уксусной кислоты – в течение 2-3 суток.

При синерезисе наблюдалось уменьшение объема в 7-10 раз. При сушке в закрытой колбе в течении 2-3 месяцев. В качестве рекомендации по развитию работ в данном направлении следует отметить перспективность таких материалов для перколяционных нанокомпозитов со взимопроникающими сетками. а также для нанокомпозитов с внедренными квантовыми точками и наночастицами с мягкой кристаллической структурой.

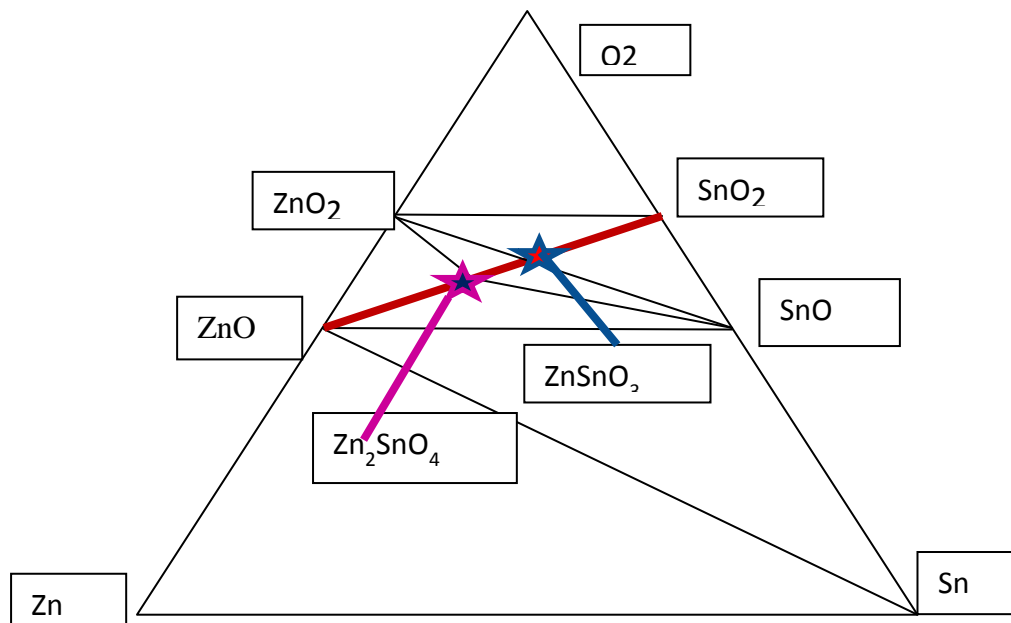


Рис.1. Состав исследуемых материалов на треугольнике Гиббса. На треугольнике обозначен квазибинарный разрез, содержащий устойчивые соединения Zn_2SnO_4 и $ZnSnO_3$.

Для исследования влияния допирования на морфологические и электрофизические свойства материала в исходную композицию вводились атомы Cu и Dy в количестве до 20%. Также в данной главе рассмотрены основные методы характеристики полученных материалов, включая: методы сканирующей зондовой микроскопии, метод сорбометрии, анализ структуры дифракции быстрых электронов, метод оптического поглощения.

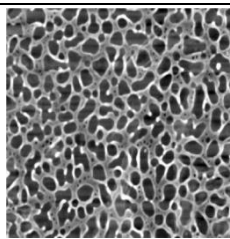
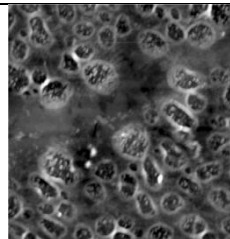
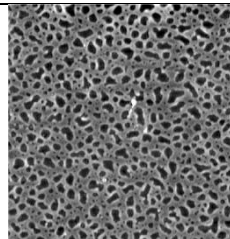
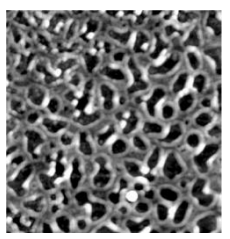
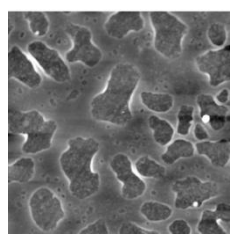
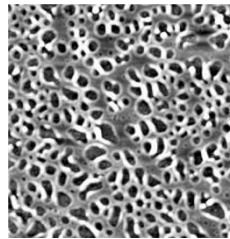
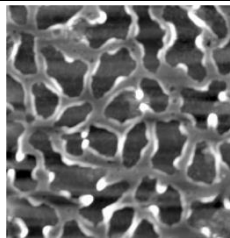
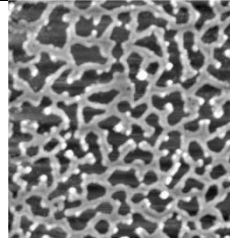
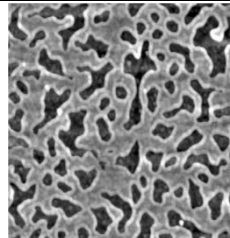
Для получения металлооксидов системы Zn-Sn-Si-O в качестве исходных компонентов были использованы соли соответствующих металлов (цинк хлористый $ZnCl_2$, олово хлористое двуводное $SnCl_2 \cdot 2H_2O$). В качестве растворителей использовались спирты с различной длиной углеродной цепочки: этанол, пропанол, бутанол.

На начальном этапе необходимо было добиться растворения исходного источника металла в растворителе. Критерием успешного прохождения процесса растворения является отсутствие осадка. Для ускорения и полноты протекания этого процесса в работе применялось УЗ (ультразвуковое) перемешивание. Для визуального растворения исходных солей было достаточно от 10 до 30 мин УЗ воздействия. Образующаяся в результате реакции соляная кислота играет роль катализатора кислотного гидролиза, а также стабилизатора золя.

При низкой степени растворимости, как например, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в бутаноле, для катализа в прекурсор было также добавлено небольшое количество водного раствора соответствующей кислоты, в данном случае HCl. После получения устойчивого раствора исходных солей металлов в выбранном спирте без образования осадка раствор смешивался с гелеобразующим веществом.

Физико-химические процессы при золь-гель превращениях имеют сложный характер и кинетика их протекания зависит от многочисленных факторов. Упрощенные модельные представления сводятся к одновременно протекающим реакциям гидролиза и поликонденсации. При этом на стадии создания растворов образуются на молекулярном уровне частицы гидрооксидов металлов, как правило, разделенные молекулами спирта. Дополнительное добавление воды ускоряет процесс образования новых субнаночастиц гидроксидов и вероятность их взаимодействия по реакции поликонденсации. В результате атомы металлов оказываются связанными через кислородный мостик во фрактальные кластеры, а возникшие молекулы воды (или спирта) вновь вступают в процесс образования геля. Возникновение геля – это развитие перколяционной сетки связей между металлами через кислородные мостики, но плотность сетки существенно зависит от катализаторов. Также в случае сложных многокомпонентных систем особую роль в гелеобразовании играют добавки пленкообразующих и гелеобразующих веществ и процессы допирования атомами с меньшими валентностями.

Таблица 1. Изображение морфологии поверхности системы Zn-Sn-Si-O, в зависимости от состава и времени созревания (Размер изображений 5×5 мкм).

Соотношение содержания в долях по молю SnO ₂ : ZnO	Время созревания золя		
	150 часов	360 часов	1500 часов
2:1			
1:1			
1:2			

В третьей главе приведены результаты исследований структурных и электрофизических свойств материалов на основе системы Zn – Sn – Si – O. Рассмотрена зависимость степени и характера пористости от состава исследуемого материала. Показано, что при увеличении доли оксида цинка по отношению к оксиду олова удельная площадь поверхности материала и количество пор уменьшается, а их размер увеличивается, т.е. материал становится более рыхлым (Таблица 1.). Наблюдения численно подтверждены путем расчета фрактальных размерностей АСМ - изображений поверхности тонких пленок (Рис.2.), а так же данными по расчету площади поверхности порошковых материалов тех же составов, полученных методом сорбометрии (Рис.3.). Исследования поверхностной морфологии методом АСМ показали, что в результате допирования материалов на основе оксидов ZnO-SnO₂-SiO₂ элементом Dy в количестве от 5 до 15 % была получена пористая иерархическая структура (Рис. 4).

На рисунке видно, что структура содержит по меньшей мере 2 сорта пор: макропоры размером ~ 1-2мкм (рис.4.а) и микропоры размером 100-150 нм (рис.4. б).Из наличия различных по размерам пор следует, что процесс формирования фрактальных структур носит иерархический характер. На начальной стадии зарождаются и развиваются первичные фрактальные агрегаты. Изменение концентрации центров зародышеобразования, а также вариация температурно-временных режимов роста и отжига влияют на размеры фрактальных элементов структуры.

Таким образом, на современном этапе развития материаловедения фрактально – перколяционных пористых материалов очевидна актуальность разработки методов диагностики, обеспечивающих определения размеров фрактальных элементов

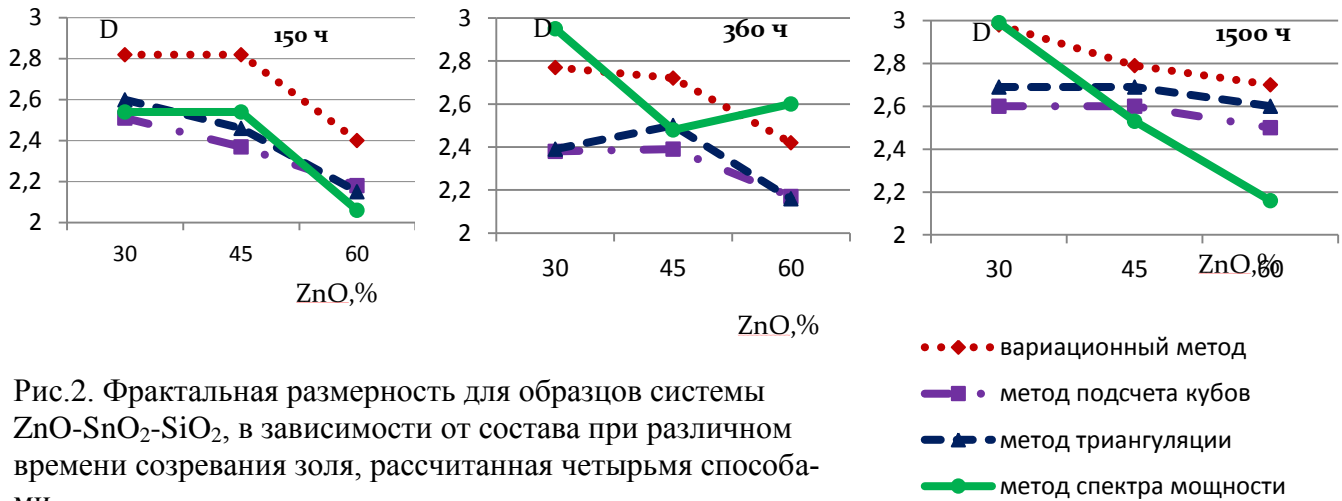


Рис.2. Фрактальная размерность для образцов системы ZnO-SnO₂-SiO₂, в зависимости от состава при различном времени созревания золя, рассчитанная четырьмя способами.

Зависимость удельной площади поверхности от относительного содержания диоксида олова в %, м²/г

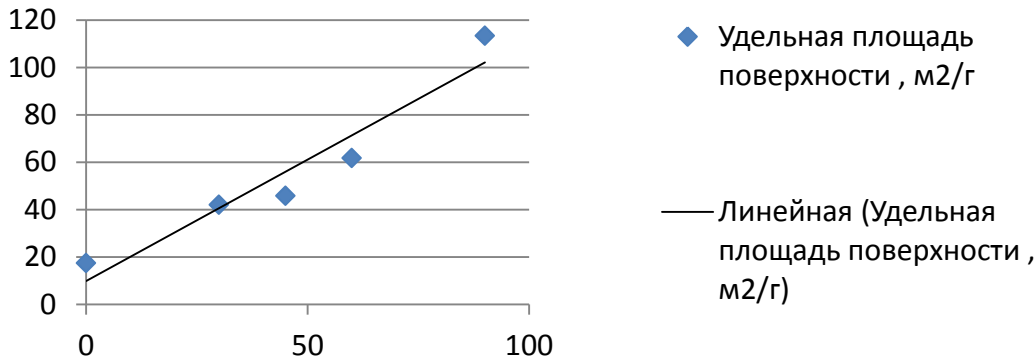


Рис.3. Зависимость удельной площади поверхности от относительного содержания диоксида олова относительно содержания оксида цинка в %, м²/г.

а

Также исследованы электрофизические и оптические свойства данной системы, построена эквивалентная схема, определены ее параметры. Установлено, что тонкие слои на основе исследованной системы, включая многослойные, имеют высокий коэффициент пропускания порядка 95 – 98% и обладают высокой стабильностью оптических характеристик. Падение коэффициента пропускания при выдержке золя около 2-х месяцев составило около 2 %.

Для исследования электрофизических характеристик материала были проведены измерения для тонкопленочных образцов на основе исследуемой системы оксидов и построены диаграммы Найквиста (зависимость мнимой части комплексного сопротивления от ее действительной части). В работе было предложено исследовать тонкие пленки составов SnO₂ – SiO₂ и ZnO – SnO₂ – SiO₂ комбинированным методом спектроскопии импеданса с применением газов индикаторов. В качестве газов индикаторов были выбраны этанол и ацетон. Особое внимание уделено развитию комбинированного метода спектроскопии импеданса при вариации температуры и газа-индикатора. Для сетчатых структур спектроскопия импеданса представляет большой интерес как метод чувствительный к изменению траектории протекания тока и адсорбции газовых молекул.

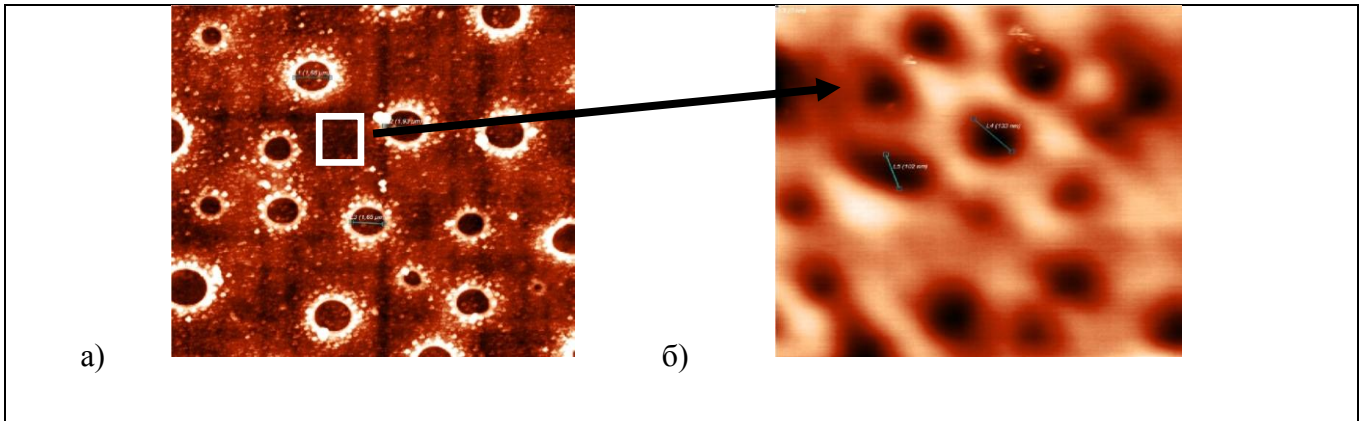


Рис. 4. Изображения морфологии поверхности тонких пленок на основе системы $\text{ZnO-SnO}_2\text{-SiO}_2$, допированных Dy, полученные методом АСМ. Размер изображения составил а) 20×20 мкм, б) 1×1 мкм.

Получены новые экспериментальные результаты, на основе которых предложена модель газочувствительности, учитывающая сложный многоэтапный характер взаимодействия газовых молекул с поверхностью и между собой. Исследования показали, что для состава на основе оксидов олова и кремния при воздействии газов реагентов активное сопротивление уменьшалось (Рис. 5). При воздействии тех же газов реагентов на полную систему оксидов цинка, олова и кремния – активное сопротивление увеличивалось (Рис.6). Такое поведение характеристик можно объяснить конкурирующим влиянием процессов сорбции и десорбции на поверхности материала (Рис.7.).

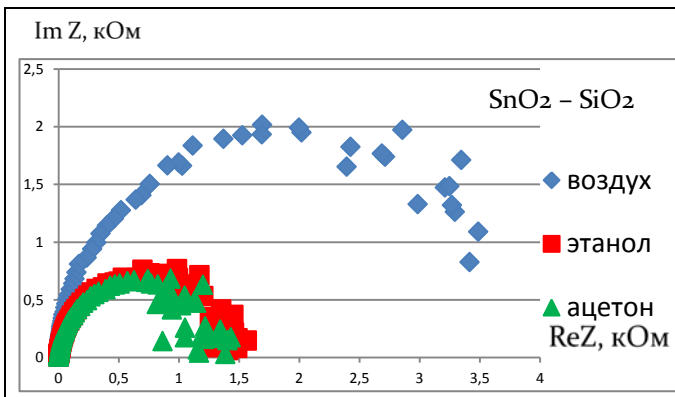


Рис. 5. Диаграмма Найквиста для системы оксидов $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ при подаче в качестве газов – индикаторов воздуха, этанола и ацетона.

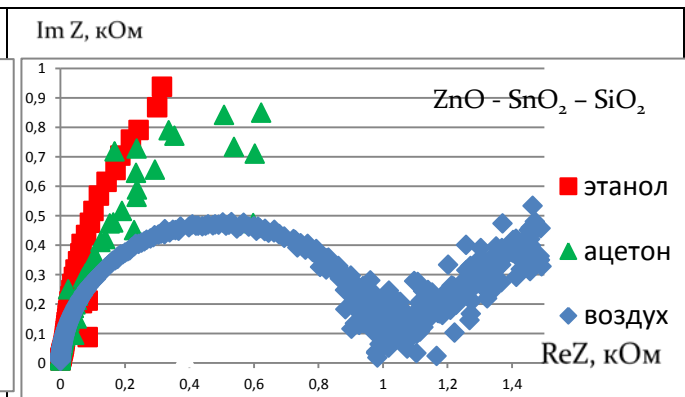
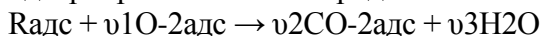


Рис. 6. Диаграмма Найквиста для системы оксидов $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ при подаче в качестве газов – индикаторов воздуха, этанола и ацетона.

При этом по результатам исследований можно сделать важный вывод : комбинированный метод спектроскопии импеданса при вариации температуры и газа-индикатора позволяет выявить особенности энергетических характеристик материалов с фрактальной структурой по изменению их аналитического отклика вплоть до смены его характера.

Упрощенно предлагаемую модель можно представить, как адсорбцию кислорода и молекул газа-индикатора в заряженном виде. При этом в отличие от классических схем на пористых фрактальных образцах возникает значительная поляризация крупных молекул газа-индикатора. Иными словами в первоначальный момент времени адсорбированные молекулы также играют акцепторную роль, притягивая электроны проводимости и выводя их из электронного транспорта. Далее, все протекает по схеме, близкой к классической. За счет реакции на поверхности уменьшается концентрация адсорбированного кислорода.



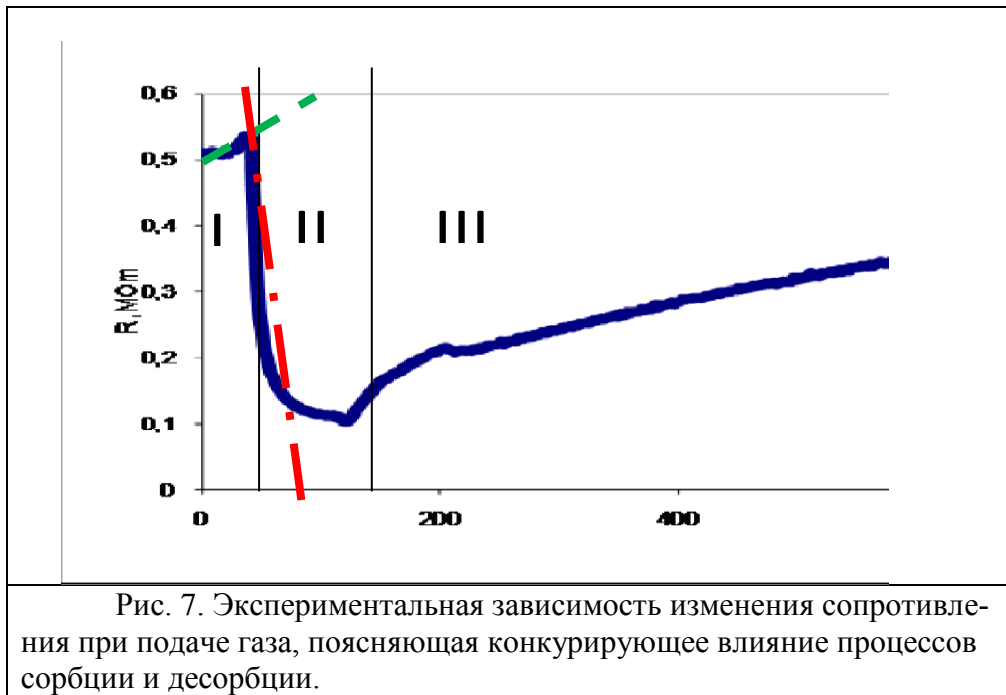
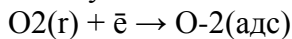


Рис. 7. Экспериментальная зависимость изменения сопротивления при подаче газа, поясняющая конкурирующее влияние процессов сорбции и десорбции.

Десорбция продуктов катализа в виде CO_2 происходит в нейтральном виде с возвратом электронов в зону проводимости (и классическим характером уменьшения сопротивления). Восстановление сопротивления после прекращения воздействия газом-индикатором осуществляется за счет адсорбции кислорода из газовой фазы на освободившиеся адсорбционные центры (Возможно существование заряженных форм кислорода также в виде заряженных атомов) .



Чем выше температура, тем выше концентрация электронов вблизи поверхности, тем выше вероятность образования адсорбционного поляризованного центра, тем интенсивнее всплеск сопротивления в начальный момент.

В настоящей работе был проведен расчет энергии замещения атома Zn или атома Sn на атом Si с помощью программы Quantum-ESPRESSO. Такой расчет был необходим для понимания процессов формирования материалов при протекании процессов гелеобразования для получения материалов системы Zn-Sn-Si-O методом золь-гель. В процессе моделирования было важно понять, какую роль будут играть атомы кремния при формировании тонкой пленки методом золь-гель, будут ли они встраиваться в полимерную матрицу оксида олова или более выгодно образование соединений с одноименными атомами или атомами Zn. Для исследований была выбрана решетка типа перовскит ZnSnO_3 (пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) как наименее исследованный материал в системе Zn-Sn-O.

Энергия образования E_f рассчитывалась по формуле:

$$E_f = E_{\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{O}_3} - E_{\text{ZnSnO}_3} + x(\text{Sn-Si}) + y(\text{Zn-Si}).$$

Таблица 2. Энергия образования дефектов (E_f) замещения для ZnSnO_3 (пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) при различных концентрациях допанта Si.

	E_f , эВ		
	5%	10%	15%
Si в позиции Sn	4.308	8.592	12.854
Si в позиции Zn	40.463	72.312	93.691

Из таблицы 2 видно, что при допировании ZnSnO_3 оксидом кремния энергетически более выгодным является размещение Si в позиции Sn. Также следует отметить, что низкие концентрации допанта энергетически предпочтительнее, то есть растворимость SiO_2 невысокая. В абсолютном выражении растворение SiO_2 невыгодно. Положительные значения E_f означают, что существует некоторый энергетический порог, который следует преодолеть при растворении. Данные расчеты проводились для теоретических условий нулевого атмосферного давления

и нулевой абсолютной температуры, эксперименты же проводятся в условиях отличных от данных. Таким образом, за счет увеличения кинетической энергии, существовала возможность преодолевать энергетический барьер некоторой величины. Соответственно растворение SiO_2 в небольших количествах возможно, и данные таблицы могут быть использованы при проведении экспериментов.

В этой работе анализируются возможности получения и управления свойствами материалов системы $\text{SnO}_2\text{-ZnO-SiO}_2$ методами золь-гель синтеза.

Как отмечалось выше, возможно предотвращение образования тройных соединений при золь-гель процессах. В то же время сокращение времени взаимодействия металлооксидных агрегатов SnO_2 и ZnO в матрице SiO_2 , а также повышение температуры взаимодействия должно приводить к повышению вероятности образования тройных соединений в нанокompозитах. Получение таких нанокompозитов представляет самостоятельный интерес для сенсорики, катализа и т.д.

С этой целью в технологический цикл был введен этап пиролиза. Контроль состава полученных материалов проводился методом рентгеновского фазового анализа и методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Исследования образцов, полученных методом CVD показали, что сформированные пленки обладают микрокристаллической структурой.

При исследовании оптических характеристик растворов, допированных Dy в количестве 5, 10 и 15 %, были получены характерные для этого элемента пики. Интенсивность поглощения была пропорциональна количеству вводимого допанта. Таким образом, в работе показано, что при добавлении элементов, имеющих полосы поглощения в определенном оптическом диапазоне на основе материалов системы оксидов цинка, олова и кремния возможно создания оптических фильтров с заданными параметрами. А также, благодаря переходам на внутренние оболочки, можно оптическими методами отслеживать интегральное содержание диспрозия в нанокompозите по характеристическим полосам поглощения, связанным с внутренним электронным строением атома.

В четвертой главе предложена методика оценки минимальных допустимых размеров функциональных элементов с использованием теории мультифрактального анализа.

Основными направлениями применения материалов на основе системы $\text{ZnO-SnO}_2\text{-SiO}_2$ являются газовая сенсорика, катализ, оптическая электроника и т.д. В большинстве случаев основную роль играют процессы происходящие на поверхности материала, в особенности при использовании тонких пленок. В то же время современная миниатюризация требует уменьшения функциональных элементов электроники. При формировании материалов золь-гель методом структуры имеют, как правило, иерархическое фрактальное строение.

При формировании реальных функциональных элементов из материалов, имеющих фрактальную геометрию, важно понимать, что структура таких материалов неоднородна. Такие структуры могут иметь огромный разброс параметров при сравнении участков одинаковой площади, имеющих разное геометрическое местоположение, что сильно ограничивает применение подобных структур в производстве за счет значительного разброса электрофизических и морфологических параметров и низкой повторяемости (Рис.8). Однако, если учесть размер корреляционного радиуса фрактальной структуры, то можно снизить разброс за счет использования структур, имеющих усредненные характеристики, в силу учета размеров и распределения характеристик фрактальных областей. Причем очевидно, что размер корреляционного радиуса будет зависеть от конкретных технологических условий и свойств определенного материала.

Для определения корреляционного радиуса предложено теорию мультифракталов, а именно определение значений основных фрактальных размерностей (D_0 – Хаусдорфа-Безиковича, D_1 – информационной, D_2 - корреляционной). Подробный вывод формул в автореферате на приводится в целях экономии места, с выводом можно более подробно ознакомиться в литературе [5,6,7].

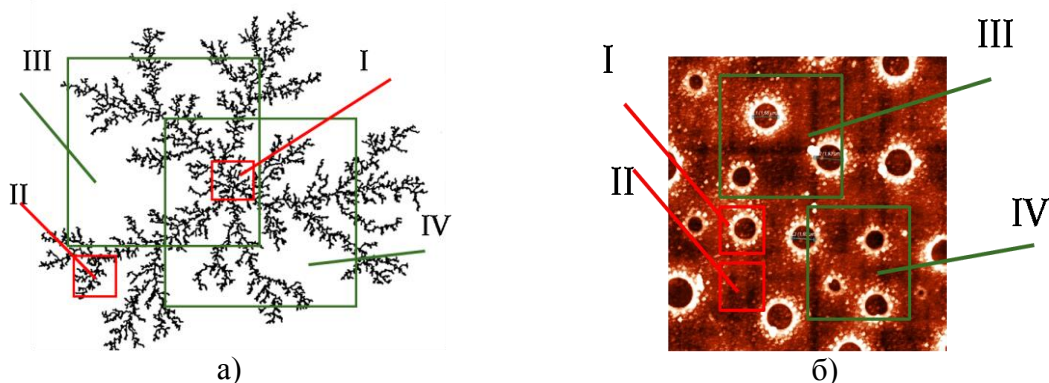


Рис. 8. Сравнение участков одинаковой площади (I, II) и (III, IV), имеющих разное геометрическое положение в одной фрактальной структуре: а) модельное изображение массового фрактала; б) изображение реальной тонкой пленки на основе системы ZnO-SnO₂-SiO₂, допированной Dy, полученное с применением АСМ, со стороной 20 мкм

Мультифрактальный анализ изображений, полученных с использованием АСМ, был проведен с помощью программы MFRFAST [8].

В качестве объектов исследования выступали двумерные изображения тонких пленок системы оксидов ZnO-SnO₂-SiO₂, полученных с применением АСМ.

На рис.9. представлена гистограмма распределения трех основных размерностей из спектра размерностей мультифрактального анализа для 5 масштабов изображений поверхности квадратной формы: 2 на 2 мкм, 5 на 5 мкм, 8 на 8 мкм, 10 на 10 мкм, 20 на 20 мкм. Расчеты проведены для нескольких составов исходных компонентов с различным относительным содержанием оксидов олова и цинка:

а) тонкие пленки состава 60%ZnO – 30% SnO₂ – 10% SiO₂

б) тонкие пленки состава 45%ZnO – 45% SnO₂ – 10% SiO₂

в) тонкие пленки состава 30%ZnO – 60% SnO₂ – 10% SiO₂

Время выдержки 150 часов, температура отжига 600 С .

Для всех составов картина распределения значений фрактальных размерностей качественно сходна. На гистограммах видно, что для размеров квадратных областей со стороной 2 и 5 мкм разброс параметров размерностей $D_0 - D_2$ составляет порядка 0,2 , в то время, как для областей со стороной 10 – 20мкм разброс составляет около 0,01 , и значения приближаются к 2 .

Таким образом, можно говорить о том, что при использовании масштабов от 10 мкм фрактальная структура исследованных пленок, полученных по данной технологии, с высокой степенью вероятности будет иметь приближенное к однородному распределение.

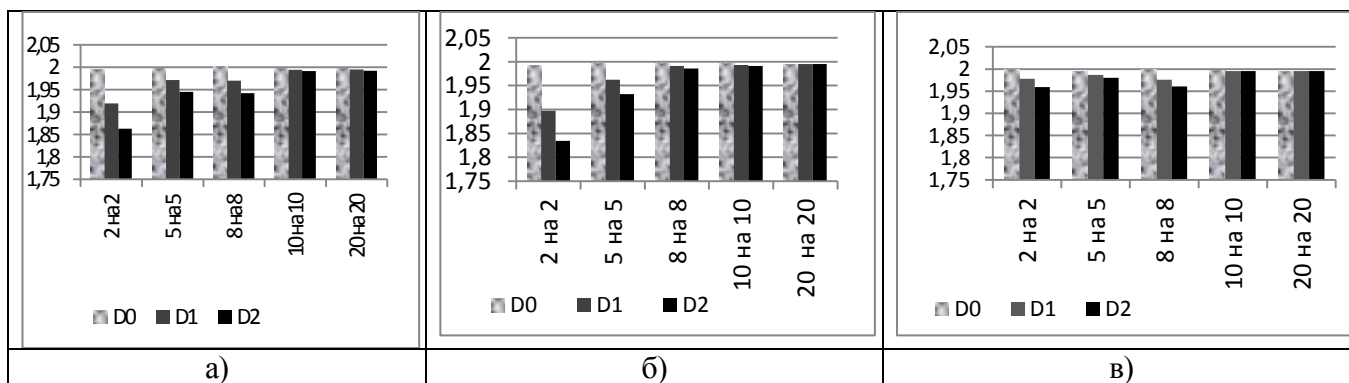


Рис.9. Гистограмма распределения трех основных размерностей из спектра размерностей мультифрактального анализа для 5 масштабов изображений поверхности квадратной формы: 2 на 2 мкм, 5 на 5 мкм, 8 на 8 мкм, 10 на 10 мкм, 20 на 20 мкм.

При использовании этих материалов для функциональных элементов меньшего размера необходимо учитывать распределение вещества в формате мультифрактала.

Так же можно отметить, что значения фрактальных размерностей при масштабе порядка 20 мкм стремятся к 2, т.е. к размерности базового пространства – плоскости. Таким образом, заполнение поверхности при использовании этих материалов в устройствах с функциональными элементами больше 20 мкм позволяет рассматривать свойства материалов, как тонких пленок интегрально, а свойства в данном масштабе будут близки к свойствам сплошного объекта.

Пятая глава посвящена разработке конструкции устройства для концентрирования примесей в газе для обеспечения снижения предела обнаружения для перколяционного селективного газочувствительного датчика путем использования дополнительного пористого фрактального слоя с повышенной адсорбционной способностью к анализируемому газу и импульсной тепловой десорбции в момент измерения.

Предпосылками к созданию такого концентратора является необходимость повышения чувствительности ряда газовых сенсоров.

Устройство для концентрирования примеси в газе выполнено в виде камеры с расположенным в ней пористым, имеющим фрактальную иерархическую природу, элементом для концентрирования примеси на съемном держателе. С внешней стороны камеры размещен нагреватель, камера имеет входной и выходной патрубки, каждый из которых снабжен вентилем (рис.10.).

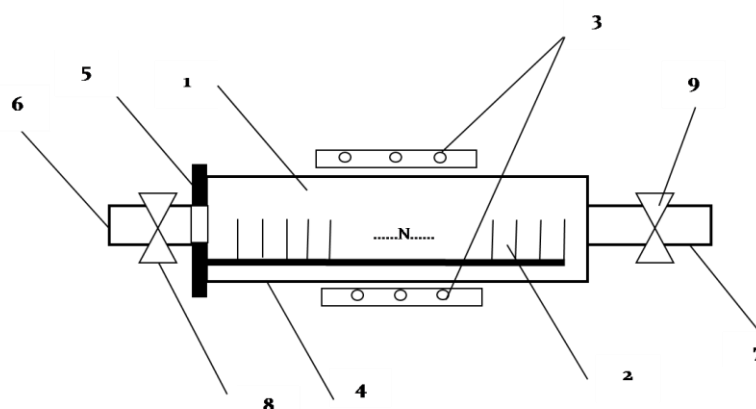


Рис. 10. Устройство для концентрирования примеси в газе

- 1 - камера для газа,
- 2 - элемент для концентрирования примеси в газе,
- 3 – нагреватель ,
- 4 – держатель,
- 5 - крышка,
- 6 – входной патрубков,
- 7 – выходной патрубков,
- 8,9 - вентили

Элемент для концентрирования примеси может быть выполнен в виде N пластин, где N от 1 до Z , при этом $Z = L/(c+b)$, где L – длина камеры для газа , c - толщина пластины, b – расстояние между пластинами.

Пластины элемента для концентрирования примеси могут быть выполнены из кремния, со сформированной структурой пор методом анодирования с одной или с обеих поверхностей пластины, а так же из кремния или стекла или окисленного кремния со сформированным на них методом золь-гель слоем пористого диоксида кремния с одной или обеих поверхностей пластины.

Основной идеей работы концентратора является то, что при пропускании газа через камеру примесь адсорбируется на элементе, затем камера закрывается и нагревается, и концентрированный газ поступает в камеру анализатора (газочувствительного сенсора)

(Устройство подтверждено патентом на полезную модель РФ).

В заключении изложены основные результаты диссертационной работы.

Основные результаты и выводы по диссертационной работе сводятся к следующим:

1. Установлено, что при повышении температуры до 600 С и использования режима пиролиза (короткое время) роста фрактальных агрегатов за счет твердотельной диффузии образуются нанокристаллы тройного соединения $ZnSnO_3$. В более мягких условиях соответствующих золь-гель технологии методом дифракции быстрых электронов соединения $ZnSnO_3$ не обнаружено.
2. Экспериментально установлено, что использование в традиционных золь-гель процессов на основе ТЭОС (в качестве гелеобразователя) катализатора в виде уксусной кислоты и допирования прекурсоров диспрозием позволяет регулировать жесткость связи в неорганическом полимере. При этом изменение объема при синерезисе (переходе мокрый гель- ксерогель) может изменяться в десять раз. При больших концентрация допирования происходят управляемые изменения (укрупнения) пор. Эти результаты представляют интерес для практической реализацией новых типов газочувствительных приборов на основе пористых сетчатых структур.
3. Предложена и развита комбинированная методика оценки аналитического отклика методом спектроскопии импеданса при воздействии реперных газовых зондов, обеспечивающая анализ энергетики каталитических реакций протекающих на поверхности при процессах адсорбции-десорбции газовых молекул, переносе зарядов и взаимодействия молекул друг с другом и поверхностью.
4. Проанализированы температурно-временные особенности аналитического отклика при воздействии восстанавливающих газов. Установлено аномальное повышение сопротивления в первоначальный момент с дальнейшим уменьшением сопротивления в соответствии с традиционными термодинамическими представлениями.
5. Проведены исследования природы аномального отклика при различных температурах с использованием разработанной методики, на основе экспериментальных данных, предложена модель объясняющая кинетику изменения аналитического сигнала.
6. С помощью программы Quantum-ESPRESSO проведен квантово-химический расчет значений энергии образования дефектов (E_f) замещения для $ZnSnO_3$ (пространственная группа $R\bar{3}m$) при различных концентрациях допанта Si. Определено что с увеличением процентного содержания допанта (5%, 10%, 15%) энергия образования (эВ) дефектов замещения возрастает в позиции Sn - 4.308, 8.592, 12.854 (соответственно), а в позиции Zn - 40.463, 72.312, 93.691. Таким образом, также можно сделать вывод о наиболее вероятном положении атомов кремния на позициях Sn.
7. Разработана методика, обеспечивающая оценку размеров фрактальных областей в развитых перколяционных сетчатых структурах. Определение размеров проводится методом атомно-силовой микроскопии и определяется по размеру минимального участка поверхности, при котором в мультифрактальном приближении, значения обобщенных параметров фрактальной размерности Хаусдорфа-Безиковича D_0 , информационной фрактальной размерности D_1 и корреляционной размерности D_2 становятся близкими.
8. Предложено для создания высокочувствительных газовых сенсоров использовать специальные конструкции с дополнительной накопительной камерой для детектируемого газа. Первоначально детектируемый газ адсорбируется на высокопористую фрактальную структуру, а затем путем нагрева происходит десорбция повышенной

концентрации детектируемого газа и регистрация аналитического отклика традиционным газовым сенсором (научно-техническое решение защищено патентом на полезную модель).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в изданиях, включенных в перечень ВАК:

- [A1] Грачева И. Е., Мошников В. А., Абрашова Е. В., Обобщение результатов анализа поверхностной фрактальности золь-гель пористых иерархических структур // *Материаловедение* / т. 2, 2013г, с. 21-32
- [A2] Абрашова Е.В., Изменение морфологических и структурных свойств тонких пленок на основе системы SnO₂- SiO₂, полученным золь-гель методом при модификации их оксидом цинка // *Известия ЛЭТИ* / 04, 2014г, с. 3-7
- [A3] Абрашова Е.В., Барановский М.В., Получение и анализ спектральных характеристик нанокompозитов на основе широкозонных проводящих металлоксидов системы ZnO-SnO₂-SiO₂ // *Известия ЛЭТИ* / 05, 2013г, с16-21

Патент на полезную модель:

- [A4] Мошников В.А., Абрашова Е.В., Спивак Ю.М., Бобков А.А., Устройство для концентрирования примесей в газе // Патент на полезную модель № 160482, зарегистрировано в Гос.реестре полезных моделей РФ 25 февраля 2016

Статьи, опубликованные в зарубежных изданиях, включённых в системы цитирования Scopus и WebOfScience:

- [A5] Abrashova E V, Gracheva I E, Moshnikov V A , Functional nanomaterials based on metal oxides with hierarchical structure (Функциональные наноматериалы на основе металлоксидов с иерархической структурой) // *Journal of Physics: Conference Series* 461 (2013) 012019 doi:10.1088/1742-6596/461/1/012019
- [A6] Abrashova E V, Kononova I E, Moshnikov V A, Nalimova S S, Sol-gel synthesis of Pb-free thin-film nanomaterials for electrocaloric devices (Золь-гель синтез безсвинцовых тонкопленочных материалов для электрокалорических устройств) // *Journal of Physics: Conference Series* 572 (2014) 012023 doi:10.1088/1742-6596/572/1/012023
- [A7] Abrashova E V, Fominykh A K, Investigation of lead-free thin films based on barium titanate for electrocaloric devices (Получение безсвинцовых тонких пленок со структурой перовскита для электрокалорических устройств) // *Journal of Physics: Conference Series*, 541 (2014), 012091, doi:10.1088/1742-6596/541/1/012091
- [A8] Abrashova E.V., Moshnikov V.A., Maraeva E.V., Kononova I.E., Vorob'ev D.M. , Synthesis and study of transparent multicomponent metal oxide for use in 14ultisensory system / *Journal of Physics: Conference Series* **735** (2016) 012008 doi:10.1088/1742-6596/735/1/012008

Статьи, опубликованные в других изданиях и материалах конференций:

- [A9] Abrashova E.V., Kononova I.E., Moshnikov V.A., Metal oxide SnO₂ – ZnO – SiO₂ films prepared by sol-gel (Металлооксидные пленки на основе системы SnO₂ – ZnO – SiO₂ , полученные золь-гель методом) // *Smart Nanocoposites*, V4, N2, 2013
- [A10] Абрашова Е.В., Мошников В.А., Матюшкин Л.Б, Исследование оптических и электрических характеристик функциональных нанокompозитов на основе системы ZnO-SnO₂-SiO₂, легированных Cu // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*, 2014, Т14, №3, С. 25
- [A11] Абрашова Е.В., Мошников В.А., Исследование влияния введения соединений Cu на свойства прозрачных проводящих пленок на основе ZnO-SnO₂-SiO₂, полученных методом золь-гель // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*, 2013, Т13, №1, С. 154-155

- [A12] Абрашова Е.В., Особенности формирования прозрачных тонкопленочных покрытий на основе соединений оксидов металлов олова и цинка золь-гель методом // Молодой ученый, 2013. — №2, с. 16
- [A13] Абрашова Е. В., Фоминых А. К., Синтез и исследование многокомпонентных металлооксидов, полученных методом золь-гель// Молодой ученый. , 2014, №11, С. 29-33.
- [A14] Абрашова Е.В., Диагностика наноструктурированных тонких пленок на основе титаната бария методом спектроскопии импеданса// В сборнике: Диагностика наноматериалов и наноструктур, Труды VII всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению. 2014. С. 50-53.
- [A15] Абрашова Е.В., Создание и исследование наноструктурированных сегнетоэлектрических тонких пленок методом золь-гель для применения в перспективных охлаждающих устройствах// В сборнике : Фундаментальные и прикладные исследования в России: проблемы и перспективы развития, Материалы II Всероссийской научно-практической конференции. 2015. С. 37-40.
- [A16] Абрашова Е.В., Мошников В.А., Фоминых А.К., Исследование электрофизических свойств материалов на основе бессвинцовых сегнетоэлектриков для тонкопленочных охлаждающих устройств нового поколения// Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения, 2014, Т. 14, №2, с. 94-95
- [A17] Абрашова Е.В., Мультифрактальный анализ функциональных слоев на основе оксидов металлов // В сборнике : Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения 2015. Т. 15. № -3. С. 41-43.

Список используемой литературы.

- 1 Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы/ Под ред. В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. М.: Физматлит. 2006.
- 2 Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.
- 3 Мошников В.А., Таиров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. Золь-гель технология микро- и нанокompозитов: Уч. Пособ. Под ред. О.А.Шиловой, СПб, Изд.Лань, 2013, 304с.
- 4 Bobkov A.A., Nalimova S.S., Moshnikov V.A. Fractal structure and electrical properties of percolation sensor layers // Smart nanocomposites 2015 т. 6 №. 2 с. 264-265]
- 5 Божокин С.В., Паршин Д.А., Фракталы и мультифракталы, Уч.пособ., М., Ижевск, 2001, 128с.
- 6 Встовский Г. В., Колменов А. Г., Бунин И. Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов / Научн.- исслед. центр "Регулярная и хаотическая динамика". М.–Ижевск, 2001
7. Moskvin P, Kryzhanivskyy V, Rashkovetskiy L, Lytvyn P, Vuichyk M./ Multifractal analysis of areas of spatial forms on surface of $Zn_xCd_{1-x}Te-Si$ (111) heterocompositions // J. Crystal Growth. 2014. Vol. 404. P. 204–209.
8. Москвин П. П., Крыжановский В. Б, Рашковецкий Л. В., Литвин П. М., Вуйчик Н. В., Мультифрактальная параметризация пространственных форм на поверхности гетерокомпозиций $Zn_xCd_{1-x}Te - Si$ (111) и ее взаимосвязь с условиями синтеза слоев // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88, № 7–8. С. 1194–1200.