

## Влияние морфологии и структуры поверхности на газсорбирующие свойства нанокompозитных материалов $\text{SiO}_2\text{CuO}_x$ : исследования рентгеноспектральными методами

© В.А. Шматко<sup>1</sup>, Г.Э. Яловега<sup>1</sup>, Т.Н. Мясоедова<sup>2</sup>, М.М. Бржезинская<sup>3</sup>, И.Е. Штехин<sup>1</sup>, В.В. Петров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Институт управления в экономических, экологических и социальных системах  
Южного федерального университета,  
Таганрог, Россия

<sup>3</sup> Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie,  
Berlin, Germany

E-mail: yalovega1968@mail.ru

(Поступила в Редакцию 19 августа 2014 г.)

Нанокompозитные тонкие пленки  $\text{SiO}_2\text{CuO}_x$  были синтезированы золь-гель методом при осаждении из растворов, содержащих 1, 3, 5, 7 mass.% меди. Исследования морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии показали, что изменение концентрации меди в исходном растворе влияет на размер и количество образующихся кратерообразных пор в аморфной матрице диоксида кремния, а также на локализацию кристаллитов меди на поверхности пленок. По результатам исследований методами рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) было установлено, что структура кристаллитов формируется, в основном, двухвалентным оксидом меди ( $\text{CuO}$ ), однако при увеличении концентрации меди в исходном растворе, наблюдается систематический рост содержания  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Кроме того, при 1 и 7 mass% меди в поверхностных слоях вероятно образование нескольких двухвалентных оксидов меди ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuSiO}_3$ ), что приводит к ухудшению газочувствительных характеристик материала. Установлено, что оптимальный набор параметров (наличие пор, локализация кристаллитов, фазовый состав меди в кристаллитах) для лучших газочувствительных характеристик композитных пленок  $\text{SiO}_2\text{CuO}_x$  формируется при 3 и 5 mass% меди в исходном растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект № 11.2432.2014/К) и в рамках двусторонней программы „Российско-Германская лаборатория Bessy“.

### 1. Введение

Основным материалом современной электроники по-прежнему остается кремний. Наиболее важными областями его применения являются микроэлектроника, силовая электротехника, солнечная энергетика. Кроме того, открывается возможность применения диоксида кремния в качестве матрицы при создании тонкопленочных сенсоров газов [1–3]. Это направление является одним из перспективных, так как оксиды кремния хорошо изучены в качестве диэлектрических покрытий при изготовлении приборов микроэлектронной техники. Легирование диоксида кремния оксидами переходных металлов и диоксидом олова позволяет получить материалы с заданными свойствами. Современные исследования показывают, что наилучшие газочувствительные свойства проявляют в основном материалы на основе оксидов олова, цинка, индия, вольфрама, титана, кремния, сульфиды свинца, комплексы на основе калия и хрома [4–6]. Однако оказалось, что оксиды меди также являются перспективными для создания газочувствительных материалов, так как обладают химической стойкостью и обеспечивают стабильность газочувстви-

тельных и электрофизических характеристик во времени и широкий диапазон рабочих температур [7–9]. Как известно, оксиды меди могут существовать в двух полупроводниковых фазах  $p$ -типа: оксиде меди ( $\text{CuO}$ ) и закиси меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), имеющих моноклинную и кубическую кристаллические структуры соответственно. Для создания сенсорных устройств особую роль играет получение материалов, преимущественно содержащих химически устойчивый оксид меди (II)  $\text{CuO}$ , в то время как формирование кристаллитов металлической меди и оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$ , как предполагается, может ухудшать газочувствительные характеристики ввиду образования нестабильной структуры. Оксид меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  является устойчивым лишь при температурах выше  $1025^\circ\text{C}$ , а ниже этой температуры окисляется до  $\text{CuO}$  [10].

На формирование той или иной кристаллической фазы меди оказывают влияние метод и технологические особенности синтеза. В работах [11,12] авторами получены наночастицы оксидов меди (I, II) с различными структурными и физическими характеристиками вследствие стехиометрических отклонений, связанных с технологическими параметрами синтеза. Существует несколько методов получения тонких композитных пленок: метод

магнетронного напыления [13], метод электрохимического осаждения [14], метод ионно-лучевого распыления [15,16], метод атомно-слоевого осаждения [17] и др. Одним из самых интересных и экономически выгодных альтернативных методов получения тонких пленок с улучшенными свойствами является золь-гель-метод [18–21]. По сравнению с полученными другими методами пленки, синтезированные золь-гель-методом, обладают такими преимуществами, как прозрачность, хорошая адгезия, гидрофобный характер, химическая и термическая стабильность, легкое очищение поверхности [22,23]. Кроме того, они являются экологически совместимыми, безотходными и обладают низкой себестоимостью. Золь-гель-метод успешно применяется для синтеза тонких пленок на основе оксидов меди [24,25]. Однако параметры синтеза (концентрация меди, температура отжига, способы осаждения) существенно влияют на морфологию поверхности, размеры кристаллитов, вид образующейся кристаллической фазы меди [26]. Ранее нами было показано, что в нанопорошках  $\text{SiO}_2\text{CuO}_x$ , прошедших термическую обработку при температурах 300 и 500°C, формируется CuO, в то время как увеличение температуры отжига до 700°C приводит к формированию двух фаз: фазы CuO и фазы металлической меди [27]. С другой стороны, наличие в синтезированных пленках различных оксидов меди влияет на форму и размеры кристаллитов, что в свою очередь оказывает влияние на газочувствительные свойства данных материалов [28]. Предварительные исследования синтезированных пленок  $\text{SiO}_2\text{CuO}_x$  показали многообещающие газочувствительные свойства к газу  $\text{NO}_2$  при оптимальной рабочей температуре 170°C. Детектируемый диапазон концентрации  $\text{NO}_2$  составил 1–20 ppm [28]. Таким образом, изучение взаимосвязи между изменениями фазового состава меди и морфологией поверхности в зависимости от параметров синтеза нанокompозитных материалов  $\text{SiO}_2\text{CuO}_x$  играет важную роль, так как позволяет получать материалы с заданными свойствами и прогнозировать их способность к адсорбции газов на поверхности этих материалов. Одним из самых мощных инструментов для этих целей являются рентгеноспектральные методы и методы микроскопии. Исследования поверхности в режиме „фазового контраста“ позволяют выявить контраст деталей поверхностной структуры пленок и получить информацию о фрактальном характере поверхности пленок, структуре, размере и форме структурных элементов, шероховатости пленок. Благодаря своей элементной чувствительности для анализа электронной структуры и химического состава тонких поверхностных слоев пленок традиционно используется рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS — X-ray photoelectron spectroscopy) [15,29,30]. Спектроскопия рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES — X-ray absorption near edge structure) наиболее чувствительна к оксидному состоянию исследуемых элементов и локальной структуре окружения элементов в многокомпо-

нитных кристаллических и аморфных наноразмерных системах [31,32].

В настоящей работе исследованы структурные характеристики и свойства газочувствительного слоя тонких пленок состава  $\text{SiO}_2\text{CuO}_x$  в зависимости от концентрации меди, вводимой в исходный раствор. Целью работы является исследование комплементарными рентгеноспектральными методами и методом сканирующей электронной микроскопии взаимосвязи морфологии, структуры поверхности и адсорбционных свойств нанокompозитных пленок  $\text{SiO}_2\text{CuO}_x$ , синтезированных золь-гель-методом при различных условиях.

## 2. Объекты и методы исследования

Нанокompозитные пленки  $\text{SiO}_2\text{CuO}_x$  были получены с помощью оригинальной технологии, разработанной на основе золь-гель метода, для синтеза пленок, чувствительных к молекулам аммиака ( $\text{NH}_3$ ) и диоксида азота ( $\text{NO}_2$ ) [33,34]. В качестве исходного компонента для формирования нанокompозита был использован водно-спиртовой раствор этилового эфира ортокремниевой кислоты с добавлением нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (значение pH-фактора раствора равно 2). В результате синтеза был получен ряд образцов, в которых варьировалась концентрация нитрата меди в исходном растворе (1, 3, 5, 7 mass.%) в пересчете на металл. Далее растворы выдерживались в течение 12 h при комнатной температуре для приобретения пленкообразующих свойств. Для осаждения пленок раствор наносился методом центрифугирования со скоростью 3000 rpm/min в течение 30 s на термически окисленные при 1100°C подложки кремния (толщина слоя  $\text{SiO}_2$  составила 0.8  $\mu\text{m}$ ). Осажденные пленки были подвергнуты двухступенчатой термической обработке: высушены при температуре 150°C в течение 2 h, а затем отожжены на воздухе при температуре 500°C в течение 5 h. Толщина отожженных пленок была измерена методом эллипсометрии и составила 0.2  $\mu\text{m}$ .

Морфология поверхности пленок была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (SEM — scanning electron microscopy) на микроскопе LEO 1560.

Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения за  $L_{2,3}$ -краями меди и рентгеновские фотоэлектронные спектры пленок  $\text{SiO}_2\text{CuO}_x$  с концентрацией меди 1, 3, 5, 7 mass% в исходном растворе были зарегистрированы на российско-германском канале вывода и монохроматизации синхротронного излучения (СИ) электронного накопителя БЭССИ II Гельмгольц-центра Берлин (Берлин, Германия). Рентгеновские фотоэлектронные спектры пленок получены в режиме регистрации нормальной фотоэмиссии при токе накопителя 280 mA и вакууме в аналитической камере  $2 \cdot 10^{-10}$  Torr, оснащенной полусферическим энергетическим анализатором PNOIBOS 150. Калибровка анализатора по энергии была

осуществлена по фотоэлектронным спектрам  $4f_{7/2,5/2}$ -электронов атомов золота. Величина входной щели составляла  $200\ \mu\text{m}$ , при измерениях использовалась решетка 1200 штрихов на  $1\ \text{mm}$ , работающая в области энергий  $70\text{--}1500\ \text{eV}$ . Спектры XPS аналитических линий меди были получены в интервале энергий связи  $925\text{--}975\ \text{eV}$  с шагом  $0.05\ \text{eV}$  при энергии квантов синхронного излучения  $h\nu = 1130\ \text{eV}$ . Спектры XANES за  $L_{2,3}$ -краями меди были получены методом регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца при варьировании энергии падающих на него фотонов [35]. Спектры регистрировались в интервале  $925\text{--}965\ \text{eV}$  с шагом  $0.1\ \text{eV}$  и были нормализованы на ток в кольце. Глубина проникновения излучения составляла  $\sim 5\ \text{nm}$ .

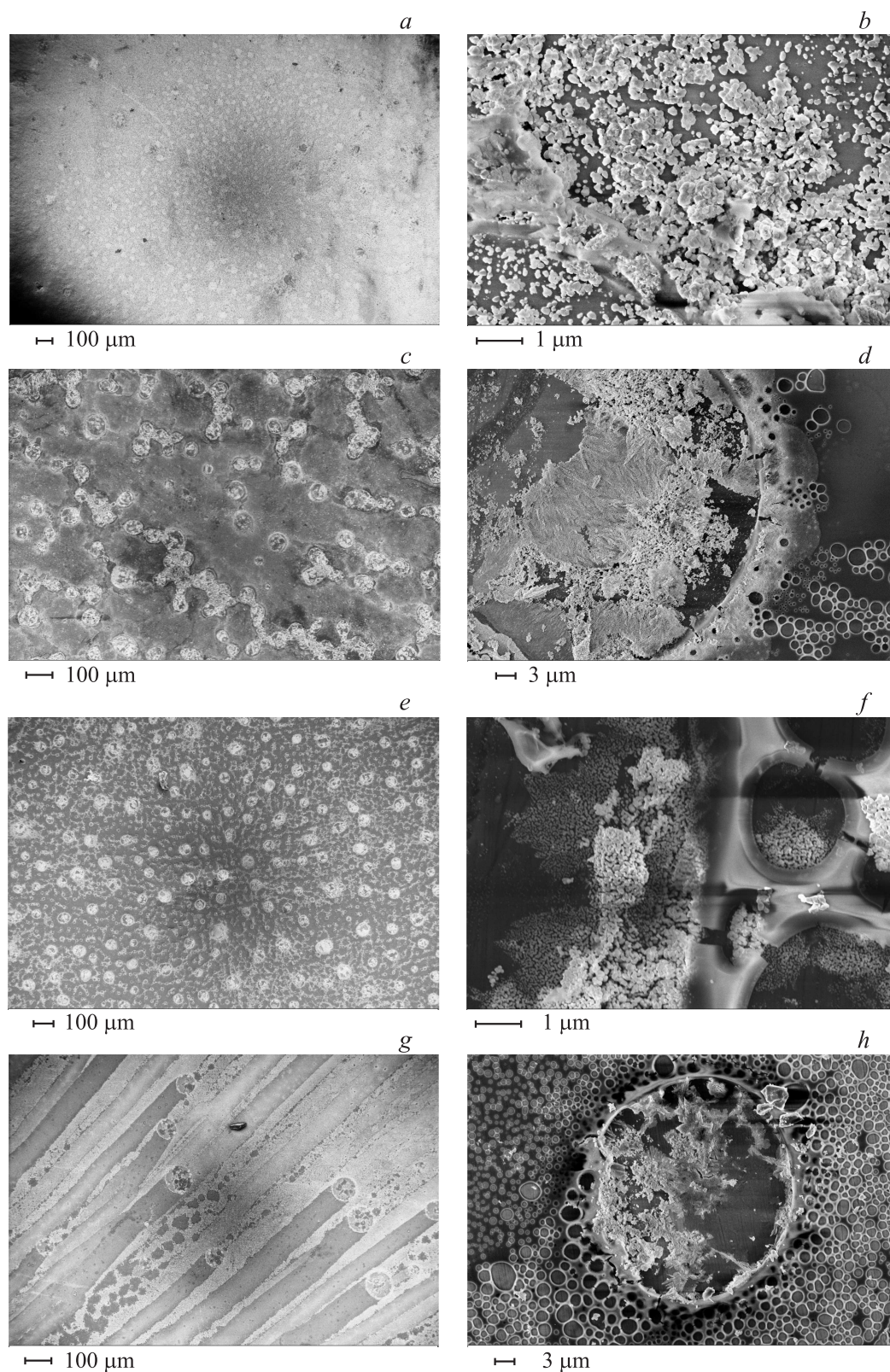
### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты исследования морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии образцов, осажденных из растворов, содержащих 1, 3, 5, 7 mass% меди.

SEM-измерения показали, что концентрация меди в исходном растворе оказывает существенное влияние на характер распределения кристаллитов оксидов меди по поверхности пленок. Так, при содержании меди 1 mass% (рис. 1, *a, b*) наблюдается равномерное распределение оксидов по поверхности образца. При увеличении концентрации поверхность пленок покрывается кратерообразными порами различного диаметра в аморфной матрице диоксида кремния. Именно в порах отмечается образование кристаллитов меди. При этом для образцов с содержанием меди 3 mass% в исходном растворе кристаллиты оксидов формируются в порах с диаметром  $30\text{--}50\ \mu\text{m}$  (рис. 1, *c, d*), а для образцов с содержанием меди 5 mass% количество пор увеличивается, и образование кристаллитов отмечается в порах уже с диаметром около  $5\ \mu\text{m}$  (рис. 1, *e, f*). Образец, приготовленный из раствора с содержанием меди 7 mass%, значительно отличается от образцов с меньшим содержанием меди в исходном растворе. Как видно из рис. 1, *g, h*, образование кристаллитов оксидов меди наблюдается только в больших порах с диаметром выше  $30\ \mu\text{m}$ , а количество таких пор значительно меньше, чем в других образцах. Размер кристаллитов оксидов меди находится в диапазоне от 30 до  $100\ \text{nm}$  для всех образцов. Следует отметить, что дальнейшее увеличение содержания меди до 10 mass% (изображение не приведено) ведет к полному исчезновению пор и кристаллитов на поверхности пленки. На основе представленных выше результатов можно сделать предположение, что хорошими адсорбционными характеристиками будут обладать образцы с содержанием меди от 1 до 5 mass% ввиду образования большого числа кристаллитов оксидов меди на поверхности, которые являются активными центрами для взаимодействия с молекулами газов.

Рентгеновская спектроскопия поглощения и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия были использованы для получения ответа на вопрос, какие соединения меди образуются в поверхностных слоях и на поверхности тонкопленочных нанокомпозитов. На рис. 2 представлены спектры XANES Cu  $L_{2,3}$  тонкопленочных нанокомпозитов, осажденных из растворов, содержащих 1, 3, 5, 7 mass% меди, в сопоставлении со спектрами эталонных соединений оксидов меди CuO и Cu<sub>2</sub>O. Ко всем спектрам была применена процедура вычитания фона. Как известно, спектры XANES отражают распределение плотности свободных состояний в зоне проводимости, в частности спектр  $L_{2,3}$ -края поглощения отражает распределение локальной парциальной плотности состояний *s*, *d*-симметрии. Спектр XANES Cu  $L_{2,3}$  состоит из двух краев поглощения ( $L_3$  и  $L_2$ ), разделенных спин-орбитальным расщеплением основного Cu  $2p$ -состояния на  $2p_{3/2}$ - и  $2p_{1/2}$ -состояния. Таким образом, с учетом характера начального состояния и дипольных правил отбора для электронных переходов Cu  $2p$ -спектр отражает энергетическое распределение парциальных плотностей свободных электронных состояний в зоне проводимости, локализованных вблизи поглощающего атома меди (в основном Cu  $3d$ -состояния), которые отображаются в спектре благодаря дипольно-разрешенным переходам  $2p_{3/2} \rightarrow 3d4s$ ,  $2p_{1/2} \rightarrow 3d4s$ .

Как видно из рис. 2, Cu  $L_3$ - и Cu  $L_2$ -края поглощения тонкопленочных нанокомпозитов проявляют ярко выраженную тонкую структуру в случае 3, 5, 7 mass% меди в исходном растворе. Структура  $L_3$ -края состоит из двух явно разделенных максимумов *a*, *c* (с энергией  $\sim 931$  и  $\sim 951\ \text{eV}$  соответственно), а  $L_2$ -края — из максимумов *b*, *d* (с энергией  $\sim 934$  и  $\sim 954\ \text{eV}$  соответственно). Особенности  $L_2$ -края разрешены значительно хуже из-за того, что начальный уровень имеет большую собственную ширину по сравнению с  $2p_{3/2}$  в силу дополнительного  $L_2L_3M_{4,5}$  Оже-процесса распада  $2p_{1/2}$ -вакансии меди. Энергетическое положение резонансных максимумов *a* и *c* всех исследуемых нанокомпозитов соответствует энергетическому положению белых линий Cu  $L_3$  и Cu  $L_2$  двухвалентного оксида меди. Эти линии однозначно связаны с переходами электронов Cu $2p_{3/2}$ , Cu $2p_{1/2}$  в сильно локализованные свободные  $3d$ -состояния двухвалентного атома меди  $3d^9$  [36]. Слабые пики *b* и *d* в спектре CuO связаны с переходами  $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2} \rightarrow 4s$ , их интенсивность на порядок меньше перехода Cu  $2p_{3/2}$ , Cu $2p_{1/2} \rightarrow 3d^9$  [37]. Следовательно, особенности *b* и *d* на спектрах нанокомпозитов не могут быть приписаны свободным  $4s$ -состояниям оксида меди CuO. Более вероятно, что наличие ярких особенностей *b* и *d* на спектрах нанокомпозитов свидетельствует о содержании ионов одновалентной меди в образцах. Их энергетическое положение совпадает с энергетическим положением Cu  $L_3$ - и Cu  $L_2$ -края одновалентного оксида меди Cu<sub>2</sub>O. Как было показано в работе [38], определяя соотношение интенсивностей пиков *a* и *b*, можно оценить соотношение содержания одновалентных



**Рис. 1.** SEM-изображения поверхности пленок с концентрацией меди 1 (*a, b*), 3 (*c, d*), 5 (*e, f*) и 7 mass% (*g, h*).

и двухвалентных ионов меди в образце. С этой целью к пикам *a* и *b*, соответствующим  $L_3$ -краям оксидов меди  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , было применено разложение по функции

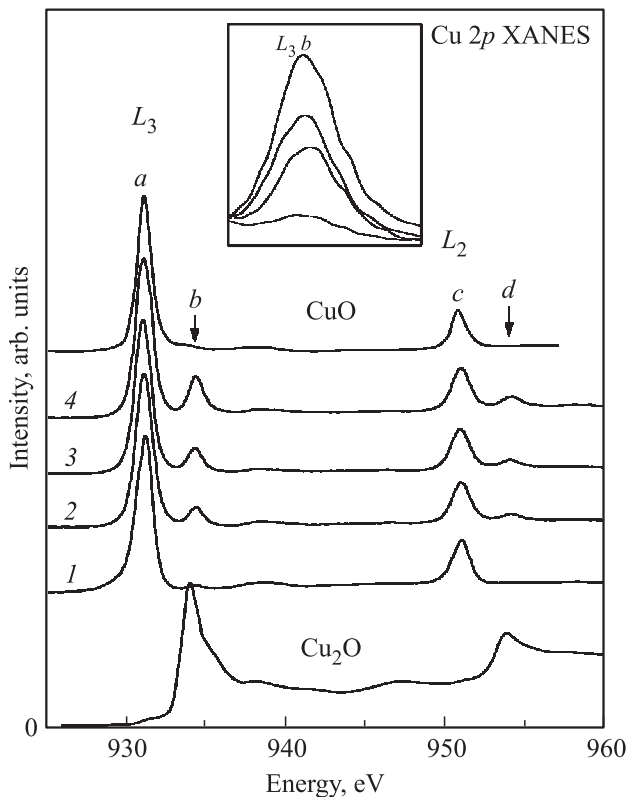
Гаусса. По соотношению интегральных интенсивностей двух пиков  $I [\text{Cu} (\text{II})]$  и  $I [\text{Cu} (\text{I})]$  была проведена приближенная оценка содержания одновалентного и



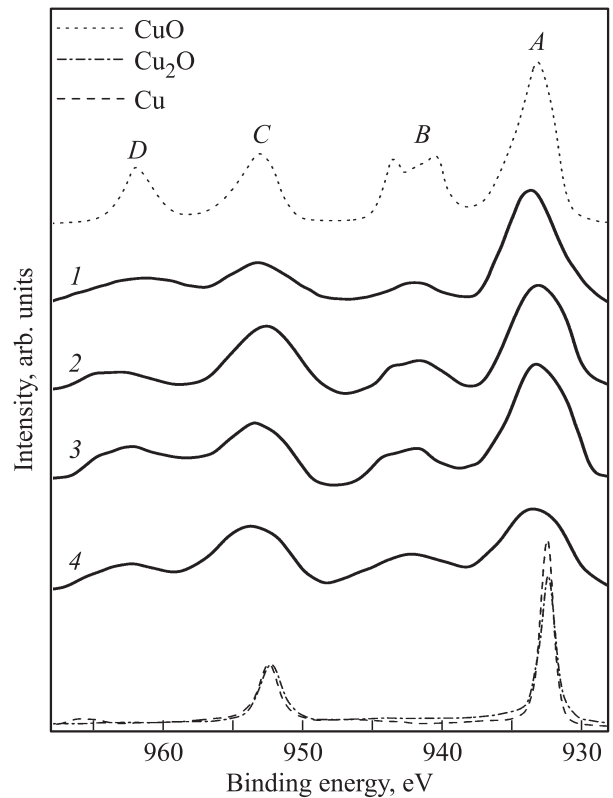
Интегральные интенсивности Cu  $L_3$ -края CuO и Cu<sub>2</sub>O в нанокompозитах, содержащих 1, 3, 5, 7 mass% меди

Концентрация, mass%	Позиция пика <i>a</i> , eV	$I[\text{Cu(II)}]$	Позиция пика <i>b</i> , eV	$I[\text{Cu(I)}]$
1	931.1	1.43	934.3	0.01
3	931.1	1.34	934.3	0.14
5	931.0	1.32	934.2	0.19
7	931.0	1.30	934.2	0.28

двухвалентного оксида меди в образцах (см. таблицу). Из анализа значений, приведенных в таблице, и данных рис. 2 следует вывод, что во всех исследуемых нанокompозитных пленках атомы меди образуют в основном двухвалентный оксид CuO. При концентрации меди в исходном растворе 1 mass% в тонкопленочном нанокompозите образуется практически чистый CuO. С ростом концентрации наблюдается систематический рост интенсивности резонансных максимумов *b* и *d*, энергетическое положение которых соответствует  $L_3$ - и  $L_2$ -краям одновалентного оксида меди Cu<sub>2</sub>O (вставка на рис. 2 и таблица), что свидетельствует о росте содержания Cu<sub>2</sub>O в пленках. Сопоставляя результаты



**Рис. 2.** XANES Cu 2*p*-спектры нанокompозитных пленок SiO<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub> с 1 (1), 3 (2), 5 (3) и 7 mass% (4) меди в сопоставлении со спектрами эталонных образцов оксидов CuO и Cu<sub>2</sub>O. На вставке показан рост интенсивности резонансного максимума *b* с увеличением концентрации меди от 1 до 7 mass%.



**Рис. 3.** Рентгеновские фотоэлектронные Cu 2*p*-спектры тонкопленочных нанокompозитных материалов SiO<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub> с концентрацией меди 1 (1), 3 (2), 5 (3) и 7 mass% (4) и спектры эталонных образцов металлической меди, оксидов CuO и Cu<sub>2</sub>O.

исследований, проведенных с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения, можно предположить, что увеличение содержания одновалентной меди в композите влияет на процесс образования пор на поверхности пленок.

Для анализа химического состояния меди на поверхности пленок были зарегистрированы рентгеновские фотоэлектронные спектры. На рис. 3 представлены аналитические линии 2*p*-уровня меди тонких пленок SiO<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub>, содержащих 1, 3, 5 и 7 mass% меди, в сопоставлении со спектрами эталонных образцов металлической меди, CuO и Cu<sub>2</sub>O.

Как видно из рис. 3, XPS-спектры Cu 2*p* всех исследуемых образцов проявляют спин-дублетный характер, т.е. наблюдается расщепление 2*p*-линии спектра на особенности *A* и *C*. Такое расщепление характерно для спектров *p*, *d*, *f* уровней из-за разделения конечного состояния по энергии в зависимости от спина. В случае атомов меди спектр состоит из Cu 2*p*<sub>3/2</sub>- и Cu *p*<sub>1/2</sub>-линий. Характерной особенностью спектров всех исследуемых нанокompозитов является наличие двух ярких спутных структур, лежащих по энергии на ~9 eV выше основной аналитической линии меди. Спутник *B* имеет сложную структуру, возникающую вследствие кулоновского взаимодействия 2*p*- и 3*d*-

вакансий в конечном состоянии. В случае меди эти структуры обусловлены переходами в  $3d^9$ -состояния и проявляются в спектрах соединений, где медь имеет валентность +2, +3 [13,39]. С учетом энергетического положения основных линий (933.4–933.9 eV для Cu  $2p_{3/2}$ ), формы и энергетического положения спутных структур (942.1–942.6 eV), а также отсутствия дополнительного длинноволнового спутника, характерного для спектров трехвалентной меди, можно сделать вывод о преобладающем содержании двухвалентной меди во всех исследуемых образцах, что согласуется с данными XANES. Однако малая интенсивность пика *B* и отсутствие его явного расщепления в спектрах нанокompозитов в отличие от спектра чистого оксида CuO свидетельствуют о наличии в поверхностных слоях пленок различных соединений двухвалентного оксида меди (Cu(OH)<sub>2</sub>, CuO, CuSiO<sub>3</sub>) [40,41]. Кроме того, уширение всех спектральных особенностей в спектрах исследуемых образцов по сравнению с наблюдаемыми в случае спектра эталонного соединения CuO связано с изменениями химического состояния атомов меди. Энергетическое положение и форма особенностей *A* и *C*, а также наличие спутных линий в спектре образца с содержанием меди 1 mass% указывает на присутствие двухвалентных оксидов меди на поверхности образца. Однако отсутствие расщепления пика *B* указывает на наличие на поверхности пленок других двухвалентных оксидов меди, кроме CuO, в отличие от более глубоких слоев, диагностируемых спектроскопией поглощения. Можно предположить образование двухвалентных оксидов меди Cu(OH)<sub>2</sub> и CuSiO<sub>3</sub>, что согласуется с результатами SEM, которые показывают сглаженную поверхность пленки с небольшими кристаллитами меди, внедренными в матрицу диоксида кремния. С ростом концентрации до 3 и 5 mass% меди наблюдаются признаки расщепления спутника *B*, его форма более согласуется с формой спектра CuO. В то же время основные максимумы *A* и *C* обоих образцов показывают небольшой сдвиг энергии связи и широкие пики с плечами в низкоэнергетической области, свидетельствующие о наличии нескольких оксидных состояний [42,43] в исследуемых образцах. Величина спин-дублетного расщепления в исследуемых образцах между пиками *A* и *C* составила ~ 20 eV, а между пиками *A*, *B* и *C*, *D* ~ 9 eV. Такие значения могут указывать на присутствие фазы CuO (Cu<sup>2+</sup>) с небольшим содержанием одновалентного оксида меди Cu<sub>2</sub>O (Cu<sup>1+</sup>) [44]. Чистому оксиду CuO, что может Из результатов SEM следует, что для этих концентраций характерно образование большого количества пор на поверхности образца с одновременным формированием кристаллитов меди в них. С другой стороны, из анализа спектров XANES следует рост содержания Cu<sub>2</sub>O наряду с основной кристаллической фазой CuO. Данные XPS согласуются с данными SEM и XANES для образцов с содержанием 3 и 5 mass% меди. Это свидетельствует о том, что основное содержание меди сконцентрировано в кристаллитах, образованных

в порах, так как содержание двухвалентных оксидов Cu(OH)<sub>2</sub> и CuSiO<sub>3</sub> составляет меньшую долю, чем для 1 mass% меди (форма пика *B*). Состав кристаллитов формируется из двухвалентного оксида меди CuO с малой примесью Cu<sub>2</sub>O (низкоэнергетические плечи на основных линиях спектров). Увеличение концентрации меди до 7 mass% приводит к „разъеданию“ поверхности химически неустойчивым оксидом Cu<sub>2</sub>O, образованию малого количества пор большого диаметра с незначительным количеством кристаллитов меди. Исчезновение расщепления пика *B* и уширение всех особенностей спектров XPS свидетельствуют об увеличении содержания соединений двухвалентных оксидов меди (Cu(OH)<sub>2</sub>, CuSiO<sub>3</sub>) и Cu<sub>2</sub>O на поверхности образца по сравнению с образцами с 3, 5 mass% меди.

При использовании рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования химического состояния атомов нельзя не учитывать так называемые релаксационные процессы. Так, образование вакансии приводит к реорганизации валентных электронов. Эти искажения зависят от типа химической связи. В конечном состоянии электроны с атомов лигандов могут переходить на атомы металла, вызывая экранирование созданной вакансии и присутствие в спектрах интенсивных спутных структур [45]. Такой процесс может реализоваться только в случае не полностью заполненной *d*-оболочки. Спутная структура спектров соединений *3d*-металлов часто используется для анализа зарядового распределения в основном состоянии.

Как было показано в работе [46], заряд на атоме связан с энергией центра тяжести рентгеноэлектронного спектра. В случае переноса заряда с атомов лиганда на атом металла, приводящего к появлению ярких спутных структур на рентгеновских электронных спектрах, энергия центра тяжести определяется формулой

$$E = \frac{I_{cam}E_{cam} + E_0}{1 + I_{cam}}, \quad (1)$$

где  $I_{cam}$  — интенсивность спутной линии,  $E_{cam}$  — энергия центра тяжести спутной структуры,  $E_0$  — энергия центра тяжести основной линии.

Корреляция величины энергии центра тяжести рентгеноэлектронного спектра с зарядом на атоме дает возможность более точного определения химического состояния атомов в невозбужденной вакансии системе. Однако необходимо заметить, что, так как значения зарядов зависят от способов их определения, было бы некорректным оценивать их абсолютные величины. В настоящей работе была использована сравнительная оценка величины заряда на атоме меди для характеристики газочувствительных свойств тонкопленочных композитов с различной концентрацией меди в образцах. Для этого были вычислены энергии центров тяжести спектров всех образцов. Как показал анализ полученных результатов, при увеличении концентрации меди в образце от 1 до 3 mass% наблюдается увеличение положительного заряда на атоме меди от 0.16 до 0.3.

Различий в величине заряда между концентрациями 3 и 5 mass% практически не наблюдается (0.05), однако увеличение концентрации меди в образце до 7 mass% ведет к возрастанию величины заряда на атоме меди до 0.6.

Принцип действия полупроводниковых сенсоров основан на изменении электропроводности [47], происходящем в результате хемосорбции атомов газов на газочувствительные центры. В работах [48,49], посвященных исследованиям процессов хемосорбции молекул газов на поверхность диоксида кремния и оксида цинка, было показано, что наиболее вероятной схемой взаимодействия газа с активными центрами газочувствительности является координация молекулы газа на атом металла. При адсорбции молекулы газа на катион металла, который играет роль центра Льюиса, на поверхности протекают кислотно-основные реакции. Увеличение заряда на атоме меди увеличивает силу электростатического взаимодействия молекул газа с металлическими активными центрами и, следовательно, способность материала к адсорбции газов на поверхности. Исходя из данных рассуждений нанокompозит с 7 mass% меди должен обладать лучшими газочувствительными характеристиками. По результатам анализа спектров XANES в этом образце наблюдается наиболее высокое содержание одновалентного оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ввиду того что одновалентный оксид меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) является химически менее стойким, чем  $\text{CuO}$ , он способен более активно реагировать на воздействие газов. Однако измерение коэффициента газочувствительности и электрического сопротивления образцов показало, что лучшими газочувствительными свойствами обладают пленки с концентрацией меди 5 mass% [28], в то время как с увеличением концентрации до 7 mass% наблюдался дрейф газочувствительных характеристик материала.

#### 4. Заключение

Проведенный методами сканирующей электронной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения комплементарный анализ композитных пленок  $\text{SiO}_2\text{CuO}_x$ , осажденных из растворов, содержащих 1, 3, 5, 7 mass% меди, показал, что увеличение концентрации меди в исходном растворе изменяет морфологию поверхности пленок, химическое состояние и фазовый состав меди. С увеличением концентрации меди наблюдается образование кратерообразных пор различного диаметра, приводящее к формированию локальных центров кристаллизации оксидов меди и, следовательно, активных центров газочувствительности. Во всех исследованных образцах медь в основном содержится в виде двухвалентного оксида ( $\text{CuO}$ ), однако с увеличением концентрации, наблюдается систематический рост содержания фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , который влияет на характер образования пор и распределения кристаллитов меди

по поверхности пленок. Совокупный анализ морфологии поверхности и химического состояния меди позволил определить оптимальные параметры (наличие пор, локализация кристаллитов, фазовый состав меди в кристаллитах и процентное содержание меди в исходном растворе) для лучших газочувствительных характеристик композитных пленок  $\text{SiO}_2\text{CuO}_x$ . Таким образом, оптимальными адсорбирующими свойствами должны обладать нанокompозитные пленки с 3, 5 mass% меди в исходном растворе, характеризующиеся большим количеством пор, оптимальным соотношением фаз  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ , составом кристаллитов, включающим фазы  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  без примеси других фаз. При концентрациях 1 и 7 mass% вероятно присутствие нескольких дополнительных двухвалентных оксидов меди ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuSiO}_3$ ) на поверхности пленок, что ухудшает локализацию кристаллитов меди на поверхности и, следовательно, характеристики активных центров газочувствительности. С одной стороны, максимальное содержание фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  и значение заряда на атоме меди в случае 7 mass% меди должны приводить к максимальным газочувствительным характеристикам. Однако совокупность таких факторов, как малое количество пор, повышенное содержание  $\text{Cu}_2\text{O}$ , приводящее к нестабильным газочувствительным характеристикам, наличие нескольких фаз меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuSiO}_3$  в поверхностных слоях нанокompозитов, однозначно оказывает негативное влияние на газосорбирующую способность синтезированного материала. Очевидно, что в газочувствительности материалов играет роль совокупность нескольких факторов, а именно размер и вид локализации кристаллитов меди на поверхности пленок и их фазовый состав.

Авторы выражают благодарность А.Т. Козакову за помощь в интерпретации результатов XPS-измерений, Гельмгольц-центру за выделение пучкового времени для проведения экспериментальных измерений.

#### Список литературы

- [1] G. Korotcenkov. *Sensors Actuators B* **107**, 209 (2005).
- [2] A.A. Eliseev, K.S. Napolskii, A.V. Lukashin, Y.D. Tretyakov. *J. Magn. Magn. Mater.* **227–276**, 1609 (2004).
- [3] Э.Б. Вторьгин, О.Ф. Луцкая, А.И. Максимов, В.А. Мошников, Л.Ф. Чепик, Е.П. Трошина. Тез. докл. IV Междунар. науч.-техн. конф. „Электроника и информатика-2002“. МИЭТ, М. (2002). Ч. 1. С. 187.
- [4] R. Wanbayor, V. Ruangpornvisuti. *Mater. Chem. Phys.* **124**, 720 (2010).
- [5] T.Fu. *Electroanalysis* **20**, 68 (2008).
- [6] T.Fu. *Sensors Actuators B* **140**, 116 (2009).
- [7] W. Fergus. *Sensors Actuators B* **134**, 1034 (2008).
- [8] T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach. *Sensors Actuators B* **157**, 329 (2011).
- [9] Y.-S. Kim, I.-S. Hwang, S.-J. Kim, C.-Y. Lee, J.-H. Lee. *Sensors Actuators B* **135**, 298 (2008).

- [10] М.Т. Мищенко. Строеие, механизм образования закиси меди и ее электрические свойства. Изд-во Львов. политехн. ин-та, Львов (1959). 141 с.
- [11] J. Wang, L. Li, D. Xiong, R. Wang, D. Zhao, C. Min, Y. Yu, L. Ma. *Nanotechnology* **18**, 075 705 (2007).
- [12] Z.Q. Yu, C.M. Wang, M.H. Engelhard, P. Nachimuthu, D.E. McCready, I.V. Lyubinetzky, S. Thevuthasan. *Nanotechnology* **18**, 115 601 (2007).
- [13] С.А. Гуревич, Т.А. Зарайская, С.Г. Конников, В.М. Микущин, С.Ю. Никонов, А.А. Ситникова, С.Е. Сысоев, В.В. Хоренко, В.В. Шнитов, Ю.С. Гордеев. *ФТТ* **39**, 1889 (1997).
- [14] V. Dhanasekaran, T. Mahalingam, R. Chandramohan, J.-K. Rhee, J.P. Chu. *Thin Solid Films* **520**, 6608 (2012).
- [15] О.М. Канунникова, С.Ф. Ломаева. *Нано- и микросистемная техника* **1**, 14 (2001).
- [16] Э.П. Домашевская, А.В. Чернышев, С.Ю. Турищев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, Д.Е. Марченко. *ФТТ* **55**, 1202 (2013).
- [17] A.P. Alekhin, S.A. Gudkova, A.M. Markeev, A.S. Mitiaev, A.A. Sigarev, V.F. Toknova. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 186 (2010).
- [18] L. Zbroniec, A. Martucci, T. Sasaki, N. Koshizaki. *Appl. Phys. A* **79**, 1303 (2004).
- [19] V.V. Petrov, T.N. Nazarova, A.N. Korolev, N.F. Kopilova. *Sensors Actuators B* **133**, 291 (2008).
- [20] М.И. Ивановская, Д.А. Котиков, Д.Р. Орлик. *ЖФХ* **82**, 141 (2008).
- [21] E.V. Skorb, A.G. Skirtach, D.V. Sviridov, D.G. Shchukin, H. Möhwlad. *ACS Nano* **3**, 1753 (2009).
- [22] G. Schottner. *Chem. Mater.* **13**, 3422 (2001).
- [23] N. Carmona, M.A. Villegas, J.M. Fernández Navarro. *Thin Solid Films* **515**, 1320 (2006).
- [24] S.C. Ray. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **68**, 307 (2001).
- [25] O. Akhavan, H. Tohidi, A.Z. Moshfegh. *Thin Solid Films* **517**, 6700 (2009).
- [26] D.S.C. Halin, I.A. Talib, A.R. Daud, M.A.A. Hamid. *Solid State Sci. Technol.* **17** 1, 119 (2009).
- [27] Г.Э. Яловега, В.А. Шматко, Т.Н. Назарова, В.В. Петров, О.В. Заблуда. *Изв. вузов. Материалы электронной техники: наноматериалы и нанотехнологии* **1**, 31 (2010).
- [28] T.N. Myasoeodova, G.E. Yalovega, V.V. Petrov, O.V. Zablude, V.A. Shmatko, A.O. Funik. *Adv. Mater. Res.* **834**, 112 (2014).
- [29] Э.П. Домашевская, С.В. Рябцев, В.А. Терехов, А.С. Леньшин, Ф.М. Чернышов, А.Т. Казаков, А.В. Сидашов. *ЖСХ* **52**, 119 (2011).
- [30] J. Sainio, M. Aronniemi, O. Pakarinen, K. Kauraala, S. Airaksinen, O. Krause, J. Lahtinen. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1076 (2005).
- [31] V. Nalbandyan, E. Zvereva, G. Yalovega, I. Shukaev, A. Ryzhakova, A. Guda, A. Stroppa, S. Picozzi, A. Vasiliev, M.-H. Whangbo. *Inorg. Chem.* **52**, 11 850 (2013).
- [32] Э.З. Курмаев, Д.А. Зацепин, С.О. Чолах, В. Shmidt, Y. Harada, T. Tokushima, H. Osawa, S. Shin, T. Takeuchi. *ФТТ* **47**, 728 (2005).
- [33] N.K. Plugotarencо, A.N. Korolev, V.V. Petrov, T.N. Nazarova. *Inorg. Mater.* **43**, 1010 (2007).
- [34] В.В. Петров, А.Н. Королев, Т.Н. Назарова, Н.Ф. Копылова. Способ получения газочувствительного материала для сенсора аммиака. Патент РФ на изобретение № 2310833 от 05.09.2006 г. Опубликовано 20.11.2007. Бюл. № 32.
- [35] А.П. Лукирский, И.А. Брыгов. *ФТТ* **6**, 43 (1964).
- [36] M. Grioni, G.B. Goedkoop, R. Schoorl, F.M.F. de Groot, J.C. Fugle, F. Schafers, E.E. Koch, G. Rossi, J.M. Esteve, R.C. Karnatak. *Phys. Rev. B* **39**, 1541 (1989).
- [37] U. Fano, J.W. Cooper. *Rev. Mod. Phys.* **40**, 441 (1968).
- [38] Y. Tanaka, M. Karppinen, J.M. Lee, R.S. Liu, J.M. Chen, H. Yamauchia. *Solid State Commun.* **147**, 370 (2008).
- [39] Б.А. Гижевский, В.Р. Галахов, Д.А. Зацепин, Л.В. Елохина, Т.А. Бельх, Е.А. Козлов, С.В. Наумов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, М. Нойман. *ФТТ* **44**, 1318 (2002).
- [40] C.D. Wanger, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division (1979). 190 p.
- [41] N.S. McIntyre, S. Sunder, D.W. Shoesmith, F.W. Stanchell. *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 714 (1981).
- [42] T. Ghodselahe, M.A. Vesaghi, A. Shafiekhani, A. Baghizadeh, M. Lameii. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 2730 (2008).
- [43] R.J. Park, K. Lim, R.D. Ramsier, Y.-C. Kang. *Bull. Korean Chem. Soc.* **32**, 3395 (2011).
- [44] S.-S. Changa, H.-J. Leea, H.J. Park. *Ceram. Int.* **31**, 411 (2005).
- [45] В.Р. Галахов, В. Гириат, С. Бартковски, М. Нойманн, Т.П. Суркова. *ФТТ* **39**, 1971 (1997).
- [46] Р.В. Ведринский, С.А. Просандеев, Ю.А. Тетерин. *Теорет. и эксперим. химия* **16**, 620 (1980).
- [47] Е.И. Кравченко, В.В. Петров, Д.В. Стегленко, А.С. Бычкова. *Инженер. Вестн. Дона* **4**, Ч. 2 (2012).
- [48] J.D. Pradesa, A. Cireгаа, J.R. Morantea. *Sensors Actuators B* **142**, 179 (2009).
- [49] C. Ren, X. Wang, Y. Miao, L. Yi, X. Jin, Y. Tan. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **949**, 96 (2010).