

Чувствительные элементы датчиков вакуума на основе пористых наноструктурированных пленок $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, полученных золь-гель методом

© И.А. Аверин,¹ С.Е. Игошина,¹ В.А. Мошников,² А.А. Карманов,¹ И.А. Пронин,¹ Е.И. Теруков³

¹ Пензенский государственный университет,
440026 Пенза, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“
197376 Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: nano-micro@mail.ru

(Поступило в Редакцию 20 октября 2014 г.)

Исследованы пористые наноструктурированные пленки $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, синтезируемые золь-гель методом, используемые в качестве чувствительных элементов датчиков вакуума. Для этого сформированы и проанализированы свойства пленок со сферической, лабиринтной и перколяционной сетчатой структурой. Показано, что при уменьшении давления ниже атмосферного происходит резкое уменьшение сопротивления чувствительных элементов на основе наноструктурированных пленок. Исследованы процессы, протекающие в пленках, при давлениях ниже атмосферного. Установлено, что десорбция паров воды приводит к увеличению сопротивления чувствительных элементов датчиков вакуума, а десорбция углекислого газа и кислорода вызывает его уменьшение, что хорошо согласуется с результатами экспериментов.

Введение

Повышение требований к измерительным и сигнальным датчикам, а также возникновение новых задач, связанных с измерением уровня вакуума, стимулирует проведение фундаментальных исследований по созданию высокочувствительных, миниатюрных, энергоэффективных и надежных датчиков вакуума. Для аэрокосмической отрасли требуются вакуумметры, срок службы которых должен составлять десятки лет, диапазон измеряемых давлений от атмосферного до 10^{-3} Па, а массогабаритные размеры должны быть существенно меньше, чем у полезного груза, находящегося в аэрокосмическом аппарате [1].

Датчики вакуума, используемые в химической промышленности для контроля реакций, проводимых при пониженном давлении, должны обладать химической стойкостью и инертностью. Кроме того, в химическом производстве достаточно часто используются легковоспламеняемые растворители с высоким давлением пара, которые при контакте с воздухом образуют взрывоопасную смесь. Поэтому используемые датчики вакуума должны иметь малое энергопотребление, а в их конструкции должны отсутствовать элементы, работающие при повышенных температурах [2].

Для нано- и микроэлектронного производства требуются сверхминиатюрные датчики вакуума желательно в тонкопленочном исполнении. Такие датчики располагаются непосредственно в корпусе микросхем специального назначения и служат для контроля герметичности. Разгерметизация микросхем приводит к ухудшению стабильности их работы, а сигнал, передаваемый

чувствительным элементом датчика вакуума, позволяет определить электронный узел, подлежащий замене [3].

Существующие датчики вакуума не всегда удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям. Попытки создания датчиков вакуума на основе наноматериалов начались относительно недавно, однако свидетельствуют о больших перспективах использования нанотехнологий в данной области [4].

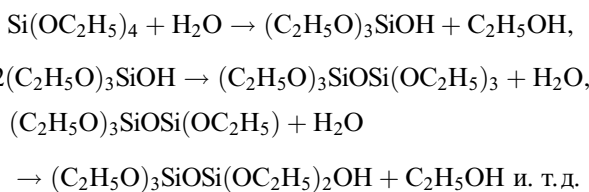
Авторами [5] сообщалось о создании и изучении свойств вакуумметров на основе наноструктур ZnO с n -типом проводимости. Нанопроволоки из оксида цинка выращивались из порошка Zn , термически испаренного в кварцевом реакторе горизонтального типа. Проводилось измерение тока, текущего через наноструктуру при изменении уровня вакуума, его величина составляла 17, 34.28, 57.37 и 96.06 нА при давлениях $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-6}$ Торр соответственно. В работе [6] предложен вакуумметр на основе нанопроволок ZnO с p -типом проводимости. Нанопроволоки выращивались электроосаждением из водного раствора в электрохимической ячейке с двумя электродами. Показано, что ток, протекающий через наноструктуры ZnO с p -типом проводимости в изготовленном вакуумметре, с повышением давления линейно возрастает в полулогарифмических координатах. В диапазоне давлений 1–100 кПа величина протекающего тока изменяется на один порядок.

Как показывают исследования [7–9], пористые наноструктурированные пленки на основе полупроводниковых оксидов активно взаимодействуют с атмосферой, в результате чего на их поверхности адсорбируются молекулы различных газов, таких как кислород, углекислый газ, пары воды и т.д. При уменьшении давления ниже атмосферного происходит процесс десорбции молекул

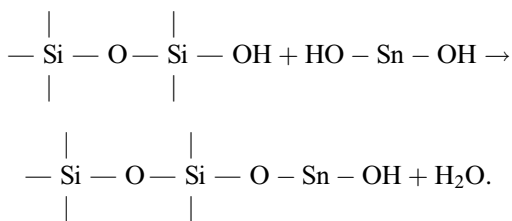
газов, что приводит к изменению электрофизических свойств. Данное явление может быть использовано при разработке датчиков вакуума с чувствительными элементами на основе наноматериалов.

Методика эксперимента

Чувствительные элементы датчиков вакуума, представляющие собой пористые наноструктурированные пленки на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, синтезированы золь-гель методом [10–12]. Получены пленки со сферической структурой, соответствующей нуклеофильному росту, лабиринтной структурой, соответствующей спинодальному распаду при „химическом“ охлаждении золь, а также с перколяционной сетчатой структурой. Использовались пленкообразующие золи на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), гидролизованного в кислой среде. В качестве модифицирующей примеси применялось олово двуххлористое двухводное ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При добавлении воды в спиртовой раствор ТЭОС происходит его гидролиз и поликонденсация образовавшихся продуктов, что достаточно точно описывается следующими уравнениями [13]:



С учетом модифицирующих примесей — $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, присутствующих в золе, продукты их гидролиза претерпевают совместную поликонденсацию по схеме



В ходе реакции гидролитической поликонденсации ТЭОС формируется ультратонкая кремнеземная сетка (матрица) из диоксида кремния, в которую встроены кластеры диоксида олова [14].

Пленкообразующий золь наносился на подложки из окисленного монокристаллического кремния размером $(5 \times 5) \text{ mm}^2$ методом центрифугирования при скорости вращения столика 4000 rev/min . Отжиг осуществлялся при температуре 600°C в течение 30 min в воздушной среде. Планарные серебряные контактные площадки формировались методом термического испарения в вакууме [15–17].

Изучение морфологии поверхности пористых наноструктурированных пленок на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ проводилось с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Terra (NT-MDT, Зеленоград).

Качественный состав пленок определялся по инфракрасным (ИК) спектрам пропускания, полученным на ИК-фурье спектрометре ФСМ 1201 (ООО „Инфраспек“, Россия).

Чувствительные элементы датчиков вакуума помещались в вакуумную камеру промышленной установки УВН-71ПЗ. Измерение сопротивления чувствительных элементов проводилось с помощью мультиметра Mastech MS8229, при подаче на образец постоянного напряжения в 1 V . Давление внутри вакуумной камеры фиксировалось откалиброванным манометрическим термомпарным преобразователем ПМТ-2.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены ИК-спектры пропускания пористых наноструктурированных пленок на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, нанесенных на поверхность окисленного монокристаллического кремния. ИК-спектры исследуемых пленок содержат полосы поглощения, характерные как для кремниевой подложки ($615, 805, 900, 1100 \text{ cm}^{-1}$), так и для образовавшейся структуры ($670, 1100, 1450 \text{ cm}^{-1}$) [18,19]. Слабое поглощение при 900 cm^{-1} отвечает следам связей кремний-водород, появившимся, вероятно, в процессе роста оксида на поверхности подложки [20]. Обобщенные результаты анализа особенностей ИК-спектров пропускания исследуемых пленок приведены в табл. 1.

Уменьшение пропускания ИК-излучения при 1100 cm^{-1} , характерное для исследуемых пленок, свидетельствует об образовании на поверхности окисленного монокристаллического кремния матрицы из SiO_2 . Линия поглощения при 670 cm^{-1} , наиболее вероятно, отвечает образованию кластеров SnO_2 . На их встраивание в кремнеземную сетку указывает слабая полоса поглощения с максимумом 1450 cm^{-1} , характеризующая валентные ассиметричные колебания связей Si-O-Sn [21].

Особенностью ИК-спектров пропускания пористых наноструктурированных пленок на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ является наличие полос поглощения при 2360 и

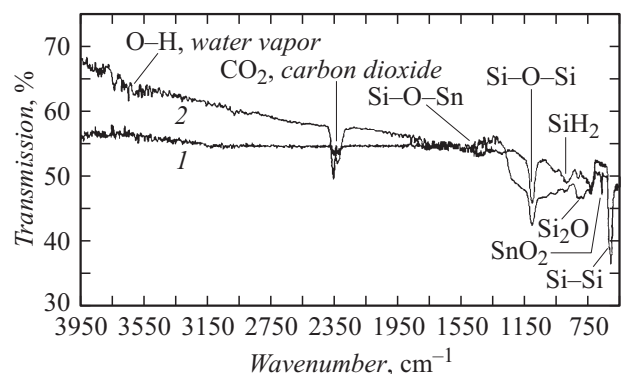


Рис. 1. ИК-спектры пропускания: 1 — кремния, 2 — пористых наноструктурированных пленок на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, нанесенных на поверхность кремния.

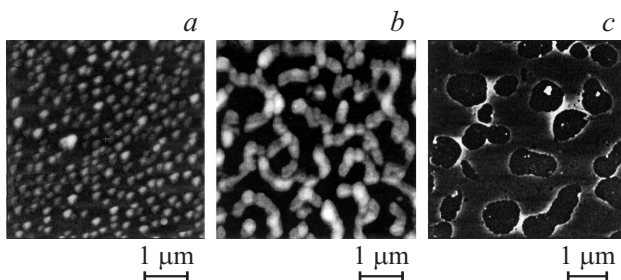
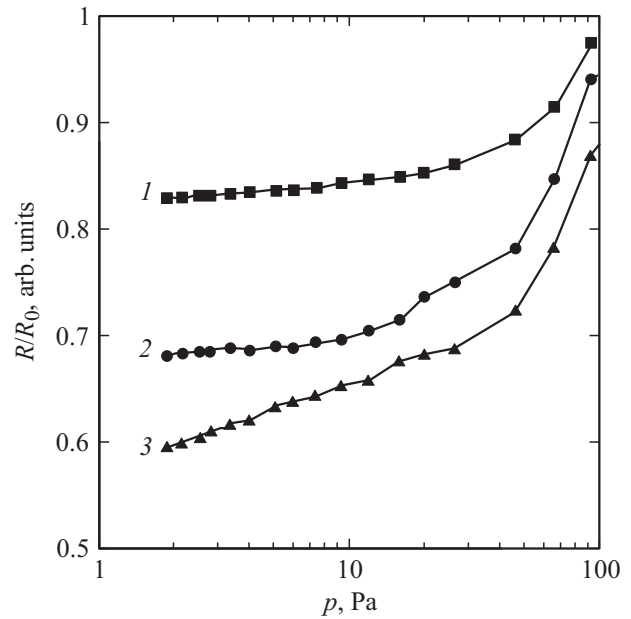
Таблица 1. Полосы поглощения, наблюдаемые в ИК-спектрах пропускания пористых наноструктурированных пленок на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

Положение линий поглощения, cm^{-1}	Интерпретация
615	Si-Si валентные симметричные колебания
670	SnO_2 валентные симметричные колебания
805	Si_2O скручивающие колебания
900	SiH_2 ножничные колебания
1100	Si-O-Si асимметричные колебания мостикового кислорода
1450	Si-O-Sn асимметричные колебания мостикового кислорода
2360	Атмосферный CO_2
3500–3600	Пары атмосферной H_2O

$3500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, которые отвечают адсорбированному углекислому газу и парам воды соответственно [22]. Относительно большая интенсивность данных полос поглощения указывает не только на активное взаимодействие исследуемых пленок с окружающей средой (воздушной атмосферой), но и косвенным образом свидетельствует об их высокой пористости.

АСМ-изображения морфоструктуры пленок, синтезированных золь-гель методом, представлены на рис. 2 (размер изображений $5 \times 5\ \mu\text{m}$). Отчетливо видно, что исследуемые пленки имеют развитую пористо-фрактальную поверхность [23]. Сферические структуры (рис. 2, *a*) образуются в результате нуклеофильного роста. Лабиринтные структуры (рис. 2, *b*) получаются при спонтанном распаде на две фазы — спинодальном распаде. Данное явление имеет место при химическом охлаждении пленкообразующих зольей, т.е. поликонденсации, сопровождающейся уменьшением комбинационной энтропии [24]. Проводящий перколяционный стягивающий кластер (рис. 2, *c*) образуется при содержании диоксида олова в пленках больше порога протекания [25].

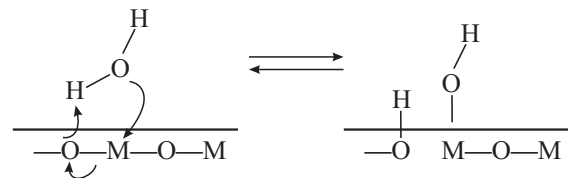
Как показывают проведенные исследования, изменение электрофизических свойств пористых наноструктурированных пленок на основе диоксид олова — диоксид

**Рис. 2.** АСМ-изображения морфоструктуры пористых наноструктурированных пленок на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ со сферической (*a*), лабиринтной (*b*) и перколяционной сетчатой структурами (*c*).**Рис. 3.** Относительное изменение сопротивления чувствительных элементов датчиков вакуума на основе пористых наноструктурированных пленок $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$: 1 — со сферической, 2 — с лабиринтной, 3 — с перколяционной сетчатой структурой.

кремния зависит от типа образовавшейся структуры [26]. На рис. 3 представлено относительное изменение сопротивления чувствительных элементов датчиков вакуума на основе исследуемых пленок при варьировании уровня вакуума. За начальное (R_0) принято сопротивление при атмосферном давлении.

Как видно из рис. 3, сопротивление чувствительных элементов датчиков вакуума монотонно убывает при уменьшении давления. Предположительно его изменение связано с протеканием процессов десорбции углекислого газа, паров воды и кислорода соответственно.

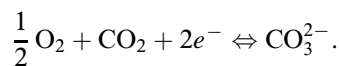
Известно, что адсорбция и диссоциация паров воды на полупроводниковых оксидах (где М — атомы металла, например Sn) протекает по следующей схеме [27]:



В результате протекания данных процессов проводимость пористых наноструктурированных пленок на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ определяется не только основными носителями заряда (электронами) но и дрейфом протонов по поверхности, который происходит по прыжковому механизму Гротгуса [28]. Протон двигается в форме молекулы гидроксония (гидрония) $\text{H}_2\text{O-H}^+$ (H_3O^+). Состояние H^+ подобно дырке в полупроводниках, переключается

на соседние атомы воды, перемещаясь по поверхности. Десорбция адсорбированной воды приводит к тому, что проводимость исследуемых пленок будет определяться только концентрацией основных носителей заряда. В результате чего сопротивление чувствительных элементов датчиков при уменьшении давления ниже атмосферного должно увеличиваться, однако экспериментальные данные свидетельствуют об обратном. Это указывает на преобладание других процессов, протекающих при изменении уровня вакуума.

Углекислый газ взаимодействует с кислородом, адсорбированным на поверхности исследуемых пленок, в результате чего протекает следующая реакция [29]:



Это приводит к обеднению поверхности пористых наноструктурированных пленок на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ основными носителями заряда. Десорбция углекислого газа при уменьшении давления ниже атмосферного приводит к возвращению электронов в зону проводимости диоксида олова. В результате данного процесса сопротивление чувствительных элементов датчиков вакуума уменьшается.

Кислород на поверхности исследуемых пленок может находиться в различных заряженных формах (табл. 2). По всей видимости, на электрофизические свойства чувствительных элементов датчиков вакуума, работающих при температуре, близкой к комнатной, наибольшее влияние оказывает кислород в форме O_2^- [30,31].

При уменьшении давления ниже атмосферного вблизи поверхности пленки будет существовать градиент концентрации кислорода. Следовательно, молекулы кислорода будут диффундировать во внешнюю среду. При этом электроны, захваченные отрицательно заряженными ионами кислорода O_2^- , освобождаются и возвращаются в зону проводимости, увеличивая плотность свободных носителей заряда. Вследствие этого проводимость чувствительных элементов датчиков вакуума, изготовленных на основе полупроводниковых оксидов n -типа проводимости (каковым является диоксид олова), будет возрастать, а сопротивление соответственно уменьшаться [32].

Для подтверждения того, что изменения электрофизических свойств пористых наноструктурированных пленок на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ при уменьшении давления ниже

Таблица 2. Формы адсорбированного кислорода на поверхности пористых наноструктурированных пленок $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

Форма адсорбированного кислорода	Температура десорбции, °C
O_2	85
O_2^-	150
O_2^{2-}	560
O^-	> 600

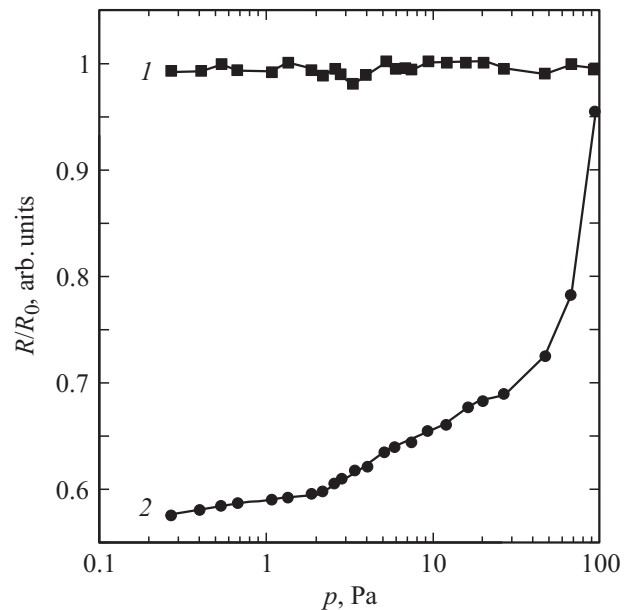


Рис. 4. Относительное изменение сопротивления чувствительных элементов датчиков вакуума на основе пористых наноструктурированных пленок $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$: 1 — образец закрыт газонепроницаемым покрытием, 2 — образец свободно взаимодействует с газовой средой.

атмосферного происходят за счет десорбции газов, проведены экспериментальные исследования, результаты которых представлены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что, если исследуемые пленки закрыты газонепроницаемым покрытием, препятствующим адсорбции и десорбции газов, их сопротивление остается постоянным. Таким образом, можно сделать вывод, что основной вклад в изменение сопротивления чувствительных элементов датчиков вакуума вносит процесс десорбции углекислого газа и кислорода.

Заключение

В настоящей работе показана возможность использования пористых наноструктурированных пленок на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, синтезируемых золь-гель методом, в качестве чувствительных элементов датчиков вакуума. Установлено, что изменение их электрофизических свойств зависит от типа образовавшейся структуры (сферической, лабиринтной, перколяционной сетчатой). Исследованы процессы, протекающие в исследуемых пленках, при уменьшении давления ниже атмосферного. Сделан вывод о том, что десорбция паров воды приводит к увеличению сопротивления чувствительных элементов датчиков вакуума, а десорбция углекислого газа и кислорода приводит к его уменьшению, что полностью согласуется с экспериментальными данными. Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания на основе пористых наноструктурированных материалов высокочувствительных, миниатюрных и

энергоэффективных чувствительных элементов датчиков вакуума нового поколения для нужд аэрокосмической отрасли, химической промышленности, нано- и микро-электронного производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания (ПГУ) № 2014/151 (код проекта 117) и госзадания (СПбГЭТУ) № 16.2112.2014/К (проектная часть).

Список литературы

- [1] Семкин Н.Д., Воронов К.Е., Занин А.Н., Пяков И.В. // Прикладная физика. 2006. № 2. С. 108.
- [2] Голосков В.В. // Вакуумная техника и технология. 2006. Т. 16. № 1. С. 15.
- [3] Randjelovic Danijela V., Frantlovic Milos P., Miljkovic Budimir L., Popovic Bogdan M., Jaksic Zoran S. // Vacuum. 2014. Vol. 101. С. 118.
- [4] Kim S.J. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 14. С. 34.
- [5] Chang S.J., Hsueh T.J., Hsu C.L., Lin Yu.R., Chen I.C., Huang B.R. // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. N 095. P. 505.
- [6] Капустянык В.Б., Панасюк М.Р., Турко Б.И., Дубов Ю.Г., Сэркиз Р.Я. // ФТП. 2014. Т. 48. Вып. 10. С. 1430.
- [7] Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V., Maximov A.I., Karpova S.S., Ponomareva A.A. // J. Non-Crystal. Sol. 2010. Vol. 356. N 37. P. 2020.
- [8] Pronin I.A., Dimitrov D.Tz., Krasteva L.K., Papazova K.I., Averin I.A., Chanachev A.S., Vojinova A.S., Georgieva A.Ts., Yakushova N.D., Moshnikov V.A. // Sensor. Actuat. A: Phys. 2014. Vol. 206. P. 88.
- [9] Аверин И.А., Пронин И.А., Карманов А.А. // Нано- и микросистемная техника. 2013. Т. 5. С. 23.
- [10] Brinker C.F., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, 1990.
- [11] Кононова И.Е., Мошников В.А., Криштаб М.Б., Пронин И.А. // ФХС. 2014. Т. 40. № 2. С. 244.
- [12] Шилова О.А. // ФХС. 2005. Т. 31. № 2. С. 270.
- [13] Pronin I.A., Goryacheva M.V. // Surf. Coatin. Technol. 2013. Vol. 235. С. 835.
- [14] Грачева И.Е., Максимов А.И., Мошников В.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. Т. 10. С. 16.
- [15] Патент RU № 2485465. Оpubл. 20.06.2013.
- [16] Патент RU № 2506659. Оpubл. 10.02.2014.
- [17] Патент RU № 2505885. Оpubл. 27.01.2014.
- [18] Леньшин А.С., Кашкаров В.М., Ципенюк В.Н., Середин П.В., Агапов Б.Л., Минаков Д.А., Домашевская Э.П. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 136.
- [19] Игошина С.Е., Карманов А.А., Сигаев А.П. // Молодой ученый. 2014. Т. 68. № 9. С. 158.
- [20] Леньшин А.С., Кашкаров В.М., Середин П.В., Спивак Ю.М., Мошников В.А. // ФТП. 2011. Т. 45. № 9. С. 1229.
- [21] Aziz M., Abbas S.S., Baharom W.R.W. // Mater. Lett. 2013. Vol. 91. N 31.
- [22] Аверин И.А., Карманов А.А., Мошников В.А., Печерская Р.М., Пронин И.А. // Изв. вуз. Поволжский регион. Физ.-мат. науки. 2012. Т. 22. № 2. С. 155.
- [23] Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 4. С. 1027.
- [24] Грачева И.Е., Мошников В.А., Пронин И.А. // Нанотехника. 2011. Т. 9. № 2. С. 46.
- [25] Мошников В.А., Грачева И.Е., Аньчков М.Г. // ФХС. 2011. Т. 37. № 5. С. 38.
- [26] Игошина С.Е., Карманов А.А., Сигаев А.П. // Молодой ученый. 2014. Т. 70. № 11. С. 52.
- [27] Аверин И.А., Мошников В.А., Пронин И.А. // Нано- и микросистемная техника. 2013. Т. 9. С. 19.
- [28] Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polymer. Sci. 1981. Vol. 19. P. 1688.
- [29] Sokry Hassan H., Kashyout A.B., Soliman H.M.A., Uosif M.A., Afffy N. // Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 277. P. 73.
- [30] Аверин И.А., Мошников В.А., Пронин И.А. // Нано- и микросистемная техника. 2013. Т. 8. С. 31.
- [31] Давыдов И.А., Мошников В.А., Федотов А.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 17. С. 39.
- [32] Zheng X.J., Cao X.C., Sun J., Yuan B., Li Q.H., Zhu Z., Zhang Y. // Nanotechnology. 2011. Vol.22. N 435. P. 501.