

03,09

## Корреляционные зависимости в инфракрасных спектрах наноструктур на основе смешанных оксидов

© И.А. Аверин<sup>1</sup>, А.А. Карманов<sup>1</sup>, В.А. Мошников<sup>2,3</sup>, И.А. Пронин<sup>1</sup>, С.Е. Игошина<sup>1</sup>,  
А.П. Сигаев<sup>1</sup>, Е.И. Теруков<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Пензенский государственный университет,  
Пенза, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nano-micro@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 апреля 2015 г.  
В окончательной редакции 1 июня 2015 г.)

Приведены экспериментальные данные по исследованию наноструктур на основе смешанных оксидов методом инфракрасной спектроскопии. Синтез наноструктур, представляющих собой тонкие пористые пленки, нанесенные на подложки из окисленного монокристаллического кремния, проводился золь-гель-методом. Исследован качественный состав пленкообразующих зольей и наноструктур на их основе. Установлены корреляционные зависимости, связывающие коэффициент пропускания инфракрасного излучения через исследуемые материалы и их количественный состав. Проанализированы процессы, происходящие при отжиге наноструктур в диапазоне температур 100–600°С.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания ПГУ № 2014/151 (код проекта 117), стипендии Президента РФ СП-4686.2013, а также госзадания СПбГЭТУ „ЛЭТИ“ № 16.2112.2014/К (проектная часть).

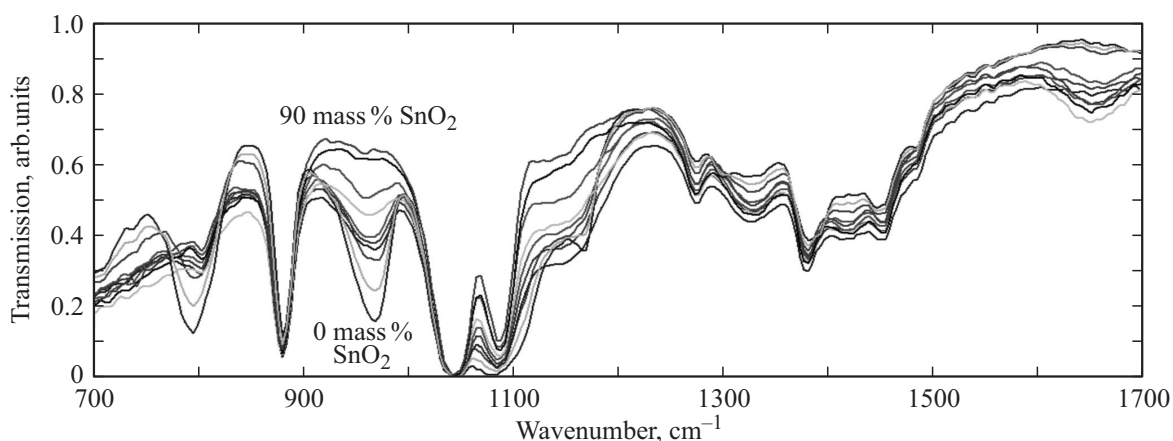
### 1. Введение

В настоящее время наноструктуры на основе смешанных оксидов вызывают большой интерес для фундаментальных научных исследований и прикладного технического применения [1,2]. Они находят применение в качестве фотокатализаторов, люминофоров, чувствительных элементов газовых сенсоров и датчиков вакуума, приборов функциональной электроники на основе акустических волн и т.д. Например, наноструктуры на основе гомопереходов ZnO–ZnO:Fe используются в качестве термоэлектрических газовых сенсоров нового типа, максимум чувствительности которых наблюдается при низких температурах [3,4]. Легированные оксиды титана и цинка являются перспективными материалами для фотокатализаторов, позволяющих разлагать большинство сложных органических загрязнителей [5]. Наноструктуры на основе SiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub>–ZnO применяются для изготовления чувствительных элементов хеморезистивных газовых сенсоров [6,7] и датчиков вакуума [8]. Имеются предложения по увеличению эффективности фотоэлектрических преобразователей на основе ячеек Гретцеля за счет использования в их конструкции смешанных оксидов [9].

Наноструктуры на основе смешанных оксидов получают различными методами [10,11], среди которых особенно следует выделить золь-гель технологию [12–15].

Она позволяет получать наноматериалы с заданной структурой и свойствами, вести контроль поверхности материала на ранней стадии его получения и, кроме того, является технологически простой и экологически безопасной. Сдерживающим фактором широкого промышленного внедрения золь-гель-метода для изготовления газовых сенсоров и мультисенсорных систем является отсутствие развитых методик анализа состава субмикрочастиц, возникающих в процессе формирования структуры в системах иерархических пор. Классические методы исследования золь-гель-систем (атомно-силовая микроскопия, рентгеновская дифрактометрия и др.) не являются эффективными для анализа выделения наночастиц в объеме материала. В настоящее время разработан метод внутреннего трения [16–17], достоинством которого является возможность определения субмикровыделений во всем объеме сформированных наноструктурированных слоев.

Золь-гель-процесс получения наноструктур состоит из трех основных этапов [18]: 1) формирование фрагментов золя; 2) образование химической структуры геля на основе частиц золя; 3) формирование структуры высушенного ксерогеля. На первом этапе происходит объединение первичных фрагментов золя в агрегаты фрактальной природы, развитие которых может происходить вплоть до гелеобразования. В ходе второго этапа в условиях спинодального распада образуются



**Рис. 1.** ИК-спектры пропускания пленкообразующих зольей с различной массовой долей диоксида олова. Содержание SnO<sub>2</sub> изменяется от 0 до 90 mass% с шагом 10 mass%.

фрактальные структуры, являющиеся составляющими перколяционного кластера. На третьем этапе проводится термическая обработка геля, при которой он переходит в ксерогель, т. е. окончательно формируется наноструктура. Теоретические и экспериментальные данные по формированию наноструктур на основе смешанных оксидов в рамках золь-гель-технологии, полученные различными методами, зачастую не только не систематизированы, но и противоречивы [19]. Поэтому актуальной задачей является исследование синтеза наноструктур в рамках единого экспериментального подхода. В настоящей работе для исследования качественного и количественного состава образующегося материала на разных этапах получения, а также происходящих при его отжиге процессов использовался метод инфракрасной (ИК) спектроскопии [20].

## 2. Методика эксперимента

Наноструктуры состава SiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получены из зольей на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), гидролизованного в кислой среде. В качестве модифицирующей примеси использовались соли олова и индия: SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O и In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 4.5H<sub>2</sub>O, в качестве растворителя — этиловый спирт. Золь наносился на подложки из окисленного монокристаллического кремния размером 5 × 5 mm методом центрифугирования при скорости вращения столика 3000 min<sup>-1</sup>. Отжиг осуществлялся в диапазоне температур 100–600°C в течение 30 min в воздушной среде.

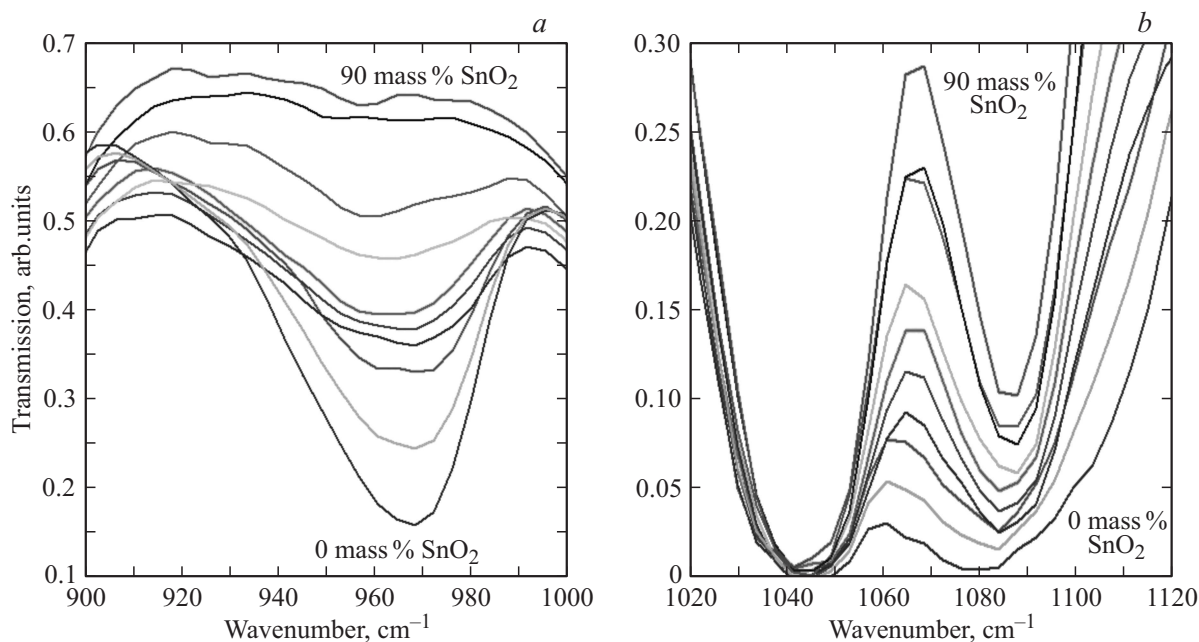
Качественный и количественный состав пленкообразующих зольей с различной массовой долей SnO<sub>2</sub> и наноструктур на их основе исследовался методом ИК-спектроскопии. Предполагалось, что в процессе термической обработки не происходит изменения количественного состава наноструктур. Это согласуется с результатами работы [21], в которой на основе данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что мольные соотношения диоксида олова и кремния

в отожженных пленках соответствуют соотношениям материалов в золе. ИК-спектры пропускания зольей с содержанием SnO<sub>2</sub> от 0 до 90 mass% были получены на ИК-Фурье спектрометре ФСМ1201 (ООО „Инфраспек“, Россия) с использованием приставки для спектроскопии нарушения полного внутреннего отражения МНПВО36 (материал призмы ZnSe).

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

ИК-спектры пропускания исследуемых зольей (рис. 1) содержат полосы поглощения, характерные как для продуктов гидролиза ТЭОС (795, 880, 970 cm<sup>-1</sup>), так и для продуктов его поликонденсации (1045, 1080 cm<sup>-1</sup>), что указывает на незавершенность реакции гидролитической поликонденсации. На содержание в золе этилового спирта и воды указывают линии поглощения 1170, 1275, 1320, 1380, 1455 cm<sup>-1</sup>. На совместную поликонденсацию ТЭОС и гидроксидов модифицирующих соединений — Sn(OH)<sub>4</sub>, по всей видимости, указывает слабая полоса поглощения с максимумом 1420 cm<sup>-1</sup>, характеризующая колебания кислорода в связи Si–O–Sn [22]. Результаты анализа особенностей ИК-спектров пропускания пленкообразующих зольей на основе ТЭОС, содержащих модифицирующие соединения, представлены в табл. 1.

Для определения количественного состава исследуемых зольей используются пики поглощения при 970 либо 1080 cm<sup>-1</sup> [23,24]. Линия поглощения с максимумом 1420 cm<sup>-1</sup> не учитывается в связи с ее слабой интенсивностью. Анализ данных пиков поглощения позволяет определить концентрацию диоксида кремния (*c*), образующегося при термическом разложении ортокремниевой кислоты в процессе отжига золя, нанесенного на поверхность подложек. Концентрацию диоксида олова (*x*), образующегося при термическом разложении Sn(OH)<sub>4</sub>, находят для зольей с помощью следующего



**Рис. 2.** ИК-спектры пропускания исследуемых золей в спектральных диапазонах 900–1000  $\text{cm}^{-1}$  (a) и 1020–1120  $\text{cm}^{-1}$  (b). Содержание  $\text{SnO}_2$  изменяется от 0 до 90 mass% с шагом 10 mass%.

соотношения:

$$c + x = 100\%. \quad (1)$$

Рассмотрим ИК-спектры пропускания исследуемых золей в спектральных диапазонах 900–1000  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2, a) и 1020–1120  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2, b). Анализ приведенных спектров показывает, что при увеличении массовой доли оксида кремния по отношению к ди-

**Таблица 1.** Интерпретация ИК-спектров пропускания пленкообразующих золей с различной массовой долей диоксида олова

Положение линий поглощения, $\text{cm}^{-1}$	Интерпретация
795	Группа, чувствительная к гидролизу $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ , $\text{O}_2\text{-Si-OH}$
880	$\text{O}_3\text{-Si-OH}$
970	Валентные симметричные колебания $\text{Si-OH}$
1045	Валентные симметричные колебания $\text{Si-O-Si}$
1080	Ассиметричные колебания мостикового кислорода $\text{Si-O-Si}$
1170	Валентные колебания $\text{C-O}$
1275	Деформационные колебания $\text{R-O-OH}$
1320	Деформационные колебания $\text{C-O-H}$
1380	Деформационные симметричные колебания $\text{CH}_3$
1420	$\text{Si-O-Sn}$
1455	Деформационные ассиметричные колебания $\text{CH}_3$ , ножничные $\text{CH}_2$
1650	Деформационные колебания $\text{O-H}$

оксиду олова происходит уменьшение доли излучения, проходящего через исследуемый золь, что свидетельствует об изменении концентраций связей, отвечающих валентным симметричным колебаниям  $\text{Si-OH}$  и валентным ассиметричным колебаниям мостикового кислорода  $\text{Si-O-Si}$  соответственно.

На основе экспериментальных данных получена зависимость коэффициента пропускания инфракрасного излучения через исследуемые золи ( $T$ ) от массовой доли диоксида кремния на пиках поглощения 970 (рис. 3, a) и 1080  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3, b).

Приведенные на рис. 3 данные достаточно точно описываются в рамках закона Бугера–Ламберта–Бера экспоненциальными зависимостями следующего вида:

$$T_1(c) = 4.421 \exp(-1.172 \cdot 10^{-3}c) - 3.741, \quad (2)$$

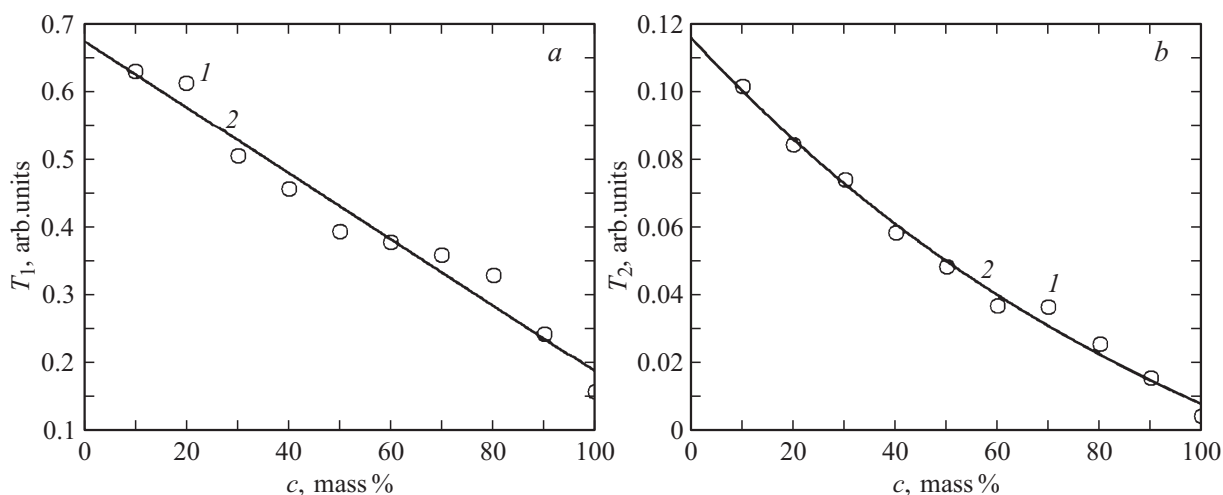
$$T_2(c) = 0.183 \exp(-8.192 \cdot 10^{-3}c) - 0.067. \quad (3)$$

Выражения (2) и (3) с учетом (1) преобразуем к виду

$$x = 100 + 853.242 \ln(0.226T_1 + 0.846), \quad (4)$$

$$x = 100 + 122.07 \ln(5.464T_2 + 0.336). \quad (5)$$

Данные зависимости позволяют рассчитать количественный состав пленкообразующих золей с различной массовой долей диоксида олова и, как следствие, состав наноструктур на их основе. Определение количественного состава многокомпонентных золей, на основе которых получают наноструктуры сложного состава (например,  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ ), также возможно в рамках данного метода, однако это выходит за рамки настоящей работы.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента пропускания инфракрасного излучения через исследуемые золи от массовой доли  $\text{SiO}_2$  на пиках поглощения  $970$  (а) и  $1080 \text{ cm}^{-1}$  (b). 1 — экспериментальные данные, 2 — аппроксимация.

Инфракрасная спектроскопия позволяет исследовать качественный и количественный составы не только пленкообразующих зольей, но и полученных из них наноструктур на основе смешанных оксидов, представляющих собой тонкие пористые пленки, нанесенные на поверхность подложек из окисленного монокристаллического кремния. На рис. 4 представлены ИК-спектры пропускания наноструктур на основе  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ , отожженных при температурах  $100\text{--}600^\circ\text{C}$ , также для сравнения приведен инфракрасный спектр используемых подложек.

Представленные на рис. 4 спектры имеют ряд характеристических полос и пиков поглощения, позволяющих определить не только качественный состав наноструктур на основе смешанных оксидов, но и процессы, происходящие при их отжиге. Обобщенные результаты анализа особенностей ИК-спектров пропускания исследуемых наноструктур представлены в табл. 2.

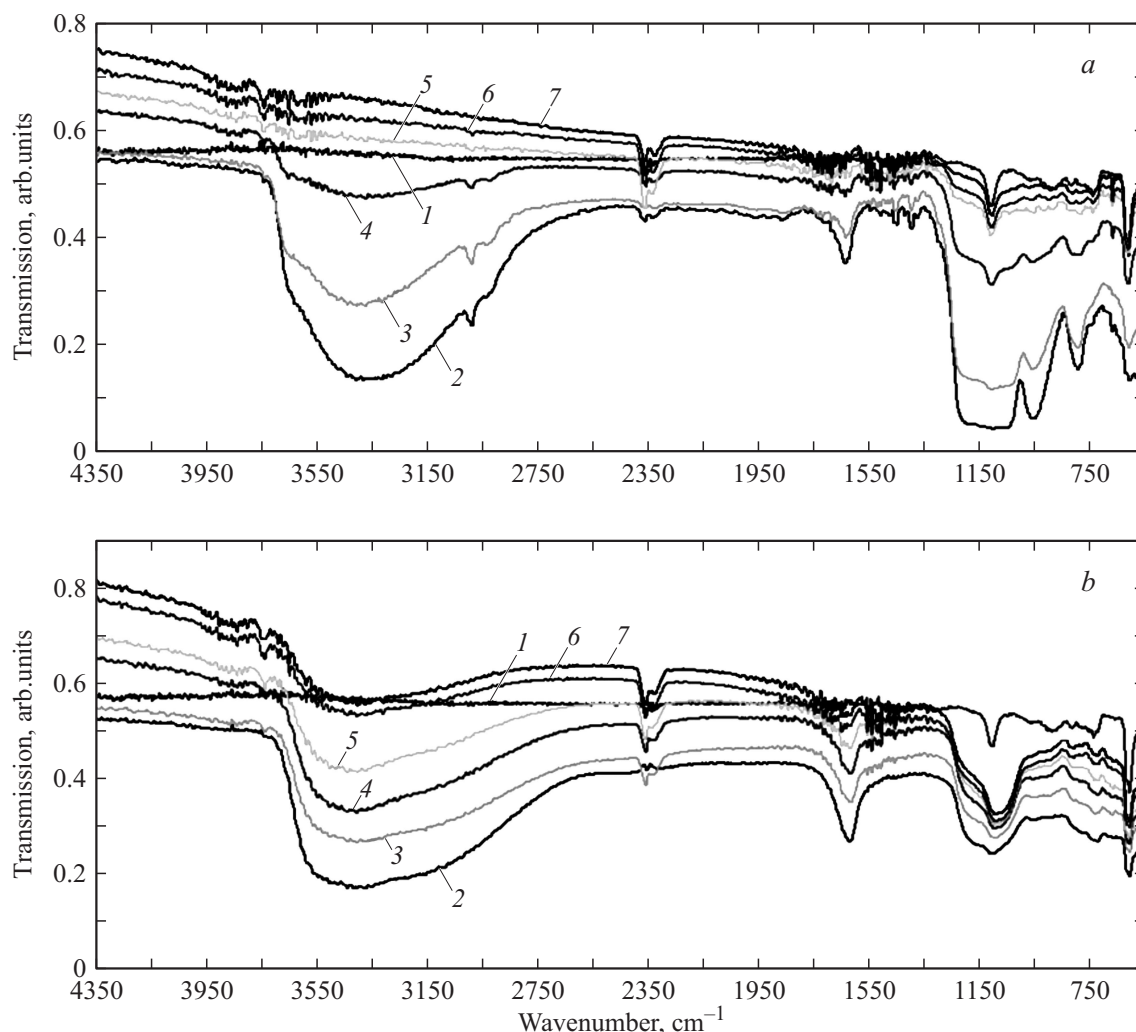
О качественном составе исследуемых наноструктур можно судить по наличию полос поглощения с максимумами  $615, 670, 805, 970, 1110, 1450 \text{ cm}^{-1}$ . Пики поглощения  $615, 805 \text{ cm}^{-1}$  являются характеристическими для подложек из окисленного монокристаллического кремния, а особенности при  $670, 970, 1450 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют наноструктуре, образовавшейся на их поверхности. Интенсивные колебания в области  $1110 \text{ cm}^{-1}$  присущи как подложке, так и наноструктурам состава  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ , однако в последнем случае они выражены наиболее ярко вследствие формирования кремнеземной сетки (матрицы). Следует отметить, что линия поглощения при  $670 \text{ cm}^{-1}$  наиболее вероятно отвечает образованию кластеров  $\text{SnO}_2$ . На их встраивание в матрицу указывает слабая полоса поглощения с максимумом  $1450 \text{ cm}^{-1}$ , характеризующая валентные асимметричные колебания связей  $\text{Si--O--Sn}$ . Это подтверждается экспериментальными данными, полученными

другими методами, например методом атомно-силовой микроскопии [25].

Известно, что в процессе отжига наноструктур на основе смешанных оксидов происходят различные физико-химические процессы, определяющие их конечный состав и структуру [26]: 1) испарение растворителя; 2) термическое разложение соответствующих гидроксидов; 3) переход некоторых из образовавшихся оксидов от аморфного состояния к кристаллическому; 4) изменение общей пористости и среднего размера пор в пленке; 5) схлопывание фрактальных агрегатов и т. д.

**Таблица 2.** Интерпретация ИК-спектров пропускания наноструктур на основе  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$

Положение линий поглощения, $\text{cm}^{-1}$	Интерпретация
615	Валентные симметричные колебания $\text{Si--Si}$
670	Валентные симметричные колебания $\text{Sn--O--Sn}$
685	Валентные асимметричные колебания $\text{Sn--O--Sn}$
740	Деформационные колебания $\text{C--O--H}$
805	Скручивающие колебания $\text{Si}_2\text{O}$
970	Валентные симметричные колебания $\text{Si--OH}$
1110	Асимметричные колебания мостикового кислорода $\text{Si--O--Si}$
1450	Асимметричные колебания мостикового кислорода $\text{Si--O--Sn}$
1650	Деформационные колебания $\text{H--O--H}$
2360	Атмосферный $\text{CO}_2$
2970	Валентные асимметричные колебания $\text{CH}_3$
3100–3700	Валентные симметричные колебания $\text{O--H}$



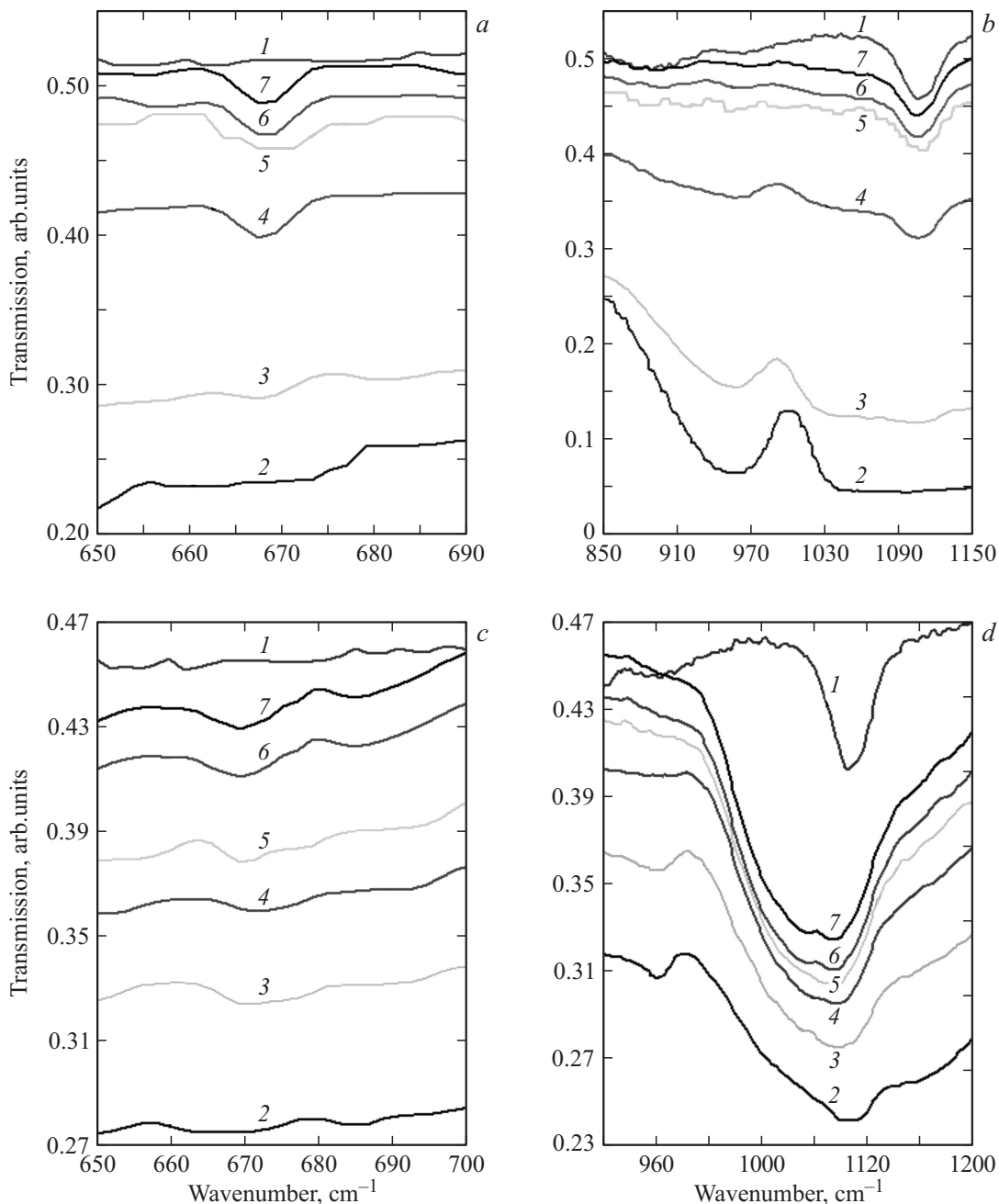
**Рис. 4.** ИК-спектры наноструктур на основе  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  (a) и  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  (b), отожженных при различных температурах. 1 — Si-подложка; 2 — 100 °C; 3 — 200 °C; 4 — 300 °C; 5 — 400 °C; 6 — 500 °C; 7 — 600 °C.

Инфракрасная спектроскопия позволяет отследить протекание большинства из указанных выше процессов. Так, об испарении растворителя можно судить по изменению в ИК-спектрах интенсивности линий поглощения при 740, 1650, 2970, 3100–3700  $\text{cm}^{-1}$ . Эти линии указывают на присутствие в исследуемых пленках этилового спирта и воды. Анализ спектров, представленных на рис. 4, показывает, что для наноструктур на основе  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  характерно практически полное испарение  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при температуре 400 °C. Наличие размытых колебаний слабой интенсивности при 3500–3700  $\text{cm}^{-1}$ , по всей видимости, отвечает адсорбции на пленках атмосферной влаги. Для наноструктур на основе  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  характерно присутствие полосы поглощения 3100–3700  $\text{cm}^{-1}$  даже при температуре 600 °C. Данное обстоятельство имеет два объяснения: либо растворитель в процессе отжига испаряется не полностью, что мало вероятно, либо исследуемые пленки имеют высокую пористость, а следовательно, на их поверхности и в объеме ад-

сорбируется большое количество воды. На высокую пористость исследуемого материала косвенным образом указывает относительно большая интенсивность пика поглощения 2360  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующего валентные колебания связей  $\text{C}=\text{O}$  атмосферного углекислого газа.

На термическое разложение соответствующих гидроксидов ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{In}(\text{OH})_3$ ) и переход некоторых из них от аморфного состояния к кристаллическому указывает изменение интенсивности полос поглощения с максимумами 670, 970 и 1110  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 5).

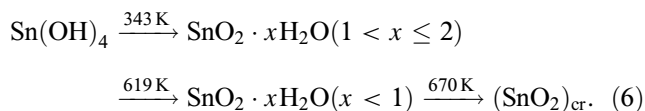
Анализ ИК-спектров наноструктур на основе смешанных оксидов, представленных на рис. 5, a и c, показывает, что термическое разложение гидроксида олова происходит уже при температуре 100 °C. Этому процессу отвечает появление на спектрах слабой полосы поглощения при 670  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающей валентным симметричным колебаниям связей  $\text{Sn-O-Sn}$ . Диоксид олова в кристаллическом состоянии, по всей видимости, образуется при температуре 400 °C, что соответствует возникновению

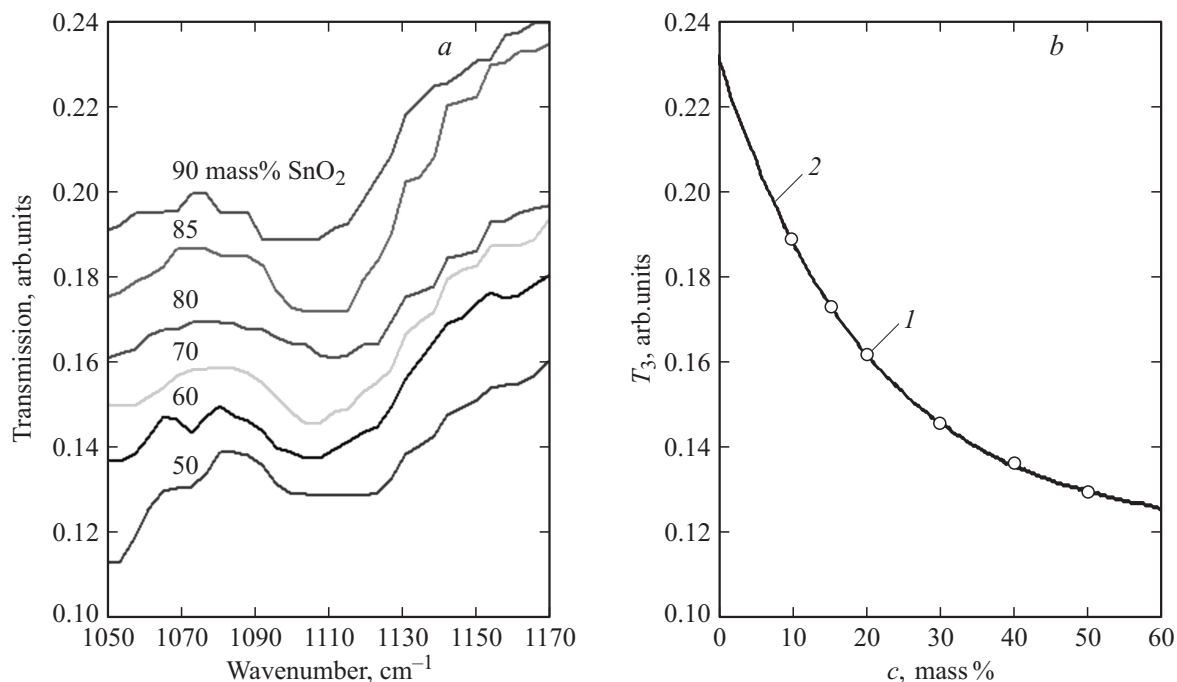


**Рис. 5.** Характеристические области ИК-спектров наноструктур на основе  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$  (*a, b*) и  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$  (*c, d*), отожженных при различных температурах: 1 — Si-подложка; 2 — 100 °С; 3 — 200 °С; 4 — 300 °С; 5 — 400 °С; 6 — 500 °С; 7 — 600 °С.

пика поглощения при  $685 \text{ cm}^{-1}$ , характеризующего валентные асимметричные колебания связей Sn—O—Sn. Необходимо отметить, что приведенные данные полностью согласуются с результатами измерений альтернативными методами, в том числе методом термогравиметрии. Например, в работе [27] было показано, что первичное разложение гидроксида олова происходит при температуре около 343 К с образованием  $\alpha$ -оловянной кислоты  $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $1 < x \leq 2$ ). Последующее нагревание приводит к постепенному удалению воды, образо-

ванию  $\beta$ -оловянной кислоты ( $x < 1$ ) при 619 К и дальнейшему ее постепенному обезвоживанию. Кристаллизация диоксида олова начинается ниже 670 К, а типичные кристаллиты  $\text{SnO}_2$  с тетрагональной структурой образуются при температуре 823 К. Общая схема термического разложения гидроксида олова имеет следующий вид:

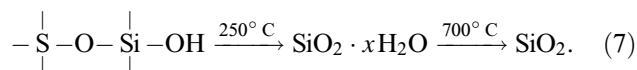




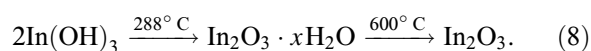
**Рис. 6.** *a*) ИК-спектры пропускания наноструктур на основе  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$  (*a*). *b*) Зависимость коэффициента пропускания инфракрасного излучения через исследуемые золи от массовой доли  $\text{SiO}_2$  (*b*). 1 — экспериментальные данные, 2 — аппроксимация.

При рассмотрении процесса термического разложения гидроксида кремния следует учитывать, что при созревании золя протекает не только процесс гидролиза ТЭОС, но и его поликонденсация. Это обуславливает формирование ультратонкой кремнеземной сетки, образованной связями кремний–кислород. Данное обстоятельство приводит к тому, что в ИК-спектрах исследуемых наноструктур (рис. 5, *b* и *d*), отожженных при различных температурах, присутствует широкая сильно поглощающая полоса с максимумом около  $1110\text{ cm}^{-1}$ . Наличие в спектрах тонких пористых пленок, термически обработанных при  $100\text{--}200^\circ\text{C}$ , слабого пика поглощения при  $970\text{ cm}^{-1}$ , указывает на неполную поликонденсацию  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , а его исчезновение при температурах выше  $300^\circ\text{C}$  характеризует окончание процесса разложения гидроксида кремния. Изменение в процессе отжига ширины и интенсивности полосы поглощения  $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  наиболее вероятно связано с частичным схлопыванием фрактальных агрегатов, в результате чего изменяются концентрация и угол между атомами связи  $\text{Si--O--Si}$  клеточной (sage-like) структуры [28]. Как и при рассмотрении термического разложения гидроксида олова, экспериментальные данные, полученные с помощью метода ИК-спектроскопии, полностью согласуются с результатами термогравиметрического анализа. Так, в работе [29] показано, что термоллиз  $\text{Si}(\text{OH})_4$  сопровождается двумя эндоэффектами: 1) дегидратацией воды в молекулярном виде, заканчивающейся при температуре около  $700^\circ\text{C}$ ; 2) деструкцией концевых (силанольных)  $\text{OH}$ -групп поликонденсата гидроксида кремния, завершающейся при температуре выше  $250^\circ\text{C}$ . Общая схема

термического разложения гидроксида кремния имеет вид:



Необходимо отметить, что исследование процесса термического разложения гидроксида индия проводится аналогичным образом по пику поглощения  $410\text{ cm}^{-1}$ , который отвечает колебаниям связей  $\text{In--O}$ , однако он расположен вне диапазона измерений используемого спектрометра. Вследствие этого проанализировать разложение гидроксида индия при нагреве можно только косвенно по пику поглощения  $1110\text{ cm}^{-1}$ , для которого характерно малое расщепление при температурах  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  (рис. 5, *d*). Эта особенность, по всей видимости, может быть связана с образованием связей  $\text{Si--O--In}$ . Из данных термогравиметрии дифференциального термического анализа [30] известно, что разложение  $\text{In}(\text{OH})_3$  происходит при  $288^\circ\text{C}$ . Дальнейшее увеличение температуры приводит к обезвоживанию образующегося оксида; полное удаление воды наблюдается при  $600^\circ\text{C}$ . Общая схема термического разложения гидроксида индия имеет следующий вид:



Также в рамках настоящей работы исследовался количественный состав наноструктур на основе  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$ , представляющих собой тонкие пленки, нанесенные на поверхность окисленного монокристаллического кремния (отжиг проводился при температуре  $600^\circ\text{C}$ ). На

рис. 6, *a* представлены ИК-спектры пропускания пленок с различной массовой долей диоксида олова. Спектральный диапазон  $1050\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$  выбран исходя из расположения в нем пика поглощения  $1110\text{ cm}^{-1}$ , отвечающего асимметричным колебаниям мостикового кислорода Si–O–Si связей. Использование пика поглощения  $670\text{ cm}^{-1}$ , соответствующего колебаниям связей Sn–O–Sn, затруднено в связи с его малой интенсивностью. Для минимизации влияния Si-подложки на спектры исследуемых наноструктур использовался метод зеркального отражения (измерения проводились с помощью приставки ПЗО30).

Анализ данных спектров позволяет построить зависимость коэффициента пропускания инфракрасного излучения через исследуемые пленки от массовой доли диоксида кремния (рис. 6, *b*). Данная зависимость в рамках закона Бугера–Ламберта–Бера описывается экспоненциальным выражением вида

$$T_3(c) = 0.111 \exp(-0.049c) + 0.12. \quad (9)$$

Массовые доли диоксида олова и кремния в пленках на основе  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$  связаны соотношением, аналогичным (1). Следовательно, выражение (9) преобразуется к виду

$$x = 100 + 20.392 \ln(9.002T_3 - 1.082). \quad (10)$$

Соотношение (10) позволяет по ИК-спектрам пропускания определить количественный состав наноструктур на основе  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$ . Наибольший интерес представляют пленки, имеющие концентрацию проводящей фазы, превышающую порог перколяции [31], т.е. массовую долю  $\text{SnO}_2$  более 50 mass%. Они используются в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров [32] и датчиков вакуума адсорбционного типа [33].

## 4. Заключение

Золь-гель-методом получены наноструктуры на основе смешанных оксидов состава  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ . Методом инфракрасной спектроскопии исследован качественный состав многокомпонентных пленкообразующих золь и наноструктур на их основе. Показано, что пики поглощения при  $970$  и  $1080\text{ cm}^{-1}$ , отвечающие валентным симметричным колебаниям связей Si–OH и асимметричным колебаниям мостикового кислорода Si–O–Si соответственно, позволяют определять количественный состав пленкообразующих золь. Исследованы процессы, происходящие в наноструктурах на основе  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$  при отжиге в диапазоне температур  $100\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ . Представлены экспериментальные данные по термическому разложению гидроксидов олова, индия и кремния, а также данные по переходу диоксида олова из аморфного состояния в кристаллическое. Показано, что пик поглощения с максимумом  $1110\text{ cm}^{-1}$ , отвечающий асимметричным колебаниям мостикового кислорода

Si–O–Si-связей, позволяет определять количественный состав наноструктур на основе  $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$ , имеющих концентрацию проводящей фазы, превышающую порог перколяции.

## Список литературы

- [1] G. Sun, F. Qi, S. Zhang, Y. Li, Y. Wang, J. Cao, H. Bala, X. Wang, T. Jia, Z. Zhang. *J. Alloys Comp.* **617**, 192 (2014).
- [2] О.Г. Эллерт, М.В. Цодиков, В.М. Новоторцев. *Успехи химии* **79**, 8, 758 (2010).
- [3] I.A. Pronin, D.Tz. Dimitrov, L.K. Krasteva, K.I. Papazova, I.A. Averin, A.S. Chanachev, A.S. Vojinova, A.Ts. Georgieva, N.D. Yakushova, V.A. Moshnikov. *Sensors Actuators A* **206**, 88 (2014).
- [4] Л.К. Крастева, Д.Ц. Димитров, К.И. Папазова, Н.К. Николаев, Т.В. Пешкова, В.А. Мошников, И.Е. Грачева, С.С. Карпова, Н.В. Канева. *ФТП* **47**, 4, 564 (2013).
- [5] И.А. Пронин, Б.В. Донкова, Д.Ц. Димитров, И.А. Аверин, Ж.А. Пенчева, В.А. Мошников. *ФТП* **48**, 7, 868 (2014).
- [6] S. Majumder, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal. *Vacuum* **81**, 985 (2007).
- [7] И.А. Аверин, И.А. Пронин, А.А. Карманов. *Нано- и микросистемная техника* *5(154)*, 23 (2013).
- [8] И.А. Аверин, С.Е. Игошина, В.А. Мошников, А.А. Карманов, И.А. Пронин, Е.И. Теруков. *ЖТФ* **85**, 6, 143 (2015).
- [9] L. Kavan, M. Zikalova, O. Vik, D. Navlicek. *Chem. Phys. Chem.* **15**, 6, 1056 (2014).
- [10] М.В. Калинина, В.А. Мошников, П.А. Тихонов, В.В. Томаев, И.А. Дроздова. *ФХС* **29**, 3, 450 (2003).
- [11] Н.Н. Вершинин, Н.Н. Алейников, В.А. Бакаев, О.Н. Ефимов. *Рос. нанотехнологии* **3**, 5–6, 39 (2008).
- [12] А.А. Ponomareva, V.A. Moshnikov, G. Suchanek. In: *Handbook of functional nanomaterials. V. 2* / Ed. M. Aliofkgazraei. Nova Sci. Publ. N. Y. (2008). Ch. 11. P. 265.
- [13] I.A. Pronin, M.V. Goryacheva. *Surf. Coatings Technol.* **235**, 835 (2013).
- [14] И.А. Аверин, А.А. Карманов, В.А. Мошников, Р.М. Печерская, И.А. Пронин. *Изв. вузов. Поволжский регион. Физ.-мат. науки* **2**, 155 (2012).
- [15] C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing.* Academic Press, San Diego (1990). 908 p.
- [16] А.С. Ильин, А.И. Максимов, В.А. Мошников, Н.П. Ярославцев. *ФТП* **39**, 3, 300 (2005).
- [17] Ю.Н. Андреев, М.В. Бестаев, Д.Ц. Димитров, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, Н.П. Ярославцев. *ФТП* **31**, 7, 841 (1997).
- [18] И.Е. Грачева, В.А. Мошников, Е.В. Абрашова. *Материаловедение* **6**, 13 (2013).
- [19] A.A. Yelwande, M.E. Navgire, D.T. Tayde, B.R. Arbad, M.K. Lande. *Bull. Korean Chem. Soc.* **33**, 6, 1856 (2012).
- [20] И.А. Аверин, А.П. Сигаев, А.А. Карманов, И.А. Пронин, С.Е. Игошина, А.А. Кудашов. *Тр. Междунар. симп. „Надежность и качество“.* ПГУ, Пенза (2014). Т. 2. С. 133.
- [21] А.А. Пономарева, В.А. Мошников, G. Suchanek. *Письма в ЖТФ* **37**, 19, 8 (2011).
- [22] M. Aziz, S.S. Abbas, W.R.W. Baharom. *Mater. Lett.* **91**, 31 (2013).



- [23] И.А. Аверин, А.А. Карманов, Р.М. Печерская, И.А. Пронин. Тр. Междунар. симп. „Надежность и качество“. ПГУ, Пенза (2012). Т. 2. С. 181.
- [24] С.Е. Игошина, А.А. Карманов, А.П. Сигаев. Молодой ученый 8(67), 41 (2014).
- [25] И.Е. Грачева, А.И. Максимов, В.А. Мошников. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования 10, 16 (2009).
- [26] А.А. Пономарева, В.А. Мошников, G. Suchanek. Материаловедение 12, 45 (2011).
- [27] В.В. Иванов, И.А. Сидорак, А.А. Шубин, Л.Т. Денисова. Журн. СФУ. Сер. Техника и технологии 3, 2, 189 (2010).
- [28] А.А. Пономарева. Иерархически организованные пористые газочувствительные слои системы SnO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, полученные золь-гель-методом. Автореф. канд. дис. СБГЭТУ „ЛЭТИ“, СПб. (2013). 16 с.
- [29] В.В. Авдин, Л.Ш. Алтынбаева, И.В. Кривцов. Вестн. ЮУрГУ 31, 60 (2010).
- [30] F.V. Motta, R.C. Lima, A.P.A. Marques, E.R. Leite, J.A. Varela, E. Longo. Mater. Res. Bull. 45, 1703 (2010).
- [31] И.А. Пронин, И.А. Аверин, В.А. Мошников, Н.Д. Якушова, М.В. Кузнецова, А.А. Карманов. Нано- и микросистемная техника 9(170), 15 (2014).
- [32] Патент RU № 2 532 428. Оpubл. 08.09.2014.
- [33] Патент RU № 2 485 465. Оpubл. 20.06.2013.