

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДАТЧИКОВ УРОВНЯ ВАКУУМА

© 2016 г. **Е.В. МАРАЕВА, В.А. МОШНИКОВ, И.А. АВЕРИН***

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина),

*Пензенский государственный университет
e-mail: jenvmar@mail.ru

Введение

Пористые наноструктурированные материалы на сегодняшний день представляют большой интерес для создания современных приборов и устройств. Так, развитость поверхности и наличие многоуровневой системы пор играют определяющую роль в технологии полупроводниковых металлооксидных газовых сенсоров, где различные типы пор могут нести разную функциональную нагрузку. Структурные характеристики (размер пор, распределение по размерам, объем пор, удельная поверхность) объединяют термином «текстура пористого тела». Согласно рекомендациям ИЮПАК [1], пористые тела классифицируют по преимущественному размеру пор на микропористые (диаметр пор до 2 нм), мезопористые (от 2 до 50 нм) и макропористые (выше 50 нм). В металлооксидных сенсорах макропоры могут служить для подвода материалов в нанореакторы в газовой или жидкой фазе, а также отводить продукты химических реакций. Микропоры, по-видимому, играют основную роль в процессах адсорбции полупроводниковых газовых сенсоров. В сетчатых структурах существует система микропор, осуществляющая блокаду проводимости, а также ее снятие.

В настоящее время существует несколько групп методов исследования параметров пористой структуры материалов [2-7]. Для изучения материалов с многоуровневой системой пор несомненный интерес представляют исследования процессов адсорбции-десорбции в широком диапазоне относительных парциальных давлений, в т.ч. при капиллярной конденсации инертных газов. Это позволяет получать информацию не только об удельной поверхности, но и о распределении пор по размерам, так как для физической адсорбции именно по начальному участку изотермы адсорбции и участку в области высоких давлений можно говорить о характере пористости. Однако, несмотря на успехи, достигнутые в последние десятилетия в направлении применения нанопористых материалов, остается нерешенной задача оценки их фрактальности.

Цель и задачи

Целью данной работы является изучение особенностей применения метода тепловой десорбции инертных газов для исследования параметров пористой структуры наноматериалов на основе $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ для датчиков вакуума. В соответствии с заявленной целью в работе поставлены следующие задачи:

1. Разработка технологических решений для получения пористых металлооксидных наноматериалов в системе на основе $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ с контролируемой морфологией и распределением размеров пор в диапазоне 2-50 нм;
2. выявление связи между технологическими режимами получения и параметрами пористой структуры металлооксидных систем, откликающихся на состав атмосферы и давление газа.

Исследования сенсорных металлооксидных систем, откликающихся на состав атмосферы и давление газа, проведенные ранее [8-11], показывают, что пористые наноструктурированные пленки на основе металлооксидов и диоксида кремния активно взаимодействуют с атмосферой, в результате чего на их поверхности адсорбируются различные газы, такие как кислород, углекислый газ, пары воды и т.д. При уменьшении давления ниже атмосферного происходит процесс десорбции газов, в результате чего сопротивление таких пленок резко уменьшается. В связи с этим пористые наноструктурированные материалы на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ можно использовать для создания высокочувствительных, миниатюрных, энергоэффективных и надежных датчиков вакуума. Максимальной чувствительностью к уменьшению давления ниже атмосферного обладают датчики вакуума на основе перколяционных сетчатых структур с массовой долей диоксида олова 85% [8, 9].

Методы получения и исследования

В настоящей работе синтез пористых наноматериалов на основе $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ осуществлялся методами золь-гель-технологии. Оценка пористости наноматериалов на основе $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$, среднего размера пор и распределения пор по размерам проводилась при помощи метода тепловой десорбции инертных газов на приборе Сорби MS. Прибор позволяет исследовать различные по размерам пористые системы, в частности, проводить измерения полной удельной поверхности по методу Брунауэра, Эметта, Теллера и исследовать процессы капиллярной конденсации в мезопорах. Прибор оснащен станцией подготовки SorbiPrep, позволяющей производить контролируемый нагрев образцов в потоке инертного газа.

Определение морфологии поверхности пористых наноматериалов на основе $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ проводилось методами сканирующей зондовой микроскопии при помощи атомно - силового микроскопа Ntegra Therma, NT-MDT.

Результаты и обсуждение

В ходе работы были получены пористые наноматериалы на основе диоксида кремния и диоксида олова методом золь-гель технологии. Для исследований была приготовлена серия образцов с различным соотношением компонентов, в качестве источника (прекурсора) диоксида кремния выбран тетраэтоксисилан (ТЭОС), в качестве источника диоксида олова – неорганическая водорастворимая соль олова $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В качестве растворителя использовались пропиловый и бутиловый спирты. В рамках работы был проведен анализ возможностей модифицирования металлооксидных слоев для управления параметрами их пористой структуры, осуществлен выбор модифицирующих добавок. В качестве модифицирующей добавки были выбраны углеродсодержащие материалы, в том числе аморфный углерод. Диагностика поверхности слоев на основе $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ методами сканирующей зондовой микроскопии показала, что наиболее развитой пористой структурой обладают нанокompозитные образцы с содержанием диоксида олова 85 мол. %. При этом размер пор зависит от скорости вращения центрифуги. Уменьшение скорости приводит к образованию пористой структуры с мезопорами большего размера.

С помощью исследования процессов капиллярной конденсации в наноматериалах на основе $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ было установлено, что для всех образцов образцов в средней части изотермы адсорбции наблюдается так называемый сорбционный гистерезис. Проведенная оценка параметров пористой структуры показала, что во всех случаях введение углеродсодержащей модифицирующей добавки приводит к образованию дополнительной системы пор со средним радиусом 15-20 нм. Полученные результаты согласуются с данными работы [10]. Вероятнее всего, это связано с удалением углерода из пористой структуры в процессе термического отжига.

Заключение

Таким образом, в работе определены технологические режимы синтеза пористых металлооксидных наноматериалов в системе «диоксид кремния - диоксид олова» с

различными модифицирующими добавками с контролируемой морфологией и распределением размеров пор в диапазоне 2-50 нм. Отработана технология получения наноматериалов на основе $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ с требуемым соотношением компонентов и заданным размером пор с использованием углерод-содержащих добавок. Разработана методика исследования процессов капиллярной конденсации газов в металлооксидных наноматериалах на основе $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ с заданным размером пор для оценки параметров пористой структур. Полученные результаты позволяют оптимизировать технологию получения металлооксидных структур для газочувствительных сенсоров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках
научного проекта № 16-32-50173 мол_нр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IUPAC Manual of Symbols and Terminology // Pure and Applied Chemistry. – 1972, V. 31, p. 578.
2. Maex K., Baklanov M.R., Shamiryan D., Iacopi F., Brongersma S.H., Yanovitskaya Z.S. Low dielectric constant materials for microelectronics // Journal of Applied Physics. – 2003, V. 93, № 11, p. 8793-8841.
3. Gidley D.W., Frieze W.E., Dull T.L., Sun J., Yee A.F., Nguyen C.V., Yoon D.Y. Determination of pore-size distribution in low-dielectric thin films // Applied Physics Letters. – 2000, V. 76, № 10, p. 1282-1284.
4. Dultsev F.N., Baklanov M.R. Nondestructive determination of pore size distribution in thin films deposited on solid substrates // Electrochemical and Solid-State Letters. – 1999, V. 2, № 4, p. 192-194.
5. Schneider P., Hudec P., Solcova O. Pore-volume and surface area in microporous–mesoporous solids // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008, V. 115, № 3, p. 491-496.
6. Passe-Coutrin N., Altenor S., Cossement D., Jean-Marius C., Gaspard S. Comparison of parameters calculated from the BET and Freundlich isotherms obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: A new method for calculating the specific surface area // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008, V. 111, p. 517-522.
7. Belorus A.O., Maraeva E.V., Spivak Y.M., Moshnikov V.A. The study of porous silicon powders by capillary condensation // Journal of Physics: Conference Series. – 2015, V. 586, p. 012017.
8. Abrashova E.V., Gracheva I.E., Moshnikov V.A. Functional nanomaterials based on metal oxides with hierarchical structure // Journal of Physics: Conference Series. – 2013, V. 461, № 1, p. 012019.
9. Васильев В.А., Аверин И.А., Печерская Р.М., Пронин И.А., Карманов А.А. Способ изготовления датчика вакуума с наноструктурой повышенной чувствительности и датчик вакуума на его основе // Патент РФ на изобретение № 2506659 от 10.02.2014.
10. Maraeva E.V., Istomina M.S., Moshnikov V.A., Nalimova S.S., Maximov A.I., Alexeev N.I., Semenov K.N. Study of porous sol-gel nanocomposites based on silicon dioxide and tin dioxide modified by fullereneol $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ ($n = 22-24$) // Journal of Physics: Conference Series. – 2016, V. 690, p. 012031.
11. Pronin I.A., Donkova B.V., Dimitrov D.Tz., Averin I.A., Pencheva J.A., Moshnikov V.A. Relationship between the photocatalytic and photoluminescence properties of zinc oxide doped with copper and manganese // Semiconductors. – 2014, V. 48, № 7, p. 842–847.