

ОДЕРЖАННЯ ГАЗОЧУТЛИВИХ КОЛОЇДНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОПЛІВОК ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Контроль за якістю навколишнього середовища одна із важливих задач сучасної науки і техніки. На сьогодні, для таких цілей широке застосування знайшли датчики на основі колоїдних напівпровідникових наноплівки, які синтезують золь-гель методом. Такі плівки мають високу хімічну інертність, стійкі до атмосферного впливу, мають високу чутливість до токсичних і вибухонебезпечних газів. Газо чутливі напівпровідникові датчики, принцип роботи яких оснований на зміні опору термоерс чи інших властивостей при адсорбції газів на поверхні чутливого шару, знайшли широке використання для контролю вмісту вибухонебезпечних та токсичних газів.

Аналітичний відгук у вигляді електрофізичних властивостей залежить не тільки від складу газочутливого шару, але й від особливостей структури (товщини шару, розмірів зерен, особливості поверхні зерен та інші). Метою даної роботи є одержання нанокристалічних плівок $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ та дослідження їх газової чутливості до парів аміаку.

Можливість створення ефективних газо чутливих шарів реалізується за рахунок технологічних особливостей одержання сітчастих структур. Серед великого різноманіття методів одержання газо чутливих структур на основі напівпровідникових оксидів можна виділити наступні: наплення у вакуумі, анодування, хімічне осадження і золь-гель технологія. Золь-гель технологія нанокompозитів має більші потенційні можливості для створення матеріальної бази нових науково-технічних напрямків у нанoeлектроніці. Порівняно з іншими методами синтезу неорганічних оксидних матеріалів золь-гель технології мають ряд переваг, а саме:

- 1) можливість створення унікальної структури з ультра дисперсною фазою;
- 2) забезпечення високої чистоти продукту;
- 3) гомогенність розподілу компонентів;
- 4) можливість одержання нових кристалічних та аморфних фаз;
- 5) можливість вести контроль за поверхнею матеріалу на ранній стадії його одержання.

Вивчення механізму газової чутливості наноструктур на основі напівпровідникових оксидів дозволяє стверджувати, що поверхневі та об'ємні реакції призводять до змін електричного опору при постійному і змінному струмах. Ці провідності можуть містити в собі частотно-залежні вклади від поверхні, трьохфазних поверхонь поділу, контактів і поверхонь зернят. Розподіл струму в одному зерні визначається його формою, контактами із усіма оточуючими зернами і розподілом струму у всіх інших зернах.

Всі основні процеси, що протікають під час золь-гель технології і продукти, що при цьому утворюються можна представити у вигляді наступної послідовності: I – дозрівання золю і гелеутворення; II – сушка в звичайних умовах; III – нанесення гелю на основу центрифугуванням (скло чи кераміка); IV – термічна сушка з утворенням золь-гель плівки чи покриття.

Для нанесення напівпровідникових плівок на поверхню матеріалу використовують переважно золі, які одержують в результаті гідролізу алкоксидів металів і силіцію в присутності солей металів і нелетких мінеральних кислот. Реакції гідролізу і конденсації алкоксидів металів або силіцію знаходяться в основі формування неорганічного полімеру, в якому оксиди металів чи силіцію утворюють основу його скелета. Для алкоксисполук можна написати три основні реакції, що протікають в золь-гель системах і відповідають за процеси структуроутворення в золях: 1) гідроліз з утворенням ортосилікатної кислоти; 2) конденсація з утворенням води і полімерних молекул золю ортосилікатної кислоти; 3) коденсація спирту при взаємодії сіланолів з алкоксисполуками.

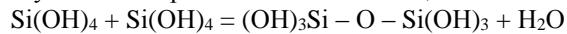
Однією з основних реакцій, яка призводить до утворення неорганічного золю є реакція гідролізу. Один із поширених прекурсорів, який застосовують в золь-гель технології є типовий представник алкоксисполук тетраетоксіетилсілан (ТЕОС), який і був вибраний для синтезу газо чутливої напівпровідникової плівки. Ця сполука в присутності неорганічної кислоти, як каталізатора, здатна гідролізувати з утворенням ортосилікатної кислоти: $(C_2H_5O)_4Si + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH$

Константа рівноваги цієї реакції обчислюється за формулою:

$$K = \frac{[H_4SiO_4] \cdot [C_2H_5OH]^4}{[(C_2H_5O)_4Si] \cdot [H_2O]^4}$$

По мірі протікання гідролізу ТЕОС рівновага зміщується вправо. Для зміщення рівноваги вліво гідроліз потрібно проводити в присутності етанолу.

Внаслідок реакції поліконденсації ортосилікатна кислота утворює головний ланцюжок полімерної молекули – золь ортосилікатної кислоти, який має властивість утворювати плівки:



На швидкість і ступінь повноти протікання реакцій впливають фізичні та технологічні фактори, а саме: кількість ТЕОС і кількість води, кислотність середовища, природа і кількість органічного розчинника, способи гомогенізації золь-гель систем, температура та тривалість синтезу.

По мірі заглиблення процесів гідролізу і поліконденсації в золі протікають процеси структурування, які супроводжуються підвищенням в'язкості і завершуються переходом в гель. Продукт гідролізу ТЕОС є сполука з чотирма функціональними групами $Si(OH)_4$. Для цієї сполуки характерна складна будова. Вона може бути представлена у вигляді лінійних молекул великої довжини, циклів і трьохмірних високомолекулярних полімерних структур. Особливістю золь-гель системи на основі ТЕОС є те, що вона може бути доповнена неорганічними сполуками (кислотами, солями металів). Ці домішки доповнюють силікатну матрицю утвореного нанокompозиту і надають їй необхідні властивості.

Тому для створення газо чутливого напівпровідникового датчика в розчин на етапі гелеутворення вводилась певна кількість прекурсорів – солі станум (II) хлориду. Необхідна маса солі розраховувалась виходячи із умови утворення перколяційного стягуючого кластера. Одержаний таким чином золь наносився методом центрифугування на попередньо підготовлену кремнієву пластинку з метою одержання плівки. Товщина плівки контролювалась часом дозрівання золю. Подальші кроки одержання напівпровідникової системи $SiO_2 - SnO_2$ у співвідношенні 40% SiO_2 і 60% SnO_2 проводились згідно схеми золь-гель методу. Температура випалювання дорівнювала $400^\circ C$. Одержані елементи сенсорів $SiO_2 - SnO_2$ будуть використані для дослідження їх газової чутливості при дії на них парів аміаку.

На основі проведених досліджень можна зробити наступні висновки. Синтез наноструктурних матеріалів складу $SiO_2 - Me_xO_y$ із заданими структурою і властивостями представляють великий науковий і прикладний інтерес.

Найбільш перспективним методом синтезу структур $SiO_2 - Me_xO_y$ є золь-гель метод. В цьому методі утворення наноматеріалів відбувається шляхом гідролізу з наступною конденсацією – поліконденсацією.

Сенсори на основі нанокompозитних шарів напівпровідникових оксидів металів на сьогодні відносяться до найбільш досліджуваної групи газових сенсорів. Принциповим для газової чутливості нанокompозиту при його одержанні є матеріал чутливого елемента, а також метод і умови його синтезу.

МОСКВІН Павло Петрович – д.ф.-м.н., проф., зав. каф. фізики та вищої математики Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси – напівпровідникові кристали та плівки, технологія їх отримання, термодинаміка багатокомпонентних напівпровідникових фаз.

т: (0412) 374617, E-mail: moskvin@us.ztu.edu.ua

СКІБА Галина Віталіївна – доцент каф. старший викладач каф. фізики та вищої математики Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси – фізична хімія, технологія напівпровідникових наноструктур.