

© А. И. Захлебаева, А. А. Лозовенко, Г. Г. Горюх

Наноструктурированные композитные пленки на основе оксидов олова, молибдена, никеля в пористых матрицах анодного оксида алюминия

Среди устройств газовой сенсорики большую группу составляют хеморезистивные сенсоры, в качестве чувствительных слоев которых используются пленки оксидов металлов, электрические свойства поверхности которых зависят от состава окружающей среды [1, 2]. В основе механизма хеморезистивной чувствительности лежат окислительно-восстановительные реакции между молекулами газа,

адсорбированными на поверхности чувствительного слоя, и поверхностью металлооксидного чувствительного слоя, что приводит к изменению его проводимости [3, 4]. Формированию металлооксидных пленок и исследованию их функциональных свойств уделяется большое внимание, так как газовые сенсоры на их основе обладают селективностью к широкому спектру газов и чувствительностью к малым концентрациям веществ, низкой стоимостью, быстродействием и возможностью проводить мониторинг состава среды в режиме реального времени [1–5]. Наиболее используемыми для чувствительных слоев материалами являются оксиды Sn, Mo, W, Mn, Ni, Bi, In, Cu [2], свойства и методики получения которых на настоящий момент хорошо изучены. При этом использование комбинированных оксидных слоев, например $\text{SnO}_2\text{--WO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$, Bi_2WO_6 позволяет повысить чувствительность и селективность сенсоров, улучшить их адсорбционную способность и термическую стабильность [5–7], поэтому множество исследований в настоящий момент фокусируется на формировании мультикомпонентных металлооксидов.

Метод ионного наслаивания (ИН), в англоязычной литературе известный как метод последовательного ионного осаждения или метод адсорбции и реакции (*SILD – successive ionic layer deposition* или *SILAR – successive ionic layer adsorption and reaction*) является одним из перспективных химических методов формирования тонких пленок различного состава [8,9]. В основе метода лежит циклическая обработка подложек в ион-содержащих растворах солей металлов, в результате которой на поверхности подложки происходит осаждение и взаимодействие катионов и анионов с образованием труднорастворимого соединения [8, 9]. Наиболее типичными механизмами формирования металлооксидных пленок является окисление адсорбированных катионов при формировании однокомпонентных металлооксидов, например SnO_2 , и восстановление адсорбированных анионов катионами при формировании мультикомпонентных соединений, как в случае Sn_xMoO_y [8, 10].

В настоящее время хорошо изучены механизмы ИН пленок на неструктурированные подложки, такие как кремний, ГТО-стекло или кварц, тогда как исследований по наслаиванию пленок на структурированные подложки, например, анодный оксид алюминия (АОА), практически не проводится. Тем самым исследование особенностей

и механизмов ИН металлооксидов на матрицы АОА представляет большой интерес и открывает возможности формирования наноструктурированных пленок, обладающих большой площадью активной поверхности, свойства которых будут зависеть от морфологии и состава [11–13].

В данной работе представлены результаты ИН композитных пленок на основе оксидов Sn, Ni, Mo в матрицы АОА и исследования морфологии и элементного состава сформированных структур.

Экспериментальная часть

Подготовка матриц АОА. Пористые матрицы АОА толщиной 800–1000 нм с диаметрами пор 250–320 нм были сформированы по методике двухстадийного анодирования алюминия толщиной 1.2 мкм, напыленного на кремниевые подложки [14,15]. Анодирование проводили в водном растворе винной кислоты концентрацией М. Первую стадию анодирования проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока $j = 6 \text{ мА/см}^2$ в течение $t = 6.5$ мин. Сформированный слой пористого АОА удаляли в селективном водном растворе $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CrO}_3$ при $T = 80^\circ\text{C}$, в результате чего поверхность алюминия оказывалась структурирована отпечатками оксидных ячеек, которые выступали центрами зарождения пор на второй стадии анодирования. Вторую стадию анодирования проводили до полного окисления алюминия в потенциостатическом режиме при напряжении анодирования $E_a = 210 \text{ В}$, после чего сформированный оксид в течение $t = 10.5$ мин обрабатывали в водном растворе $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CrO}_3$ при $T = 60^\circ\text{C}$ для удаления внешнего слоя, загрязненного анионами электролита.

Формирование металлооксидных пленок в матрицах АОА. Формирование композитных металлооксидных пленок проводили методом ИН, который заключается в циклической обработке матриц в катионных и анионных растворах с промежуточными промывками в дистиллированной воде. В общем виде один цикл ИН состоит из следующих операций:

(1) подготовка поверхности матрицы – выдерживание в кипящей дистиллированной воде;

(I) обработка АОА в катионном растворе для адсорбции катионов на поверхности матрицы;

(II) промывка матрицы в дистиллированной воде для удаления слабо связанных с поверхностью катионов;

(III) обработка АОА в анионном растворе для адсорбции анионов, их окисления катионами и формирования труднорастворимого соединения на поверхности матрицы;

(IV) промывка матрицы в дистиллированной воде для удаления избытка реагентов и продуктов реакции.

Перед проведением ИН матрицы выдерживали в дистиллированной воде при $T = 90\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение $t = 30$ мин. В качестве катионных растворов для наслаивания использовали водные растворы SnCl_2 ($\text{pH} = 1.35$) и NiCl_2 ($\text{pH} = 2.30$), в качестве анионного раствора – $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ($\text{pH} = 2,45$). Концентрации всех растворов составляли $0,1$ М, температура – $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$. Один цикл наслаивания пленки $\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ включал в себя обработку матрицы в растворах SnCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ с промежуточными промывками в дистиллированной воде. При наслаивании пленок $\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$ повторяли один или два цикла наслаивания $\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и один цикл наслаивания $\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$. В общем виде схемы формирования пленок $\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и $\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$ представлены на рисунках 1 и 2. Сформированные пленки отжигали в течение $t = 30$ мин при $T = 750^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона.

Обсуждение результатов. Морфологию матриц АОА с осажденными композитными пленками изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Hitachi S-806» при ускоряющем напряжении $10\text{--}15$ кВ и увеличении $(15\text{--}40) \times 10^3$ крат. На рисунке 3 приведены СЭМ-фотографии поверхностей и сколов композитных пленок $\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, сформированных после 10, 15 и 20 циклов ИН.

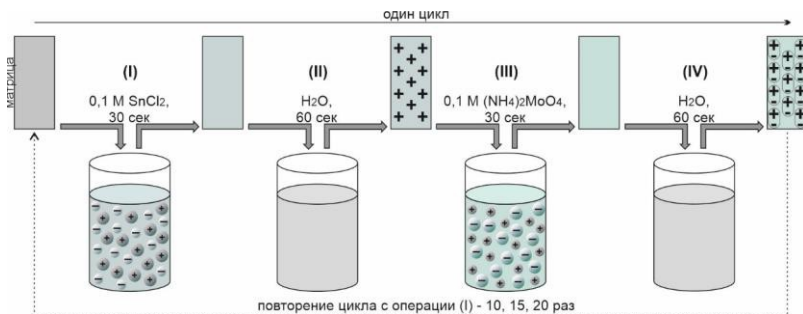


Рис. 1. Схема ионного наслаивания пленок $\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$

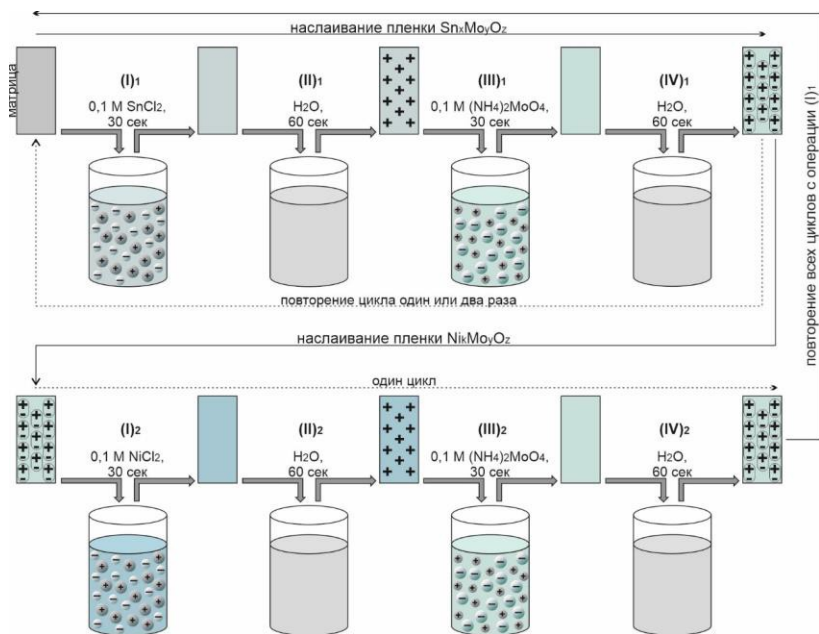


Рис. 2. Схема ионного наслаивания пленок $\text{Sn}_x\text{Ni}_x\text{Mo}_7\text{O}_z$

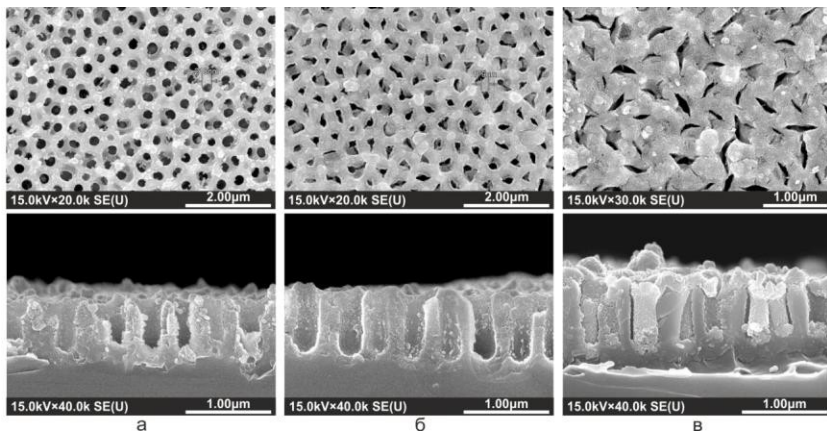


Рис. 3. СЭМ-фотографии поверхностей и сколов пленок $\text{Sn}_x\text{Mo}_7\text{O}_z$, сформированных после 10 (а), 15 (б) и 20 (в) циклов ИИ

Как видно из приведенных изображений, морфология сформированных пленок повторяет морфологию пористой матрицы. При наслаивании пленка покрывает стенки пор и поверхность матрицы, при этом входы в поры остаются открытыми. После 20 циклов ИН пленка полностью заполняет поры АОА.

Исследования морфологических параметров сформированных пленок показывают, что заполнение матриц композитным Sn-Mo-O-содержащим соединением происходит неравномерно. Так, после 10 циклов ИН толщина пленки на поверхности АОА составляет 111 нм. Соответственно, средняя толщина одного монослоя $\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ – 11.1 нм. Последующее увеличение количества циклов ИН приводит к увеличению толщины пленки на 14 нм за каждые 5 циклов. Соответственно, средняя толщина одного монослоя уменьшается до 2.8 нм. Толщина пленки непосредственно в порах АОА, наоборот, растет с увеличением количества циклов ИН. После 10 циклов ИН толщина пленки в порах АОА составляет всего 12 нм, тогда как после 20 циклов поры полностью заполнены. При этом диаметр пор на поверхности АОА уменьшался быстрее, чем в порах. Таким образом, полное заполнение пор АОА после 20 циклов ИН можно объяснить следующим механизмом. После выдерживания в кипящей дистиллированной воде, количество незавершенных связей на поверхности матрицы превышает количество связей в порах АОА, что приводит к преимущественному осаждению пленки на поверхность матрицы. По мере того, как пленка покрывает поверхность АОА, количество связей уменьшается, соответственно, уменьшается толщина формируемого монослоя. При этом образовавшаяся пленка частично закрывает поры, что затрудняет удаление избытка реагентов из пор АОА при промывке матрицы и, соответственно, приводит к более быстрому образованию соединения.

Морфологические параметры матриц АОА толщиной 824 нм и диаметром пор 252 нм с осажденными пленками $\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ приведены в таблице 1.

На рисунке 4 приведены СЭМ-фотографии поверхностей и слоев сформированных композитных пленок $\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$. На рисунке 4, а приведены фотографии образцов, сформированных при наслаивании Sn-Mo- и Ni-Mo-содержащих слоев в соотношении 2:1, что соответствует двум циклам наслаивания $\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и одному

циклу – $\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$. Всего был проведен 21 цикл ИН, 14 циклов наслаивания $\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и 7 циклов – $\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$ соответственно. На рисунке 4, б приведены фотографии образцов, сформированных при наслаивании пленок $\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и $\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$ в соотношении 1:1, т.е. после каждого цикла наслаивания Sn-Мо–содержащей пленки следовал цикл наслаивания Ni-Мо–содержащей пленки. Всего было проведено 20 циклов ИН, по 10 циклов для $\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и $\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$ соответственно.

Таблица 1

Морфологические параметры матриц АОА с пленками $\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$

Морфологические параметры	$(\text{AOA}/\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z)_{10}$	$(\text{AOA}/\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z)_{15}$	$(\text{AOA}/\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z)_{20}$
Количество циклов ИН	10	15	20
Диаметр пор на поверхности АОА, нм	216	128	80
Диаметр пор на сколе АОА, нм	228	210	поры заполнены
Толщина пленки на поверхности АОА, нм	111	125	139
Толщина пленки в порах АОА, нм	12	21	поры заполнены
Размер зерен пленки	27–125	18–69	10–56

Как видно из изображений поверхностей, нанесенные пленки имеют зернистую структуру и полностью закрывают входы в поры. При этом матрица АОА заполняется неравномерно. В случае наслаивания Sn-Мо и Ni-Мо в соотношении 2:1, сформированная пленка закрывает верхушки пор и имеет явную границу раздела, в то время как после наслаивания пленок в соотношении 1:1 часть пор заполняется полностью, а часть остается незаполненной.

Морфологические параметры матриц АОА толщиной 940 нм и диаметром пор 300 нм с осажденными пленками $\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$ приведены в таблице 2.

Исследование элементного состава сформированных структур проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектро-

скопии с помощью приставки «Bruker» к СЭМ «Hitachi S-806». EDX-спектры пленок $(\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z)_{20}$ и $(\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z)_{21}$, представленные на рисунке 5, содержат пики, характерные для используемых матриц (Si, Al, O) и сформированных пленок (Sn, Ni, Mo, O). Атомарное соотношение олова и молибдена для $(\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z)_{20}$ составило $\text{Sn} : \text{Mo} = 1.29 \text{ ат.}\% : 2.72 \text{ ат.}\%$. Атомарное соотношение олова, молибдена и никеля в $(\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z)_{21}$ составило $\text{Sn} : \text{Ni} : \text{Mo} = 5.83 \text{ ат.}\% : 0.10 \text{ ат.}\% : 4.85 \text{ ат.}\%$.

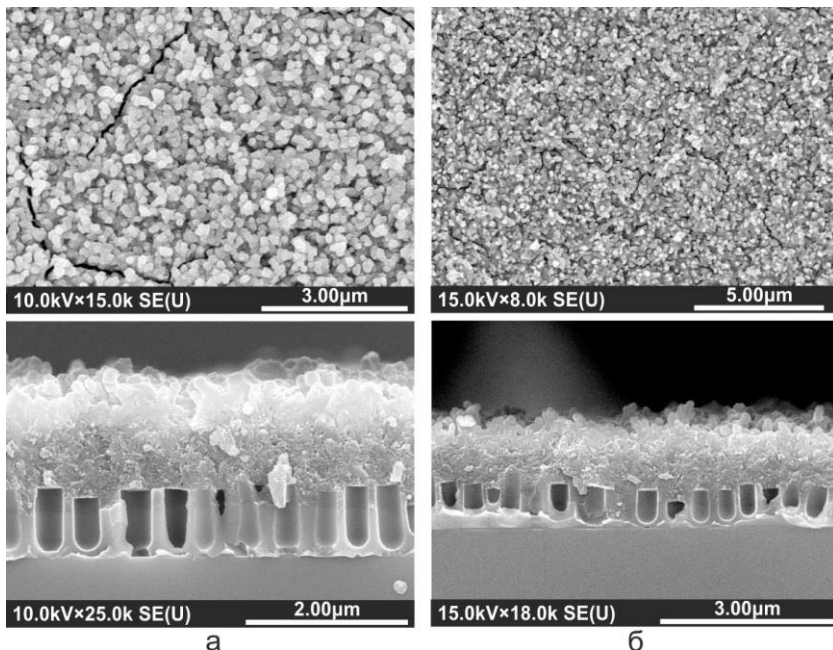


Рис. 4. СЭМ-фотографии поверхностей и сколов пленок $\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$, сформированных после 21 (Sn-Mo : Ni-Mo = 2:1) (а) и 10 (Sn-Mo : Ni-Mo = 1:1) (б) циклов ИИ

Исследования морфологических параметров сформированных пленок показывают, что наслаивание композитной Sn-Ni-Mo-O-содержащей пленки происходит планарно на поверхности матриц. Сформированные пленки проникают в поры на глубину порядка 120 нм для $(\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z)_{21}$ и 240 нм для $(\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z)_{20}$. Учитывая, что пленки образуют четкие границы раздела в матрицах и заполня-

ют поры примерно на одном уровне, можно предположить, что планарный механизм наслаивания обусловлен неполным удалением воды из пор после кипячения матриц, вследствие чего образование связей происходит только на поверхности матриц. Общая толщина сформированных пленок составляет 1357 нм для $(\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z)_{21}$ и 932 нм для $(\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z)_{20}$.

Таблица 2

Морфологические параметры матриц АОА с пленками $\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$

Морфологические параметры	$(\text{AOA}/\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z)_{21}$	$(\text{AOA}/\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z)_{20}$
Количество циклов ИН	21	20
Толщина незаполненной матрицы АОА, нм	820	700
Толщина пленки на поверхности АОА, нм	1237	692
Толщина пленки в верхней части пор АОА, нм	120	240
Размер зерен пленки	92–197	85–172

Заключение

Таким образом, ионное наслаивание Sn-Mo оксидов в матрицы АОА позволяет формировать пленки $\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, повторяющие структуру или полностью заполняющие поры анодного оксида. В результате наслаивания Sn-Ni-Mo оксидов происходит формирование планарных композитных пленок $\text{Sn}_x\text{Ni}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$ на поверхности АОА матрицы, что, предположительно, может быть скорректировано выбором оптимального режима подготовки поверхности АОА матрицы, а также ее морфологией. Таким образом, исследование особенностей ИН композитных соединений в матрицы АОА показывает, что данный метод позволяет формировать металлооксидные двух- и трехкомпонентные наноструктурированные пленки, которые могут найти широкое применение в качестве чувствительных слоев хеморезистивных сенсоров.

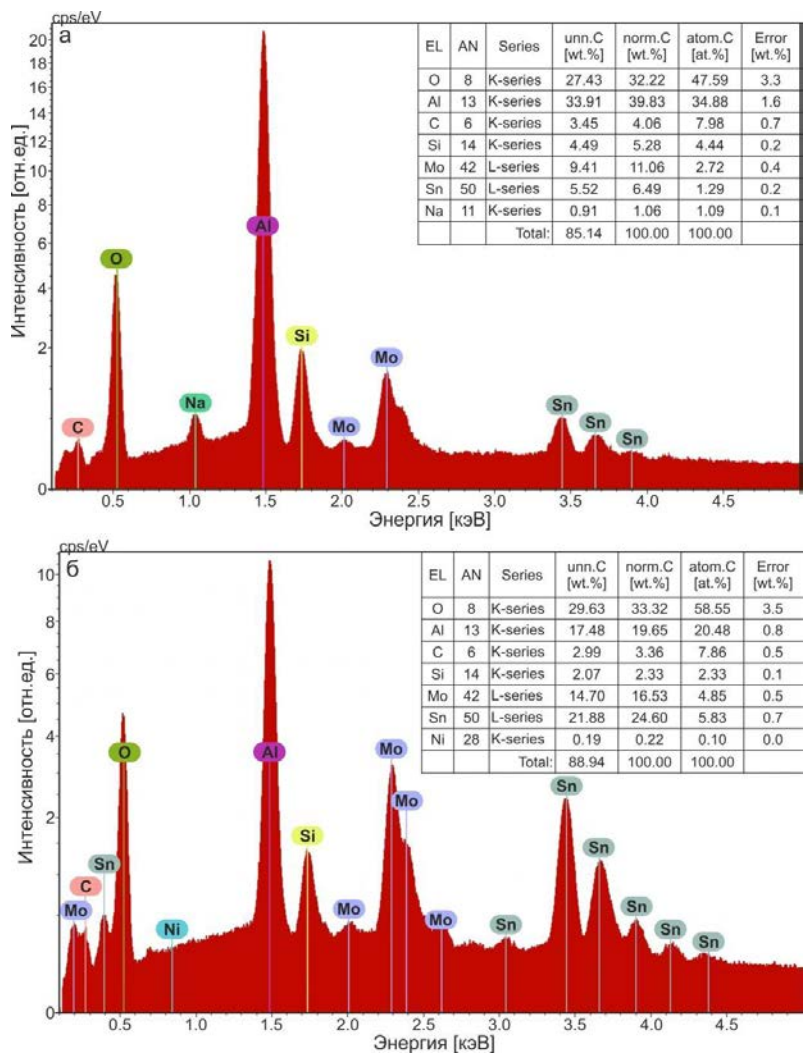


Рис. 5. EDX-спектры пленок $\text{Sn}_x\text{Mo}_3\text{O}_z$ (а) и $\text{Sn}_x\text{Ni}_x\text{Mo}_3\text{O}_z$ (б), сформированных в матрицах АОА после 20 и 21 цикла ИН соответственно

Список литературы

1. A Survey on Gas Sensing Technology / X. Liu [et al.] // *Sensors*. – 2012. – V. 12. – P. 9635–9665.
2. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review / A. Dey. – *Materials Science & Engineering B*. – 2018. – V. 229. – P. 206–217.
3. Gas sensing in 2D materials / S. Yang, C. Jiang, Su-H. Wei // *Applied physics reviews*. – 2017. – V. 4. – P. 021304 (35 pp.).
4. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? / G. Korotcenkov. – *Materials Science & Engineering B*. – 2007. – V. 139. – P. 1–23.
5. *Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing* / Y. Deng. – Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2019, 253 pp.
6. A selective NH₃ gas sensor based on Fe₂O₃–ZnO nanocomposites at room temperature / H. Tang [et al.] // *Sensors & Actuators B*. – 2006. – V. 114. – P. 910–915.
7. Ultrafine Bi₂WO₆ nanoparticles prepared by flame spray pyrolysis for selective acetone gas-sensing / M. Punginsang [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2019. – V. 90. – P. 263–275.
8. Successive Ionic Layer Deposition (SILD): Advanced Method for Deposition and Modification of Functional Nanostructured Metal Oxides Aimed for Gas Sensor Applications / V. P. Tolstoy, S. D. Han, G. Korotcenkov // *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications* : Ed. A. Umar and Y.-B. Hahn. – 2010. – V. 3. – P. 1–58.
9. Successive ionic layer deposition (SILD) as a new sensor technology: synthesis and modification of metal oxides / G. Korotcenkov, V. Tolstoy, J. Schwank // *Measurement Science and Technology*. – 2006. – V. 17. – P. 1861–1869.
10. The synthesis by successive ionic layer deposition of SnMo_{0.6}O_y·nH₂O nanolayers on silica / L. B. Gulina, V. P. Tolstoy // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. – P. 74–77.
11. Functional Multicomponent Metal Oxide Films Based on Sr, Sn, Fe and Mo in the Anodic Alumina Matrices / Gorokh G. G. [et al.] // *Physica Status Solidi (b)*. – 2020. – V. 257. – Iss. 3. – 20 pp.
12. Формирование хемочувствительных оксидных покрытий на сложнопрофилированных матрицах анодного оксида алюминия / Т. В. Галковский [и др.] // *Наноструктуры в конденсированных*

- средах : сб. научных статей / Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси. – Минск, 2018. – С. 171–175.
13. Микроструктура и хемочувствительные свойства матричных металлооксидных систем $Al_2O_3/SnMoO_4$ / Г. Г. Горох [и др.] // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии: КрыМиКо`2016 : Материалы 26-й Международной Крымской конференции, Севастополь, 4–10 сентября 2016 г. / Изд-во Вебер ; редкол. : П. П. Ермолов [и др.]. – Севастополь, 2016. – С. 1478–1484.
 14. Formation of multicomponent matrix metal oxide films in anodic alumina matrixes by chemical deposition / Gorokh G. G. [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – V. 917. – 092011 (6 pp).
 15. Нанопористые подложки: особенности изготовления и применение / А. И. Захлебаева, Г. Г. Горох // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия : сб. статей / Н. М. Яковлева (ред.) ; Изд-во ПетрГУ. – Петрозаводск, 2014. – С. 20–26.