

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЕМКОСТИ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

Аннотация. *Актуальность и цели.* Разработка мультисенсорных систем для качественного и количественного анализа газового состава окружающей среды с высокой чувствительностью и низким энергопотреблением является актуальной задачей для нефтегазовой промышленности, медицины и т.д. Использование возмущающего электрического воздействия с переменной частотой при заданной рабочей температуре позволяет увеличить чувствительность и селективность элементов мультисенсорных систем. Целью работы является контролируемое изменение проводимости и емкости наноструктур на основе диоксида олова за счет условий получения для определения максимальной чувствительности и селективности сенсоров. *Материалы и методы.* Чувствительные элементы мультисенсоров представляют наноструктуры на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ с различным содержанием диоксида олова, полученные методами золь-гель-технологии. Для исследования наноструктур использовались: атомно-силовая микроскопия, инфракрасная спектроскопия и автоматизированные исследовательские стенды. *Результаты.* Исследованы частотные зависимости емкости наноструктур на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ при различной массовой доле диоксида олова. Установлено, что в диапазоне частот от 100 Гц до 100 кГц наблюдается степенной вид частотной зависимости емкости с показателем степени $n = 0,3\text{--}0,5$ с последующим насыщением в области высоких частот. *Выводы.* Емкость наноструктур на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ определяется условиями получения, включая массовую долю диоксида олова, миграционной поляризацией и дрейфом протонов по перколяционному стягивающему кластеру адсорбированной воды. Рост емкости наноструктур при увеличении массовой доли диоксида олова, вероятно, связан с изменением типа морфоструктуры.

Ключевые слова: золь-гель-технология, наноструктура, диоксид олова, диоксид кремния, емкость, исследование.

I. A. Averin, S. E. Igoshina, A. A. Karmanov

INVESTIGATION OF THE FREQUENCY DEPENDENCE OF THE NANOSTRUCTURES CAPACITY BASED ON $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

Abstract. *Background.* Development of multisensor systems for qualitative and quantitative analysis of the gas composition of the environment with high sensitivity and low power consumption is an important task for the oil and gas industry, medicine, etc. The use of the electric perturbing effects with variable frequency for a given operating temperature can increase the sensitivity and selectivity of the multisensor systems elements. The purpose of the study is controlled changing of the nanostructures conductivity and capacity based on tin dioxide due to conditions for obtaining maximum sensitivity and selectivity of sensors. *Materials and methods.* The multisensors sensitive elements are $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nanostructures containing different amounts of tin dioxide obtained by sol-gel technology. The atomic force microscopy, infrared spectroscopy, automated test benches are used for the study of nanostructures. *Results.* The frequency dependence of the $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nanostructures capacity at different mass fraction of tin dioxide is researched. It was fixed that the

frequency range from 100 Hz to 100 kHz observed frequency dependence of the power law with an exponent of capacity $n = 0,3-0,5$ followed by saturation at high frequencies. *Conclusions.* Capacity of nanostructures based on $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ is determined by the conditions of obtaining, including the mass fraction of tin dioxide, the migrated polarization and protons drift in the percolation cluster of adsorbed water. Capacity growth of nanostructures with increasing mass fraction of tin dioxide is probably associated with the type of morphological structure.

Key words: sol-gel technology, nanostructures, tin dioxide, silicon dioxide, capacity, research.

Газовые сенсоры нашли широкое применение в промышленности для анализа концентрации газов, как правило, известного состава. Однако достаточно сложно изготовить селективные сенсоры, детектирующие только один газ [1]. Поэтому целесообразным становится создание мультисенсорных систем для проведения качественного и количественного анализа газового состава окружающей среды («электронный нос»), в которых чувствительные элементы на основе наноматериалов сформированы на одном кристалле с малыми размерами, массой и низким энергопотреблением [2]. В таких системах низкая селективность полупроводниковых наноструктур, являющаяся основным недостатком приборов газового контроля, превращается в преимущество.

В работе [3] показаны новые возможности для увеличения чувствительности и селективности систем типа «электронный нос» за счет использования возмущающего электрического воздействия с переменной частотой на систему наносенсоров при определенной рабочей температуре. Диагностирование сенсорных наноструктур на основе диоксида олова производилось с помощью спектроскопии адмиттанса [4] в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц в условиях изменения газовой среды и температуры детектирования восстанавливающих газов-реагентов. Для обработки экспериментальных данных использовался метод комплексной плоскости, на которой адмиттанс, как и любое комплексное число, представлялся в виде диаграмм Коула-Коула [5]. При этом значение вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости соотносилось с измеряемой емкостью, а значение мнимой части рассчитывалось как произведение вещественной части и тангенса угла диэлектрических потерь.

Таким образом, актуальной задачей становится контроль проводимости и емкости наноструктур на основе диоксида олова от условий получения для установления высоких чувствительности и селективности сенсоров. В работе композиты на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ с различным содержанием диоксида олова получены методами золь-гель-технологии [6–10] на подложках из окисленного монокристаллического кремния. Прекурсоры для приготовления зольей – тетраэтоксисилан, олово четыреххлористое пятиводное, этиловый спирт; катализатор – соляная кислота; отжиг производился при 600 °С. Исследование частотных зависимостей емкости наноструктур проводилось на автоматизированном исследовательском стенде.

На рис. 1 представлены результаты измерения частотных зависимостей емкости наноструктур на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ при различной массовой доле диоксида олова. В диапазоне частот от 100 Гц до 100 кГц наблюдается степенная зависимость $C = F(f)$ с показателем степени $n = 0,3-0,5$. В области высо-

ких частот происходит насыщение этой зависимости. Для образцов с массовой долей диоксида олова 50–60 % наблюдается тенденция к насыщению в области низких частот. Увеличение массовой доли диоксида олова приводит к росту емкости пленок во всем исследованном диапазоне.

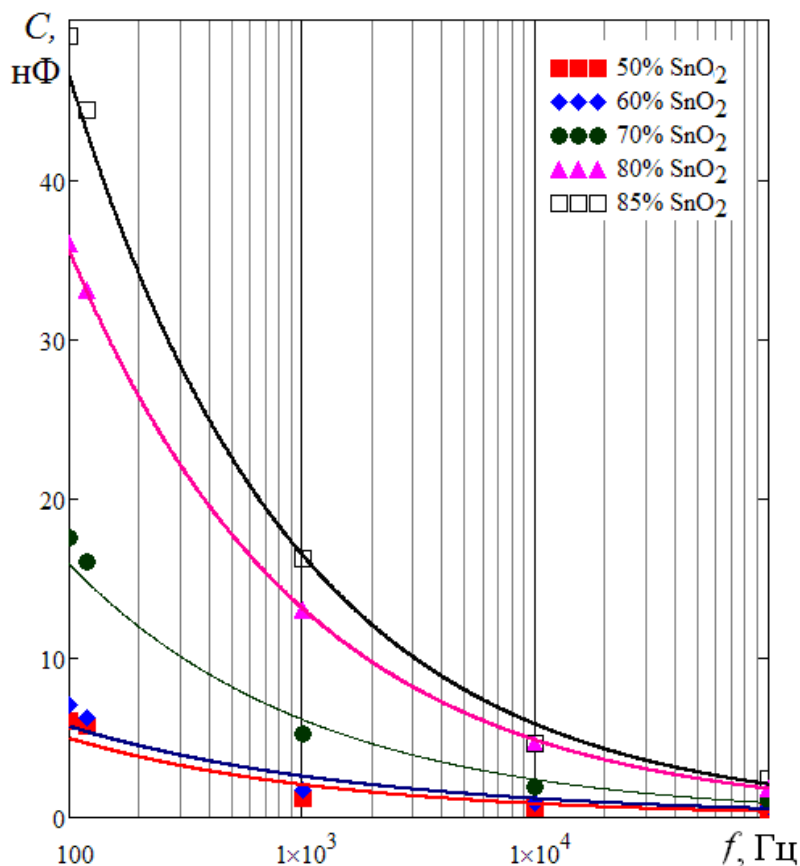


Рис. 1. Частотная зависимость емкости наноструктур $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ при различной массовой доле диоксида олова

Анализ экспериментальных данных показывает, что $C = F(f)$ аппроксимируется уравнением вида

$$\ln C = B + n \ln f, \quad (1)$$

где C – емкость наноструктур, нФ; f – частота возмущающего электрического поля, Гц; B , n – коэффициенты, зависящие от массовой доли диоксида олова.

Численные значения параметров B и n для наноструктур на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ с различным содержанием диоксида олова вместе с соответствующими среднеквадратичными погрешностями представлены в табл. 1.

Частотные зависимости емкости наноструктур на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ определяются, вероятно, следующими процессами:

- 1) миграционной поляризации;
- 2) дрейфом протонов по перколяционному стягивающему кластеру адсорбированной воды.

Таблица 1

Параметры уравнения (1) для наноструктур $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ с различным содержанием диоксида олова в интервале частот 100 Гц – 100 кГц

Содержание	B	n	Δf , Гц
50 % SnO_2	$3,38 \pm 0,020$	$-(0,387 \pm 0,006)$	10–100000
60 % SnO_2	$3,29 \pm 0,05$	$-(0,346 \pm 0,006)$	
70 % SnO_2	$4,70 \pm 0,021$	$-(0,412 \pm 0,0018)$	
80 % SnO_2	$5,56 \pm 0,0032$	$-(0,434 \pm 0,02)$	
85 % SnO_2	$5,857 \pm 0,176$	$-(0,449 \pm 0,013)$	

Известно [11, 12], что наноструктуры на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ представляют собой матрицу диоксида кремния (или смешанную матрицу диоксида олова и кремния) с включенными в нее кристаллитами диоксида олова, образующими проводящий стягивающий перколяционный кластер при содержании SnO_2 более 50 %. Приложение к такой структуре возмущающего электрического воздействия с переменной частотой приводит к перемещению свободных электронов в пределах полупроводниковых включений, которые становятся подобными огромным поляризованным молекулам, т.е. проявляется миграционная поляризация. Диэлектрическая проницаемость таких структур на низких частотах, имеющая повышенные значения, с увеличением частоты резко уменьшается по степенному закону, что соответствует частотной зависимости емкости (см. рис. 1).

Увеличение емкости наноструктуры на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ при увеличении массовой доли диоксида олова, вероятно, связано с изменением типа морфоструктуры [13]. Как показывают результаты исследований, при массовой доле диоксида олова в композитах выше 60 и 70 % соответственно образуются мезапористая структура (рис. 2,а) и нуклеофильные зародыши (рис. 2,б). При содержании в композитах более 80 % SnO_2 структура слоев переходит в форму сети спиноподобного распада (рис. 2,в).

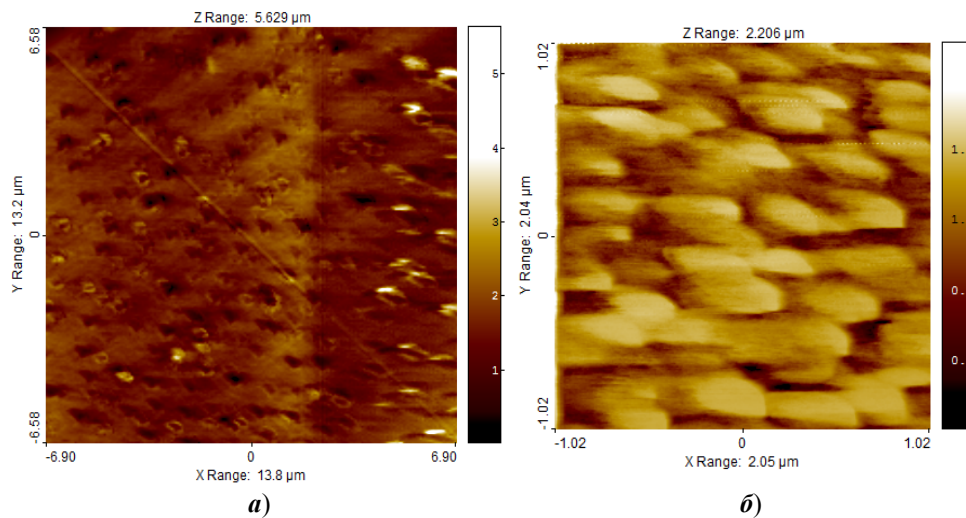
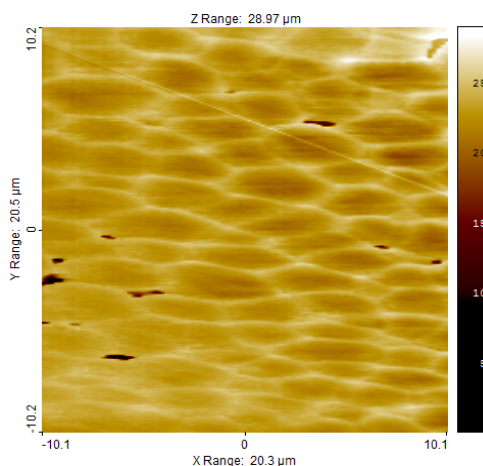


Рис. 2. Изображение поверхности наноструктур на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ при различной массовой доли диоксида олова:
а – 50 % SnO_2 ; **б** – 70 % SnO_2 ; **в** – 85 % SnO_2 (см. также с. 160)



в)

Рис. 2. Окончание

Кроме того, уменьшение емкости наноструктуры при увеличении частоты возмущающего электрического воздействия может быть связано с дрейфом протонов по перколяционному стягивающему кластеру адсорбированной воды [14, 15]. Дрейф протонов на поверхности осуществляется по прыжковому механизму Гроттуса. Протон движется в форме молекулы гидроксония (гидрония) $\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+$ (H_3O^+). Состояние H^+ , подобно дырке в полупроводниках, переключается на соседние атомы воды, перемещаясь к катоду.

Таким образом, емкость наноструктур на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ зависит от условий получения (в том числе от массовой доли диоксида олова) и определяется миграционной поляризацией и дрейфом протонов по перколяционному стягивающему кластеру адсорбированной воды.

Список литературы

1. **Аверин, И. А.** Чувствительный элемент газового сенсора с наноструктурированным поверхностным рельефом / И. А. Аверин, В. А. Мошников, А. С. Никулин, Р. М. Печерская, И. А. Пронин // Датчики и системы. – 2011. – № 2. – С. 24–27.
2. **Сысоев, В. В.** Мультисенсорные системы распознавания газов на основе металлооксидных тонких пленок и наноструктур : дис. ... д-ра техн. наук / Сысоев В. В. – Саратов, 2009. – 364 с.
3. **Грачева, И. Е.** Возмущающее электрическое воздействие с переменной частотой как новая перспектива для увеличения чувствительности и селективности в системах типа «электронный нос» / И. Е. Грачева, В. А. Мошников // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. – 2009. – № 79. – С. 100–107.
4. **Грачева, И. Е.** Анализ процессов на поверхности газочувствительных наноструктур методом спектроскопии полной проводимости / И. Е. Грачева, В. А. Мошников // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Сер. Физика твердого тела и электроника. – 2008. – № 6. – С. 19–24.
5. **Карпова, С. С.** Об особенностях спектров полной проводимости сетчатых нанокomпозитных слоев на основе диоксида олова / С. С. Карпова, И. Е. Грачева, В. А. Мошников // Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ». Сер. Физика твердого тела и электроника. – 2010. – № 4. – С. 3–7.

6. **Аверин, И. А.** Особенности синтеза и исследования нанокomпозиционных пленок, полученных методом золь-гель-технологии / И. А. Аверин, А. А. Карманов, В. А. Мошников, Р. М. Печерская, И. А. Пронин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2012. – № 2 (22). – С. 155–162.
7. **Мошников, В. А.** Исследование материалов на основе диоксида кремния в условиях кинетики самосборки и спинодального распада двух видов / В. А. Мошников, И. Е. Грачева, И. А. Пронин // Нанотехника. – 2011. – № 2. – С. 46–54.
8. **Аверин, И. А.** Особенности низкотемпературной самоорганизации золь на основе двухкомпонентных систем «диоксид кремния – диоксид олова» / И. А. Аверин, Р. М. Печерская, И. А. Пронин // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 11. – С. 27–30.
9. **Аверин, И. А.** Особенности фазового состояния неравновесных термодинамических систем полимер-растворитель / И. А. Аверин, И. А. Пронин // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2012. – № 2 (22). – С. 163–169.
10. **Аверин, И. А.** Типы фазового распада полимеров / И. А. Аверин, О. А. Александрова, В. А. Мошников, Р. М. Печерская, И. А. Пронин // Нано- и микросистемная техника. – 2012. – № 7. – С. 12–14.
11. **Мошников, В. А.** Сетчатые газочувствительные нанокomпозиты на основе диоксидов олова и кремния / В. А. Мошников, И. Е. Грачева // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. – 2009. – № S30. – С. 92–98.
12. **Мошников, В. А.** Сетчатые иерархические пористые структуры с электроадгезионными контактами / В. А. Мошников, И. Е. Грачева, С. С. Карпова, Н. С. Пшелко // Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ». – 2010. – № 8. – С. 27–32.
13. **Аверин, И. А.** Управляемый синтез тонких стекловидных пленок / И. А. Аверин, С. С. Карпова, В. А. Мошников, А. С. Никулин, Р. М. Печерская, И. А. Пронин // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 1. – С. 23–25.
14. Основы водородной энергетики / под ред. В. А. Мошникова и Е. И. Териукова. – 2-е изд. – СПб. : Изд-во Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ», 2011. – 288 с.
15. **Васильев, Р. Б.** Тонкие пленки гетероструктуры на основе нанокристаллических оксидов металлов для газовых сенсоров : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Васильев Р. Б. – М., 2001. – 21 с.

References

1. Averin I. A., Moshnikov V. A., Nikulin A. S., Pecherskaya R. M., Pronin I. A. *Datchiki i sistemy* [Sensors and systems]. 2011, no. 2, pp. 24–27.
2. Sysoev V. V. *Mul'tisensornye sistemy raspoznavaniya gazov na osnove meta-loksidnykh tonkikh plenok i nanostruktur: dis. d-ra tekhn. nauk* [Multisensor systems of gas identification on the basis of oxide thin layers and nanostructures: dissertation to apply for the degree of the doctor of engineering sciences]. Saratov, 2009, 364 p.
3. Gracheva I. E., Moshnikov V. A. *Izvestiya Rossiyskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A. I. Gertsena* [Bulletin of Russian State Pedagogical University named after A.I. Gertsen]. 2009, no. 79, pp. 100–107.
4. Gracheva I. E., Moshnikov V. A. *Izvestiya SPbGETU «LETI». Ser. «Fizika tverdogo tela i elektronika»* [Bulletin of Saint Petersburg Electrotechnical University LETI, Series Solid state physics and electronics]. 2008, no. 6, pp. 19–24.
5. Karpova S. S., Gracheva I. E., Moshnikov V. A. *Izvestiya SPbGETU «LETI». Ser. «Fizika tverdogo tela i elektronika»* [Bulletin of Saint Petersburg State Electrotechnical University LETI, Series Solid state physics and electronics]. 2010, no. 4, pp. 3–7.

6. Averin I. A., Karmanov A. A., Pecherskaya R. M., Pronin I. A. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Fiziko-matematicheskie nauki* [University proceedings. Volga region. Physics and mathematics sciences]. 2012, no. 2 (22), pp. 155–162.
7. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Pronin I. A. *Nanotekhnika* [Nanotechnology]. 2011, no. 2, pp. 46–54.
8. Averin I. A., Pecherskaya R. M., Pronin I. A. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano- and microsystem technology]. 2011, no. 11, pp. 27–30.
9. Averin I. A., Pronin I. A. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Fiziko-matematicheskie nauki* [University proceedings. Volga region. Physics and mathematics sciences]. 2012, no. 2 (22), pp. 163–169.
10. Averin I. A., Aleksandrova O. A., Moshnikov V. A., Pecherskaya R. M., Pronin I. A. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano- and microsystem technology]. 2012, no. 7, pp. 12–14.
11. Moshnikov V. A., Gracheva I. E. *Vestnik Ryazanskogo gosudarstvennogo radio-tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Ryazan State Radiotechnical University]. 2009, no. S30, pp. 92–98.
12. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Karpova S. S., Pshchelko N. S. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo elektrotekhnicheskogo universiteta «LETI»* [Bulletin of Saint Petersburg State Electrotechnical University LETI]. 2010, no. 8, pp. 27–32.
13. Averin I. A., Karpova S. S., Moshnikov V. A., Nikulin A. S., Pecherskaya P. M., Pronin I. A. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano- and microsystem technology]. 2011, no. 1, pp. 23–25.
14. *Osnovy vodorodnoy energetiki pod red. V. A. Moshnikova i E. I. Terukova* [Fundamentals of hydrogen energetics edited by V.A. Moshnikov and E.I. Terukov]. Saint Petersburg: Izd-vo SPbGETU «LETI», 2011, 288 p.
15. Vasil'ev R. B. *Tonkie plenki geterostrukturny na osnove nanokristallicheskiy oksidov metallov dlya gazovykh sensorov: avtoref. dis. kand. khim. nauk* [Thin films of a heterostructure on the basis of nanocrystalline metal oxides for gas sensors: author's abstract of dissertation to apply for the degree of the candidate of chemical sciences]. Moscow, 2001, 21 p.

Аверин Игорь Александрович

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой нано-
и микроэлектроники, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: micro@pnzgu.ru

Averin Igor' Aleksandrovich

Doctor of engineering sciences, professor,
head of sub-department of nano-
and microelectronics, Penza State
University (40 Krasnaya street, Penza,
Russia)

Игошина Светлана Евгеньевна

кандидат физико-математических наук,
доцент, кафедра естественнонаучных
и технических дисциплин, Кузнецкий
институт информационных
и управленческих технологий
филиал Пензенского государственного
университета (Россия, Пензенская
область, г. Кузнецк, ул. Маяковского,
57А)

E-mail: sigoshina@mail.ru

Igoshina Svetlana Evgen'evna

Candidate of physical and mathematical
sciences, associate professor,
sub-department of natural sciences
and technical disciplines, Kuznetsk Institute
of Information and management
technologies branch of Penza State
University (57A Mayakovsky street,
Kuznetsk, Penza region, Russia)

Карманов Андрей Андреевич

аспирант, Пензенский государственный
университет (Россия, г. Пенза,
ул. Красная, 40)

E-mail: micro@pnzgu.ru

Karmanov Andrey Andreevich

Postgraduate student, Penza State
University (40 Krasnaya street, Penza,
Russia)

УДК 539.21, 621.315.592

Аверин, И. А.

Исследование частотных зависимостей емкости наноструктур на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ / И. А. Аверин, С. Е. Игошина, А. А. Карманов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2013. – № 3 (27). – С. 168–175.