

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS  
OF THE STUDY OF CLUSTERS,  
NANOSTRUCTURES AND  
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY  
IZUČENIÂ KLASTEROV,  
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**<https://www.physchemaspects.ru>**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

*Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*

*Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА**

А.П. Сигаев, И.А. Аверин, А.А. Карманов, И.А. Пронин, Н.Д. Якушова  
ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»  
440026, Россия, Пенза, ул. Красная, 40  
*alexsigayev-94@yandex.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.162

**Аннотация:** Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований свойств поверхности наноструктурированных плёнок на основе диоксида олова методами ИК-Фурье-спектроскопии, эллипсометрии, а также индикаторным методом распределения центров адсорбции. Для дополнительной постобработки наноструктурированных плёнок с целью активации адсорбционных центров использовано травление в индуктивно-связной плазме.

*Ключевые слова:* золь-гель-технология, плёнки, смешанные оксиды, ИК-Фурье-спектроскопия, центры адсорбции, спектрофотометрия, индикаторный метод распределения центров адсорбции, плазма.

### **1. Введение**

В настоящее время по-прежнему сохраняется высокий спрос со стороны экономики на газовые сенсоры, в том числе адсорбционного типа, в связи с их широким функциональным применением в различных сферах промышленности и науки [1-3]. Наноструктурированные материалы на основе многокомпонентных оксидных систем уже широко используются для разработки газовых сенсоров адсорбционного типа, благодаря их высоким показателям чувствительности на широкий спектр анализируемых газов, адсорбционной способности, малому значению времени отклика на изменение концентрации детектируемых газов в объёме. Однако всё равно остается ряд не полностью разрешенных вопросов, связанных с их относительно невысокой селективностью, обусловленной однотипными изменениями проводимости материала, вызванными адсорбцией частиц анализируемых газов различной природы [4].

Таким образом, исследования, связанные непосредственно с изучением свойств поверхности газочувствительных наноструктурированных материалов, в том числе на основе смешанных оксидов, способствуют пониманию физико-химических закономерностей процессов их формирования, а также решению проблемы их относительно невысокой селективности.

### **2. Методика эксперимента**

Золь-гель метод выбран в качестве наиболее приемлемого способа получения опытных образцов, поскольку при относительной простоте и

дешёвой реализации позволяет синтезировать наноструктурированные материалы с иерархической структурой с фрактальным типом пространственной организации [5].

Образцы для исследования представляют собой наноструктурированные тонкие плёнки на основе  $SiO_2-SnO_2$  с массовой долей диоксида олова не менее 50% (выше порога перколяции). Данный материал характеризуется образованием проводящего кластера, который заполняет весь объём наноструктуры и связан с ультратонкой кремнеземной матрицей [6].

В рамках золь-гель метода плёнкообразующие золи приготовлены и выдержаны в течение суток до их созревания. Затем осуществлен процесс нанесения золь на стеклянные подложки методом центрифугирования при скорости вращения столика 3000 об/мин. Окончательный этап формирования наноструктурированных плёнок связан с термическим отжигом при температуре 600 °С в течение 60 минут в воздушной среде. Плёнки, отобранные для исследования методом ИК-Фурье-спектроскопии, нанесены при том же режиме на кремневую подложку.

Основная экспериментальная часть работы заключается в комплексном исследовании полученных золь-гель методом наноструктурированных плёнок  $SiO_2-SnO_2$ . Были выбраны следующие методы исследования синтезируемых образцов: ИК-Фурье-спектроскопия, эллипсометрия, индикаторный метод распределения центров адсорбции (РЦА) в сочетании со спектрофотометрией.

Также дополнительно отобраны образцы для постобработки их поверхности плазмой в среде азота и для исследования индикаторным методом с целью выявления принципиальной возможности влияния на адсорбционные центры, расположенные на поверхности наноструктурированных плёнок, внешним воздействием [7].

### **3. Результаты и обсуждение**

По ИК-спектрам пропускания (см. рис. 1), полученным на ИК-Фурье-спектрометре, произведен анализ качественного состава синтезированных наноструктурированных плёнок на основе  $SiO_2-SnO_2$  с различной массовой долей диоксида олова. Выбранный спектральный диапазон примечателен тем, что характеризует колебания связей  $C-O$  ( $2300-2800\text{ см}^{-1}$ ) и валентных симметричных связей  $H-O-H$  ( $3100-3700\text{ см}^{-1}$ ) [8].

По полученным ИК-спектрам оценены концентрации молекул атмосферных газов (преимущественно углекислого газа, паров воды), адсорбированных на поверхности полученных наноструктурированных плёнок согласно формуле [9]:

$$C = \frac{27 \cdot c^2}{\pi \cdot q^2} \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon} \cdot \mu_{AB}}{(\varepsilon + 2)^2} \cdot S, \quad (1)$$

где  $c$  – скорость света в вакууме,  $q$  – заряд электрона,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость на частоте минимума пропускания,  $\mu_{AB}$  – приведённая масса выбранной двухатомной системы  $H-O$ ,  $S$  – площадь полосы интенсивности. Результаты расчётов графически представлены на рис. 2.

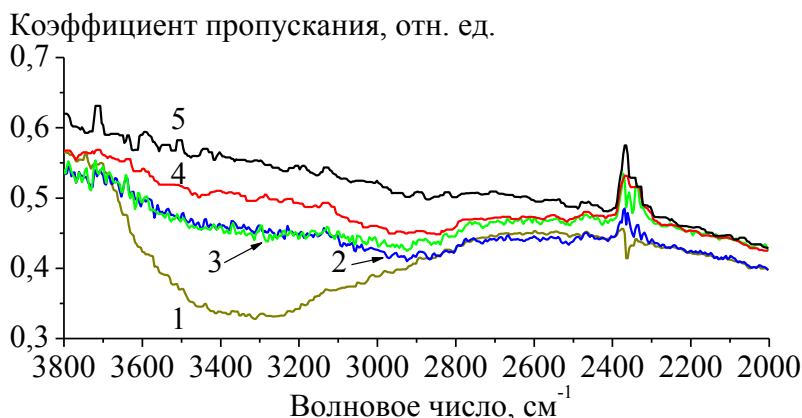


Рис. 1. ИК-спектры пропускания образцов на основе  $SiO_2-SnO_2$  различного состава в спектральном диапазоне  $2000-3800 \text{ см}^{-1}$ : 1 – 50 %  $SnO_2$ , 2 – 60 %  $SnO_2$ , 3 – 70 %  $SnO_2$ , 4 – 80 %  $SnO_2$ , 5 – 90 %  $SnO_2$ .

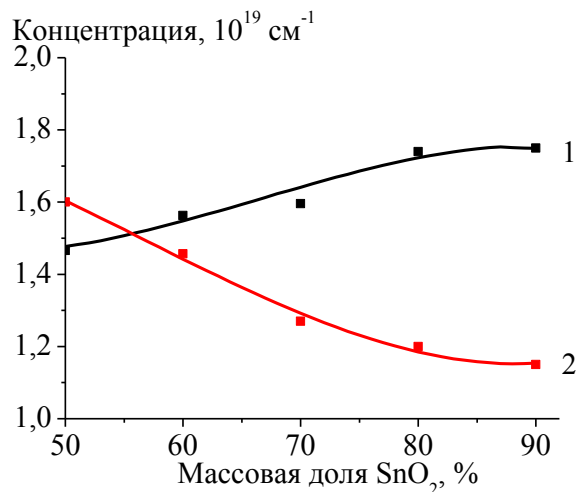


Рис.2. Зависимость концентрации адсорбированных газов (1 – углекислого газа, 2 – паров воды) на поверхности плёнок  $SiO_2-SnO_2$  различного состава (точки соответствуют экспериментальным значениям, линии – аппроксимации).

Повышение концентрации углекислого газа с увеличением массовой доли  $SnO_2$  в составе плёнки можно объяснить изменением пористости образцов. Плавное уменьшение концентрации адсорбированной воды связано с формированием однофазных агрегатов диоксида олова и

одновременным уменьшением удельной площади ксерогеля, что согласуется с полученными методом эллипсометрии значениями толщины синтезированных наноструктурированных плёнок на основе  $SiO_2-SnO_2$  (см. рис. 3).

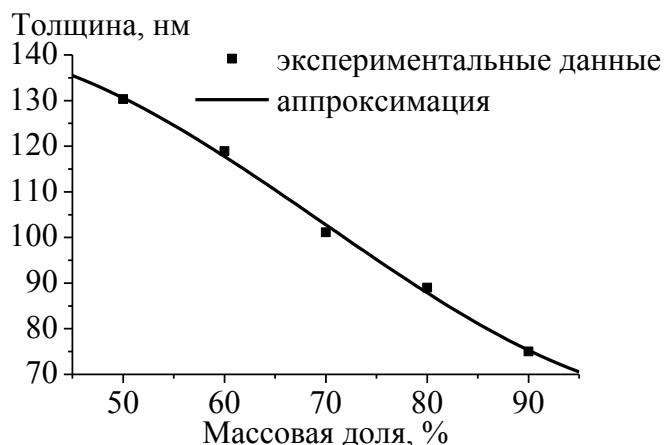


Рис. 3. Зависимость толщины наноструктурированных плёнок на основе  $SiO_2-SnO_2$  от массовой доли диоксида олова в составе.

С использованием спектрофотометра методом адсорбции кислотно-основных индикаторов проведён анализ распределения центров адсорбции на поверхности синтезированных наноструктурированных плёнок  $SiO_2-SnO_2$ . На основе полученных результатов для каждого выбранного для исследования индикатора, характеризующегося собственным значением кислотной силы  $pKa$ , рассчитаны концентрации соответствующих адсорбционных центров согласно формуле [10]:

$$Q(pKa) = \frac{C_{ind} \cdot V_{ind}}{A_0} \cdot \left| \frac{|A_1 - A_0|}{S_1} \pm \frac{|A_2 - A_0|}{S_2} \right|, \quad (2)$$

где  $C_{ind}$  – концентрация индикатора в растворе,  $V_{ind}$  – объем раствора индикатора,  $S_1$  и  $S_2$  – площади исследуемых наноструктурированных плёнок,  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  – соответствующие коэффициенты поглощения, вычисленные по результатам измерений коэффициентов пропускания на спектрофотометре. По результатам расчётов построена гистограмма (см. рис. 4), на которой видно, что на поверхности исследуемых наноструктурированных плёнок на основе  $SiO_2-SnO_2$  преобладают центры адсорбции, относящиеся к основным центрам брэнстедовского типа.

Специально отобранные образцы с нанесенными наноструктурированными плёнками  $SiO_2-SnO_2$  были подвергнуты постобработке в плазме в среде азота на установке травления в индуктивно-связной плазме, а также исследованы индикаторным методом.

Из совмещенной гистограммы (см. рис. 5) видно, что общее количество адсорбционных центров (как бренstedовских кислотных, так и бренstedовских основных) на поверхности наноструктурной плёнки снизилось из-за образования дефектов в ходе взаимодействия с бомбардирующими ионами. Однако следует отметить, что на образцах, прошедших постобработку плазмой, не оказалось критических повреждений (например, частичного или полного стравливания со стеклянной подложки).

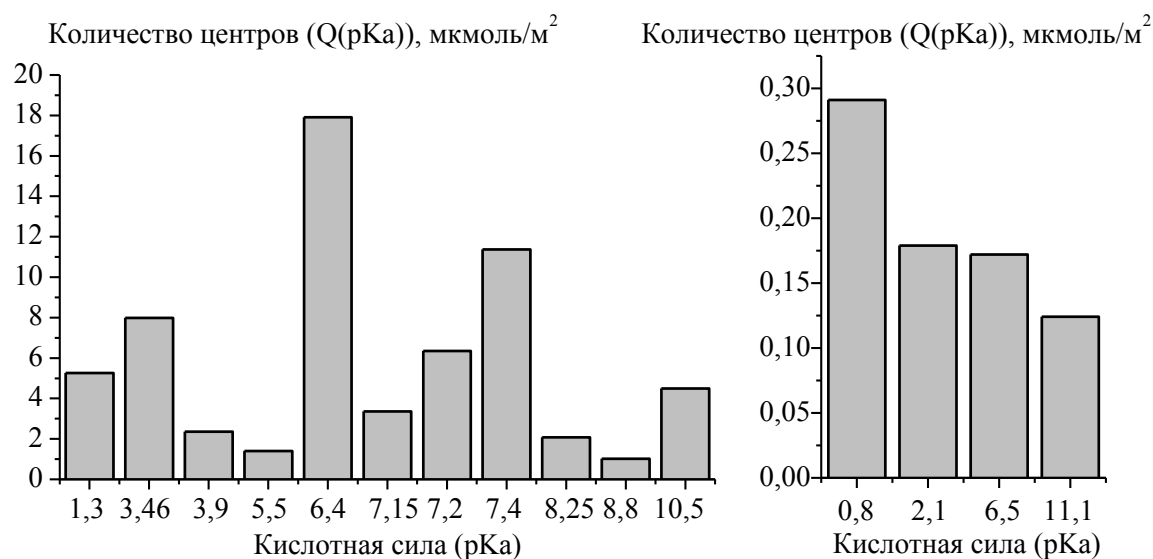


Рис.4. Распределение центров адсорбции на поверхности наноструктурированных плёнок на основе  $SiO_2 - SnO_2$ .

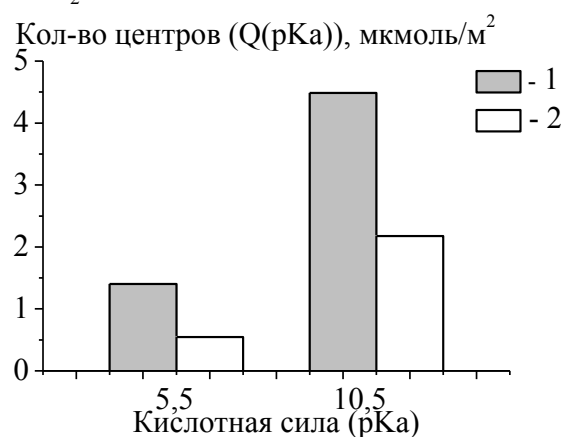


Рис.5. Распределение центров адсорбции на поверхности наноструктурированных плёнок на основе  $SiO_2 - SnO_2$  до (1) и после (2) плазменного воздействия.

#### 4. Заключение

В работе показана методика комплексного исследования поверхности наноструктурированных плёнок на  $SiO_2 - SnO_2$ . Сочетание выше перечисленных методов исследования позволяет контролировать

процесс формирования наноструктурированных материалов на ранних этапах синтеза, а также фактически прогнозировать свойства, в том числе адсорбционные, получаемых наноструктурированных плёнок.

Также показана принципиальная возможность использования плазмы для постобработки синтезированных наноструктурированных плёнок. Плазменная обработка при подборе оптимального режима воздействия позволяет не только активировать уже существующие адсорбционные центры и изменить их количественное соотношение относительно друг друга, но и сформировать дополнительные за счёт образования дефектов в приповерхностном слое материала, что оказывает существенное влияние на селективность наноструктурированных пленок.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-38-90155).  
Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number 20-38-90155.*

### **Библиографический список:**

1. **Sun, G.** Synthesis and enhanced gas sensing properties of flower-like  $\text{SnO}_2$  hierarchical structures decorated with discrete  $\text{ZnO}$  nanoparticles / G. Sun, F. Qi, S. Zhang, et al. // *Journal of Alloys & Compounds*. – 2014. – V. 617. – P.192-199. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.07.198.
2. **Ellert, O.G.** Certain aspects of the formation and identification of nanosized oxide components in heterogeneous catalysts prepared by different methods / O.G. Ellert, M.V. Tsodikov, V.M. Novotortsev // *Russian Chemical Reviews*. – 2010. – V. 79. – № 8. – P. 693-712. DOI: 10.1070/RC2010v079n08ABEH004108.
3. **Крестева, Л.К.** Синтез и характеристика наноструктурированных слоёв оксида цинка для сенсорики / Л.К. Крестева, Д.Ц. Димитров, К.И. Папазова и др. // *Физика и техника полупроводников*. – 2013. – Т. 57. – Вып. 4. – С. 564-569.
4. **Шикун, Д.А.** Распознавание паров органических веществ в воздухе с помощью вариации режима работы газового сенсора / Д.А. Шикун, В.В. Симаков, И.В. Синёв, Е.А. Щербакова, Д.А. Тимошенко // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2019. – Вып.11. – С. 665-671. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.665.
5. **Pronin, I.A.** Principles of structure formation and synthesis models produced by the sol-gel method  $\text{SiO}_2 - \text{Me}_x\text{O}_y$  nanocomposites / I.A. Pronin, M.V. Goryacheva // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V. 235. – P. 835-840. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.09.009.
6. **Пронин, И.А.** Перколяционная модель газового сенсора на основе полупроводниковых оксидных наноматериалов с иерархической структурой пор / И.А. Пронин, И.А. Аверин, В.А. Мошников и др. // *Нано- и микросистемная техника*. – 2014. – № 9 (170). – С. 15-19.
7. **Danilova, M.N.** Effect of the plasma-chemical treatment of  $\text{ZnO}$  and  $\text{NiO}$  on their activity in the dehydrogenation of isopropanol / M.N. Danilova, A.I. Pylinina, E.A. Platonov, V.D. Yagodovskii // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – V. 89. – I. 8. – P.1339-1342. DOI: 10.1134/S0036024415080087.
8. **Averin, I.A.** Correlations in Infrared spectra of nanostructures based on mixed oxides /

I.A. Averin, A.A. Karmanov, V.A. Moshnikov, et al. // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V. 57. – I. 12. – P. 2373-2381. DOI: 10.1134/S1063783415120069.

9. **Кутков, И.В.** Качественный и количественный анализ пленок нитрида кремния методом ИК-спектроскопии / И.В. Кутков, М.И. Пехтелев // *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники*. – 2014. – № 1 (31). – С. 92-94.

10. **Непочиренко, А.П.** Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод / А.П. Непочиренко. – СПб: Лань, 2017. – 284 с.

### References:

1. **Sun, G.** Synthesis and enhanced gas sensing properties of flower-like  $SnO_2$  hierarchical structures decorated with discrete  $ZnO$  nanoparticles / G. Sun, F. Qi, S. Zhang, et al. // *Journal of Alloys & Compounds*. – 2014. – V. 617. – P.192-199. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.07.198.

2. **Ellert, O.G.** Certain aspects of the formation and identification of nanosized oxide components in heterogeneous catalysts prepared by different methods / O.G. Ellert, M.V. Tsodikov, V.M. Novotortsev // *Russian Chemical Reviews*. – 2010. – V. 79. – № 8. – P. 693-712. DOI: 10.1070/RC2010v079n08ABEH004108.

3. **Krasteva, L.K.** Synthesis and characterization of nanostructured zinc oxide layers for sensor application / L.K. Krasteva, D.Tz. Dimitrov, K.I. Papazova, et al. // *Semiconductors*. – 2013. – V. 57. – I. 4. – P. 586-591. DOI: 10.1134/S1063782613040155.

4. **Shikunov, D.A.** Raspoznavanie parov organicheskikh veshchestv v vozdukh'e s pomoshch'yu variatsii rezhima raboty gazovogo sensora [Recognition of organic vapors in air by variation operation mode of the gas sensor] / D.A. Shikunov, V.V. Simakov, I.V. Sinev, E.A. Shcherbakova, D.A. Timoshenko // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2019. – I. 11. – P. 665-671. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.665. (In Russian).

5. **Pronin, I.A.** Principles of structure formation and synthesis models produced by the sol-gel method  $SiO_2 - Me_xO_y$  nanocomposites / I.A. Pronin, M.V. Goryacheva // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V. 235. – P. 835-840. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.09.009.

6. **Pronin, I.A.** Perkolyatsionnaya model' gazovogo sensora na osnove poluprovodnikovyykh oksidnykh nanomaterialov s ierarkhicheskoi strukturoi por [Percolation model of a gas sensor based on semiconductor oxide nanomaterials with a hierarchical pore structure] / I.A. Pronin, I.A. Averin, V.A. Moshnikov i dr. // *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. – 2014. – № 9 (170). – P. 15-19. (In Russian).

7. **Danilova, M.N.** Effect of the plasma-chemical treatment of  $ZnO$  and  $NiO$  on their activity in the dehydrogenation of isopropanol / M.N. Danilova, A.I. Pylinina, E.A. Platonov, V.D. Yagodovskii // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – V. 89. – I. 8. – P.1339-1342. DOI: 10.1134/S0036024415080087.

8. **Averin, I.A.** Correlations in Infrared spectra of nanostructures based on mixed oxides / I.A. Averin, A.A. Karmanov, V.A. Moshnikov, et al. // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V. 57. – I. 12. – P. 2373-2381. DOI: 10.1134/S1063783415120069.

9. **Kutkov, I.V.** Kachestvennyi i kolichestvennyi analiz plenok nitrída kremniya metodom IK-spektroskopii [Qualitative and quantitative analysis of silicon nitride films by IR spectroscopy] / I.V. Kutkov, M.I. Pekhtev // *Doklady Tomskogo gosudarstvennogo universiteta sistem upravleniya i radioelektroniki*. – 2014. – № 1 (31). – P. 92-94. (In Russian).

10. **Nepochirenko, A.P.** Donorno-aktseptornye svoistva poverkhnosti tverdogfaznykh sistem. Indikatornyi metod [Donor-acceptor properties of the surface of solid-phase systems. Indicator method] / A.P. Nepochirenko. – SPb: Lan', 2017. – 284 p. (In Russian).

*Original paper*

**STUDY OF ADSORPTION PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED FILMS BASED ON TIN  
DIOXIDE**

A.P. Sigaev, I.A. Averin, A.A. Karmanov, I.A. Pronin, N.D. Yakushova  
*Penza State University, Penza, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.162

**Abstract:** The results of theoretical and experimental studies of surface properties of nanostructured films based on tin dioxide using Fourier-transform infrared spectroscopy, ellipsometry and the indicator method of the distribution of adsorption centers are presented. Etching in inductively coupled plasma was used for additional post-processing of nanostructured films in order to activate the adsorption centers.

*Keywords: sol-gel technology, films, mixed oxides, IR-Fourier spectroscopy, the adsorption centers, spectrophotometry, indicator method of a distribution of adsorption centers, plasma treatment.*

*Сигаев Александр Петрович – аспирант кафедры «Нано- и микроэлектроника» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»*

*Аверин Игорь Александрович – д.т.н., профессор, заведующий кафедры «Нано- и микроэлектроника» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»*

*Карманов Андрей Андреевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры «Нано- и микроэлектроника» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»*

*Пронин Игорь Александрович – д.т.н., профессор кафедры «Нано- и микроэлектроника» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»*

*Якушова Надежда Дмитриевна – старший преподаватель кафедры «Нано- и микроэлектроника» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»*

*Aleksandr P. Sigaev – postgraduate student, Department of Nano- and Microelectronics, Penza State University  
Igor A. Averin – Dr. Sc., Professor, the Head of the Department of Nano- and Microelectronics, Penza State University*

*Andrei A. Karmanov – Ph. D., Docent, Department of Nano- and Microelectronics, Penza State University*

*Igor A. Pronin – Dr. Sc., Professor, Department of Nano- and Microelectronics, Penza State University*

*Nadezhda D. Yakushova – Senior Lecturer, Department of Nano- and Microelectronics, Penza State University*

Поступила в редакцию/received: 13.10.2020; после рецензирования/revise: 01.11.2020; принята/accepted 7.11.2020.