

CZU: 621.315.592:539.26

DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.5094804>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК SnO₂, ЛЕГИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Юлия БОРИС, Владимир БРЫНЗАРЬ, Лариса ТАРАКАНОВА,
Михаил ИВАНОВ, Геннадий КОРОТЧЕНКОВ

Молдавский государственный университет

STUDY OF SnO₂ FILMS DOPED WITH TRANSITION METALS BY ROENTGEN DIFFRACTION TECHNIQUE

The influence of doping of tin dioxide with metals of the transition group during deposition by spray pyrolysis on the film structure is investigated. It is demonstrated that doping is accompanied by an increase in the content of the finely dispersed or amorphous phases. The phase content can be controlled by the change in the intensity of the X-ray diffraction peaks.

Keywords: thin films, deposition, crystal structure, crystallites.

STUDIUL PELICULELOR SnO₂ DOPATE CU METALE DE TRANZIȚIE PRIN METODA DE DIFRAȚIE ROENTGEN

A fost cercetată influența dopării dioxidului de staniu cu metale din grupul de tranziție în procesul de depunere prin metoda spray-pirolizei asupra structurii peliculelor. Se arată că doparea este urmată de majorarea fazelor cu granulare fină ori amorfă, conținutul căreia poate fi stabilit după modificarea intensității maximumurilor pe roentgenogramă.

Cuvinte-cheie: pelicule subțiri, depunere, structură cristalină, cristalite.

Введение

Легирование металлами переходной группы является одним из наиболее распространенных методов управления параметрами металлоксидов, используемых при разработке различных приборов, включая газовые сенсоры [1-4]. Используя этот подход, можно управлять как структурой, так и электрофизическими и каталитическими свойствами металлоксидов, а значит и параметрами приборов на их основе. Одним из основных факторов такого воздействия является изменение размера кристаллитов в легированных металлоксидах [3-6]. Для определения размера кристаллитов, формирующих металлоксид, обычно используется метод рентгеновской дифракции (XRD), который по структуре спектра позволяет определить состав материала и его кристаллографическую структуру, а по полуширине основных пиков размер кристаллитов. Однако оказалось, что такой подход к анализу XRD спектров при исследовании нанокристаллических материалов имеет существенные ограничения. Как известно, рентгеновская дифракция на кристаллитах с размером меньше 2–3 нм не дает на рентгенограммах четко выраженных пиков. А это означает, что при использовании такого подхода мы не получаем полную информацию об исследуемом оксиде, особенно в том случае, если в оксиде присутствует мелкодисперсная или аморфная фаза. В то же время исследования показали, что при определенных условиях осаждения и легирования металлоксидов такая фаза может присутствовать в большом количестве [7], оказывая существенное влияние на параметры приборов [8, 9]. В частности, в газовых сенсорах наличие мелкодисперсной фазы может влиять на величину сенсорного ответа, быстродействие и стабильность характеристик. Так, например, аморфная фаза может заполнять межкристаллитное пространство и способствовать уплотнению металлоксида, а значит и снижению его газопроницаемости. Поэтому получение качественной информации хотя бы о присутствии мелкодисперсной или аморфной фаз в нанокристаллическом материале имеет важное значение при разработке любых приборов. Наши исследования показали, что такая информация может быть получена даже при использовании стандартного подхода к измерению спектров рентгеновской дифракции. Согласно результатам наших исследований, для получения такой информации необходимо контролировать интенсивность пиков XRD.

Эксперимент

Для наших экспериментов мы использовали пленки SnO₂ толщиной 40-400 нм, осажденные методом спрей-пиролиз из 0.2 М водного раствора SnCl₄ на поверхность окисленной кремниевой подложки при температурах 350 °С и 450 °С. Эта технология была описана в [10, 11]. В процессе осаждения пленки легировались переходными металлами Cu, Ni, Fe and Co. Добавки вводились в распыляемый

раствор в форме хлоридов. Концентрация легирующих элементов в распыляемом растворе изменялась в диапазоне 0 - 16 ат. %. Сформированные пленки подвергались отжигу на воздухе при температуре 850 °С. Время отжига было равно одному часу.

Рентгеновская дифракция (XRD), сканирующая электронная микроскопия (SEM) и атомно-силовая микроскопия (AFM) были использованы для структурной характеристики исследуемых пленок. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Rotaflex с Cu K α трубкой с вращающимся анодом. Для структурной характеристики использовался режим измерений $\theta/2\theta$. Размер кристаллитов, образующих пленку, оценивали по формуле Шеррера.

Для определения морфологии пленки мы использовали сканирующий электронный микроскоп Stereoscan JS360 Cambridge Instruments со структурным разрешением $\sim 0,3-0,4$ нм. AFM-изображения получали с использованием многомодового сканирующего зондового микроскопа с контроллером Nanoscope IIIa от Digital Instruments. Эти измерения проводились в режиме контактного сканирования с использованием сканера AS-0.5 (частота сканирования 2 Гц; разрешение 0,4 нм).

Результаты и их обсуждение

В результате анализа влияния легирования на структурные параметры пленок SnO₂, было установлено, что легирование в используемом диапазоне концентраций (0-16 ат.%) не оказывает существенного влияния на форму рентгенограмм. Рентгенограммы легированного SnO₂ лишь незначительно отличались от рентгенограмм нелегированного SnO₂. Термическая обработка также слабо влияет на форму рентгенограмм легированного SnO₂. Рентгенограммы после отжига имели форму, сходную с формой рентгенограмм нелегированных пленок SnO₂, обсуждавшихся ранее в [12, 13]. Как видно на рисунке 1, изменение соотношения интенсивностей основных XRD пиков, соответствующих кристаллографическим плоскостям (110) и (200), при термических обработках одинаково для легированных и нелегированных пленок SnO₂. Это означает, что первоначальное текстурирование пленки, независимо от типа легирования, не сильно изменяется в процессе термической обработки даже при T \sim 850 °С.

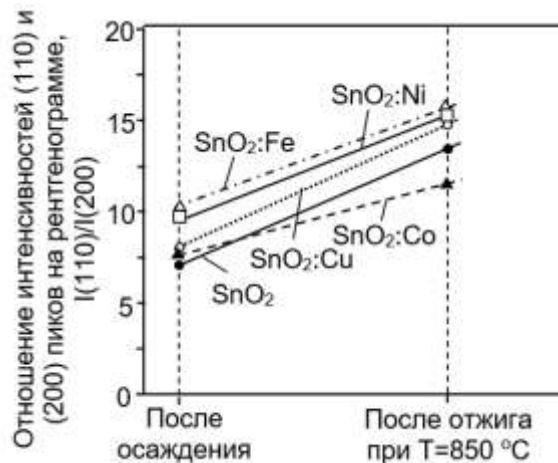


Рис.1. Влияние легирования на изменение отношения интенсивностей основных XRD пиков после отжига при 850 °С. Пленки SnO₂ формировались при температуре подложки 450 °С и имели толщину ~ 120 нм.

В то же время мы установили, что легирование сильно влияет на интенсивность XRD пиков. Как показано на рисунках 2 и 3, легирование независимо от типа легирующей добавки сопровождается падением интенсивности XRD пиков. Однако само падение интенсивности XRD пиков зависит от типа и концентрации легирующей примеси, а также от температуры осаждения пленки. Чем ниже температура осаждения и выше концентрация вводимой примеси, тем сильнее падение интенсивности. Важно отметить, что после термической обработки наблюдается противоположный эффект — для легированных пленок SnO₂ интенсивность пиков рентгеновской дифракции увеличивается сильнее, чем для нелегированных. При этом максимальный рост интенсивности наблюдается для пленок, легированных Cu и Co, и для пленок, осажденных при низких температурах пиролиза. Как видно на рисунках 2 и 3, во время отжига SnO₂: Cu пленок при T = 850 °С интенсивность пиков дифракции рентгеновских лучей

может возрасти до 8 раз. Для нелегированных пленок, при тех же условиях отжига и измерения, увеличение интенсивности рентгеновских пиков не превышает 3 раз.

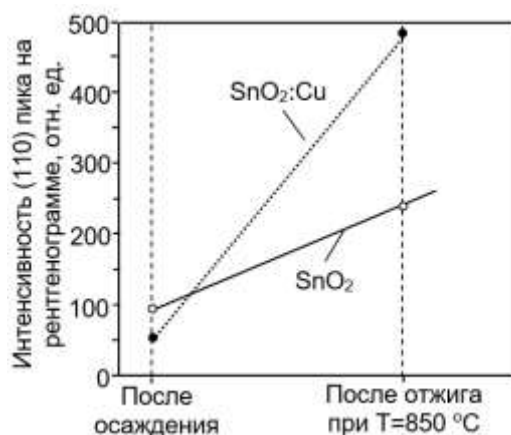


Рис.2. Влияние отжига при $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ на интенсивность (110) XRD пиков, измеренных для нелегированных и легированных Cu пленок SnO₂, осажденных при температуре подложки 350 °C. Пленки имели толщину ~ 250 нм.

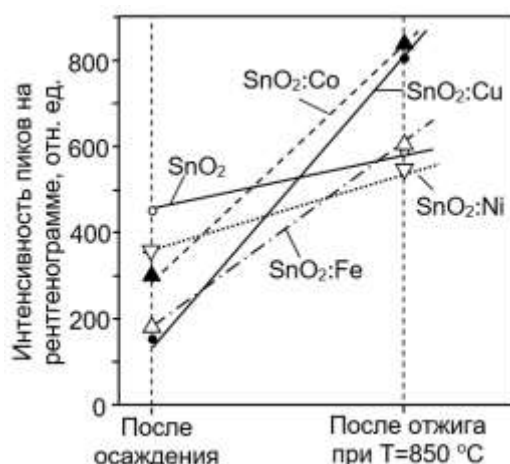


Рис.3. Влияние легирования и последующего отжига при температуре 850 °C на интенсивность XRD пиков: $C_{\text{Cu,Co,Fe,Ni}} = 16\%$, $T_{\text{отж}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d \sim 120\text{ nm}$.

Анализируя SEM и AFM изображения, мы в [14, 15] сделали вывод, что наблюдаемое изменение интенсивности XRD пиков является следствием появления мелкодисперсной фазы в формируемых пленках SnO₂. Под мелкодисперсной фазой мы понимали кристаллиты SnO₂ с размером менее 2-3 нм. В соответствии с моделью, предложенной в [14, 15], увеличение содержания мелкодисперсной фазы связано с появлением при легировании вторым оксидом дополнительных центров зарождения для роста SnO₂ кристаллитов. Вторая оксидная фаза, возникающая в процессе роста легированных метал-оксидов, как правило, выделяется на поверхности основных метал-оксидных кристаллитов [16, 17]. Поэтому рост пленки SnO₂ во время осаждения происходит не только за счет увеличения размера кристаллитов, возникающих на начальной стадии роста, но также за счет появления на последующих стадиях роста новых кристаллитов SnO₂, имеющих значительно меньший размер по сравнению с уже присутствующими кристаллитами, появившимися на начальных этапах роста пленок SnO₂. Необходимо отметить, что возможность одновременного присутствия в пленках диоксида олова как крупных кристаллитов, так и мелкодисперсной аморфоподобной фазы была также экспериментально доказана в [7].

На основании полученных результатов мы пришли к выводу, что интенсивность XRD пиков может быть критерием содержания мелкодисперсной фазы. Чем ниже интенсивность, тем больше содержание мелкодисперсной фазы. Как было указано ранее, кристаллиты с размером зерна меньше 2-3 нм не дают

вклад в рентгенограммы. В то же время известно, что вследствие малого размера зерна, мелкодисперсная фаза коалесцирует с более крупными кристаллитами уже при достаточно низких температурах отжига [18]. Как результат, после отжига происходит рост размера кристаллитов и, следовательно, происходит увеличение объема материала, дающего вклад в рентгеновскую дифракцию, что и проявляется в увеличении интенсивности XRD пиков (см. рис. 2 и 3).

Визуально исчезновение мелкодисперсной фазы после термической обработки можно наблюдать на AFM-изображениях пленок SnO₂, легированных медью (см. рисунок 4). Если AFM-изображения осажденных пленок SnO₂:Cu имеют размытый контур (рис.4а), обусловленный наличием на поверхности зерен мелких кристаллитов с размерами, меньшими, чем предел разрешающей способности используемых измерительных приборов, то после отжига при T = 850 °C все AFM-изображения даже для пленок SnO₂, легированных медью, имели четкий контур кристаллитов (рис.4б). Такое изменение свидетельствует об исчезновении мелкодисперсной фазы, находящейся на поверхности SnO₂ зерен. Схематически этот процесс изображен на рисунке 4в,г.

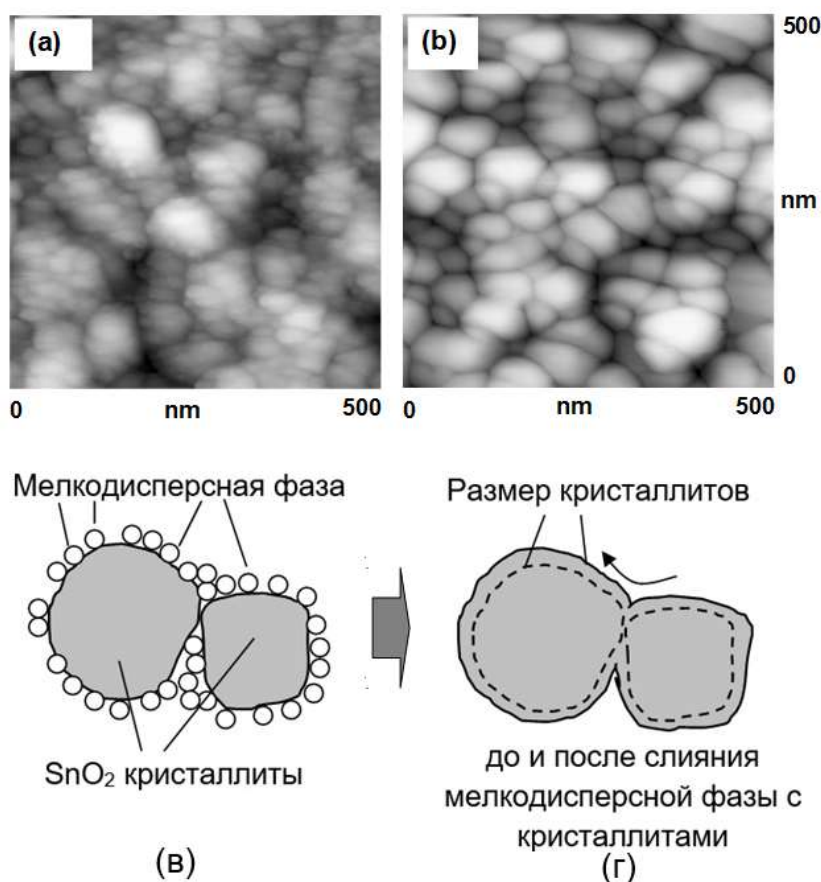


Рис.4. (а, б) AFM-изображения легированных пленок SnO₂:Cu, нанесенных методом спрей-пиролиз до (а) и после (б) отжига при температуре 850 °C; (в, г) Диаграмма, иллюстрирующая изменение при отжиге структуры пленки, содержащей мелкодисперсную фазу: (в) структура пленки после осаждения, (г) после коалесценции мелкодисперсной фазы с кристаллитами, на поверхности которых она находится (T~500-800°C).

Таким образом, изменение интенсивности пиков рентгеновской дифракции анализируемых металлооксидов является отражением процессов, происходящих в них, и может быть использовано для характеристики материала, а именно как параметр, свидетельствующий о содержании мелкодисперсной или аморфной фаз. Чем меньше интенсивность пиков на рентгенограммах у пленок после осаждения и чем больше изменение интенсивности пиков рентгеновской дифракции после отжига, тем больше содержание в этих пленках мелкодисперсной или аморфной фаз. Конечно, для того, чтобы использовать этот параметр, необходимо обеспечить неизменность условий измерения и идентичность характеристик исследуемого материала (толщина и площадь образца). Однако при выполнении необходимых

условий интенсивность пиков на рентгенограммах можно рассматривать как критерий наличия мелкодисперсной фазы или кристалличности сенсорного материала.

В соответствии с этим заключением и полученными результатами содержание мелкодисперсной или аморфоподобной фазы в легированных пленках увеличивается в ряду SnO_2 , $\text{SnO}_2\text{:Ni}$, $\text{SnO}_2\text{:Fe}$, $\text{SnO}_2\text{:Co}$, $\text{SnO}_2\text{:Cu}$. Иными словами, легирование пленок SnO_2 в процессе осаждения, особенно медью, приводит к росту содержания в них мелкодисперсной или аморфной фазы. С нашей точки зрения, увеличение содержания мелкодисперсной фазы в легированных пленках SnO_2 имеет большое значение для применения легированных пленок в реальных устройствах, поскольку появление мелкодисперсной фазы может изменить площадь межзеренных контактов, площадь активной поверхности, электропроводность, каталитическую активность и газопроницаемость метал оксидной матрицы. Из-за увеличения содержания мелкодисперсных аморфоподобных фаз, склонных к слиянию уже при достаточно низких температурах, может ухудшаться и термическая стабильность приборов, вызванная структурными изменениями в пленках. Поэтому указанную особенность легированных пленок следует учитывать при анализе влияния легирования на электрофизические свойства формируемых металлооксидных пленок.

Выводы

Таким образом, наличие большого содержания мелкодисперсной фазы, которая не дает рефлексов в рентгенограммах, заставляет нас быть осторожными с любыми количественными оценками, сделанными на основе данных рентгеновской дифракции. Однако учет изменения интенсивности пиков на рентгенограммах может существенно снизить возможность ошибки в интерпретации результатов, полученных при характеристизации материалов методом рентгеновской дифракции.

Литература:

1. KOROTCENKOV, G., CHO, B.K. Metal oxide based composites in conductometric gas sensors: achievements and challenges. In: *Sensors and Actuators B.*, 2017, 244, p.182-210.
2. XU, C., TAMAKI, J., MIURA, N., YAMAZOE, N. Stabilization of SnO_2 ultrafine particles by additives. In: *Journal of Materials Science*, 1992, 27(4), p.963-971.
3. ZHANG, G., LIU, M. Effect of particle size and dopant on properties of SnO_2 -based gas sensors. In: *Sensors and Actuators B.*, 2000, 69, p.144-152.
4. KOROTCENKOV, G. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxides: State of the art and approaches. In: *Sensors and Actuators B.*, 2005, 107(1), p. 209-232.
5. XU, C., TAMAKI, J., MIURA, N., YAMAZOE, N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO_2 -based elements. In: *Sensors and Actuators B.*, 1991, 3, p.147-155.
6. KOROTCENKOV, G., CHO, B.K. The role of grain size on the thermal instability of nanostructured metal oxides used in gas sensor applications and approaches for grain-size stabilization, In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2012, 58, p.167-208.
7. JIMENEZ, V.M., ESPINOS, J.P., CABALLERO, A., CONTRERAS, L., FERNANDEZ, A., JUSTO, A., GONZALEZ-ELIPE, A.R. SnO_2 thin films prepared by ion beam induced CVD: preparation and characterization by X-ray absorption spectroscopy, In: *Thin Solid Films*, 1999, 353, p.113-123.
8. KOROTCENKOV, G., BORIS, I., CHO, B.K. $\text{SnO}_2\text{:Cu}$ films doped during spray pyrolysis deposition: The reasons of gas sensing properties change. In: *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 142, p.124-131.
9. KOROTCENKOV, G., BORIS, I., BRINZARI, V., HAN, S.H., CHO, B.K. The role of doping effect on the response of SnO_2 -based thin film gas sensors: Analysis based on the results obtained for Co-doped SnO_2 films deposited by spray pyrolysis. In: *Sensors and Actuators B*, 2013, 182, p.112-124.
10. KOROTCENKOV, G., BRINZARI, V., SCHWANK, J., CERNEAVSCHI, A. Possibilities of aerosol technology for deposition of SnO_2 -based films with improved gas sensing characteristics. In: *Journal of Materials Science and Engineering. C*, 2001, 19 (1-2), p.73-77.
11. KOROTCENKOV, G., BRINZARI, V., DIBATTISTA, M., SCHWANK, J., VASILIEV, A. Peculiarities of SnO_2 thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application. In: *Sensors and Actuators B*, 2001, 77(1-2), p.244-252.
12. KOROTCENKOV, G., CORNET, A., ROSSINYOL, E., ARBIOL, J., BRINZARI, V., BLINOV, Y. Faceting characterization of tin dioxide nanocrystals deposited by spray pyrolysis from stannic chloride water solution. In: *Thin Solid Films*, 2005, 471 (1-2), p.310-319.
13. BRINZARI, V., KOROTCENKOV, G., SCHWANK, J., LANTTO, V., SAUKKO, S., GOLOVANOV, V. Morphological rank of nano-scale tin dioxide films deposited by spray pyrolysis from $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ water solution. In: *Thin Solid Films*, 2002, 408(1-2), p.51-58.

14. KOROTCENKOV, G., HAN, S.D. (Cu, Fe, Co and Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: Doping influence on thermal stability of the film structure. In: *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113, p.756-763.
15. KOROTCENKOV, G., BRINZARI, V., BORIS, I. (Cu, Fe, Co or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: Doping influence on film morphology. In: *Journal of Materials Science*, 2008, 43(8), p.2761-2770.
16. NOWOTNY, J. Surface segregation of defects in oxide ceramic materials. In: *Solid State Ionics*, 1988, 28-30, p.1235-1243.
17. WYNBLATT, P., ROHRER, G.S., PAPILLON, F. Grain boundary segregation in oxide ceramics. In: *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23, p.2841-2848.
18. VARELA, J.A., WHITTEMORE, O.J., LONGO, E. Pore size evolution during sintering of ceramic oxides. In: *Ceramics International*, 1990, 16(3), p.177-189.

Примечание: Исследовательская работа была выполнена в рамках проекта 20.80009.5007.12 (Program de Stat 2020-2023).

Данные об авторах:

Юлия БОРИС, старший научный сотрудник, лаборатория *Физика и инженерия наноматериалов* им. Е.Покатилова, факультет физики и инженерии, Молдавский государственный университет.

ORCID: 0000-0003-4523-2182

Владимир БРЫНЗАРЬ, ведущий научный сотрудник, лаборатория *Физика и инженерия наноматериалов* им. Е.Покатилова, факультет физики и Инженерии, Молдавский государственный университет.

ORCID: 0000-0003-4889-101X

Лариса ТАРАКАНОВА научный сотрудник, лаборатория *Физика и инженерия наноматериалов* им. Е.Покатилова, факультет физики и инженерии, Молдавский государственный университет.

Михаил ИВАНОВ, старший научный сотрудник, лаборатория *Физика и инженерия наноматериалов* им. Е.Покатилова, факультет физики и инженерии, Молдавский государственный университет.

Геннадий КОРОТЧЕНКОВ, ведущий научный сотрудник, лаборатория *Физика и инженерия наноматериалов* им. Е.Покатилова, факультет физики и инженерии, Молдавский государственный университет.

E-mail: ghkoro@yahoo.com

ORCID: 0000-0002-3973-9051

Prezentat la 15.02.2021