

**Топография поверхности
сенсорных материалов на
основе смешанных оксидов
 $\text{CeO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2 - \text{SnO}_2$**

АВТОР: ПУШКИНА ДИАНА, НИФХИ ИМ. Л.Я. КАРПОВА

**НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: ИКИМ МАРИЯ ИЛЬНИЧНА, АСПИРАНТ
ИХФ ИМ. Н.Н. СЕМЁНОВА РАН, МОСКВА**

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Цель настоящей учебно-исследовательской работы (УИР) заключалась в проведении компьютерного анализа РЭМ-изображений поверхности нано-/микро-структурированных смешанных металлоксидных сенсорных материалов в зависимости от концентрации компонентов и в проведении параметризации изученных шероховатых поверхности методом фликкер-шумовой спектроскопии.

Задачи

- а) изучить основы метода РЭМ;
- б) изучить современные достижения в области разработки сенсоров на основе смешанных металл-оксидных наноматериалов;
- в) изучить современные методы компьютерного анализа РЭМ-изображений;
- г) выполнить анализ РЭМ-изображений поверхности металл-оксидных сенсоров;
- д) установить наличие взаимосвязи между нано-/микроструктурными изменениями шероховатости поверхности и концентрацией компонентов смеси.

Сенсорные материалы

- а) толщина оксидного слоя – до 0,1 мкм;
- б) материал подложки – кварц, сапфир, керамика;
- в) размеры индикаторного элемента:
 - длина – до 15 мм;
 - ширина – до 10 мм;
 - толщина – до 1 мм;
- г) время отклика – до 1 сек;
- д) массо-габаритные характеристики датчика:
 - вес – до 200 г;
 - длина – до 100 мм;
 - ширина – до 50 мм;
 - толщина – до 20 мм.

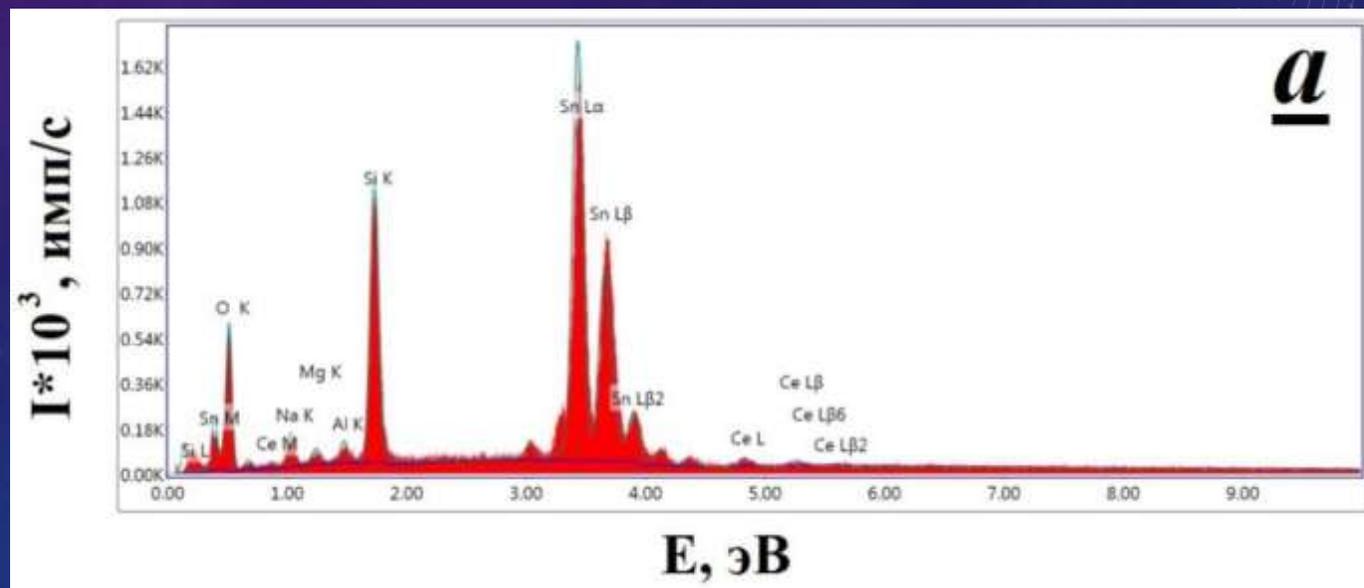
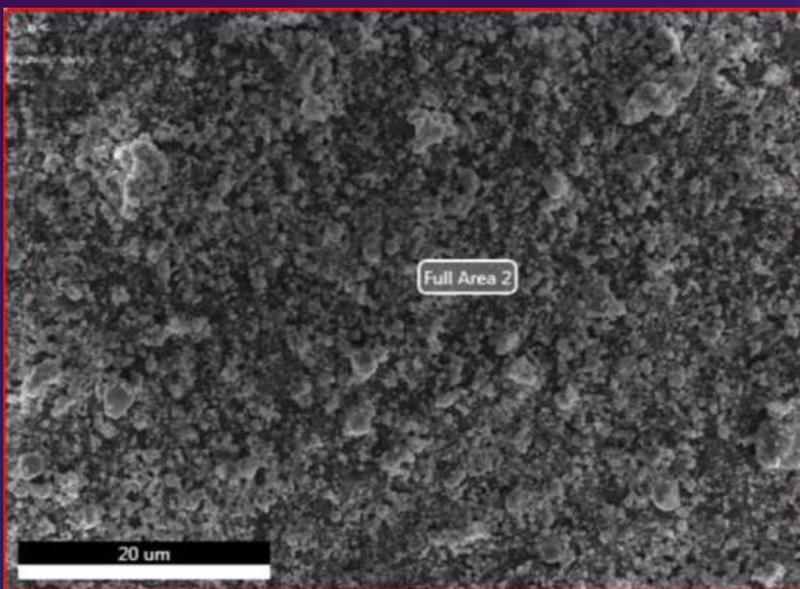
Актуальность

- Изучение нано-/микроструктуры поверхности сенсорных материалов, используемых в современных датчиках микроконцентраций загрязняющих веществ в окружающей среде, является актуальным как с точки зрения дальнейшей оптимизации характеристик сенсоров, так и с точки зрения применения методов компьютерного анализа РЭМ- и АСМ-изображений и проведения стохастической параметризации нано-/микро- шероховатых поверхностей сенсоров, что может позволить установить природу сенсорного эффекта.
- Разрабатываемые сенсоры найдут широкое применение в различных отраслях народного хозяйства, в частности, в водородной энергетике, на предприятия пищевой, угольной, космической и химической промышленности, МЧС, министерство здравоохранения, министерство обороны, предприятия автомобильного и железнодорожного транспорта

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

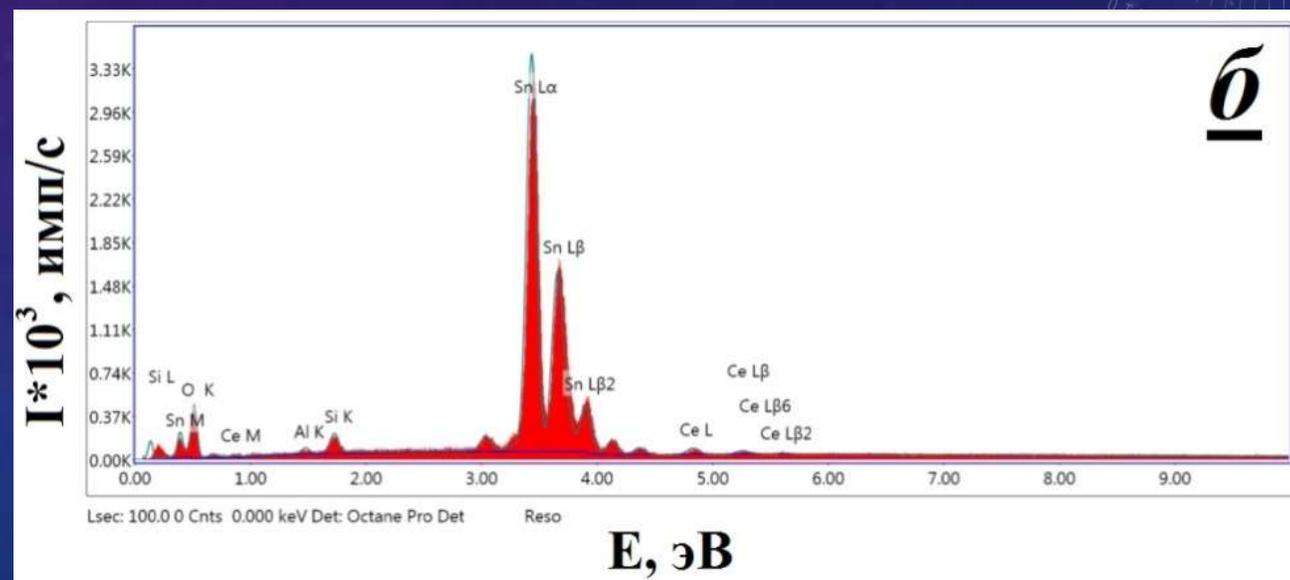
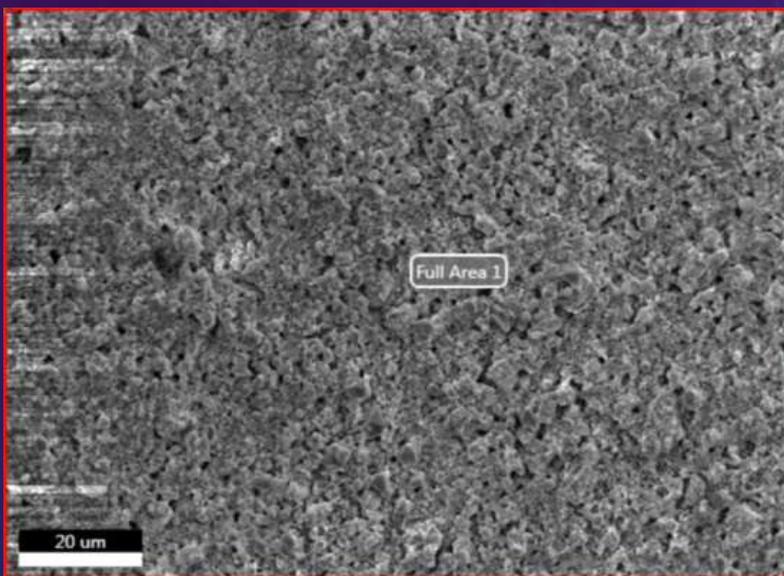
РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ СМЕШАННЫХ ПЛЁНОК ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ОЛОВА СОСТАВА МЕТОДОМ РФЭС, ПРОВЕДЁННЫЕ ОДНОВРЕМЕННО С ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ ИЗМЕРЕНИЯМИ

I. Система CeO_2 (1%) – SnO_2 (99%)



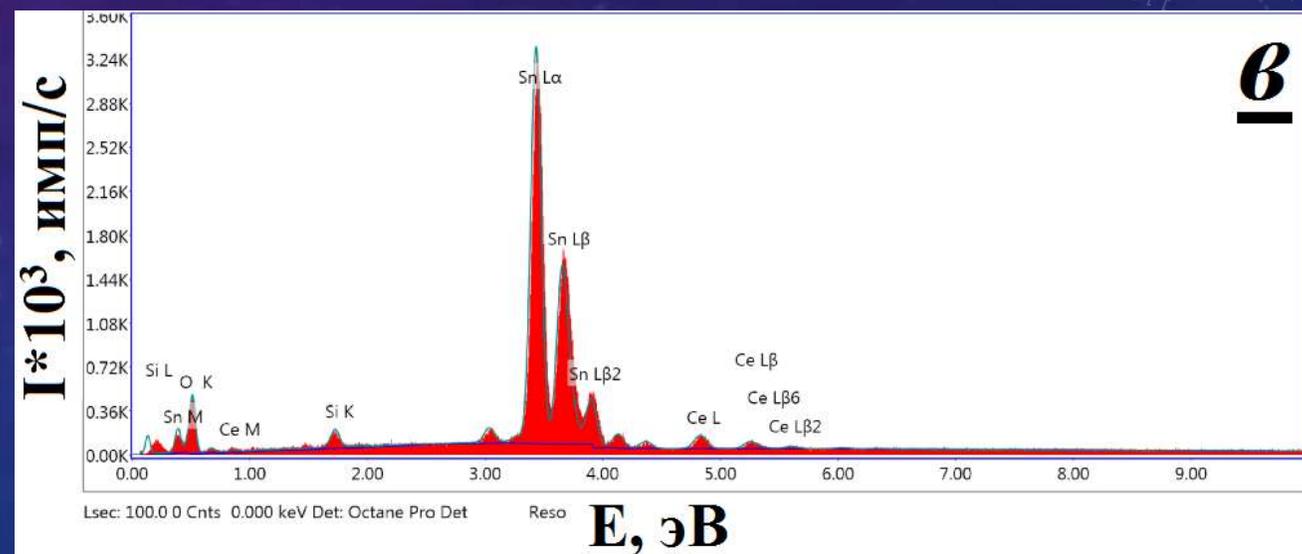
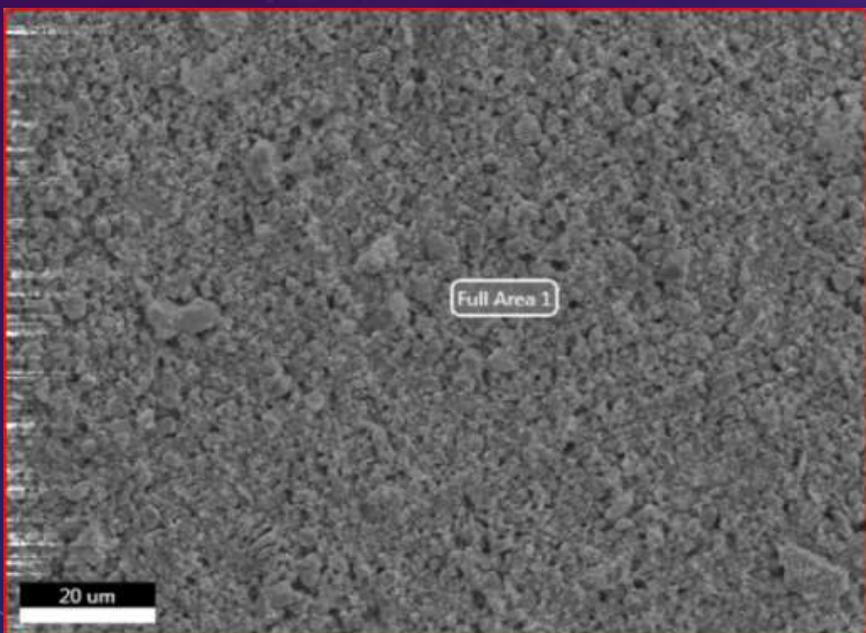
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

II. Система CeO_2 (3%) – SnO_2 (97%)



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

III. Система CeO_2 (10%) – SnO_2 (90%)



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ОЛОВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Элемент	Концентрация церия в смеси, % (масс.)								
	1,0			3,0			10,0		
	%, масс.	%, ат.	Δ	%, масс.	%, ат.	Δ	%, масс.	%, ат.	Δ
O K	23,39	50,83	$\pm 9,6$	15,17	54,34	$\pm 10,18$	16,09	57,26	$\pm 9,86$
Na K	6,18	9,34	$\pm 14,68$	-	-	-	-	-	-
Mg K	1,54	2,2	$\pm 24,32$	-	-	-	-	-	-
Al K	1,57	2,03	$\pm 17,93$	0,97	2,07	$\pm 24,42$	-	-	-
Si K	16,88	20,89	$\pm 8,15$	2,1	4,28	$\pm 14,04$	1,85	3,76	$\pm 15,36$
Sn L	49,11	14,38	$\pm 2,18$	79,3	38,3	$\pm 1,52$	76,92	36,89	$\pm 1,62$
Ce L	1,34	0,33	$\pm 44,78$	2,47	1,01	$\pm 29,44$	5,13	2,08	$\pm 20,48$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты статистического анализа шероховатости поверхности покрытий на оксидов церия и олова на кварцевой подложке в зависимости от содержания церия в смеси (в отн. ед.)

Увеличение	CeO ₂ , 1,0 % (масс.)		CeO ₂ , 3,0 % (масс.)		CeO ₂ , 10,0 % (масс.)	
	h _{ср}	R _a	h _{ср}	R _a	h _{ср}	R _a
1000	0,4493	0,2165	0,3785	0,1490	330,82	107,44
5000	0,3803	0,2293	282,10	141,78	345,10	123,28
25000	0,2902	0,1934	278,88	125,23	325,12	122,39
100000	256,98	100,39	381,93	159,83	294,62	94,67

Формулы

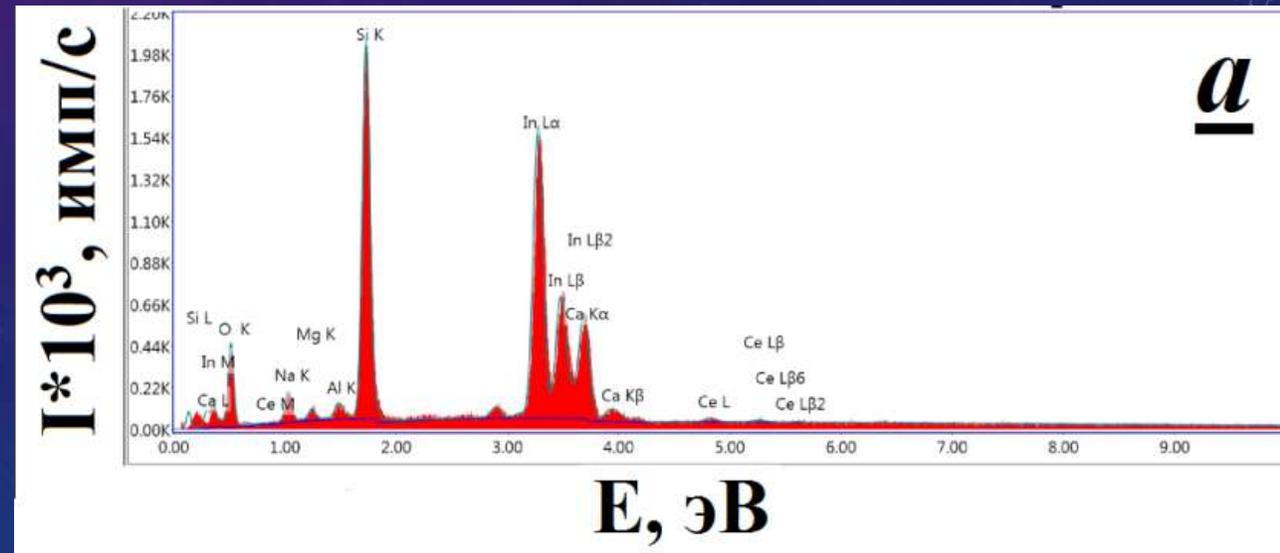
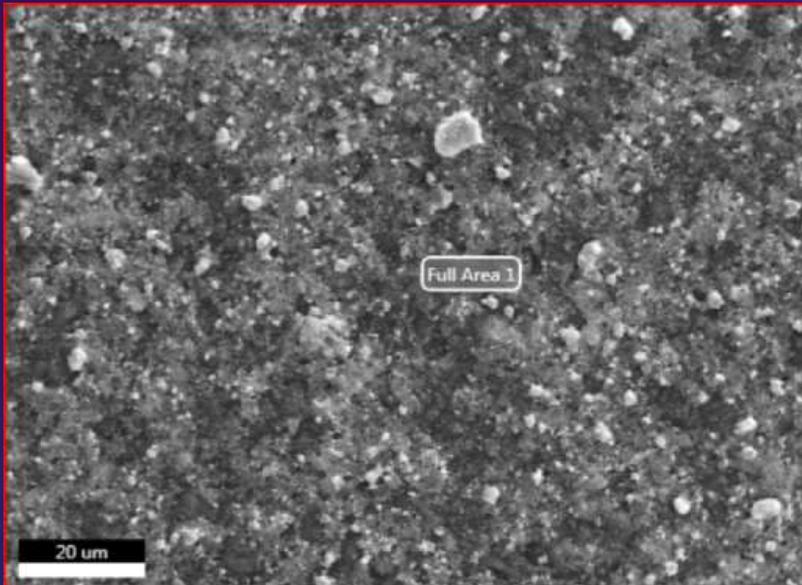
$$h_{\text{ср}} = \frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^N h_i$$

$$R_a = \frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^N |h_{\text{ср}} - h_i|$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

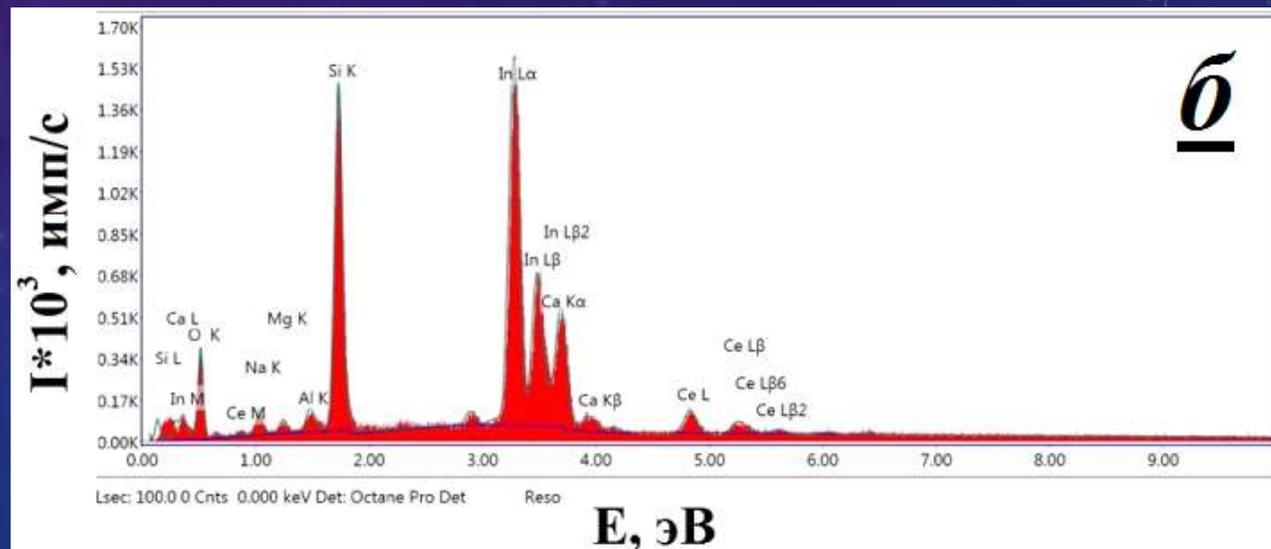
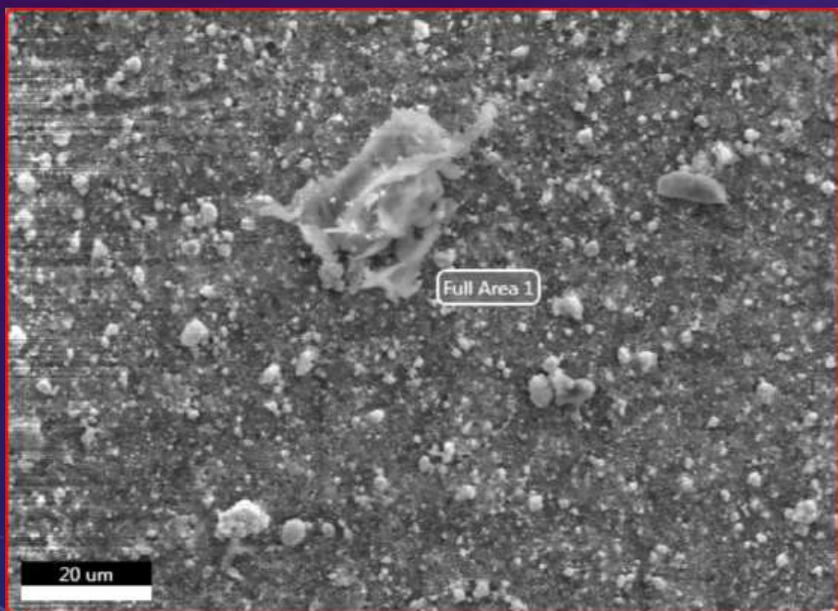
РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ СМЕШАННЫХ ПЛЁНОК ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ИНДИЯ СОСТАВА МЕТОДОМ РФЭС, ПРОВЕДЁННЫЕ ОДНОВРЕМЕННО С ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ ИЗМЕРЕНИЯМИ

I. Система CeO_2 (3%) – In_2O_3 (97%)



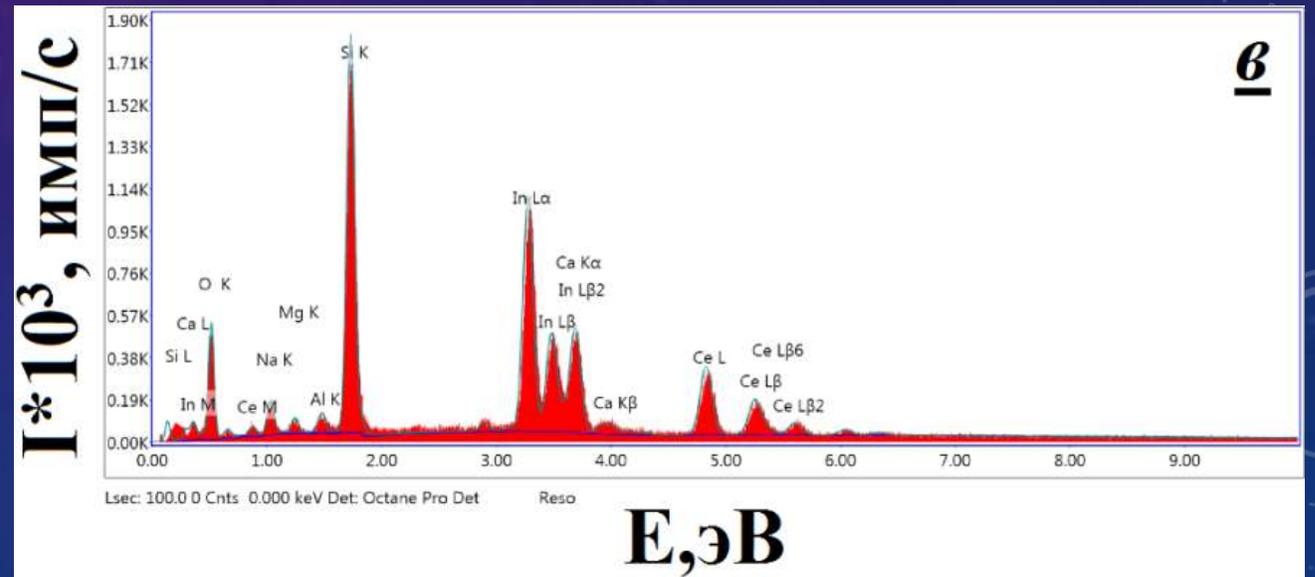
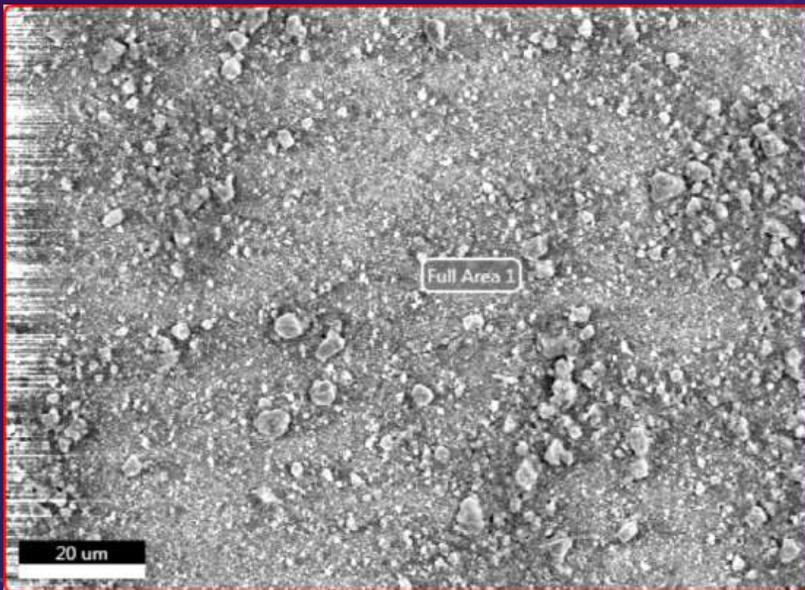
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

II. Система CeO_2 (10%) – In_2O_3 (90%)



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

III. Система CeO_2 (40%) – In_2O_3 (60%)



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ИНДИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Элемент	Концентрация церия в смеси, % (масс.)								
	3,0			10,0			40,0		
	%, масс.	%, ат.	Δ	%, масс.	%, ат.	Δ	%, масс.	%, ат.	Δ
O K	32.51	57.81	± 11.32	30.87	58.45	± 11.49	31.2	56.47	± 10.72
Na K	5.68	7.03	± 13.6	4.34	5.72	± 14.91	5.8	7.3	± 13.72
Mg K	0.93	1.08	± 22.34	1.03	1.28	± 24.38	1.57	1.87	± 17.15
Al K	0.69	0.73	± 21	1.17	1.32	± 19.89	1.25	1.34	± 16.35
Si K	21.06	21.33	± 6.97	17.88	19.29	± 7.52	20.84	21.48	± 7.48
In L	33.22	8.23	± 2.6	36.02	9.51	± 2.77	22.73	5.73	± 2.78
Ca K	5.09	3.61	± 5.34	4.73	3.57	± 6.33	4.59	3.32	± 5.6
Ce L	0.83	0.17	± 52.1	3.95	0.85	± 18.63	12.02	2.48	± 6.86

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты статистического анализа шероховатости поверхности покрытий на оксидов церия и индия на кварцевой подложке в зависимости от содержания церия в смеси (в отн. ед.)

Увеличение	Концентрация церия в смеси, % (масс.)					
	3,0		10,0		40,0	
	h_{cp} , нм	R_a , нм	h_{cp} , нм	R_a , нм	h_{cp} , нм	R_a , нм
1000	347,71	85,40	0,4707*	0,1515*	0,5137*	0,1516*
5000	385,03	117,61	0,4402*	0,1757*	457,30	132,68
25000	382,70	128,70	345,83	126,48	357,26	109,18
100000	340,50	138,86	337,92	91,11	327,55	95,66

Формулы

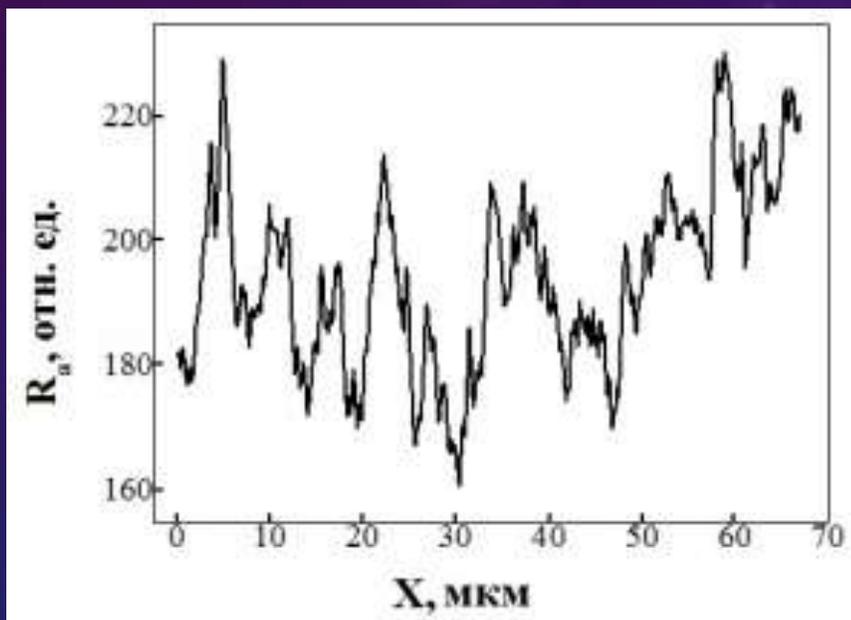
$$h_{cp} = \frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^N h_i$$

$$R_a = \frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^N |h_{cp} - h_i|$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

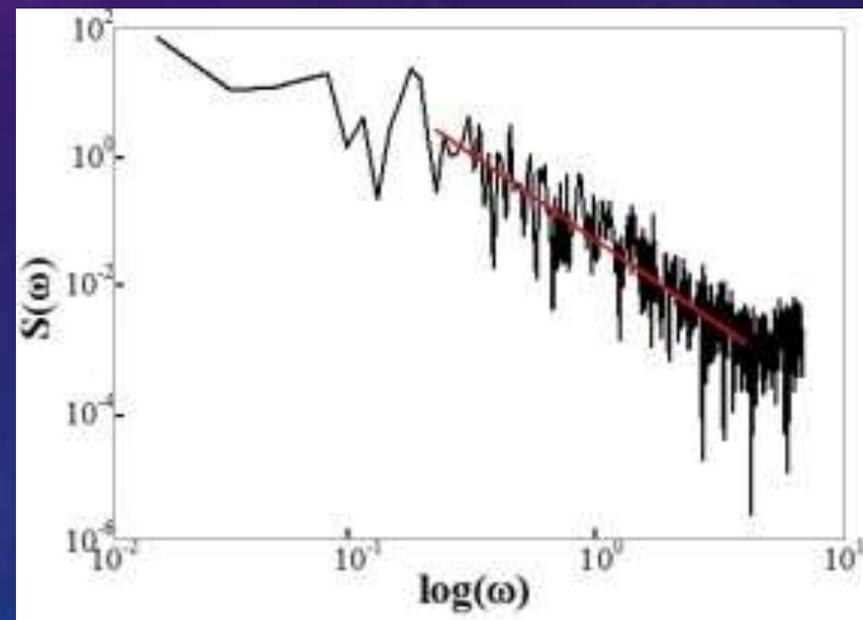
ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ОЛОВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДА ЦЕРИЯ

CeO_2 , 1,0 % (масс.), 25000 \times



Профили шероховатости
поверхности плёнок смешанных
оксидов церия и олова

$$Y = A + B \cdot X$$

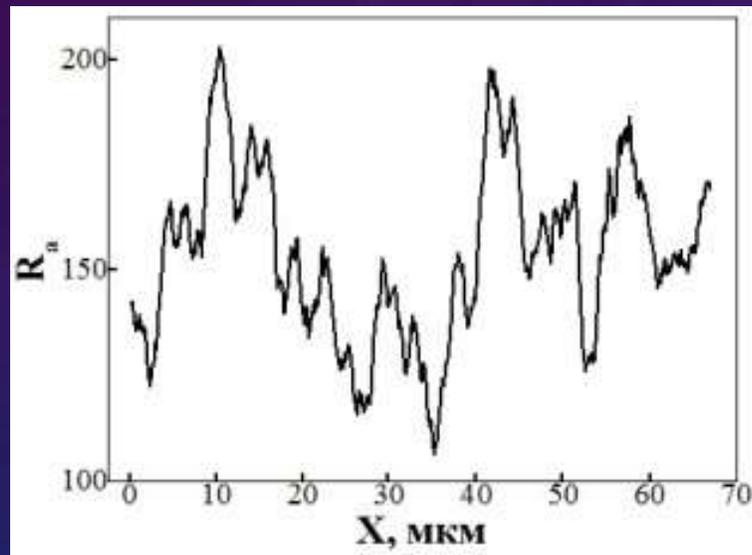


Результаты обработки профиля
шероховатости методом ФШС

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

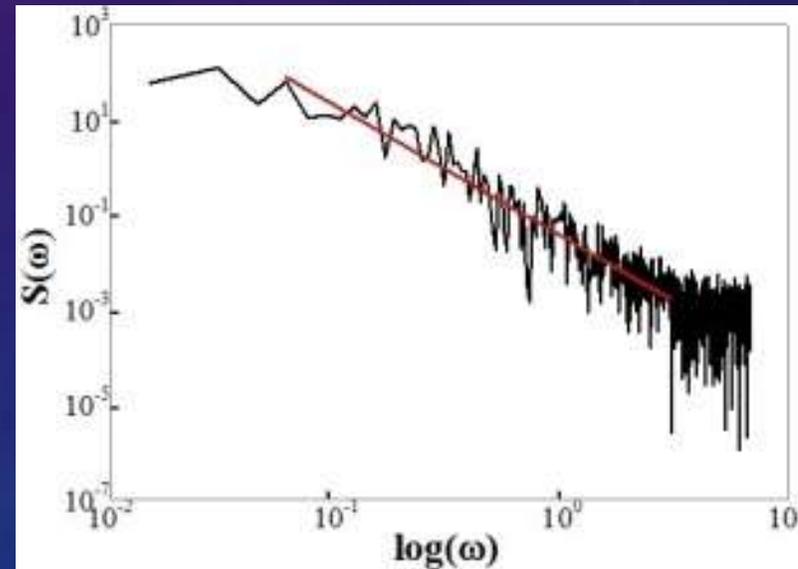
ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ОЛОВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДА ЦЕРИЯ

CeO_2 , 3,0 % (масс.), 25000 \times



Профили шероховатости
поверхности плёнок смешанных
оксидов церия и олова

$$Y = A + B \cdot X$$

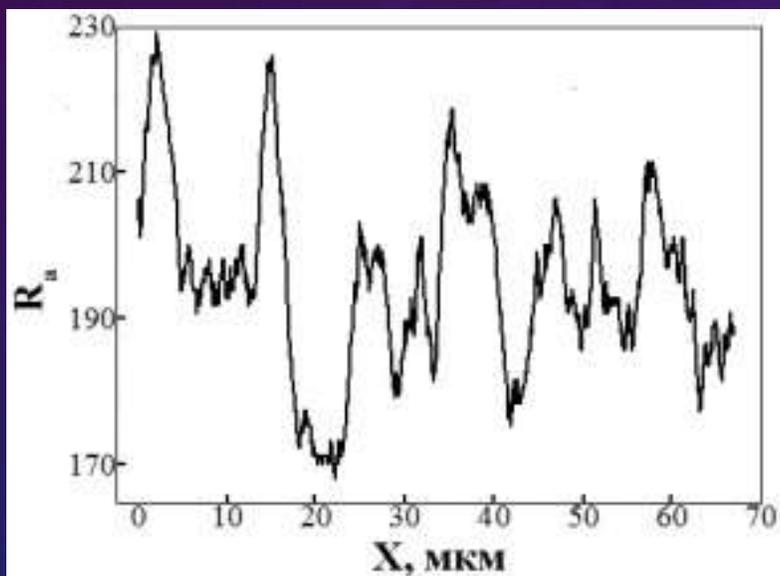


Результаты обработки профиля
шероховатости методом ФШС

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

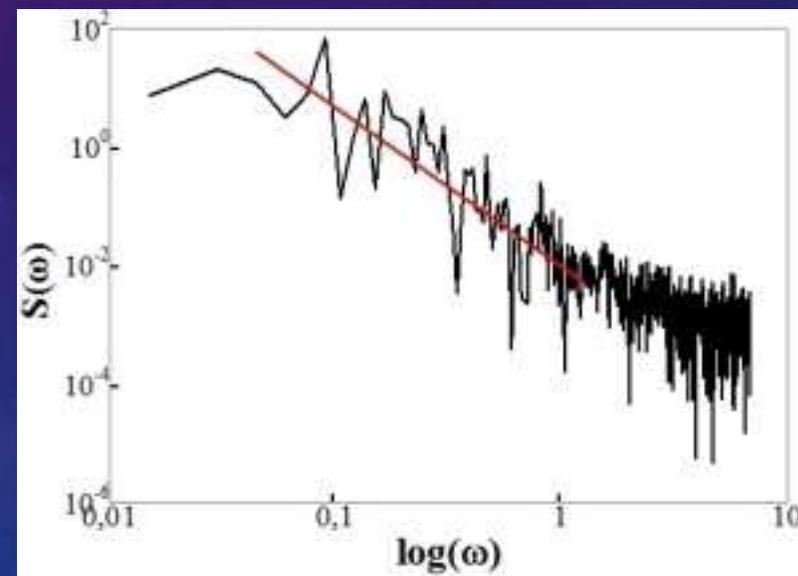
ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ОЛОВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДА ЦЕРИЯ

CeO_2 , 10,0 % (масс.), 25000 \times



Профили шероховатости поверхности плёнок смешанных оксидов церия и олова

$$Y = A + B \cdot X$$



Результаты обработки профиля шероховатости методом ФШС

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ А, В И ПОСТОЯННОЙ ХАРСТА, РАССЧИТАННЫЕ МЕТОДОМ ФШС ДЛЯ ПРОФИЛЕЙ ШЕРОХОВАТОСТИ ПЛЁНОК СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ОЛОВА, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕРИЯ

CeO ₂ , % (масс.)	A	B	H*
1,0	-1,39±0,04	-2,62±0,11	0,81
3,0	-1,47±0,04	-2,74±0,10	0,87
10,0	-2,02±0,10	-2,68±0,21	0,84

Примечание: (*) – Постоянная Харста рассчитана по уравнению $B = 2H + 1$

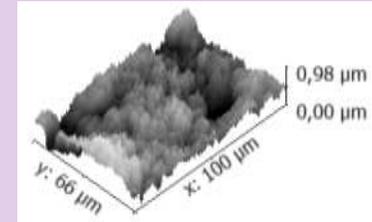
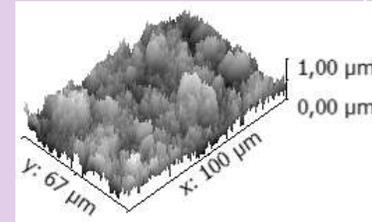
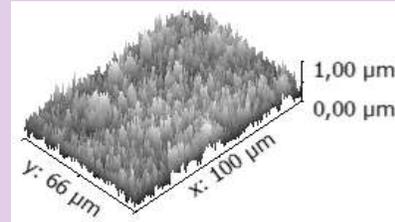
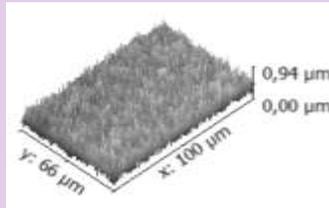
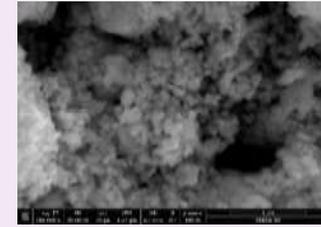
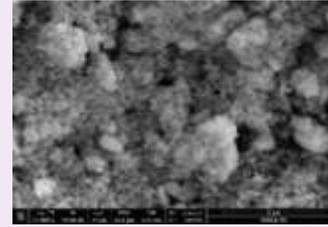
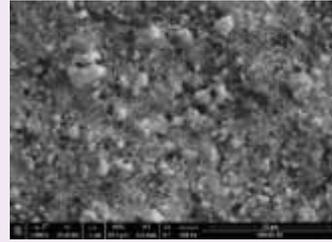
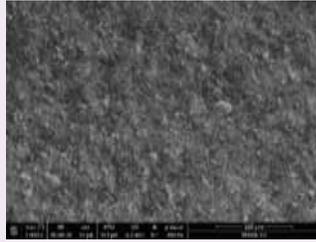
ВЫВОДЫ

1. Таким образом, полученные результаты электронно-микроскопического анализа обнаруживают тенденцию к уменьшению шероховатости и к изменению элементного состава плёнок оксидов церия и олова, нанесённых на поверхность кварца.
2. Методами растровой электронной микроскопии и электронно-зондового анализа изучена нано-/микроструктура и определён элементный состав поверхности плёнок смешанных оксидов церия, индия и олова.
3. Установлено, что с ростом концентрации оксида церия происходит изменение элементного состава поверхности плёнок смешанных оксидов церия и олова за счёт удаления вкладов от примесных атомов Si, Na, Mg, Al.
4. Выполнен компьютерный анализ и 3D-визуализация электронно-микроскопических изображений поверхности плёнок смешанных оксидов церия, индия и олова в зависимости от увеличения (см. Приложение). Определены оптимальные условия для проведения статистической параметризации изученных поверхностей плёнок смешанных оксидов церия и олова.
5. Методом фликкер-шумовой спектроскопии осуществлена стохастическая параметризация поверхности плёнок смешанных оксидов церия и олова в зависимости от содержания оксида церия. С использованием программ Gwiddion 2.37 и Origin9.0 определены профили средней шероховатости поверхности, установлена частотная зависимость спектра мощности $S(\omega) \sim \omega^{-n}$, методом наименьших квадратов установлено значение показателя зависимости n , и рассчитано значение постоянной Харста. Сделан вывод, что изменение содержания оксида церия в смеси не приводит к значительным изменениям нано-/микроструктуры исследованных поверхностей.

Спасибо за внимание!!! Вопросы?

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

I. Система CeO_2 (3%) – In_2O_3 (97%)



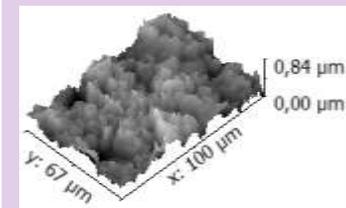
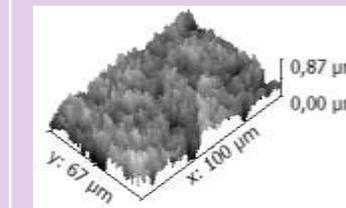
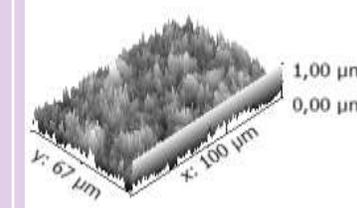
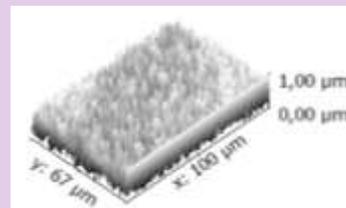
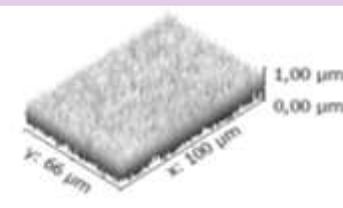
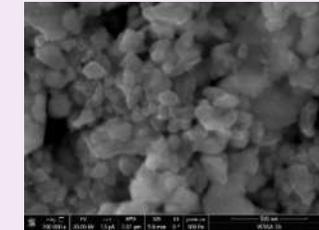
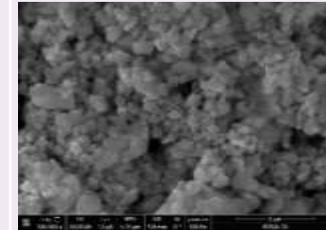
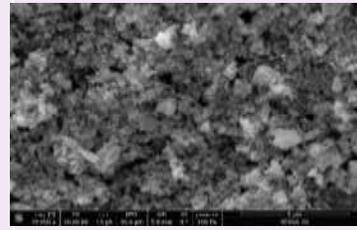
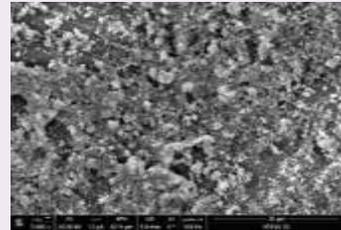
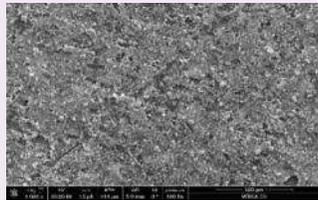
Увеличение: 1000[×]

5000[×]

25000[×]

100000[×]

II. Система CeO_2 (10%) – SnO_2 (90%)



1000[×]

5000[×]

25000[×]

25000[×]

100000[×]

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

III. Система CeO_2 (40%) – In_2O_3 (60%)

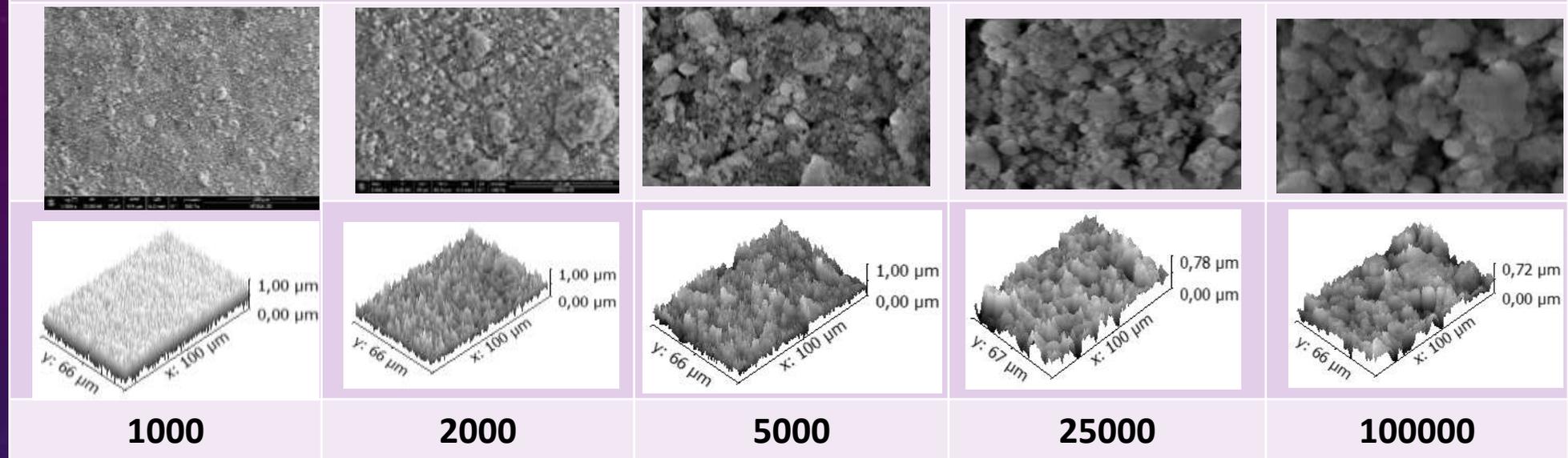
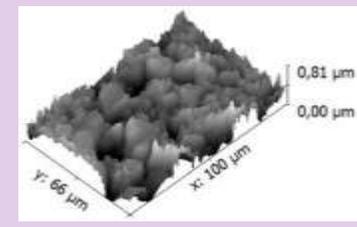
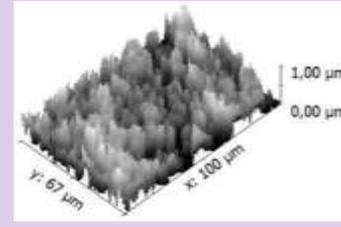
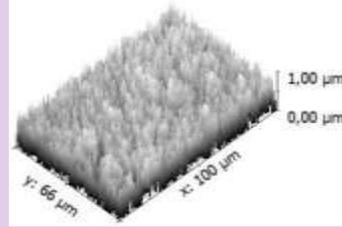
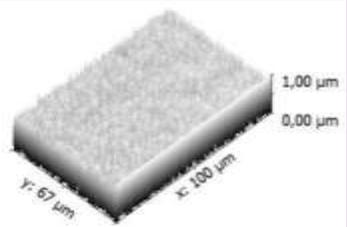
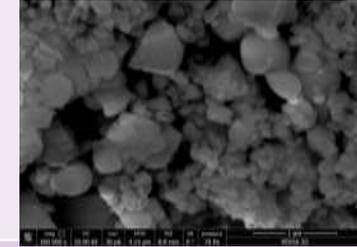
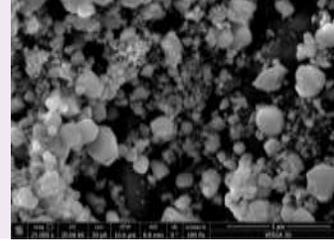
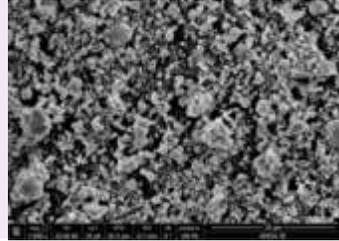
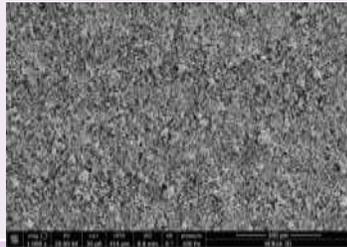


Таблица 2 – Результаты статистического анализа шероховатости поверхности покрытий на оксидов церия и индия на кварцевой подложке в зависимости от содержания церия в смеси (в отн. ед.)

Увеличение	CeO_2 , 3,0 % (масс.)		CeO_2 , 3,0 % (масс.)		CeO_2 , 40,0 % (масс.)	
	h_{cp}	R_a	h_{cp}	R_a	h_{cp}	R_a
1000	347,71	85,40	0,4707*	0,1515*	0,5137*	0,1516*
5000	385,03	117,61	0,4402*	0,1757*	457,30	132,68
25000	382,70	128,70	345,83	126,48	357,26	109,18
100000	340,50	138,86	337,92	91,11	327,55	95,66

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

I. Система CeO_2 (1%) – SnO_2 (99%)



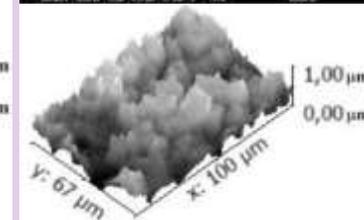
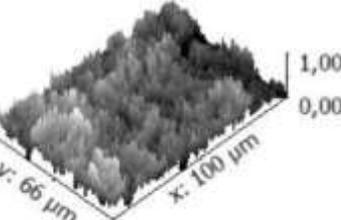
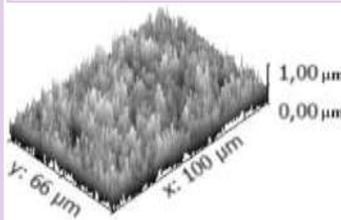
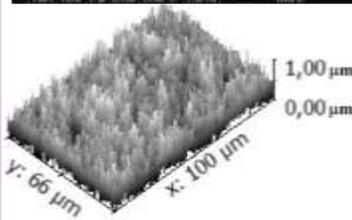
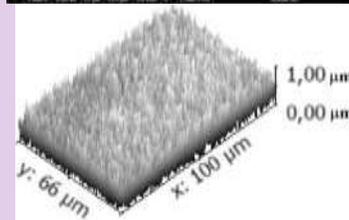
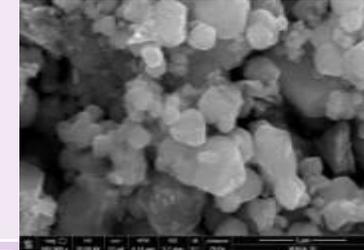
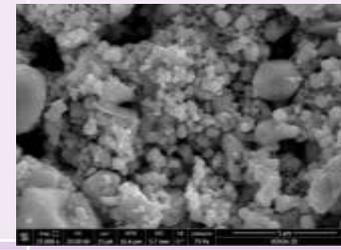
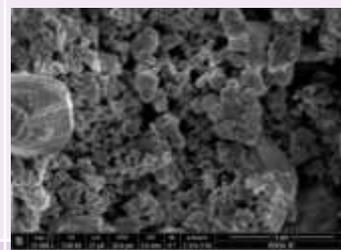
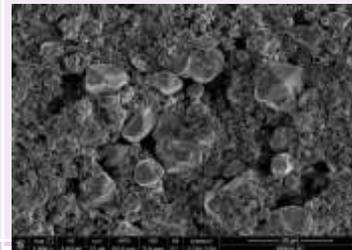
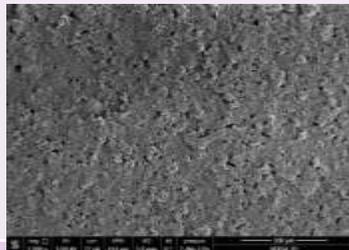
Увеличение: 1000[×]

5000[×]

25000[×]

100000[×]

II. Система CeO_2 (3%) – SnO_2 (97%)



1000[×]

5000[×]

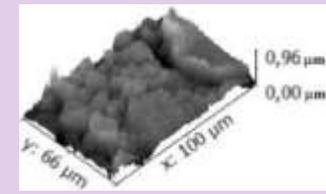
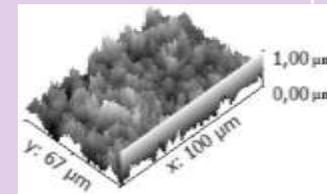
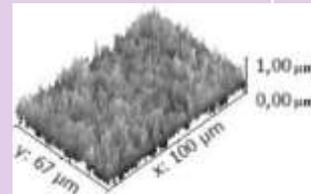
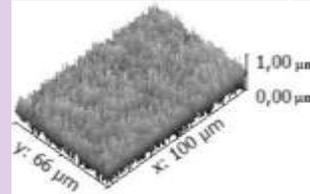
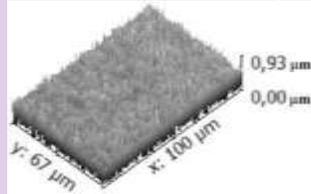
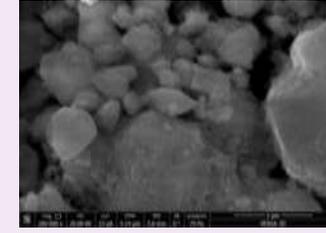
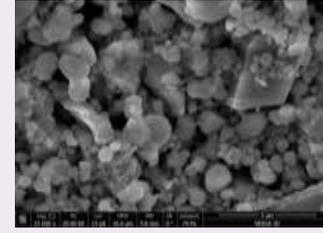
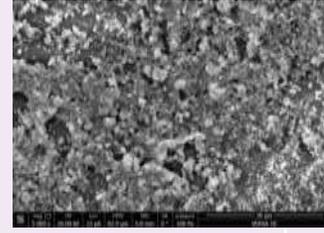
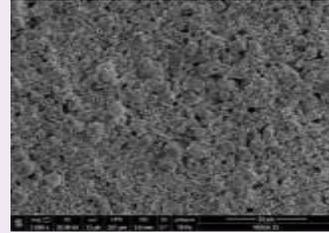
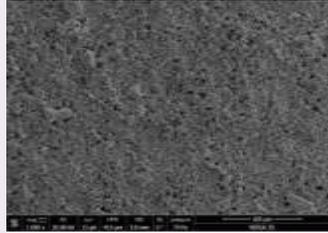
25000[×]

25000[×]

100000[×]

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

III. Система CeO_2 (10%) – SnO_2 (90%)



1000

2000

5000

25000

100000

