Министерство	образования и на	уки Российской	Фелерании
WillingTopCIBO	oopasoballing if ha	ykri i occririckori	Фодорации

## Учебно-исследовательская работа по теме: «ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ CeO<sub>2</sub> – In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И CeO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub>»

Автор работы: Пушкина Диана Валерьевна, 16 лет, Специализированный учебно-научный центр (факультет) – школа-интернат имени А.Н. Колмогорова Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: Иким Мария Ильинична, аспирант ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва

Москва 2015

#### Оглавление

І ВВЕДЕНИЕ	3
IV РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	9
V ЗАКЛЮЧЕНИЕ	15
Список использованной литературы	16
Приложение	17

#### І ВВЕДЕНИЕ

Разработка и исследование свойств сенсорных материалов, применяемых в качестве чувствительных элементов в современных датчиках микроконцентраций различных веществ, загрязняющих окружающую среду, является одним из основных направлений развития современных нанотехнологий. В результате совместных многолетних исследований, выполненных в ОАО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» и в ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН были созданы сенсоры на основе металлоксидных наноматериалов, обладающие рекордными характеристиками (чувствительность, время отклика и проч.). Разработчики сенсоров решили следующие проблемы: повышение максимальной чувствительности сенсора Smax (отношение сопротивления сенсора в чистом воздухе к сопротивлению в воздухе с определённой концентрацией анализируемого вещества) в стационарных условиях, снижение времени отклика (время достижения 0,9Smax) и увеличение селективности сенсора (отношение отклика на выбранный газ к отклику на другие газы в анализируемой смеси).

Установление природы сенсорного эффекта, проявляемого оксидными плёнками на основе церия, олова и индия [20], вызывает необходимость изучения нано-/микроструктуры рассматриваемых сенсорных материалов в зависимости от содержания оксидов металлов в смеси. Оптимизация соотношения «структура поверхности - свойство» является перспективным подходом для повышения чувствительности сенсоров, улучшения технологии изготовления рассматриваемых материалов.

Однако механизм действия этих сенсоров до сих пор требует изучения. Изучение взаимосвязи между нано-/ микроструктурой и характеристиками сенсоров является одним из перспективных подходов для дальнейшего улучшения свойств рассматриваемого функциональных наноматериалов. Исследование сенсорных металлоксидных наночастиц размером менее 2LD позволит выяснить зависимость кондуктометрического сенсорного отклика наноструктурированной плёнки от состава и структуры чувствительного слоя и характера взаимодействия наночастиц между собой, что очень важно ДЛЯ решения существующих проблем полупроводниковых металлоксидных сенсоров, связанных с их применением для детектирования газов в окружающей среде. Другой важной задачей исследований в области нанотехнологий следует считать разработку новых методов анализа данных, которые могут быть получены при изучении нано-/микроструктуры поверхности сенсоров методами растровой и атомносиловой микроскопии (РЭМ и АСМ, соответственно). Полученная информация может быть далее обработана в рамках подходов, разрабатываемых в настоящее время в ОАО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», в рамках стохастической параметризации нано-/микрошероховатых поверхностей различной природы, в т.ч., для сенсоров. Таким образом, 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-/микрошероховатых поверхностей сенсоров, что может позволить установить природу сенсорного эффекта.

<u>Цель</u> настоящей учебно-исследовательской работы (УИР) заключается в проведении компьютерного анализа АСМ-изображений поверхности нано-/микроструктурированных смешанных металлоксидных сенсорных материалов в зависимости от

концентрации компонентов и в проведении параметризации изученных шероховатых поверхностей методом фликкер-шумовой спектроскопии.

Для успешного достижения цели УИР необходимо решить следующие задачи:

- а) изучить основы метода атомно-силовой микроскопии (АСМ);
- б) изучить современные достижения в области разработки сенсоров на основе смешанных металлоксидных наноматериалов;
  - в) изучить современные методы компьютерного анализа АСМ-изображений;
- г) выполнить компьютерный анализ ACM-изображений поверхности металлоксидных сенсоров с применением пакета прикладных программ Gwyddion 2.37;
- д) установить наличие взаимосвязи между нано-/микроструктурными изменениями шероховатости поверхности и концентрацией компонентов смеси.

#### О сенсорах

Нано-/микроструктурированные композитные металлоксидные сенсорные плёнки были получены водно-суспензионным методом. Этот метод заключается в нанесении на диэлектрическую подложку тонкого слоя водной суспензии на основе смеси предварительно полученных нанопорошков металлоксидов, который затем подвергают соответствующей термической обработке.

Таким образом получают чувствительный слой, т.е. систему пор, на поверхности которых находятся активные кислородные центры, участвующие в реакции анализируемого газа. Эта реакция лежит в основе сенсорного эффекта.

В качестве основы для чувствительных сенсорных слоёв в микросистемах использовались плёнки с полупроводниковыми наночастицами SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированными примесями ионов с различным радиусом и валентностью. В основе сенсорного эффекта лежит реакция хемосорбированных веществ с атомами кислорода, связанными с кислородными вакансиями на поверхности наночастиц. При этом реакция с восстановителями (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) в инертной атмосфере или на воздухе приводит в той или иной степени к «освобождению» кислородных вакансий и соответствующему росту проводимости. Сенсоры регистрируют анализируемый газ (водород, метан, СО, аммиак, озон) при его концентрации в интервале от 50 м.д. до 2-3 об. % и выше. Чувствительность сенсора (относительное изменение сопротивления сенсорного слоя при добавлении анализируемого газа к воздуху) при концентрации анализируемого газа 50 м.д. составляет не менее 1,5-2. Время отклика сенсора на анализируемый газ 1 сек. Рабочая температура сенсора 200-250°С.

Разрабатываемые сенсоры найдут широкое применение в различных отраслях народного хозяйства, в частности, в водородной энергетике, на предприятиях пищевой, угольной, космической и химической промышленности, МЧС, в министерстве здравоохранения, министерстве обороны, на предприятиях автомобильного и железнодорожного транспорта.

Проводимость сенсорной пленки, состоящей из поликристаллических оксидов металла, обусловлена переносом электронов между частицами оксида и определяется концентрацией электронов проводимости  $n_s$  на их поверхности [1]. При хемосорбции молекулярного кислорода на поверхность оксидных плёнок захватываются электроны проводимости полупроводника, концентрация электронов проводимости уменьшается, в результате чего снижается проводимость полупроводника по сравнению с проводимостью в вакууме или инертном газе. Когда в воздухе присутствуют газы-восстановители, они

реагируют с кислородом, в результате чего освобождаются электроны, концентрация электронов проводимости увеличивается, что приводит к увеличению проводимости. Наблюдаемый сенсорный эффект обусловлен каталитической активностью поликристаллических оксидов (в частности,  $SnO_2$ ) в реакциях окисления газоввосстановителей.

В отсутствие химически активных восстановителей величина  $N_0$  (поверхностная концентрация отрицательно заряженных центров, в данном случае хемосорбированных атомов кислорода) определяется следующими процессами, протекающими с участием электронов проводимости на поверхности частицы[1]:

 $O_2 + 2e^{-\frac{k_1}{2}} 2O^{-}$ , где  $k_1$  — константа скорости диссоциативной хемосорбции кислорода с захватом электронов проводимости;

 $O_2 + 2e^{-\frac{k_{-1}}{4}} 2O^{-}$ , где  $k_{-1}$  — константа скорости рекомбинации  $O^{-}$  с возвращением электронов в зону проводимости.

В присутствии газов-восстановителей на поверхности частиц  $SnO_2$  протекают следующие процессы [1]:

 $O_2 + 2e^{-\frac{k_1}{4}} 2O^{-\frac{A_1k_2}{4}} 2e^{-} + продукты реакции, где А — газ-восстановитель; <math>k_2$  — константа скорости реакции газа с  $O^-$ .

Проводимость поликристаллического сенсора пропорциональна поверхностной концентрации электронов проводимости в частицах, следовательно, сенсорный отклик S определяется отношением  $n_{s1}/n_{s0}$ .

Ответственная за сенсорный эффект реакция образовавшихся отрицательно заряженных кислородных центров с газом-восстановителем, «освобождающая» электроны проводимости, приводит к равномерному увеличению концентрации таких электронов в объеме частицы.

Ионы металлов оксидов двух- и трех- и четырехвалентных металлов могут создавать в решетке  $SnO_2$  электроноакцепторные или электронодонорные центры и таким образом влиять на образование кислородных вакансий. Электроны, стабилизованные в этих вакансиях, образуют локальные уровни в запрещенной зоне вблизи зоны проводимости и оказывают решающее влияние на электропроводность, а, следовательно, и на кондуктометрические сенсорные свойства  $SnO_2$ .

#### Атомно-силовая микроскопия

Сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) используются сегодня в широком диапазоне дисциплин, включающем как фундаментальную науку о поверхности, так и традиционный анализ шероховатости поверхности, также СЗМ не менее эффективны при построении трёхмерных изображений исследуемого объекта [15].

Атомно-силовые микроскопы являются разновидностью СЗМ, с их помощью можно исследовать поверхности любых материалов – проводящих, полупроводников, изоляторов.

АСМ сканируют поверхность образца иглой длиной 1-2 нм, диаметром не более 10 нм (зонд), которая установлена на кантилевере (обычно сделан из Si или Si<sub>3</sub>Na). Кантилевер держит зонд под углом  $20\text{-}50^\circ$ . Кривизна иглы обычно составляет ~ 20-50 нм. Если она приводится в контакт с поверхностью, то кантилевер отклоняется. Величина отклонения регистрируется и сохраняется постоянной, благодаря использованию принципа обратной связи.

Наиболее распространённый метод, используемый в наши дни для измерения деформации кантилевера — фиксирование смещения лазерного пучка, отражающегося от обратной стороны кантилевера с помощью четырёхгранного фотодиода.

Второй способ измерения деформации заключается в приложении иглы к обратной стороне кантилевера, которая преобразует деформацию в сигнал туннельного тока.

Основной принцип работы ACM заключается в воздействии сил со стороны поверхности образца на острие сканирующей иглы. Сила, которая чаще всего ассоциируется с ACM, – это межатомная сила, называемая также Ван-дер-Ваальсовой.

Существует 3 режима работы ACM: контактный, бесконтактный и полуконтактный (иначе режим «обстукивания»).

При контактном режиме зонд находится в непосредственном физическом контакте с образцом. Изгиб консоли  $\Delta Z$ , пропорциональный силе, действующей на зонд со стороны поверхности записывается для каждой точки. Изображение в таком режиме представляет собой пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью. Этот режим позволяет собрать информацию о механических свойствах поверхности, таких как коэффициент трения и прочность.

В бесконтактном режиме (режим притяжения) АСМ отслеживает притягивающие Ван-дер-Ваальсовы силы между острием сканирующей иглы и образцом. Зазор между острием и образцом обычно составляет 5–10 нм. На таком расстоянии электронные орбитали атомов острия сканирующей иглы начинают синхронизироваться с электронными орбиталями атомов образца. В результате возникает слабое притяжение. В свободном пространстве эти атомы будут сближаться до тех пор, пока сильное электростатическое отталкивание не станет преобладающим. Свободный кантилевер колеблется с собственной резонансной частотой. При приближении иглы к поверхности образца мгновенный контакт с поверхностью приводит к уменьшению амплитуды и сдвигу фазового угла. Это служит сигналом к запуску обратной связи.

Полуконтактный режим по сути является промежуточным между контактным и бесконтактным режимами. Кантилевер колеблется на своей резонансной частоте с высокой амплитудой порядка 100 нм. При каждом колебании острие касается образца в своей нижней точке [15].

Существует несколько подходов анализа АСМ-изображений:

- 1. Анализ профилей: выбирается определённая область на АСМ-изображении, затем измеряются интересующие исследователя характеристики;
- 2. Параметризация шероховатости поверхности: измеряется высота рельефа, средний профиль высот, среднеквадратичная шероховатость, максимальная и минимальная высоты, ассиметрия, эксцесс, среднеквадратичное отклонение от среднего профиля высот. Для параметризации структуры рельефа используется 2 подхода:
  - ❖ Анализ профилей рельефа высот вдоль фиксированных направлений (profiletextureanalysis);
  - ❖ Анализ вариации высот на участках топографии поверхности (areal texture analysis).
- 3. Гранулометрия;
- 4. Фурье-анализ: преобразование Фурье переводит АСМ-изображение из пространственных координат в частотные;
- 5. Автокорреляционный анализ: выявляет периодические структуры в данных, а нерегулярные убирает, автокорреляционная функция представляется в реальных пространственных координатах;

6. Функция спектральной мощности плотности: интегральная характеристика рельефа поверхности, определяется как «мощность шероховатости» на единицу пространственной частоты.

#### Фликкер-шумовая спектроскопия

В различных системах часто наблюдаются стохастические процессы, в которых значительная доля энергии приходится на низкочастотные крупномасштабные флуктуации. Математически это выражается степенной зависимостью спектральной плотности флуктуаций  $S\sim 1/f^{\alpha}$  (где S — спектральная плотность, f — частота). Если показатель степени а близок к 1, то такие флуктуационные процессы называют фликкершумом. В отличие от традиционных гауссовых случайных процессов для фликкер-шума характерны степенные законы распределения, что означает возможность крупных катастрофических выбросов. 1/f шум наблюдается в различных системах. Так, в [17] фликкер-шум был обнаружен при смене режимов кипения азота на поверхности тонконесущих тонкоплёночных мостиков высокотемпературных сверхпроводников, при плёночном кипении, в колебательных режимах горения, при дуговом электрическом разряде.

Существует 2 фундаментальные и неизбежные причины шума в электрических и других системах. Одна из них – квантование основных физических частиц, таких как электроны, атомы и молекулы, гранулярность энергии и материи. Вторая – это большое количество таких единиц и неизбежные вариации в числе частиц, а также статистические колебания энергии и движении большого количества элементарных частиц [13]. Шум включает «внутренние» и «внешние» шумы (могут быть смягчены экранированием).

ФШС методология состоит в определении и извлечении информации, относящейся к взаимосвязям последующих значений динамических переменных с предыдущими, а также содержащейся в совокупности резонансных (регулярных) пространственных частот и неспецифических «хаотических», более «высокочастотных» составляющих исследуемых сигналов.

Автокорреляционная функция характеризует взаимосвязь величин шероховатостей h(x) при больших и меньших значениях аргумента (полагаем,  $\Delta > 0$ ). Она усредняется по интервалу L [5].

Для выявления информации, заключённой в  $A\Phi$  анализируют преобразования («проекции») этой функции:

• Неполное косинус преобразование S(f(x)) автокоррелятора («спектр мощности»):

$$S(f_x) = \int_0^L \langle h(x)h(x+x_1)\rangle_{L-x_1}$$

• Разностный момент 2 порядка  $\Phi^{(2)}(\Delta)$  (переходная структурная функция Колмогорова):

$$\Phi^{(2)}(\Delta) = \langle [h(x) - h(x + \Delta)]^2 \rangle$$

В ФШС, в отличие от геометрического, масштабного самоподобия («скейлинга») теории фракталов и мультифракталов, вводится динамическое самоподобие «по уровням

иерархии», по сути многопараметрическое, поскольку каждая из зависимостей S(f(x)) и  $\Phi^{(2)}(\Delta)$  может быть охарактеризована совокупностью двух или более параметров.

#### Основные ФШС параметры [5]:

- Параметр σ, нм, являющийся мерой нерегулярностей-«скачков» исследуемого профиля и характеризующий среднеквадратичное отклонение высот профиля от «базового» профиля, формируемого совокупностью низкочастотных «резонансных» составляющих хаотических зависимостей h(x); этот параметр определяется как фактор «ступенчатости» хаотической составляющей высот профиля;
- Параметр  $S_c(L_0^{-1})$ ,  $(HM)^2$ мкм, являющийся мерой «высокочастотных» нерегулярностей исследуемого профиля, наиболее резко изменяющихся на масштабах 1-100 нм особенностей рельефа; этот параметр определяется как фактор «острийности» структуры поверхности;
- Параметр L<sub>1</sub>, мкм, длина корреляции нерегулярностей-всплесков нанорельефа, определяющая характерное расстояние, на котором формируется дисперсия измеряемых высот профиля рельефа;
- Параметр  $H_1$  константа Херста, характеризующая скорость, с которой динамическая переменная теряет «память» о своей величине на пространственных интервалах, меньших длины корреляции  $L_1$ ;
- Параметр L<sub>0</sub>, мкм характерное расстояние, на котором теряются корреляционные связи в последовательности наиболее высокочастотных нерегулярностей нанорельефа;
- Параметр n, или фликкер-шумовой показатель, характеризует меру потери корреляций в последовательности наиболее высокочастотных нерегулярностей нанорельефа.

Информация, полученная с помощью сканирующего зондового микроскопа, представляется в виде ACM изображения. Метод ФШС ориентирован на обработку одномерных данных (profile texture analysis) ACM изображений.

#### II Объекты и методы исследования

Компьютерная обработка ACM-изображений осуществлялась с использованием пакета прикладных программ Gwiddion 2.37.

Электронно-микроскопические исследования нано-/микроструктуры поверхности образцов сенсорных материалов проводилось в Технопарке Сколково с использованием растрового электронного микроскопа Versa 3D. С помощью анализа электронно-микроскопических изображений установлены параметры шероховатости тонких плёнок, полученных из смесей нанопорошков оксидов церия и олова, которые были нанесены на поверхность кварца из водной суспензии (таблица 1). Одновременно с электронно-микроскопическими измерениями мы осуществим элементный анализ состава исследуемого участка поверхности электронно-зондовым методом.

Компьютерную обработку электронно-микроскопических изображений проводили с помощью пакетов прикладных программ Gwiddion2.37, Origin90. В качестве параметров шероховатости поверхности нанесённых металл-оксидных плёнок рассматривали

среднюю линию профиля рассматриваемого участка поверхности  $h_{cp}$  и среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины  $R_a$  (таблица 1).Построение графиков и анализ полученных данных методом наименьших квадратов проводился с помощью пакета прикладных программ Origin 9.0.

#### IV РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система II - CeO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

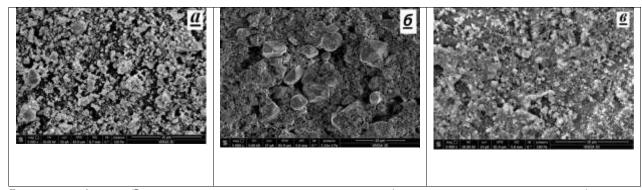
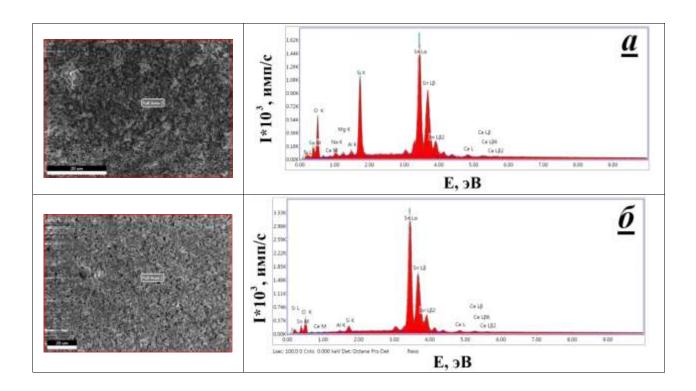


Рисунок 1 — Электронно-микроскопические изображения поверхности образцов сенсорных материалов на основе смешанных оксидов церия и олова(Увеличение  $5000^x$ ). Соотношение  $CeO_2/SnO_2$ : 1/99 (a); 3/97 (б); 10/90 (в)

Одновременно с проведением электронно-микроскопических измерений были зарегистрированы спектры рентгенофлуоресценции исследованных участков поверхности металлоксидных плёнок (рисунок 1). Результаты определения элементного состава поверхности приведены в таблице 2.



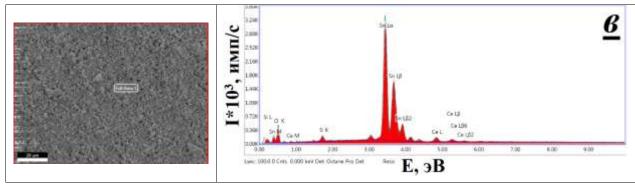


Рисунок 2 — Электронно-микроскопические изображения и результаты электроннозондового анализа плёнок оксидов церия и олова на поверхности кварцевой пластинки. Соотношение  $CeO_2/SnO_2$ : 1/99 (a); 3/97 (б); 10/90 (в)

Из результатов электронно-зондового анализа видно, что в образцах имеются примесные атомы K, Na, Al, Mg. Takжe видно, что при различных концентрациях  $CeO_2u$   $SnO_2$  вклад примесных атомов изменяется. Элементный состав поверхности плёнок оксидов церия и олова в зависимости от соотношения компонентов представлен в таблице 2.

Таблица 1 — Результаты статистического анализа шероховатости поверхности покрытий на оксидов церия и олова на кварцевой подложке в зависимости от содержания церия в смеси

Vродинонно	Концентрация церия в смеси, % (ма					масс.)	
Увеличение	1,0		3,0		10,0		
	h <sub>ср</sub> , нм	R <sub>a</sub> , нм	h <sub>ср</sub> , нм	R <sub>a</sub> , нм	h <sub>ср</sub> , нм	R <sub>a</sub> , нм	
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	

Примечание: (\*) – Значения параметров шероховатости приведены в микронах

Параметры  $h_{cp}$  (средний профиль высот) и  $R_a$  (отклонения от среднего профиля высот) были рассчитаны с помощью программы Gwiddion 2.37. Для расчётов были использованы следующие формулы:

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

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

Как следует из таблицы 1, анализ электронно-микроскопических изображений поверхности металлоксидных покрытий, сделанных при различных увеличениях, позволяет отметить тенденцию к снижению шероховатости поверхности металлоксидных плёнок с увеличением содержания  $CeO_2$ .

Таблица 2 – Элементный состав поверхности плёнок оксидов церия и олова в зависимости от соотношения компонентов

	Концентрация церия в смеси, % (масс.)								
Эномонт		1,0			3,0			10,0	
Элемент	%,	%,	٨	%,	%,	٨	%,	%,	٨
	масс.	ат.	$\Delta$	масс.	ат.	Δ	масс.	ат.	$\Delta$

ОК	23,39	50,83	±9,6	15,17	54,34	±10,18	16,09	57,26	±9,86
Na K	6,18	9,34	±14,68	-	1	1	-	-	-
Mg K	1,54	2,2	±24,32	-	1	1	-	-	-
Al K	1,57	2,03	±17,93	0,97	2,07	±24,42	-	-	-
Si K	16,88	20,89	±8,15	2,1	4,28	±14,04	1,85	3,76	±15,36
Sn L	49,11	14,38	±2,18	79,3	38,3	±1,52	76,92	36,89	±1,62
Ce L	1,34	0,33	±44,78	2,47	1,01	±29,44	5,13	2,08	±20,48

Как следует из таблицы 2, с ростом содержания оксида церия в смеси происходит изменение элементного состава исследуемой поверхности: если при низких концентрациях оксида церия в спектрах рентгенофлуоресценции можно наблюдать вклад от примесных атомов натрия, магния и алюминия, то при высоких концентрациях  $CeO_2$  в смеси спектр содержит сигналы от атомов кварцевой подложки (кремний и кислород), а также церия и олова. Также следует обратить внимание на значительную разницу между концентрацией  $CeO_2$  в исходной смеси и на поверхности подложки, которая была зарегистрирована в образцах с содержанием оксида церия  $\sim 10\%$  (масс.). Для объяснения установленного факта необходимы дополнительные исследования.

Состав смеси	1%CeO <sub>2</sub> – 99%SnO <sub>2</sub>	3%CeO <sub>2</sub> – 97%SnO <sub>2</sub>	`10%CeO <sub>2</sub> -90%SnO <sub>2</sub>
Ассиметрия	-0,115	0,322	0,291
Эксцесс	-1,25	-0,118	-0,43

#### Система II - CeO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

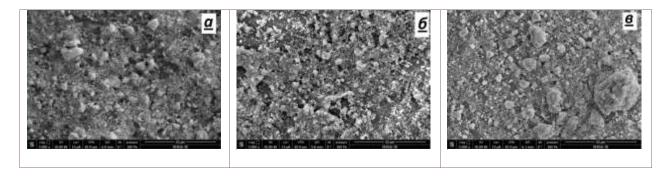
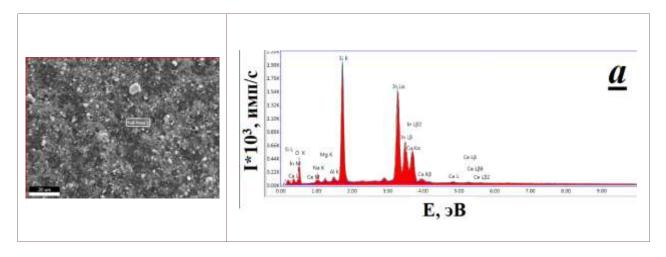


Рисунок 5 — Электронно-микроскопические изображения поверхности образцов сенсорных материалов на основе смешанных оксидов церия и индия. Соотношение  $CeO_2/In_2O_3$ : 3/97 (a); 10/90 (б); 40/60 (в)



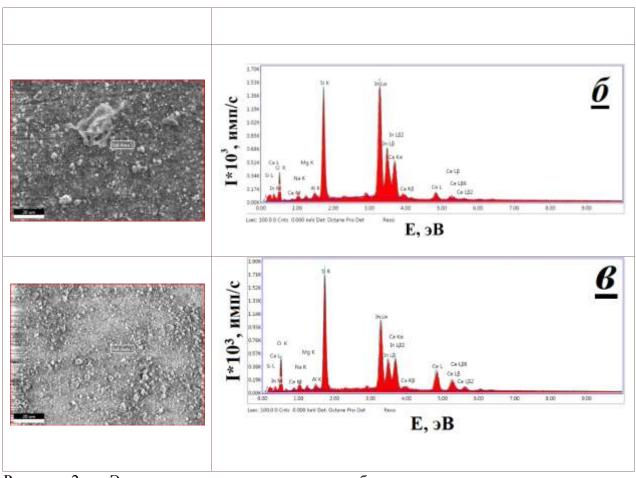


Рисунок 2 — Электронно-микроскопические изображения и результаты электроннозондового анализа плёнок оксидов церия и индия на поверхности кварцевой пластинки. Соотношение  $CeO_2/In_2O_3$ : 3/97 (a); 10/90 (б); 40/60 (в)

Из результатов электронно-зондового анализа видно, что в образцах имеются примесные атомы K,Na,Ca, Al, Mg. Также видно, что при различных концентрациях  $CeO_2$ и  $In_2O_3$  вклад примесных атомов изменяется. Элементный состав поверхности плёнок оксидов церия и индия в зависимости от соотношения компонентов представлен в таблице 4.

Таблица 3 — Результаты статистического анализа шероховатости поверхности покрытий на оксидов церия и индия на кварцевой подложке в зависимости от содержания церия в смеси

Vparmanna	Концентрация церия в смеси, % (масс.)					
Увеличение	3,0		10,0		40,0	
	h <sub>ср</sub> , нм	R <sub>a</sub> , нм	h <sub>ср</sub> , нм	R <sub>a</sub> , нм	h <sub>ср</sub> , нм	R <sub>a</sub> , 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

Примечание: (\*) – Значения параметров шероховатости приведены в микронах

Как следует из таблицы 3, анализ электронно-микроскопических изображений поверхности металлоксидных покрытий, сделанных при различных увеличениях, позволяет отметить тенденцию к уменьшению шероховатости поверхности металлоксидных плёнок с увеличением содержания  $CeO_2$ , как и в случае смеси металлоксидов  $CeO_2$  с  $SnO_2$ .

Таблица 4 — Элементный состав поверхности плёнок оксидов церияи индия в зависимости от соотношения компонентов

	Концентрация церия в смеси, % (масс.)								
Элемент	3,0 10,0			40,0					
Элсмент	%,	%,	Δ	%,	%,	Δ	%,	%,	Δ
	масс.	ат.	Δ	масс.	ат.	Δ	масс.	ат.	Δ
ОК	32.51	57.81	$\pm 11.32$	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	$\pm 22.34$	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

Как следует из таблицы 4, с ростом содержания оксида церия в смеси не происходит существенного изменения элементного состава исследуемой поверхности (в отличие от рассматриваемых ранее смесей оксидов церия и олова): и при низких и при высоких концентрациях оксида церия в спектрах рентгенофлуоресценции можно наблюдать вклад от примесных атомов натрия, кальция в большей степени и от магния и алюминия в меньшей степени. Также наблюдается сигнал от атомов подложки (кислород и кремний). При увеличении концентрации СеО<sub>2</sub> концентрации примесных атомов натрия, магния и алюминия увеличиваются. Также следует обратить внимание на значительную разницу между концентрацией СеО<sub>2</sub> в исходной смеси и на поверхности подложки, которая была зарегистрирована в образцах с содержанием оксида церия ~40% (масс.). Эта разница больше, чем в случае смеси оксидов церия и олова.

Состав смеси	3%CeO <sub>2</sub> $- 97%$ In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10%CeO <sub>2</sub> $- 90%$ In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40% CeO <sub>2</sub> $-60%$ In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ассиметрия	-0,093	0,217	-0,125
Эксцесс	3,319	3,733	3,265
Средняя	57,5 nm	0,108 μm	78,5 nm
шероховатость			
Среднеквадратичная	73,5 nm	0,140 μm	98,9 nm
шероховатость			

### Стохастическая параметризация поверхности плёнок смешанных оксидов церия и олова в зависимости от содержания оксида церия

Спектр мощности 
$$S(\omega)\sim \omega^{-n}$$
 
$$S(\omega) = \int\limits_0^L \langle h(x)h(x+x_1)\rangle_{L-x_1} \cdot cos(2\pi\omega x_1)dx_1$$

CeO<sub>2</sub>, 1,0 % (масс.), 25000<sup>×</sup>

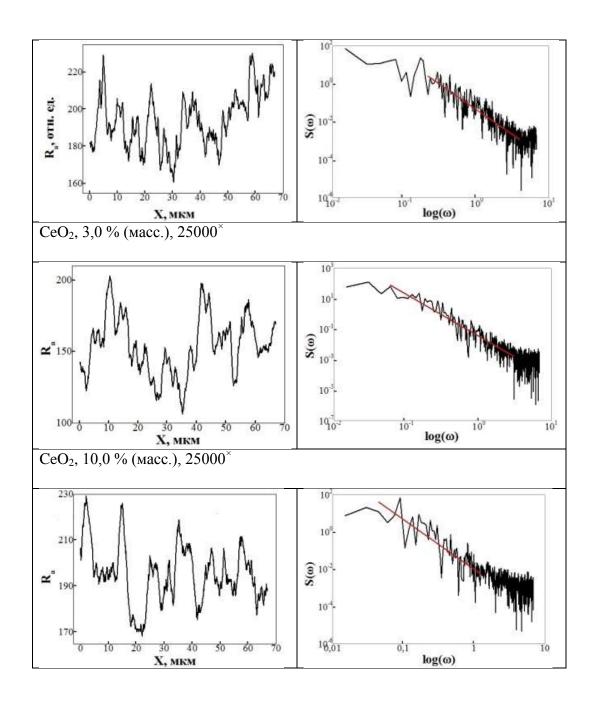


Рис.3 – Профили шероховатости поверхности плёнок смешанных оксидов церия и олова в зависимости от содержания оксида церия. Результаты обработки профиля шероховатости методом фликкер-шумовой спектроскопии. Прямые построены методом наименьших квадратов по уравнению регрессии  $\mathbf{Y} = \mathbf{A} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{X}$ 

Таблица 5 – Значения параметров регрессии А, В и постоянной Харста, рассчитанные методом						
ФШС для профилей шероховатости плёнок смешанных оксидов церия и олова, в зависимости						
A	В	H*				
-1,39±0,04	-2,62±0,11	0,81				
-1,47±0,04	$-2,74\pm0,10$	0,87				
	лероховатости плёнок смеш А -1,39±0,04	А В   -1,39±0,04 -2,62±0,11				

10,0	-2,02±0,10	-2,68±0,21	0,84
Примечание: (*) – Пос	тоянная Харста рассчитана	по уравнению В = 2Н	+ 1

Из таблицы 5 следует, что при концентрации $CeO_2$ , равной 1%, динамическая переменная (высота профиля поверхности) медленнее теряет «память» о своей величине на пространственных интервалах, меньших «длины корреляции»  $L_1$ , а при концентрации  $CeO_2$ , равной 3%, — быстрее.

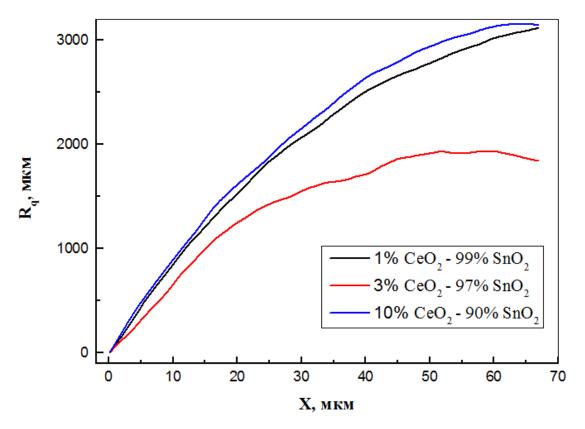


Рис. 4 – Профили шероховатости поверхности плёнок смешанных оксидов церия и олова в зависимости от содержания оксида церия. Среднеквадратичное отклонение от профиля высот вычислялось по формуле:

$$R_q = R_{RMS} = RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (\bar{h} - h)^2}{N}}$$

Из рисунка 4 следует, что наибольшую шероховатость имеют поверхности плёнок с 10%-нымсодержанием  $CeO_2$ , а наименьшую – с 3%-ным. В этом плане наиболее выгодными получаются поверхности плёнок с 10%-ным содержанием  $CeO_2$ , т.к. промежуточное значение шероховатости позволяет повысить площадь поверхности плёнки, а следовательно, и количество активных кислородных центров, что сделает сенсорный эффект наиболее выраженным.

#### **V ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

- 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 электронномикроскопических 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.

#### Список использованной литературы

- 1. Громов, Г.Н. Герасимов, Т.В. Белышева, Л.И. Трахтенберг. Кондуктометрические сенсоры на основе диоксида олова для детектирования газов-восстановителей // *Росс. хим. жс.* 2008, № 52, 80 (2008).
- 2. Т. В. Белышева, Г. Н. Герасимов, В. Ф. Громов, Е. Ю. Спиридонова, Л. И. Трахтенберг. Проводимость нанокристаллических композитных пленок SnO2–In2O3 // Ж. физ.химии, 84, 1706 (2010).
- 3. Т.В. Белышева, Г.Н. Герасимов, В.Ф. Громов, Л.И. Трахтенберг. Сенсорные свойства пленок InO\*FeO: Детектирование низких концентраций озона в воздухе // Ж. физ. химии, 82, 1921 (2008).
- 4. Третьяков Ю.Д. Нанотехнологии Азбука для всех //  $\Phi$ изматмлит, стр. 160-161 (2008).
- 5. Мисуркин П.И. Фликкер-шумовая спектроскопия в рпараметризации структуры поверхности твердофазных систем в нанометровом диапазоне на основе данных атомно-силовой микроскопии // Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, физика конденсированного состояния, Москва (2012).
- 6. Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н. ГПП синтез поли-п-ксилилен-металл (полупроводник) нанокомпозиционных материалов для химических сенсоров. // Обзоры, Российские нранотехнологии, Т.1, №1 (2006).

- 7. Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты // РФФИ, Химия (2000).
- 8. Зубов В.А., Зубов А.В., Зубов К.В. Сгустки масс (кластеры) и скопления кластеров в хлоропреновом каучуке // 2007.
- 9. EdoardoMilotti. 1/f noise: a pedagogical review // Dipartimento di Fisica, Università di Udine and I.N.F.N. Sezione di Trieste, ViadelleScienze, 208 I-33100 Udine, Italy.
- 10. U. G. Magomedbekov, U. G. Gasangadzhieva, Kh. M. Gasanova, and N. Kh. Magomedbekov. Formation of Dissipative Structures upon Homogenous Oxidation of Biosubstrata: Evaluation of Dynamic Characteristics and Parameterization of Time Series // Moscow University Chemistry Bulletin, №6, стр. 365–370 (2011).
- 11. U. G. Magomedbekov, U. G. Gasangadzhieva, Kh. M. Gasanova, and N. Kh. Magomedbekov. Nonlinear (Fluctuational) Dynamics and Mathematical Modeling of Homogenous Oxidation of Biological Substrates // Russian Journal of General Chemistry, №1, стр. 247–257 (2011).
- 12. L.V. Meisel, P.J. Cote. Power laws, flicker noise, and the Barkhausen effect // TECHNICAL REPORT ARCCB-TR-93038 (1994).
- 13. F. Mohd-Yasin, D. J. Nagel and C. E. Korman. Noise in MEMS // Measurment science and technology, №20 (2009).
- 14. L. Laurson and M. J. Alava. 1/f noise and avalanche scaling in plastic deformation // Helsinki University of Technology, Laboratory of Physics, P.O.Box 1100, FIN-02015 HUT, Finland.
- 15. А. А. Суслов, С. А. Чижик. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) // *Материалы, Технологии, Инструменты*, Т.2, №3, С. 78–89 (1997).
- 16. Yu. I. Kuznetsov, D. B. Vershok, S. F. Timashev, A. B. Solov'eva, P. I. Misurkin, V. A. Timofeeva, and S. G. Lakeev. Features of Formation of Magnetite Coatings on Low—Carbon Steel in Hot Nitrate Solutions // Russian journal of electrochemistry, №10, стр. 1155-1166 (2010).
- 17. Решетников А.В., Скоков В.Н., Коверда В.П., Скрипров В.П., Мажейков Н.А., А.В. Виноградов. Фликкер-шум и самоорганизованная критичность в кризисных режимах кипения // Прикладная механика и техническая физика, Т. 43, №1(2002).
- 18. Глухова Н.В. Применение методов фликкер-шумовой спектроскопии для обработки сигналов измерительной информации // Электротехнические и компьютерные системы, № 06(82), стр. 131-136, 2012.
- 19. Шульгинов А.А. Фликкер-шумовая спектроскопия флуктуации проводимости плёнок платины и пермаллоя // *Вестник ЮУрГУ*, №22, стр.105-107, 2009.
- 20. Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces / Ed. by L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin and O.J. Ilegbusi. Amsterdam: Elsevier Inc., 2007
- 21. Кожушнер М.А., Боднева В.Л., Трахтенберг Л.И. // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, № 7

#### Приложение

# 3D-визуализация электронно-микроскопических изображений поверхности плёнок смешанных оксидов церия, индия и олова в зависимости от увеличения

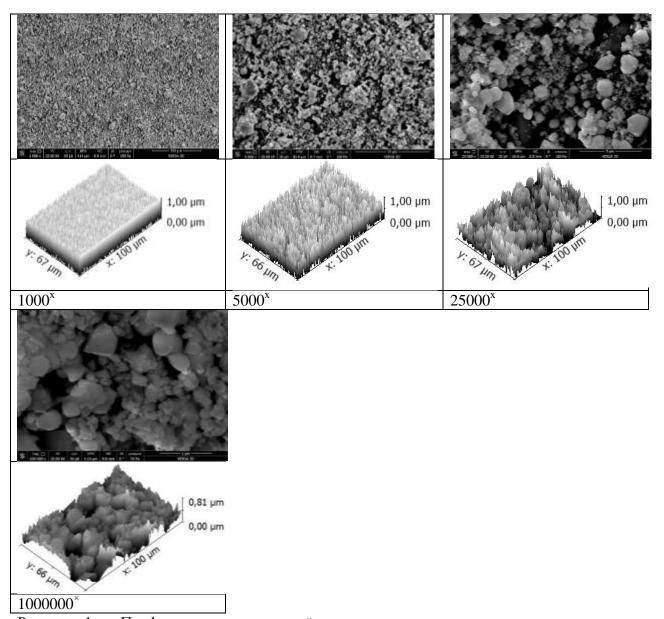
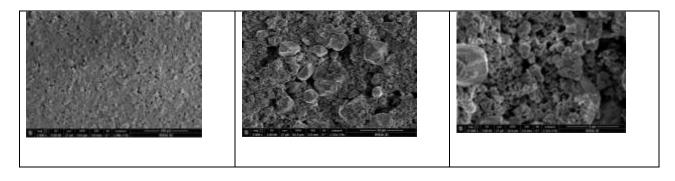


Рисунок 1 — Профиль поверхности плёнок оксидов церия и олова на поверхности кварцевой пластинки. Соотношение  $CeO_2/SnO_2 = 1/99$ .



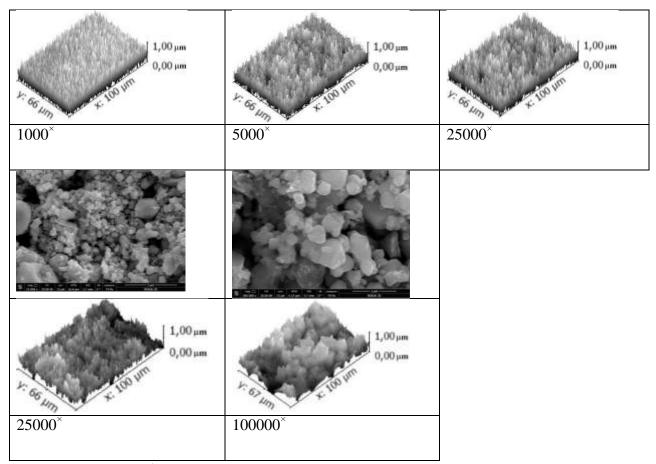
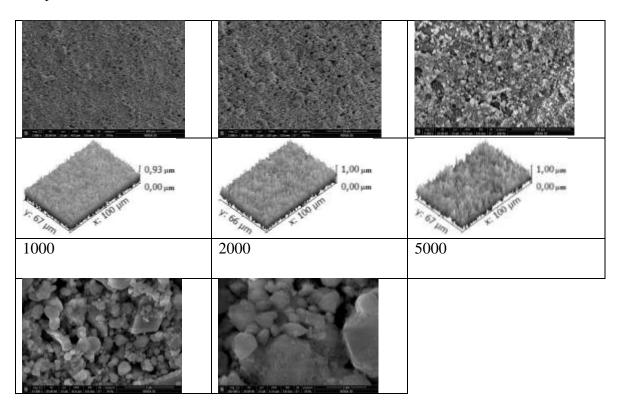


Рисунок 2 — Профиль поверхности плёнок оксидов церия и олова на поверхности кварцевой пластинки. Соотношение  $CeO_2/SnO_2 = 3/97$ .



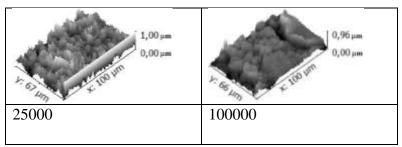


Рисунок 3 — Профиль поверхности плёнок оксидов церия и олова на поверхности кварцевой пластинки. Соотношение  $CeO_2/SnO_2 = 10/90$ .

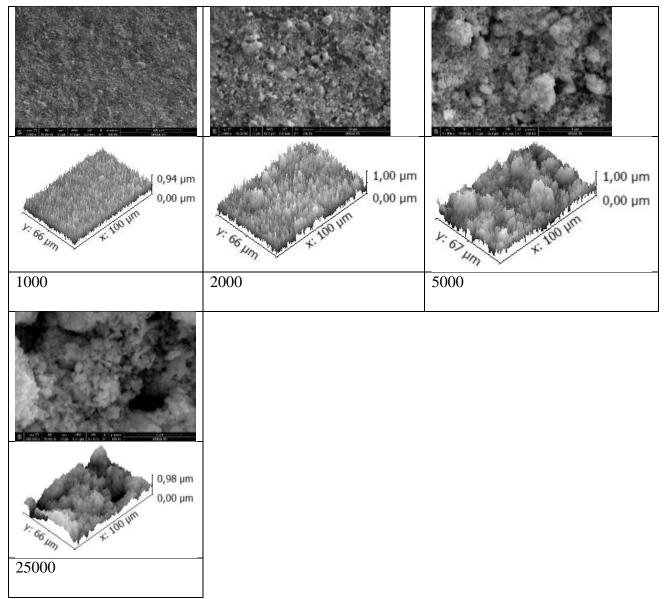


Рисунок 4 — Профиль поверхности плёнок оксидов церия и индия на поверхности кварцевой пластинки. Соотношение  $CeO_2/In_2O_3=3/97$ .

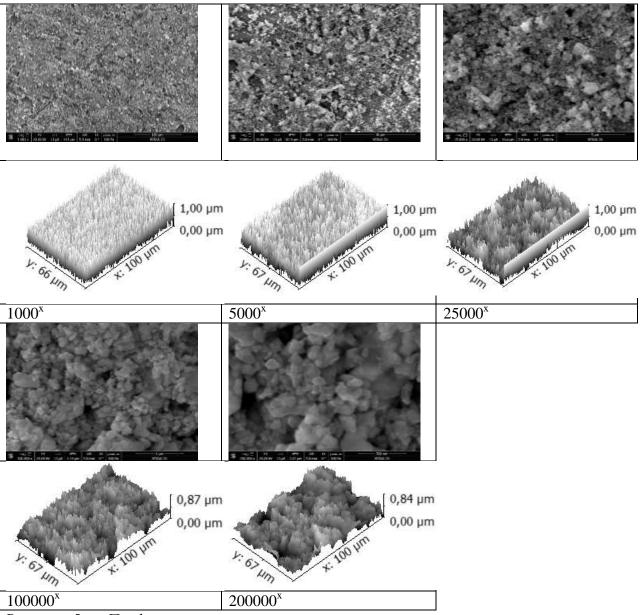
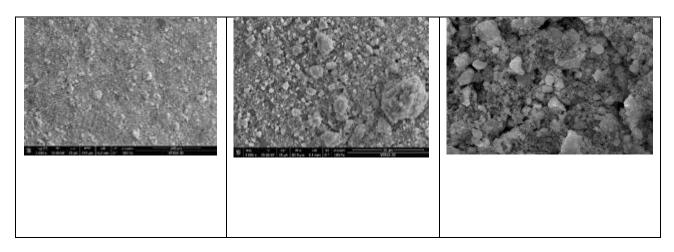


Рисунок 5 — Профиль поверхности плёнок оксидов церия и индия на поверхности кварцевой пластинки. Соотношение  $CeO_2/In_2O_3 = 10/90$ .



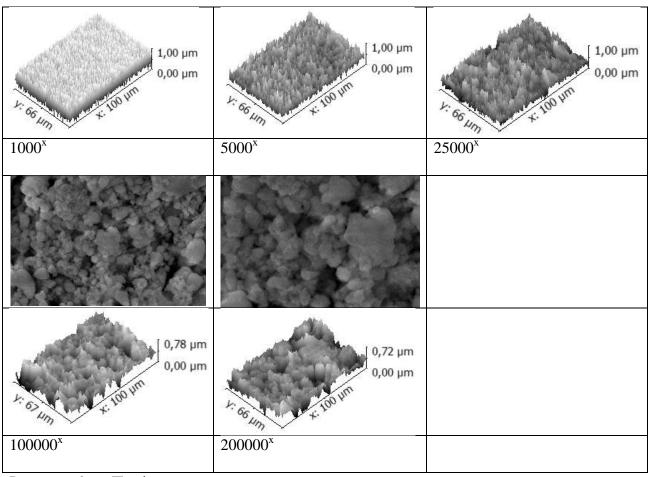


Рисунок 6 — Профиль поверхности плёнок оксидов церия и индия на поверхности кварцевой пластинки. Соотношение  $CeO_2/In_2O_3 = 40/60$ .