

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии  
и управления качеством

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НИТЕВИДНЫХ  
НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

магистранта 2 курса 203 группы  
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»  
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»  
факультета nano- и биомедицинских технологий

Кузевановой Анастасии Алексеевны

Научный руководитель  
доцент, к.ф.-м.н., доцент  
\_\_\_\_\_

должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_

подпись, дата

И.В. Синёв  
\_\_\_\_\_

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой  
профессор, д.ф.-м.н.  
\_\_\_\_\_

должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_

подпись, дата

С.Б. Вениг  
\_\_\_\_\_

инициалы, фамилия

Саратов 2019

**Введение.** В настоящее время ведется поиск новых перспективных чувствительных материалов для производства сенсоров с повышенной чувствительностью и надежностью и малым энергопотреблением и временем отклика [1].

Среди наиболее широко используемых групп материалов для газовых сенсоров выделяется система олово–кислород, а именно диоксид олова. Наиболее актуальным является переход от стандартной пленочной технологии, в том числе технологии получения нанослоев оксида олова термическим окислением нанослоев металла на воздухе к формированию наноструктурированных объектов, таких как нитевидные кристаллы диоксида олова нанометрового диаметра. Актуальность их изучения обусловлена предельно высоким отношением площади поверхности к объему [2].

Первоочередными задачами в области технологии нитевидных материалов являются синтез кристаллов с предсказуемыми геометрическими характеристиками и контролируемое введение примесей, которые обеспечивают их функциональные свойства. Эти задачи в полной мере позволяет решать газотранспортный синтез, основанный на переносе паров оксидного материала в потоке газа-носителя из высокотемпературной зоны в зону роста кристаллов. Оптимизация параметров газотранспортного синтеза позволяет получать совершенные по структуре нитевидные монокристаллы, свободные от нежелательных технологических примесей [3].

Целью данной работы является освоение технологии формирования нитевидных нанокристаллов оксида олова методом физического осаждения.

Для достижения поставленной цели поставлены следующие задачи:

1. Изучить методы формирования нитевидных нанокристаллов.
2. Проанализировать модели роста нитевидных нанокристаллов.
3. Освоить работу на установке для формирования нитевидных нанокристаллов.
4. Изучить влияние температуры на скорость испарения прекурсора.

5. Изучить влияние температуры в зоне осаждения на параметры полученных нитевидных нанокристаллов.

6. Изучение влияния концентрации кислорода на формирование нитевидных нанокристаллов.

Дипломная работа занимает 74 страницы, имеет 56 рисунков и 2 таблицы.

Обзор составлен по 26 информационным источникам.

Первая глава представляет собой общее описание нитевидных нанокристаллов и различные методы их формирования. Глава состоит из следующих разделов: нитевидные нанокристаллы; методы формирования нитевидных нанокристаллов; влияние концентрации кислорода на формирование нитевидных нанокристаллов.

Во второй главе представлены две модели описывающие рост нитевидных нанокристаллов, выявлены основные параметры технологического процесса синтеза ННК, определяющие их свойства.

В третьей главе описана установка для синтеза нитевидных нанокристаллов, представлены результаты определения параметров технологического оборудования.

В четвертой главе описана методика формирования нитевидных нанокристаллов и представлено описание полученных образцов и их анализ. Глава содержит разделы: методика формирования нитевидных нанокристаллов; формирование нанокристаллов оксида олова в бескислородной атмосфере; формирование нанокристаллов оксида олова в аргон-кислородной атмосфере; обсуждение полученных результатов.

### **Основное содержание работы**

**Нитевидные нанокристаллы.** Нитевидные кристаллы (НК) — монокристаллы в виде игл или волокон. Иногда нитевидные кристаллы имеют вид тонких трубок, лент, пластинок или спирально свернутого «рулета». Нитевидные кристаллы характеризуются высокой однородностью и совершенством структуры и поверхности [4].

**Методы формирования нитевидных нанокристаллов.** Существует несколько моделей описывающих формирование нитевидных нанокристаллов таких как: осаждение вещества из газовой фазы; ПЖК-механизм; формирование нитевидных нанокристаллов из расплава или раствора. Также существует диффузионно-дислокационная модель роста нитевидных нанокристаллов, не нашедшая практического применения.

**Осаждение вещества из газовой фазы.** Механизм осаждения вещества из газовой фазы основан на: возгонке или испарении исходного вещества; массопереносе его через газовую фазу; конденсации вещества в зоне осаждения. Особенность метода заключалась в том, что кристаллизация паров осуществлялась через промежуточный слой жидкости. На поверхность подложки наносился слой или капля растворителя, который должен был образовывать при температуре кристаллизации жидкий раствор (расплав) с кристаллизующимся веществом, при этом обладать низкой упругостью паров и соотношением натяжений межфазных границ, обеспечивающим нужное смачивание [5].

**ПЖК-механизм формирования нитевидных нанокристаллов.** Необходимым и обязательным условием роста нитевидных кристаллов по данному механизму заключается в наличии промежуточной жидкой фазы на подложке, то есть капля расплавленного материала на вершине нити. Зона роста кристалла расположена на границе жидкость — кристалл. На ней происходит двумерное послойное наращивание торца кристалла. По этой модели в росте кристалла участвуют: вещество, непосредственно адсорбирующееся/десорбирующееся на поверхности жидкой капли металла; вещество, адсорбирующееся/десорбирующееся на боковой поверхности кристалла и диффундирующее к зоне роста (капле жидкого металла); вещество, адсорбирующееся/десорбирующееся на подложке и диффундирующее к зоне роста (капле жидкого металла) [6].

**Формирование нитевидных кристаллов из расплава.** В работе [7] описан метод выращивания нитевидных кристаллов способом В. Чохральского

через фильеру. При таком методе синтеза усов затравка из кристаллизуемого материала погружается в расплав, а затем вытягивается из расплава вместе с кристаллизующимся на ней материалом. Происходящий процесс заключается в расплавлении шихты, введении ориентированной по вертикальной оси реактора затравки, переохлаждении расплава и вытягивании из него через фильеру затравки, увлекающей за собой мгновенно кристаллизующийся кристалл сапфира [8].

**Формирование нитевидных кристаллов из растворов.** Формирование нитевидных кристаллов из растворов осуществляется следующими способами [9]: путем быстрого охлаждения насыщенного раствора соли; путем медленного упаривания (высыхания) влаги раствора на поверхности кристалла; кристаллизацией на затравке в растворе; кристаллизацией через поры.

**Влияние концентрации кислорода на формирование нитевидных нанокристаллов.** При формировании нитевидных нанокристаллов без добавления кислорода рост и расположение их в пространстве не ориентированно. Наряду с нитевидными кристаллами присутствуют дендритные образования. Полученные кристаллы многофазные. При добавлении в атмосферу кислород рост кристаллов происходит на краях тигля и при температуре большей, чем без кислорода. В этих условиях рост происходит без дендритных образований. При увеличении концентрации кислорода в атмосфере, оксид олова окисляется до диоксида олова и процесс роста прекращается. Кристаллы однофазные.

**Модель начального роста нитевидных нанокристаллов.** Нитевидные нанокристаллы обычно формируются по механизму «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК). Для их образования необходима достаточно большая капля. Это объясняется влиянием размерного эффекта Гиббса-Томпсона [4], конкуренцией роста ННК и подложки [10] и замедлением скорости нуклеации на грани малого размера. Необходимым условием для роста нитевидного нанокристалла по механизму «пар-жидкость-кристалл» является неравенство для начальной капли вида:

(1)

Если начальный размер капли больше минимального радиуса ( $r_b > r_m$ ), то из нее будет расти нитевидный кристалл. Если же размер начальной капли меньше минимального радиуса, но больше критического радиуса ( $r_m > r_b > r_c$ ), капля останется на подложке. Капли с размером меньшим критического ( $r_c > r_b$ ) полностью зарастиваются растущим слоем [11].

**Модель диффузионного роста нитевидных нанокристаллов.** Модель диффузионного роста учитывает: прямое попадание материала в каплю со скоростью  $V$ ; десорбцию из капли; диффузионный поток адатомов с подложки и боковых граней в каплю; рост не активированной поверхности со скоростью  $V_s$ . Диффузионный поток складывается из двух составляющих: поток частиц, адсорбированных непосредственно на боковых стенках из газовой фазы; поток частиц, адсорбированных на поверхности подложки, мигрирующих к основанию ННК и поднимающиеся вверх к капле [12].

**Установка для формирования нитевидных нанокристаллов.** Нитевидные нанокристаллы оксида олова формировались методом физического осаждения из парогазовой фазы. Синтез проводился в высокотемпературной печи. Схема установки представлена на рисунке 1.

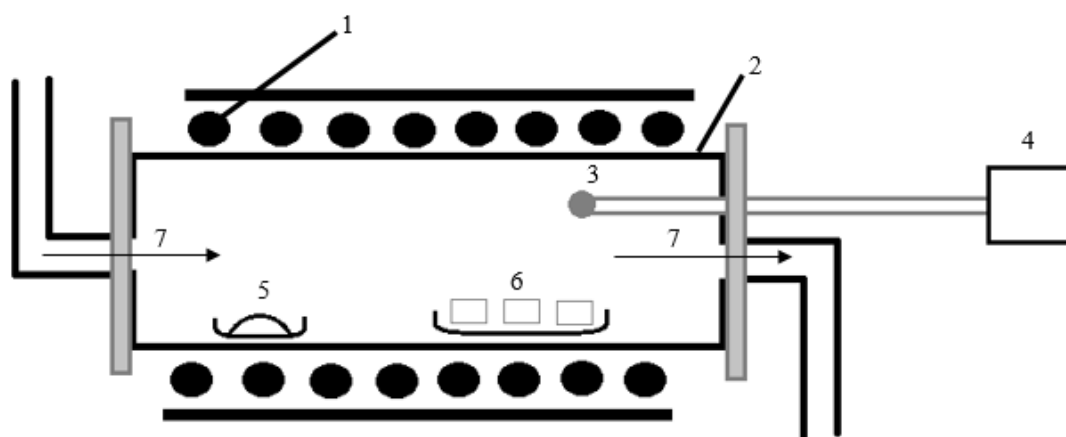


Рисунок 1 – Печь для синтеза нитевидных кристаллов  $\text{SnO}_2$ :

1 – нагреватель; 2 – керамическая труба; 3- термопара; 4 – измеритель температуры; 5 – керамическая лодочка с исходным веществом  $\text{SnO}$ ; 6 – подложки для роста нитевидных кристаллов; 7 – подвод-отвод газовой смеси

### **Формирование нитевидных нанокристаллов оксида олова.**

Нитевидные нанокристаллы диоксида олова формировались методом физического осаждения в бескислородной и аргон-кислородной атмосфере с различной концентрацией кислорода. Препаратором является порошок оксида олова (II). Осаждение проводится в высокотемпературной печи.

**Методика формирования нитевидных нанокристаллов.** В керамическую лодочку помещалось 0,5 г исходного вещества оксида олова (II) и лодочка помещалась в центр печи. Кремниевые подложки, предварительно очищенные в ацетоне, размещались в кварцевой трубе в различных температурных зонах. Затем в кварцевую трубу напускали поток аргона и кислорода и нагревали до 900 °С. Температура в трубке измерялась с помощью термопары хромель–алюмель. Давление газовой смеси во время проведения всех экспериментов составляло 300 мбар. Длительность процесса составляла 1 ч. После печь охлаждали до комнатной температуры при давлении 1020 мбар. Формирование нитевидных нанокристаллов проводилось при различных температурах (900°С, 890°С, 810°С, 780°С) и концентрациях кислорода в атмосфере (0,5%, 2%, 2,5%, 3%).

**Формирование нанокристаллов оксида олова в бескислородной атмосфере.** Нанокристаллы оксида олова SnO формировались на кремниевой подложке в атмосфере инертного газа аргона. На рисунке 2 представлено СЭМ-изображение подложки, на которой производилось осаждение.

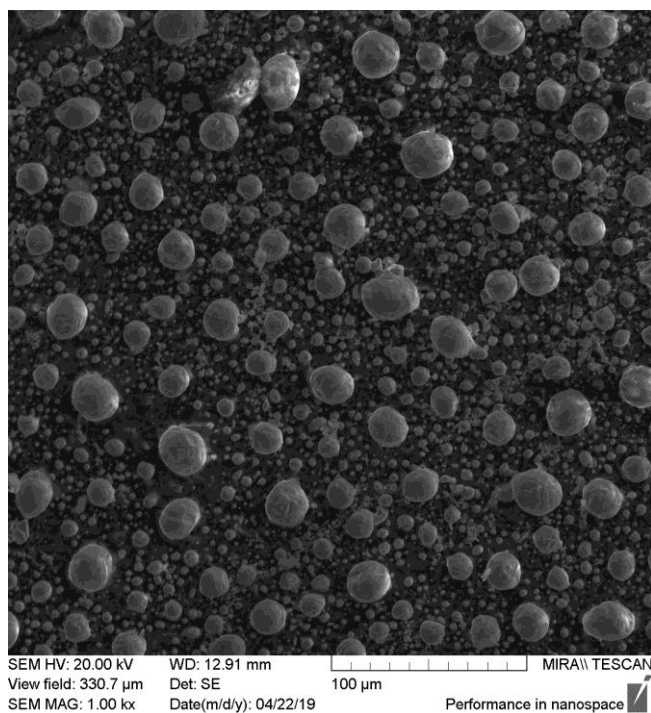


Рисунок 2 – СЭМ-изображение подложки. Вид сверху

Из рисунка видно, что формирования нитевидных нанокристаллов в бескислородной атмосфере не происходит. Кремниевая подложка покрыта зародышами круглой формы различного диаметра.

**Формирование нитевидных нанокристаллов в аргон-кислородной атмосфере.** При добавлении кислорода в атмосферу, на подложках синтезируются нитевидные нанокристаллы. На рисунке 3 представлено СЭМ-изображение поверхности одного из полученных образцов с сформированными ННК.



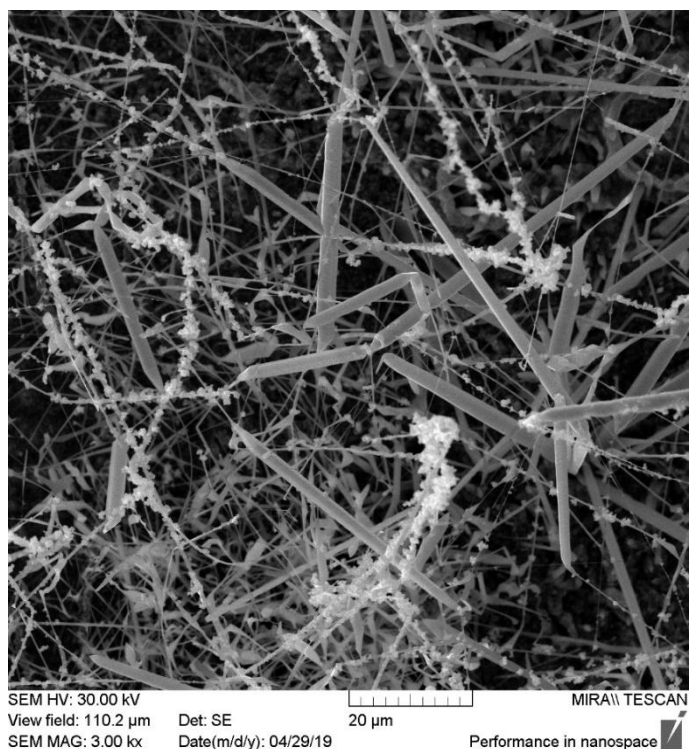


Рисунок 3 – СЭМ-изображение нитевидных кристаллов, сформированных на поверхности подложки №5. Увеличение 3кx

Из рисунка видно, что ННК не имеют преимущественного направления роста, наблюдаются резкие изломы. Некоторые нити полностью или частично покрыты зародышами, из которых образование новый ННК не происходило.

**Обсуждение полученных результатов.** Результаты экспериментов показывают, что при выбранных технологических параметрах возможно формирование нитевидных нанокристаллов диоксида олова на кремниевых подложках. В бескислородной среде формирование нитевидных нанокристаллов не происходит. Образуются зародыши округлой формы. Рост нитевидных нанокристаллов происходит при малых концентрациях кислорода в атмосфере. При высоких концентрациях кислорода образуется сетчатая структура. Отсутствие утолщения на концах нанокристаллов указывает на то, что синтез ННК происходит по механизму пар-кристалл. ННК имеют огранку. Диаметр сформированных нанокристаллов зависит от температуры в зоне осаждения. На рисунке 4 представлен график зависимости среднего диаметра нитей, образованных на подложках №2-№7, от температуры подложки.

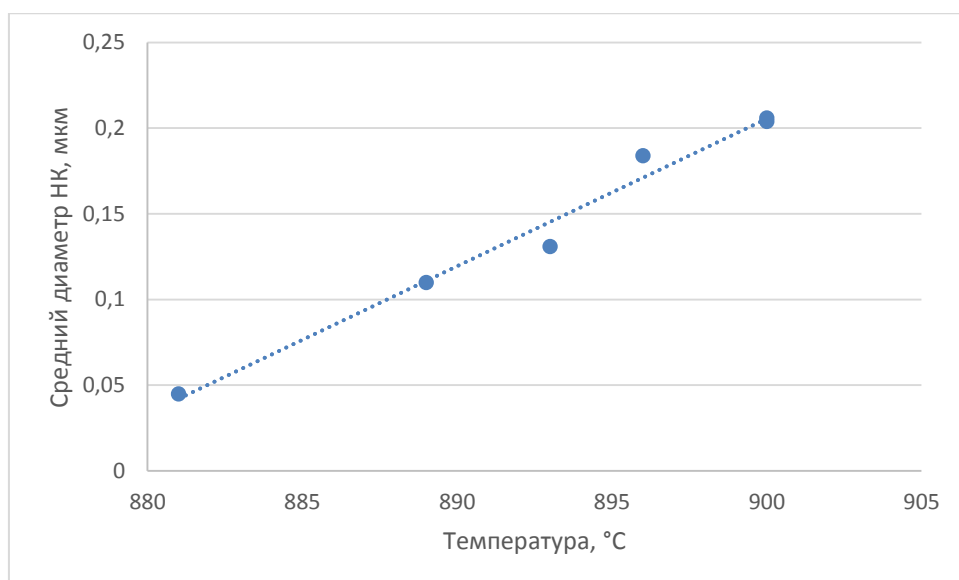


Рисунок 4 – График зависимости среднего диаметра ННК от температуры на подложке

Из графика можно сделать вывод, что при уменьшении температуры уменьшается диаметр нитей.

**Заключение.** В ходе работы был произведен обзор научной литературы по выбранной тематике. Изучены механизмы формирования нитевидных нанокристаллов. Наиболее интересными механизмами являются – ПЖК-механизм и вытягивание кристалла из раствора и расплава. Выявлены основные факторы, влияющие на формирование ННК.

Анализ математических моделей представленных в литературе показал, что наиболее важными параметрами технологического процесса синтеза ННК являются: размер капли и краевой угол на начальной стадии роста; скорость потока вещества в каплю и скорость роста неактивированной поверхности и концентрация раствора при диффузионном росте кристалла.

Была освоена установка для синтеза ННК. Изучены её параметры и проведены тестовые процессы.

В соответствии с планом эксперимента были получены 19 образцов покрытий, сформированных при различных температурах и концентрациях кислорода.

Анализ полученных результатов показал, что формирование ННК происходит не во всем выбранном диапазоне технологических параметров. Возможно формирование покрытия представляющего собой сетчатую структуру. Сетчатая структура образовывается слипанием зародышей на поверхности подложек между собой.

#### **Список использованных источников**

1 Чувенкова, О. А. Исследование нитевидных кристаллов оксида олова методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / О. А. Чувенкова, С. В. Рябцев, Д. В. Высоцкий, С. Ю. Турищев, О. Ю. Вилков, Э. П. Домашевская // Вестник ВГУ. Серия: физика, математика. – 2012. – №1. – С. 69-76.

2 Чувенкова, О. А. Синхротронные исследования нитевидных кристаллов SnO<sub>2</sub> / О. А. Чувенкова, Э. П. Домашевская, С. В. Рябцев, Д. В. Высоцкий, А. Е. Попов, Ю. А. Юраков, О. Ю. Вилков, Р. Овсянников, Н. Аппатурай, С. Ю. Турищев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные исследования. – 2014. - №2. – С. 18-24.

3 Рябцев, С. В. Морфология и кристаллография нитевидных монокристаллов SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и гетероструктур In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> / С. В. Рябцев, С. Б. Кушев, С. А. Солдатенко, Н. М. А. Хадия, А. Е. Попов, Э. П. Домашевская // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, №1. – С. 80-88.

4 Гиваргизов, Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара / Гиваргизов Е. И. — М. : Госиздат, 1976. — 192 с.

5 Артемьев, С. Р. Анализ существующих представлений о традиционных методах выращивания металлических нитевидных кристаллов. Осаждение вещества из газовой фазы / Артемьев С. Р. // Технологический аудит и резервы производства. – 2016. – Т. 29, № 3. – С. 34-37.

6 Дубровский, В. Г. О роли поверхностной диффузии адатомов при формировании нанометровых нитевидных кристаллов / В. Г. Дубровский, Н. В. Сибирев, Р. А. Сурис // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, №9. – С. 1103—1110.

7 Артемьев, С. Р. Существующие представления о нетрадиционных методах выращивания металлических нитевидных кристаллов. Вытягивание вискером из расплава / С. Р. Артемьев // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – Т. 22, № 2. – С. 16-19.

8 Сыркин, В. Г. Материалы будущего. О нитевидных кристаллах металлов / В. Г. Сыркин. — М. : Госиздат, 1989. — 92 с.

9 Шишелова, Т. И. Нитевидные кристаллы / Т. И. Шишелова, Н. Е. Степанова, Д. А. Плынская, М. А. Беляева // Успехи современного естествознания. — 2009. — № 8. — С. 12–13.

10 Дубровский, Н. Г. О минимальном диаметре нитевидных нанокристаллов / В. Г. Дубровский, Н. В. Сибирев // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, №24. – С. 10-17.

11 Сибирёв, Н. В. Начальный этап роста нитевидных нанокристаллов / Н. В. Сибирев, М. В. Назаренко, Г. Э. Цырлин, Ю. Б. Самсоненко, В. Г. Дубровский // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, №1. – С. 114-117.

12 Дубровский, В. Г. О влиянии условий осаждения на морфологию нитевидных нанокристаллов / В. Г. Дубровский, И. П. Сошников, Н. В. Сибирёв, Г. Э. Цырлин, В. М. Устинов, М. Tchernycheva, J. C. Harmand // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, №7. – С. 888-896.