

06

Адаптация золь-гель технологии наноструктурированного оксида цинка для целей гибкой электроники

© И.А. Аверин,¹ И.А. Пронин,^{1,2,*} Н.Д. Якушова,¹ А.А. Карманов,¹ Е.А. Алимова,³ С.Е. Игошина,¹
В.А. Мошников,² Е.И. Теруков^{2,4}

¹ Пензенский государственный университет,
440026 Пенза, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

³ АО „Научно-исследовательский институт электронно-механических приборов“,
440600 Пенза, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* e-mail: pronin_i90@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 июня 2019 г.

В окончательной редакции 4 июня 2019 г.

Принято к публикации 10 июня 2019 г.

Проанализирована возможность замены классической для золь-гель методов операции высокотемпературного отжига операций фотоотжига с использованием излучения ультрафиолетового диапазона длин волн. Предложена методика синтеза иерархически организованных пленок оксида цинка в рамках золь-гель технологии, основанная на параллельном совмещении низкотемпературной обработки и УФ-фотоотжига. Проведены спектроскопические исследования качественного состава пленкообразующего золя и наноматериалов на его основе, полученных на различных типах подложек, до и после инициации фотохимических реакций.

Ключевые слова: оксид цинка, фотоотжиг, золь-гель технология, гибкая электроника.

DOI: 10.21883/JTF.2019.12.48492.227-19

Введение

В настоящее время все большую актуальность приобретают исследования, направленные на создание сенсорных устройств на гибких подложках. На основе материалов гибкой электроники разработаны сенсоры температуры, газов, влажности, давления и др. [1,2]. Спрос на такого рода устройства резко возрастает с развитием мобильных систем контроля состояния окружающей среды в реальном времени с применением радиочастотных меток [3]. При этом отдельный интерес представляет использование сенсоров на гибких подложках в качестве персональных носимых систем для оперативного мониторинга состояния человека. В частности, контроль состава выдыхаемого воздуха человека позволяет диагностировать многие параметры и оценивать степень дисфункции различных органов [4]. Также дешевые газоаналитические системы на гибких подложках рассматриваются в качестве основы для создания „умной“ упаковки скоропортящихся товаров [5].

При этом в качестве перспективных материалов для газосенсорных устройств гибкой электроники рассматриваются наноматериалы, проявляющие хеморезистивные свойства [6], т.е. меняющие свое сопротивление при взаимодействии с анализируемыми газами. Чтобы гарантировать гибкость разрабатываемых устройств, все компоненты (подложка, газочувствительный слой, кон-

такты) должны обеспечивать возможность изгиба без любых повреждений или уменьшения сенсорного отклика. В качестве гибкой подложки для газочувствительного слоя предлагается использовать пластиковые (полиэтилен терефталат, полиэтилен нафталат, полистирол, полиамид и др.) [7], бумажные (каолин, бентонит, тальк и др.) [8] и текстильные (листы хлопка и полиэстра, полианилин-нейлон композиты и др.) [9] подложки.

Основная проблема при создании газовых сенсоров на гибких подложках связана с разработкой технологии получения материала газочувствительного слоя. В качестве таких материалов предлагается использовать углеродные нанотрубки [10], слои графена и оксида графена [11], проводящие полимеры [12], металлооксиды [13] и некоторые металлы [14]. Все они обладают собственными характерными достоинствами и недостатками, и в зависимости от конкретного детектируемого газа и условий эксплуатации конечного устройства целесообразным представляется использование того или иного материала. Однако металлооксиды, такие как SnO₂, ZnO, TiO₂, WO₃ и т.д., уже достаточно давно зарекомендовали себя с позиции перспективных материалов для газовой сенсорики и фотокатализа [15, 16]. Их несомненным преимуществом является широкий спектр детектируемых газов (включая, NO₂, H₂, CO, пары этанола, аммиака и т.д.) и высокие значения сенсорного отклика.

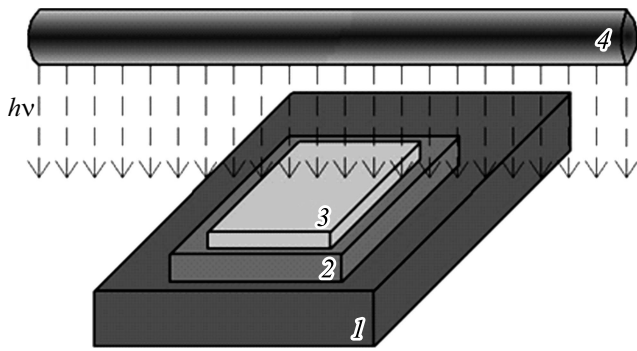


Рис. 1. Схема эксперимента по совмещению низкотемпературной обработки и УФ-фотоотжига иерархически организованных пленок ZnO: 1 — плоский металлический нагреватель, 2 — подложка, 3 — пленка ZnO, 4 — источник УФ-излучения.

Оксид цинка является типичным представителем широкозонных полупроводниковых металлооксидов. За счет проявления комплекса уникальных электрофизических, адсорбционных и каталитических свойств при переходе в наносостояние или при наноструктурировании он стал основой для создания чувствительных элементов различного рода газовых сенсоров, в том числе на основе недавно обнаруженного термовольтаического эффекта [17,18].

Сдерживающим фактором, ограничивающим использование металлооксидов (и оксида цинка в частности) в гибкой электронике, является отсутствие возможности использования высокой температуры (обычно $> 300^\circ\text{C}$) как при синтезе наноматериалов, так и в процессе работы сенсора.

Цель настоящей работы — разработка методики низкотемпературного синтеза ZnO в рамках золь-гель технологии и исследование особенностей его структуры и состава. При этом анализируется возможность замена классической для золь-гель методов операции высокотемпературного отжига [19] операцией фотоотжига с использованием излучения ультрафиолетового диапазона длин волн. О возможности такого рода подхода применительно к созданию слоев тонкопленочных полевых транзисторов впервые сообщалось в работе [20].

Методика эксперимента

Синтез оксида цинка проводился в рамках золь-гель технологии с учетом модификации разработанной ранее методики [21]. На первом этапе синтеза 10 г дигидрат ацетата цинка — $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ смешивали с 20 ml 2-метоксиэтанола — $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и 3.2 ml 2-аминоэтанола — $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ в круглодонной колбе и перемешивали в течение 15 min при комнатной температуре (25°C). На втором этапе раствор перемешивали в течение 60 min при температуре 60°C с помощью магнитной мешалки, обеспечивая полное растворение ацетата цинка. Далее полученный

золь созрел в течение 24 h при нормальных условиях. Формирование ZnO в виде иерархически организованных пленок проводилось методом центрифугирования на подложках из монокристаллического кремния и алюминиевой фольги. На последнем этапе синтеза в течение 1 h проводилась операция УФ-фотоотжига, которую в ряде экспериментов (рис. 1) совмещали с низкотемпературным отжигом ($< 110^\circ\text{C}$). При этом в качестве источника УФ-излучения использовалась ртутная лампа с максимумами спектральной интенсивности при 185 и 254 nm. Для низкотемпературной обработки образцов применялся плоский нагреватель открытого типа с металлической поверхностью. Его температуру и температуру образцов, расположенных на нем, которые были удалены от источника УФ-излучения на расстояние 3–5 см, контролировали с использованием пирометра.

Качественный состав синтезируемых пленок оксида цинка, а также используемого для их синтеза пленкообразующего золя определялся методом ИК-спектроскопии. Измерения проводились на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (ООО „Инфраспек“, Россия) в спектральном диапазоне $450\text{--}4500\text{ cm}^{-1}$ с разрешением 4 cm^{-1} . Исследование золя было проведено в рамках метода многократного нарушения полного внутреннего отражения (МНПВО) с использованием кюветы МНПВО36 из ZnSe. Инфракрасные спектры иерархически организованных пленок ZnO до и после операции УФ-фотоотжига были получены с использованием приставки зеркального отражения ПЗ010.

Спектры оптического пропускания пленкообразующего золя и прекурсоров, используемых при его синтезе (2-метоксиэтанола и 2-аминоэтанола), были измерены на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ Спектр, Санкт-Петербург), применяя кварцевые кюветы и дистиллированную воду в качестве образца сравнения.

Структура поверхности образцов после этапа отжига была исследована с помощью растрового электронного микроскопа VRGA 3 SBH (TESCAN, Чехия) с использованием детектора отраженных электронов.

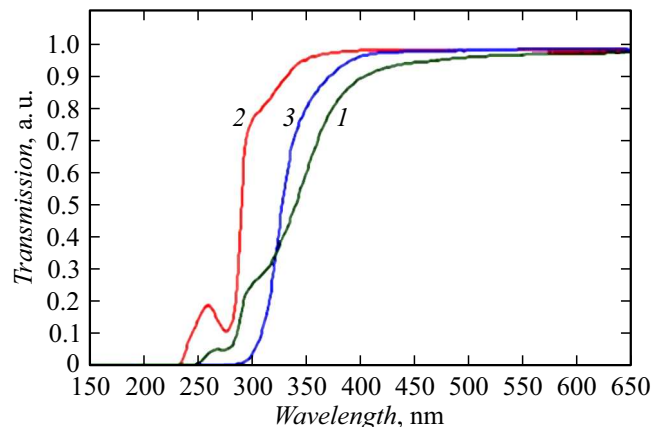


Рис. 2. Оптические спектры пропускания: 1 — 2-метоксиэтанола; 2 — 2-аминоэтанола; 3 — пленкообразующего золя.

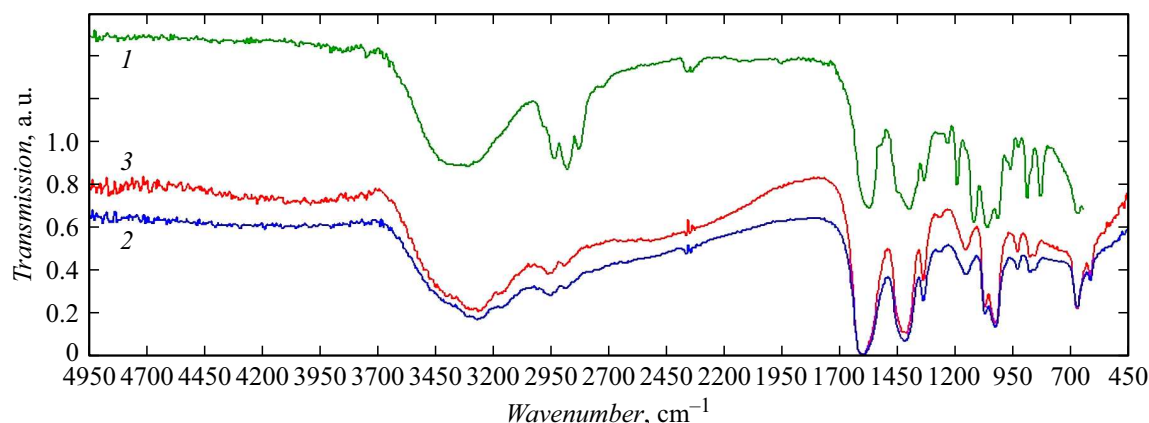


Рис. 3. Инфракрасные спектры пропускания пленкообразующего золя (1) и иерархически организованных пленок ZnO на поверхности алюминиевой фольги: 2 — до операции УФ-фотоотжига; 3 — после операции УФ-фотоотжига.

Результаты и обсуждение

В рамках первого этапа исследований были измерены спектры оптического пропускания излучения УФ и видимого диапазона длин волн через пленкообразующий золь и входящие в его состав прекурсоры (рис. 2). Основной целью являлась оценка взаимодействия УФ-излучения и анализируемой золь-гель наносистемы.

Анализ полученных оптических спектров пропускания показывает сильное поглощение пленкообразующим золем излучения в диапазоне длин волн 190–300 nm, которое представляет собой интегральный вклад от поглощения 2-аминоэтанола и 2-метоксиэтанола. При этом видно, что первый из указанных прекурсоров имеет нулевую полосу пропускания в диапазоне 190–290 nm, а для второго характерно наличие широкой полосы поглощения в области 190–240 nm и локального минимума пропускания около 275 nm. Наличие данных полос и пиков поглощения является ключевой особенностью прекурсоров, используемых в рамках рассматриваемой методики синтеза. Данная особенность в свою очередь обуславливает принципиальную возможность протекания фотоактивационных процессов при проведении УФ-фотоотжига с использованием ртутной лампы с максимумами спектральной интенсивности при 185 и 254 nm. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными и выводами работы [20] относительно влияния состава прекурсоров на фотоактивационные процессы, хотя и требуют дополнительной проверки, затрагивающей использование реагентов со слабым поглощением в УФ-области.

В рамках второго этапа исследований были измерены ИК-спектры пленкообразующего золя (для удобства восприятия спектр сдвинут относительно нулевой точки по оси ординат) и оксида цинка, синтезированного на его основе в виде тонких иерархически организованных пленок на поверхности алюминиевой фольги (рис. 3). Выбор данного типа подложек обусловлен с одной стороны удобством при проведении спектроскопических

исследований, а с другой стороны их в известной мере гибкостью.

Анализ представленных данных показывает, что ИК-спектры образцов до и после операции УФ-фотоотжига содержат идентичные полосы и пики поглощения, по большей части совпадающие с модами, характерными для пленкообразующего золя [22]. В целом на анализируемых спектрах можно выделить характерные для 2-метоксиэтанола и 2-аминоэтанола минимумы пропускания, отвечающие колебаниям углеродного скелета C–C, колебаниям связям R–O–H и C–O–H (где R — углеводородный радикал), а также CH₂-, CH₃- и NH₂-групп соответственно. При этом о присутствии в золе растворенного ацетата цинка можно судить по наличию пиков поглощения при 940 и 970 cm⁻¹, отвечающих колебаниям R–COO⁻ группы. Углекислый газ также активно растворяется в 2-метоксиэтаноле, а следовательно, и в пленкообразующем золе, о чем можно судить по наличию максимума поглощения при 2360 cm⁻¹. Обобщенные результаты спектроскопических исследований синтезированных материалов представлены в таблице и хорошо согласуются с данными более ранней работы [22].

Сопоставление ИК-спектров иерархически организованных пленок до и после проведения операции УФ-фотоотжига позволяет сделать вывод о том, что физико-химические процессы, связанные с существенной перестройкой существующих химических связей или с образованием новых связей, не протекают. Наблюдается лишь частичная десорбция органических растворителей, о которой можно судить по увеличению пропускания ИК-излучения во всем спектральном диапазоне, а также изменения, связанные с нанесением пленкообразующего золя на подложку методом центрифугирования. В частности, наблюдаемый переход от двух пиков поглощения при 1120 и 1200 cm⁻¹, характерный для пленкообразующего золя, к одному пику при 1180 cm⁻¹, отвечающему образцам до и после УФ-фотоотжига, можно связать с процессом частичного гелеобразования, сопровождаю-

Интерпретация ИК-спектров пленкообразующего золя и иерархически организованных пленок на его основе

| Положение линий поглощения, cm^{-1} | Интерпретация |
|--|--|
| 620, 680 | Веерное NH_2 |
| 740 | Деформационные R-O-H |
| 840, 890 | Неплоские деформационные колебания N-H , валентные C-C |
| 940, 970 | R-COO^- группа ацетата |
| 1040, 1070 | Валентные C-CO и деформационные O-H первичного спирта |
| 1120 | Валентные C-O-C |
| 1160–1200 | |
| 1340 | Деформационные C-O-H , валентные симметричные C=O |
| 1620 | Деформационные H-O-H |
| 2360 | Атмосферный CO_2 |
| 2820 | Валентные O-CH_3 |
| 2890 | Валентные симметричные CH_3 |
| 2940 | Валентные асимметричные CH_2 |
| 3050–3650 | Валентные симметричные колебания O-H |

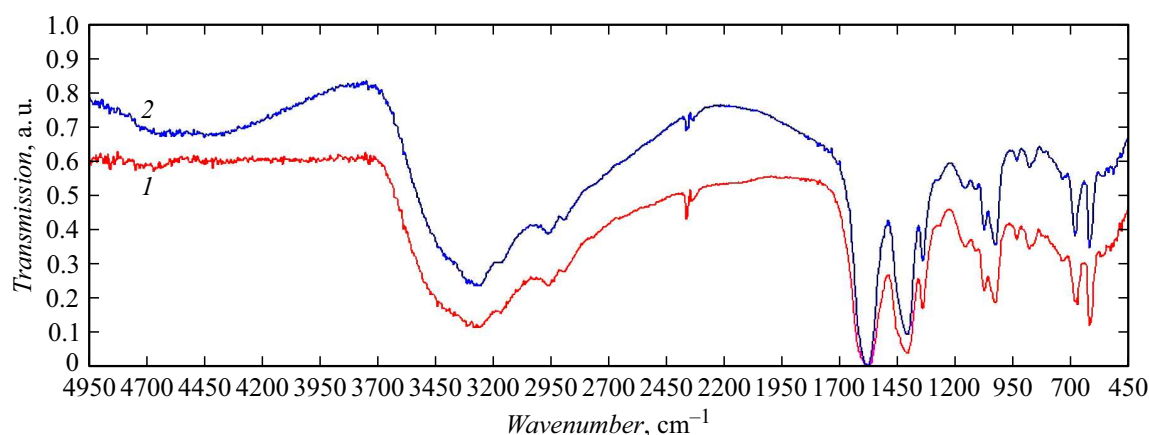


Рис. 4. Инфракрасные спектры иерархически организованных пленок ZnO на поверхности кремния: 1 — до операции фотоотжига, 2 — после операции УФ-фотоотжига.

шимся перестройкой химических связей в комплексах цинка [23].

В рамках третьего этапа исследования были измерены ИК-спектры иерархически организованных пленок оксида цинка на поверхности монокристаллического кремния (рис. 4).

Согласно полученным экспериментальным данным, ИК-спектры пленок ZnO на кремниевых подложках и на алюминиевой фольге практически идентичны. При этом для образцов на Si заметна более яркая выраженность пика поглощения при 620 cm^{-1} , который в данном случае отвечает не только веерным колебаниям NH_2 , но и валентным симметричным колебаниям связей Si-Si -подложки. Также дополнительно наблюдается колебательная мода при 1110 cm^{-1} со слабой интенсивностью, которая характеризует валентные ассиметричные колебания Si-O-Si -связей [24]. Ключевой особенностью ИК-спектров иерархически организованных пленок оксида цинка после проведения операции УФ-фотоотжига является возникновение широкой полосы поглощения

в спектральном диапазоне $3900\text{--}4900 \text{ cm}^{-1}$. Данная колебательная мода в целом не характерна для пленок, полученных в рамках золь-гель технологии с использованием высокотемпературного нагрева, и ее существование, наиболее вероятно, связано с фотоактивационными процессами в золь-гель наносистемах. Исходя из относительно большой интенсивности и протяженности, можно предположить, что она отвечает второму обертому колебаний O-H -группы. Наблюдение данного обертона в ИК-спектрах пленок оксида цинка на кремниевых подложках может быть объяснено „отрывом“ связанных OH -групп с выделением воды в свободном виде.

Остальные процессы, протекающие в образцах на кремниевых подложках при УФ-фотоотжиге, аналогичны наблюдаемым на алюминиевой фольге. В частности, по увеличению пропускания ИК-излучения во всем спектральном диапазоне за исключением моды при 1620 cm^{-1} , можно сделать вывод о частичной десорбции органических компонентов золя. По всей видимости, энергии УФ-излучения от используемой ртут-

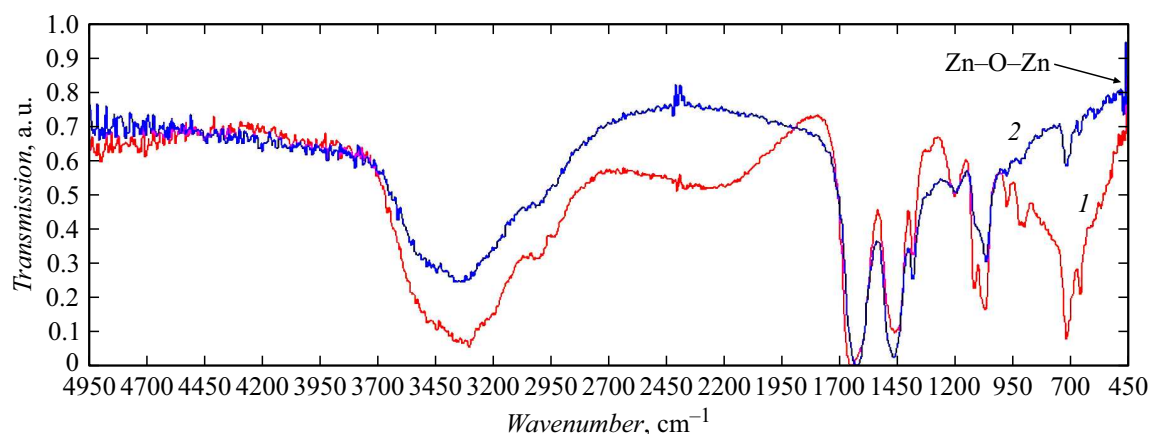


Рис. 5. Инфракрасные спектры иерархически организованных пленок ZnO на поверхности алюминиевой фольги: 1 — до операции фотоотжига; 2 — после комбинированной операции низкотемпературной обработки и УФ-фотоотжига.

ной лампы не достаточно для десорбции из структуры пленки воды в несвязанном виде, которой отвечают деформационные Н–О–Н-колебаниям. По данным литературных источников, полная десорбция воды наблюдается только при температуре около 600°C, что не соответствует условиям проведенного исследования. Следует отметить, что использование ртутной лампы в представленной на рис. 1 геометрии эксперимента не сопровождалось значительным дополнительным тепловым нагревом. По данным пирометрических измерений, температура пленок ZnO не превышала 35°C в независимости от типа исследуемой подложки. Отсутствие дополнительной тепловой энергии в анализируемой золь-гель наносистеме не позволило полностью удалить органический растворитель из структуры пленки и обеспечить процесс конденсации, сопровождающийся образованием Zn–O–Zn-сетей. Данное наблюдение полностью согласуется с результатами работы [20], в которой сделано предположение, что для формирования функциональных слоев тонкопленочных полевых транзисторов требуется нагрев до 150–180°C.

В рамках четвертого этапа исследований проводились измерения ИК-спектров пропускания иерархически организованных пленок оксида цинка, полученных при параллельном проведении операций УФ-фотоотжига и низкотемпературного термического отжига (рис. 5).

Анализ представленных на рис. 5 ИК-спектров подтверждает вышеуказанное предположение о необходимости подвода дополнительной тепловой энергии в золь-гель наносистеме при проведении УФ-фотоотжига. При этом, согласно данным ИК-спектроскопии для инициации фотохимических реакций по расколу алкокси групп и активации атомов металла и кислорода для формирования Zn–O–Zn-связей, достаточно нагрева до температур менее 110°C (для образцов, соответствующих кривой 2 на рис. 5, температура по данным пирометрических измерений составляла 80°C). В данном случае о расколе алкокси групп можно судить по значительному уменьшению интенсивности полосы по-

глощения при 740 cm^{-1} , отвечающей деформационным R–O–H-колебаниям, а также по исчезновению пика поглощения при 1120 cm^{-1} , соответствующего валентным колебаниям C–O–C-связей. О полезном воздействии УФ-излучения, заключающемся в активации реакций конденсации и уплотнения пленок, можно утверждать, исходя из практически полного исчезновения пиков поглощения при 940 и 970 cm^{-1} , отвечающих R–COO⁻-группе ацетата цинка, и возникновения моды при 470 cm^{-1} , которая достоверно идентифицируется, как относящаяся к колебаниям связей Zn–O–Zn.

Заключение

Таким образом, в работе предложена и апробирована методика синтеза иерархически организованных пленок оксида цинка в рамках золь-гель технологии, основанная на параллельном совмещении низкотемпературной обработки и фотоотжига с использованием излучения ультрафиолетового диапазона длин волн. На основе данных ИК-спектроскопии показано, что для инициации фотохимических реакций в анализируемой золь-гель наносистеме, приводящих к образованию Zn–O–Zn-связей, необходимо и достаточно воздействие УФ-излучения с подводом незначительной дополнительной тепловой энергии. Полученные результаты представляют научный и практический интерес для развития направления создания функциональных слоев газовых сенсоров на гибких подложках.

Финансирование работы

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 16.897.2017/ПЧ), РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00924, а также стипендии президента РФ (СП-3800.2018.1).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Kim J., Yoo H., Ba V.A.P., Shin N., Hong S. // *Sci. Reps.* 2018. Vol. 8. 11958. DOI: 10.1038/s41598-018-30481-y
- [2] Kou H., Zhang L., Tan Q., Liu G., Dong H., Zhang W., Xiong J. // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. 3916. DOI: 10.1038/s41598-019-40828-8
- [3] Abad E., Zampolli S., Marco S., Scorzoni A., Mazzolai B., Juarros A., Gómez D., Elmi I., Cardinali G.-C., Gómez J.M., Palacio F., Cicioni M., Mondini A., Becker T., Sayhan I. // *Sensor Actuat. B-Chem.* 2007. Vol. 127. P. 2–7. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.007
- [4] Komvalina G., Haick H. // *Acc. Chem. Res.* 2014. Vol. 47. P. 66–76. DOI: 10.1021/ar400070m
- [5] Koskela J., Sarfraz J., Ihalainen P., Määttänen A., Pulkkinen P., Tenhu H., Nieminen T., Kilpelä A., Peltonen J. // *Sensor Actuat. B-Chem.* 2015. Vol. 218. P. 89–96. DOI: 10.1016/j.snb.2015.04.093
- [6] Chiu S.-W., Tang K.-T. // *Sensors.* 2013. Vol. 13. P. 14214–14247. DOI: 10.3390/s131014214
- [7] Briand D., Oprea A., Courbat J., Bârsan N. // *Mater. Today.* 2011. Vol. 14. P. 416–423. DOI: 10.1016/S1369-7021(11)70186-9
- [8] Yang G., Lee C., Kim J., Ren F., Pearton S.J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. P. 1798–1801. DOI: 10.1039/C2CP43717A
- [9] Han J.-W., Kim B., Meeyappan M., Li J. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102. P. 193104. DOI: 10.1063/1.4805025
- [10] Parikh K., Cattanach K., Rao R., Suh D.-S., Wu A., Manohar S.K. // *Sensor Actuat. B-Chem.* 2006. Vol. 113. P. 55–63. DOI: 10.1016/j.snb.2005.02.021
- [11] Lee C., Ahn J., Lee K.B., Kim D., Kim J. // *Thin Solid Films.* 2012. Vol. 520. P. 5459–5462. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.03.095
- [12] Janata J., Josowicz M. // *Nat. Mater.* 2003. Vol. 2. P. 19–24. DOI: 10.1038/nmat768
- [13] Comini E. // *Sensors.* 2013. Vol. 13. P. 10659–10673. DOI: 10.3390/s130810659
- [14] Kim W., Jang B., Lee H.-S., Lee W. // *Sensor Actuat. B-Chem.* 2016. Vol. 224. P. 547–551. DOI: 10.1016/j.snb.2015.10.092
- [15] Пронин И.А., Канева Н.В., Божинова А.С., Аверин И.А., Папазова К.И., Димитров Д.Ц., Мошников В.А. // *Кинетика и катализ.* 2014. Т. 55. № 2. С. 176.
- [16] Fedorov F., Vasilkov M., Lashkov A., Varezchnikov A., Fuchs D., Kübel Ch., Bruns M., Sommer M., Syssoev V. // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. P. 9732. DOI: 10.1038/s41598-017-10495-8
- [17] Dimitrov D.Tz., Nikolaev N.K., Papazova K.I., Krasteva L.K., Pronin I.A., Averin I.A., Bojinova A.S., Georgieva A.Ts., Yakushova N.D., Peshkova T.V., Karmanov A.A., Kaneva N.V., Moshnikov V.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 392. P. 95–108. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.08.049
- [18] Пронин И.А., Якушова Н.Д., Димитров Д.Ц., Крестева Л.К., Папазова К.И., Карманов А.А., Аверин И.А., Георгиева А.Ц., Мошников В.А., Теруков Е.И. // *Письма в ЖТФ.* 2017. Т. 43. Вып. 18. С. 11–16.
- [19] Мошников В.А., Таиров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. *Золь-гель технология микро- и нанокompозитов.* СПб: Химиздат, 2013. 304 с.
- [20] Kim Y.-H., Heo J.-S., Kim T.-H., Park S., Yoon M.-H., Kim J., Oh M.S., Yo G.-R., Noh Y.-Y., Park S.K. // *Nature.* 2012. Vol. 489. P. 128–133. DOI: 10.1038/nature11434
- [21] Pronin I.A., Averin I.A., Yakushova N.D., Dimitrov D.T., Krasteva L.K., Papazova K.I., Chanachev A.S., Bojinova A.S., Georgieva A.T., Moshnikov V.A. // *Sensor Actuat. A-Phys.* 2014. Vol. 206. P. 88–96. DOI: 10.1016/j.sna.2013.11.035
- [22] Крупкин Е.И., Аверин И.А., Пронин И.А., Карманов А.А., Якушова Н.Д. // *Нано- и микросистемная техника.* 2019. Т. 21. № 1. С. 23–34.
- [23] Gómez-Núñez A., Alonso-Gil S., López C., Roura P., Vilà A. // *J. Phys. Chem. C* 2017. Vol. 121. P. 23839–23846. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09935
- [24] Аверин И.А., Карманов А.А., Мошников В.А., Пронин И.А., Игошина С.Е., Сигаев А.П., Теруков Е.И. // *ФТТ.* 2015. Т. 57. Вып. 12. С. 2304–2312.