

УДК 544.65

Михайлова Т.С., Мясоедова Т.Н., Пташник В.В., Бут А.А.
(Южный Федеральный Университет, Таганрог, Россия)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ

Кремний-углеродные пленки (КУП) привлекают большое внимание как перспективный материал для применения в электронных устройствах благодаря своему длительному сроку службы, высокой термической и химической стабильности в жестких физико-химических средах [1, 2]. КУП представляют собой целый класс аморфных нанокристаллических пленок, включающих атомы кремния и углерода, а также допускающих содержание других элементов (кислород, водород, азот, атомы металлов и др.). При этом модификация атомами переходных металлов может значительно улучшать характеристики КУП, изменяя их электрофизические, оптические и механические свойства и увеличивая адгезию за счет уменьшения внутренних механических напряжений и образования взаимодействующих структур С-Ме-подложка [3]. Среди широкого спектра переходных металлов наиболее перспективными материалами, обладающими низкой стоимостью, экологической безопасностью и наличием в больших количествах в природе, являются марганец и никель.

В предыдущих работах [4, 5] было показано, что КУП заданной толщины можно получать простым в реализации электрохимическим методом из органических электролитов. Возможна и модификация пленок атомами металлов. Так при введении в структуру пленки атомов марганца образуются соединения марганца с кремнием и углеродом [4]. В данной работе исследованы электрохимические процессы осаждения марганецсодержащих пленок, которые планируется использовать для создания импедансометрических датчиков газов.

Для достижения указанной цели была разработана специальная структура подложки для импедансометрического датчика. На поликор марки ВК-100, толщиной 1 мм, методом вакуумного термического испарения наносили проводящий слой меди, окруженный подслоями хрома ($C_{r_n}=15$ нм, $C_{u_n}=2$ мкм). Методом лазерной деметаллизации формировали встречно-штыревую структуру площадью 1 см^2 , с шагом между проводниками 50 мкм и шириной проводника в проводящем слое также 50 мкм. Лазерный метод формирования топологии был

применен с целью удешевления технологии изготовления датчиков, в связи с тем, что современное лазерное оборудование способно формировать топологию вплоть до расстояния 6 мкм-20 мкм проводник-зазор без применения методов классической фотолитографии. Далее, как описано в работе [4], образец помещали вместе с графитовым электродом в гальваническую ячейку с расстоянием между двумя электродами 1 см. В качестве электролита использовали раствор метанола с гексаметилдисилазаном в соотношении 9:1. Для формирования модифицирующей добавки в указанный электролит добавляли пятиводную соль сульфата марганца в соотношении 0,01% к общей массе электролита. Осаждение производили в три этапа. На первом этапе в течение 40 минут осаждали «чистую» КУП в качестве адгезионного слоя [4]. На втором этапе производили осаждение марганецсодержащей пленки в течение нескольких минут. На третьем этапе – вновь «чистой» КУП. Кривые осаждения представлены на рис. 1.

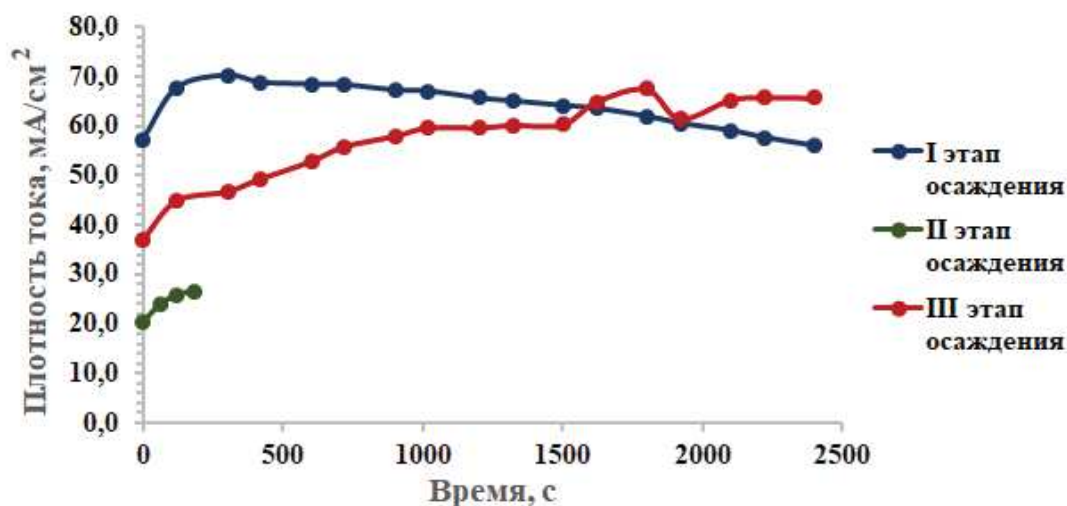


Рис 1. Зависимость плотности тока от времени при трехэтапном осаждении марганецсодержащей кремний-углеродной пленки.

Из рисунка видно: на первом этапе осаждение пленки на подложку происходит наиболее активно, что выражается в падении тока после его кратковременного роста при уменьшении объема электролита. Введение соли марганца значительно увеличивает проводимость раствора, что сопровождается ростом плотности тока. При осаждении на металлсодержащую КУП наблюдается незначительный рост плотности тока.

Далее один образец подвергали термическому отжигу при 200°C в течение 2 часов.

Для обоих образцов исследовалась стабильность характеристики электрохимического импеданса в диапазоне частот 1 Гц-100 кГц при постоянном токовом значении 500 мВ. Полученные результаты представлены на рис. 2.

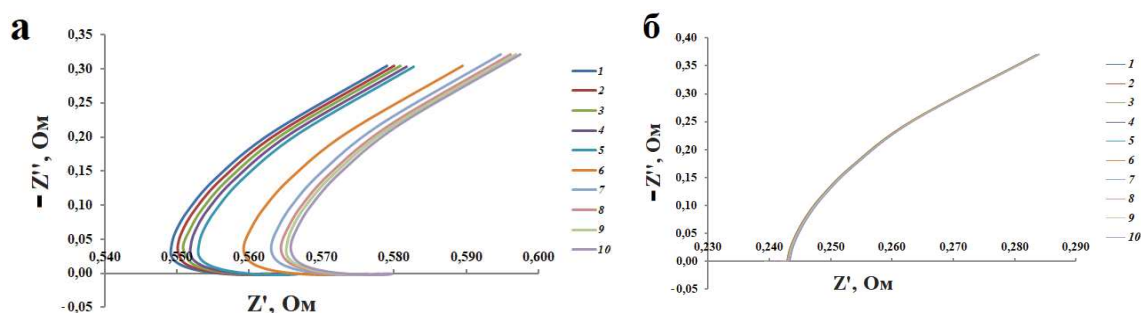


Рис 2. Стабильность характеристики электрохимического импеданса датчиков на основе кремний-углеродных пленок, легированных марганцем: не подвергавшихся термической обработке (а); после двухчасового отжига при температуре 200°C (б).

Из представленных графиков видно, что образец датчика, не прошедшего термообработку, характеризуется крайне нестабильной реальной частью импеданса, что связано, по-видимому, со сложной многофазной нестабилизированной структурой КУП [4]. У образца, прошедшего термообработку наблюдается стабилизация активного сопротивления. Таким образом, можно говорить о возможных перспективах его использования в качестве импедансометрического датчика газовых сред, что будет исследовано в дальнейшем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhuang, H. Electrochemical properties and applications of nanocrystalline, microcrystalline, and epitaxial cubic silicon carbide films / H. Zhuang, N. Yang, L. Zhang et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – 7, 20. – P. 10886-10895.
2. Chang, C.-H. High-temperature all solid-state microsupercapacitors based on sic nanowire electrode and YSZ electrolyte / C.-H. Chang, B. Hsia, J.P. Alper et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – 7,48. – P. 26658-26665.
3. Ding, X.-Z. Structural and mechanical properties of Ti-containing diamond-like carbon films deposited by filtered cathodic

vacuum arc / X.-Z. Ding, B.K. Tay, S.P. Lau et al. // Thin Solid Films. – 2002. – 408,1-2. – P. 183-187.

4. Mikhailova, T.S. The two-stage electrochemical deposition of a manganese-doped silicon-carbon film onto the silicon (100) substrate [Text] / T.S. Mikhailova, M.N. Grigoryev, T.N. Myasoedova // <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1410/1/012027> doi:10.1088/1742-6596/1410/1/012027; режим доступа, свободный.

5. Григорьев, М.Н. Получение кремний-углеродных пленок на электропроводящей и диэлектрической подложках методом электрохимического осаждения / М.Н. Григорьев, Т.С. Михайлова, Т.Н. Мясоедова // Известия ЮФУ. Технические науки. - 2018. - 7 (201). - С. 56-66.