

## МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

## SENSOR MATERIALS

УДК 54.03, PACS 81.70.PG

### ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ДВУОКИСИ ОЛОВА

*В. С. Гриневич<sup>1</sup>, В. А. Смынтына<sup>1</sup>, С. Н. Савин<sup>1</sup>, Л. Н. Филевская<sup>1</sup>, Б. Улуг<sup>2</sup>,  
М. Халук Туркдемир<sup>3</sup>, А. Улуг<sup>2</sup>, С. Ялткая<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Одесса, Украина

<sup>2</sup>Средиземноморский университет (Akdeniz University), Анталья, Турция,

<sup>3</sup>Университет Улудаг (Uludag University), Бурса, Турция

### ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ДВУОКИСИ ОЛОВА

*В. С. Гриневич, В. А. Смынтына, С. Н. Савин, Л. Н. Филевская, Б. Улуг,  
М. Халук Туркдемир, А. Улуг, С. Ялткая*

**Аннотация.** В работе представлены результаты термогравиметрических исследований двух комплексов прекурсора двуокиси олова для чувствительных элементов сенсоров, позволившие установить и сопоставить основные этапы их термического разложения. Различия в процессах разложения комплексов обусловлены различиями в их составе, а именно, в наличии (в комплексе № 1) или отсутствии (в комплексе № 2) молекул координированной воды. При термическом разложении комплекса вода в его составе выполняет функцию его разрыхления, что позволяет получать пленки двуокиси олова с наноразмерными зернами.

**Ключевые слова:** наноразмерная двуокись олова, термогравиметрия, дихлордиацетилацетонат олова

### ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ ПРЕКУРСОРУ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВОК ДВООКИСУ ОЛОВА

*В. С. Гриневич, В. А. Смынтына, С. М. Савин, Л. М. Филевська, Б. Улуг,  
М. Халук Туркдемир, А. Улуг, С. Ялткая*

**Анотація.** У роботі представлені результати термогравиметричних досліджень двох комплексів прекурсорі двоокису олова для чутливих елементів сенсорів, що дозволили встановити й зіставити основні етапи їхнього розкладання. Розходження в процесі розкладання комплексів обумовлені розходженнями в їхньому складі, а саме, у наявності (у комплексі № 1) або відсутності (у комплексі № 2) молекул координованої води. При термічному розкладанні комплексу вода в його складі виконує функцію його розпушення, що дозволяє одержувати плівки двоокису олова з нанорозмірними зернами.

**Ключові слова.** нанорозмірний двоокис олова, термогравиметрія, дихлордиацетилацетонат олова

THERMOGRAVIMETRIC STUDY OF PRECURSOR COMPLEXES  
FOR NANOSCALE FILMS OF TIN DIOXIDE

*V. S. Grinevich, S. N. Savin, V. A. Smyntyna, L. N. Filevskaya, B. Ulug,  
M. Haluk Turkdemir, A. Ulug, Ş. Yaltkaya*

**Abstract.** The results of thermogravimetric studies of two precursors' complexes of tin dioxide used for sensitive elements of sensors permitted to establish and to compare the basic thermal decomposition stages. Differences in the decomposition processes of the complexes exist due to the differences of their structure, that is: presence (in the Complex 1) or absence (in the Complex 2) of a coordinated water molecules. At the thermal decomposition of the complex, presence of water helps to loosen the matter of complex and gives tin dioxide films with nanoscale grains.

**Keywords.** nanosized tin dioxide, thermogravimetry, dihlordiatsetilatsetonat tin

**Введение**

Тонкопленочные адсорбционно-чувствительные элементы на основе оксидных материалов с наноразмером зерна нашли широкое применение в современных анализаторах газа. Хорошо известными способами получения наноразмерной двуокиси олова, как и оксидов других металлов, для чувствительных элементов сенсоров являются жидкофазные химические методы: золь-гель метод, химическое осаждение из раствора и т. д. [1,2]. Одной из основных стадий в таких технологиях, как правило, является стадия разложения термически нестабильных соединений олова с образованием в качестве конечного продукта двуокиси олова. Немногочисленность подобных соединений, а также ограниченность и противоречивость литературных данных об их физических и химических свойствах определяет необходимость поиска подходящего прекурсора для получения наноразмерной двуокиси олова. Ранее нами [3] на основе метода химического осаждения из раствора была предложена методика получения пленок  $\text{SnO}_2$  с использованием поливинилацетата (ПВА) как структурирующей добавки. В качестве прекурсора двуокиси олова использовали комплекс дихлордиацетилацетоната олова (IV) ДХДАО. В работе [4] сообщается о первом упоминании о получении дихлордиацетилацетоната олова ( $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cl}_2$ ) в 1903 г. Ранее в литературе [4–7] сообщалось о получении ДХДАО с использованием хлороформа [4] или сухого толуола [7] в качестве растворителей. Особенностью нашего метода является использование в качестве растворителя воды.

В работе [8] сообщалось о приготовлении с использованием подобных соединений, а имен-

но ацетилацетонатов циркония, тонких пленок  $\text{ZrO}_2$ . Использование комплекса на основе ДХДАО, приготовленного нами по отличающейся от известных ранее методике, позволило получить тонкие прозрачные пленки двуокиси олова с наноразмерными зернами [3].

Комплексы прекурсора для сравнительных исследований были получены двумя методами, которые отличаются только последним технологическим этапом: процессом сушки. В Одесском национальном университете имени И. И. Мечникова (ОНУ), Одесса, Украина, сушка проводилась на воздухе, а в университете АКДЕНИЗ, г.Анталия, Турция — в вакууме. Предположительно различия в процессе сушки определяют сохранение молекул воды в составе комплекса прекурсора, что, по нашему мнению, оказывает влияние на структуру получаемой пленки.

В предлагаемой работе комплексы прекурсора были исследованы с помощью термографических методов (термогравиметрии — ТГ, дериватографии — ДТГ, дифференциального термического анализа — ДТА), позволяющих в ходе программируемого нагрева исследовать характер и термические параметры физико-химических процессов в веществе. Потребность в таких исследованиях определяется необходимостью учитывать процессы, происходящие при разложении прекурсора, что способствует созданию воспроизводимой технологии получения из него наноразмерных пленок. Задачей работы было проведение сравнительных термографических исследований комплексов, полученных двумя вышеуказанными способами, и выяснение какой из них позволяет получить слой двуокиси олова с наноразмерной структурой.

### Приготовление прекурсора и методика проведения исследований

Приготовление комплексов прекурсора проводилось в несколько этапов. На первом этапе получения комплекса был приготовлен рабочий раствор № 1: 50 мл (0,5 моль) ацетилацетона смешали с 250 мл дистиллированной воды и оставили на 1 сутки до полного растворения. Потом был приготовлен рабочий раствор № 2: в коническую колбу объемом 100 мл отобрано 14 мл (0,12 моль) тетраоксида олова и добавлено 50 мл холодной (2–5 °С) дистиллированной воды. В полученной смеси наблюдается разогрев. На втором этапе в склянке объемом 1 л были смешаны рабочие растворы № 1 и № 2, добавлено 5 мл 20 % водного раствора  $\text{NH}_3$ . Полученная смесь была перемешана в течение 2 часов с помощью магнитной мешалки при 40 °С, в результате чего выпал густой белый осадок. К нему было добавлено 600 мл дистиллированной воды. После отстаивания в течение 10–15 мин. верхний слой жидкости был декантирован. Осадок отделен вакуумным фильтрованием на фильтре Шотта (остаточное давление  $P = 500$  мм.рт.ст.), промыт 100 мл дистиллированной воды и высушен при 20–25 °С в течение 3-х суток. После чего промыт бензолом и высушен в течение 5–6 часов при 60 °С комплекс № 1 — на воздухе, а комплекс № 2 — в вакууме.

Полученный продукт представляет собой белый пушистый порошок, который плавится при температуре 200–220 °С и самовоспламеняется на воздухе при температуре более 250–270 °С. Предварительный химический анализ (по олову и хлору) показал, что полученный комплекс содержит на один атом олова 1,9 атома хлора и 2,2 молекулы воды.

Синхронный термогравиметрический и дифференциальный тепловой анализ комплексов прекурсора выполнены на дериватографе Q-1500 D производства Венгрии (для комплекса № 1) и Perkin-Elmer 6000 (для комплекса № 2) в воздухе и атмосфере азота со скоростью нагревания 10 °С/min. Результаты анализа потерь массы порошка при термогравиметрических исследованиях приведены далее.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Поскольку для получения прекурсора в качестве реагентов использовалось четыреххлористое олово ( $\text{SnCl}_4$ ) и ацетилацетон ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ) это позволяет предположить наличие в составе прекурсора дихлордиацетилацетоната олова и тетраацетилацетоната олова. Наличие хлора в составе комплекса № 1 было определено аналитически и составило 17,5 %. В нашей работе [9] было также подтверждено наличие хлора в составе комплекса № 2 в количестве  $16.50 \pm 0.60$  %. Такое количество хлора в обоих комплексах указывает на преимущественное содержание в них дихлордиацетилацетоната олова. Процессы термического разложения комплексов прекурсора должны содержать этапы, характерные для разложения этого соединения.

На рис. 1 и 2 приведены результаты ТГ, ДТГ и ДТА исследований комплексов № 1 и № 2 соответственно.

На кривой ДТГ для комплекса № 1 (рис.1) четко виден пик при 100 °С, причем потеря массы на кривой ТГ составила 8 %. Если учесть, что основным веществом комплекса прекурсора является кристаллогидрат ДХДАО ( $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и рассчитать процентное содержание координированной воды в его составе, то получим величину порядка 8,5 %. Как видно, полученное в результате ТГ значение потери массы близко к расчетному содержанию координированной воды, что указывает на наличие воды в составе комплекса № 1. Наряду с координированной водой может наблюдаться и испарение адсорбированной воды, количество которой меньше по сравнению с координированной. На кривой ДТГ комплекса № 2 до 190 °С изменения массы составляют менее 4 %, что свидетельствует о значительно меньшем количестве молекул воды в комплексе № 2. В нашей работе [9] показано, что количественное содержание водорода (3,41 %) в комплексе № 2 соответствует безводному ДХДАО. По данным других авторов [10] в составе соединений олова вода после 200 °С практически не обнаруживается, т.е. кроме дегидратации другие изменения состава или фазы материала при температуре ниже 190 °С маловероятны. Следовательно, изменения массы в комплексе № 2 до этой температуры соответствуют испарению адсорбированной воды.

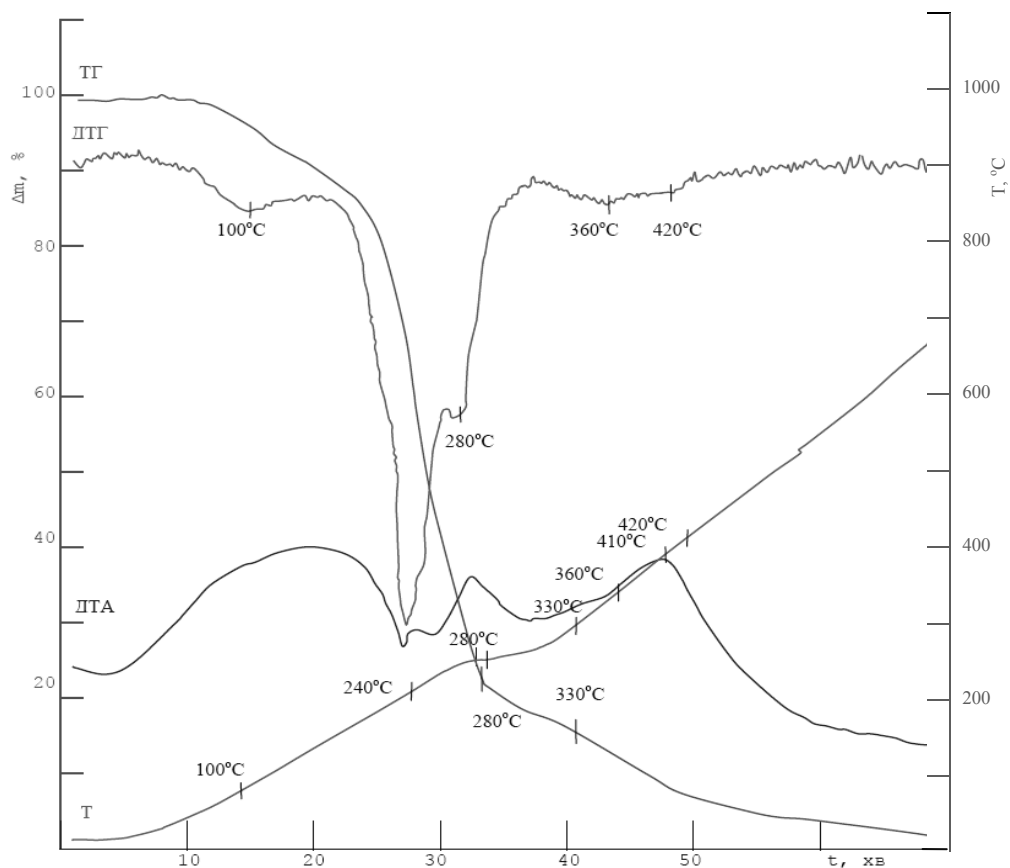


Рис. 1. ТГ, ДТГ и ДТА результаты исследований комплекса № 1

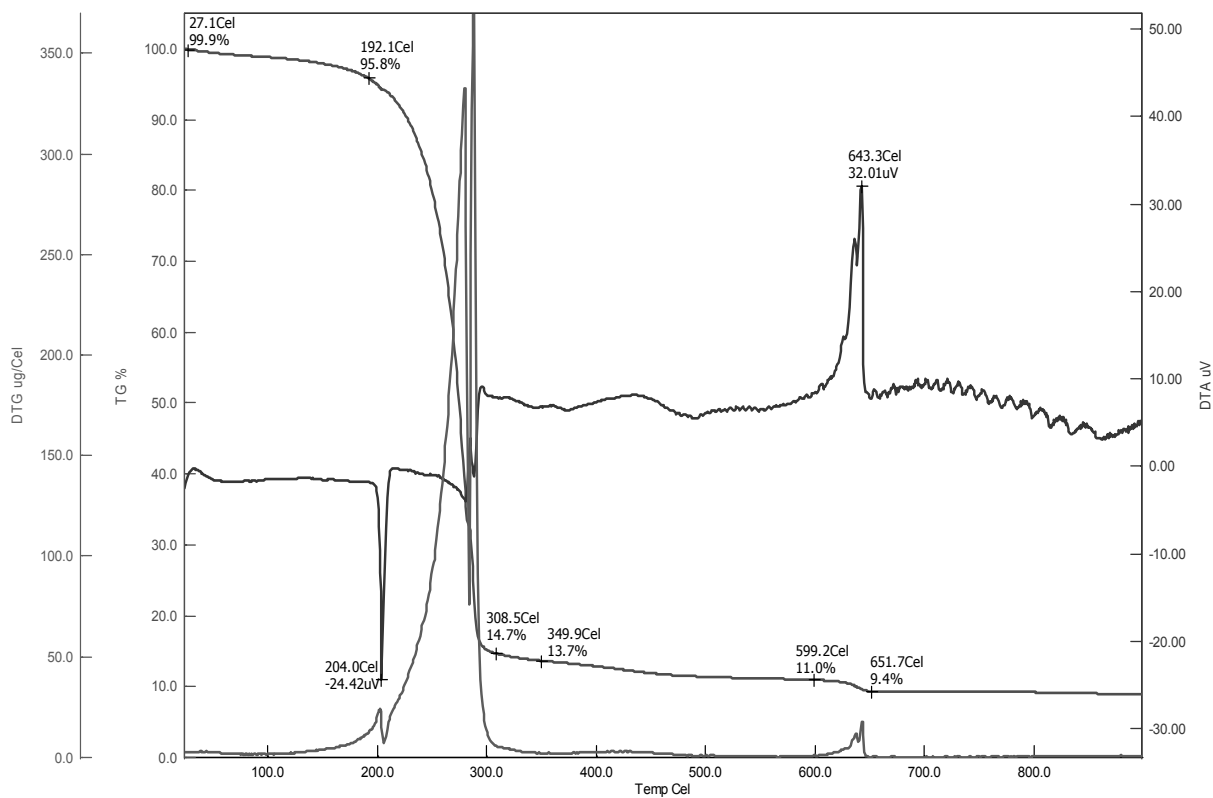


Рис. 2. ТГ, ДТГ и ДТА результаты исследований комплекса № 2

На кривой ДТА для комплекса № 1 (рис.1) присутствует пик эндотермического процесса при температуре около 240 °С. По кривым ТГ и ДТГ начало процесса соответствует ~ 200 °С. Поглощение, а не выделение энергии означает изменение фазы вещества (т.е. плавление или испарение материала). В процессах же термического разложения легковоспламеняющихся комплексов наблюдается выделение энергии, а не поглощение. Совпадение пика ДТА с пиком ДТГ при 240 °С показывает, что имело место не только плавление, а и интенсивное испарение комплекса. Это предположение подтверждается и потерей массы, заметной на кривой ТГ для комплекса № 1 в интервале 200–240 °С. В комплексе № 2 (рис.2) пик ДТА при 200–210 °С эндотермического типа, но значительной потери массы при этом не наблюдается, т.е. в указанном интервале температур этот комплекс только расплавился. Постепенное испарение комплекса № 2 происходит при дальнейшем повышении температуры до 280 °С, что заметно по потере массы на кривых ТГ и ДТГ и поглощению энергии на кривой ДТА.

Для комплекса № 1 при 280 °С, а для комплекса № 2 при несколько большей температуре (286 °С) четкие пики экзотермического эффекта на кривой ДТА сопровождаются интенсивной потерей массы, что свидетельствует о сгорании комплексов в кислороде воздуха. В дальнейшем (280–310 °С) на кривой ДТА для комплекса № 1 наблюдается эндотермический процесс с потерей массы, что отражено на кривых ТГ и ДТГ и связано с интенсивным испарением конечных продуктов реакции разложения комплекса.

При дальнейшем исследовании наблюдается еще один сильный экзотермический эффект: для комплекса № 1 при 410 °С, а для комплекса № 2 — при 640 °С. Очевидно, остаток SnO окисляется до SnO<sub>2</sub>. Это подтверждается данными работы [12], где показано, что доокисление SnO до SnO<sub>2</sub> происходит до 650 °С. Для комплекса № 1 этот процесс происходит при температуре на 230 °С ниже, чем для комплекса № 2. Такое различие легко объяснить влиянием размера доокисляющихся частиц SnO. Комплекс № 1 является гидратированным ДХДАО. При отщеплении воды он разрыхляется, что способствует образованию частиц с малой массой, и дальнейшее разло-

жение до оксида происходит одновременно с испарением в газовой фазе (подтверждено соответствующими вышеописанными изменениями кривых ТГ, ДТГ и ДТА). При разложении безводного комплекса № 2 видимо образуется оксид с частицами большего размера и массы. Поэтому в случае комплекса № 1 не остается остатка после термогравиметрии, а в случае комплекса № 2 остается приблизительно 10 % вещества (по опыту исследований разложения ацетилацетонатов других металлов [10] этот остаток является двуокисью олова). Как видно из ТГ, ДТГ и ДТА результатов исследования комплекса № 1 (рис.1) при 700 °С потеря массы составила 100 %, т.е. он полностью испарился.

В Средиземноморском университете Акдениз (Турция) были также проведены сравнительные термогравиметрические исследования комплекса № 2 в воздухе и азоте. Рис. 3 показывает ТГ, ДТГ и ДТА результаты теплового разложения продукта.

Потеря массы, которая наблюдалась между комнатной температурой и 192 °С и составила около 4 %, произошла, как было сказано выше, вследствие испарения адсорбированной воды. Хорошо заметный эндотермический пик при 204 °С связан с точкой плавления. ТГ и ДТА данные (рис. 3) показывают связанное с кислородом структурирование комплекса в диапазоне температур 192.0–308.5 °С: одно при 277.4 °С и другое при 286.6 °С. Сравнение термогравиметрических кривых, полученных в кислороде и на воздухе показывает наличие двух конкурирующих процессов при температуре около 277,4 °С — испарения и окисления фрагментов комплекса. Об испарении свидетельствует большая величина поглощенной энергии на кривой ДТА снятой в азоте при этой температуре и большая потеря массы (кривая ТГ) в азоте. На воздухе же величина эндотермического пика кривой ДТА при 277,4 °С меньше и меньше потеря массы, кроме того на кривой ДТА на воздухе появляется экзотермический пик при 286,6 °С, что и указывает на реакцию фрагментов комплекса с кислородом, прежде чем они оставят комплекс. Большая остаточная масса на воздухе по сравнению с азотом в рассматриваемом интервале температур свидетельствует о нелетучести образованных на воздухе продуктов реакции вследствие их сравнительно большого размера.

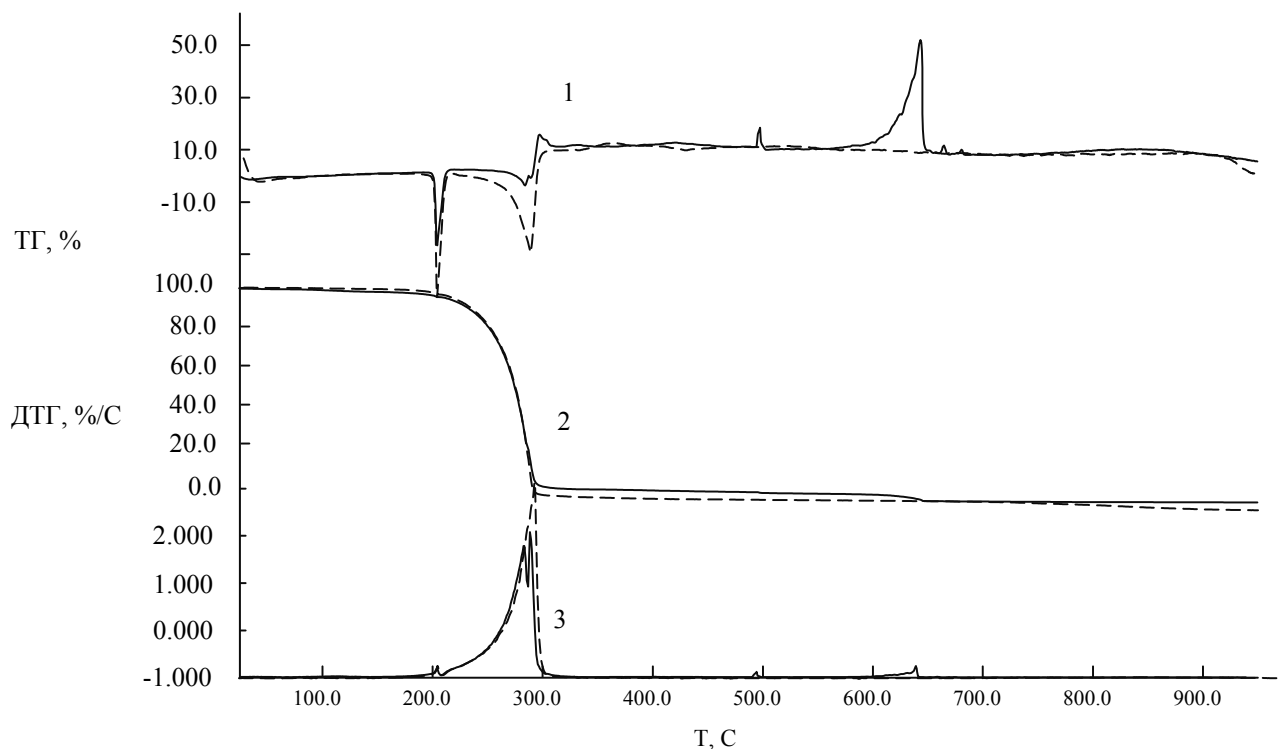


Рис. 3. Результаты ДТА (1), ТГ(2) и ДТГ(3) и исследований комплекса № 2 (Университет Акдениз, Турция). Сплошная и пунктирная кривые соответствуют данным, полученным в азоте и на воздухе, соответственно

Остаточная масса при 308.5 °С на рис.3 (на воздухе) составляет приблизительно 14,7 %, что, видимо, связано с соединениями олова в продукте. Небольшой экзотермический пик при 500 °С и сильный экзотермический пик между 620 и 650 °С на кривой ДТА, измеренной на воздухе, не наблюдаются на кривой, измеренной в азоте. Эти экзотермические пики, наблюдаемые на воздухе, отвечают небольшим потерям массы комплекса (приблизительно по 1,5–2 %), и обусловлены сгоранием органических остатков, образовавшихся при разложении дихлордиацетилацетоната. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к большей потере массы.

По предложенной нами методике [3] из обоих комплексов прекурсоров были получены пленки двуоксида олова. На рис. 4 приведены результаты исследования с помощью атомно-силового микроскопа морфологии поверхности пленок SnO<sub>2</sub>, полученных из комплексов прекурсоров № 1 (а) и № 2 (б). Сравнение изображений показывает, что с помощью гидратированного прекурсора (комплекс № 1) получены пленки с размером зерен порядка 10–20 нм. В тоже время размер зерен в пленке, полученной из комплекса № 2 (безводный ДХДАО)

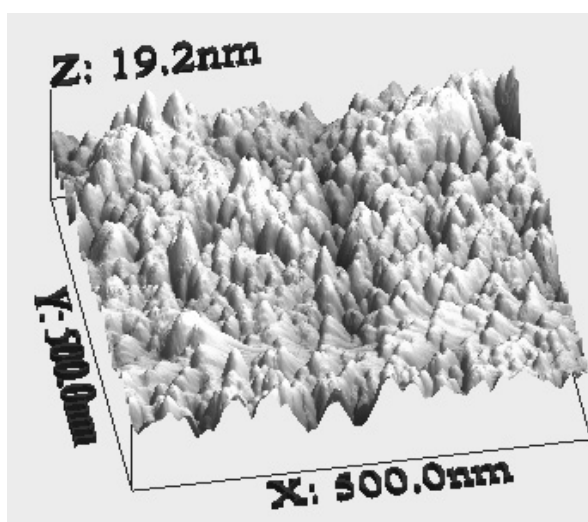
составляет более 500 нм. Эти исследования подтверждают предположение о предпочтительности использования комплекса гидратированного прекурсора для получения пленок двуоксида олова с меньшим размером зерен в наномасштабе.

### Выводы

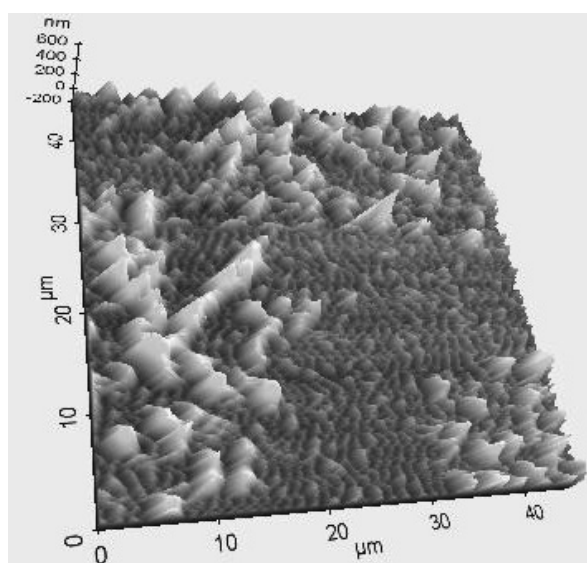
Проведенные ТГ, ДТГ и ДТА исследования двух комплексов прекурсора позволили установить и сопоставить основные этапы их разложения: испарение воды, плавление, испарение материала, сгорание остатков исследуемого материала в кислороде. Различия в процессах разложения комплексов обусловлены различиями в их составе, а именно, в наличии (в комплексе № 1) или отсутствии (в комплексе № 2) молекул координированной воды. Формирование кристаллогидрата в случае комплекса № 1 происходило на последнем этапе приготовления — этапе сушки. Сушка на воздухе позволила сохранить кристаллогидрат комплекса, что является важным в дальнейшем для получения наноразмерного диоксида олова. При термическом разложении комплекса вода в его составе выполняет функцию разрыхления и

последующего образования более мелких (наноразмерных) частиц. Следовательно, использование комплекса прекурсора содержащего кристаллогидрат (№ 1) должно быть предпочтительным при получении наноразмерного диоксида олова с хорошо развитой поверхностью, что обеспечивает высокую чувствительность его физических параметров к изменениям окружающей среды, а значит и широкое использование в качестве чувствительных элементов сенсоров.

Работа выполнялась при финансовой поддержке турецкого научного и технологического исследовательского центра (TUBITAK) грант № 107T277 и Министерства образования и науки Украины проект № М/349–2008.



а)



б)

Рис. 4. АСМ изображения поверхности пленок полученных из комплексов прекурсоров № 1 (а) и № 2 (б)

### Список литературы

1. J. Gong, Q. Chen. Sol-Gel Prepared Single Wall Carbon Nanotube  $\text{SnO}_2$  Thin Film for Micromachined Gas Sensor// *Nanotech.* — 2004. — Vol. 3. — P. 232–235.
2. В. В. Иванов, И. А. Сидорак, А. А. Шубин, Л. Т. Денисова. Получение порошков  $\text{SnO}_2$  разложением термически нестабильных соединений// *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies.* — 2010. — Vol. 2, № 3. — P. 189–213.
3. Filevskaia L. N., Smyntyna V. A., Grinevich V. S. Morphology of nanostructured  $\text{SnO}_2$  films prepared with polymers employment// *Photoelectronics.* — 2006. — № 15. — P.11–14.
4. Alexander G. Stepanov. A new general method for the preparation of bis(acetylacetonato)dihalogenotin(IV) by action of molecular oxygen on tin(II) halides in acetylacetonone// *Journal of Organomet. Chem.* — 1989. — Vol. 361, № 2 — P. 157–159.; W. Dilthey// *Ber. Deut. Chem. Ges.* — 1903. — Т. 36, 923–930.
5. Ueeda R., Kawasaki Y., Tanaka T., Okawara R. Organometal complexes: II. Organotin and organolead bis(acetylacetonates)// *J. Organomet. Chem.* — 1966. — Vol.5, № 2 — P. 194–197.
6. G. T. Morgan, H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc.* — 1924. — Vol.125. — P. 372–381.
7. Shahzadi, S. Ali and G. — X. Jin. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Bis(acetylacetonato) dichlorotin(IV)// *J. Iranian Chem. Soc.* — 2006. — Т. 3, № 4. — С.323–326.
8. Борило Л. П. Синтез и физико-химические закономерности формирования золь-гель методом тонкопленочных и дисперсных наноматериалов оксидных систем элементов III-V групп. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. — Томск. 2003. — 29 с.
9. В. Ulug, H. M. Türkdemir, A. Ulug, O. Büyükgüngör, M. B. Yücel, V. A. Smyntyna, V. S. Grinevich, L. N. Filevskaia. Structure, spectroscopic and thermal characterization of bis(acetylacetonato)dichlorotin(IV) synthesized in aqueous solution// *Ukrainian chemical journal.* — 2010. — Т. 76, № 7. — С. 12–17.
10. Фетисова Т. Н. Физико-химические закономерности химического осаждения гидратированных оксидов металлов с использованием органических соединений. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. — Самара. — 2008 г. — 25 с.
11. Е. И. Цыганова, Л. М. Дягилева. Реакционная способность  $\beta$ -дикетонатов металлов в реакции термораспада// *Успехи химии.* — 1996. — 65, № 4. — С. 334–350.
12. Э. П. Домашевская, С. В. Рябцев, С. Ю. Турещев, В. М. Кашкаров, Ю. А. Юраков, О. А. Чувенкова, А. В. Щукарев. XPS и XANES исследования нанослоев  $\text{SnO}_x$ // *Конденсированные среды и межфазные границы.* — 2008. — Т. 10, № 2. — С. 98–108.