

На правах рукописи

Налимова Светлана Сергеевна

**АНАЛИЗ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР С ВАРЬИРУЕМЫМ
ТИПОМ И КОНЦЕНТРАЦИЕЙ АДСОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург - 2013

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Научный руководитель –
доктор физико-математических наук, профессор Мошников Вячеслав Алексеевич

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор Афанасьев Валентин Петрович, заведующий кафедрой квантовой электроники и оптико-электронных приборов Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

доктор физико-математических наук, доцент Сударь Николай Тобисович, профессор кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета

Ведущая организация – Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН

Защита состоится «16» мая 2013 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.238.04 при Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан «15» апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Мошников В. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время полупроводниковые адсорбционные сенсоры на основе оксидов металлов широко востребованы в экологическом мониторинге, медицинской неинвазивной диагностике, экспресс-мониторинге качества продуктов, криминалистике, военном деле, машиностроении, горном деле и других областях. Низкая стоимость и коммерческая доступность этого типа сенсоров определили их широкое практическое использование. В целом, в сенсорике газовых сред наметился круг наиболее актуальных задач, связанных с целенаправленным изменением адсорбционных свойств и каталитической активности нанокристаллических материалов. Это связано с тем, что процесс взаимодействия оксида металла с детектируемым газом является многостадийным и включает как окислительно-восстановительные, так и кислотно-основные реакции. Площадь поверхности и микроструктура сенсорного слоя, наличие добавок и примесей, температура, влажность и многие другие факторы определяют характер взаимодействия материала с детектируемым газом. Одним из актуальных требований является повышение газочувствительности адсорбционных сенсоров. В настоящее время наряду с бинарными оксидами металлов исследуются многокомпонентные оксиды, в том числе ферриты. Повышение газочувствительности принципиально возможно при возникновении кооперативного эффекта в результате разделения функциональных свойств по адсорбции и полному окислению восстанавливающих газов на разных поверхностных центрах в многокомпонентных системах. Представляется актуальным развитие модельных представлений о газочувствительных свойствах слоев с фрактальной структурой вблизи порога протекания, а также развитие способов контроля газочувствительных слоев при изменении соотношения между концентрациями центров с различным значением кислотности.

Целью работы являлось развитие модельных представлений о механизмах взаимодействия восстанавливающих газов с оксидами металлов, а также разработка методик анализа поверхностных адсорбционных центров и управления газочувствительностью.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Получение слоев металлооксидов методом химического соосаждения и золь-гель методом.
2. Развитие модельных представлений об образовании металлооксидных слоев с фрактальной структурой и влиянии их структуры на процессы адсорбции-десорбции.
3. Анализ физико-химических особенностей взаимодействия полученных наноматериалов с парами ацетона и спиртов.
4. Разработка методик исследования характеристик адсорбционных центров на примере систем ZnO , Fe_2O_3 , $ZnFe_2O_4$.

5. Разработка методик управляемого изменения адсорбционных свойств путем электронно-лучевого модифицирования.

6. Анализ газочувствительности полученных металлооксидных структур в зависимости от условий получения и режимов обработки.

Научной новизной обладают следующие результаты:

1. Разработаны способы соосаждения бинарных и многокомпонентных оксидов металлов, обеспечивающие получение слоев с фрактальным строением, отвечающим перколяционному кластеру вблизи порога протекания.

2. Развита модель взаимодействия спирта с поверхностью оксидов металлов, объясняющая экспериментальные данные, в которой центрами адсорбции молекул спирта являются гидроксильные группы кислотного типа.

3. Выявлены зависимости сенсорного отклика оксидов металлов к парам ацетона и спирта от соотношения на их поверхности гидроксильных групп кислотного типа (центров адсорбции молекул газа) и отрицательно заряженных кислородных центров, ответственных за кинетику окисления.

4. Впервые показана возможность управления газочувствительными свойствами оксидов металлов при их модифицировании ускоренными электронами, приводящем к изменению концентраций адсорбционных центров различного типа.

Практическая значимость работы:

1. Методом химического соосаждения получены наноструктурированные слои ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄, газочувствительность которых на несколько порядков превосходит известные аналоги (на лучших образцах – в 10⁵ раз).

2. Установлен механизм адсорбции и окисления молекул этилового спирта, который может быть использован для разработки селективных сенсоров и катализаторов окисления этанола.

3. Предложена новая методика направленного увеличения сенсорного отклика оксидов металлов за счет их электронно-лучевого модифицирования и выбраны технологические режимы ее реализации для слоев на основе диоксида олова.

4. Разработано программное обеспечение в среде LabVIEW для обработки экспериментальных данных спектроскопии импеданса «Построение годографов импеданса различных эквивалентных цепей» (свидетельство № 20106115470 о государственной регистрации программы для ЭВМ).

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Предложенная в работе модель протекания тока во фрактальных перколяционных структурах позволяет объяснить значения газочувствительности, в 10⁵ раз превышающие значения, характерные для традиционных газовых сенсоров.

2. Разработанный комплекс методик, включающий химический индикаторный метод и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, обеспечивает анализ адсорбционных центров по их энергетическому типу, химической активности, а также позволяет количественно оценить их концентрацию.

3. При структуре газочувствительного слоя в виде перколяционного кластера вблизи порога протекания и при частичном блокировании путей протекания тока адсорбированным электрически активным кислородом исходное значение электрического сопротивления между электродами может быть чрезвычайно большим. При взаимодействии адсорбированного кислорода с молекулами восстанавливающего газа происходит резкое уменьшение значения сопротивления не только из-за снятия блокирования путей протекания тока, но и из-за уменьшения длины канала протекания. Изменение длины путей протекания тока приводит к индуктивному характеру аналитического отклика спектроскопии импеданса в области низких частот.

4. Электронно-лучевая модификация газочувствительных оксидов металлов при варьировании условий обработки позволяет направленно изменять соотношение между концентрациями адсорбционных центров для повышения сенсорного отклика.

Внедрение результатов работы. Результаты работы внедрены в учебный процесс при чтении лекций «Материаловедение микро- и наносистем» (по магистерской программе «Нанотехнология и диагностика»), включены в цикл лабораторных работ по дисциплине «Наноматериалы». Опубликовано учебное пособие «Наноматериалы».

Результаты работы использованы при выполнении ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009-2013 г.)» (ГК № ПЗ99, № П2279, № 02.740.11.5077, № П1249, № 14.В37.21.1089, № 14.В37.21.0106, № 14.В37.21.0172, № 14.В37.21.0134, № 14.В37.21.0238); проекта по программе «У.М.Н.И.К.» Фонда содействию развития малых форм предприятий в научно-технической сфере; задания по гранту для студентов и аспирантов ВУЗов и академических институтов Правительства Санкт-Петербурга в 2012 г.; тематических планов НИР, проводимых СПбГЭТУ «ЛЭТИ» по заданию министерства образования и науки РФ и финансируемых средств федерального бюджета (III Темплан) в 2009 г. и 2010 г; заданий по грантам для поддержки НИР студентов и аспирантов СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в 2007, 2008, 2010, 2011 г.г. Эксперименты по синтезу образцов методом химического соосаждения и исследованию морфологии и химического состава их поверхности проведены в рамках стажировки по стипендии Президента РФ для обучения за рубежом (Университет им. Томаса Бати в г. Злин, Чешская республика).

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, семинарах и школах:

На международных конференциях: Физика диэлектриков (диэлектрики-2008), XI международная конференция, СПб, 2008; 10th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter and 6th Workshop on Functional and Nanostructured Materials, Sulmona-L'Aquila, Italy, 2009; VII и VIII Международных конференциях «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», СПб, 2010, 2012; Международной научной школе для молодежи «Методология и организация инновационной деятельности в сфере высоких технологий», СПб, 2010; III Международном форуме по нанотехнологиям, Москва, 2010; The Sixth Vietnam-Korea International Joint Symposium, Hanoi, Vietnam, 2011; IX Международной конференции «Кремний-2012», СПб, 2012; International Conference «Advanced Functional Materials», Riviera Resort, Bulgaria, 2012.

На всероссийских конференциях: 9–13 Всероссийских молодежных конференциях по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, СПб, 2007-2011; 2-й научно-технической конференции «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники», Пенза, 2009; 5–7 российских конференциях «Физические проблемы водородной энергетики», СПб, 2009-2011; Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области научных исследований в области индустрии наносистем и материалов», Белгород, 2009; Конференции молодых ученых, СПб, 2010; 17-й Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2010», Москва, 2010; XXIII Российской конференции по электронной микроскопии, Черногловка, 2010; III Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы», Рязань, 2010; 1-й Всероссийской конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», СПб, 2010; XI молодежной научной конференции, СПб, 2010; VI Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011», Москва, 2011; Всероссийских школах-семинарах студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур», Рязань, 2011, 2012; VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2011; I-м Всероссийском конгрессе молодых ученых, СПб, 2012.

На региональных и внутривузовских конференциях: Политехническом симпозиуме, СПб, 2006; 62–67 научно-технических конференциях, посвященных Дню радио, СПб, 2007-2012; 10–15 научных молодежных школах по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем», СПб, 2007-2012; Конференциях (школах-семинарах) по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-

Запада «Физика.СПб», СПб, 2009-2011; 60-65-х научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава СПбГЭТУ, СПб, 2007-2012.

Публикации. Основные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 16 работах, 11 из которых – статьи в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в перечне ВАК, 2 – статьи в других источниках. В список работ входят также свидетельство о регистрации программы для ЭВМ, монография в соавторстве и учебное пособие.

Личный вклад автора. Автором лично выполнены все эксперименты по получению металлооксидов, исследованию их газочувствительных свойств, а также исследованию морфологии образцов методом атомно-силовой микроскопии. Обработка, анализ и обобщение экспериментальных данных, разработка модельных представлений проведены совместно с сотрудниками кафедры микро- и нанoeлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ». В исследованиях влияния электронно-лучевой обработки на газочувствительность (совместные исследования с СПбГТИ(ТУ)) автором проводилось планирование экспериментов, подготовка образцов, анализ газочувствительных свойств и обобщение полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 160 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав с выводами, заключения и списка литературы, включающего 214 наименований. Работа содержит 64 рисунка и 12 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, поставлены цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные выносимые на защиту положения.

Первая глава представляет собой литературный обзор. Рассматриваются физические принципы работы адсорбционных полупроводниковых датчиков и основные положения электронной теории катализа на полупроводниках. Показано, что перспективным направлением развития хемосорбционных сенсоров на основе оксидов металлов является совмещение основных достижений химии катализа и сенсорики. Представлены основные конструкции и способы создания агломеративных, толстопленочных и тонкопленочных металлооксидных сенсоров, включая мультисенсорные системы типа «электронный нос». Установлено, что улучшение газочувствительных свойств может быть достигнуто за счет использования в качестве сенсорных материалов многокомпонентных металлооксидов при правильном подборе их компонентов, принимая во внимание их окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства. На основании анализа литературы сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе рассматриваются основные технологические особенности синтеза металлооксидов методами растворной химии. Выделяются физико-химические особенно-

сти метода химического соосаждения из водных растворов солей металлов по сравнению с золь-гель методами, использующими органические растворители [1].

Нанопорошки оксидов металлов (ZnO , Fe_2O_3 и $ZnFe_2O_4$) были синтезированы методом химического соосаждения. В процессе соосаждения pH раствора солей металлов увеличивали за счет добавления основания (NH_4OH или $NaOH$), чтобы осадить гидроксиды, при строгом контроле pH и скорости перемешивания. Рентгеновский фазовый анализ подтвердил формирование кристаллических фаз ZnO и Fe_2O_3 в образцах бинарных оксидов, и образование $ZnFe_2O_4$ со структурой шпинели с небольшими включениями бинарных оксидов в результате совместного соосаждения солей цинка и железа. Исследования микроструктуры нанопорошков методом растровой электронной микроскопии показали, что размеры наночастиц оксида цинка имеют разброс в диапазоне 20-300 нм (рис. 1, а), в то время как наночастицы оксида железа практически монодисперсны – 10 нм (рис. 1, б), а размеры наночастиц при образовании цинкового феррита составляют 20-30 нм (рис. 1, в). Для исследования газочувствительных свойств нанопорошки оксидов были спрессованы в таблетки.

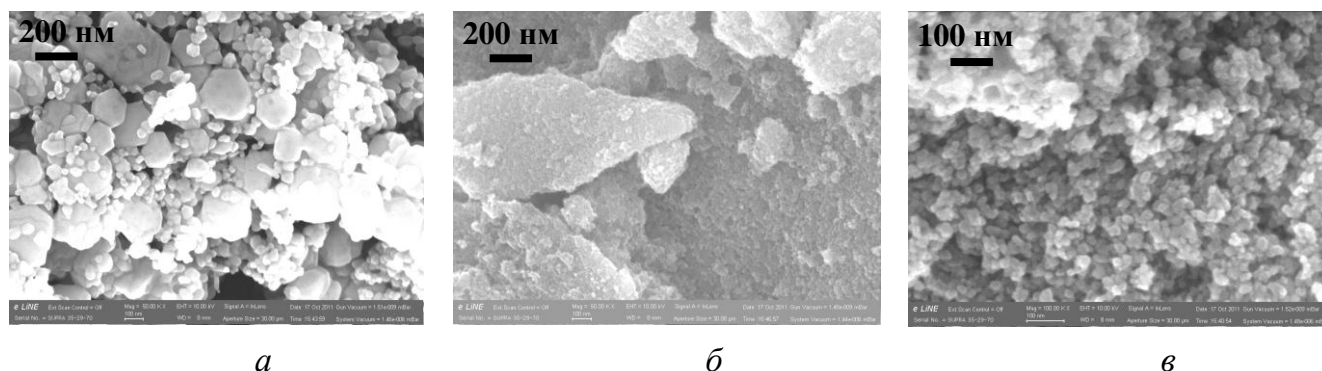


Рис. 1. Микрофотографии нанопорошков, полученных методом химического соосаждения: а – ZnO , б – Fe_2O_3 , в – $ZnFe_2O_4$

Золь-гель методом получены наноструктурированные слои диоксида кремния и нанокомпозиты металлооксидов и диоксида кремния. Прекурсорами для приготовления растворов являлись неорганические соли металлов, тетраэтоксисилан и спирты. На рис. 2, а показана микрофотография фрактального слоя SiO_2 , состоящего из кластеров сферических частиц, образующихся в золь-гель процессе в результате одновременного протекания диффузионно-лимитируемой и кластер-кластерной агрегации. На рисунках 2, б и 2, в представлены изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии, газочувствительных пористых золь-гель нанокомпозитных слоев SnO_2-SiO_2 и $ZnO-SiO_2$, соответственно.

Рассмотрена модель взаимодействия восстанавливающих газов с оксидами металлов, основанная на схеме взаимодействия метанола с двухкомпонентным оксидом, предложенной в работе [2]. Показано, что для улучшения газочувствительных свойств

сенсора перспективна разработка материалов, содержащих центры с разными окислительно-восстановительными и кислотно-основными свойствами. Близрасположенные такие центры способны создать новый кооперативный эффект наносистемы – обеспечить раздельное ускорение процессов адсорбции и окисления молекул газа.

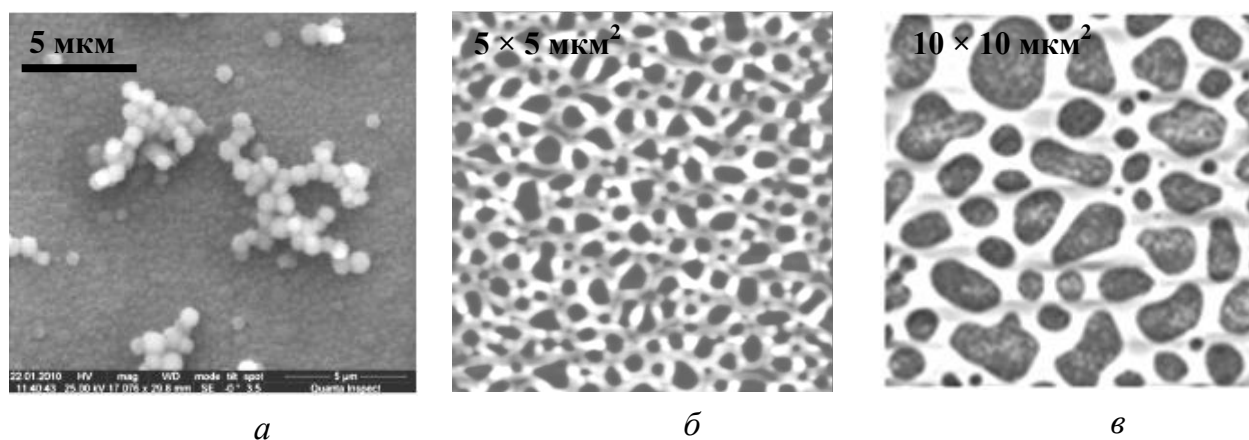


Рис. 2. Морфологические особенности золь-гель слоев:
a – SiO_2 , *б* – $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$, *в* – ZnO-SiO_2

Проведено исследование газочувствительных свойств металлооксидных слоев при воздействии на образцы, нагретые до 300 °С, паров ацетона, этанола и изопропанола (концентрация 1000 ppm), величина чувствительности рассчитывалась как $S = (R_B - R_T) / R_T$, где R_B – сопротивление образца на воздухе, а R_T – сопротивление образца в присутствии газореагента. В таблице 1 представлены экспериментальные данные газочувствительности наноструктурированных слоев ZnO , Fe_2O_3 и ZnFe_2O_4 , полученных методом химического соосаждения. Таблица 2 иллюстрирует результаты исследования газочувствительности нанокомпозитных слоев ZnO-SiO_2 и $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$, полученных золь-гель методом.

Таблица 1. Чувствительность слоев ZnO , Fe_2O_3 и ZnFe_2O_4 , полученных методом химического соосаждения, к парам ацетона и этанола

Образец	S (этанол)	S (ацетон)
ZnO	35	80
Fe_2O_3	8	1500
ZnFe_2O_4	200	100000

Таблица 2. Чувствительность слоев ZnO-SiO_2 и $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$, полученных золь-гель методом, к парам ацетона и изопропанола

Образец	S (изопропанол)	S (ацетон)
ZnO-SiO_2	1.8	7.5
$\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$	3	8

Обнаружено, что значения чувствительности образцов, полученных методом химического соосаждения, больше соответствующих значений для образцов, полученных золь-гель методом. Цинковый феррит обладает лучшими газочувствительными свойствами по сравнению с бинарными оксидами, что находится в согласии с развиваемыми модельными представлениями и объясняется наличием центров двух типов, обладающих разными окислительно-восстановительными и кислотно-основными свойствами, которые принимают участие в процессах адсорбции и окисления молекул газа.

Чрезвычайно высокие значения газочувствительности, которые достигаются при детектировании паров ацетона и этанола структурами, полученными методом химического соосаждения, не объясняются в рамках модели изменения свойств при адсорбции восстанавливающих газов на поверхности полупроводников. Следует отметить, что большая чувствительность часто сопровождается нестабильностью, что свидетельствует о структурно-зависимых свойствах, поэтому развитие новых модельных представлений проводилось на основе физики фракталов и теории перколяции. Экспериментальные результаты могут быть объяснены образованием перколяционного стягивающего кластера при условиях, незначительно превышающих порог протекания. Мощность кластера качественно может быть описана моделью Мандельброта-Гивена с размерностью Хаусдорфа-Безиковича (D), равной 1.89. Эта размерность близка к значению, соответствующему фрактальности бесконечного кластера в двумерном пространстве. Электрофизические свойства перколяционного кластера вблизи порога протекания определяются фрактальностью его остова. Фрактальная размерность Хаусдорфа-Безиковича для проводящего остова близка к соответствующему значению для салфетки Серпинского ($D = 1.62$). Таким образом, фрактальная газочувствительная структура существует в двумерном пространстве и имеет топологическую размерность, равную единице. Это обуславливает возможность блокирования путей протекания при адсорбции на поверхности кислорода в электрически активной форме. При воздействии восстанавливающего газа происходит разблокировка путей протекания с возникновением случайных петель. В идеализированном случае проводимость вследствие данного эффекта может становиться сколь угодно низкой. Кривая Мандельброта-Гивена интересна как модель тем, что имеет петли и ветви (выступы) всех возможных размеров.

Главной особенностью формирования фрактальных структур при химическом соосаждении, в отличие от золь-гель метода, является возможность получения перколяционных кластеров со структурой, близкой к порогу протекания. Получение таких структур золь-гель методом затруднительно из-за резкого уменьшения энтропии системы при упорядочении (росте неорганических полимеров) в процессе поликонденсации и, как следствие, из-за спинодального распада, приводящего к образованию сетчатых структур при условиях намного выше порога протекания.

Данная модель не отрицает, а развивает известные модельные представления, расширяя круг объясняемых эффектов. Блокировка путей протекания, как и в классическом случае, предполагает исключение участков ветвей с сечением менее значения эффективной дебаевской длины экранирования. При появлении молекул восстанавливающих газов происходит их адсорбция на поверхности слоя и химическое взаимодействие с кислородом. Продукты реакции десорбируются с поверхности. При некоторой концентрации восстанавливающего газа это приводит к переходу системы через порог протекания, сокращению путей протекания тока и, следовательно, существенному уменьшению сопротивления. Достоинством этой модели является наглядное подтверждение того, что в адсорбционных полупроводниковых сенсорах с фрактальной структурой значения газочувствительности могут достигать значений, значительно превышающих предельно допустимые в моделях с классической модуляцией проводимости приповерхностных слоев.

Третья глава посвящена разработке комплексных методик диагностики концентраций адсорбционных центров различного типа на поверхности металлооксидов. Исследование распределения поверхностных центров по кислотно-основным свойствам проводилось методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями величины pK_a , характеризующей переход между кислотной и основной формами индикатора, который сопровождается изменением окраски. Проведены эксперименты по спектрофотометрическим исследованиям оптической плотности водного раствора индикатора заданной концентрации (D_0), аналогичного раствора, содержащего навеску исследуемого вещества заданной массы, взаимодействующего с растворителем и адсорбирующего индикатор (D_1), и раствора индикатора, добавленного к растворителю, декантированному после контакта с навеской вещества (D_2). Концентрация активных поверхностных центров с соответствующим используемому индикатору значением pK_a рассчитывалось по формуле:

$$q(pK_a) = \left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \cdot C_{ind} \cdot V_{ind} / D_0,$$

где C_{ind} – концентрация индикатора в растворе; V_{ind} – объем раствора индикатора, взятый для анализа; m_1 и m_2 – близкие по величине массы навесок при определении величин D_1 и D_2 соответственно; знак "+" соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , знак "-" – однонаправленному [3]. На рис. 4 представлено распределение содержания центров различного типа на поверхности нанопорошков ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄, полученных методом химического соосаждения, без учета центров с pK_a 5.0, преобладающих во всех образцах и представляющих собой почти нейтральные гидроксильные группы (их содержание проиллюстрировано вставкой в правом верхнем

углу рисунка). Полученные данные показывают, что на поверхности ZnO преобладают атомы цинка при невысоком содержании гидроксильных групп, а поверхность Fe₂O₃ преимущественно заполнена слабокислыми гидроксильными группами, а также атомами кислорода. Для ZnFe₂O₄ характерно высокое содержание гидроксильных групп, обладающих выраженными кислотными свойствами, а также атомов кислорода.

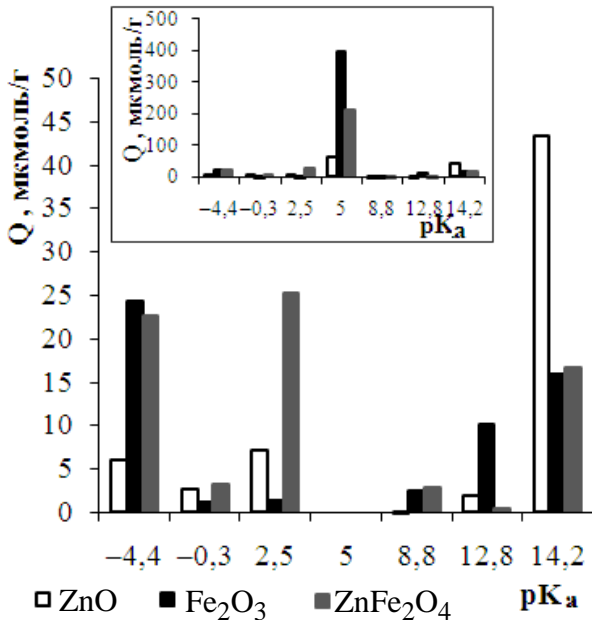


Рис. 4. Распределение центров адсорбции на поверхности ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄

рицательно заряженного кислорода обобщен следующими реакциями, в результате которых образуются свободные электроны, и увеличивается проводимость:

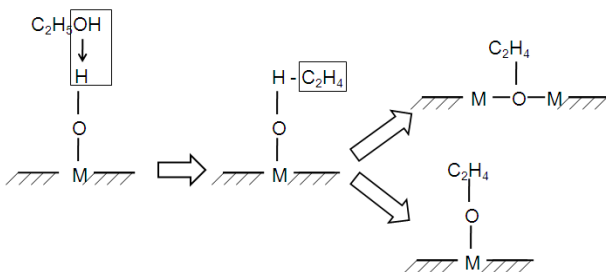
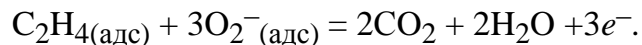
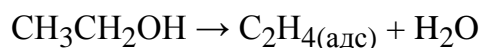


Рис. 5. Механизм взаимодействия металлооксидов и этанола с участием гидроксильных групп кислотного типа

По результатам сравнения газочувствительности и распределения адсорбционных центров предложена схема адсорбции и окисления восстанавливающих газов на примере этанола (рис. 5). Обнаружено, что чувствительность образцов к этанолу коррелирует с концентрацией гидроксильных групп кислотного типа с pK_a 2.5 (рис. 6), что может быть обусловлено способностью молекул C₂H₅OH к адсорбции на центрах данного типа. При температурах детектирования от 300 °С и выше могут иметь место реакции полного окисления этанола до углекислого газа и воды [4]. Механизм взаимодействия этанола с поверхностью оксидов металлов с участием гидроксильных групп кислотного типа и отрицательно заряженного кислорода обобщен следующими реакциями, в результате которых образуются свободные электроны, и увеличивается проводимость:

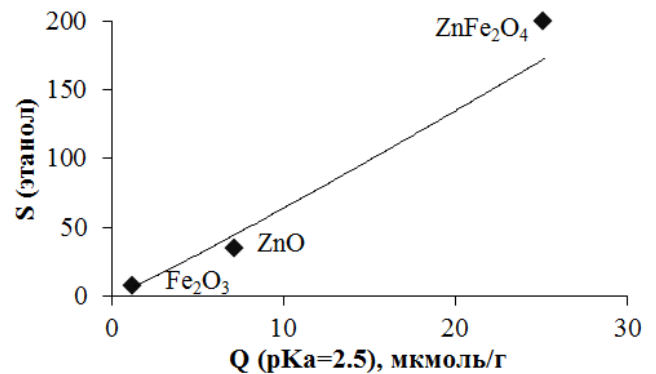


Рис. 6. Зависимость чувствительности к этанолу от содержания гидроксильных групп кислотного типа (pK_a 2.5)

Особенности химического состава поверхности металлооксидных нанопорошков, полученных методом химического соосаждения, исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. С целью количественного анализа содержания каждого элемента в различных связанных состояниях проведено разложение спектров основных уровней кислорода для ZnO (рис. 7, *а*), Fe₂O₃ (рис. 7, *б*), ZnFe₂O₄ (рис. 7, *в*), полученных методом химического соосаждения. При рассмотрении вклада кислорода в виде гидроксильных групп и отрицательно заряженного кислорода обнаружено, что оптимальным условием для достижения повышенной газочувствительности является соизмеримая величина данных пиков, что согласуется с предложенной выше схемой взаимодействия молекул этанола с поверхностью металлооксидов. Данный факт обусловлен тем, что при детектировании восстанавливающих газов происходит два процесса – адсорбция молекул газа и их окисление. Процесс адсорбции происходит с участием гидроксильных групп кислотного типа, в то время как в реакции полного окисления принимает участие отрицательно заряженный кислород. Для достижения большой величины сенсорного сигнала необходимо, чтобы скорости реакций адсорбции и окисления были соизмеримы, следовательно, должно быть соизмеримо количество адсорбционных центров и элементов, за счет которых происходит окисление.

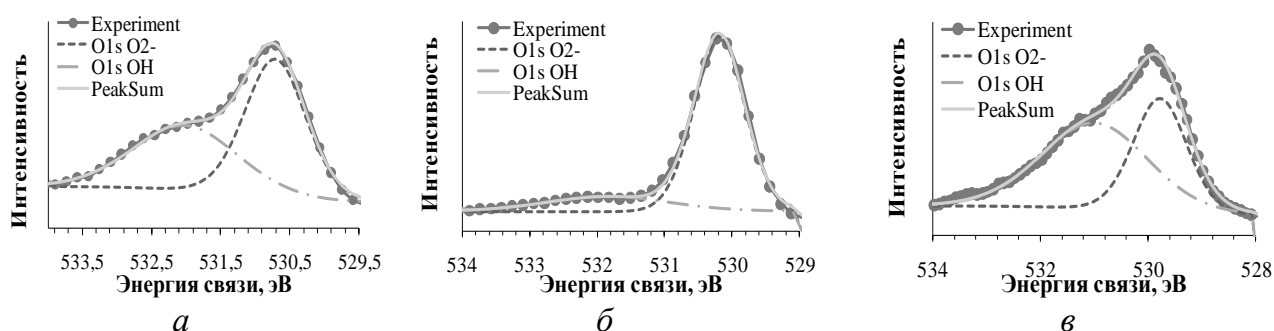


Рис. 7. Рентгеновские фотоэлектронные спектры основных уровней кислорода в образцах: *а* – ZnO, *б* – Fe₂O₃, *в* – ZnFe₂O₄

Газочувствительные свойства слоев ZnO, полученных методом химического соосаждения, исследованы методом спектроскопии импеданса в диапазоне частот 100 Гц – 500 кГц. На рис. 8 приведены диаграммы Найквиста образца, находящегося в атмосфере воздуха (рис. 8, *а*), в присутствии паров ацетона и паров изопропанола (рис. 8, *а*, *б*) при температуре детектирования 350 °С. Обнаружено, что в присутствии восстанавливающих газов-реагентов в низкочастотной области на диаграммах Найквиста появляется индуктивная составляющая, появление которой объясняется особенностями структуры образцов вблизи порога протекания. Из модельной схемы перколяционного кластера Мандельброта-Гивена видно, что структура вблизи порога протекания имеет участки, представляющие собой петли различных диаметров. При низких частотах петлеобразу-

ющие пути становятся более выгодными по сравнению с емкостными, которые в реальном сенсорном слое могут представлять диэлектрическую прослойку между двумя проводящими полупроводниковыми зернами. Таким образом, данная схема объясняет индуктивный характер спектроскопии импеданса при низких частотах.

Величины чувствительности к восстанавливающим газам рассчитывали при всех частотах как $S_{Re} = ReZ_B / ReZ_T$, где ReZ_B – реальная компонента комплексного сопротивления в атмосфере воздуха, ReZ_T – реальная компонента комплексного сопротивления в присутствии газа-реагента, и $S_{Im} = ImZ_B / ImZ_T$, где ImZ_B – мнимая компонента комплексного сопротивления в атмосфере воздуха, ImZ_T – мнимая компонента комплексного сопротивления в присутствии газа-реагента. В таблице 3 приведены максимальные значения чувствительности к парам ацетона и изопропилового спирта, рассчитанные по действительной и мнимой компонентам импеданса, а также значения частот, при которых они достигаются.

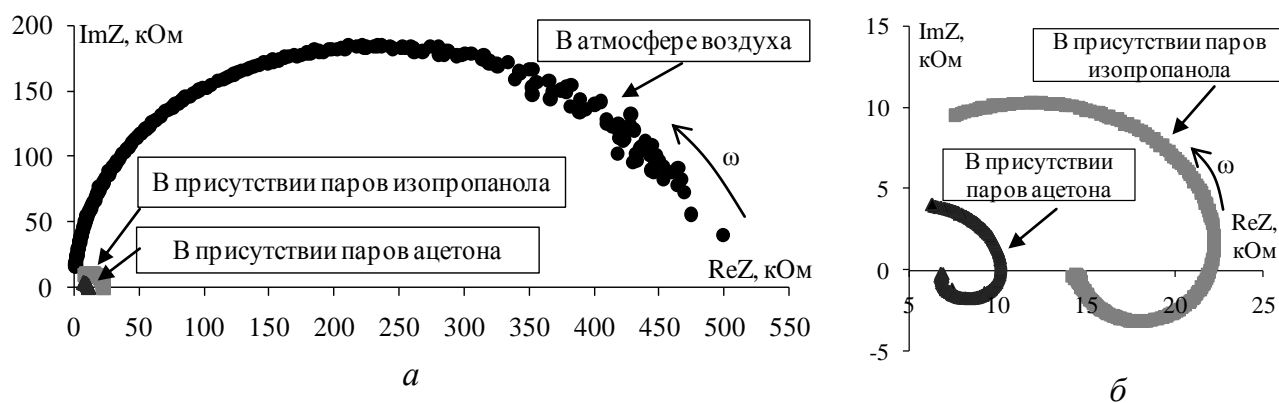


Рис. 8. Диаграммы Найквиста слоев оксида цинка: *а* – в атмосфере воздуха и в присутствии паров восстанавливающих газов, *б* – в присутствии паров восстанавливающих газов

Таблица 3. Чувствительность слоев ZnO к парам ацетона и изопропанола, рассчитанная по вещественной и мнимой компоненте

Атмосфера	В присутствии паров изопропанола		В присутствии паров ацетона	
f , Гц	1123	46616	7175	10147
S_{Re}	35	3	90	4
S_{Im}	125	2449	534	5243

В четвертой главе рассмотрены возможности увеличения чувствительности металлооксидных слоев, полученных золь-гель методом, которые заключаются в управляемом регулировании соотношения между концентрациями адсорбционных центров различного типа путем модификационного облучения потоком ускоренных электронов. Рас-

смотрены основные процессы, происходящие при взаимодействии электронов с поверхностью твердого тела и воздушной средой. Воздействие ускоренных электронов приводит к изменению концентраций адсорбционных центров различного типа, обусловленному чередованием реакций гидроксирования и дегидроксирования поверхности [3]. Обнаружено, что при увеличении поглощенной дозы облучения на поверхности нанокомпозитных слоев $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ увеличивается содержание кислотных гидроксильных групп (pK_a 2.5) при одновременном уменьшении концентрации атомов металла (pK_a 14.2) (рис. 9), что согласуется с моделью превращения одного типа центров в другой. Увеличение поглощенной дозы приводит также к увеличению чувствительности модифицированных образцов к парам ацетона и изопропилового спирта. В целом наблюдаемый рост газочувствительности металлооксидов с ростом поглощенной дозы коррелирует с образованием дополнительных адсорбционных центров (рис. 10).

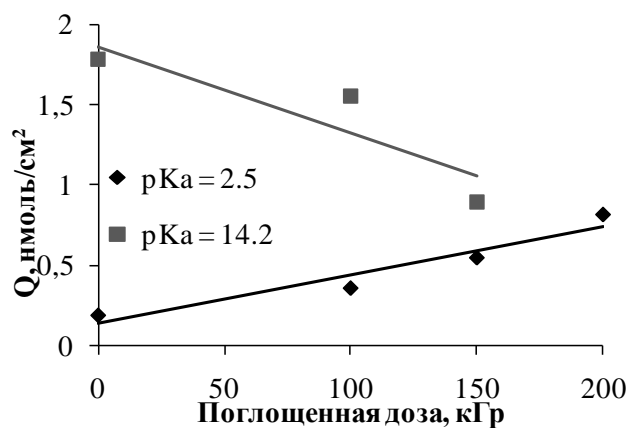


Рис. 9. Концентрация адсорбционных центров нанокомпозита $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ при электронно-лучевой обработке с разной поглощенной дозой

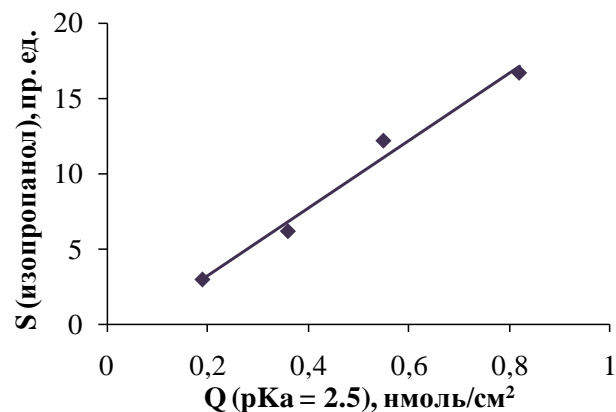


Рис. 10. Зависимость чувствительности нанокомпозита $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ от концентрации гидроксильных групп кислотного типа на его поверхности

Таким образом, в работе показано, что модификация ускоренными электронами образцов на основе диоксида олова, полученных золь-гель методом, приводит к увеличению содержания центров адсорбции молекул ацетона и изопропилового спирта и, соответственно, чувствительности к этим газам.

В заключительном подразделе рассмотрены возможности применения разработанных модельных представлений о взаимодействии оксидных материалов с этанолом для создания новых эффективных материалов – катализаторов окисления этанола в топливных элементах.

В заключении сформулированы основные научные и практические результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. В полученных в работе слоях ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ чувствительность феррита цинка к парам этанола почти в 6 раз превышает чувствительность оксида цинка и в 25 раз – оксида железа, а чувствительность к парам ацетона увеличивается в 1250 раз по сравнению с оксидом цинка и приблизительно в 70 раз по сравнению с оксидом железа, что обусловлено функциональными особенностями металлических адсорбционных центров, ответственных за процессы адсорбции и окисления, а также особенностями адсорбции гидроксильных групп.

2. Методом соосаждения получены образцы со значениями газочувствительности, превосходящими в 10⁵ раз типичные значения. Для объяснения высоких значений газочувствительности предложена модель, учитывающая фрактальность структуры газочувствительного слоя в виде перколяционного кластера, мощность которого незначительно превышает порог протекания.

3. Чувствительность образцов оксида цинка, полученных методом химического соосаждения, к парам ацетона и спирта превосходит значения чувствительности образцов, полученных золь-гель методом, в 10 и 20 раз, соответственно, что находит объяснение в рамках модели спинодального распада в золь-гель процессе.

4. Впервые индикаторным методом установлена количественная закономерность распределения поверхностных адсорбционных центров по кислотно-основным свойствам и определены корреляционные зависимости чувствительности образцов к этанолу от концентрации гидроксильных групп с pK_a 2.5.

5. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что для ZnFe₂O₄ наблюдаются соизмеримые пики от кислорода поверхностных гидроксильных групп, ответственных за адсорбцию молекул газа, и отрицательно заряженного кислорода, принимающего участие в их окислении, что обеспечивает увеличение его газочувствительности по сравнению с однокомпонентными оксидами.

6. Впервые предложен механизм адсорбции и окисления этилового спирта на поверхности металлооксидов с участием гидроксильных групп кислотного типа.

7. Обнаружено, что в присутствии восстанавливающих газов при низких частотах аналитический отклик спектроскопии импеданса носит индуктивный характер, что коррелирует с разработанной моделью перколяционного кластера на пороге протекания с большим содержанием петель разного диаметра. Особенности импедансного отклика фрактальных структур могут быть рекомендованы для разработки новых аналитических методик диагностики газочувствительных структур перколяционного типа.

8. Электронно-лучевое модифицирование слоев SnO₂-SiO₂ с поглощенной дозой 200 кГр приводит к увеличению концентрации адсорбционных центров в виде гидроксиль-

ных групп кислотного типа в 4.3 раза, и, соответственно, росту чувствительности к парам ацетона в 3.6 раз, а к парам изопропилового спирта – в 5.6 раз.

Список цитируемой литературы

1. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов. 2-е издание. / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. – СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2008. – 225 с.
2. Gas-sensitive properties of thin film heterojunction structures based on $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ nanocomposites / M. Ivanovskaya, D. Kotsikau, G. Faglia et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2003. – V. 93. – P. 422–430.
3. Mjakin S. V., Sychov M. M., Vasiljeva I. V. Electron Beam Modification of Solids: Mechanisms, Common Features and Promising Applications. – NY: Nova Science, 2009. – 125 pp.
4. Nanocomposites $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$: sensor and catalytic properties / M. Rumyantseva, V. Kovalenko, A. Gaskov et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – V. 118. – P. 208-214.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи из перечня изданий, рекомендованных ВАК:

1. Функциональный состав поверхности и сенсорные свойства ZnO , Fe_2O_3 и ZnFe_2O_4 / Карпова (Налимова) С. С., Мошников В. А., Мякин С. В., Коловангина Е. С. // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, Вып. 3. – С. 369-372.
2. Синтез и характеристика наноструктурированных слоев оксида цинка для сенсорики / Крастева Л. К., Димитров Д. Ц., Папазова К. И., Николаев Н. К., Пешкова Т. В., Мошников В. А., Грачева И. Е., Карпова (Налимова) С. С., Канева Н. В. // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, Вып. 4. – С. 570-575.
3. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors (Иерархические наноструктурированные полупроводниковые пористые материалы для газовых сенсоров) / Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Kuznezov V. V., Maximov A. I., Karpova (Nalimova) S. S., Ponomareva A. A. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – V. 356. – P. 2020-2025.
4. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes (Наноструктурированные материалы, полученные в условиях иерархической самосборки и модифицированные производными формами фуллеренов) / Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Maraeva E. V., Karpova (Nalimova) S. S., Aleksandrova O. A., Alekseyev N. I., Kuznetsov V. V., Olchowik G., Semenov K. N., Startseva A. V., Sitnikov A. V., Olchowik J. M. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – V. 358. – P. 433-439.
5. Net-like structured materials for gas sensors (Сетчатые структурированные материалы для газовых сенсоров) / Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Karpova (Nalimova) S. S., Maraeva E. V. // Journal of Physics: Conference Series. – 2011. – V. 291. – P. 012017.

6. Управляемый синтез тонких стекловидных пленок / Аверин И. А., Карпова (Налимова) С. С., Мошников В. А., Никулин А. С., Печерская Р. М., Пронин И. А. // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 1. – С. 23-25.

7. Сетчатые иерархические пористые структуры с электроадгезионными контактами / Грачева И. Е., Карпова (Налимова) С. С., Мошников В. А., Пщелко Н. С. // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2010. – Вып. 8. – С. 27-32.

8. Об особенностях спектров полной проводимости сетчатых нанокompозитных слоев на основе диоксида олова / Карпова (Налимова) С. С., Грачева И. Е., Мошников В. А. // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2010. – Вып. 4. – С. 3-8.

9. Карпова (Налимова) С. С. Механизм взаимодействия восстанавливающих газов с оксидами металлов // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2012. – Вып. 6. – С. 15-24.

10. Диагностика газочувствительных свойств наноматериала на основе оксида цинка в переменном электрическом поле / Грачева И. Е., Карпова (Налимова) С. С., Мошников В. А. // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. – 2012. – Вып. 5. – С. 96-102.

11. Смешанные металлооксидные наноматериалы с отклонением от стехиометрии и перспективы их технического применения / Грачева И. Е., Мошников В. А., Налимова С. С. // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. – 2012. – № 42(2). – С. 59-67.

статьи из других источников:

12. Gas-sensitive hierarchical porous nanostructures for multisensor systems (Газочувствительные иерархические пористые наноструктуры для мультисенсорных систем) / Gracheva I. E., Karpova (Nalimova) S. S., Moshnikov V. A. // Annual proceedings the Technical University of Varna. – 2010. – P. 97-102.

13. Исследование газочувствительных оксидов металлов, полученных золь-гель методом / Карпова (Налимова) С. С., Бобков А. А. // Молодой ученый. – 2012. – № 9 (44). – С. 21-25.

свидетельство о регистрации программы для ЭВМ:

14. Грачева И. Е., Карпова (Налимова) С. С., Мошников В. А. Построение годографов импеданса различных эквивалентных цепей. Свидетельство № 20106115470 о государственной регистрации программы для ЭВМ.

соавторство в монографии и учебном пособии:

15. Основы водородной энергетики / Под ред. проф. Мошникова В. А. и проф. Терукова Е. И. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2010. – 288 с.

16. Наноматериалы / Под. ред. проф. Мошникова В. А. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2010. – 94 с.