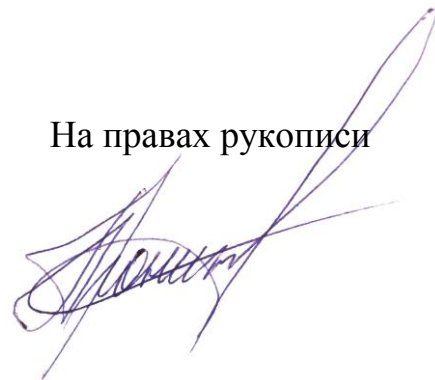


На правах рукописи

Пронин Игорь Александрович



**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ  
ИЕРАРХИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СЕНСОРНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ**

Специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники; 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург  
2015

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

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор Аверин Игорь Александрович

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, профессор Мошников Вячеслав Алексеевич

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук Сычев Максим Максимович, заведующий кафедрой теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Кандидат физико-математических наук Томаев Владимир Владимирович, инженер-исследователь кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения, Санкт-Петербургский государственный университет

Ведущая организация:

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «17» декабря 2015 г. в 15 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 на сайте университета: <http://www.eltech.ru/>.

Автореферат разослан «16» октября 2015 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета



Мошников В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования.

Современный этап развития микро- и наносистемной техники, сенсорики и материалов для катализа характеризуется бурным развитием так называемых иерархических структур. Например, газочувствительные сенсоры возникли в 70-е годы XX века как керамические прессованные образцы порошков оксидов *n*-типа с вмонтированным внутри нагревателем. Затем развивались датчики, созданные по технологии микроэлектроники на основе тонких пленок. Необходимость создания дешевых индикаторов вредных и горючих газов стимулировала разработку модельных представлений, связанных с поликристаллическими материалами, в которых изменение сопротивления обусловлено изменением сечения каналов протекания тока или даже их прерывания за счет модуляции длины экранирования Дебая при блокировании адсорбированными атомами кислорода и их разблокировании при появлении восстанавливающего газа [1,2]. В этом направлении, в частности, в СПбГЭТУ были разработаны сетчатые структуры на основе золь-гель технологии с размером ветвей, соизмеримых с длиной экранирования Дебая, объёмные сетчатые структуры, обеспечивающие возможность регистрации состава газовой среды при переходе к импедансной схеме измерения, специальные сенсорные структуры с перколяционным кластером, возникающим и исчезающим при появлении детектируемых газов. При этом газочувствительность была повышена в  $10^4 - 10^5$  раз.

Подобные тенденции происходят и в других направлениях применения наноструктурированных материалов, развиваются новые принципы материаловедения (например, модульный принцип [3]). Потенциальное создание физико-химических основ и технологических приемов получения наноблоков, участвующих в самосборке или самоорганизации, для создания структуры следующего уровня иерархии представляется актуальным и обещает значительный прогресс во многих областях науки и техники. Развитие сдерживается недостаточной изученностью физических и химических сил, преобладающих на различных участках скейлинга [4,5]. Таким образом, диссертационная работа «Физико-химические особенности формирования иерархических наноструктур для сенсорных элементов» представляет научный и практический интерес.

Целью работы являлась разработка физико-химических и электрофизических моделей создания наноконструктивных и иерархических структур для различных технических применений (особое внимание уделено традиционной тематике, связанной с газочувствительностью).

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Углубленное изучение и создание моделей роста фрактальных агрегатов в золь-гель системах с учетом влияния различных технологических факторов: температуры созревания, вязкости и pH золя.

2. Разработка программных продуктов, обеспечивающих анализ особенностей эволюции фрактальных агрегатов, а также структур с более высоким уровнем иерархии, созданных на основе этих фракталов (в т.ч. перколяционные модели сенсорных структур).

3. Изучение возможностей формирования структур со сверхразвитой поверхностью путем активации взаимодействия золь-гель систем с подложкой.

4. Изучение возможности применения иерархических структур на основе наночастиц для специальных целей.

5. Изучение эффектов, возникающих на границе раздела наночастиц, включая термо-вольтаический эффект и фотокаталитические процессы разрушения органических веществ.

6. Разработка рекомендаций по применению новых научно-технических решений для газовой сенсорики, биологии и медицины.

### **Методы исследования:**

Фазовый состав и размер кристаллитов пленок был исследован с помощью рентгеновского фазового анализа на рентгеновском дифрактометре *D8 Advance (Bruker, США)* с использованием *Cu-K $\alpha$*  излучения (длина волны 1.5406 Å) в диапазоне  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $80^\circ$ .

Исследование структуры поверхности поверхности полученных пленок производилось на атомно-силовом микроскопе *NTEGRA Therma (NT-MDT, Россия, г. Зеленоград)* в контактном, полуконтактном и бесконтактном режимах и на растровом электронном микроскопе *JSM 5510 (JEOL, Япония)*. Для исследования состава полученных после отжига пленок был применен метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на системе микроанализа, входящей в состав растрового электронного микроскопа.

Исследование газочувствительных свойств систем *ZnO/ZnO-Me* проводилось на автоматизированной лабораторной установке, изготовленной на кафедре общей и неорганической химии Софийского университета «Св. Климент Охридский».

### **Практическая значимость полученных в работе результатов:**

1. Разработаны новые принципы материаловедения, включающие исследование физико-химических закономерностей, позволяющих управлять процессами получения наночастиц заданных размеров (вплоть до квантоворазмерных), заданной формы и заданной фрактальности.

2. Предложен новый способ получения новых наноструктурированных объектов с субнаноразрешением, обусловленным процессами самосборки с молекулярного уровня в локальных местах подложки, совместимый с требованиями микро- и нанoeлектроники, гибкой электроники.

3. Установлено, что взаимосвязь между сенсорными и каталитическими свойствами наносистем предопределяется как свойствами отдельных наноэлементов (размеры, форма, фрактальная размерность) и способом их сборки на более высоких уровнях организации, так и возникающими кооперативными эффектами.

4. Разработаны рекомендации по применению новых научно-технических решений для газовой сенсорики, биологии, экологии и медицины.

### **Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Модель определения концентрации и среднего размера наночастиц в золе, учитывающая последовательно-параллельный характер процессов гидролитической поликонденсации, в комплексе с разработанными программными продуктами обеспечивает оценку кинетики роста и эволюции частиц при различных технологических режимах синтеза.

2. Локальная активация изменения взаимодействия в системе «подложка – золя» позволяет получать принципиально новые наноструктурированные объекты с субнаноразрешением, обусловленным процессами самосборки и самоорганизации с молекулярного уровня. Такие наносистемы совместимы с требованиями нано- и микросистемной техники и гибкой электроники.

3. Модель, учитывающая спинодальный распад зольей и перколяционные явления в материалах на их основе, позволяет предсказать тенденцию эволюции эффективных параметров одиночных фрактальных агрегатов (таких как средний диаметр и фрактальная размерность) и особенности их объединения в иерархические наносистемы в зависимости от технологических условий проведения эксперимента.

4. В иерархических системах, состоящих из слоёв *ZnO* и *ZnO-Me* (*Me* – *Cu, Fe*), при изменении температуры в условиях отсутствия ее градиента возникает термовольтаический эффект.

5. Фотокаталитические и сенсорные свойства наноматериалов предопределяются индивидуальными параметрами отдельных наноэлементов (фрактальность, размер), а также способом их иерархической сборки и наноструктурированием.

**Научной новизне** отвечают все научные положения.

**Внедрение результатов работы:** материалы, полученные в результате работы над диссертацией, внедрены в учебный процесс Пензенского государственного университета

и Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина).

**Результаты работы использованы** при выполнении отчетов по НИР: «Развитие научных основ формирования наноструктурированных материалов на основе композиций полупроводниковых оксидов для газовых сенсоров систем безопасности» № 2014/151 (код проекта 117); «Мультисенсоры на основе пористых наноструктурированных материалов», ГК № 07.514.12.4014; «Исследование закономерностей формирования наносистем с заданными свойствами на основе самоорганизующихся структур для nanoиндустрии», № 01201255886; проектной части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России № 16.2112.14/К от 17.07.2014 года по теме «Получение и исследование пористых систем, функционализированных наноматериалами, для применений в фотонике, сенсорике и медицине». Также результаты диссертационного исследования используются при чтении лекций по дисциплине «Физическая химия и кристаллофизика материалов электронной техники» и при выполнении лабораторных работ по дисциплине «Основы технологии материалов электронной техники».

**Апробация результатов диссертационной работы:**

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, семинарах и школах:

**На международных конференциях:** *Sixth Balkan Conference on Glass Science & Technology*, 18<sup>th</sup> *Conference on Glass and Ceramics, Nessebar*, 2014; *5<sup>th</sup> National Crystallographic Symposium with International Participation, Sofia*, 2014; Международном симпозиуме «Надежность и качество», Пенза, 2010 – 2014; Международной научно-методической конференции «Университетское образование», Пенза, 2010 – 2014; Молодежной школе с международным участием «Материалы и технологии гибкой электроники», г. Санкт-Петербург, 2013; Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск, 2013.

**На всероссийских конференциях:** Всероссийской научной школе «Волоконно-оптические, лазерные и нанотехнологии в наукоемком приборостроении», Пенза, 2013; Научно-технической конференции «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники», Пенза, 2011, 2013; Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур», Рязань, 2012; Молодежной школе «Физика и технология микро- и наносистем», г. Санкт-Петербург, 2010, 2011.

**На региональных и внутривузовских конференциях:** Научно-технической конференции, посвященной Дню радио, Санкт-Петербург, 2013; Научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет», Пенза, 2010 – 2014.

**Публикации.** Основные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 11 работах, 10 из которых – статьи в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в Перечне ВАК, 1 статья в других источниках. В список работ входят также патенты РФ, свидетельства о регистрации программ для ЭВМ, учебные пособия, методические рекомендации, монография.

**Личный вклад автора.** Автором лично выполнены все эксперименты по получению иерархических наноматериалов для выбранных практических применений. Исследования полученных образцов выполнялись совместно с сотрудниками факультета химии и фармации Софийского университета «Св. Климент Охридский» и СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Автором лично разработаны модели возникновения и эволюции одиночных нанообъектов, модели формирования наносистем на их основе, перколяционные модели газовых сенсоров. Анализ и обсуждение результатов, связанных с возникновением термовольтаического эффекта в пленках оксида цинка, проводились совместно с сотрудниками СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и университета Флориды. Подготовка публикаций проведена автором совместно с соавторами.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация изложена на 183 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав с выводами, заключения и списка литературы, включающего 158 наименований. Работа содержит 85 рисунков и 5 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**Первая глава** представляет собой литературный обзор. В нём рассматриваются физико-химические закономерности изготовления чувствительных элементов газовых сенсоров методом золь-гель технологии, а также модельные представления функционирования данных элементов. Сформулированы выводы, на основании которых поставлены задачи диссертационной работы.

**Вторая глава** посвящена разработке моделей, моделированию и экспериментальным проверкам закономерностей возникновения и эволюции одиночных нанообъектов, включая управление их размерами, концентрацией и фрактальностью. При этом выделена предопределяющая закономерность, описывающая изменение концентрации центров нуклеации и спад количества мономеров в процессе золь-гель перехода. Показано, что адекватное описание реальных зависимостей может быть достигнуто при использовании упрощенной модели с небольшим количеством эффективных параметров, которые зависят от совокупности технологических факторов, которые, как правило, являются скрытыми, но тенденции их изменения позволяют реализовывать предсказательные функции модели.

На ранних этапах созревания зольей происходят реакции гидролиза и поликонденсации, математическое моделирование которых достаточно затруднено, поскольку гидролитическая поликонденсация является сложным параллельно-последовательным процессом, многие стадии которого, особенно, ранние, обратимы, например, за счёт протекания ретроэтерификации и алкохолиза. Поэтому был разработан подход, включающий следующие приближения и допущения (рис. 1): время протекания процессов гидролитической поли-

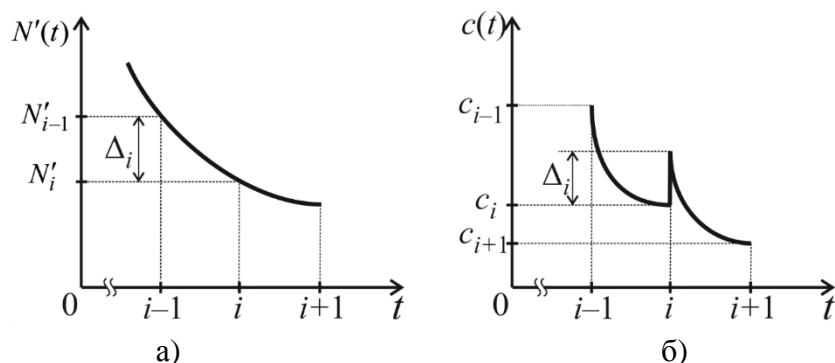


Рис.1. Кинетика процессов гидролиза (а) и поликонденсации (б) в рамках разработанной модели

конденсации разбивалось на интервалы  $\delta t$ ; считалось, что внутри каждого интервала происходят процессы поликонденсации в соответствии с уравнением быстрой коагуляции Смолуховского, в результате чего происходил рост наночастиц, а их концентрация  $c(t)$  со временем падает; в начале каждого интервала  $\delta t_i$  в реакционную смесь вбрасывалось некоторое

количество мономеров  $\Delta_i$ , сформированное путем гидролиза на  $i - 1$  интервале, что приводило к уменьшению концентрации прекурсоров  $N'$ . При уменьшении интервала времени  $\delta t$  искомая кривая  $c(t)$  стремится к своему истинному виду. Если считать, что среднее число мономеров  $\bar{N}$  диаметром  $d_0$  в индивидуальных наноэлементах в некоторый момент времени можно определить как  $\bar{N} = \frac{c_0}{c(t)}$ , то их средний размер  $\bar{d}$  можно найти из уравнения:

$$\bar{d} = \alpha' d_0 \bar{N}^{1/D}, \quad (1)$$

где  $\alpha'$  – коэффициент, отражающий переход массового фрактала в поверхностный;  $D$  – фрактальная размерность наночастицы.

Для количественной оценки разработанной модели исследованы возникновение и эволюция одиночных нанобъектов в системе «диоксан – вода – тетраэтоксисилан». Выбор данной системы основан на том, что кинетика гидролиза в ней детально исследована и имеются аналитические выражения кинетических зависимостей при использовании в качестве катализатора соляной кислоты. На рис. 2 представлены результаты моделирования роста одиночных нанобъектов в соответствии с (1) в исследуемой системе при pH = 2; 2,5; 3. По истечении времени созревания, соответствующего точкам 1, 2, 3 на рис. 2, все растворы наносились на кремниевые подложки методом центрифугирования и отжигались при 550 °С в течение 90 минут. Средний размер нанобъектов определялся с помощью атомно-силовой микроскопии, результаты которой представлены на рис. 3 (номер скана на рис. 3 соответствует номеру точек рис. 2). Как видно, разработанные модельные представления достаточно точно описывают экспериментальный рост нанобъектов. Для точек 1 и 2 относительная погрешность не превышает 25 %. При больших временах созревания (точка 3) относительная погрешность превышает 100 %, что ограничивает количественное прогнозирование. Кроме того, в процессе отжига пленки на подложке происходят такие пре-

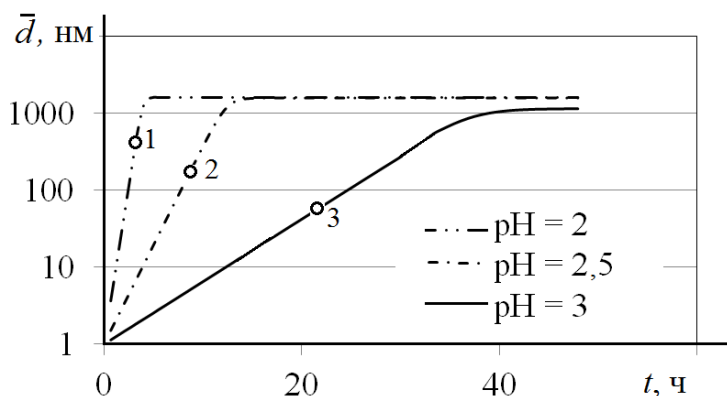


Рис.2. Результаты моделирования кинетики роста одиночных нанобъектов в системе «диоксан – вода – тетраэтоксисилан»

ращения как испарение растворителя, синерезис, кристаллизация, которые не учтены в разработанной модели, но вносят вклад в итоговое значение размеров.

вращения как испарение растворителя, синерезис, кристаллизация, которые не учтены в разработанной модели, но вносят вклад в итоговое значение размеров.

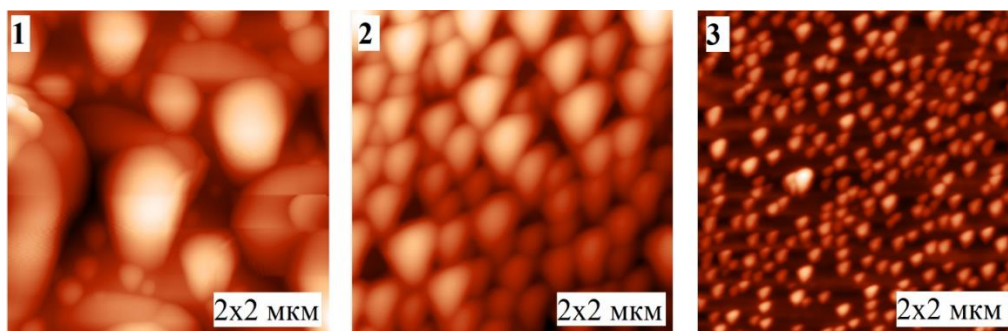


Рис.3. Структура поверхности пленок SiO<sub>2</sub>, полученных при различных условиях синтеза, в соответствии с точками на рис. 2

Также разработанная модель нуклеации и изменения концентрации единичных нанобъектов обладает предсказательными свойствами и может быть эффективно использована для оптимизации процессов формирования наносистем путем изменения таких эффективных параметров, как вязкость золя и температура его созревания. Результаты моделирования, проведенного в диссертационной работе, согласуются с экспериментальными результатами, в которых наблюдалось уменьшение размеров первоначальных нанобъектов при росте вязкости золя в ряду растворителей этанол, бутанол-1, бутанол-2.

Экспериментальное исследование влияния температуры созревания золь на эволюцию и рост нанобъектов было проведено на примере системы «вода – этанол – тетраэтоксисилан». Все растворы были приготовлены при одинаковых условиях и имели иден-

точный состав, но созревали при различных температурах. Экспериментально установлено, что при повышении температуры созревания средний размер первичных нанобъектов увеличивается и, соответственно, уменьшается их концентрация на единицу площади подложки. Адекватное описание полученных результатов также было достигнуто путем использования разработанной упрощенной модели, включающей небольшое количество переменных.

Для достижения и удовлетворения требований, предъявляемых к изделиям микро- и нанoeлектроники нового поколения, разработан способ получения нанобъектов с суб-наноразрешением, использующий сочетание традиционно разделяемых технологий «сверху-вниз» и «снизу-вверх». В качестве локальной технологии «сверху-вниз» выбрано локальное анодное окисление (ЛАО), в качестве технологии «снизу-вверх» применялся золь-гель метод. При этом было использовано обнаруженное резкое уменьшение концентрации мономеров, а значит, наличие процесса самосборки в окисленной области, выявленное с помощью разработанной модели. На рис. 4 приведены результаты, демонстрирующие преимущественную самосборку с молекулярного уровня нанобъектов на отрезке прямой, созданной методом ЛАО.

Таким образом, использование разработанной упрощенной модели с небольшим набором характеристических эффективных параметров позволяет адекватно описать реальные зависимости. Эти эффективные параметры, безусловно, зависят от совокупности технологических факторов и, как правило, являются скрытыми, но тенденция их изменения позволяет реализовывать предсказательные функции модели.

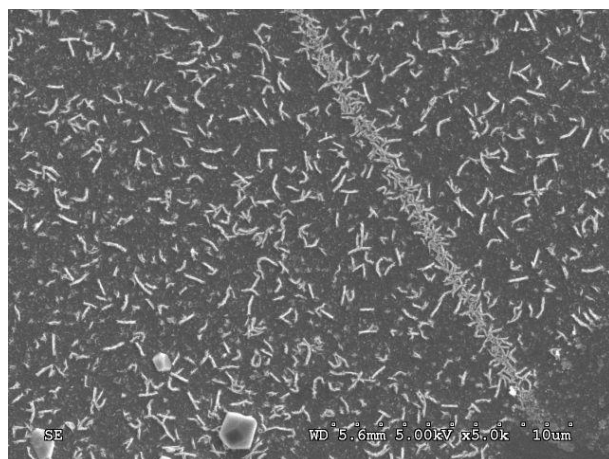


Рис.4. Самосборка на отрезке прямой, созданной методом ЛАО кремния

**Третья глава** посвящена рассмотрению принципов формирования наносистем на базе возникающих или предварительно сформированных нанобъектов. При этом все исследования были направлены на обеспечение расширения возможностей наносистем при разработке газовых сенсоров, катализаторов, суперконденсаторов. На рис. 5 представлена использованная методика изготовления нанострук-

турированных пленок на основе ZnO для рассматриваемых применений.

В некоторых случаях процесс роста первичных нанобъектов происходит согласно (1) до тех пор, пока все молекулы не закрепятся на одном остове, т.е. возникнет перколяционный стягивающий кластер полимера. Однако, чаще всего, этого не происходит из-за спиноподобного распада раствора. Часто при золь-гель процессах спиноподобный распад может происходить до достижения порога перколяции и образования перколяционного кластера, что связано с химическим переохлаждением.

На рис. 6 представлена структура поверхности пленок составов ZnO-Cu (рис. 6 а, б) и ZnO-Fe (рис. 6 в, г), полученных по представленной на рис. 5 методике. На основе данного рисунка можно выделить два уровня иерархии в исследованной системе. Первичные нанобъекты, собранные во фрагменты доперколяционных структур, формируют трехмерную сетку наноматериала, которая является результатом спиноподобного распада золя.

Рентгеновский фазовый анализ полученных образцов показывает наличие только вюрцитной фазы, а смещение рефлексов указывает на образование твердых растворов на основе ZnO. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия образцов показывает равномерное распределение катионов модификаторов по поверхности пленки, однако, соотношение  $[Zn^{2+}]:[Me^{n+}]$  отличается от заложенного в золе. Рассчитанные кривые распре-



деления гидросокомплексов от рН раствора позволяют объяснить невозможность их осаждения в пропорции, заложенной в золе.

Процессы сильного охлаждения золя ниже температуры заморзания приводят к новому эффекту образования самоорганизованных веретенообразных объектов (рис.7).

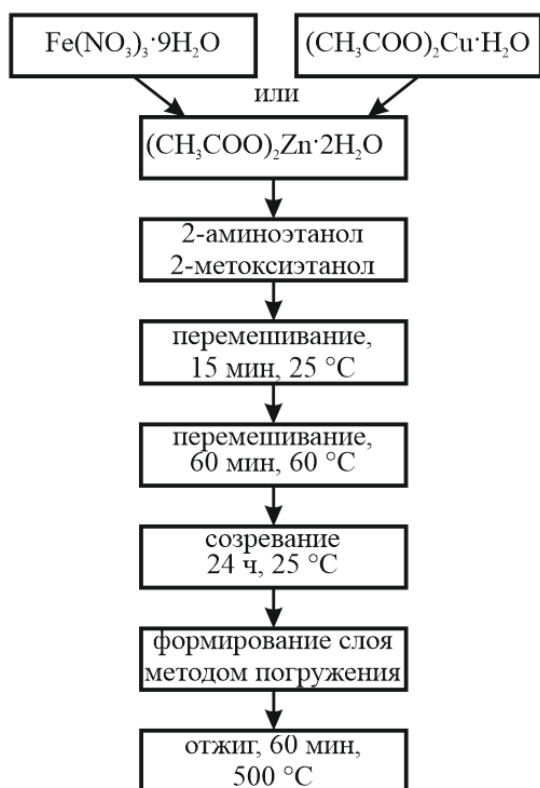


Рис.5. Методика получения наноструктурированных пленок на основе ZnO

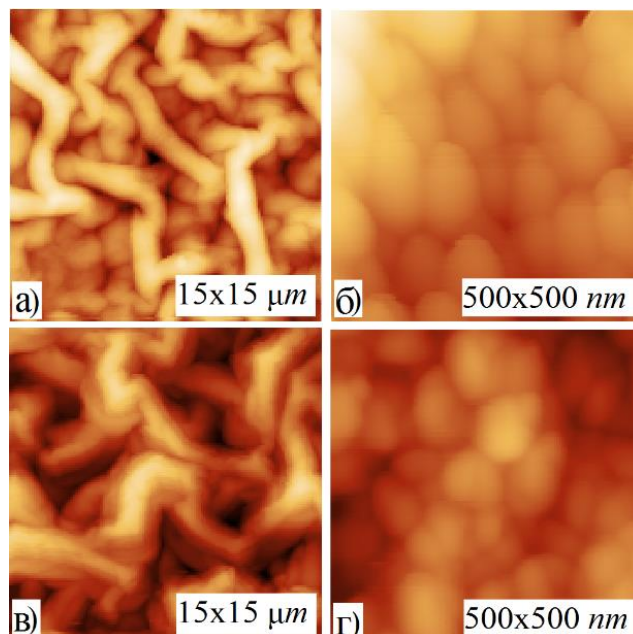


Рис.6. Структура поверхности пленок ZnO-Cu (а, б), ZnO-Fe (в, г), отражающая два уровня иерархии

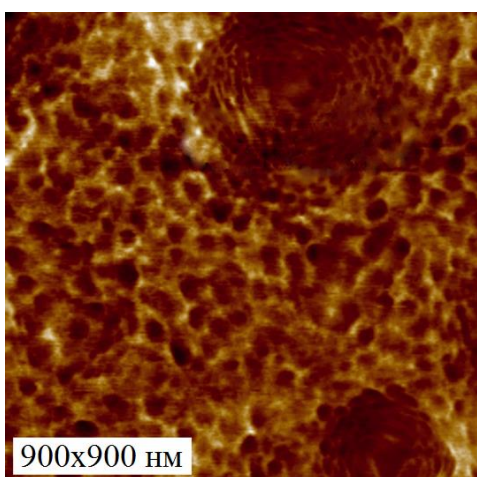


Рис.7. Самоорганизованные веретенообразные агрегаты

Данный эффект был объяснен с помощью следующих модельных представлений: агрегат собирается из кластеров, полученных на первой стадии приготовления при комнатной температуре; на рис. 8 в области I представлена временная зависимость размера агрегата  $\bar{d}_S$  при различных значениях рН на этапе, предшествующем заморозке золя, полученная по уравнению (1). Видно, что на данном этапе, составляющем 2 минуты, размер агрегатов будет составлять от единиц до десятков нанометров в зависимости от кислотности среды; заморозка золя происходит практически мгновенно, поэтому можно допустить, что в это

время и во время нахождения образцов в жидком азоте не происходят процессы гидролиза и поликонденсации. В этом случае размеры агрегатов, полученных на предыдущем этапе, меняться не будут (область II); рост самоорганизованного агрегата происходит в процессе нагревания золя от температуры его плавления до комнатной (область III);

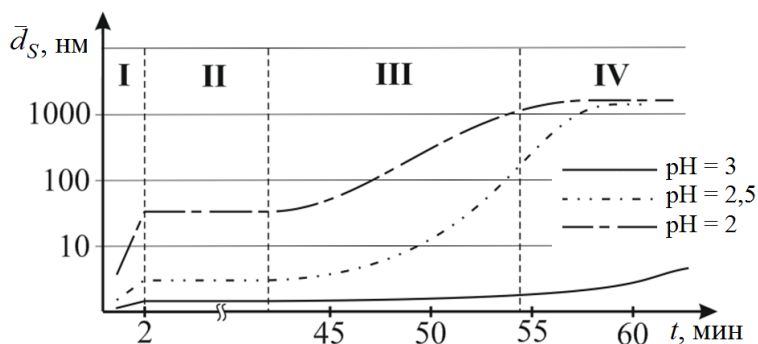


Рис.8. Кинетика роста среднего размера агрегатов

в ходе процесса нагревания фрактальная размерность агрегатов меняется от 3 (плотный агрегат, растущий при самых низких температурах) до 2,5 (агрегат Виттена-Сендера).

Для подтверждения разработанных модельных представлений было проведено исследование влияния скорости нагревания золя от температуры жидкого азота до комнатной.

Анализ полученных результатов показывает адекватность разработанных модельных представлений.

**Четвертая глава посвящена** примерам практической реализации разработанных приемов в виде макетных устройств микро- и наноэлектроники, гибкой электроники, наносистемной техники.

В диссертационной работе в исследуемых иерархических системах, состоящих из слоев ZnO и ZnO-Me (Me – Cu, Fe), – рис. 9, при изменении температуры в условиях отсутствия её градиента впервые обнаружен термовольтаический эффект. При этом в диапазоне температур 200 – 300 °С возникала ЭДС 1 – 10 мВ. Ранее подобный эффект был обнаружен только в полупроводниковом сульфиде самария SmS [6].

Разработанные модельные представления возникновения эффекта заключаются в следующем: по данным рентгеновской абсорбционной спектроскопии в образцах ZnO-Cu и ZnO-Fe сосуществуют формы  $\text{Cu}^+$  (основная),  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (основная),  $\text{Fe}^{2+}$ , соответственно. В процессе нагревания системы ZnO/ZnO-Me концентрация носителей заряда в слоях будет возрастать, при этом, в верхнем слое ее значение будет больше из-за наличия электрически активных примесей. При низких температурах кулоновские силы удерживают электрон, находящийся на ионе  $\text{Fe}^{2+}$ , а также дырку на  $\text{Cu}^{2+}$ , а ионизации подвергаются основные формы. Однако с ростом температуры концентрация носителей может достичь того критического уровня, когда они смогут заэкранировать заряд иона (при этом радиус экранирования Дебая уменьшится до радиуса Бора примеси).

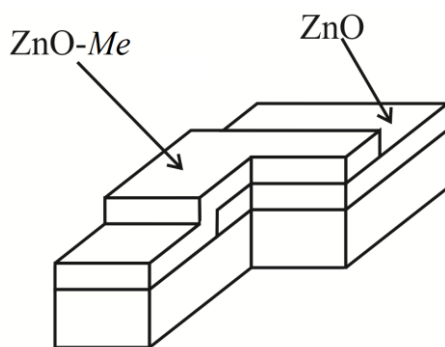


Рис.9. Структура образцов для наблюдения термовольтаического эффекта и исследования газочувствительных свойств

В этом случае происходит скачкообразный коллективный эндотермический процесс ионизации неосновных форм примесей. В некотором диапазоне температур возможна ситуация, когда поглощенной теплоты будет достаточно, чтобы вновь охладить образец до температуры ниже критической. В этом случае в образце возникнут сложные автоколебательные процессы, поддерживающие значение возникающей ЭДС на постоянном уровне.

Следует отметить, что физика исследуемого явления гораздо сложнее, а процессы, протекающие в образцах, зависят как от условия проведения экспериментов, так и от условий синтеза пленок.

В образцах, представленных на рис. 9, обнаружена также чувствительность к парам этанола, существенно превосходящая чувствительность пленок ZnO-Me такого же состава,

что и верхний слой структуры, но в режиме измерения изменения сопротивления. При взаимодействии паров этанола с поверхностью верхнего легированного слоя оксида цинка ситуация меняется в зависимости от типа проводимости пленки. Так, в случае слоя ZnO-Fe, обладающего *n*-типом проводимости, взаимодействие с этанолом приведет к обогащению материала электронами. Это, в свою очередь, приведет к понижению пороговой температуры и увеличению значения ЭДС во всем диапазоне температур. Также под точечными электродами возможно формирование обедненных и инверсионных слоёв, что может приводить

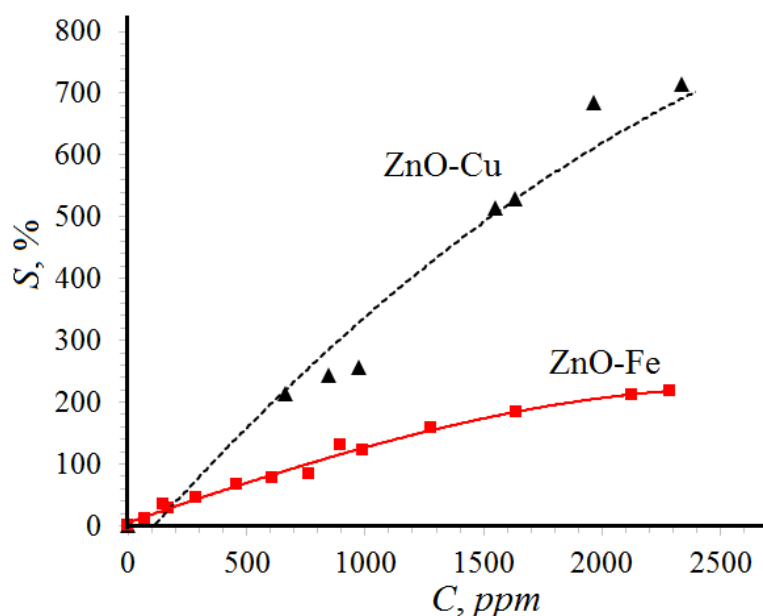


Рис.10. Концентрационная зависимость газочувствительности образцов ( $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) к этанолу

к инверсии знака ЭДС. Процессы хемосорбции также могут приводить к обеднению, обогащению и инверсии на поверхности пленок. На рис. 10 представлена концентрационная зависимость газочувствительности образцов ZnO/ZnO-*Me*. Газочувствительность *S* рассчитывалась как относительное изменение ЭДС при воздействии паров этанола на образец. Можно отметить, что серия образцов ZnO/ZnO-Cu обладает большей газочувствительностью, чем

ZnO/ZnO-Fe.

Тем не менее, сенсорные свойства наноматериалов предопределяются также индивидуальными параметрами отдельных наноэлементов (фрактальность, размер) и способом их иерархической сборки и наноструктурированием, поэтому значения газочувствительности существенно зависят от многих технологических параметров синтеза материала.

В соответствии с разработанными модельными представлениями процессов получения пористых чувствительных элементов с высокоразвитой поверхностью и моделью перколяционных датчиков в ходе выполнения работы были получены новые научно-технические решения, связанные с разработкой чувствительных элементов датчиков вакуума. Следует отметить, что рассмотрение вопросов работы данных чувствительных элементов в комплексе с измерительной аппаратурой выходит за рамки данной диссертационной работы.

Образцы ZnO, приготовленные по методике, приведенной на рис. 5, но отжигавшиеся при температурах 100, 300, 500 °C, были протестированы на фотокаталитическую активность в реакциях разложения парацетамола и хлорамфеникола. Было установлено, что в обоих случаях фотокаталитическая активность образцов возрастала с ростом температуры их отжига. Схема процессов фотодеградациии парацетамола и хлорамфеникола представлена на рис. 11.

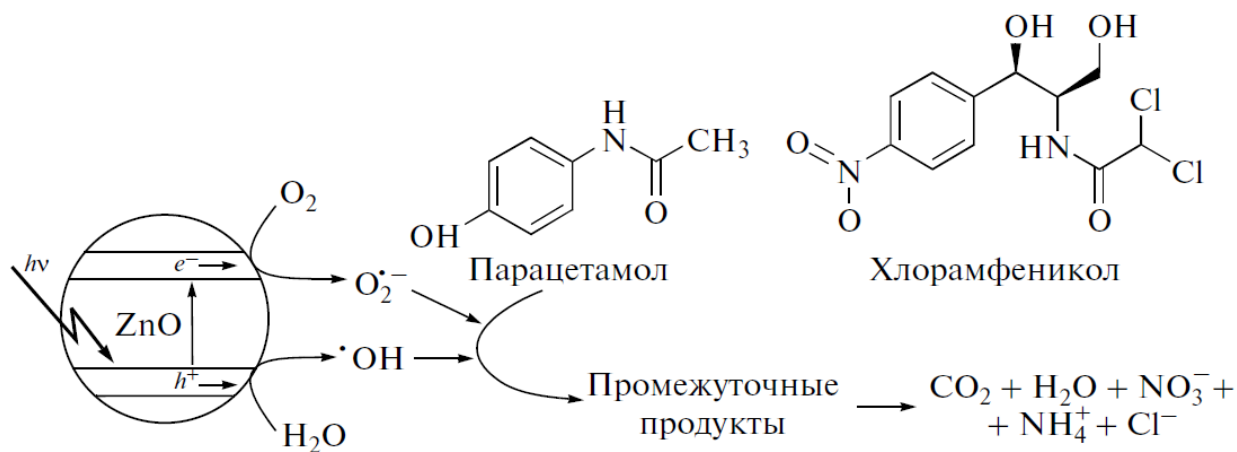


Рис.11. Схема процессов фотодеградации парацетамола и хлорамфеникола

Известно, что до конца XX в. каталитические свойства твердой фазы рассматривались отдельно от изменения ее электрофизических свойств. Однако объединение методов и усилий различных научных школ могут привести к углубленному пониманию физико-химических процессов, протекающих в твердой фазе и процессов, протекающих при катализе.

Из принципов современного материаловедения следует, что рассмотрение взаимосвязи между изменениями свойств твердой фазы и эффективностью катализа носит сложный и неоднозначный характер. Иными словами, все полученные нами экспериментальные результаты свидетельствуют о правильности выбора подхода к рассмотрению физико-химических основ получения нанобъектов и формированию наносистем на их основе. В зависимости от индивидуальных свойств составляющих нанобъектов, совокупности их в наносистеме и возникновения кооперативных явлений будут изменяться и соотношения между электрофизическими и каталитическими свойствами. В простейшем случае для понимания сущности можно рассмотреть особенности катализа, происходящего с разрывом химических связей. Поскольку количество химических связей атома в объеме и на различных позициях поверхности ограниченного нанокристалла (на грани, на ребре и на вершине) различны, каталитическая эффективность, связанная с энергетикой процессов, будет зависеть от размеров составляющих нанобъектов. При полном рассмотрении многообразия факторов, влияющих на катализ, картина будет еще более сложная.

**В заключении** сформулированы основные научные и практические результаты работы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Основной результат диссертационной работы заключается в разработке новых принципов материаловедения, включающих исследование физико-химических закономерностей, позволяющих управлять процессами получения наночастиц заданных размеров (вплоть до квантоворазмерных), заданной формы и заданной фрактальности.

1. Разработаны модели роста первичных фрактальных нанобъектов в золь-гель системах с учетом влияния различных технологических факторов: температуры созревания золя, его вязкости, времени созревания, pH.

2. Разработаны программные продукты, обеспечивающие на основе предложенных моделей анализ особенностей эволюции первичных нанобъектов, а также систем с более высоким уровнем иерархии (включая перколяционные модели сенсорных структур).

3. Разработан программный продукт, позволяющий рассчитывать перколяционные пороги на решетках с иерархической системой пор. На основе данного продукта установлена взаимосвязь порога обнаружения газов сенсорами и способа иерархической сборки первичных наноэлементов в газочувствительный материал.

4. Разработан способ получения нанообъектов с субнаноразрешением путем преимущественной самосборки с молекулярного уровня с помощью активации взаимодействия золь-гель систем с подложкой.

5. Разработана модель сборки наносистем из первичных нанообъектов, происходящей при процессах заморозки золь до температуры жидкого азота и последующего нагрева.

6. Изучены возможности применения иерархических структур на основе наноэлементов для специфических целей: фотокатализаторов, датчиков вакуума, датчиков бактерий.

7. В иерархических системах, состоящих из слоёв ZnO и ZnO-Me (Me – Cu, Fe), при изменении температуры в условиях отсутствия её градиента, впервые обнаружен термовольтаический эффект. Разработаны модельные представления, объясняющие природу его возникновения в оксиде цинка, неоднородно легированном примесями переменной валентности.

8. Исследованы процессы фотокаталитического окисления фармацевтических препаратов (на примере парацетамола и хлорамфеникола) на иерархических системах на основе оксида цинка.

9. Обнаружена корреляция между поверхностной фрактальной размерностью верхнего слоя чувствительного элемента газового сенсора ZnO/ZnO-Me, работающего на основе термовольтаического эффекта, и значением газочувствительности. Данный результат возможно использовать для экспресс-диагностики параметров газовых сенсоров.

10. Разработаны рекомендации по применению новых научно-технических решений для газовой сенсорики, биологии, экологии и медицины.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. – М: Наука. – 1991. – 327 с.;

2. Korotcenkov G. *Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?* // *Materials Science and Engineering B*. – 2007. – V.139. – PP. 1–23;

3. Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Ранганатан С. Новая геометрия для новых материалов // М.: ФИЗМАТЛИТ.– 2010. – 264 с.;

4. Brinker C. F., Scherer G.W. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* // *San Diego: Academic Press, Inc.* – 1990. – 908 p.;

5. Мошников В.А., Тайров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. Золь-гель технология микро- и нанокompозитов: Учебное пособие. – СПб.: Лань.– 2013. – 294 с.;

6. Каминский В.В., Соловьёв С.М. Возникновение электродвижущей силы при изменении валентности ионов самария в процессе фазового перехода в монокристаллах SmS // *Физика твердого тела*. – 2001. – Т. 43. – № 3. – С. 423-426.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

### Статьи из перечня изданий, рекомендованных ВАК:

1. Пронин И.А. Исследование потенциометрических газовых сенсоров на основе гомопереходов ZnO/ZnO-Me, Me – Cu, Fe // *Нано- и микросистемная техника*. – 2015. – №8. – С. 46 – 64;

2. Pronin I.A., Goryacheva M.V. *Principles of structure formation and synthesis models of produced by the sol-gel method SiO<sub>2</sub>-Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nanocomposites* // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V. 235. – PP. 835 – 840;

3. Pronin I.A., Dimitrov D.Tz., Krasteva L.K., Papazova K.I., Averin I.A., Chanachev A.S., Bojinova A.S., Georgieva A.Ts., Yakushova N.D., Moshnikov V.A. *Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol-gel technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films* // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2014. – V. 206. – PP. 88 – 96;

4. Пронин И.А., Аверин И.А., Божинова А.С., Георгиева А.Ц., Димитров Д.Ц., Карманов А.А., Мошников В.А., Папазова К.И., Теруков Е.И., Якушова Н.Д. Термовольтаический эффект в оксиде цинка, неоднородно легированном примесями с переменной валентностью // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 41. – №19. – С. 23 – 29;

5. Пронин И.А., Донкова Б.В., Димитров Д.Ц., Аверин И.А., Пенчева Ж.А., Мошников В.А. Взаимосвязь фотокаталитических и фотолюминесцентных свойств оксида цинка, легированного медью и марганцем // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – № 7. – С. 868 – 874;

6. Аверин И.А., Карманов А.А., Мошников В.А., Пронин И.А., Игошина С.Е., Сигаев А.П., Теруков Е.И. Корреляционные зависимости в инфракрасных спектрах наноструктур на основе смешанных оксидов // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – №12. – С. 16 – 24;

7. Пронин И.А., Канева Н.В., Божинова А.С., Аверин И.А., Папазова К.И., Димитров Д.Ц., Мошников В.А. Фотокаталитическое окисление фармацевтических препаратов на тонких наноструктурированных пленках оксида цинка // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55. – № 2. – С. 176–180;

8. Кононова И.Е., Мошников В.А., Криштаб М.Б., Пронин И.А. Фрактально агрегированные микро- и наносистемы, синтезированные из золь-гелей // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – №2. – С. 264 – 281;

9. Аверин И.А., Игошина С.Е., Мошников В.А., Карманов А.А., Пронин И.А., Теруков Е.И. Чувствительные элементы датчиков вакуума на основе пористых наноструктурированных пленок  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ , полученных золь-гель методом // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – №6. – С. 143 – 147;

10. Аверин И.А., Александрова О.А., Мошников В.А., Печерская Р.М., Пронин И.А. Типы фазового распада растворов полимеров // Нано- и микросистемная техника. 2012. – №7. – С. 12 – 14.

#### **Статьи из других источников:**

11. *Pronin I.A., Yakushova N.D., Averin I.A., Kaneva N.V., Bojinova A.S., Papazova K.I., Dimitrov D.Tz. Patterns of synthesis of nanocomposites based on  $\text{SiO}_2$  using alkoxides as precursors // Nanoscience & Nanotechnology. – 2015. – V. 15. – PP. 15 – 18.*

#### **Патенты РФ:**

12. Аверин И.А., Васильев В.А., Карманов А.А., И.А. Пронин, Р.М. Печерская Способ изготовления датчика вакуума с наноструктурой и датчик вакуума на его основе // Патент № 2 485 465 (13) С1. Опубликовано 20.06.2013г, №17. (11 страниц);

13. Аверин И.А., Печерская Р.М., Пронин И.А., Карманов А.А., Игошина С.Е. Способ определения концентрации и среднего размера наночастиц в золе // Патент № 2 502 980 (13) С1. Опубликовано 27.12.2013г, №36. (17 страниц);

14. Аверин И.А., Васильев В.А., Карманов А.А., И.А. Пронин, Р.М. Печерская Способ изготовления датчика вакуума с наноструктурой заданной чувствительности и датчик вакуума на его основе // Патент № 2 505 885 (13) С1. Опубликовано 27.01.2014г, №3. (19 страниц);

15. Аверин И.А., Васильев В.А., Карманов А.А., И.А. Пронин, Р.М. Печерская Способ изготовления датчика вакуума с наноструктурой повышенной чувствительности и датчик вакуума на его основе // Патент № 2 506 659 (13) С2. Опубликовано 10.02.2014г, №4. (10 страниц);

16. Аверин И.А., Мошников В.А., Максимов А.И., Пронин И.А., Карманов А.А., Игошина С.Е. Способ изготовления газового сенсора с наноструктурой и газовый сенсор на его основе // Патент № 2 532 428 (13) С1. Опубликовано 10.11.2014г, №31. (10 страниц).



**Свидетельства о регистрации программы для ЭВМ:**

17. Аверин И.А., Пронин И.А., Карманов А.А., Карпанин О.В. Определение порога перколяции на квадратной решетке с иерархической системой пор // Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2014612604 от 3 марта 2014 г.;

18. Аверин И.А., Карманов А.А., Мурашкин С.В., Пронин И.А. Моделирование образования фрактальный агрегатов в золь-гель системах // Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2013618617 от 12 сентября 2013 г.;

19. Аверин И.А., Пронин И.А., Карманов А.А., Мошников В.А., Фрактальный анализ поверхности пленок, полученных золь-гель методом // Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2015614039 от 3 апреля 2015 г.;

20. Аверин И.А., Пронин И.А., Карманов А.А., Мурашкин С.В. Моделирование морфологии поверхности нанокompозитных пленок, полученных методом золь-гель технологии // Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2013660172 от 28 октября 2013 г.

**Соавторство в учебных пособиях и методических указаниях:**

21. Аверин И.А., Головяшкин А.Н., Губич И.А., Игошина С.Е., Карманов А.А., Пронин И.А. Получение и исследование материалов и структур нано- и микроэлектроники // Методические указания к лабораторным работам. – Пенза: Из-во ПГУ. – 2013. – 116 с.;

22. Аверин И.А., Мошников В.А., Пронин И.А. Газочувствительность металлооксидных полупроводниковых пленок на основе материалов с отклонением от стехиометрии: учебное пособие. – Пенза: Изд-во ПГУ. – 2013. – 100 с.;

23. Александрова О.А., Алешин А.Н., Белорус А.О., Бобков А.А., Гузь А.В., Кальнин А.А., Кононова И.Е., Мазинг Д.С., Мараева Е.В., Матюшкин Л.Б., Москвин П.П., Мошников В.А., Муратова Е.Н., Налимова С.С., Пономарева А.А., Пронин И.А., Спивак Ю.М. Новые наноструктурированные материалы: лаб. практикум // под ред. Мошникова В.А., Александровой О.А. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2015. – 248 с.

**Соавторство в монографии:**

24. Аверин И.А., Игошина С.Е., Карманов А.А., Пронин И.А. Пористые оксидные газочувствительные материалы: получение и свойства: монография. – Пенза: Изд-во ПГУ. – 2014. – 148 с.