

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

Факультет
информационных технологий
и электроники
(наименование)

Кафедра
«Нано- и микроэлектроника»
(наименование)

11.04.04. «Электроника и наноэлектроника»
(код и наименование)

Нано- и микроэлектроника
(наименование)

Разработка методик управления адсорбционными и
тема магистерской диссертации

Кр 1.06.23 г.
подпись, дата

Крупкин Егор Игоревич
ФИО полностью

1.06.23 г.
подпись, дата

А.А. Карманов
инициалы, фамилия

подпись, дата 5.06.23 г

И.В. Тюринч
инициалы, фамилия

Иван 01.06.23
подпись, дата

Т.Н. Рыжова
инициалы, фамилия

19.06.23
подпись, дата

И.А. Пронин
инициалы, фамилия

Аванс 27.06.23.
подпись дата

А.А. Вольсков
инициалы, фамилия

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка на 100 страницах, включает в себя 16 рисунков, список использованных источников из 31 наименования и 3 приложения.

Ключевые слова: оксид цинка, нанокompозиты, полупроводник, золь-гель-технология, фотокатализатор, адсорбционные свойства, управление структурой.

Актуальность. Разработка методик управления структурой и физико-химическими свойствами нанокompозитов на основе широкозонных металлооксидных полупроводников может дать возможность проектирования мультисенсорных газочувствительных систем с повышенной селективностью и газочувствительностью. Использование газочувствительных элементов нового поколения на основе нанокompозитов с управляемым нанодизайном способствует повышению надёжности газовых сенсоров и снижению энергопотребления. Также исследования в области управления физико-химическими свойствами нанокompозитов могут быть использованы для синтеза фотокаталитических элементов с повышенной активностью, которые способны эффективно разлагать органические загрязнители при видимом излучении.

Цель: исследование и моделирование методик управления структурой и физико-химическими свойствами нанокompозитов с управляемым нанодизайном на примере наноструктур оксида цинка.

Полученные результаты:

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы проанализированы современные методики управления структурой, адсорбционными и фотокаталитическими свойствами нанокompозитов на основе широкозонных полупроводников, на основе которых разработана технология синтеза нанокompозитов оксида цинка с использованием методики золь-гель-синтеза. Для разработанной технологии построена модель роста наноструктур оксида цинка, предсказывающая влияние времени технологических параметров синтеза на структуру нанокompозитов оксида цинка. Построенная модель экспериментально подтверждена путём исследования временной зависимости концентрации кла-

стеров оксида цинка методом ИК-спектроскопии. Также исследовано влияние технологических параметров синтеза на структуру и фотокаталитические свойства нанокompозитов оксида цинка. Анализ результатов исследований показывает, что с ростом времени отжига плёнок оксида цинка в диапазоне от 15 до 60 минут происходит увеличение размеров наноструктур и усиление фотокаталитических свойств. При увеличении времени отжига от 60 до 90 минут наблюдается снижение фотокаталитической активности наноструктур оксида цинка без изменения их размеров. С увеличением времени нагрева золь происходит усиление фотокаталитических свойств. Разработана технология повышения фотокаталитической активности путём создания нанокompозитов оксида цинка и наночастиц серебра. Проведено моделирование газочувствительных свойств элемента на основе нанокompозита оксида цинка, состоящего из наночастиц различного диаметра, и проведено сравнение с элементом на основе нанокompозита оксида цинка, состоящего из наночастиц одинакового диаметра. Проведено исследование влияния температуры отжига на распределение центров адсорбции плёнок оксида цинка. Рассчитаны себестоимость изготовления фотокатализатора на основе нанокompозита оксида цинка и наночастиц серебра и экономический эффект проведённой НИР.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Управление нанодизайном и физико-химическими свойствами нанокомпозитов на основе металлооксидных полупроводников, используемых при создании фотокатализаторов и газовых сенсоров	8
1.1 Улучшение фотокаталитических свойств диоксида титана путём создания нанокомпозитов с серебром и оксидом вольфрама	8
1.2 Изменение фотокаталитической активности наноструктур с инвертированной опалоподобной структурой путём осаждения атомных слоёв	14
1.3 Наноструктуры «оксид цинка – перовскит» с улучшенными газочувствительными свойствами	20
1.4 Методика синтеза наноструктурированных плёнок ZnO	24
2 Методики управления наноструктурой нанокомпозитов на основе металлооксидных полупроводников	27
2.1 Моделирование управления структурой нанокомпозитов оксида цинка путём изменения технологических параметров синтеза	27
2.2 Исследование влияния времени нагрева золя на протекающие в нём процессы с использованием ИК-спектроскопии	32
2.3 Методика управления нанодизайном нанокомпозитов оксида цинка путём создания локальных фрактальных наноструктур	36
3 Методики управления фотокаталитическими свойствами нанокомпозитов на основе металлооксидных полупроводников	42
3.1 Исследование влияния времени отжига плёнок на фотокаталитические свойства оксида цинка	42
3.2 Исследование времени нагрева золя на фотокаталитические свойства плёнок оксида цинка	49
3.3 Исследование влияния наночастиц серебра на свойства плёнок оксида цинка	52
4 Способы управления адсорбционными и газочувствительными свойствами нанокомпозитов металлооксидных полупроводников	56
4.1 Модели проводимости наноструктур на основе металлооксид-	56

ных полупроводников зернистой структуры	
4.2 Моделирование газочувствительности наноструктур оксида цинка, состоящих из наночастиц различного размера	59
4.3 Исследование распределения центров адсорбции плёнок оксида цинка индикаторным методом	67
5 Расчёт себестоимости изготовления фотокатализатора на основе нанокompозита оксида цинка с серебром	72
Заключение	78
Список использованных источников	81
Приложение А. Задание на магистерскую диссертацию	85
Приложение Б. Презентация к ВКР	89
Приложение В. Заявление и протокол проверки ВКР на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ»	98

ВВЕДЕНИЕ

Темой выпускной квалификационной работы является «Разработка методик управления адсорбционными и фотокаталитическими свойствами нанокompозитов».

Нанокompозиты металлооксидных широкозонных полупроводников обладают уникальными физико-химическими свойствами, что обуславливает их широкое применение в газовых сенсорах нового поколения и в перспективных высокоэффективных фотокатализаторах.

Одним из часто используемых широкозонных металлооксидных полупроводников, на основе которых создаются наноструктурные материалы, является оксид цинка. Важной особенностью данного материала является возможность изготовления на его основе наноструктур, обладающих большим количеством активных центров адсорбции и увеличенной площадью поверхности. Для изготовления нанокompозитов оксида цинка можно применять дешёвую и эффективную золь-гель-технология, позволяющую получать наноструктуры и нанокompозиты с увеличенной эффективной площадью. Благодаря росту активной площади поверхности наноструктуры обладают улучшенными фотокаталитическими и газочувствительными свойствами.

Стоит отметить, что золь-гель-технология даёт большие возможности по управлению свойствами получаемых нанокompозитов, поскольку имеет большое число таких управляемых параметров, как температура и время отжига, время перемешивания золя, концентрации исходных реактивов. Также существует возможность легирования полупроводника и модификации его свойств путём ввода примесей в золь (например, солей меди, индия, железа, ванадия, углеродных наночастиц и т. д.).

Лабораторные исследования нанокompозитов широкозонных полупроводников показывают, что их использование позволяет существенно улучшить газочувствительные свойства проектируемых газовых датчиков, а также повысить эффективность фотокатализаторов. Благодаря этому многие современные учёные занимаются разработкой методов синтеза нанокompозитов металлоок-

сидных полупроводников, методами их модификации, а также разрабатывают подходы, позволяющие применять наноструктуры в реальных приборах. Поэтому тема данной выпускной квалификационной работы является актуальной и перспективной.

Целью данной работы является исследование и моделирование методик управления структурой и физико-химическими свойствами нанокompозитов с управляемым нанодизайном на примере наноструктур оксида цинка.

Достижению поставленной цели исследования способствует решение следующих задач:

- рассмотреть современные достижения в области управления нанодизайном и физико-химическими свойствами нанокompозитов на основе широкозонных полупроводников;
- разработать методику синтеза наноструктурированных плёнок оксида цинка с различными свойствами;
- построить модель роста наноструктур широкозонных полупроводников во время процессов созревания золя и отжига плёнок;
- исследовать влияние времени нагрева золя на концентрацию наночастиц оксида цинка в золе;
- исследовать влияние времени отжига, времени перемешивания золя и добавления наночастиц серебра на структуру и фотокаталитические свойства наноструктурированных плёнок оксида цинка;
- провести моделирование газочувствительных свойств сенсора на основе наноструктур оксида цинка, состоящих из наночастиц с различными диаметрами;
- исследовать адсорбционные свойства наноструктур оксида цинка с различными температурами отжига с использованием индикаторного метода;
- рассчитать себестоимость изготовления фотокатализаторов на основе оксида цинка и наночастиц серебра.

1 Управление нанодизайном и физико-химическими свойствами нанокompозитов на основе металлооксидных полупроводников, используемых при создании фотокатализаторов и газовых сенсоров

1.1 Улучшение фотокаталитических свойств диоксида титана путём создания нанокompозитов с серебром и оксидом вольфрама

Одной из важнейших проблем современной науки является задача по очистке промышленных сточных вод от токсичных органических загрязнителей, таких как метиловый оранжевый и метиловый синий, которые широко применяются в лёгкой и бумажной промышленности. Данные загрязнители могут быть удалены из сточных вод благодаря применению фотокатализаторов, которые при наличии солнечного излучения участвуют в генерации короткоживущих радикалов с большой энергией, достаточной для протекания реакции разложения загрязнителя до безопасных компонентов [1]. При этом иные методы очистки вод (например, с использованием пероксида водорода) являются экономически нецелесообразными, поскольку в отличие от фотокаталитического очищения данные методы требуют применения расходных материалов.

Ещё одной проблемой является парниковый эффект, связанный с большой концентрацией углекислого газа в атмосфере. Создание метода уменьшения концентрации CO_2 в атмосфере позволит улучшить экологическую обстановку в мире и снизить негативные последствия от изменения климата [2].

Одним из материалов, на основе которого синтезируются эффективные фотокатализаторы, является диоксид титана TiO_2 , который является химически стойким и широко распространённым веществом. Благодаря большой ширине запрещённой зоны, равной 3,2 эВ, в диоксиде титана при наличии солнечного излучения могут генерироваться электроны с высокой энергией, которая превосходит значение окислительно-восстановительного потенциала воды. Однако из-за большой ширины запрещённой зоны фотокатализаторы, состоящие из чистого диоксида титана, поглощают лишь малую долю солнечного излучения (причём поглощаемая часть излучения приходится на ультрафиолетовую область). Ещё одним недостатком наноструктур из чистого диоксида титана явля-

ется высокая скорость рекомбинации носителей, из-за чего существенным образом снижается скорость фотокаталитического разложения загрязнителей.

Для увеличения эффективности фотокатализаторов на основе наноструктур диоксида титана создают наноконпозиты с другими металлооксидами с меньшей шириной запрещённой зоны или наноконпозиты с наночастицами металлов.

Наноконпозиты на основе двух металлооксидов $Me_{x1}O_{y1}/Me_{x2}O_{y2}$ в отличие от наноструктур чистого полупроводника имеют в своём составе гетеропереходы, в которых осуществляется разделение носителей заряда разного типа (дырок и электронов). Разделение носителей заряда позволяет увеличить время жизни носителей, пространственно разделить полуреакции разложения загрязнителей и тем самым увеличить фотокаталитическую активность катализатора. Также фотокаталитическая активность увеличивается за счёт увеличения диапазона длин волн поглощаемого излучения благодаря наличию полупроводника с меньшей шириной запрещённой зоны. При этом при создании гетероструктур для осуществления эффективного разделения носителей заряда необходимо подбирать металлооксидный полупроводник таким образом, чтобы положения дна зоны проводимости и потолка валентной зоны узкозонного полупроводника были одновременно ниже или выше соответствующих уровней широкозонного полупроводника. В случае с оксидом титана данному условию удовлетворяет оксид вольфрама WO_3 .

Наноконпозиты на основе металлооксида и благородного металла Me_xO_y/Me также обладают повышенной фотокаталитической активностью. Данное явление объясняется наличием эффекта поверхностного плазмонного резонанса, возникающего в наночастице благородного металла. Вследствие резонанса возникает электрическое поле, благодаря которому происходит усиление электронно-дырочных пар в широкозонном металлооксидном полупроводнике и увеличение фотокаталитической активностью. Ещё одной особенностью структур Me_xO_y/Me является то, что поверхностный плазмонный резонанс возникает при меньшей энергии фотонов электромагнитного излучения, благодаря

чему происходит увеличение доли поглощаемого фотокатализатором солнечного излучения.

Традиционно при разработке технологии получения наноструктурированных фотокатализаторов нового поколения применялся один из двух указанных выше подходов. При этом авторы работы [1] разработали новый подход в проектировании фотокатализаторов, который заключается в создании наночастиц диоксида титана, содержащих наночастицы оксида вольфрама и наночастицы серебра одновременно. Зонная диаграмма исследованной структуры показана на рисунке 1.1.

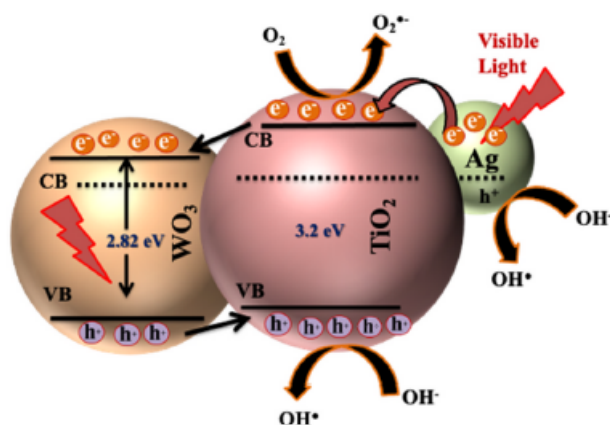


Рисунок 1.1 – Зонная диаграмма структуры $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Ag}$

Для синтеза наноструктуры $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Ag}$ была применена золь-гель-технология, позволяющая получать наноструктуры с контролируемыми параметрами.

Для синтеза структуры $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ на стадии приготовления золя изготавливаются и смешиваются два раствора: раствор изопропоксида титана $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ и азотной кислоты в изопропанол и раствор вольфрамовой кислоты H_2WO_4 в 2-пропанол. Соотношения веществ подбираются таким образом, чтобы получить требуемое соотношение между диоксидом титана и оксидом вольфрама. Полученный золь созревает при комнатной температуре в течение 1 суток, высушивается при температуре 80°C в течение 12 часов и отжигается в течение часа при температуре 500°C .

Синтез структуры $\text{TiO}_2\text{--WO}_3\text{--Ag}$ отличается наличием предварительной процедуры покапельного добавления раствора нитрата серебра AgNO_3 в раствор вольфрамовой кислоты.

Для анализа структуры полученных нанокомпозитов использовались такие методы как:

- рентгеновская дифрактометрия;
- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- исследование спектров пропускания и поглощения образцов в оптическом и ультрафиолетовом диапазонах с помощью спектрофотометра;
- измерение фотокаталитической активности.

Метод рентгеноструктурного анализа позволяет оценить качественный состав нанокомпозитов. Основой данного метода является явление дифракции рентгеновских лучей на молекулярной решётке нанокристаллов. По закону Вульфа-Брэгга на интенсивность отражённых лучей влияют угол падения луча и межплоскостное расстояние в атомной решётке, которое в свою очередь зависит от угла наклона кристалла по отношению к падающему лучу. Поскольку атомные решётки разных веществ имеют различные значения, то по положению дифракционных максимумов можно определить вещества, входящие в состав нанокомпозита [3].

Рентгеноструктурный анализ нанокомпозитов $\text{TiO}_2\text{--WO}_3\text{--Ag}$ и $\text{TiO}_2\text{--WO}_3$ доказал наличие диоксида титана и оксида вольфрама в синтезированных структурах. Также с использованием уравнения Шеррера на основе сведений о ширине пиков на дифракционной диаграмме были определены значения размеров наночастиц. Средний размер наночастиц $\text{TiO}_2\text{--WO}_3\text{--Ag}$ составляет 18 нм. Средний размер наночастиц $\text{TiO}_2\text{--WO}_3$ составляет 11 нм.

Ещё одним методом исследования количественного и качественного составов наноструктур является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Данный метод также заключается в облучении образца рентгеновским излучением, однако на выходе измеряется не угол отражения фотонов, а кинетическая энергия выбиваемых электронов, по которой получают значение

энергии связи электрона, являющейся уникальной характеристикой атомов. При этом метод РФЭС позволяет различать различные состояния атомов (поверхностные атомы или атомы из объёма решётки), в виду различных значений энергии связи [3].

Исследование с использованием РФЭС нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{--WO}_3\text{--Ag}$ и $\text{TiO}_2\text{--WO}_3$ показал наличие во всех структурах атомов титана, вольфрама, кислорода и углерода. В структуре $\text{TiO}_2\text{--WO}_3\text{--Ag}$ также присутствует небольшое количество атомов серебра. При этом серебро в данных структурах присутствует в металлическом состоянии.

Исследование спектров поглощения образцов нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{--WO}_3\text{--Ag}$ и $\text{TiO}_2\text{--WO}_3$ в видимом и ультрафиолетовом диапазонах с помощью спектрофотометра и их сравнение со спектрами чистых оксидов титана и вольфрама показало, что ширина запрещённой зоны $\text{TiO}_2\text{--WO}_3$ находится между значениями ширины запрещённой зоны TiO_2 и WO_3 и примерно равно значению ширины запрещённой зоны структуры $\text{TiO}_2\text{--WO}_3\text{--Ag}$. При этом в структуре $\text{TiO}_2\text{--WO}_3\text{--Ag}$ наблюдается пик поглощения излучения в видимом диапазоне, который свидетельствует о более интенсивном поглощении солнечного излучения, что будет способствовать усилению фотокаталитических свойств.

Для исследования эффективности фотокатализаторов на основе нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{--WO}_3\text{--Ag}$ и $\text{TiO}_2\text{--WO}_3$ измерялась скорость реакции разложения токсичного загрязнителя метиленового синего. Реакция протекала в течение 60 минут. В качестве источника излучения использовалась специальная лампа ($\lambda > 400$ нм). Скорость протекания реакции вычислялась на основе результатов измерения коэффициента пропускания раствора красителя с помощью спектрофотометра, работающего в видимом диапазоне. Метиленовый синий разлагается под действием ультрафиолетового излучения на безопасные компоненты. При этом концентрация реактива вычисляется на основе закона Бугера-Ламберта-Бэра [4]:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha l C), \quad (1.1)$$

где α – коэффициент пропускания раствора; C – концентрация красителя в растворе; l – толщина сосуда.

Для сравнения фотокаталитической активности нанокompозитов также измерялась фотокаталитическая активность чистых TiO_2 и WO_3 , а также промышленного фотокатализатора *Degussa* P25.

Результаты измерений показали, что фотокатализатор на основе нанокompозитов $\text{TiO}_2\text{--WO}_3\text{--Ag}$ имеют наибольшую эффективность. Фотокаталитическая активность наноструктур $\text{TiO}_2\text{--WO}_3$ значительно превосходит активность чистых металлооксидов и промышленного фотокатализатора, но уступает активности фотокатализатора с наночастицами серебра.

Усиление фотокаталитических свойств в нанокompозите $\text{TiO}_2\text{--WO}_3\text{--Ag}$ объясняется увеличением времени жизни носителей заряда вследствие разделения данных носителей (электроны мигрируют в оксид вольфрама благодаря более низкому значению энергии дна зоны проводимости, дырки мигрируют в оксид титана, имеющий более высокое значение энергии потолка валентной зоны). Также происходит миграция большого количества электронов из серебра в оксид титана вследствие эффекта фотогенерации и плазмонного резонанса. Свободные электроны в оксиде титана и вольфрама способствуют генерации из молекул растворённого кислорода радикалов $\text{O}_2^\bullet$. Свободные дырки способствуют генерации из гидроксид-ионов радикалов $\text{HO}^\bullet$. Короткоживущие радикалы взаимодействуют с молекулой загрязнителя, в результате чего осуществляется разложение данной молекулы на безопасные компоненты.

Таким образом, фотокаталитическая активность нанокompозита $\text{TiO}_2\text{--WO}_3\text{--Ag}$ в 20-25 раз превосходит фотокаталитическую активность промышленного фотокатализатора *Degussa* P25, что говорит о большой перспективности использования нанокompозитов $\text{Me}_{x1}\text{O}_{y1}/\text{Me}_{x2}\text{O}_{y2}/\text{Me}$ в качестве фотокатализаторов, разлагающих органические загрязнители под действием солнечного света [1].

1.2 Изменение фотокаталитической активности наноструктур с инвертированной опалоподобной структурой путём осаждения атомных слоёв.

Ещё одним методом улучшения фотокаталитической активности наноструктур на основе металлооксидных полупроводников является синтез структур с инвертированной опалоподобной структурой. Данная структура обладает большой удельной площадью поверхности и уникальными оптическими свойствами. Среди оптических свойств можно выделить эффект запрещённых фотонных зон и эффект «медленного света». Поэтому в настоящее время разрабатываются фотокатализаторы на основе металлооксидных нанокомпозитов с инвертированной опалоподобной структурой, для которых положение запрещённой зоны близко к энергиям излучения, поглощаемым металлооксидом. Данные структуры обычно не являются стойкими по механическим и химическим свойствам. Из-за этого фотокатализаторы на основе подобных наноструктур необходимо покрывать специальными покрытиями.

Анализ реакции из предыдущего раздела позволяет понять, что фотокаталитическое разложение вещества состоит из 3 стадий: фотогенерации пары «электрон-дырка», реакции свободного электрона с молекулярным кислородом и реакции дырки с гидроксид-ионом. Последняя стадия не может протекать без наличия водной среды, содержащей гидроксид-ионы. Это означает, что если покрытие наноструктурированного фотокатализатора будет гидрофобным, то должно произойти уменьшение скорости реакции фотокаталитического разложения. Чтобы исследовать влияние покрытия на фотокаталитическую активность наноструктуры, авторы работы [2] провели исследования фотокаталитической активности фотокатализатора из диоксида титана с инвертированной опалоподобной структурой с покрытием из оксида алюминия, диоксида кремния и диоксида титана.

Для синтеза диоксида титана с инвертированной опалоподобной структурой использовались сферы из полистирола диаметром около 400 нм. Данные наносферы синтезировались методом эмульсионной полимеризации в растворе стирола, персульфата аммония и додецилсульфата натрия. Первой стадией яв-

ляется синтез затравочного раствора со сферами с диаметром 200 нм. Для приготовления затравочного раствора смешивается 200 мг додецилсульфата натрия и 160 мл воды. Полученный раствор нагревается до 70°C и перемешивается в атмосфере азота. Затем в раствор добавляется 20 г стирола, после чего раствор перемешивается 30 минут. После этого в раствор медленно вливают 20 мл раствора персульфата аммония. Данный раствор оставляют на 20 часов.

30,4 мл полученного раствора и 25 мг додецилсульфата натрия смешивают в 150 мл воды и нагревают до 70°C. Затем постепенно добавляют в раствор 20 мл раствора персульфата аммония и 21,6 г стирола. Данный раствор оставляют ещё на 20 часов.

0,6 мл раствора полистироловых сфер подвергались ультразвуковой очистке в течение 30 минут. Затем предметные стёкла опускались в раствор с полистироловыми сферами и нагревались в печи при температуре 65°C в течение 2 суток для удаления воды, а затем на 2 часа при температуре 80°C для укрепления связи между полистироловыми сферами.

Прекурсор оксида титана был приготовлен путём смешивания 5 мл изопропоксида титана, 47 мл этанола, 2 мл соляной кислоты и 2 мл воды. Опалоподобная структура из полистироловых сфер погружалась в полученный золь 2 раза, после чего золь высушивался при комнатной температуре в течение ночи. Полистироловые сферы удалялись из полученной структуры путём прокаливания в течение часа при температуре 550°C с нарастанием температуры со скоростью 2°C/мин. Полученная после прокаливания структура отжигалась в течение 5 часов при температуре 550°C.

Покрытия для фотокатализаторов с инвертированной опалоподобной структурой создавались методом атомно-слоевого осаждения. Состоит из нескольких стадий. Первый газообразный прекурсор вступает в реакцию с поверхностью образца, вследствие чего формируется моноатомный слой. Второй прекурсор реагирует с сформированным монослоем, вследствие чего образуется стабильный слой вещества. Благодаря тому, что на поверхность осаждается не более 1 слоя атомов, метод атомно-слоевого осаждения позволяет получать

покрытия с фиксированной и контролируемой толщиной. Также благодаря тому, что атомы осаждаемых веществ образуют кристаллическую решётку, аналогичную решётке исходного вещества, данный метод позволяет получать плёнки с высокой степенью однородности. Для получения плёнок различной толщины операцию атомно-слоевого осаждения повторяют несколько раз.

Для осаждения покрытий из оксида алюминия использовалась реакция триметилалюминия с парами воды. Для осаждения покрытий из диоксида титана использовалась реакция тетрахлорида титана с парами воды. Для осаждения покрытий из диоксида кремния использовалась реакция бис(этилметиламино)силана с озоном. В работе [2] исследовались покрытия указанных веществ толщиной 0,25 нм, 0,5 нм, 1 нм, 3 нм, 5 нм и 10 нм.

Для исследования структуры получаемых нанокompозитов был использован растровый электронный микроскоп. Принцип работы микроскопа заключается в облучении образца рентгеновским излучением и в фиксации отражённых лучей, вторичных электронов, оже-электронов и т. д. Благодаря тому, что рентгеновские волны имеют меньшую длину волны по сравнению с оптическим излучением, рентгеновская электронная микроскопия позволяет получать изображения с большим разрешением. Изображение фотокатализатора из диоксида титана с инвертированной опалоподобной структурой приведено на рисунке 1.2. Анализ полученных результатов показывает, что наноструктура синтезированных образцов диоксида титана практически не имеет дефектов и является периодической. В результате прокаливании полистироловые сферы полностью удаляются из сформированной структуры. Размер пор в структуре диоксида титана составляет 250 – 300 нм и имеет разброс около 30 % вследствие наличия разброса в размерах полистироловых сфер.

Анализ изображений образцов диоксида титана с инвертированной опалоподобной структурой и с покрытиями из оксида алюминия, диоксида кремния и оксида титана, полученных с использованием растрового электронного микроскопа, показал, что атомно-слоевое осаждение не приводит к нарушению инвертированной опалоподобной структуры. Полученные покрытия имеют вы-

сокую степень однородности. Благодаря тому, что температура осаждения атомных слоёв была существенно ниже, чем температура отжига образцов диоксида титана, в порах образца не образуются посторонние частицы.

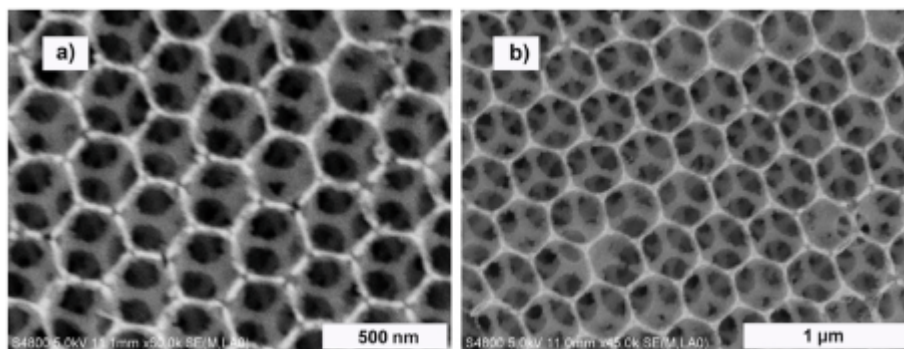


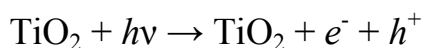
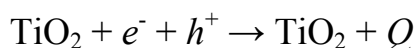
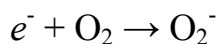
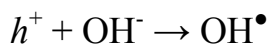
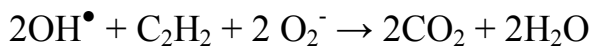
Рисунок 1.2 – Диоксид титана с инвертированной опалоподобной структурой

Для исследования кристаллической решётки сформированных образцов диоксида титана с инвертированной опалоподобной структурой использовался рентгеноструктурный дифракционный анализ. Для всех образцов были получены дифракционные пики, которые соответствуют поверхностям кристалла анатаза (природного диоксида титана). При этом осаждение атомных слоёв оксида алюминия и диоксида кремния не привело к существенному изменению кристаллической структуры ввиду малого количества осаждённого вещества. Для структуры $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ наблюдаются пики малой интенсивности, соответствующие аморфному диоксиду кремния.

С помощью метода рентгеновского фазового анализа был исследован качественный состав образцов диоксида титана с атомными покрытиями. Анализ показал, что на всех спектрах присутствуют пики, соответствующие титану и кислороду. Также присутствуют пики низкой интенсивности, соответствующие натрию и кремнию, которые присутствуют в стеклянной подложке. Для покрытий Al_2O_3 и SiO_2 толщиной более 1 нм на спектрах РФЭС наблюдаются пики, соответствующие данным покрытиям (интенсивные пики алюминия и кремния, интенсивность которых увеличивается при росте толщины покрытия).

Исследование образцов диоксида титана с инверсной опалоподобной структурой показывает, что пик поглощения ультрафиолетового излучения находится на длине волны 370 нм. При этом у всех образцов наблюдается наличие запрещённой фотонной зоны в диапазоне от 380 нм до 600 нм, в пределах которой коэффициент поглощения составляет менее 40% (для длин волн, больших 600 нм, коэффициент поглощения составляет более 60 %). При нанесении атомных покрытий Al_2O_3 и SiO_2 ширина запрещённой фотонной зоны не меняется. При нанесении атомных покрытий диоксида титана с увеличением толщины покрытия идёт смещение красной границы запрещённой зоны вправо. Увеличение ширины запрещённой фотонной зоны связывают с увеличением качества фотонной решётки и устранением дефектов при атомно-слоевом нанесении покрытия.

Фотокаталитическая активность образцов диоксида титана исследовалась с использованием реакции фотокаталитического разложения ацетилена на углекислый газ и водяной пар под воздействием ультрафиолетового излучения. Измерение концентрации газов определялось по величине пропускания газом оптического излучения. При облучении диоксида титана фотонами с энергией, большей ширины запрещённой зоны, осуществляется генерация электронно-дырочной пары свободных носителей. Данные носители взаимодействуют с кислородом и водой с образованием радикалов с высокой реакционной способностью. Реакция фотокаталитического разложения ацетилена имеет вид:



Здесь Q обозначает тепловую энергию. Образование свободных радикалов осуществляется только при реакции с адсорбированными молекулами веществ (кислорода и воды).

Исследования фотокаталитической активности образцов диоксида титана с инверсной опалоподобной структурой показали, что покрытия оксида алюминия подавляют фотокаталитическую активность. Так, наличие покрытия оксида алюминия толщиной 0,25 нм привело к снижению фотокаталитической активности на 40% по сравнению с образцом диоксида титана без покрытия, а покрытие Al_2O_3 подавило фотокаталитическую активность на 90%. Уменьшение фотокаталитической активности можно объяснить тем, что покрытия оксида алюминия толщиной более 1 нм образуют прочную решётку над поверхностью диоксида титана. Относительно толстое покрытие оксида алюминия формирует диэлектрический слой с большой шириной запрещённой зоны, которые препятствуют миграции свободных носителей заряда, возникших вследствие фотогенерации, и как следствие этого препятствуют образованию радикалов кислорода O_2^- . Также покрытие оксида алюминия приводит к ослаблению физической адсорбции молекул воды и химической адсорбции гидроксид-ионов, что приводит к уменьшению числа гидроксид-радикалов. Все эти факторы приводят к снижению концентрации радикалов с высокой реакционной способностью и к снижению скорости реакции фотокаталитического разложения.

Исследования фотокаталитической активности образцов диоксида титана с тонким покрытием диоксида кремния показали, что тонкие покрытия SiO_2 способствуют увеличению фотокаталитической активности. Это объясняется тем, что оксид титана имеет высокую адсорбционную способность по отношению к углекислому газу и ацетилену. Вследствие адсорбции CO_2 и C_2H_2 идёт подавление адсорбции молекул воды и уменьшение генерации гидроксид-радикалов. Покрытия диоксида кремния менее подвержены адсорбции атомов углерода и поэтому способствуют усилению адсорбции молекул воды. Поэтому наличие покрытия диоксида кремния толщиной 0,25 нм приводит к увеличению фотокаталитической активности на 112%.

Однако увеличение толщины покрытия диоксида кремния приводит к снижению фотокаталитической активности. Фотокаталитическая активность образца с толщиной диоксида кремния 1 нм примерно равна фотокаталитиче-

ской активности исходного образца. Фотокаталитическая активность образцов с толщиной покрытий SiO_2 от 3 до 10 нм ниже фотокаталитической активности исходного образца на 90%. Данное явление можно объяснить как наличием толстого диэлектрического слоя, препятствующего миграции на поверхность носителей заряда, так и снижением максимальной длины волны поглощаемого УФ-излучения до 250 нм из-за физической природы диоксида кремния.

Осаждение атомных слоёв диоксида титана на образцы диоксида титана с инвертированной опалоподобной структурой способствует существенному увеличению фотокаталитической активности. При увеличении толщины атомно-осаждённого слоя происходит увеличение скорости протекания реакции окисления ацетилена. Так, фотокаталитическая активность образца диоксида титана с толщиной слоя 10 нм на 226% выше, чем у исходного образца. Данное явление можно объяснить тем, что атомно-осаждённые слои диоксида титана ввиду большего качества покрытия имеют лучшую адсорбционную способность по отношению к молекулам воды, что способствует росту числа активных короткоживущих радикалов. Также при атомно-слоевом осаждении TiO_2 осуществляется легирование образца ионами Ti^{3+} ввиду избытка атомов титана в осаждаемых слоях. Ионы Ti^{3+} способствуют сужению запрещённой зоны и подавлению рекомбинации фотоэлектронов. Также ионы Ti^{3+} более активно взаимодействуют с молекулами кислорода и воды с образованием короткоживущих радикалов.

1.3 Наноструктуры «оксид цинка – перовскит» с улучшенными газочувствительными свойствами

В настоящее время в связи с увеличением объёмов производства в мире увеличиваются объёмы выбросов токсичных газов. Даже малое количество этих газов может привести к ухудшению здоровья населения. Для эффективного определения малых концентраций вредных газов в атмосфере необходимо разрабатывать газовые сенсоры с повышенной газочувствительностью. Наиболее перспективными сенсорами являются полупроводниковые металлооксидные сенсоры ввиду их низкой себестоимости и простоты изготовления. Измерение

концентрации газов в данных сенсорах основано на явлении изменения сопротивления сенсора при взаимодействии полупроводника с анализируемым газом (вследствие физической или химической адсорбции), в результате которого осуществляется инжекция свободных электронов в материал или их связывание. При использовании наноструктурированных материалов в качестве газочувствительных элементов происходит усиление сенсорного отклика вследствие того, что наноструктуры обладают высокой удельной площадью [5,6].

Современные газовые сенсоры строят на основе гетероструктур, в которых один оксид имеет *n*-тип проводимости, а другой – *p*-тип. При адсорбции газов на гетероструктурах происходит изменение разницы энергетических уровней дна зоны проводимости двух материалов, вследствие чего происходит изменение электрического тока. Изменяя параметры создаваемого гетероперехода можно контролировать такие параметры газовых датчиков, как сенсорный отклик, сопротивление и оптимальная температура.

Перспективным материалом для получения газовых сенсоров является оксид цинка, имеющий высокую подвижность носителей заряда, большое значение запрещённой зоны и высокую температурную стабильность. Оксид цинка является полупроводником *n*-типа проводимости. Для получения газового сенсора на основе гетероперехода авторы работы [7] использовали материал $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ со структурой перовскита, имеющий *p*-тип проводимости.

Для создания наноструктурированного газового сенсора со структурой «оксид цинка - перовскит» была выбрана золь-гель-технология для создания тонкой плёнки перовскита и технология электроспиннинга для получения нановолокон оксида цинка.

Для получения исходного золя для получения нановолокон оксида цинка гексагидрат нитрата цинка был растворён в 4 мл диметилформамида. Полученный раствор был смешан с 8 мл этанола и 1,2 г поливинилпирролидона и перемешивался в течение 6 ч. Волокна оксида цинка формировались путём впрыскивания полученного раствора в специальную установку, где под действием электростатического поля с разностью потенциалов 17 кВ струя закручивается

с образованием спирали из волокон оксида цинка. Схема установки приведена на рисунке 1.3. Полученные нановолокна отжигались в течение 4 ч при температуре 500°C для удаления растворителя.

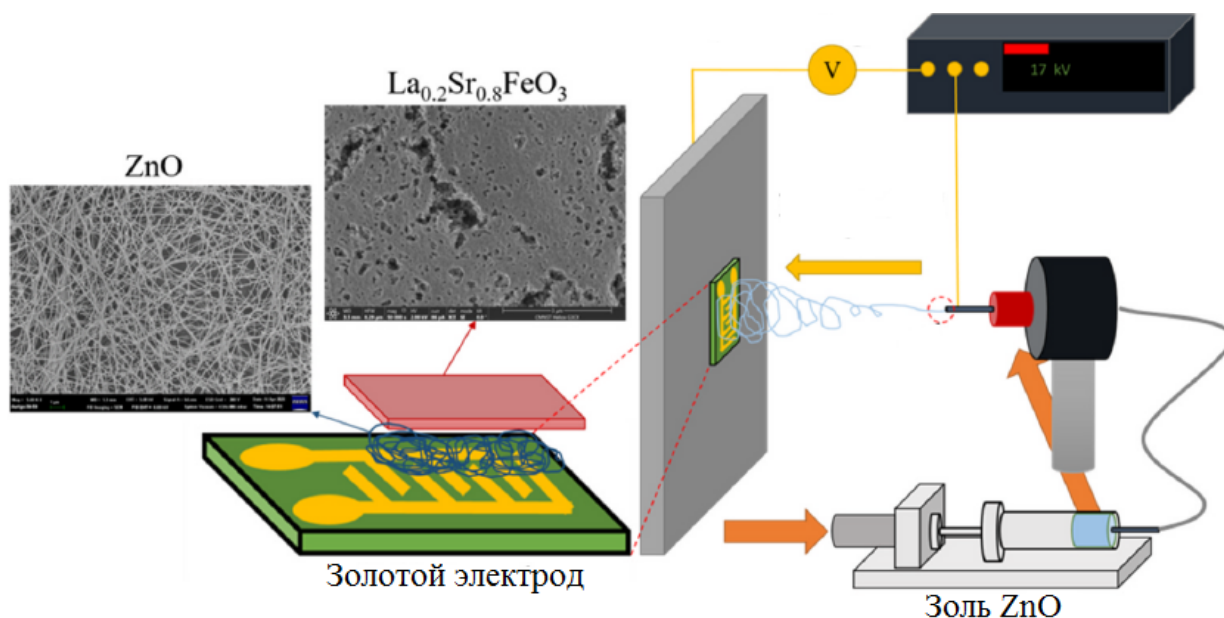


Рисунок 1.3 – Схема установки электроспиннинга

Для получения плёнки перовскита был приготовлен водный раствор нитратов железа, стронция и лантана, в котором соотношение концентраций ионов металлов равно $\text{La}:\text{Sr}:\text{Fe} = 0,8:0,2:1$. В полученный раствор по капельно добавлялись этиленгликоль и лимонная кислота в соотношении 1:2. Полученный золь был высушен до состояния геля, после чего в него были погружены волокна оксида цинка. Образованный наноструктурированный гель отжигался при температуре 500°C в течение 4 ч.

Для исследования структуры полученного композита нановолокон оксида цинка и перовскита использовался растровый электронный микроскоп. Для исследования качественного состава материалов были использованы рентгеноструктурный анализ и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

Анализ исходных волокон оксида цинка с использованием растрового электронного микроскопа показал, что полученные волокна имеют гладкую поверхность, но при этом имеют много разрывов, что говорит о хрупкости волокон. Данное свойство можно объяснить образованием пор в волокнах при уда-

лении растворителя при отжиге образца. Анализ с использованием рентгеновского дифрактометра показало, что нановолокна оксида цинка имеют характерную для ZnO кристаллическую гексагональную решётку вюрцита. Анализ нановолокон с использованием РФЭС показал наличие в образцах только атомов цинка и кислорода в соотношении 1:1, что говорит о том, что волокна состоят из чистого оксида цинка без остатков растворителя.

Анализ структуры плёнки перовскита по изображению, полученному с помощью РЭМ, показал, что плёнка имеет неоднородную пористую структуру, что объясняется процессами кипения и испарения растворителя в процессе отжига плёнки, интенсивность которых возрастает при увеличении температуры отжига. При этом рентгеноструктурный анализ подтверждает наличие в образце кристаллов со структурой перовскита. Снижение температуры отжига до 400°C позволяет получить более однородную плёнку, однако кристаллы перовскита при этом практически не образуются, что обнаруживается при рентгеноструктурном анализе. Анализ плёнки перовскита с использованием РФЭС показал, что в плёнке отсутствуют атомы посторонних веществ, а соотношение между атомами лантана, стронция и железа близко к 0,8:0,2:1.

Исследование нанокompозита «оксид цинка - перовскит» с использованием растрового электронного микроскопа показал, что золь перовскита проник внутрь нановолокон оксида цинка, благодаря чему образовывается гетеропереход. Толщина волокон $\text{ZnO/La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ составляет около 500 нм.

Для изучения газочувствительных свойств созданной гетероструктуры золь нанокompозита $\text{ZnO/La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ был нанесён между двумя золотыми электродами, после чего образец был подвергнут отжигу при температуре 500°C в течение 4 ч. Полученный газочувствительный элемент был помещён в измерительную изолированную камеру, в которой в начальном состоянии находился инертный газ. С помощью установки было измерено сопротивление сенсора при наличии аммиака, угарного газа, углекислого газа и сероводорода с относительной концентрацией 10^{-6} .

Сравнение результатов измерений показал, что структура $\text{ZnO}/\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ обладает наибольшей чувствительностью к сероводороду H_2S при температуре нагрева датчика, равной 200°C (величина сенсорного отклика составляет 32,9%). При этом сенсор практически не реагирует на CO , CO_2 и NH_3 . Увеличение температуры до 225°C приводит к увеличению относительного изменения сопротивления сенсора, но при этом снижается стабильность результатов измерений. Также обнаружено, что при увеличении концентрации сероводорода происходит увеличение относительного изменения сопротивления сенсора (при концентрации H_2S , равной $4 \cdot 10^{-6}$, величина сенсорного отклика составляет 52%).

Механизм работы газового сенсора на основе $\text{ZnO}/\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ состоит из стадий адсорбции, окисления и десорбции. На поверхности полупроводника адсорбировано большое количество молекул кислорода, которые впоследствии вступают в реакцию с сероводородом. При этом на поверхности наблюдаются такие адсорбированные формы кислорода как O_2 , O_2^- , O^- . При образовании заряженных форм кислорода происходит уменьшение концентрации свободных носителей заряда в полупроводнике. При наличии сероводорода в атмосфере наблюдается адсорбция сероводорода и его окисление адсорбированным кислородом, в результате чего происходит инжекция свободных электронов [7]:



Анализ существующих газовых сенсоров показывает, что использование чистого оксида цинка в качестве чувствительного элемента приводит к 10-кратному снижению каталитической активности по сравнению со структурой $\text{ZnO}/\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$, что говорит о высокой перспективности применения структур $\text{ZnO}/\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ в газовых датчиках.

1.4 Методика синтеза наноструктурированных плёнок ZnO

Из всех возможных методик синтеза нанокomпозитов на основе металлооксидных полупроводников была выбрана золь-гель-технология синтеза нано-

структурированных плёнок [8, 9]. Важными особенностями данной технологии, обусловившим выбор методики, являются:

- относительная простота;
- низкая стоимость синтеза наноструктур;
- высокая степень качества поверхности синтезируемых структур;
- простота модификации свойств наноструктур путём изменения параметров синтеза [10].

В качестве материала, на примере которого исследовались методики управления фотокаталитическими и адсорбционными свойствами, был выбран оксид цинка, поскольку данный материал, обладающий высоким значением ширины запрещённой зоны, является широко распространённым в природе. Благодаря этому нанокompозиты на основе оксида цинка будут иметь низкую себестоимость.

Алгоритм синтеза наноструктурированных плёнок по золь-гель-технологии представлен на рисунке 1.4. Для синтеза наноструктурированных плёнок были использованы следующие реактивы: ацетат цинка двухводный $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2-метоксиэтанол $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и этаноламин $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Для получения полупроводниковых наноструктур был приготовлен золь [10] путём смешивания 20 г двухводного ацетата цинка, 40 мл 2-метоксиэтанола и 6,4 мл этаноламина. Получившаяся смесь перемешивалась в течение 15 минут при комнатной температуре до полного растворения ацетата цинка в золе. После этого раствор перемешивался при температуре 60°C с использованием магнитной мешалки. Время нагрева золя не превышало 60 минут. Полученный золь созрел в течение суток.

Получение плёнок оксида цинка осуществлялось на лабораторной центрифуге с частотой вращения 3000 об/мин на прямоугольные подложки из алюминиевой фольги размером (26×76) мм². Выбор материала подложек обусловлен тем фактом, что алюминий является относительно дешёвым и кор-

розионно стойким материалом, что позволяет его использовать в реальных фотокатализаторах [11].

Сформированные плёнки отжигались в муфельной печи. Время отжига и температура отжига плёнок изменялось в зависимости от исследуемого параметра.

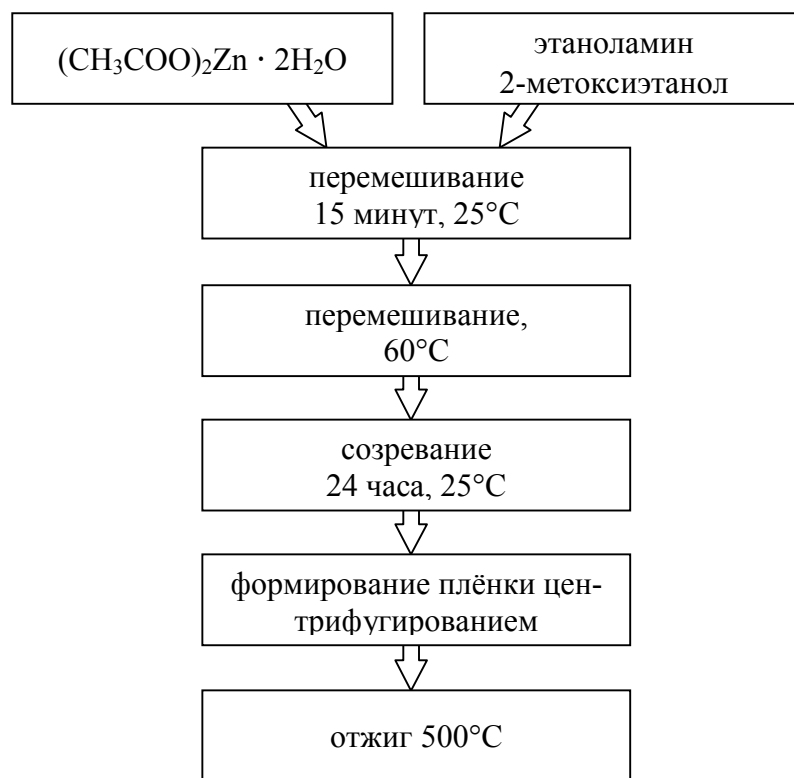


Рисунок 1.4 – Методика синтеза наноструктурированных плёнок оксида цинка

2 Методики управления наноструктурой нанокомпозитов на основе металлооксидных полупроводников

2.1 Моделирование управления структурой нанокомпозитов оксида цинка путём изменения технологических параметров синтеза

Золь-гель-технология позволяет осуществлять управление структурой получаемых наноструктур и нанокомпозитов на основе широкозонных металлооксидных полупроводников путём изменения технологических параметров синтеза. В качестве примера таких параметров синтеза можно привести время нагрева золя, время созревания золя и время отжига наноструктур. Изменение данных параметров синтеза позволяет изменять размеры синтезируемых наноструктур, регулировать величину удельной площади нанокомпозитов, а также влиять на распределение центров адсорбции и на концентрацию активных центров фотогенерации.

Для объяснения и прогнозирования влияния технологических параметров синтеза на физико-химические свойства наноструктур на основе металлооксидных полупроводников, синтезируемых с использованием золь-гель-технологии, можно использовать модель роста наноструктур на основе теории фракталов. Процессы образования наноструктурированных материалов с фрактальной структурой будут рассматриваться на основе процессов, происходящих при синтезе наноструктурированных плёнок оксида цинка [12].

Важнейшим процессом, влияющим на структуру наноматериала, является формирование крупных кластеров из мельчайших частиц, образующихся в процессе синтеза золя. Анализ результатов предшествующих исследований показывает, что средний размер содержащихся в золе наночастиц ZnO равен $r = 100$ нм. Примем, что все кластеры имеют форму шара. Наночастицы оксида цинка взаимодействуют друг с другом посредством сил Ван-дер-Ваальса и притягиваются друг к другу; вследствие этого формируются крупные фракталы. Моделирование роста объёмных фракталов в процессе созревания золя производилось с использованием модели фрактала Жульена [13], согласно которой к

одной частице присоединяется максимально возможное число кластеров. Фрактальная размерность такого фрактала равна:

$$D = \frac{\ln 13}{\ln 3} \approx 2,33 \quad (2.1)$$

Зависимость радиуса фрактала Жульена R от количества кластеров N описывается следующей функцией:

$$R = r \cdot N^{1/D} \quad (2.2)$$

Соответственно площадь фрактала Жульена можно найти по формуле для площади поверхности сферы:

$$S_{\text{ж}} = 4 \cdot \pi R^2 = 4 \cdot \pi r^2 \cdot N^{\frac{2}{D}} \quad (2.3)$$

По результатам проведённых исследований нанокompозитов оксида цинка, синтезируемых по золь-гель-технологии, определено, что максимальный размер укрупнённых кластеров оксида цинка не превышает 4 мкм [14]. Экспериментальные исследования показывают наличие предела количества частиц в кластере, приближённо равное $N_{\text{пр}} \approx 30000$. Для описания временной зависимости роста числа частиц во фрактале больше всего подходит экспоненциальная функция:

$$N(t_{\text{н}}, t_{\text{о}}) = N_{\text{пр}} \cdot (1 - \exp(-k_{\text{ж}} \cdot (t_{\text{н}} + t_{\text{о}}))) \quad (2.4)$$

где $t_{\text{о}}$ – время отжига, $t_{\text{н}}$ – время нагрева золя, $k_{\text{ж}}$ – константа скорости роста фракталов Жульена, которая равна $k_{\text{ж}} = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (значение константы рассчитано на основе экспериментальных данных о зависимости удельной площади структур от технологических параметров синтеза) [13]. Таким образом, зависимость площади укрупнённого кластера от времени описывается функцией:

$$S_{\text{ж}}(t_{\text{н}}, t_{\text{о}}) = 4\pi r^2 \cdot N_{\text{пр}}^{\frac{2}{D}} \cdot (1 - \exp(-k_{\text{ж}} \cdot (t_{\text{н}} + t_{\text{о}})))^{\frac{2}{D}} \quad (2.5)$$

При отжиге плёнок оксида цинка также параллельно протекает процесс образования поверхностного фрактала из укрупнённых частиц оксида цинка [10, 14]. Рост данного фрактала описывался с помощью модели Виттена-Сандера, согласно которой к каждой частице присоединяется p таких же час-

тиц, где p варьируется от 1 до 6. Зависимость числа частиц в поверхностном фрактале от его радиуса описывается функцией

$$N_{\text{фр}}(t_{\text{н}}, t_{\text{о}}) = \left(\frac{R_{\text{BC}}}{R(t_{\text{н}}, t_{\text{о}})} \right)^{\frac{\ln(1+p(t_{\text{о}}))}{\ln 3}} = \left(\frac{R_{\text{BC}}}{r \cdot N_{\text{пр}} \cdot \exp(-k_{\text{ж}} \cdot (t_{\text{н}} + t_{\text{о}}))} \right)^{\frac{\ln(1+p(t_{\text{о}}))}{\ln 3}}, \quad (2.6)$$

где $R_{\text{BC}} = 100$ мкм – средний радиус поверхностного фрактала, $p(t_{\text{о}})$ – зависимость числа присоединяемых фракталов от времени, которая описывается экспоненциальной функцией, показывающей изменение p от 1 до 6 (предел этой функции равен $p_{\text{max}} = 6$):

$$p(t_{\text{о}}) = 1 + 5 \cdot (1 - \exp(-k_{\text{BC}} t_{\text{о}})), \quad (2.7)$$

где $k_{\text{BC}} = 3,704 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ – константа, характеризующая скорость увеличения фрактальной размерности [12].

Площадь фрактала равна произведению числа укрупнённых кластеров на площадь одного фрактала с учётом поправочных коэффициентов, учитывающих потерю эффективной площади при слиянии наночастицы оксида цинка с подложкой (среднее значение $s_{\text{фп}} = 0,35$) и при слияниях двух наночастиц оксида цинка ($s_{\text{фф}} = 0,1$).

Таким образом, временная зависимость площади фрактала Виттена – Сандера описывается следующей функцией:

$$S_{\text{BC}}(t_{\text{о}}, t_{\text{н}}) = N_{\text{фр}}(t_{\text{о}}, t_{\text{н}}) \cdot S_{\text{ж}}(t_{\text{о}}, t_{\text{н}}) \cdot s_{\text{фп}} \cdot (1 - s_{\text{фф}} \cdot p(t_{\text{о}})); \quad (2.8)$$

Ещё одним фактором, влияющим на удельную площадь плёнок, является уменьшение площади участков оксида цинка, образованных не структурированными кластерами [12]. На начальном этапе плёнка из золя состоит из негруппированных частиц, впоследствии образующих ветвистую иерархическую структуру. В процессе образования наноструктуры кластеры ZnO отсоединяются от поверхности подложки и присоединяются к ветвям оксида цинка, вследствие чего между ветвями фрактала Виттена-Сандера образуются пустые участки подложки. С увеличением времени отжига пустоты увеличиваются. Зависимость площади плёнки неструктурированного оксида цинка можно описать экспоненциальной зависимостью:

$$S_{\text{нестр}}(t_o) = \pi R_{\text{BC}}^2 \cdot \exp(-k_{\text{нестр}} t_o), \quad (2.9)$$

где πR_{BC}^2 – площадь круга, в котором расположен фрактал Виттена-Сандера; $k_{\text{нестр}} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ – константа скорости убыли площади неструктурированной плёнки оксида цинка [12].

Таким образом, зависимость удельной площади плёнки оксида цинка от времени отжига можно определить как отношение суммы площадей фрактала Виттена-Сандера и неструктурированной части синтезируемой плёнки к площади круга, в котором расположен фрактал:

$$S_{\text{уд}}(t_o, t_n) = \frac{S_{\text{BC}}(t_o, t_n) + S_{\text{нестр}}(t_o)}{\pi R_{\text{BC}}^2}, \quad (2.10)$$

где $S_{\text{BC}}(t)$ и $S_{\text{нестр}}(t)$ определяются выражениями (2.8) и (2.9) соответственно.

На основе функции (2.10) был построен график зависимости удельной площади наноструктурированной плёнки оксида цинка от времени отжига, представленный на рисунке 2.1. Время нагрева золя было выбрано равным 60 минутам. Анализ данного графика показывает, что в начале процесса отжига ($t_o < 60$ мин) наблюдается участок значительного роста удельной площади плёнки за счёт усиленного процесса фракталообразования [10]. Однако при дальнейшем увеличении времени отжига ($t_o > 60$ мин) размер укрупнённых частиц оксида цинка практически перестаёт расти, но увеличивается размер пустых участков плёнки и уменьшается эффективная площадь нанокомпозита.

Также на основе данной модели была построена зависимость удельной площади плёнки полупроводникового нанокомпозита от времени нагрева золя при фиксированном времени отжига. График данной зависимости приведён на рисунке 2.2. Анализ модельной зависимости показывает, что при увеличении времени нагрева золя идёт рост удельной площади из-за увеличения размера кластеров, образующих наноструктуру оксида цинка [12]. Однако скорость роста снижается с ростом времени нагрева золя.

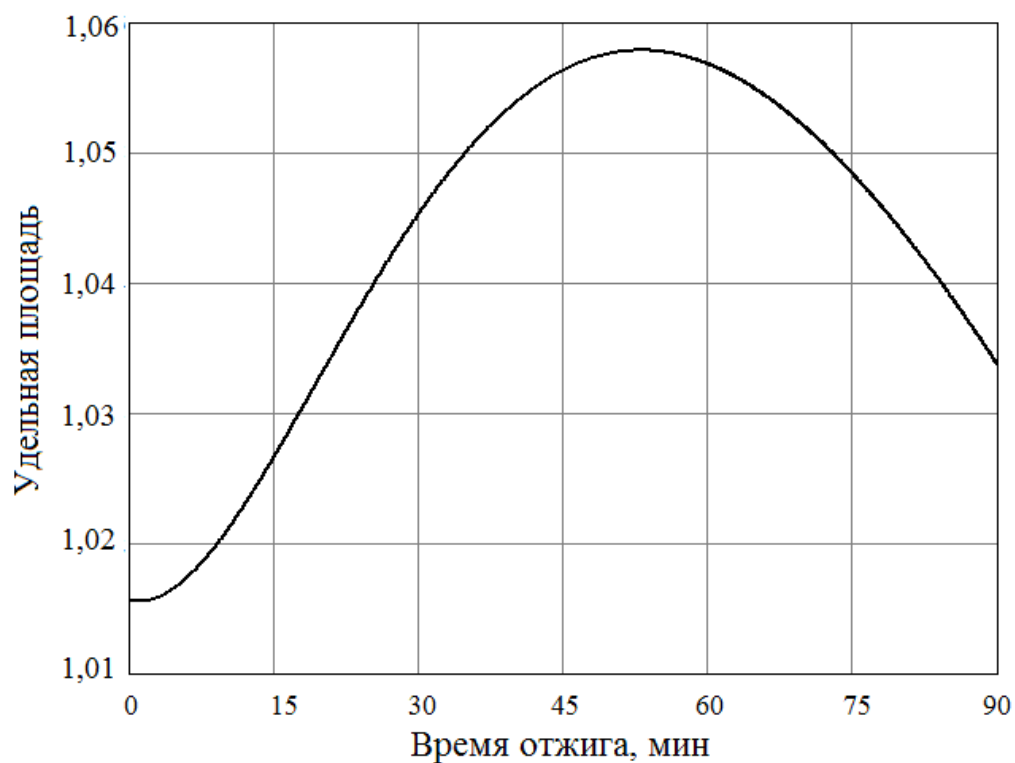


Рисунок 2.1 – Смоделированная зависимость удельной площади плёнки оксида цинка от времени отжига при времени нагрева золя $t_n = 60$ мин

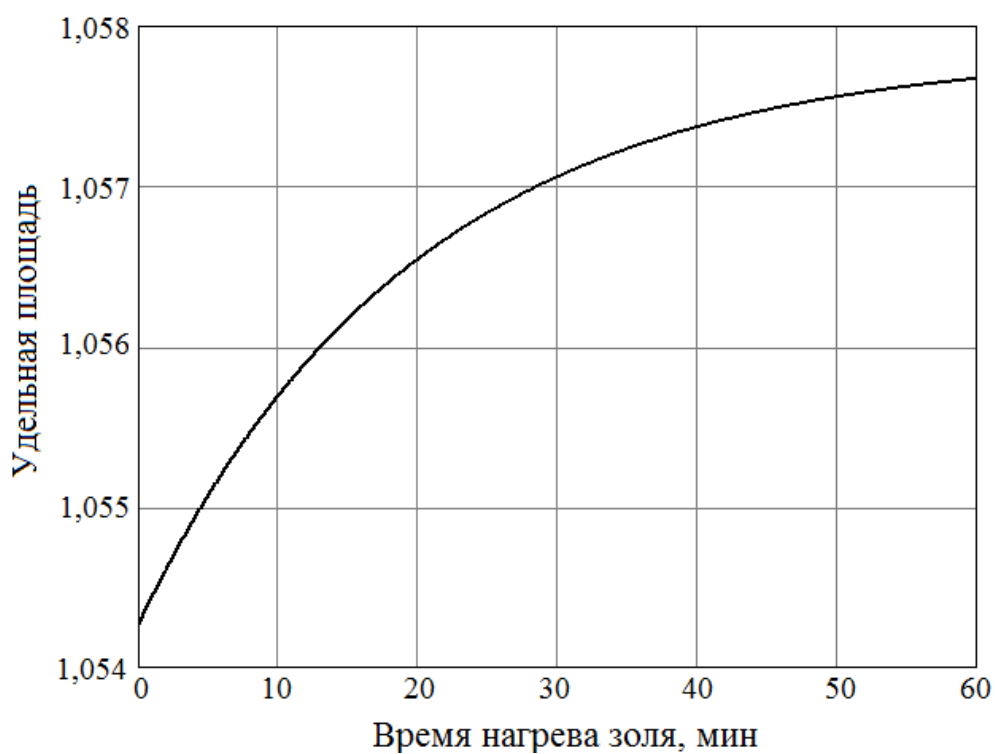


Рисунок 2.2 – Смоделированная зависимость удельной площади плёнки оксида цинка от времени нагрева золя при времени отжига $t_o = 60$ мин

2.2 Исследование влияния времени нагрева золя на протекающие в нём процессы с использованием ИК-спектроскопии

Одной из способов проверки теории роста наноструктур широкозонных полупроводников, синтезируемых с использованием золь-гель-технологии, является исследование процессов, протекающих в золе при синтезе наноструктур. Наиболее перспективным экспериментальным методом исследования процессов протекающих в золе является ИК-Фурье спектроскопия. Данный метод заключается в том, что на кювету с золем направляется ИК-излучение, содержащее в себе фотоны с разными длинами волн. Данное излучение частично поглощается золем, а частично отражается от него. Это позволяет по измеренному спектру отражённого излучения определять пики поглощения излучения золем [4].

Под воздействием инфракрасного излучения происходит возбуждение колебательных движений молекул. При поглощении излучения с соответствующей длиной волны происходит резонансное увеличение амплитуды колебаний. Благодаря наличию валентных и деформационных колебаний каждый вид химической связи имеет уникальную частоту поглощения, что позволяет проводить идентификацию веществ и измерять изменение их концентрации.

С использованием ИК-спектроскопии были проведены исследования по подтверждению модели роста нанокomпозитов оксида цинка [15].

Для исследования процесса образования наноструктур ZnO был приготовлен золь по методике из п. 1.4 [15]. Данный раствор перемешивался с использованием магнитной мешалки в течение 15 минут до получения однородного раствора. Затем полученный золь перемешивался в течение 1 часа при температуре $t = 60^{\circ}\text{C}$. Каждые 10 минут происходил отбор проб синтезируемого золя объёмом 1 мл для проведения спектроскопических измерений.

Исследование состава золя производилось с помощью ИК-Фурье-спектрометра методом полного внутреннего отражения. Синтезируемый золь наливался в кювету из селенида цинка. Выбор материала кюветы обусловлен тем, что ZnSe является стойким к щелочной среде. Однако, поскольку он не

пропускает ИК-излучение с волновым числом менее 650 см^{-1} , то на измеренных ИК-спектрах невозможно увидеть пики поглощения связанные с группами оксида цинка. Однако изучение процессов синтеза наноструктур оксида цинка можно исследовать по процессам изменения концентрации воды в золе [15].

На рисунке 2.3 приведены измеренные ИК-спектры золь оксида цинка, которые подвергались нагреву в течение 10, 20, 30, 40, 50 и 60 минут,. Для сравнения на данном рисунке приведён спектр раствора 2-аминоэтанола, 2-метоксиэтанола и ацетата цинка, который не подвергался нагреву (0 минут).

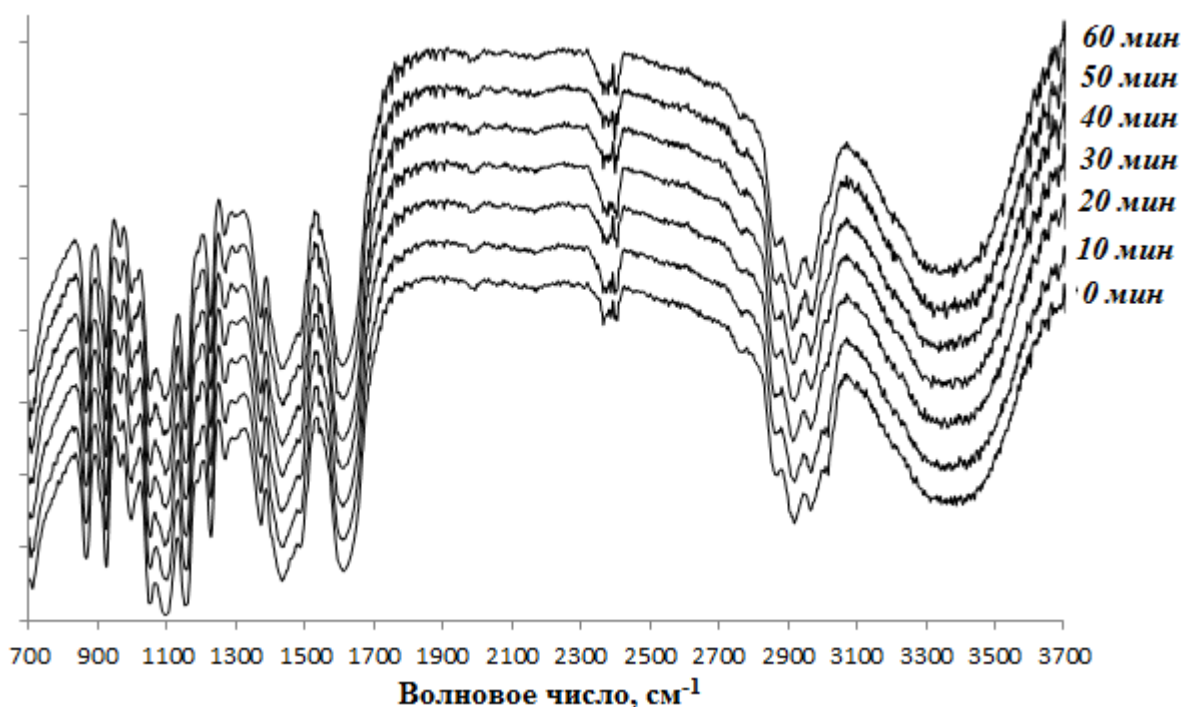


Рисунок 2.3 – ИК-спектры золя оксида цинка при разных временах нагрева золя

При анализе ИК-спектров золь оксида цинка была проведена идентификация следующих пиков поглощения [16]:

- 3400 см^{-1} – валентные колебания групп NH_2 и $-\text{OH}$;
- 2970 см^{-1} и 2920 см^{-1} – асимметричные валентные колебания групп CH_3 и CH_2 соответственно;
- 2870 см^{-1} – симметричные валентные колебания групп CH_3 и CH_2 ;
- 1640 см^{-1} – деформационные колебания групп NH_2 ;
- 1610 см^{-1} – деформационные колебания одиночных молекул H_2O ;
- 1450 см^{-1} и 700 см^{-1} – колебания связи R-OH ;

– 1350 – 1260 см⁻¹ и 1075 – 1000 см⁻¹ – колебания, соответствующие первичному спирту 2-метоксиэтанолу;

– 955 – 890 см⁻¹ – R–COO⁻ группа ацетата.

Для проведения дальнейшего анализа необходимо учитывать основные реакции гидролиза и поликонденсации, протекающие в золе. В начальный период времени (в течение первых 15 минут при перемешивании при комнатной температуре) в слабощелочной среде, создаваемой 2-аминоэтанолом, протекает реакция гидролиза ацетата цинка:



Стоит отметить, что вода, участвующая в реакции гидролиза, вводится в золь только через ацетат цинка двуводный.

При нагревании золя преобладающей реакцией является поликонденсация образующихся органо-неорганических соединений цинка. В ходе данной реакции образуются свободные молекулы воды и соединения, содержащие группы вида Zn–O–Zn. Простейшая реакция поликонденсации, протекающая в исследуемом золе, имеет вид:



Анализ данной реакции показывает, что концентрация свободной воды в процессе нагрева золя должна увеличиваться, что сопровождается пропорциональным увеличением концентрации органо-неорганических соединений цинка, которые содержат в себе группы Zn–O–Zn.

Для косвенного определения временной зависимости числа групп Zn–O–Zn можно воспользоваться пиком ИК-излучения с волновым числом 1610 см⁻¹, который соответствует деформационным колебаниям свободных молекул H₂O.

На основе изменения коэффициента поглощения, определённого по ИК-спектрам золя оксида цинка была определена временная зависимость изменения концентрации воды с течением времени (рисунок 2.4). Для этого был использован закон Бугера-Ламберта-Бэра:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -kC, \quad (2.11)$$

где коэффициент $k = 0,137$ л/моль определён эмпирическим путём на основе данных о начальном коэффициенте пропускания золя до начала протекания реакции поликонденсации.

В общем случае коэффициент k в законе Бугера-Ламберта-Бэра может зависеть от концентрации вещества, что характерно для сложных органических веществ. Однако в случае молекул воды коэффициент закона Бугера-Ламберта-Бэра можно считать независимым от концентрации, поскольку данное вещество имеет низкую молекулярную массу.

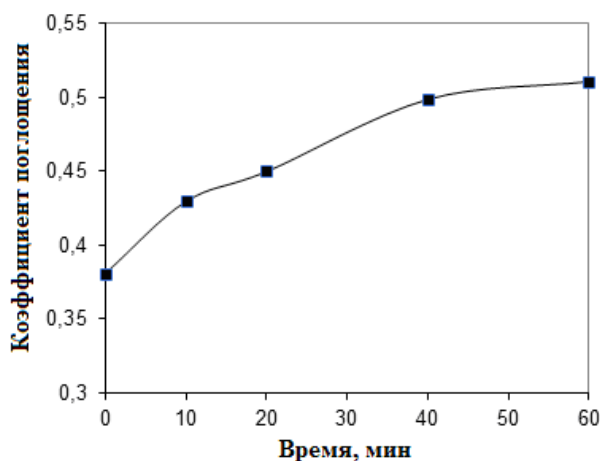


Рисунок 2.4 – Временная зависимость коэффициента поглощения излучения с волновым числом 1610 см^{-1} золя оксида цинка

На основе полученной зависимости построена временная зависимость изменения концентрации воды в процессе реакции поликонденсации (рисунок 2.5). Согласно уравнению реакции поликонденсации концентрацию групп Zn-O-Zn можно считать прямо пропорциональной изменению концентрации молекул воды.

Анализ зависимости, приведённой на рисунке 2.5, показывает, что с ростом времени нагрева золя происходит увеличение концентрации групп Zn-O-Zn по степенной зависимости, которая соответствует реакциям первого порядка. При этом в диапазоне от 40 до 60 минут увеличение концентрации групп Zn-O-Zn происходит менее выражено, чем в начальный период нагрева золя, что говорит о наличии участка насыщения, обусловленного уменьшением

числа соединений оксида цинка, способных вступать в реакцию поликонденсации. Это позволяет сделать вывод о том, что при дальнейшем увеличении времени нагрева золя не будет происходить значительного увеличения размеров образующихся наноструктур ZnO [15].

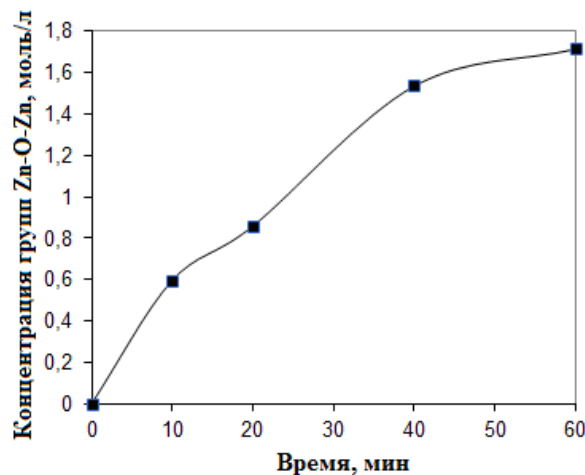


Рисунок 2.5 – Временные зависимости концентрации групп Zn-O-Zn в синтезируемом золе

Сопоставление промоделированной зависимости удельной площади наноструктур оксида цинка от времени нагрева золя (рисунок 2.2) и экспериментально измеренной зависимости концентрации наночастиц оксида цинка в золе (рисунок 2.5) показывает наличие соответствия между данными зависимостями, что говорит об адекватности модели, описанной в разделе 2.1.

2.3 Методика управления нанодизайном нанокompозитов оксида цинка путём создания локальных фрактальных наноструктур

Одной из актуальных задач современного материаловедения является создание локальных высокоорганизованных структур на поверхности различных материалов, которые могут служить основой для создания на основе нанокompозитов оксида цинка полупроводниковых микроэлектронных приборов. Особый интерес представляет разработка методик получения фрактальных и дендритных структур на тонких плёнках, созданных из металлооксидных полупроводников (например, из оксида цинка ZnO, оксида олова SnO₂, оксида железа (III) Fe₂O₃ и др.). Благодаря особой организации поверхности и высокому

значению удельной площади подобные структуры полупроводниковых пленок обладают рядом уникальных свойств. Поэтому они имеют широкий спектр возможного применения: в фотокатализаторах, в газовых сенсорах, в гидрофобных покрытиях, в альтернативных источниках энергии.

Одним из перспективных методов создания локальных фрактальных структур является золь-гель-технология в сочетании с приёмами нанолитографии. Данная методика позволяет создавать сложные плёночные структуры путём изменения энергетического рисунка поверхности полупроводников с помощью искусственно созданных механических дефектов. Приёмы нанолитографии, разрабатываемые в рамках золь-гель-технологии, позволяют упростить и удешевить создание фрактальных структур на полупроводниковых плёнках. Именно поэтому данное направление является актуальным и имеет большую практическую значимость.

Впервые использование приёмов нанолитографии при создании полупроводниковых плёнок в рамках золь-гель-метода были описаны в статье [17]. В данной работе были выделены две основные стадии формирования плёнок с изменённой структурой:

- создание нанолитографического рисунка, изменяющего энергетический рельеф подложки, с помощью анодного окисления либо механических деформаций поверхности (царапин, трещин, примесей);
- приведение коллоидной среды (золя) в контакт с модифицированной поверхностью подложки.

Данные принципы создания нанолитографических рисунков в рамках золь-гель-технологии являются универсальными и могут использоваться при создании различных высокоорганизованных структур. Так, в работе [17] на основе предварительно разработанных правил нанолитографии для золь-гель-систем на поверхности оксида кремния были созданы высокоорганизованные наноструктуры из оксида олова, которые имеют более высокую плотность кластеров полупроводника, чем немодифицированная поверхность материала.

Также аналогичные приёмы нанолитографии могут использоваться и при формировании локальных наноструктур на плёнках оксида цинка, широко используемых в газовых сенсорах, фотокатализаторах и солнечных батареях. Например, в работе [18] были описаны исследования по созданию нанолитографических рисунков ограниченными кристаллами оксида цинка на кремниевой подложке. Данные высокоструктурированные поверхности обладают улучшенными газочувствительными свойствами, что позволяет использовать их в газовых сенсорах нового поколения.

Первым этапом создания нанолитографических рисунков является модификация поверхности для создания неоднородных областей, которые становятся центрами создания высокоорганизованных структур. В данной работе для создания дендритных структур на плёнках оксида цинка необходимо добавить примеси, являющиеся центрами образующихся фракталов. В качестве подобных примесей был использован мелкозернистый песок, который был случайным образом введён на поверхность подложки. Однако существует возможность добавления примесей в строго определённые места подложки с помощью растровой электронной микроскопии.

Следующим этапом создания наноструктурированных плёнок оксида цинка с локальными фрактальными структурами является приготовление золя, который будет взаимодействовать с изменённой поверхностью стеклянной подложки. Золь был приготовлен по методике, изложенной в разделе 1.4. В процессе созревания золя происходят процессы образования кластеров, содержащих гидроксид цинка и ацетатные группы, которые будут взаимодействовать с модифицированной подложкой. Полученный золь был нанесён на стеклянные подложки размером 25x75 мм методом центрифугирования. В процессе нанесения золя образуется тонкая плёнка, в которой происходят процессы самоорганизации кластеров в фрактальные и иерархические наноструктуры. Впоследствии в процессе отжига пленок при температуре 550°C происходит распад гидроксида цинка на оксид цинка и воду и кристаллизация оксида цинка. Благодаря этому сформировавшиеся структуры сохраняются.

Результатом данного эксперимента являются несколько образцов пленок оксида цинка на стеклянной подложке с локальными фрактальными структурами, которые были изучены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). На рисунке 2.6 показано полученное с помощью РЭМ изображение локальной фрактальной плёночной структуры оксида цинка. На данном рисунке можно увидеть, что обычная наноструктурированная плёнка состоит из ветвей оксида цинка длиной от 5 до 30 мкм и диаметром 1 – 1,5 мкм. Данная пленка имеет иерархическую, но запутанную ветвистую структуру. Однако в месте введения примеси на плёнке оксида цинка образовывается высокоупорядоченный фрактал в форме «звезды» диаметром около 80 мкм, состоящий из ветвей длиной около 30 мкм и толщиной 1 – 1,5 мкм. Центром этого фрактала является введённая на поверхность стекла примесь. Инородную частицу окаймляет кольцо диаметром 20 – 25 мкм, появившееся вследствие образования на месте примеси пузырька пара, испарившегося при отжиге. Важно отметить, что на краю фрактала ветви утончаются и разделяются на 2 подобные ветви. Вокруг фрактала-«звезды» расположено кольцо шириной 80 – 100 мкм, в котором толщина ветвей оксида цинка очень мала. Вдали от примеси (на расстоянии более 110 – 130 мкм) расположена область с обычной наноструктурированной пленкой оксида цинка.

Образование локальной дендритной структуры на плёнке оксида цинка при введении примеси можно объяснить влиянием примесей на поверхностное натяжение золя [19]. Введённая на поверхность стеклянной подложки примесь изменяет форму поверхности плёнки из жидкого золя, которая была нанесена на подложку. Вследствие этого на кластеры, находящиеся вблизи примеси, действует сила поверхностного натяжения, которая по модулю больше, чем сила натяжения со стороны остальных участков поверхности золя. Благодаря этому кластеры вблизи примеси перемещаются в сторону примеси, что приводит к образованию более толстых ветвей оксида цинка, образующих фрактал, непосредственно рядом с примесью и к утончению плёнки вокруг фрактала. При этом на большом расстоянии от центра фрактала сила притяжения со стороны примеси компенсируется силами притяжения со стороны кластеров золя. По-

этому кластеры, находящиеся на больших расстояниях от центра структуры, не двигаются в сторону примеси, вследствие чего ветви фрактала имеют конечную длину.

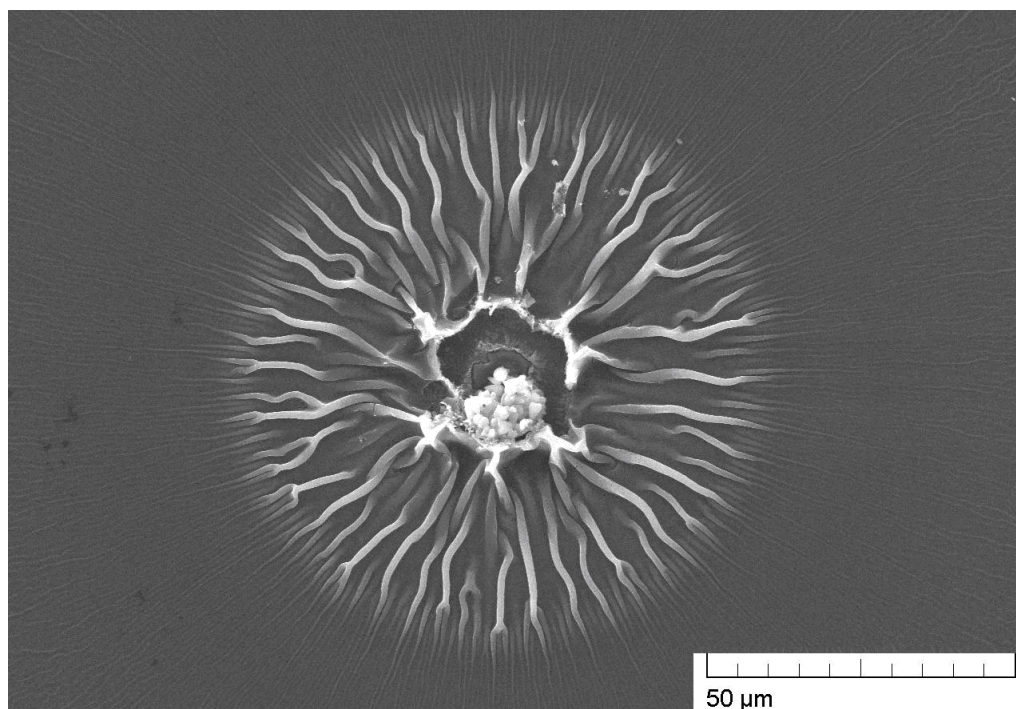
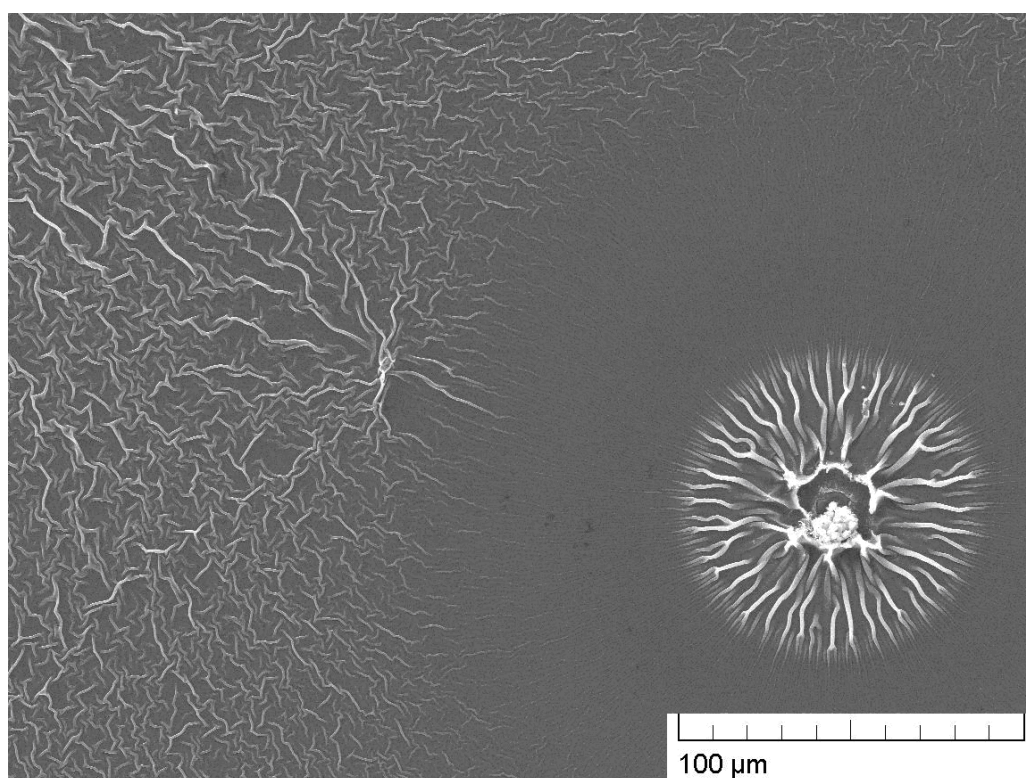


Рисунок 2.6 – Изображения с разным увеличением наноструктурированной плёнки оксида цинка и локальной фрактальной структуры

Вокруг локального дефекта поверхности кластеры оксида цинка выстраиваются в форме фрактала-«звезды», что можно объяснить с помощью закона

Вульфа. По этому закону скорость роста кристаллов прямо пропорциональна коэффициенту поверхностного натяжения. В свою очередь поверхностно активные вещества, одним из которых является 2-аминоэтанол, уменьшают поверхностное натяжение на границе раздела раствор–кластер. При этом малое количество поверхностно-активных веществ приводит к уменьшению поверхностного натяжения лишь на определённых гранях кластеров. Поэтому оксид цинка кристаллизуется не в виде равномерной тонкой плёнки, а в виде ветвей со строго определённым направлением роста. На расстоянии около 30 мкм ветви оксида цинка перестают расти в прямом направлении и разделяется на несколько частей. Это можно объяснить уменьшением силы поверхностного натяжения, вызванного введением примеси и деформацией плёнки из золя. Благодаря этому силы поверхностного натяжения в растворе поверхностно активных веществ начинают играть бóльшую роль.

Разработанная методика создания локальных фрактальных структур оксида цинка методами нанолитографии может иметь большое практическое значение. Например, с помощью приёмов нанолитографии в рамках золь-гель-метода можно создать упорядоченную сеть проводов оксида цинка путём упорядоченного периодического введения механических примесей, расположенных примерно на равных расстояниях друг от друга. Расстояние между частицами примеси должно быть не менее 50 – 60 мкм (то есть двум длинам ветвей фрактала). Подобное расположение примесей позволяет создать наноструктурированную высокоорганизованную плёнку оксида цинка, состоящую из фракталов, которая имеет примерно одинаковую густоту ветвей и толщину. Поскольку данные плёнки обладают большой площадью поверхности, они будут иметь уникальные фоточувствительные и газочувствительные свойства. Более того, за счет того, что высокоорганизованная плёнка будет состоять из прямых и коротких проводов оксида цинка, то за единицу времени через неё может проходить большее число электрических зарядов по сравнению с запутанными длинными сетями ветвей, из которых состоят обычные плёнки. Благодаря этому можно увеличить быстродействие газовых сенсоров и количество электроэнергии, производимой солнечными батареями.

3 Методики управления фотокаталитическими свойствами нанокомпози- тов на основе металлооксидных полупроводников

3.1 Исследование влияния времени отжига плёнок на фотокаталитические свойства оксида цинка

Для исследования влияния времени отжига на фотокаталитическую активность нанокомпози- тов широкозонных полупроводников были синтезированы 6 серий плёнок оксида цинка со временами отжига 15, 30, 45, 60, 75 и 90 минут. Для синтеза использовалась методика, описанная в п. 1.4. Время нагрева золя составляло 60 минут [20].

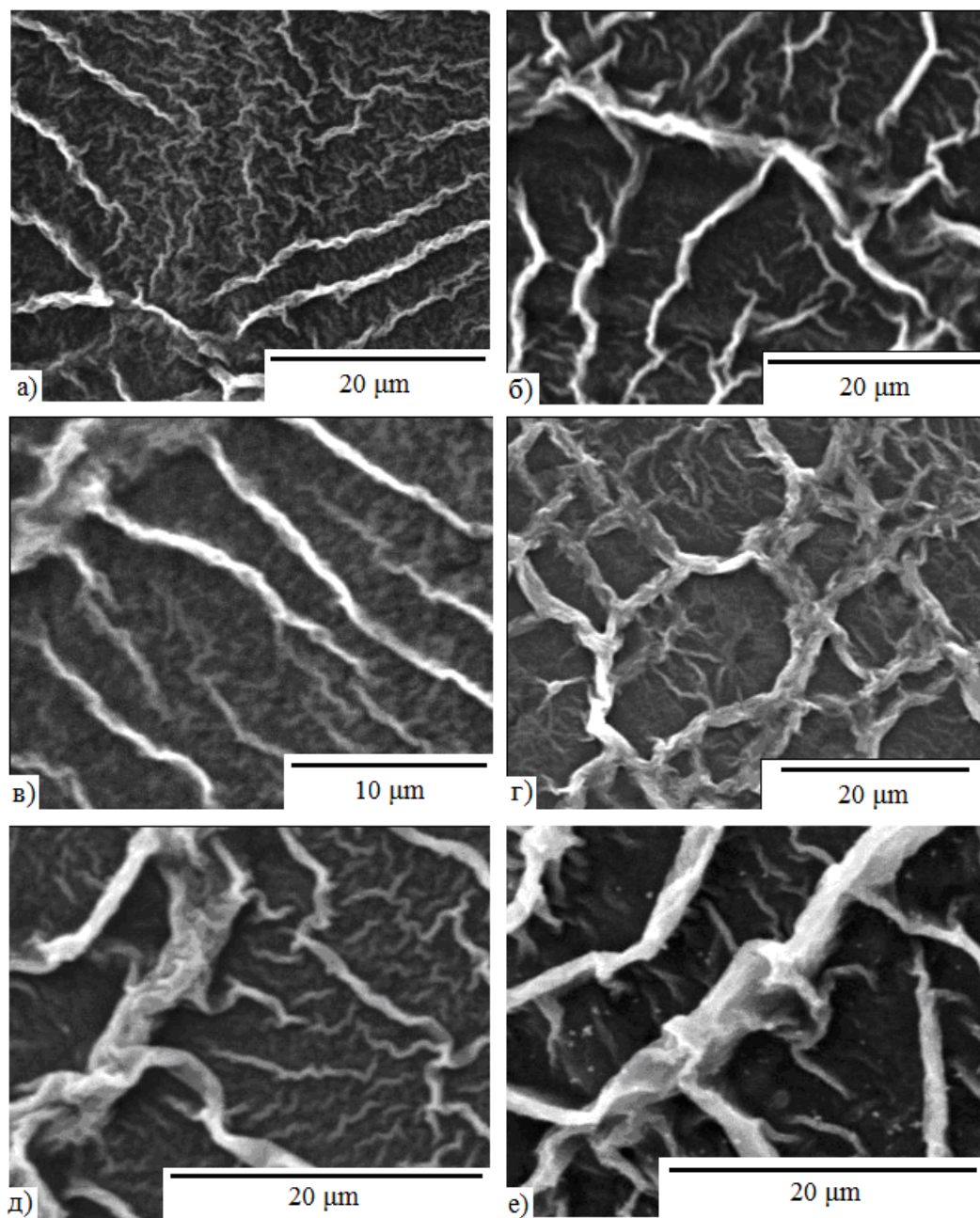
С использованием растрового электронного микроскопа проведен качественный анализ влияния времени отжига на структуру плёнок оксида цинка. На рисунке 3.1 приведены изображения плёнок оксида цинка, полученных при разных временах отжига.

Анализ изображений плёнок оксида цинка показывает, что наноструктурированные плёнки имеют иерархическую фракталоподобную структуру. Плёнки состоят из волнообразных ветвей оксида цинка, которые образуют стягивающие перколяционные кластеры [20].

Важно отметить, что при увеличении времени отжига увеличивается размер ветвей оксида цинка. Так, на плёнке оксида цинка, которая отжигалась в течение 15 минут, толщина ветвей не превышает 1,5 мкм. При увеличении времени отжига до 60 минут толщина ветвей увеличивается до 4 мкм. Также при увеличении времени отжига до 60 минут уменьшается количество тонких ветвей [20].

Данные явления можно объяснить процессами самоорганизации и фракталообразования в плёнках из золя. В начале процесса отжига происходит формирование тонких ветвей оксида цинка благодаря процессам кластер-кластерной агрегации под действием ван-дер-ваальсовых сил. После этого, сформированные тонкие ветви выступают центрами формирования толстых ветвей. С увеличением времени отжига происходит утолщение формируемых ветвей вплоть до предельной толщины в 3,5 – 4 мкм. При увеличении времени

отжига до 90 минут размеры ветвей оксида цинка не изменяются. Это говорит о том, что при времени отжига 60 минут иерархическую структуру плёнок ZnO можно считать полностью сформированной [20].



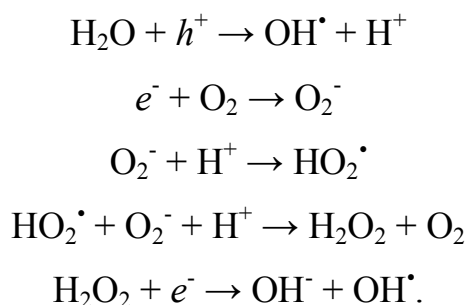
а) – 15 минут; б) – 30 минут; в) – 45 минут; г) – 60 минут; д) – 75 минут;
е) – 90 минут

Рисунок 3.1 – Изображения наноструктурированных плёнок ZnO, полученных при различном времени отжига

Фотокаталитические свойства плёнок исследовались на примере реакции разложения метилоранжа в растворе с концентрацией 10 ppm под действием ультрафиолетового света.

Для исследования фотокаталитических свойств наноструктурированных плёнок оксида цинка алюминиевую фольгу с плёнкой погружали в ёмкость с раствором метилоранжа, которую поместили на 1,5 ч под ультрафиолетовую лампу с максимумом излучения на длине волны $\lambda = 290$ нм. Для исследования скорости разложения органического загрязнителя каждые 15 минут брались пробы раствора для измерения оптической плотности раствора с помощью спектрофотометра [20].

В ходе проведения эксперимента был обнаружен эффект фотогенерации свободных носителей заряда в структуре оксида цинка под действием ультрафиолетового высокоэнергичного излучения, проявляющийся в фотокаталитическом разложении индикатора и снижении его концентрации. На рисунке 3.2 представлена схема каталитической фотодеградации метилоранжа. Поверхность плёнки поглощает фотоны излучения с энергией 3,5 – 4,5 эВ [20]. Данной энергии достаточно для генерации пары носителей заряда – электрона e^- и дырки h^+ в оксиде цинка. Электроны зоны проводимости и дырки валентной зоны обладают достаточной энергией для того, чтобы вступить в реакцию с молекулами воды и растворённого кислорода. В ходе данных реакций образовывается множество активных короткоживущих радикалов $\text{OH}^\bullet$, которые реагируют с метилоранжем и восстанавливаются до гидроксид-ионов OH^- , образуя безопасные продукты разложения (вода, карбонат-ионы, ионы натрия, нитрат-ионы, сульфат-ионы и др.) [20]. Данные процессы можно описать следующими реакциями:



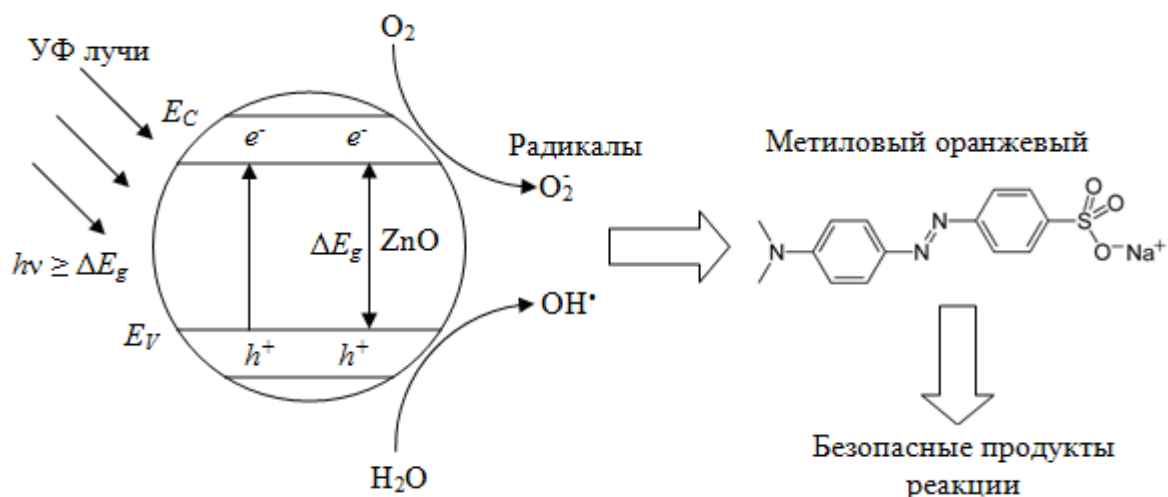


Рисунок 3.2 – Схема разложения метилоранжа под действием ультрафиолетового излучения

Реакция разложения метилоранжа с участием фотокатализатора является реакцией первого порядка, так как при установившемся световом потоке скорость генерации свободных носителей заряда остаётся постоянной.

В ходе исследования реакции разложения метилового оранжевого с использованием плёнок оксида цинка с разными временами отжига были получены зависимости концентрации загрязнителя C от времени t , подчиняющиеся уравнению реакции первого порядка:

$$C(t) = C_0 \exp(-kSt), \quad (3.1)$$

где C_0 – начальная концентрация загрязнителя; k – константа скорости реакции; S – площадь плёнки [20].

С увеличением времени отжига происходят значительное усиление фотокаталитической активности исследуемого материала. Так, на рисунке 3.3 представлены кинетические кривые разложения метилового оранжевого при использовании плёнок со временами отжига 15 – 60 минут, рассчитанные на основе экспериментальных данных. Из анализа построенных графиков следует, что с увеличением времени отжига от 15 до 60 минут вместе с увеличением размера наноструктур происходит усиление фотокаталитических свойств плёнок. Помимо увеличения удельной площади плёнок оксида цинка усиление фотокаталитической активности можно объяснить увеличением степени кристалличности плёнок и увеличением доли оксида цинка в итоговом

нанокомпозите. Это приводит к увеличению количества активных центров на поверхности плёнки [20].

На рисунке 3.4 представлены кинетические кривые разложения метилового оранжевого при использовании плёнок со временами отжига 60 – 90 минут, рассчитанные на основе экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Анализ данных кинетических кривых показывает, что при увеличении времени отжига в данном диапазоне происходит ослабление каталитических свойств плёнок, что можно объяснить процессами образования пустых участков, которые не содержат кластеров оксида цинка [20].

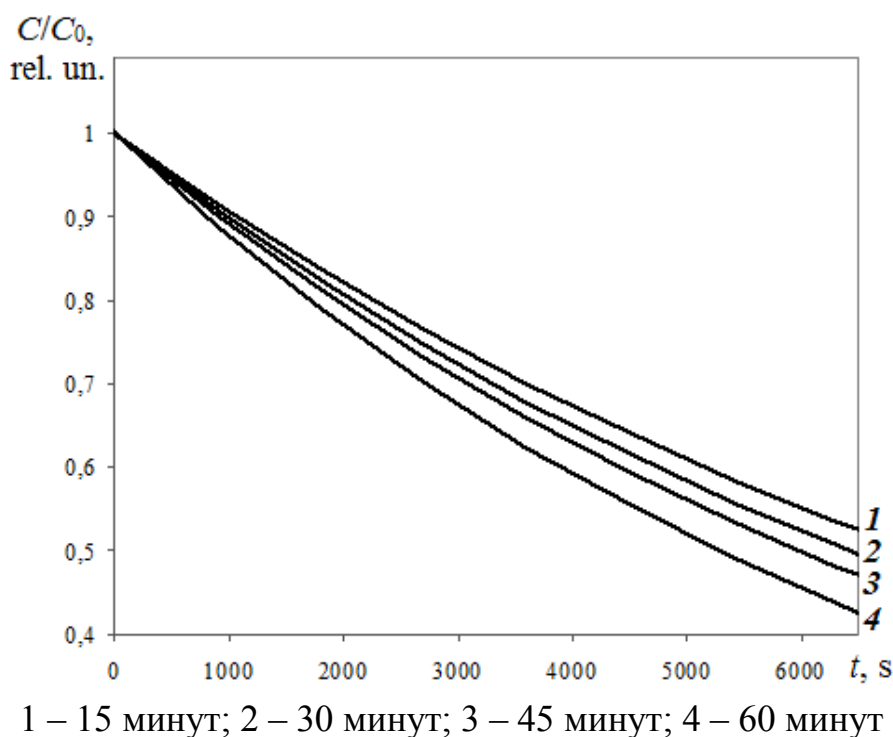


Рисунок 3.3 – Зависимость относительной концентрации метилоранжа C/C_0 от длительности проведения фотокатализа t при использовании плёнки оксида цинка с различным временем отжига

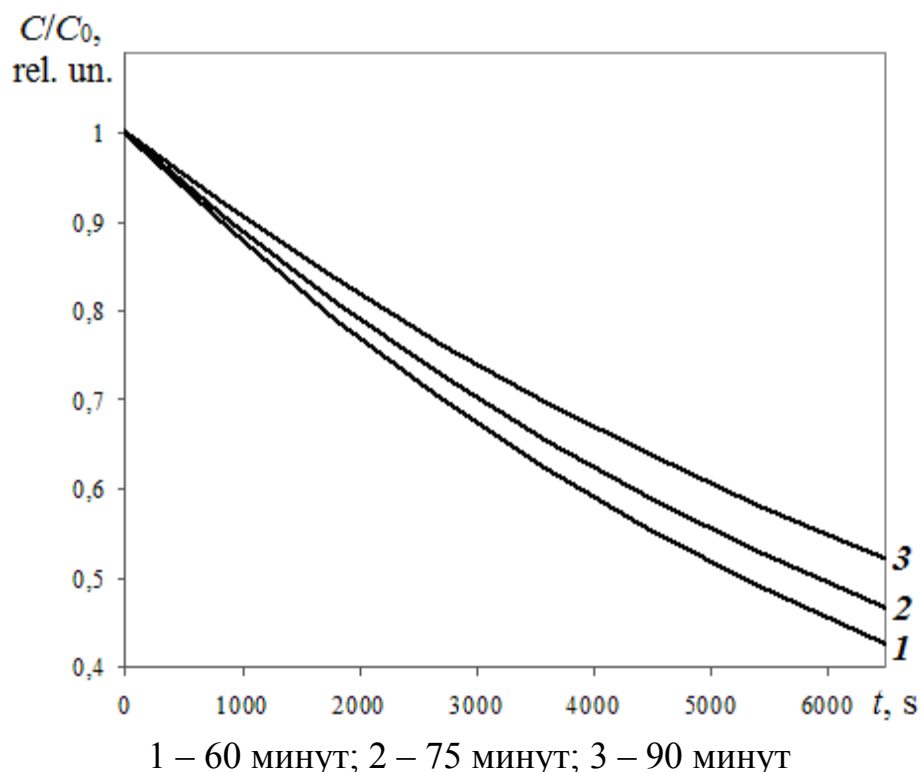


Рисунок 3.4 – Зависимость относительной концентрации метилоранжа C/C_0 от длительности проведения фотокатализа t при использовании плёнки оксида цинка с различным временем отжига

На основе кинетических кривых фотодегradации метилового оранжевого (рисунки 3.3 и 3.4) рассчитывались константы скорости реакции разложения загрязнителя, которые приведены в таблице 3.1, на основе которой был построен график зависимости константы скорости реакции от времени отжига, приведённые на рисунке 3.5. Расчёты производились на основе уравнения реакции первого порядка (уравнение (3.1)) с использованием численных методов аппроксимации экспериментальных данных [20].

На основе анализа данных таблицы 3.1 можно сделать вывод, что для производства фотокатализаторов на основе наноструктурированных плёнок оксида цинка необходимо использовать время отжига, равное 60 минутам (константа скорости реакции равна $k = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$). При увеличении и уменьшении времени отжига относительно $t = 60$ минут происходит ослабление фотокаталитических свойств.

Таблица 3.1 – Константы скорости реакции разложения метилоранжа при использовании плёнок ZnO с различными временами отжига

Время отжига, минут	Константа скорости реакции на единицу площади плёнки, $\text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$	Константа скорости реакции при площади плёнки $S = 1976 \text{ мм}^2$, с^{-1}
15	0,0501	$0,99 \cdot 10^{-4}$
30	0,0547	$1,08 \cdot 10^{-4}$
45	0,0586	$1,16 \cdot 10^{-4}$
60	0,0664	$1,31 \cdot 10^{-4}$
75	0,0595	$1,18 \cdot 10^{-4}$
90	0,0506	$1,00 \cdot 10^{-4}$

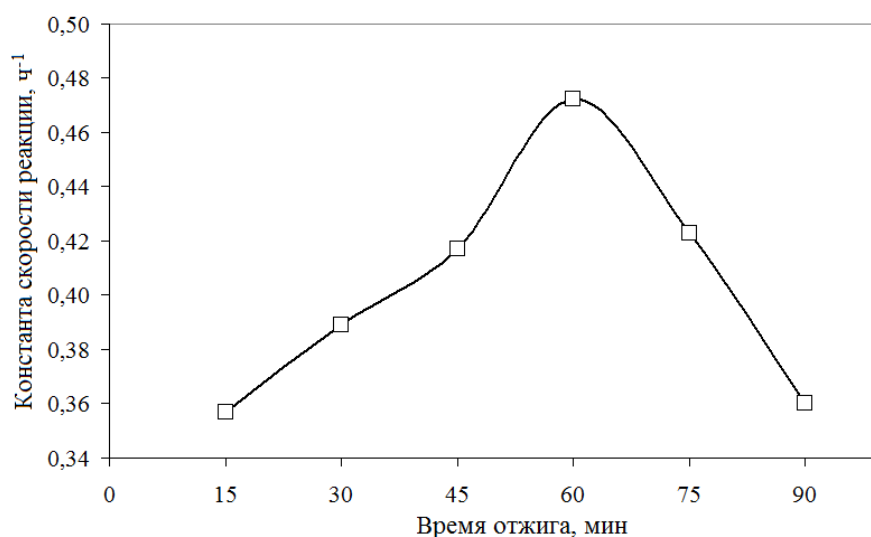


Рисунок 3.5 – Зависимость константы скорости фотодеградации метилоранжа от времени отжига плёнок ZnO (температура отжига – 500°C)

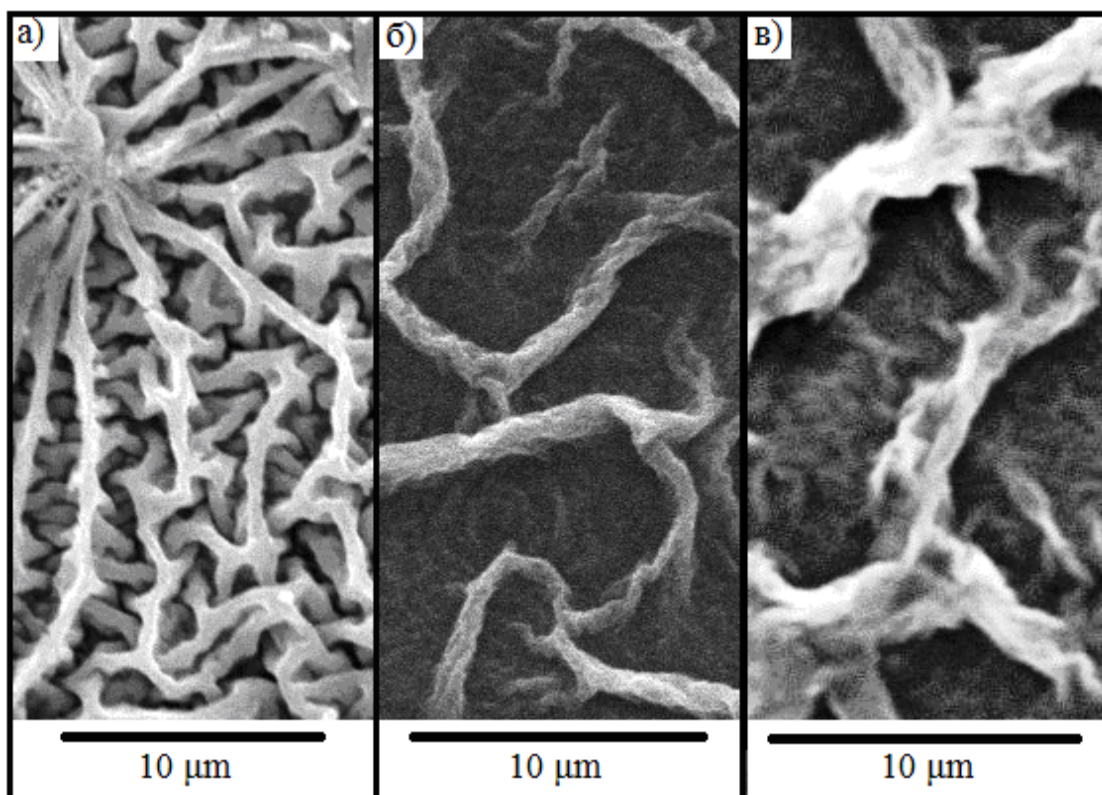
Сравнительный анализ экспериментальной зависимости константы скорости фотодеградации от времени отжига с математически смоделированной зависимостью удельной площади наноструктур от времени отжига показывает, что каталитическая активность и удельная площадь плёнки, рассчитанная по построенной модели, растут при увеличении времени отжига от 15 до 60 минут и падают при увеличении времени отжига от 60 до 90 минут. Однако зависимость константы скорости фотодеградации метилоранжа от времени отжига является более резкой, поскольку каталитическая активность зависит не только от

удельной площади плёнки, но и от степени кристалличности плёнки и от количества активных центров взаимодействия.

3.2 Исследование времени нагрева золя на фотокаталитические свойства плёнок оксида цинка

Для исследования влияния времени нагрева золя на структуру и фотокаталитические свойства плёнок оксида цинка были синтезированы 3 серии наноструктурированных плёнок со временами перемешивания золя 20, 40 и 60 минут. Время отжига наноструктурированных плёнок составляло 60 минут [21].

На рисунке 3.6 приведены полученные с помощью РЭМ изображения наноструктурированных плёнок оксида цинка, синтезированных из зольей с разными временами перемешивания и нагрева. Сравнительный анализ структуры плёнок оксида цинка показывает, что при увеличении времени нагрева золя происходит увеличение размеров ветвей оксида цинка. Так, из золя со временем перемешивания и нагрева 20 мин получилась плёнка, состоящая из плотно упакованных ветвей с толщиной до 0,5 мкм. При увеличении времени нагрева золя до 40 мин происходит увеличение толщины ветви ZnO до 1 мкм. На плёнках, полученных из золя со временем перемешивания 60 мин, толщина ветвей ZnO получилась наибольшей (до 3 мкм). Данные явления можно объяснить тем, что образование укрупнённых кластеров (фракталов Жульена) в золе происходит только при нагревании золя. Это обусловлено влиянием температуры на величину реактивной способности наночастиц оксида цинка. При этом с ростом времени нагрева золя происходит увеличение размеров кластеров, а большие по размерам кластеры способны объединяться в более крупные структуры. Поэтому из зольей с большим временем нагревания золя образовались плёнки с большей толщиной ветвей ZnO [21].



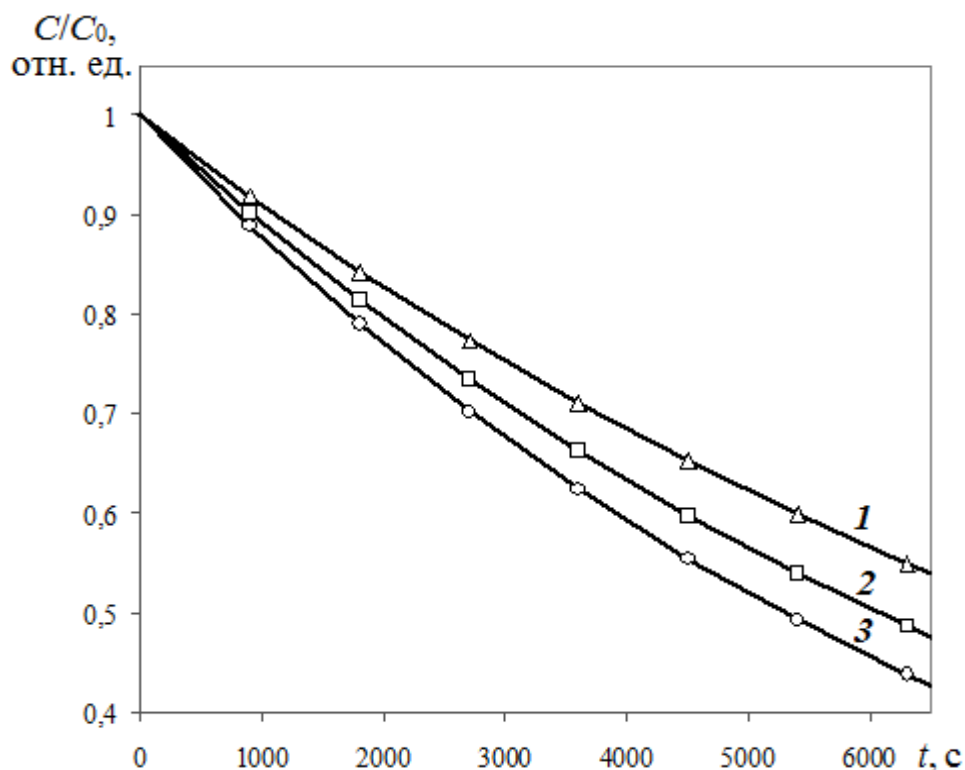
а) – 20 мин; б) – 40 мин; в) – 60 мин

Рисунок 3.6 – РЭМ-изображения плёнок оксида цинка, полученных при времени перемешивания золя

Фотокаталитические свойства полученных плёнок оксида цинка исследовались на примере реакции фотодеградаци метилового оранжевого в водном растворе с концентрацией 10 ppm. В ходе проведения эксперимента было обнаружено, что все плёнки оксида цинка, полученные из золь с разными временами перемешивания и нагрева, обладают фотокаталитическими свойствами.

В ходе исследования фотокаталитических свойств плёнок оксида цинка, полученных при разных временах перемешивания и нагрева золя, были построены временные зависимости концентрации метилоранжа в водном растворе, которые представлены на рисунке 3.7. Аппроксимационные кривые описываются уравнением (3.1). Результаты аппроксимации позволили найти константы скорости реакции разложения метилового оранжевого при использовании плёнок с разными временами нагрева золя. Данные константы представлены в таблице 3.2 [21].

Анализ полученных каталитических кривых показывает, что при увеличении времени нагрева золя происходит усиление фотокаталитических свойств плёнок оксида цинка. Это можно объяснить тем, что с ростом времени нагрева золя происходит увеличение размеров кластеров оксида цинка в золе, что приводит к последующему укрупнению ветвей на синтезируемых плёнках и уменьшению плотности расположения ветвей. При этом, увеличение толщины ветвей оксида цинка способствует увеличению удельной площади каталитических плёнок, благодаря чему улучшается взаимодействие катализатора и раствора индикатора.



1 – 20 мин; 2 – 40 мин; 3 – 60 мин

Рисунок 3.7 – Временная зависимость относительной концентрации метилоранжа в растворе при использовании плёнки оксида цинка со временем перемешивания и нагрева золя

Таблица 3.2 – Константы скорости реакции разложения метилоранжа при использовании плёнок ZnO с различными временами отжига

Время нагрева золя, минут	Константа скорости реакции при площади плёнки $S = 1976 \text{ мм}^2, \text{ с}^{-1}$
20	$0,95 \cdot 10^{-4}$
40	$1,11 \cdot 10^{-4}$
60	$1,31 \cdot 10^{-4}$

Сравнительный анализ зависимости удельной площади плёнки от времени нагрева золя и зависимости каталитической активности от времени нагрева золя показывает, что каталитическая активность и удельная площадь плёнки, рассчитанная по построенной модели, растут при увеличении времени нагрева золя. Однако зависимость константы скорости фотодегградации метилоранжа от времени отжига является более резкой, поскольку каталитическая активность зависит не только от удельной площади плёнки, но и от степени кристалличности плёнки и от количества активных центров взаимодействия.

3.3 Исследование влияния наночастиц серебра на свойства плёнок оксида цинка

Одним из методов улучшения фотокаталитических свойств наноструктурированных плёнок широкозонных полупроводников является создание нанокompозитов с молекулами серебра [22]. Наночастицы благородных металлов обладают плазмонным эффектом, заключающемся в возбуждении колебаний электронов под действием электромагнитного излучения (в случае фотокатализа электроны возбуждаются под действием ультрафиолетового излучения).

Первой стадией синтеза модифицированных плёнок оксида цинка является синтез золя оксида цинка по методике из пункта 1.4. Время нагрева золя было выбрано 60 минут.

Следующей стадией синтеза фотокатализаторов является изготовление наночастиц серебра. Для этого используется модифицированная методика из работы [23]. Сначала изготавливаются два раствора:

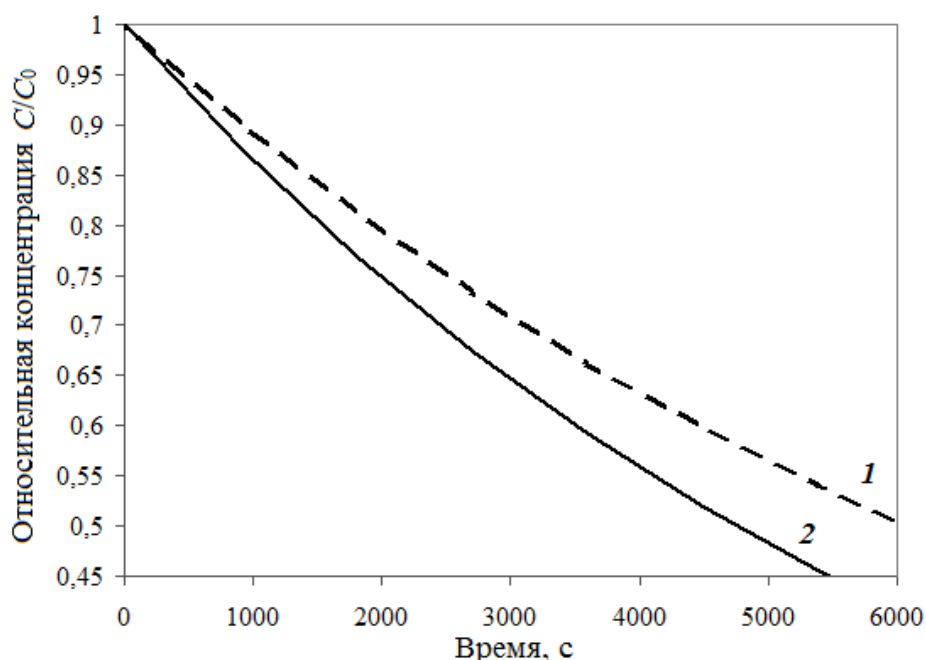
- 1) первый раствор получается путём растворения 34 мг нитрата серебра в 0,5 мл дистиллированной воды;
- 2) второй раствор получается путём растворения 71 мг аскорбиновой кислоты в 0,5 мл дистиллированной воды.

Оба раствора были смешаны с 9,5 мл 2-метоксиэтанола. Затем раствор аскорбиновой кислоты покапельно добавляется в раствор нитрата серебра, после чего образовывается суспензия серого цвета, содержащая наночастицы серебра. Полученный раствор должен выстаиваться в течение 10 минут для осаждения частиц. После 0,4 мл раствора серебряных частиц растворяется в 5,6 мл золя оксида цинка. Полученный золь наносится на подложки из алюминиевой фольги размером (25×75) мм² методом центрифугирования. Полученные плёнки отжигаются в муфельной печи в течение 60 минут при температуре 500°C [11].

Для исследования влияния наночастиц серебра на фотокаталитические свойства плёнок оксида цинка были изготовлены эталонные плёнки, не содержащие примесей серебра, путём нанесения чистого золя оксида цинка на подложки методом центрифугирования и последующего термического отжига.

Исследование фотокаталитических свойств плёнок оксида цинка проводилось на примере разложения индикатора метилового оранжевого под действием ультрафиолетового света [10]. В результате измерений путём аппроксимации экспериментальных данных по уравнению (3.1) были построены кинетические кривые фотодегradации метилоранжа, приведённые на рисунке 3.8.

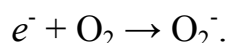
Анализ кинетических кривых показывает, что плёнка оксида цинка с наночастицами серебра проявляет более высокую каталитическую активность по сравнению с чистой плёнкой. Константа скорости разложения метилоранжа при использовании плёнки без примесей равна $k = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при использовании нанокомпозитной плёнки с наночастицами серебра константа скорости равна $k' = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.



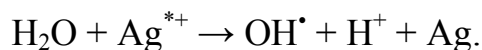
1 – плёнка ZnO без примесей; 2 – плёнка ZnO с наночастицами серебра Ag

Рисунок 3.8 – Кинетические кривые разложения метилоранжа при использовании разных катализаторов

Явление увеличения каталитической активности плёнок оксида цинка при добавлении в них примесей наночастиц серебра можно объяснить эффектом разделения носителей заряда на контакте ZnO-Ag [23]. Поскольку серебро обладает меньшей работой выхода по сравнению с оксидом цинка, то возбуждённые квантами ультрафиолетового света электроны из серебра переходят в оксид цинка. Поскольку в кластерах ZnO повышенная концентрация электронов, то на границе оксида цинка и водного раствора загрязнителя преобладает реакция образования радикалов кислорода:



При этом положительные ионы серебра, возбуждённые фотонами электромагнитного излучения, активно взаимодействуют с молекулами воды с образованием гидроксид-радикалов:



Радикалы $OH^\bullet$ и O_2^- активно взаимодействуют с молекулами воды и молекулами загрязнителя, благодаря чему происходит разложение органического загрязнителя на безопасные компоненты (H_2O , CO_2 , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-}). Про-

пространственное разделение реакции разложения загрязнителей позволяет повысить эффективность реакции фотодегradации. Поэтому добавление наночастиц серебра усиливает каталитические свойства плёнок оксида цинка.

Важно отметить, что в отличие от чистых плёнок ZnO каталитическая активность плёнок оксида цинка с примесью серебра будет проявляться и при видимом электромагнитном излучении. Это явление можно объяснить эффектом плазмонного резонанса, благодаря которому при определённой частоте излучения ν_p происходит активное возбуждение плазмонов атомов серебра фотонами излучения. Для наночастиц серебра частота ν_p лежит в области видимого диапазона; поэтому уже при видимом излучении в структуре ZnO-Ag будут появляться возбужденные ионы Ag^{*+} и свободные электроны, реагирующие с молекулами воды и загрязнителя [23].

Таким образом, во время данного исследования была разработана методика синтеза фотокаталитических плёнок оксида цинка с наночастицами серебра. Исследование каталитической активности плёнок оксида цинка с примесью серебра и без неё показало, что введение в плёнки оксида цинка примеси серебра приводит к увеличению фотокаталитической активности, что объясняется явлениями разделения носителей заряда на границе ZnO-Ag, а также эффектом плазмонного резонанса наночастиц серебра.

4 Способы управления адсорбционными и газочувствительными свойствами нанокompозитов металлооксидных полупроводников

4.1 Модели проводимости наноструктур на основе металлооксидных полупроводников зернистой структуры

Существует 5 основных моделей газочувствительности сенсоров на основе металлооксидных полупроводников (рисунок 4.1):

- 1) модель тонкого сплошного слоя;
- 2) модель потенциальных барьеров на границе зёрен;
- 3) модель открытых мостиков;
- 4) модель закрытых мостиков;
- 5) модель полной модуляции сопротивления зерна [24].

Модель тонкого сплошного (рисунок 4.1а) слоя предполагает, что чувствительный слой является сплошным. При этом толщина чувствительного слоя должна быть сопоставимой с длиной экранирования Дебая. Согласно данной модели газовый сенсор можно представить в виде двух параллельно соединённых резисторов, один из которых представляет собой объёмное сопротивление полупроводника, а второй – поверхностное сопротивление полупроводника, на которое оказывают влияние поверхностные заряды. Данная модель предполагает наличие полного спекания наночастиц, синтезируемых золь-гель-технологией, чего на практике почти никогда не происходит. При этом данная модель подходит для упрощённого моделирования свойств газового сенсора.

Модель потенциальных барьеров на границе зёрен предполагает, что газовый сенсор состоит из отдельно состоящих зёрен, между которыми существуют тонкие потенциальные барьеры. Данные барьеры могут быть образованы как слоем объёмного заряда, так и диэлектриком. Данная модель предполагает полное отсутствие спекания зёрен, что возможно только при низких температурах. Вследствие этого данная модель не подходит для описания свойств газочувствительных плёнок оксида цинка [24].

Модель открытых мостиков (рисунок 4.1б) применима для участков сенсора, образованных зёрнами относительно большого размера, у которых диа-

метр мостика превышает длину Дебая. Согласно данной модели при появлении поверхностного заряда происходит увеличение толщины области объёмного заряда, которая считается непроводящей. Вследствие этого уменьшается толщина объёмной проводящей части зёрен и мостиков между ними, что приводит к росту сопротивления.

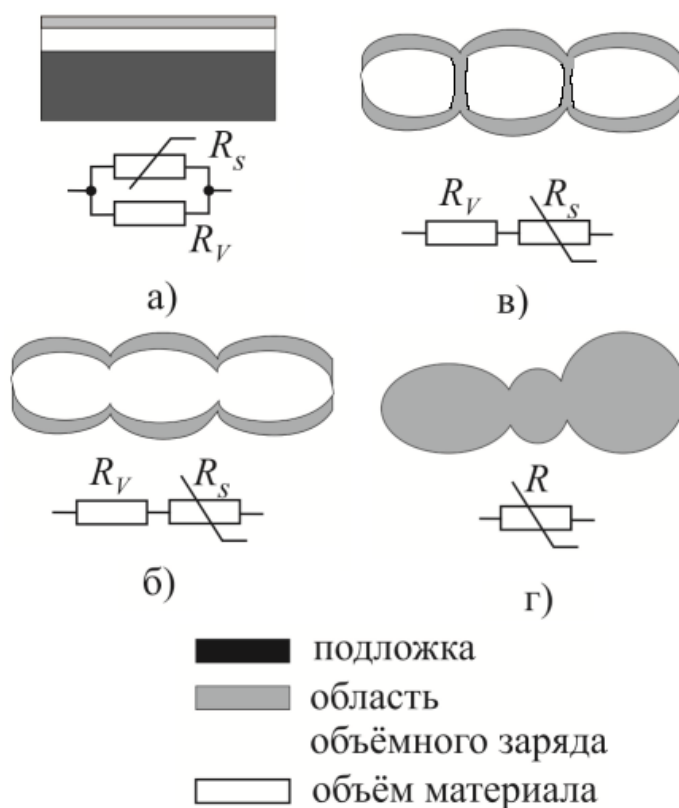


Рисунок 4.1 – Модели газочувствительности

Модель закрытых мостиков (рисунок 4.1в) применима для участков сенсора, образованных зёрнами меньшего размера, у которых диаметр мостика меньше длины Дебая, но при этом радиус зерна больше длины Дебая. Отличие данной модели от модели открытых мостиков заключается в наличии потенциальных барьеров между зёрнами, толщина которых увеличивается при возникновении поверхностного заряда на поверхности полупроводника. Изменение толщины потенциальных барьеров приводит к изменению величины тока, протекающего через барьер [24].

Модель полной модуляции сопротивления объёма зерна (рисунок 4.1г) применима для сенсоров, образованных наночастицами малых диаметров, у которых радиус частицы не превышает длины экранирования Дебая. У данных

зёрен область объёмного заряда перекрывает весь объём зерна. Модуляция поверхностного заряда приводит к изменению положения уровня Ферми в зерне и к изменению концентрации свободных носителей заряда.

Отметим, что в зависимости от величины поверхностного заряда модель открытых мостиков может переходить в модель закрытых мостиков и в модель полной модуляции.

Газовые сенсоры, полностью подчиняющиеся модели полной модуляции, обладают самым высоким сопротивлением по сравнению с сенсорами, описываемыми другими моделями, что усложняет детектирование информационных сигналов в виду малой величины тока. Более того, сенсоры, образованные частицами малых диаметров, обладают небольшой величиной пористости, что приводит к снижению удельной поверхности и к снижению числа активных поверхностных центров.

В свою очередь, сенсоры, подчиняющиеся модели открытых мостиков, могут обладать низкой газочувствительностью, поскольку для существенного изменения сопротивления требуется большее число поверхностных зарядов на поверхности, чем для сенсоров, описываемых моделями закрытых мостиков.

В связи с этим для улучшения газочувствительных свойств разрабатываемых сенсоров необходимо рассмотреть модели сенсоров, состоящих из наночастиц разных диаметров, которые подчиняются моделям открытых мостиков и полной модуляции объёмного сопротивления. Данные сенсоры могут сочетать преимущества обоих типов сенсоров – высокая удельная площадь поверхности, повышенная газочувствительность, относительно высокие значения токов, позволяющие детектировать изменения концентрации газов. При этом в отличие от сенсоров, подчиняющихся модели закрытых мостиков, данные сенсоры будут иметь больше толщины потенциальных барьеров за счёт наличия частиц малых диаметров, благодаря чему будет наблюдаться увеличенная зависимость тока, протекающего через сенсор, от давления детектируемого газа [25].

4.2 Моделирование газочувствительности наноструктур оксида цинка, состоящих из наночастиц различного размера

Рассмотрим газовый сенсор на основе наночастиц оксида цинка, синтезируемых по золь-гель технологии. Согласно проведённым ранее исследованиям электрофизических свойств ультрадисперсного оксида цинка данный материал имеет следующие параметры [26]:

- ширина запрещённой зоны $\Delta E_g = 3,34$ эВ;
- диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 8,5$;
- эффективные массы электронов и дырок $m_e^* = 0,28m_0$, $m_h^* = 0,60m_0$, где m_0 – масса покоя электрона;
- суммарная концентрация дефектов в нелегированном оксиде цинка $N_D \approx 3,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$;
- энергия уровня Ферми – $E_F \approx 0,1$ эВ от дна зоны проводимости.

При адсорбции молекул кислорода на поверхность наночастиц оксида цинка происходит связывание свободных электронов из полупроводника, что приводит к возникновению поверхностного заряда и к снижению концентрации свободных носителей заряда в объёме полупроводника.

При построении модели примем, что в результате адсорбции молекул происходит уменьшение концентрации свободных носителей в два раза: $N'_D \approx 1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Длина экранирования Дебая для оксида цинка с адсорбированным кислородом равна [25]:

$$L'_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{q^2 N'_D}} \quad (4.1)$$

$$L'_D \approx 27,5 \text{ нм}$$

При построении модели примем, что после реакции газа-восстановителя с адсорбированным кислородом происходит увеличение концентрации свободных носителей до величины $N''_D \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Длина экранирования Дебая для оксида цинка при наличии газа-восстановителя равна:

$$L_D'' = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{q^2 N_D''}} \quad (4.2)$$

$$L_D'' \approx 24,6 \text{ нм}$$

Примем радиус частицы, обладающей меньшим диаметром, равным $R_1 = 24 \text{ нм}$ (диаметр равен $d_1 = 48 \text{ нм}$).

Размер крупной частицы выберем таким образом, чтобы её диаметр был равен $d_2 = 2d_1 = 96 \text{ нм}$.

Размер мостиков определялся таким образом, чтобы спекаемая область образовывала в окружности наименьшего радиуса сектор с углом 90° . На рисунке 4.2 изображены все конфигурации частиц большого и маленького диаметра, образуемые при спекании с размерами мостиков и изменениями длин цепочек, возникающими в результате уменьшения размера сфер при спекании [25].

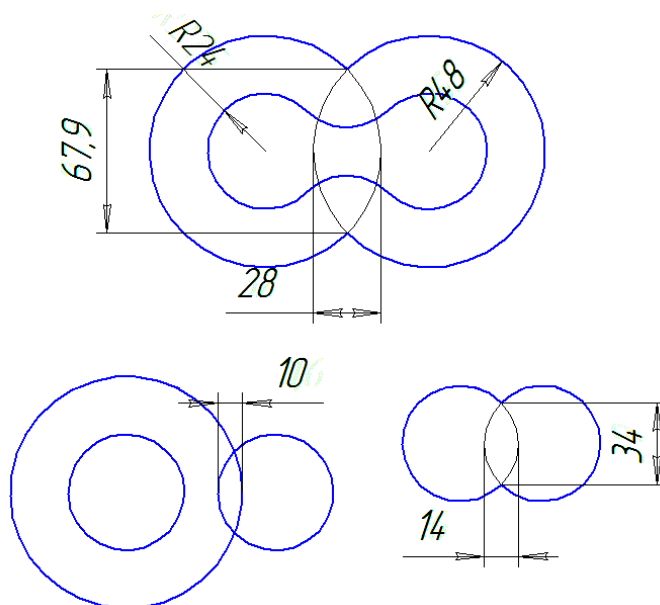


Рисунок 4.2 – Размеры моделируемых наночастиц

Для определения целесообразности создания структур, состоящих из частиц разных диаметров, необходимо определить газочувствительность сенсора, состоящего из крупных частиц диаметром 96 нм . Данный сенсор будет подчиняться модели открытых мостиков. Отметим, что в данной работе рассматривается соединение двух частиц средних диаметров. В реальных газовых сенсорах может наблюдаться разброс значений диаметров наночастиц и ширины соеди-

нительных мостиков. Однако рассмотрение идеального случая позволяет оценить среднее значение газочувствительности сенсора.

Для определения газочувствительности данного сенсора при увеличении концентрации свободных носителей заряда с $N'_D \approx 1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ до $N''_D \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ достаточно найти отношение сопротивлений характерных участков, изображённого на рисунке 4.3. Изменение сопротивлений данных участков происходит вследствие уменьшения толщины области объёмного заряда (длины Дебая).

Значение газочувствительности равно:

$$\alpha_1 = \frac{R' - R''}{R'} = \frac{\int_0^l \frac{\rho}{S(x, L'_D)} \cdot dx - \int_0^l \frac{\rho}{S(x, L''_D)} \cdot dx}{\int_0^l \frac{\rho}{S(x, L'_D)} \cdot dx} = \frac{\int_0^l (r(x, L'_D))^{-2} \cdot dx - \int_0^l (r(x, L''_D))^{-2} \cdot dx}{\int_0^l (r(x, L'_D))^{-2} \cdot dx} \quad (4.3)$$

В данной формуле приняты следующие обозначения:

– ρ – удельное сопротивление объёмной области оксида цинка, которое не зависит от концентрации адсорбированных газов на поверхности полупроводника;

– $l = 48 \text{ нм} - 0,5 \cdot 28 \text{ нм} = 34 \text{ нм}$ – длина характерного участка, которая также не зависит от концентрации адсорбированных газов;

– $h = 67,9 \text{ нм}$ – общая толщина мостика между наночастицами;

– $S(x, L_D)$ – значения площадей поперечного сечения участков вычисляемого сопротивления, зависящие от координаты x и длины Дебая L_D .

– $r(x, L_D)$ – значения радиусов поперечного сечения, зависящие от координаты x и длины Дебая L_D . Данная зависимость получается на основе геометрических соображений и имеет вид:

$$r(x, L_D) = \begin{cases} \sqrt{(R_2 - L_D)^2 - x^2} & \text{если } x < (R_2 - L_D) / \sqrt{2} \\ h / 2 - \sqrt{L_D^2 - (l - x)^2} & \text{если } x \geq (R_2 - L_D) / \sqrt{2} \end{cases} \quad (4.4)$$

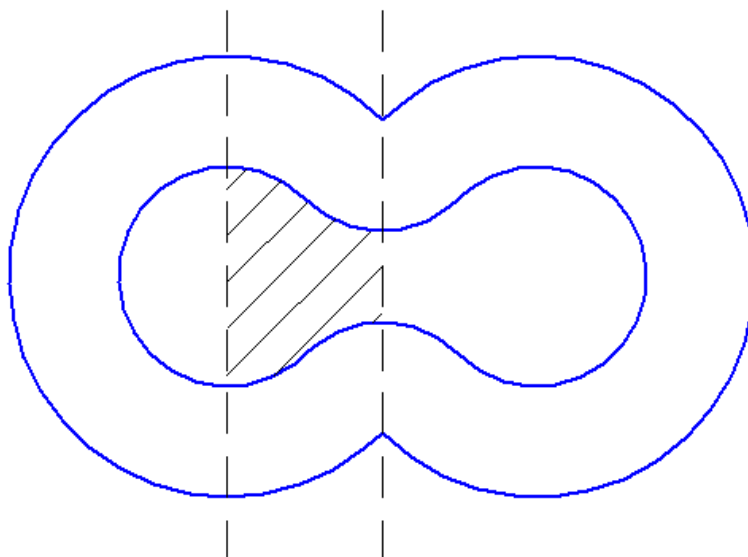


Рисунок 4.3 – Характерный участок газового сенсора, подчиняющегося модели открытых мостиков

По итогу вычислений при $L'_D \approx 27,5$ нм и $L''_D \approx 24,6$ нм получается значение отношения $\alpha_1 = 0,459$ [25].

Для определения газочувствительности газового сенсора, состоящего из частиц с большим и малым значениями диаметра, в данной работе будет рассматриваться идеальная цепочка, состоящая из чередующихся между собой крупных и мелких частиц. Поскольку вся частица с диаметром $d_1 = 48$ нм при поверхностной концентрации свободных носителей заряда $N_D < N''_D = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ представляет собой область объёмного заряда, то она будет потенциальным барьером для электронов. Крупные частицы будут потенциальными ямами для электронов.

На рисунке 4.4 представлена энергетическая диаграмма идеальной цепочки из частиц с чередующимся диаметром. Изображённую структуру можно рассматривать как сверхрешётку, подчиняющуюся модели Кронига-Пенни [27]. Отметим, что в реальных структурах сверхрешётка может отсутствовать вследствие наличия двух подряд встречающихся частиц малого или большого диаметра, а также вследствие разброса значений диаметров частиц. Однако для оценки среднего значения газочувствительности будет рассматриваться сверхрешётка, поскольку для её анализа существуют аналитические формулы. Более того, наличие отклонений от идеальной сверхрешётки не приводит к существ-

венному изменению положения энергетических уровней, что позволяет её использовать для получения средней оценки газочувствительности.

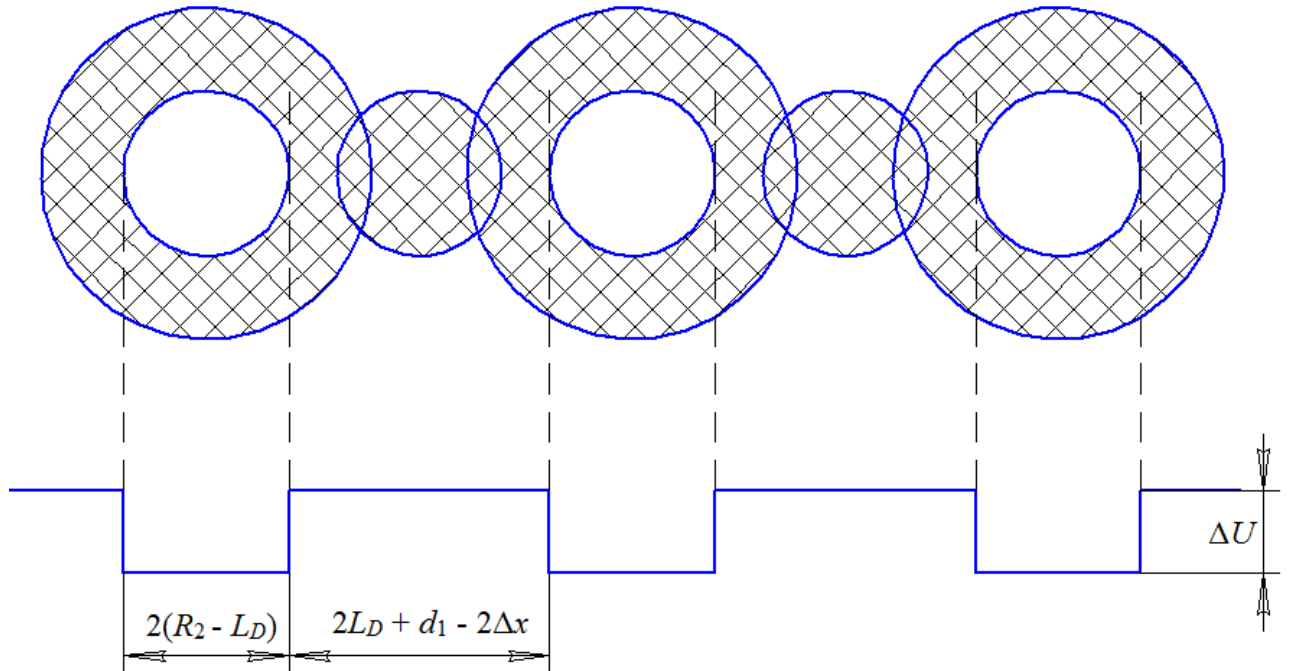


Рисунок 4.4 – Сверхрешётка, образованная наночастицами разных диаметров

Рассчитаем значения высоты потенциальных барьеров и размеры потенциальных барьеров и ям для случая $N'_D \approx 1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $L'_D \approx 27,5 \text{ нм}$:

1) ширина барьера равна: $L = 2L'_D + d_1 - 2\Delta x = 2 \cdot 27,5 + 48 - 2 \cdot 10 = 83 \text{ нм}$; (в этой формуле $\Delta x = 10 \text{ нм}$ обозначает толщину перекрытия частиц большого и малого диаметров (рисунок 2));

2) ширина ямы равна: $L = d_2 - 2L'_D = 96 - 2 \cdot 27,5 = 41 \text{ нм}$;

3) высота барьера определяется как изменение напряжения ΔU на плоском конденсаторе при появлении на его обкладке заряда, равного заряду нескольких молекул кислорода в форме O_2^- .

Сначала определим число электронов в частице меньшего диаметра при отсутствии молекул кислорода:

$$n_0 = N_D \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_1^3 \approx 8 \quad (4.5)$$

Затем определим число электронов в частице меньшего диаметра при поверхностной концентрации свободных носителей $N'_D \approx 1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$:

$$n_1 = N'_D \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_1^3 \approx 4 \quad (4.6)$$

Поэтому высота барьера равна:

$$\Delta U_1 = \frac{(n_0 - n_1) \cdot q}{\epsilon \epsilon_0 L'_D} = 0,31 \text{ эВ}. \quad (4.7)$$

Рассчитаем значения высоты потенциальных барьеров и размеры потенциальных барьеров и ям для случая $N'_D \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $L'_D \approx 24,6 \text{ нм}$:

1) ширина барьера равна: $L = 2L'_D + d_1 - 2\Delta x = 2 \cdot 24,6 + 48 - 2 \cdot 10 \approx 77 \text{ нм}$;

2) ширина ямы равна: $L = d_2 - 2L'_D = 96 - 2 \cdot 24,6 \approx 47 \text{ нм}$;

3) высота барьера определяется как изменение напряжения ΔU на плоском конденсаторе при появлении на его обкладке заряда, равного заряду нескольких молекул кислорода в форме O_2^- .

Определим число электронов в частице меньшего диаметра при поверхностной концентрации свободных носителей $N''_D \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$:

$$n_2 = N''_D \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_1^3 \approx 5 \quad (4.8)$$

Поэтому высота барьера равна:

$$\Delta U_2 = \frac{(n_0 - n_2) \cdot q}{\epsilon \epsilon_0 L''_D} = 0,26 \text{ эВ}. \quad (4.9)$$

Для анализа моделируемой сверхрешётки используется одномерное стационарное уравнению Шредингера:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m_e^*}{\hbar^2} (E - U) \cdot \psi = 0, \quad (4.10)$$

где $\hbar$ – приведенная постоянная Планка [5].

Для наночастицы ZnO с увеличенным размером (области квантовой ямы со стенками конечной высоты) решением уравнения Шредингера является волновая функция:

$$\psi_j(x) = A_j \exp(ik_j x) + B_j \exp(-ik_j x), \quad (4.11)$$

где $k_j = \frac{\sqrt{2m_e^* \cdot E}}{\hbar}$, i – мнимая единица, $j = 1, 2 \dots n$ – номер наночастицы с

укрупнённым размером.

Для наночастицы ZnO с уменьшенным размером решением уравнения Шредингера является волновая функция:

$$\psi_l(x) = C_l \exp(\beta_l x) + G_l \exp(-\beta_l x), \quad (4.12)$$

где $\beta_l = \frac{\sqrt{2m_e^* \cdot (\Delta U - E)}}{\hbar}$, $l=1,2,\dots,m$ – номер наночастицы с уменьшенным размером.

При построении модели Кронига-Пенни уравнение Шредингера решается отдельно для наночастиц с большим и меньшим размерами. Поскольку волновая функция по своим свойствам не должна иметь разрывов и перегибов, то при составлении общей волновой функции движения частицы во всех областях используют условия склейки функций $\psi_j(x)$ и $\psi_l(x)$ на границах между наночастицами. При этом благодаря периодичности моделируемой структуры волновые функции на каждой из границ «крупная наночастица – маленькая наночастица» приравниваются [27]:

$$\psi_j(x = x_{jl}) = \psi_l(x = x_{jl}), \quad (4.13)$$

$$\psi_j(x = x_{jl}) = \psi_l(x = x_{jl} + L), \quad (4.14)$$

$$\left. \frac{d\psi_j}{dx} \right|_{x=x_{jl}} = \left. \frac{d\psi_l}{dx} \right|_{x=x_{jl}}. \quad (4.15)$$

Для модели Кронига-Пенни существует решение уравнения Шредингера, которое можно упростить с использованием приближения бесконечно широких потенциальных барьеров. При ширине барьеров $L \rightarrow \infty$ условие для поиска собственных значений энергии выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{k_1}{\beta} - \frac{\beta}{k_1} \right) = \operatorname{ctg}(kW), \quad (4.16)$$

$$k_1 = \frac{\sqrt{2m_e^* E}}{\hbar} \quad (4.17)$$

$$\beta = \frac{\sqrt{2m_e^* (\Delta U - E)}}{\hbar} \quad (4.18)$$

Уравнение (4.16) было решено в системе математических вычислений *MathCAD* для двух рассматриваемых случаев. Значения энергетических уровней приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Значения энергий энергетических уровней (в эВ)

$N'_D \approx 1,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$N''_D \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
0,0008	0,0006
0,0030	0,0023
0,0068	0,0052
0,0120	0,0092
0,0188	0,0143
0,0270	0,0206
0,0368	0,0281
0,0480	0,0367
0,0608	0,0464
0,0750	0,0573
0,0907	0,0692
0,1078	0,0823
0,1264	0,0966
0,1464	0,1119
0,1679	0,1283
0,1907	0,1458
0,2149	0,1643
0,2403	0,1839
0,2668	0,2044
0,2938	0,2257
–	0,2474

Для того чтобы оценить значение газочувствительности, воспользуемся приближённой формулой плотности тока J , проходящего через структуру, при напряжении $V = 0,25$ В при температуре $T = 0$ [25]:

$$J = \frac{qm_e^*}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{qV} (qV - E_x) D(E_x) \cdot dE_x. \quad (4.19)$$

Будем считать, что для указанных в таблице 1 значений энергий коэффициент пропускания равен 1. Для всех остальных значений энергии коэффициент пропускания равен нулю. При этом ширина всех зон равна $\Delta E \rightarrow 0$. В связи с этим отношение токов при разных концентрациях газа равно:

$$\frac{J'}{J''} = \frac{\int_0^{qV} (qV - E_x) D'(E_x) \cdot dE_x}{\int_0^{qV} (qV - E_x) D''(E_x) \cdot dE_x} = \frac{\left(\sum_{i=0}^{17} (qV - E'_i) \right) \cdot \Delta E}{\left(\sum_{i=0}^{20} (qV - E''_i) \right) \cdot \Delta E} = 0,8683 \quad (4.20)$$

Значение газочувствительности данного сенсора равно [25]:

$$\alpha_2 = \frac{R' - R''}{R'} = \frac{\frac{V}{J'} - \frac{V}{J''}}{\frac{V}{J'}} = 1 - \frac{J'}{J''} = 0,1317 \quad (4.21)$$

4.3 Исследование распределения центров адсорбции плёнок оксида цинка индикаторным методом

При проектировании мультисенсорных систем на основе нанокмпозитов оксида цинка необходимо исследовать не только влияние наличия газов на электропроводность сенсора, но и адсорбционные свойства наноструктур. Исследование адсорбционных свойств наноструктур, синтезированных с использованием различных параметров синтеза, позволяет создать мультисенсорную систему, позволяющую одновременно определить концентрацию нескольких газов. Для получения высокочувствительной мультисенсорной системы необходимо существенно изменять параметры синтеза наноструктур. Поэтому в данной работе исследовались адсорбционные свойства наноструктур оксида цинка, полученные путём существенного изменения температуры отжига.

Для исследования распределения центров адсорбции ZnO сначала были синтезированы плёнки оксида цинка по золь-гель-технологии. Золь был приготовлен по методике, описанной в п. 1.4. Синтезированный золь был нанесён на стеклянные подложки методом центрифугирования. Полученные плёнки отжигались в течение одного часа. Для исследования адсорбционных свойств были синтезированы образцы, отожжённые при трех разных температурах – 200°C, 400°C и 600°C.

Изготовленные плёнки оксида цинка были использованы для исследования распределения центров адсорбции индикаторным методом, основанным на зависимости коэффициента поглощения индикаторов нанокмпозитами от концентрации центров адсорбции с различными значениями кислотности [28]. При этом значение кислотности центра адсорбции равно значению кислотности индикатора. Индикаторный метод позволяет по изменению концентрации кислот-

но-основного индикатора в растворе рассчитать количество центров адсорбции со значением кислотности, равной кислотности индикатора. [29]

Для измерения количества центров адсорбции с определённым значением кислотности необходимо приготовить три образца с использованием одного индикатора, а затем измерить значение оптической плотности растворов с помощью спектрофотометра.

Для приготовления первого образца необходимо в чашку Петри положить образец плёнки и залить его 5 мл индикатора. Через 30 мин, после установления адсорбционного равновесия, в чашку Петри наливается 5 мл воды. После этого измеряется оптическая плотность D_1 . В данном образце плёнка оксида цинка адсорбирует молекулы воды и молекулы индикатора.

Для того, чтобы при расчёте числа центров адсорбции исключить адсорбцию воды, необходимо приготовить второй образец. Для приготовления второго образца необходимо залить образец плёнки в чашке Петри 5 мл воды. Через 30 мин плёнка извлекается из чашки и к воде приливается 5 мл индикатора. Для этого образца через 30 мин измеряется значение оптической плотности D_2 . В данном образце плёнка поглощает только молекулы воды и не поглощает молекулы индикатора.

Третий образец – раствор 5 мл индикатора и 5 мл воды. Этот раствор выдерживается 30 мин, после чего для него измеряется значение оптической плотности D_0 . Данный образец является эталоном для сравнения с первым и вторым образцом.

Получив значения оптической плотности D_1 , D_2 и D_0 , можно рассчитать количество центров $q(pKa)$ на единицу площади для каждого значения кислотности использованных в эксперименте индикаторов по формуле [28]:

$$q(pKa) = \left| \frac{D_0 - D_1}{S_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{S_2} \right| \cdot \frac{C_{\text{инд}} \cdot V_{\text{инд}}}{D_0}, \quad (4.22)$$

где $C_{\text{инд}}$ – концентрация индикатора в растворе (ммоль/мл);

$V_{\text{инд}}$ – объём индикатора, взятый для исследования (10 мл);

D_1, D_2, D_0 – значения оптической плотности первого, второго и третьего образцов;

S_1, S_2 – площади поверхностей использованных плёнок.

На основе рассчитанных значений количества центров адсорбции можно найти значение функции кислотности Гаммета, которая характеризует уровень кислотности поверхности плёнок оксида цинка:

$$H_0 = \frac{\sum (pKa \cdot q(pKa))}{\sum q(pKa)}. \quad (4.23)$$

По разработанной методике исследования распределения центров адсорбции полупроводниковых плёнок было проведено измерение количества кислотных и основных центров Брёнстеда на плёнках оксида цинка, полученных при разных температурах отжига. Для исследования центров адсорбции были использованы следующие индикаторы: бриллиантовый зелёный ($pKa = 1,3$), хризоидин ($pKa = 5,5$), п-нитрофенол ($pKa = 7,15$), нильский синий А ($pKa = 10,5$) и тропеолин ($pKa = 11,9$).

В результате исследования были найдены количества центров адсорбции с кислотностями, равными кислотности индикаторов. В таблице 4.2 приведены результаты измерений количества центров адсорбции и функции кислотности Гаммета для плёнок отожжённых при разных температурах, а на рисунке 4.5 – график распределения центров адсорбции этих плёнок [28].

На основе полученных графиков распределений центров адсорбции плёнок оксида цинка, полученных при разных температурах отжига, можно сделать вывод, что увеличение температуры отжига существенно изменяет кислотно-основные свойства плёнок оксида цинка. Так, при увеличении температуры отжига происходит существенное уменьшение числа кислотных центров Брёнстеда (например, количество центров с кислотностью $pKa = 1,3$ уменьшилось в 9,5 раз при увеличении температуры отжига с 200°C до 600°C). При этом количество основных центров Брёнстеда возрастает при увеличении температуры отжига. Однако в связи с наличием определённой погрешностью измере-

ний на графиках распределений центров адсорбции наблюдаются некоторые отклонения от выявленных зависимостей при температуре, равной 400°C.

Таблица 4.2 – Количество центров адсорбции наноструктурированных плёнок оксида цинка и их кислотность

$q(pKa)$, мкмоль/м ²	Параметры плёнок ZnO при температуре отжига		
	200°C	400°C	600°C
$q(1,3)$, мкмоль/м ²	3,842	1,679	0,403
$q(5,5)$, мкмоль/м ²	11,448	7,163	10,913
$q(7,15)$, мкмоль/м ²	10,085	10,883	11,223
$q(10,5)$, мкмоль/м ²	4,155	3,652	4,666
$q(11,9)$, мкмоль/м ²	10,556	11,302	12,736
Функция кислотности H_0	8,546	8,427	7,716

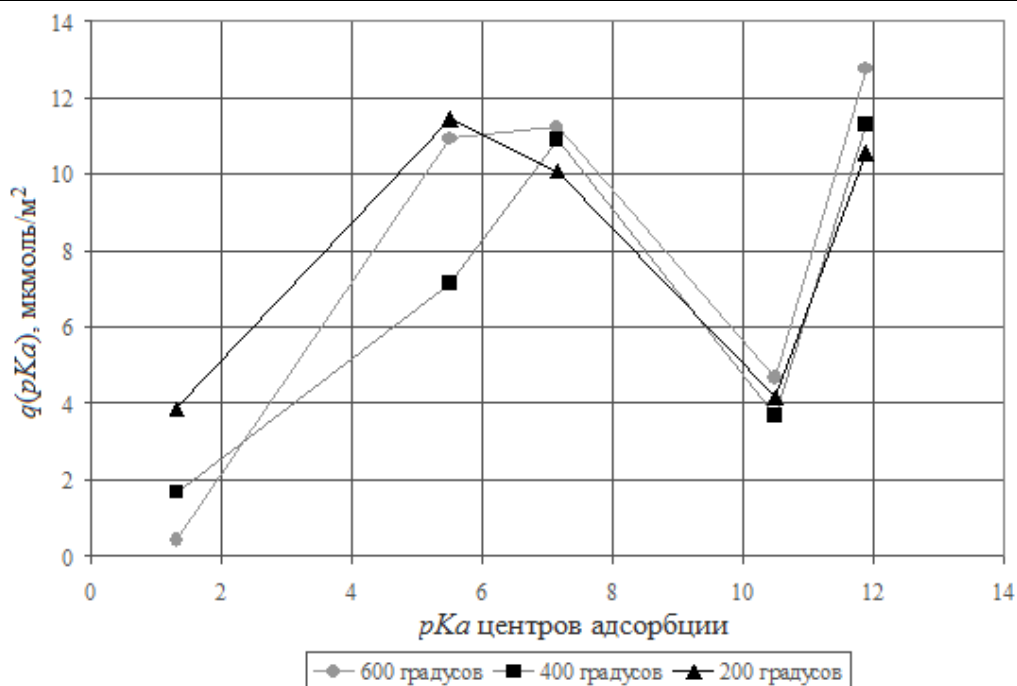


Рисунок 4.5 – Распределение центров адсорбции плёнок оксида цинка, полученных при разных температурах отжига

Увеличение числа основных центров и уменьшение числа кислотных центров на плёнках оксида цинка приводит к увеличению основности плёнок ZnO, что можно увидеть по увеличению значения функции кислотности Гамме-

та при увеличении температуры отжига (H_0 увеличилась с 7,716 до 8,546 при увеличении температуры отжига с 200°C до 600°C) [28].

Полученные распределения центров адсорбции можно объяснить различными процессами, которые протекают при созревании золя и при отжиге плёнок. Так, в процессе созревания золя происходят процессы образования кластеров, состоящих из молекул оксида цинка и окружённых ацетатными группами. При отжиге плёнок из золя происходит испарение растворителей, рекомбинация и объединение кластеров оксида цинка под действием сил межмолекулярного взаимодействия. С увеличением температуры отжига происходит уменьшение числа ацетатных групп вследствие кристаллизации оксида цинка и испарения ацетатных групп, образующих кластер. Поскольку ацетатные группы представляют собой кислоты Брёнстеда, то с увеличением температуры отжига происходит существенное уменьшение числа кислотных центров. Поскольку при температуре выше 500°C происходит полная кристаллизация структуры, то число центров Брёнстеда с высокой кислотностью на плёнках с температурой отжига 600°C крайне мало. В этом случае наличие кислотных центров обусловлено только кристаллической структурой наноструктур оксида цинка.

Поскольку у оксида цинка преобладают основные свойства, то вследствие кристаллизации ZnO происходит увеличение числа основных центров.

На основе полученных распределений центров адсорбции можно предсказать газочувствительные свойства плёнок оксида цинка, полученных при разных условиях получения. Так, плёнки ZnO, отожженные при низкой температуре, будут более чувствительны к присутствию газов с высокой кислотностью (например, H_2S , HCl и т.д.). При этом плёнки оксида цинка с высокой температурой отжига имеют большую чувствительность к основным газам (например, к аммиаку). Поэтому используя плёнки оксида цинка с разными температурами отжига можно получить мультисенсорную интеллектуальную измерительную систему газового анализа.

5 Расчёт себестоимости изготовления фотокатализатора на основе нанокompозита оксида цинка с серебром

Научно-исследовательская работа (НИР) обычно сопровождается научным, научно-техническим, экономическим и социальным факторами. Научный эффект характеризуется получением новых фундаментальных научных знаний, представляющих большой интерес для научного сообщества. Научно-технический эффект характеризует возможность использования результатов выполняемых исследований в других научно-исследовательских работах. Социальный эффект технических НИР, как правило, проявляется в улучшении условий труда или в повышении экономических характеристик производства [30].

В данном разделе большое внимание будет уделено экономическому эффекту, который характеризует коммерческий эффект, полученный при использовании результатов прикладных НИР.

Для определения экономического эффекта необходимо рассчитать снижение себестоимости производства высокоэффективного фотокатализатора, синтезируемого на основе наноструктур оксида цинка с управляемым нанодизайном и наночастиц серебра.

Существует три вида экономического эффекта научно-исследовательской работы: предварительный, ожидаемый и фактический [30].

Предварительный экономический эффект устанавливается при обосновании темы научного исследования. Он рассчитывается по ориентировочным показателям эффективности с учетом прогнозируемого объема внедрения результатов исследований в производство.

Ожидаемый экономический эффект вычисляют в процессе выполнения НИР. Его условно рассчитывают для года внедрения продукции в производство.

Фактический экономический эффект определяется после внедрения научных разработок в производство. Расчет его производят по фактическим затратам на научные исследования и внедрение с учетом конкретных стоимостных

показателей данной отрасли (предприятия), где внедрены научные разработки [30].

Поскольку внедрение результатов данной научно-исследовательской работы в производство ещё не произошло, то в данной работе будет осуществлён расчёт ожидаемого экономического эффекта.

Количественным показателем ожидаемого экономического эффекта является ожидаемая экономия (Э), которая определяется по формуле:

$$\text{Э} = C_0 - C_1 - 0,001 \cdot K, \quad (5.1)$$

где C_0 – себестоимость производства старого варианта фотокатализатора, C_1 – себестоимость производства нового варианта фотокаталитического элемента, K – капитальные расходы на проведение НИР [31].

Анализ рынка фотокатализаторов показал, что наименьшая цена одного полупроводникового фотокатализатора *Ballu TiO₂ AP-420F5/F7*, предназначенного для очистки воздуха в воздуховоде диаметром 30 см, составляет 1030 рублей. В цену фотокатализатора входят себестоимость производства полупроводникового слоя, стоимость корпуса и конструкции (рамы, металлической решётки, выступающей в качестве основы), затраты на реализацию фотокатализатора и прибыль производителя. Примем, что себестоимость старого варианта фотокатализатора (фотокаталитического слоя оксида титана) составляет 60% от цены газового сенсора ($C_0 = 618$ руб.).

Дальше необходимо рассчитать стоимость производства фотокатализаторов нового поколения на основе нанокompозитов оксида цинка с управляемым нанодизайном. Для этого будет рассмотрено производство наноструктурированных плёнок оксида цинка с наночастицами серебра по групповой технологии.

За один технологический цикл осуществляется производство 8 фотокаталитических решёток 30×30 см. В первый день длительностью 2 рабочих часа осуществляется приготовление золя из 400 мл 2-метоксиэтанола, 64 мл 2-аминоэтанола, 200 г ацетата цинка двуводного и 2 г нитрата серебра. При этом используются аналитические весы и магнитная мешалка. Во второй день дли-

тельностью 8 рабочих часов осуществляется нанесение золя на решётки с помощью лабораторной центрифуги и отжиг полученных плёнок в муфельной печи. Таким образом, изготовление партии газочувствительных элементов занимает два рабочих дня. Причём каждое оборудование используется в течение одного рабочего дня.

Чтобы определить себестоимость производства фотокаталитического элемента, необходимо учесть:

- затраты на сырьё (P_c);
- затраты на амортизацию оборудования ($P_{об}$);
- затраты на оплату труда и на социальные отчисления ($P_{от}$);
- затраты на электроэнергию ($P_э$).

В таблице 5.1 приведена смета затрат на химические реактивы. Анализ таблицы 5.1 показывает, что при производстве 8 фотокатализаторов затраты на сырьё составят $P_c = 1078$ рублей.

Таблица 5.1 – Смета затрат на сырьё

№ п/п	Наименование материала (реактива)	ГОСТ, техническая характеристика	Цена	Количество	Сумма, руб.
1	2-метоксиэтанол	ТУ 2632-100-44493179-05, ч.д.а.	500 руб./л	0,4	200
2	2-аминоэтанол	ТУ 2423-159-00203335-04, ч.д.а.	190 руб./л	0,064	12,2
3	Ацетат цинка двухводный	ТУ 6-09-3962-75, хч	1300 руб./кг	0,2	650
4	Нитрат серебра	ГОСТ 1277-75, хч	108 руб./г	2	216
Итого					1078

В таблице 5.2 приведена смета затрат на амортизацию оборудования. Анализ таблицы 5.2 показывает, что за один рабочий день затраты на амортизацию оборудования составят $P_{об} = 68,1$ рублей.

Таблица 5.2 – Смета затрат на амортизацию оборудования

№ п/п	Наименование оборудования	Цена, руб.	Срок службы, лет	Затраты на 1 день
1	Муфельная печь	100000	7	39,1
2	Магнитная мешалка	8000	5	4,4
3	Лабораторная центрифуга	15000	5	8,2
4	Аналитические весы	60000	10	16,4
Итого				68,1

При заработной плате основного исполнителя работ вместе с премией, равной $ЗП = 30000$ рублей, затраты на оплату двух рабочих дней основного исполнителя вместе с отчислениями на социальные нужды, составляющими 34%, будут равны [30]:

$$P_{от} = 1,34 \cdot 2 \cdot ЗП / 30 = 2680 \text{ руб.} \quad (5.2)$$

Для того, чтобы учесть затраты на электроэнергию, необходимо рассчитать потребляемую мощность [4]. Самым большим энергопотреблением обладает муфельная печь, имеющая 2 кВт. Для отжига 8 фотокатализаторов требуется 8 часов, поскольку длительность одного отжига составляет 1 час, а в печь помещается 1 фотокатализатор. Поскольку стоимость электроэнергии составляет 4,24 руб./кВт·ч, то затраты на электроэнергию составят

$$P_э = 2 \text{ кВт} \cdot 8 \text{ ч} \cdot 4,24 \text{ руб./кВт} \cdot \text{ч} = 67,8 \text{ руб.} \quad (5.3)$$

Итоговая себестоимость фотокатализатора нового поколения на основе оксида цинка составляет:

$$C_1 = (P_c + P_{об} + P_{от} + P_3)/3 = 486,7 \text{ руб.} \quad (5.4)$$

Помимо себестоимости фотокатализатора нового поколения на основе нанокompозитов оксида цинка необходимо также определить капитальные расходы на разработку фотокатализаторов нового поколения. Примем, что капитальные вложения состоят из следующих затрат:

- затраты на сырьё, на амортизацию и на электроэнергию для производства 8 образцов фотокатализатора на основе нанокompозитов оксида цинка (K_1);
- затраты оплаты труда основного исполнителя и дипломного руководителя на исследование фотокатализаторов в течение проведения преддипломной практики (3 месяца) (K_2).

Затраты на производство 8 образцов фотокатализатора составляют:

$$K_1 = P_c + P_{об} + P_3 = 1213,9 \text{ руб.} \quad (5.5)$$

Затраты на основную заработную плату исполнителя исследования $З_{и}$ определяются умножением размера месячной стипендии на число месяцев, отводимых на выполнение дипломной работы:

$$З_{и} = 2500 \cdot 3 = 7500 \text{ руб.} \quad (5.6)$$

Основная заработная плата руководителя дипломной работы ($З_{р}$) определяется исходя из суммарной нормы затрат рабочего времени на одну дипломную работу (1 месяц) и среднечасовой заработной платы, исходя из среднемесячной зарплаты 20000 рублей:

$$З_{р} = 20000 \text{ руб.} \quad (5.7)$$

Отчисления на социальное страхование ($З_{соц}$) принимаются в размере 34% от суммы основной и дополнительной заработной платы:

$$З_{соц} = 20000 \cdot 0,34 = 6800 \text{ руб.} \quad (5.8)$$

Таким образом, капитальные расходы на проведение НИР составляют:

$$K = K_1 + З_{и} + З_{р} + З_{соц} = 35514 \text{ руб.} \quad (5.9)$$

Рассчитаем ожидаемый экономический эффект исследования наноструктур на основе полупроводниковых соединений при производстве чувствительного элемента датчика газа по формуле (4.1):

$$\mathcal{E} = 618 - 486,7 - 0,001 \cdot 35514 = 95,8 \text{ руб./шт.} \quad (5.10)$$

Таким образом, научно-исследовательская работа по разработке фотокатализаторов нового поколения на основе нанокompозитов оксида цинка и серебра имеет существенный экономический эффект, поскольку позволяет не только повысить эффективность фотокатализаторов, но и существенно снизить себестоимость производства газовых сенсоров. Экономия составляет около 15 % себестоимости производства фотокатализаторов предыдущего поколения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во время выполнения выпускной квалификационной работы были разработаны методики управления структурой, фотокаталитическими и адсорбционными свойствами нанокompозитов широкозонных металлооксидных материалов на примере наноструктур оксида цинка, синтезируемых с использованием золь-гель-технологии.

Анализ современных методик управления структурой, фотокаталитическими и адсорбционными свойствами нанокompозитов показало, что в настоящее время в качестве фотокатализаторов крайне редко используют чистые металлооксидные полупроводники в виде наноструктурированных плёнок, волокон или нанодисперсных порошков. Современная тенденция в области нанотехнологий заключается в синтезе нанокompозитов вместе с металлами и другими металлооксидными полупроводниками. Данные структуры обладают улучшенными фотокаталитическими свойствами за счёт явления разделения носителей зарядов, улучшения адсорбции веществ и поверхностного плазмонного резонанса. Для фотокатализаторов также начинают использовать наноструктуры, образующие фотонные решётки с запрещёнными фотонными зонами, в которых запрещено прохождение фотонов с определёнными длинами волн.

В газовых сенсорах также часто используют гетеропереходы с большой разностью между уровнями дна зоны проводимости двух материалов, в которых наблюдается более резкое изменение величины проходящего тока при адсорбции молекул газа по сравнению с чистыми полупроводниками.

На основе данных о проведённых ранее исследованиях свойств нанокompозитов на основе широкозонных металлооксидных полупроводников была разработана методика синтеза наноструктур оксида цинка с управляемым нанодизайном на основе золь-гель-технологии, позволяющей осуществлять управление физико-химическими свойствами наноструктур путём изменения параметров синтеза и внедрения примесей.

Для наноструктур оксида цинка, синтезируемых на основе золь-гель-технологии, была разработана модель роста наноструктур, в основу которой

положена теория фракталов. Данная модель позволяет предсказать влияние технологических параметров синтеза на удельную площадь нанокомпозитов, от которой зависят адсорбционные и фотокаталитические свойства. В разработанной модели учтены процессы роста кластеров оксида цинка по модели Жульена, роста иерархической наноструктуры по модели Виттена-Сандера и процессы образования участков, не содержащих кластеров оксида цинка, которые происходят при больших временах отжига.

Модель роста нанокомпозитов на основе оксида цинка была экспериментально проверена путём исследования зависимости концентрации кластеров оксида цинка от времени нагрева золя с использованием ИК-спектроскопии. Анализ показал, что данная зависимость имеет экспоненциальный характер, причём при приближении времени нагрева золя к 60 минутам скорость роста концентрации оксида цинка и роста наноструктур полупроводника резко снижается, что говорит об адекватности разработанной модели роста наноструктур.

Помимо изменения времени отжига и времени нагрева золя управление структурой нанокомпозитов может осуществляться путём внедрения механических примесей, которые при взаимодействии с кластерами широкозонных металлооксидных полупроводников образуют локальные высокоорганизованные структуры. Данные структуры могут использоваться при создании интегральных наноразмерных газовых сенсоров.

Также исследовалось влияние параметров синтеза (времени отжига и времени нагрева золя) на фотокаталитические свойства наноструктур оксида цинка. Исследования показали, что при низких временах отжига (до 60 мин) с увеличением времени отжига происходит увеличение размеров наноструктур оксида цинка и усиление фотокаталитических свойств. При дальнейшем увеличении времени отжига происходит снижение каталитической активности оксида цинка; при этом размеры нанокомпозитов не изменяются. При увеличении времени нагрева золя наблюдается увеличение размеров ветвей оксида цинка и усиление фотокаталитических свойств. Значительное улучшение фотокаталитических свойств наноструктур оксида цинка достигается путём создания нано-

композита с наночастицами серебра, в которых достигается эффект разделения носителей заряда и плазмонного резонанса.

Для исследования методов управления газочувствительными свойствами нанокомпозитов в данной работе была разработана модель газочувствительности нанокомпозитов, создаваемых на основе наночастиц с различными размерами, которые могут быть синтезированы на основе золь-гель-технологии с разными временами созревания. Сравнение значений газочувствительности сенсоров, синтезированных на основе наночастиц одного размера и наночастиц с различными размерами, показывает, что относительное изменение электропроводности сенсора будет больше у сенсора, состоящего из крупных наночастиц. Однако газовые сенсоры на основе наночастиц с различным размером могут иметь улучшенные газочувствительные свойства за счёт увеличенного значения удельной площади, а также за счёт изменения концентрации активных адсорбционных центров.

Ещё одним методом управления адсорбционными свойствами наноструктур на основе металлооксидных структур, синтезированных с использованием золь-гель-технологии, является изменение температуры отжига структур. Исследование распределения центров адсорбции плёнок оксида цинка, отожжённых при различных температурах показало, что увеличение температуры отжига приводит к существенному уменьшению концентрации кислотных центров и увеличению основных центров. Данное обстоятельство может быть использовано при создании мультисенсорной газочувствительной системы.

Расчёт себестоимости изготовления фотокатализатора на основе нанокомпозита оксида цинка и серебра показал, что проведённая научно-исследовательская работа имеет значительный экономический эффект и позволяет снизить себестоимость производства высокоэффективных фотокатализаторов.

Таким образом, данная выпускная квалификационная работа имеет важное значение для разработки методик управления адсорбционными и фотокаталитическими свойствами нанокомпозитов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Basumatary B., Basumatary R., Ramchiary A., Konwar D. Evaluation of Ag@TiO₂/WO₃ heterojunction photocatalyst for enhanced photocatalytic activity towards methylene blue degradation. // Chemosphere. 2022. V. 286. P. 131848 – 131857.*
2. *Pham K., Pelisset S., Kinnunen N., Karvinen P., Hakala T. K., Saarinen J. J. Controlled photocatalytic activity of TiO₂ inverse opal structures with atomic layer deposited (ALD) metal oxide thin films. // Materials Chemistry and Physics. 2022. V. 227. P. 125533 – 125539.*
3. Мошников В. А., Александрова О. А. Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование // О. А. Александрова, А. Н. Алешин, А. О. Белорус, А. А. Бобков, А. В. Гузь, А. А. Кальнин, И. Е. Кононова, В. С. Левицкий, Д. С. Мазинг, Е. В. Мараева, Л. Б. Матюшкин, П. П. Москвин, В. А. Мошников, Е. Н. Муратова, С. С. Налимова, А. А. Пономарева, И. А. Пронин, Ю. М. Спивак – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015. – 248 с.
4. Яворский Б. М., Детлаф А. А., Лебедев А. К. Справочник по физике для инженеров и студентов вузов. – М.: Издательство «Оникс», 2006. – 1056 с.
5. Мошников В. А., Александрова О. А. Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование // О. А. Александрова, А. Н. Алешин, А. О. Белорус, А. А. Бобков, А. В. Гузь, А. А. Кальнин, И. Е. Кононова, В. С. Левицкий, Д. С. Мазинг, Е. В. Мараева, Л. Б. Матюшкин, П. П. Москвин, В. А. Мошников, Е. Н. Муратова, С. С. Налимова, А. А. Пономарева, И. А. Пронин, Ю. М. Спивак – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015. – 248 с.
6. *Dimitrov D. Tz., Nikolaev N. K., Papazova K. I. et all. Investigation of the electrical and ethanol-vapour sensing properties of the junctions based on ZnO nanostructured thin film doped with copper // Applied Surface Science. 2017. V. 392, P.95 – 108.*
7. *Syue Y.-K., Hsu K.-C., Fang T.-H., Lee C.-I., Shih C.-J. Characteristics and gas sensor applications of ZnO-Perovskite heterostructure. // Ceramics International. 2022. V. 48. P. 12585 – 12591.*

8. Крупкин Е. И., Аверин И. А., Пронин И. А., Карманов А. А., Якушова Н. Д. Получение наноструктурированных плёнок оксида цинка и исследование их фотокаталитических свойств // Нано- и микросистемная техника. 2019. Т. 21. № 1. С. 23 – 34.

9. 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 плёнках оксида цинка // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55, №2. – С. 176 – 180.

10. Крупкин Е.И. Разработка методов и подходов управления нанодизайном оксида цинка и нанокompозитов на его основе для фотокатализа и сенсорики // Бакалаврская работа. – 2021., – 84 с.

11. 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, В. 7, С. 868 – 874.

12. Крупкин Е. И., Аверин И. А., Пронин И. А., Карманов А. А., Якушова Н. Д. Модель влияния времени отжига на удельную площадь наноструктурированных плёнок оксида цинка // Труды международного симпозиума "Надёжность и качество". – 2020. – Т. 1. – С. 260 – 262.

13. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир. – 1991. – 254 с.

14. Pronin I. A., Yakushova N. D., Karmanov A. A., Averin I. A., Antropova N. V., Mosnikov V. A. The Witten-Sander stochastic fractal approximation as the basis for a model of sensory response of multicomponent oxide nanomaterials to changes in environmental pressure // Journal of physics: Conference series. – 2019. – V. 1313 – P. 012045.

15. Крупкин Е. И., Карманов А. А. Исследование временной эволюции золь оксида цинка // Сборник научных трудов международного симпозиума "Нанопизика и наноматериалы". – 2021. – С. 156 – 161.

16. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ, 2012 – 55 с.

17.Мошников В. А. и др. Нанолитографическая самосборка коллоидных наночастиц //Письма в Журнал технической физики. – 2016. – Т. 42. – №. 18. – С. 81-87.

18.Бобков А. А. и др. Формирование литографических рисунков ограниченными микрочастицами оксида цинка на кремниевой подложке //Письма в Журнал технической физики. – 2018. – Т. 44. – №. 15. – С. 87-92.

19.Саратовкин Д.Д. Дендритная кристаллизация. 2-е изд. – М.: Металлургиздат, 1957. – С. 52 – 55.

20.Крупкин Е. И., Аверин И. А., Алимова Е. А., Карманов А. А., Пронин И. А., Якушова Н. Д. Исследование влияния времени отжига наноструктурированных плёнок оксида цинка на их структуру и фотокаталитические свойства // Нано- и микросистемная техника. 2020. Т. 22. № 5. С. 255 – 263.

21.Крупкин Е. И., Алимова Е. А. Исследование влияния времени нагрева золя на структуру и фотокаталитические свойства пленок оксида цинка // Методы, средства и технологии получения и обработки измерительной информации («Шляндинские чтения – 2020»): материалы XII Международной научно-технической конференции с элементами научной школы и конкурсом научно-исследовательских работ для студентов, аспирантов и молодых ученых, Пенза, 16–18 марта 2020 года / под ред. Е. А. Печерской. – Пенза: Пензенский государственный университет, 2020. – С. 332 – 335.

22.Sigaev A. P., Averin I. A., Pronin I. A., Karmanov A. A., Yakushova N. D., Moshnikov V. A. Formation peculiarities of silver dendritic structures for photocatalysts of the visible radiation range. // 6th International School and Conference “Saint Petersburg OPEN 2019” on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. 2019. P. 139 – 140.

23.Yu J., Sun D., Wang T., Li F. Fabrication of Ag@ AgCl/ZnO submicron wire film catalyst on glasssubstrate with excellent visible light photocatalytic activity and reusability // Chemical Engineering Journal. 2018. Vol. 334. P. 225 – 236.

24..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: метод. указания к лабораторным работам. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2013. – 116 с.

25.Крупкин Е. И., Карманов А. А. Моделирование газочувствительности наноструктур оксида цинка, состоящих из наночастиц различного размера // Методы, средства и технологии получения и обработки измерительной информации («Шляндинские чтения – 2022»): материалы XIV Международной научно-технической конференции с элементами научной школы и конкурсом научно-исследовательских работ для студентов, аспирантов и молодых ученых / под ред. Е. А. Печерской. – Пенза: Пензенский государственный университет, 2022. – С. 206 – 211.

26.Крупкин Е.И., Аверин И.А., Пронин И.А., Игошина С.Е., Карманов А.А. Квантово-размерные эффекты в нанокompозитах оксида цинка как основа для разработки газовых сенсоров нового поколения – Журнал «Нано- и микросистемная техника», 2021 – С. 122 – 130.

27.Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы наноэлектроники: учебное пособие. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2000. – 332 с.

28.Крупкин Е. И., Пронин И. А., Аверин И. А., Карманов А. А., Якушова Н. Д. Исследование влияния температуры отжига плёнок оксида цинка на распределение центров адсорбции // Труды международного симпозиума "Надежность и качество". – 2019. – Т. 2. – С. 7 – 9.

29.Нечипоренко А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод: Учебное пособие. – СПб.: Лань, 2017 – 280 с.

30.Эйсмонт Н. Г., Даньшина В. В., Бирюков С. В. Теоретические основы и практика научных исследований: учеб. пособие. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2018. – 98 с.

31.Чалдаева, Л. А. Экономика предприятия: учебник для вузов – М.: Издательство Юрайт, 2011. – 348 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Задание на магистерскую диссертацию

«Утверждаю»
Заведующий кафедрой НиМЭ

Пронин И.А.
(фамилия, инициалы)

«19» мая 2023 г.

З А Д А Н И Е

на магистерскую диссертацию

1. Студент гр. 21ПДм1 факультета информационных технологий и электроники
Направление подготовки 11.04.04. «Электроника и нанoeлектроника»
Профиль Нано- и микроэлектроника
Крупкин Егор Игоревич
(фамилия, имя, отчество)
2. Руководитель Карманов Андрей Андреевич
(фамилия, имя, отчество)
3. Тема магистерской диссертации Разработка методик управления адсорбционными и фотокаталитическими свойствами нанокompозитов
Тема утверждена приказом ПГУ № 360а/о от «4» апреля 2023 г.
4. Техническое задание на магистерскую диссертацию (вид работы: разработка, проектирование, исследование, и т.д.; назначение; основные параметры; условия функционирования и т.д.)
На основе литературного обзора выбрать оптимальную технологию изготовления нанокompозитов оксида цинка для исследования методов управления адсорбционными и фотокаталитическими свойствами.
Разработать модель роста нанокompозитов на основе металлооксидных полупроводников, синтезируемых с использованием золь-гель-технологии, и проверить полученную модель экспериментальным способом.
Исследовать методы управления структурой и фотокаталитическими свойствами нанокompозитов, заключающиеся в изменении технологических параметров синтеза.
Предложить способ управления структурой и фотокаталитическими свойствами нанокompозитов путём ввода дополнительных примесей.
Промоделировать газочувствительность структур оксида цинка, синтезированных на основе наночастиц с различным размером.
Исследовать методы управления адсорбционными свойствами наноструктур, заключающиеся в изменении температуры отжига.
Рассчитать себестоимость изготовления фотокатализатора на основе нанокompозита оксида цинка и серебра с управляемым нанодизайном.
5. Объем и содержание основной части магистерской диссертации
 - 5.1. Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, обоснований, описаний, расчетов и т.д.)
 - 1 Управление нанодизайном и физико-химическими свойствами нанокompозитов на основе металлооксидных полупроводников, используемых при создании фотокатализаторов и газовых сенсоров.
 - 1.1 Улучшение фотокаталитических свойств диоксида титана путём создания нанокompозитов с серебром и оксидом вольфрама.
 - 1.2 Изменение фотокаталитической активности наноструктур с инвертированной опалоподобной структурой путём осаждения атомных слоёв.

- 1.3 Наноструктуры «оксид цинка – перовскит» с улучшенными газочувствительными свойствами.
- 1.4 Методика синтеза наноструктурированных плёнок ZnO.
2. Методики управления структурой нанокомпозитов на основе металлооксидных полупроводников.
 - 2.1 Моделирование управления структурой нанокомпозитов оксида цинка путём изменения технологических параметров синтеза.
 - 2.2 Исследование влияния времени нагрева золя на протекающие в нём процессы с использованием ИК-спектроскопии.
 - 2.3 Методика управления нанодизайном нанокомпозитов оксида цинка путём создания локальных фрактальных наноструктур
3. Методики управления фотокаталитическими свойствами нанокомпозитов на основе металлооксидных полупроводников.
 - 3.1 Исследование влияния времени отжига плёнок на фотокаталитические свойства оксида цинка
 - 3.2 Исследование времени нагрева золя на фотокаталитические свойства плёнок оксида цинка.
 - 3.3 Исследование влияния наночастиц серебра на свойства плёнок ZnO.
4. Способы управления адсорбционными и газочувствительными свойствами нанокомпозитов металлооксидных полупроводников.
 - 4.1 Модели проводимости наноструктур на основе металлооксидных полупроводников зернистой структуры
 - 4.2 Моделирование газочувствительности наноструктур оксида цинка, состоящих из наночастиц различного размера.
 - 4.3 Исследование распределения центров адсорбции плёнок оксида цинка индикаторным методом.
5. Расчёт себестоимости изготовления фотокатализатора на основе нанокомпозита оксида цинка с серебром.
 - 5.2. Иллюстративная часть (перечень и содержание чертежей и слайдов презентации)
 1. Титульный лист. Цель и задачи выпускной квалификационной работы (2).
 2. Улучшение фотокаталитич. свойств диоксида титана путём создания нанокомпозитов (1).
 3. Наноструктуры «оксид титана – перовскит» с улучшенными газочувствительными свойствами (1).
 4. Методика синтеза наноструктурированных плёнок оксида цинка (1).
 5. Модель роста нанокомпозитов оксида цинка с управляемым нанодизайном (1).
 6. Исследование зависимости концентрации кластеров ZnO от времени нагревания золя (1).
 7. Исследование влияния времени отжига на структуру и свойства плёнок оксида цинка (1).
 8. Исследование влияния времени нагрева золя на структуру и свойства плёнок ZnO (1).
 9. Исследование влияния наночастиц серебра на свойства плёнок оксида цинка (1).
 10. Теоретическая модель газочувствительности сенсора, состоящего из наночастиц различного диаметра (1).
 11. Исследование распределения центров адсорбции плёнок оксида цинка с разными временами отжига (1).
 12. Расчёт себестоимости изготовления фотокатализатора на основе нанокомпозита оксида цинка и серебра (1).
 13. Выводы. Список опубликованных работ (2).
6. Консультанты и содержание дополнительных разделов
 - 6.1. _____
Консультант _____
 - 6.2. _____
Консультант _____

7. Календарный график по выполнению магистерской диссертации

Наименование этапов работы	Объем работы	Срок выполнения	Подпись руководителя, консультанта
Управление нанодизайном и физико-химическими свойствами нанокompозитов на основе металлооксидных полупроводников, используемых при создании фотокатализаторов и газовых сенсоров	15%	22.05	
Методики управления структурой нанокompозитов на основе металлооксидных полупроводников	20%	24.05	
Методики управления фотокаталитическими свойствами нанокompозитов на основе металлооксидных полупроводников	20%	26.05	
Способы управления адсорбционными и газочувствительными свойствами нанокompозитов металлооксидных полупроводников	20%	29.05	
Расчёт себестоимости изготовления фотокатализатора на основе нанокompозита оксида цинка с серебром	5%	30.05	
Иллюстративная часть	10%	31.05	
Оформление пояснительной записки	10%	01.06	

Руководитель магистерской диссертации

подпись

Карманов А.А.
фамилия, инициалы

Дата выдачи задания

« 19 » мая 2023 г.

Задание к исполнению принял

подпись

Крупкин Е.И.
фамилия, инициалы

« 19 » мая 2023 г.

Магистерскую диссертацию к защите допустить

Декан факультета

подпись

Кревчик В.Д.
фамилия, инициалы

« 7 » июня 2023 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Презентация к ВКР

Разработка методик управления адсорбционными и фотокаталитическими свойствами НАНОКОМПОЗИТОВ

Докладчик: студент гр. 21ПДм1

Крупкин Е. И.

Руководитель: к.ф.-м.н., доцент

Карманов А. А.

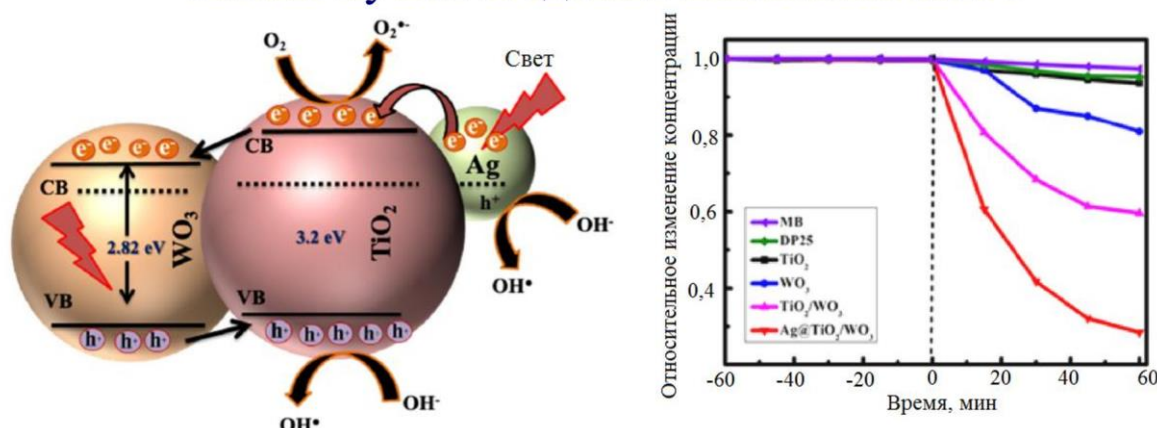
Пенза, 2023 год

Цель работы - исследование и моделирование методик управления структурой и физико-химическими свойствами нанокomпозитов с управляемым нанодизайном на примере наноструктур оксида цинка.

Задачи:

- рассмотреть современные достижения в области управления физико-химическими свойствами нанокomпозитов на основе широкозонных полупроводников;
- исследовать методики управления структурой нанокomпозитов широкозонных полупроводников путём моделирования роста наноструктур оксида цинка во время процессов созревания золя и отжига плёнок и экспериментального исследования влияния времени нагрева золя на концентрацию наночастиц оксида цинка в золе;
- исследовать способы управления фотокаталитическими свойствами нанокomпозитов (изменение времени отжига, времени перемешивания золя и создание нанокomпозитов с частицами благородных металлов);
- провести моделирование газочувствительных свойств сенсора на основе наноструктур оксида цинка, состоящих из наночастиц с различными диаметрами;
- исследовать адсорбционные свойства наноструктур оксида цинка с различными температурами отжига с использованием индикаторного метода.

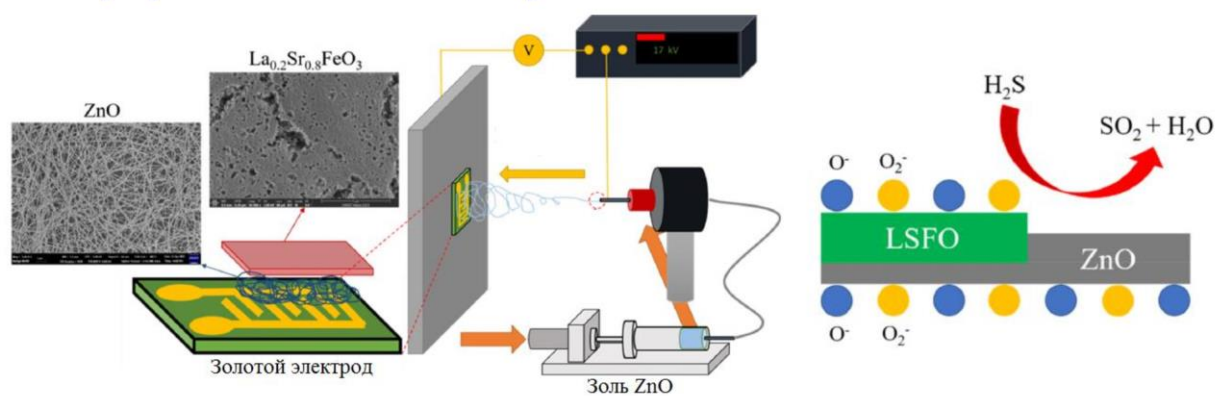
Улучшение фотокаталитических свойств диоксида титана путём создания нанокompозитов



Нанокompозиты металлооксидных полупроводников обладают улучшенными фотокаталитическими свойствами благодаря меньшей ширине запрещённой зоны оксидов переходных металлов и наличию разделения свободных носителей заряда

3

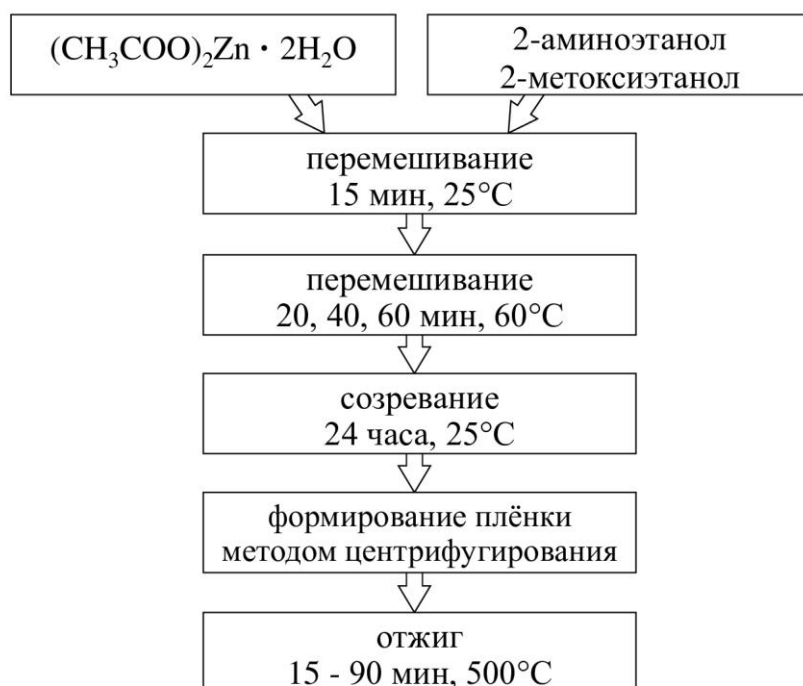
Наноструктуры «оксид цинка – перовскит» с улучшенными газочувствительными свойствами



Нанокompозиты оксида цинка с другими полупроводниковыми соединениями ($\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{FeO}_3$) обладают высокочувствительностью по отношению к сероводороду и низкую чувствительность к другим газам, что является полезным при проектировании мультисенсорных систем

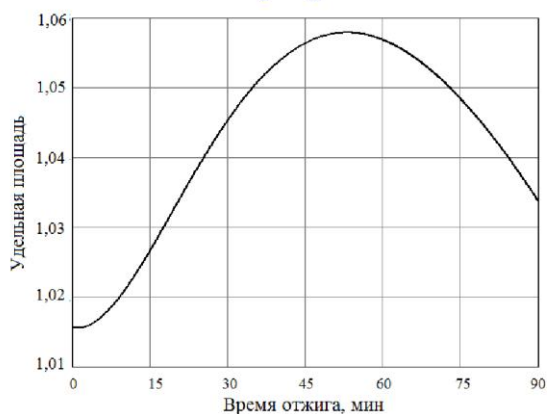
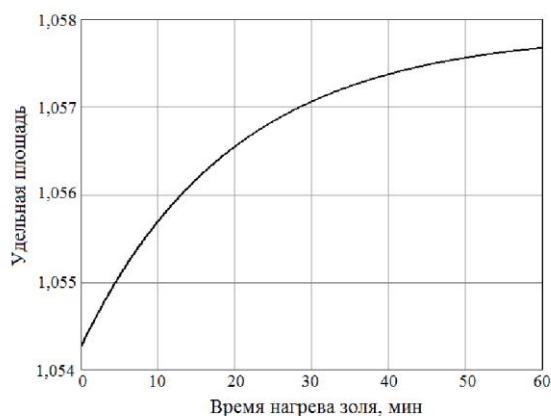
4

Методика синтеза наноструктурированных плёнок оксида цинка



5

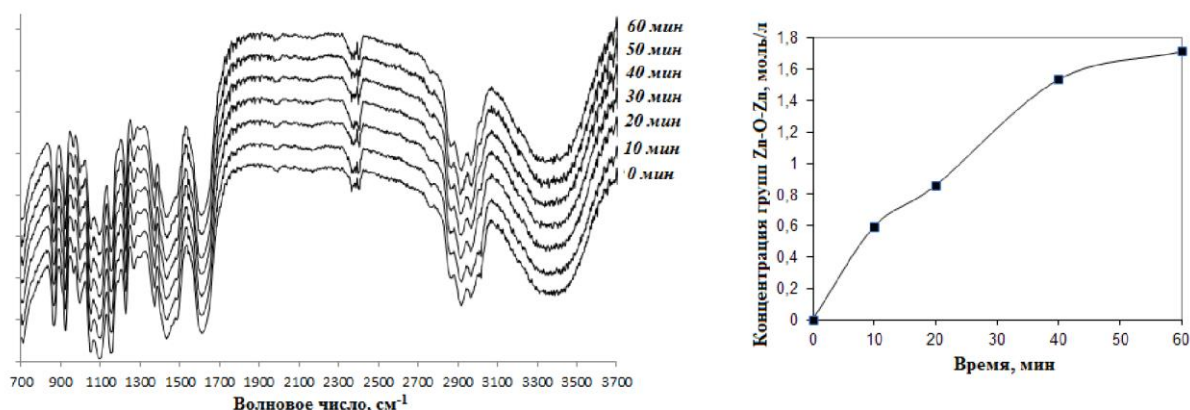
Модель роста нанокompозитов оксида цинка с управляемым нанодизайном



Модель роста структур оксида цинка, синтезируемых с помощью золь-гель-метода, учитывает процессы роста кластеров в золе, образование иерархической структуры во время отжига и уменьшение площади плёнки при высоких временах отжига.

6

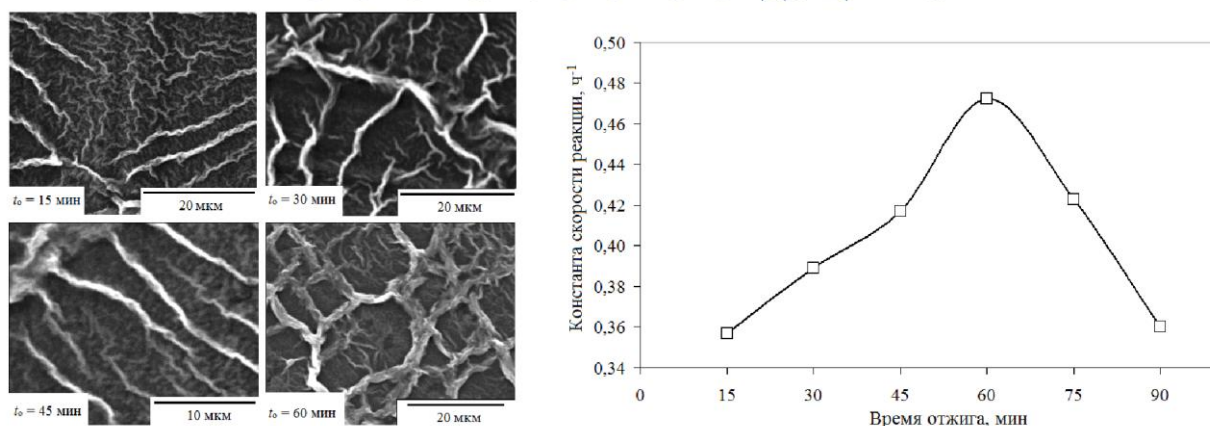
Исследование зависимости концентрации кластеров ZnO от времени нагревания золя



Исследование зависимости концентрации оксида цинка в золе от времени нагрева золя проводилось методом ИК-спектроскопии. Установлено, что при увеличении времени нагрева золя концентрация кластеров оксида цинка устремляется к предельному значению.

7

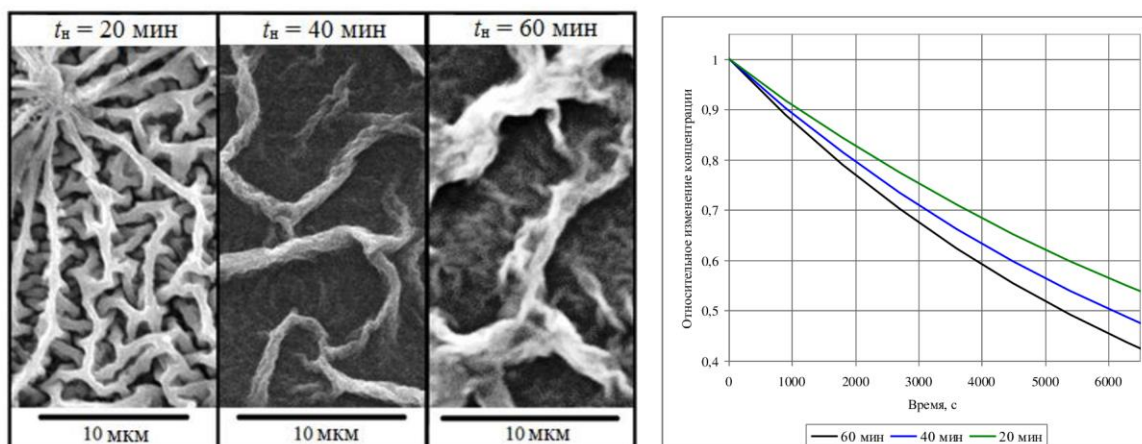
Исследование влияния времени отжига на структуру и свойства плёнок оксида цинка



Увеличение времени отжига в диапазоне от 15 до 60 минут приводит к росту размеров наноструктур оксида цинка и усилению фотокаталитической активности. Дальнейшее увеличение времени отжига приводит к снижению фотокаталитической активности

8

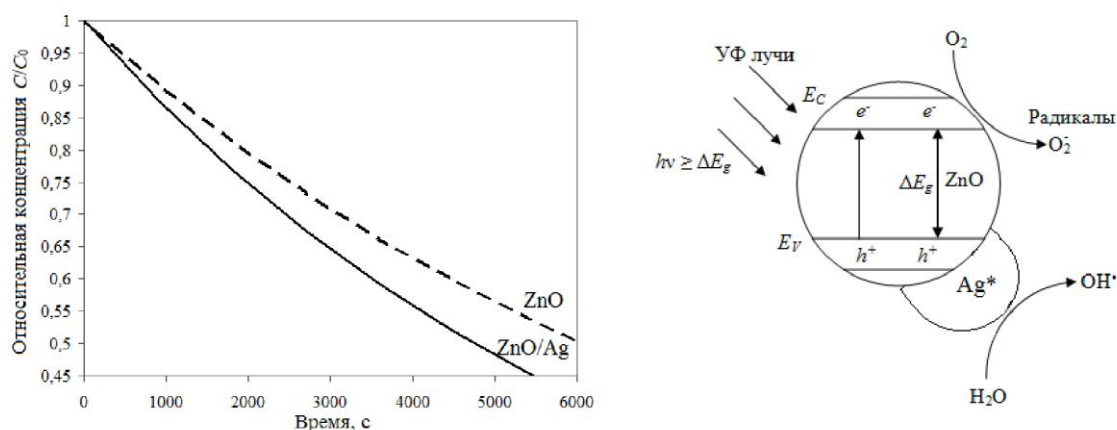
Исследование влияния времени нагрева золя на структуру и свойства плёнок оксида цинка



Увеличение времени нагрева золя приводит к увеличению удельной площади плёнки и росту фотокаталитической активности, что объясняется увеличением степени агрегации кластеров ZnO в золе.

9

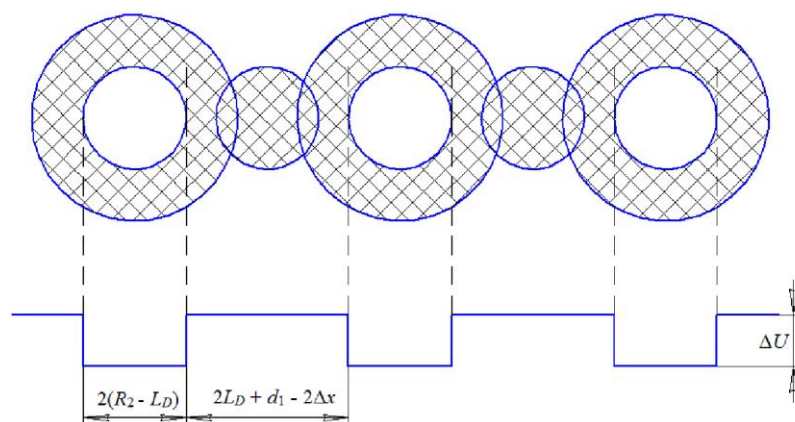
Исследование влияния наночастиц серебра на свойства плёнок оксида цинка



Введение в золь наноструктур серебра приводит к значительному увеличению фотокаталитической активности синтезируемых плёнок, которое происходит благодаря разделению полуреакций образования радикалов и увеличению оптического диапазона.

10

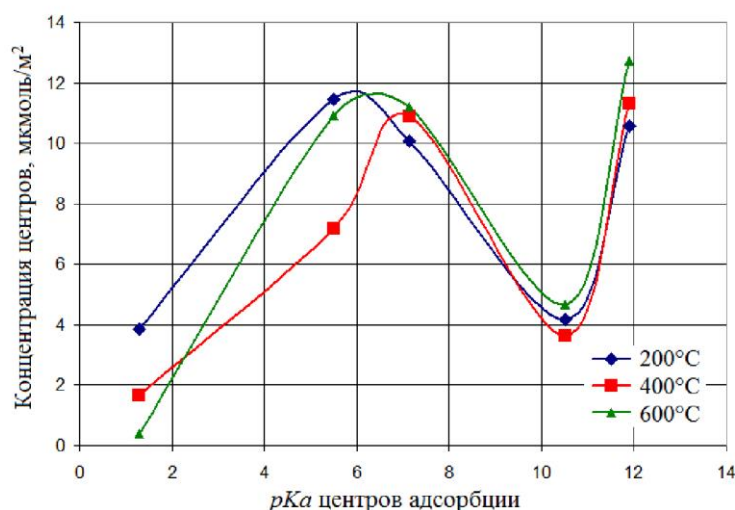
Теоретическая модель газочувствительности сенсора, состоящего из наночастиц различного диаметра



Изменение сопротивления сенсора, состоящего из наночастиц различного диаметра, при изменении концентрации свободных носителей заряда на 20% составляет около 13%.

11

Исследование распределения центров адсорбции плёнок оксида цинка с разными временами отжига



Увеличение температуры отжига наноструктур оксида цинка приводит к увеличению концентрации основных центров и снижению концентрации кислотных центров.

12

Расчёт себестоимости изготовления фотокатализатора на основе нанокompозита оксида цинка и серебра

Научно-исследовательская работа по разработке высокоэффективных фотокатализаторов на основе нанокompозитов оксида цинка и серебра позволяет существенно снизить себестоимость производства фотокатализаторов:

- средняя себестоимость существующих фотокатализаторов – $C_1 = 618$ рублей;
- себестоимость газочувствительных элементов нового поколения – $C_2 = 486,7$ рублей;
- капитальные расходы на проведение НИР – $K = 35514$ рублей;
- экономия средств на изготовление 1 фотокатализатора – $\Delta = 95,8$ рублей, что позволяет сэкономить примерно 15% себестоимости фотокатализатора

13

Выводы

1) Проанализированы современные методики управления фотокаталитическими и адсорбционными свойствами нанокompозитов.

2) Построена модель роста наноструктур оксида цинка, предсказывающая изменение удельной площади нанокompозитов в зависимости от технологических параметров синтеза. Исследована зависимость концентрации кластеров ZnO в золе методом ИК-спектроскопии.

3) Исследовано влияние времени отжига, времени нагрева золя и наличия наночастиц серебра на фотокаталитические свойства плёнок оксида цинка.

4) Проведено моделирование газочувствительности нанокompозитов оксида цинка, состоящих из частиц различного диаметра. Исследовано влияние температуры отжига наноструктур на адсорбционные свойства ZnO.

14

Список опубликованных работ

1) Крупкин Е. И., Аверин И. А., Алимова Е. А., Карманов А. А., Пронин И. А., Якушова Н. Д. Исследование влияния времени отжига наноструктурированных плёнок оксида цинка на их структуру и фотокаталитические свойства // Нано- и микросистемная техника. 2020. Т. 22. № 5. С. 255 – 263.

2) Крупкин Е.И., Аверин И.А., Пронин И.А., Игошина С.Е., Карманов А.А. Квантово-размерные эффекты в нанокompозитах оксида цинка как основа для разработки газовых сенсоров нового поколения – Журнал «Нано- и микросистемная техника», 2021 – С. 122 – 130.

3) Крупкин Е. И., Карманов А. А. Исследование временной эволюции золя оксида цинка // Сборник научных трудов международного симпозиума "Нанопизика и наноматериалы". – СПб.: 2021. – С. 156 – 161.

4) Крупкин Е. И., Карманов А. А. Моделирование газочувствительности наноструктур оксида цинка, состоящих из наночастиц различного размера // Методы, средства и технологии получения и обработки измерительной информации / под ред. Е. А. Печерской. – Пенза: ПГУ, 2022. – С. 206 – 211

15

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(обязательное)

Заявление и протокол проверки ВКР на оригинальность
в системе «Антиплагиат.ВУЗ»

Ректору Пензенского государственного
университета Гулякову А.Д.
студента 2 курса ФИТЭ очной формы
обучения
Крупкина Егора Игоревича

ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Крупкин Егор Игоревич, студент 2 курса очной формы обучения направления подготовки 11.03.04 «Электроника и нанoeлектроника», профиль подготовки «Нано- и микроэлектроника», прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ» магистерской диссертации на тему «Разработка методик управления адсорбционными и фотокаталитическими свойствами нанокомпозитов», выполненной мной самостоятельно, на содержание элементов плагиата.

Все прямые заимствования из печатных и электронных источников, а также из защищенных ранее выпускных квалификационных работ, кандидатских и докторских диссертаций имеют соответствующие ссылки.

Я ознакомлен с действующим Стандартом университета «Выпускная квалификационная работа обучающихся по образовательным программам высшего образования - программам бакалавриата, программам специалитета и программам магистратуры», согласно которому обнаружение плагиата является основанием для недопуска ВКР к защите и отчисления из университета.

 /Крупкин Е.И./

ВКР представлена на проверку 1.06.2023

Руководитель ВКР  Карманов А.А.

Протокол

проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» выпускной квалификационной работы на тему «Разработка методик управления адсорбционными и фотокаталитическими свойствами нанокompозитов» студента 2 курса Е. И. Крупкина направления подготовки 11.04.04 «Электроника и микроэлектроника» профиля «Нано- и микроэлектроника»
Руководитель ВКР: Карманов Андрей Андреевич



СПРАВКА

Пензенский государственный университет

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Крупкин Егор Игоревич
Самоцитирование
рассчитано для: Крупкин Егор Игоревич
Название работы: Разработка методик управления адсорбционными и тема магистерской диссертации фотокаталитическими свойствами нанокompозитов
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

СОВПАДЕНИЯ	6.55%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	68.65%
ЦИТИРОВАНИЯ	0%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	24.81%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 01.06.2023



Структура документа: Проверенные разделы: основная часть с. 1-3, 5-84, содержание с. 4
Модули поиска:

ИПС Адилет; Библиография; Сводная коллекция ЭБС; Интернет Плюс*; Сводная коллекция РГБ; Цитирование; Переводные заимствования (RuEn); Переводные заимствования по eLIBRARY.RU (EnRu); Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика; Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Переводные заимствования издательства Wiley; eLIBRARY.RU; СПС ГАРАНТ: аналитика; СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация, IEEE; Медицина; Диссертации НББ; Коллекция НБУ; Перефразирования по eLIBRARY.RU; Перефразирования по СПС ГАРАНТ: аналитика; Перефразирования по Интернету; Перефразирования по Интернету (EN); Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перефразирования по коллекции

Работу проверил: Головашкин Алексей Николаевич
ФИО проверяющего

Дата подписи:

Подпись проверяющего



Чтобы убедиться
в подлинности справки, используйте QR-код,
который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование
корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего.
Предоставленная информация не подлежит использованию
в коммерческих целях.

01.06.2023

/А. А. Карманов/

СПРАВКА

Пензенский государственный университет

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

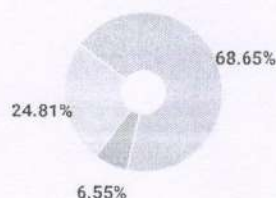
ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Крупкин Егор Игоревич
Самоцитирование
рассчитано для: Крупкин Егор Игоревич
Название работы: Разработка методик управления адсорбционными и тема магистерской диссертации
фотокаталитическими свойствами нанокompозитов
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

СОВПАДЕНИЯ	6.55%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	68.65%
ЦИТИРОВАНИЯ	0%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	24.81%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 01.06.2023



Структура
документа:
Модули поиска:

Проверенные разделы: основная часть с.1-3, 5-84, содержание с.4

ИПС Адилет; Библиография; Сводная коллекция ЭБС; Интернет Плюс*; Сводная коллекция РГБ; Цитирование; Переводные заимствования (RuEn); Переводные заимствования по eLIBRARY.RU (EnRu); Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика; Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Переводные заимствования издательства Wiley; eLIBRARY.RU; СПС ГАРАНТ: аналитика; СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; IEEE; Медицина; Диссертации НББ; Коллекция НБУ; Перефразирования по eLIBRARY.RU; Перефразирования по СПС ГАРАНТ: аналитика; Перефразирования по Интернету; Перефразирования по Интернету (EN); Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перефразирования по коллекции

Работу проверил: Головашкин Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи:

1.06.2023



Подпись проверяющего



Чтобы убедиться
в подлинности справки, используйте QR-код,
который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование
корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего.
Предоставленная информация не подлежит использованию
в коммерческих целях.