

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет  
информационных технологий  
и электроники  
наименование факультета

Кафедра  
Нано – и микроэлектроника  
наименование кафедры

Направление подготовки 11.03.04. «Электроника и наноэлектроника»  
код и наименование

Профиль Микроэлектроника и твердотельная электроника  
наименование профиля

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

ПензГУ 02. 11.03.04. 016 ПЗ  
обозначение, присваиваемое кафедрой

на тему

Наноструктурная инженерия металлооксидных слоев для сенсорных приложений  
тема бакалаврской работы

Студент группы 19ПД1  
номер группы

Стар 16.06.23г.  
подпись, дата

Старченко Г.О.  
фамилия, иниц.

Руководитель К.Ф.-М.Н доцент  
должность

Карм 16.06.23г.  
подпись, дата

Карманов А.А.  
фамилия, иниц.

ПГУ  
наименование организации

Нормоконтролер ст. преподаватель  
должность

Рыж 18.06.23г.  
подпись, дата

Рыжова Т.Н.  
фамилия, иниц.

Работа допущена к защите в ГЭК (протокол заседания кафедры от 15.06.23 № 11)

Заведующий кафедрой

Пронин 19.06.23  
подпись, дата

Пронин И.А.  
фамилия, иниц.

Работа защищена с оценкой откл. (протокол ГЭК от 26.06 № 2)

Секретарь ГЭК

Вольск 26.06.23  
подпись, дата

Вольсков А.А.  
фамилия, иниц.

## РЕФЕРАТ

Пояснительная записка состоит из 101 страницы, 29 рисунков, 5 таблиц, 9 формул, списка использованных источников из 30 наименований и 3-х приложений.

Ключевые слова: наноструктуры, золь-гель технология, комбинированная золь-гель наносистема, время созревания золя, смешение, оксид цинка, оксид олова, колебательная мода, ИК-спектр, спектроскопические исследования, растворяющая электронная микроскопия.

Цель: разработка методов и подходов наноструктурной инженерии металлооксидных наноматериалов ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ ) для сенсорных приложений.

Задачи:

1. Сравнительный анализ металлооксидных материалов для высокочувствительных и быстродействующих газовых сенсоров.
2. Разработка методики синтеза металлооксидных наноматериалов ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ ), позволяющей обеспечить контроль морфологии поверхности пленок в рамках методов и подходов наноструктурной инженерии.
3. Комплексное исследование металлооксидных материалов современными методами нанодиагностики, включая инфракрасную Фурье-спектроскопию и растровую электронную микроскопию.

Актуальность выбранной темы заключается в том, что свойства многих приборов, включая газовые сенсоры, контролируются структурными свойствами материалов, используемых для их производства. В частности, чувствительность и быстродействие газовых сенсоров хеморезистивного и потенциометрического типа на основе широкозонных металлооксидов зависят от толщины газочувствительного слоя (пленки), размера кристаллитов, размера пор, площади межкристаллитных барьеров, стехиометрии и поверхностной архитектуры кристаллитов. При этом для достижения приемлемых параметров сенсоров необходимо, чтобы пленки имели малый размер зерна, большую концентрацию пор различного размера и ранга (макро-, мезо- и микропор), низкую плотность поверхностных состояний, поверхностную архитектуру, обеспечивающую эффективное взаимодей-

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 2    |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

ствие с детектируемым газом и быстрый электронный обмен между адсорбированными частицами и зоной проводимости и т.д. К сожалению, в настоящее время не существует методов, позволяющих целенаправленно оптимизировать все требуемые параметры газочувствительного материала. А это означает, что материалы, используемые при изготовлении приборов, как правило, не обладают полным набором параметров, оптимальных для данного применения. Поэтому, если удастся разработать технологии, позволяющие оптимизировать конкретный структурный параметр металлооксидных материалов, то появятся дополнительные возможности для улучшения характеристик сенсоров, таких как чувствительность, быстродействие и стабильность. Необходимо подчеркнуть, что указанная проблема свойственна всем приборам, разрабатываемым на основе металлооксидов, и потому результаты, полученных в ходе выполнения данной работы, будут полезны при изготовлении всех типов приборов, основанных на металлооксидных материалах.

Объект исследования: металлооксидные слои на основе оксида цинка и оксида олова для сенсорных приложений.

Предмет исследования: структурные свойства металлооксидных слоёв на основе оксида цинка и оксида олова для сенсорных приложений

Результаты: исследования металлооксидных слоёв на основе оксида цинка и оксида олова для сенсорных приложений современными методами нанодиагностики.

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 3    |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                                                                   | 5  |
| 1 Анализ методов и подходов наноструктурной инженерии .....                                                     | 7  |
| 1.1 Сравнительный анализ материалов для высокочувствительных и<br>быстродействующих газовых сенсоров .....      | 7  |
| 1.2 Основные методы и подходы наноструктурной инженерии<br>металлооксидных слоёв для сенсорных приложений ..... | 16 |
| 1.3 Методы управления самосборкой .....                                                                         | 32 |
| 2 Спектроскопические исследования комбинированных золь-гель наносистем с<br>различным временем созревания.....  | 39 |
| 2.1 Методика эксперимента .....                                                                                 | 39 |
| 2.2 Анализ результатов эксперимента .....                                                                       | 42 |
| 3 Анализ влияния освещённости научно-исследовательской лаборатории на<br>работу инженера исследователя .....    | 60 |
| Заключение .....                                                                                                | 72 |
| Список использованных источников .....                                                                          | 74 |
| Приложение А. Задание на выпускную квалификационную работу .....                                                | 77 |
| Приложение Б. Заявление и протокол проверки ВКР на оригинальность в системе<br>«Антиплагиат.ВУЗ» .....          | 81 |
| Приложение В. Презентация ВКР .....                                                                             | 85 |

## ВВЕДЕНИЕ

На данный момент времени известно, что параметры и свойства многих приборов, включая газовые сенсоры, контролируются структурными свойствами материалов, которые используются для их производства. Например, такие параметры газовых сенсоров, как быстроедействие и чувствительность, зависят от толщины пленки, размера кристаллитов, размера пор, площади межкристаллитных барьеров, стехиометрии металлооксида и поверхностной архитектуры кристаллитов [1, 2].

Для достижения оптимальных параметров сенсоров требуется, чтобы пленки имели:

- 1) малый размер зерна;
- 2) большой размер пор;
- 3) низкую плотность поверхностных состояний;
- 4) поверхностную архитектуру, которая обеспечивает эффективное взаимодействие с детектируемым газом;
- 5) быстрый электронный обмен между адсорбированными частицами и зоной проводимости.

К сожалению, на данный момент времени отсутствуют методы, которые позволяют целенаправленно оптимизировать все необходимые параметры пленок. Обычно, управление их структурными параметрами производится с помощью изменения температуры синтеза или осаждения, а также с помощью применения различных добавок. Но при этом одновременно изменяются практически все их структурные параметры. Например, при уменьшении размера зерна, которое необходимо для повышения чувствительности, происходит уменьшение размера пор в пленке, что отрицательно сказывается на быстроедействии сенсоров и стабильности их параметров [3]. Это означает, что материалы, которые используются при создании приборов, не наделены полным набором параметров,

|          |           |          |                                                                                     |          |                         |           |      |        |
|----------|-----------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------------------------|-----------|------|--------|
|          |           |          |                                                                                     |          | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ |           |      |        |
| Изм.     | Лист      | № докум. | Подпись                                                                             | Дата     |                         |           |      |        |
| Разраб.  | Старченко |          |  | 16.06.   | ВВЕДЕНИЕ                |           |      |        |
| Пров.    | Карманов  |          |  | 16.06.06 |                         |           |      |        |
| Н.контр. | Рыжова    |          |  | 16.06    |                         |           |      |        |
| Утв.     |           |          |                                                                                     |          |                         |           |      |        |
|          |           |          |                                                                                     |          |                         | Лит.      | Лист | Листов |
|          |           |          |                                                                                     |          |                         |           | 5    | 101    |
|          |           |          |                                                                                     |          |                         | гр. 19ПД1 |      |        |

приемлемых для данного применения. Именно поэтому, если удастся разработать технологии, которые позволят оптимизировать определённый структурный параметр металлооксидных материалов, то появятся дополнительные возможности для улучшения параметров сенсоров, таких как чувствительность, быстродействие и стабильность. Данная проблема свойственна всем приборам, которые разрабатываются на основе металлооксидов, и, следовательно, технологии, предложенные в рамках данной работы, будут полезны при изготовлении всех типов приборов, которые основаны на металлооксидных материалах.

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 6    |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

# 1 Анализ методов и подходов наноструктурной инженерии

## 1.1 Сравнительный анализ материалов для высокочувствительных и быстродействующих газовых сенсоров

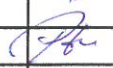
Газовые сенсоры – это датчики, измеряющие концентрации газовых частиц с использованием «твердотельных» сенсорных платформ, механизм восприятия которых включает реакцию газовых частиц с чувствительным элементом в чувствительной структуре и преобразование этой реакции в электрический сигнал.

На данный момент не существует ни одной технологии зондирования, которая могла бы эффективно обнаружить всё, что представляет интерес в любой возможной среде. Каждая платформа сенсоров имеет свои сильные стороны, идеальные диапазоны измерения и предоставляет различные типы информации. Сенсорные платформы имеют разные реакции на газообразный реагент, различные диапазоны рабочих температур и реакции на окружающую среду. Потребности приложения определяют адаптацию и класс сенсоров, а также какие типы платформ или комбинаций платформ необходимо использовать.

Газовый сенсор имеет четыре общих параметра, которые обычно упоминаются как релевантные при определении того, может ли датчик удовлетворять потребностям приложения:

- 1) чувствительность;
- 2) селективность;
- 3) время отклика;
- 4) стабильность.

Чувствительность относится к способности сенсора обнаруживать желаемые химические элементы в нужном диапазоне. Селективность определяет способность сенсора обнаруживать необходимые химические элементы в присутствии мешающих газов, которые могут заставить датчик сработать. Время

|          |      |           |                                                                                     |       |                                                        |           |      |        |  |
|----------|------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------|-----------|------|--------|--|
|          |      |           |                                                                                     |       | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ                                |           |      |        |  |
| Изм.     | Лист | № докум.  | Подпись                                                                             | Дата  | Анализ методов и подходов<br>наноструктурной инженерии | Лит.      | Лист | Листов |  |
| Разраб.  |      | Старченко |  | 16.06 |                                                        |           |      |        |  |
| Пров.    |      | Карманов  |  | 16.06 |                                                        |           | 7    | 101    |  |
| Н.контр. |      | Рыжова    |  | 16.06 |                                                        | гр. 19ПД1 |      |        |  |
| Утв.     |      |           |                                                                                     |       |                                                        |           |      |        |  |

отклика относится ко времени, которое необходимо сенсору для обеспечения значимого сигнала при изменении химической среды. Стабильность относится к степени, в которой базовая линия датчика и реакция на данную среду изменяются с течением времени [4].

Важными факторами, влияющими на производительность полупроводниковых газовых сенсоров являются структурные свойства материалов, из которых изготовлен полупроводниковый прибор. Такими факторами являются размер зёрен, морфология и пористость [5].

Теоретически в конструкции газового сенсора можно использовать любой материал, независимо от его физических, химических и других характеристик, структурных или электрических свойств. Существуют прототипы газовых сенсоров на основе ковалентных полупроводников, полупроводниковых оксидов металлов, твердых электролитов, полимеров, ионных мембран, металлов, органических полупроводников и ионных солей. Примеры этих материалов и их функции в газовых датчиках представлены в таблице 1.1 [6].

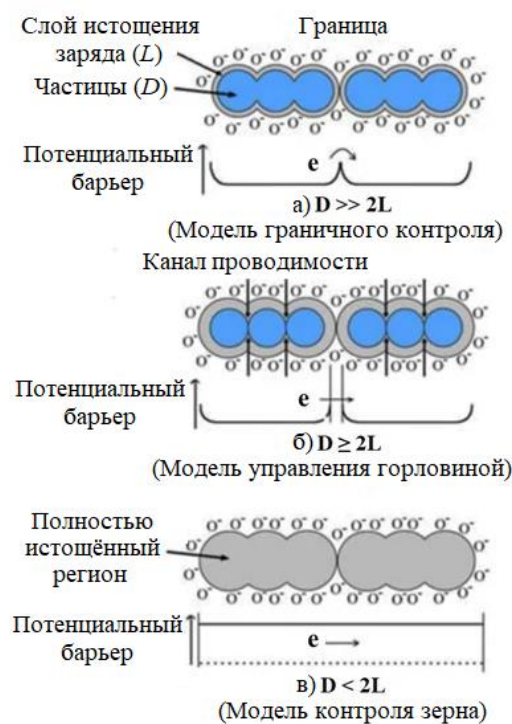
Таблица 1.1 – Типичные материалы, используемые при разработке датчиков газа

| Материал        | Примеры (функция в датчике)                                                                                                                                                                                                                                                                          | Аналит                                                                                                                                                                           |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Металлы         | Pt, Pd, Ni, Ag, Au, Sb, Rh (электроды, катализаторы, мембраны)                                                                                                                                                                                                                                       | Газы ( $H_2$ и т.д.)                                                                                                                                                             |
| Полупроводники  | Si, GaAs, InP, SiC, GaN, CdS, ZnS и т. д. (чувствительные материалы)                                                                                                                                                                                                                                 | Газы ( $O_2$ , $CO_2$ , $H_2S$ , $CH_4$ , $NO_2$ , $O_3$ и др.); ЛОС, $H_2O$ и т.д.)                                                                                             |
| Оксиды металлов | Электронные проводники ( $SnO_2$ , $TiO_2$ , $In_2O_3$ и др.); смешанный проводники ( $Ga_2O_3$ , $WO_3$ , $SrTiO_3$ , перовскиты); ионный проводники ( $ZrO_2$ , $CeO_2$ и др.); оксиды металлов с проводимостью металлического типа $RuO_2$ и др.) (чувствительные материалы, мембраны, электроды) | Газы ( $CO$ , $H_2$ , $CH_4$ , $NO_x$ , $O_2$ , $Cl_2$ , $O_3$ и др., ЛОС; растворенный кислород $O_2$ , $Cl_2$ в растворах; растворенный кислород в расплавленном металлы и др. |

Продолжение таблицы 1.1

| Материал                              | Примеры (функция в датчике)                                                                                                                                                                                                                                                 | Аналит                                                                                                              |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ионные соединения                     | Ионные проводники ( $\text{LaF}_3$ , $\text{CaF}_2$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{AgCl}$ , $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ , $\text{SrCl}_2$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{AgBr}$ , $\text{Ag}_2\text{S}$ , $\text{CuBr}$ ) (датчик материалы, электроды, мембраны) | Газы ( $\text{CO}_2$ , $\text{SO}_2$ , $\text{CO}$ и т. д.), ионы и др.                                             |
| Молекулярные кристаллы                | Фталоцианины ( $\text{PbPc}$ , $\text{LuPc}_2$ , $\text{LiPc}$ , $\text{FePc}$ , $\text{CuPc}$ , $\text{NiPc}$ , $(\text{PcAlF})_n$ , $(\text{PcGaF})$ и др.) (чувствительные материалы, мембраны)                                                                          | Газы, пары, ионы                                                                                                    |
| Плёнки Ленгмюра-Блоджетт              | Фталоцианины, полидиацетилены и др. (чувствительные материалы, мембраны)                                                                                                                                                                                                    | Газы ( $\text{NO}_2$ , $\text{NH}_3$ , $\text{Cl}_2$ и др.), ЛОС и т. д.                                            |
| Каркасные соединения                  | Цеолиты, каликсарены, краун-эфиры, циклодекстрины, циклофаны и др. (мембраны, носители)                                                                                                                                                                                     | ЛОС, $\text{H}_2\text{O}$ и т.д.                                                                                    |
| Полимеры, органические полупроводники | Полиэфиры, полиуретаны, полисилоксаны, полипирролы, политиофены, пактилен, фталоцианин, полиамиды, полиимиды, полифторуглероды, полиолефины, нафион и др. (чувствительные материалы, мембраны)                                                                              | Газы ( $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_4$ и т.д.), летучие органические соединения, $\text{H}_2\text{O}$ , |

В газовых сенсорах происходит соединение полупроводниковых наночастиц с соседними частицами через границы зёрен, в результате которого происходит образование более крупных агрегатов [7]. На поверхности частиц адсорбированные молекулы кислорода извлекают электроны из зоны проводимости и захватывают электроны в виде ионов на поверхности, что приводит к изгибу полосы и истощению слоёв электронов, как показано на рисунке 1.1.



а) –  $D \gg 2L$ ; б) –  $D \geq 2L$ ; в) –  $D < 2L$

Рисунок 1.1 – Схематическая модель влияния размера кристаллита на чувствительность металлооксидных газовых датчиков

Так как перенос электронов между зёрнами происходит через слой разрушения электронов, то размер зерна оказывает сильное влияние на проводимость. Проводимость же, в свою очередь, влияет на производительность самого газового сенсора. В случаях, когда размер частиц ( $D$ ) гораздо больше, чем двойное значение толщины слоя разрушения ( $L$ ), между зёрнами присутствует широкий электронный канал, следовательно, газочувствительность материала в основном контролируется поверхностью наночастиц (граничный контроль). В случаях, когда размер частиц ( $D$ ) больше или равен двойному значению толщины слоя разрушения ( $L$ ), образуется суженный канал проводимости. При таком варианте изменение электропроводности зависит не только от граничного барьера частиц, но и от площади поперечного сечения канала. Газочувствительность материала будет контролироваться контактным горлышком между наночастицами (управление горловиной). В случаях, когда размер частиц ( $D$ ) меньше, чем двойное значение толщины слоя разрушения ( $L$ ), доминирует слой разрушения электронов. Наночастица полностью содержится в слое разрушения электронов (контроль зерна), а

чувствительность материала очень высока. Энергетические полосы практически плоские, и отсутствуют существенные препятствия для межзернового переноса заряда. Небольшое количество заряда, получаемого от поверхностной реакции, приводит к сильному изменению проводимости всей структуры, следовательно, меньший размер зерна необходим для лучшей чувствительности газового сенсора. Когда размер зерна достаточно мал, кристалл становится очень чувствительным к окружающим молекулам газа. Однако, в случаях, когда размер зёрен чрезмерно мал, появляется серьёзная агломерация между частицами. Если агрегаты относительно плотные, в реакции газового зондирования могут участвовать только частицы, находящиеся на поверхности агрегатов. Внутренние материалы не контактируют с газом, в результате чего снижается коэффициент использования материала. Кроме того, агломерация не способствует диффузии газа внутри материала и приводит к снижению газочувствительных характеристик. Увеличение удельной площади поверхности облегчает адсорбцию молекул кислорода на поверхности материала и увеличивает более эффективные активные участки. Появляется большее число каналов передачи газа для облегчения диффузии и поглощения исследуемого газа. Поэтому увеличение удельной площади поверхности газочувствительных материалов – важный способ изменения чувствительных свойств газовых сенсоров. Регуляция как морфологии, так и пористости структуры материалов является эффективным способом улучшения удельной площади поверхности. Наноматериалы с пористыми структурами увеличивают эффективную площадь поверхности и активные участки материала. Увеличение происходит благодаря особой поровой структуры материала, поэтому он имеет лучшую проницаемость, что облегчает диффузию молекул газа внутрь материала и увеличивает контакт между материалом и газом. Он может ускорить диффузию газа, улучшить реакцию и скорость восстановления газового сенсора, благодаря чему, улучшаются его характеристики газочувствительности [5].

Основной проблемой является поиск подходящих материалов сенсора, которые будут обеспечивать необходимую чувствительность, селективность, время

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 11   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

отклика и стабильность. Достижение таких возможностей требует адаптации структуры сенсора для оптимизации его использования [4].

В настоящий момент времени не существует универсальных методов, которые позволяют оптимизировать нужные структурные параметры. Управление ими можно осуществлять изменением параметров синтеза, но при этом происходит изменение всех структурных параметров.

С 1980-х годов проводятся интенсивные исследования различных газочувствительных материалов – от оксидов металлов, которые до сих пор являются предметом многих исследований, особенно наноструктур [8, 9], до проводящих полимеров [10, 11], углеродных нанотрубок [12, 13] и их композитов [14]. В последнее время проводятся исследования в области 2D-материалов. На рисунке 1.2 представлены примеры полупроводниковых чувствительных материалов.

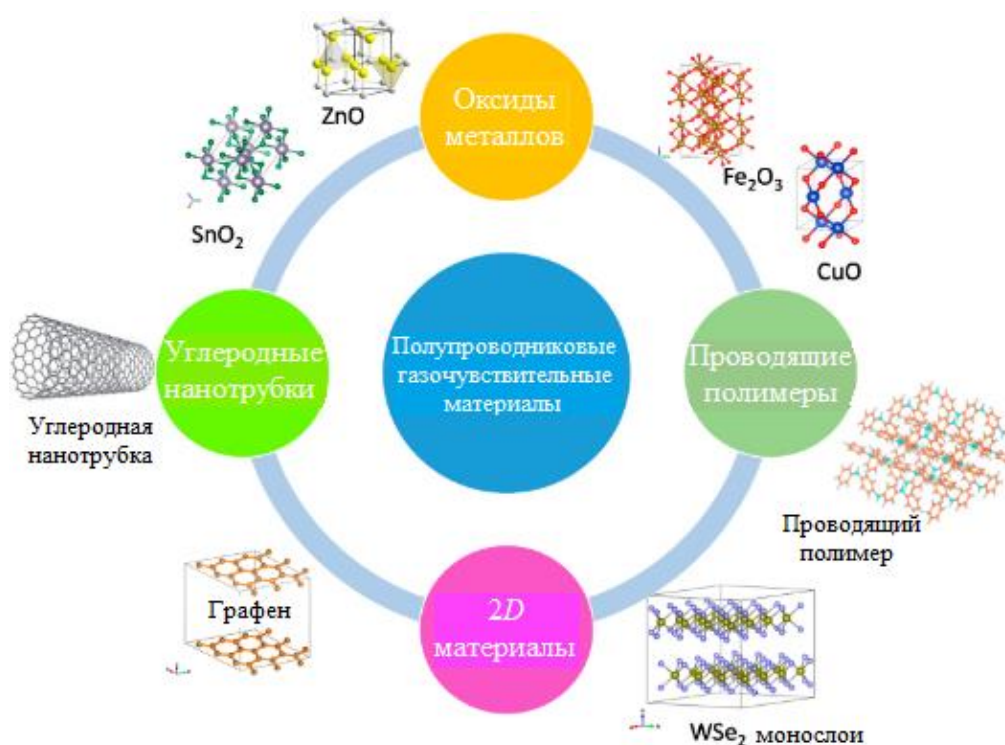


Рисунок 1.2 – Примеры полупроводниковых чувствительных материалов

Новые материалы всё ещё находятся на стадии исследования и не имеют широкого применения в приложениях. Несмотря на перспективные свойства, они имеют множество недостатков, с которыми необходимо разобраться. Применение проводящих полимеров затруднено тем, что изготовление является сложным и трудоёмким процессом. Срок службы газочувствительных устройств на основе

проводящих полимеров из-за окисления относительно короткий (9-18 месяцев) по сравнению с металлооксидными газовыми сенсорами. В случае 2D-материалов затраты на изготовление высоки, а также стоит учесть проблемы в пределах обнаружения, плохую селективность и медленное восстановление газового сенсора [15].

В качестве газочувствительных материалов наиболее объективно использовать металлооксидные полупроводники. Преимущества их использования заключаются в низкой стоимости, простоте изготовления, простоте использования, способности обнаруживать различные газы, включая легковоспламеняющиеся и токсичные газы. Недостатки или ограничения этих чувствительных материалов включают плохую селективность, низкую чувствительность к более низким концентрациям газа, другими словами, предел обнаружения, высокое энергопотребление, дрейф исходного сопротивления и высокую рабочую температуру [15].

Одними из лучших представителей металлооксидных полупроводников, имеющих оптимальные свойства, являются:

- 1)  $\text{SnO}_2$ ;
- 2)  $\text{ZnO}$ ;
- 3)  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Оксид олова ( $\text{SnO}_2$ ) является наиболее широко изученным полупроводником, чувствительным к оксиду металла. Он широко применяется в газовых сенсорных устройствах. Оксид олова является широкозонным (3.6 эВ) полупроводником. Он морфологически и химически стабилен. Электроны являются большинством носителей заряда в полупроводниках *n*-типа, таких как оксид олова. На рисунке 1.3 показан процесс зондирования наноструктур оксида металла *n*-типа.

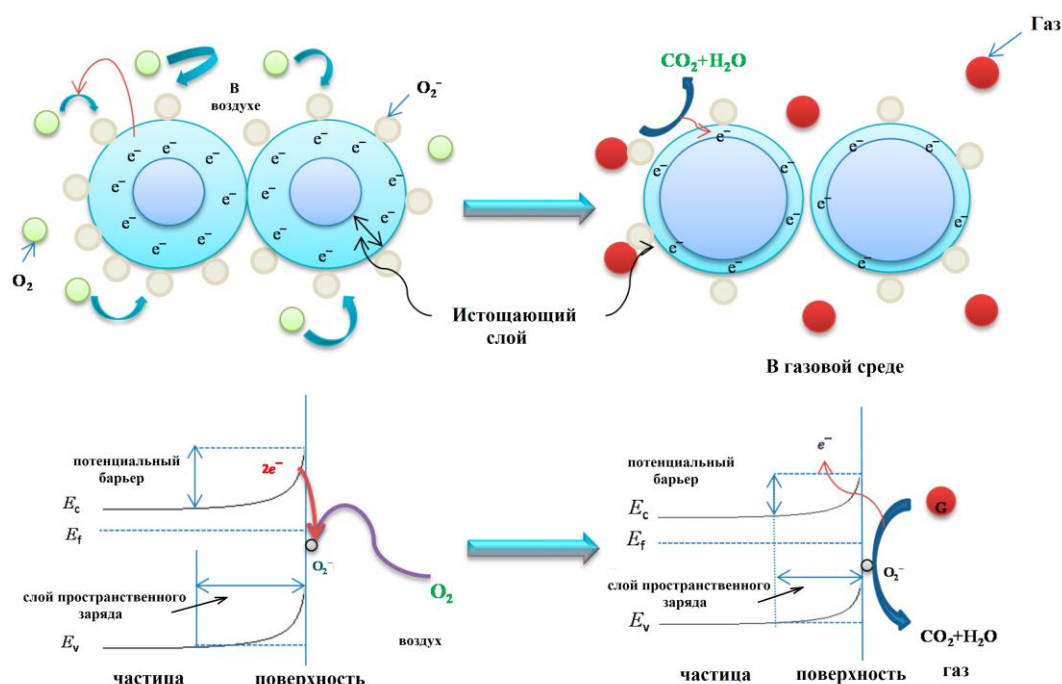


Рисунок 1.3 – Механизм зондирования наноструктур оксида металла *n*-типа

Взаимодействие с восстановительным газом приводит к увеличению проводимости, в то время как окисляющий газ служит для истощения чувствительного слоя электронов, несущих заряд, что приводит к снижению проводимости. Поверхностные состояния в оксиде олова ведут себя как доноры или акцепторы электронов. Доноры или акцепторы электронов на поверхности вызывают обмен электронами внутри полупроводника, образуя слой космического заряда близко к поверхности. Газ лучше взаимодействует с пористой поверхностью, поэтому это является необходимым условием хорошего чувствительного материала. Удельная поверхность газочувствительного материала должна быть высокой для достижения повышенной реакции с целевым газом в зависимости от размера зерна материала. Из-за высокой чувствительности к различным газам датчики на основе оксида олова могут обнаруживать низкие уровни концентрации газа, хотя оксиды олова страдают от низкой селективности.

Нанонаука привнесла много инноваций в обработку материалов, предлагая контролируемое манипулирование материалами на молекулярном уровне. Наноструктуры предлагают меньший размер частиц, что приводит к большей поверхности, доступной для взаимодействия с целевым газом. Тогда полученные датчики могут быть меньше, иметь меньший вес, более низкую потребляемую мощность.

ность и большую чувствительность. С прямой запрещенной зоной 3.37 эВ и высокой энергией связывания экситона, ответственной за эффективное ультрафиолетовое излучение оксид цинка (ZnO), был хорошо исследован для широкого спектра применений, включая газовое зондирование. Несмотря на то, что первые результаты по газочувствительным возможностям ZnO были получены Сейямой в 1962 году, с появлением современных нанотехнологий оксид цинка был вновь открыт в качестве материала сенсора. Он может быть синтезирован с использованием различных методов в различные морфологии наноструктур, такие как наночастицы (традиционная округлая 3D-форма), наностержни, нанопроволоки, нанопроводы, нанотеряпы, наноплоды, наноспиралели и многие другие. Недавние исследования были сосредоточены на наностержащах 1D ZnO и нанопроволоках, выращенных парожидно-твердым методом с использованием наночастиц Au, Pt, Ag и Cu в качестве катализаторов. Эти морфологии имеют улучшенные химические характеристики поверхности, приписываемые размеру удержания в двух измерениях, что приводит к лучшей кристалличности и большему соотношению поверхности к объему. Модификация поверхности, легирование и световая активация синтезированных наноструктур ZnO могут привести к измерению газов при комнатной температуре [15].

Среди металлооксидных полупроводников, оксид индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) занимает первое место. Это важный полупроводниковый чувствительный материал *n*-типа с высокой химической стабильностью и чувствительностью. В настоящее время разработаны различные наноструктуры  $\text{In}_2\text{O}_3$ , включая микротрубки, наночастицы, нанокирпичи, нанокубы, наносферы, наностержни, нанолисты и иерархические наноструктуры. Среди этих универсальных морфологий пористые двумерные (2D) наноструктуры весьма выгодны для использования в газовых датчиках по следующим причинам. Во-первых, 2D и пористая структура обеспечивают большую удельную поверхность для адсорбции целевого газа молекулы и высокую газочувствительную реакцию. Во-вторых, пористая структура является преимуществом для диффузии газа во внутреннюю часть чувствительного элемента материалов и способствует использованию внутренней поверхности [16].

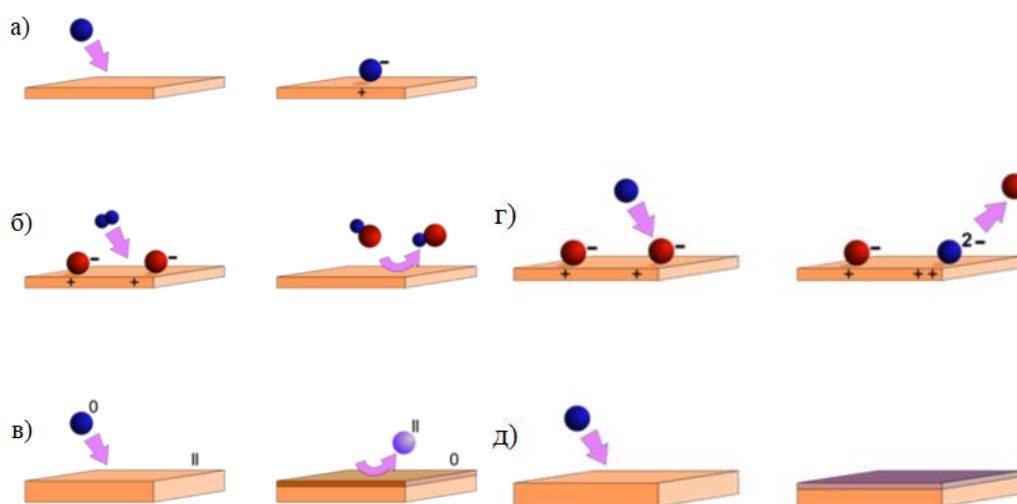
|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 15   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

## 1.2 Основные методы и подходы наноструктурной инженерии металлооксидных слоёв для сенсорных приложений

Механизм преобразователя любого кондуктометрического газового сенсора основан на модуляции их электропроводности, регулируемой изменениями состава окружающей его атмосферы. Основными недостатками кондуктометрических газовых датчиков являются низкая специфичность по сравнению с некоторыми аналогами, склонность к временным дрейфам, требующим периодических калибровок, и высокая рабочая температура, что подразумевает большее энергопотребление. Эти недостатки ограничивают их практическое использование, и их преодоление стало одной из основных целей в области кондуктометрических газовых датчиков.

Подавляющее большинство кондуктометрических газовых сенсоров основано на полупроводниковых металлооксидах. Причинами этого являются их перестраиваемые транспортные свойства и высокая чувствительность поверхностных электронных свойств к изменениям состава окружающей атмосферы, обусловленная их большой стехиометрической изменчивостью, относительно большой каталитической активностью, а в некоторых случаях и наличием различных катионных степеней окисления. Несмотря на большой успех металлооксидов в качестве кондуктометрических газовых датчиков, их использование в качестве активного (т.е. чувствительного) материала отягощается их обычной высокой рабочей температурой ( $>150^{\circ}\text{C}$ ), которая используется как для улучшения их чувствительности и времени отклика/восстановления, так и для смягчения помех, вызванных их высокой чувствительностью к влажности [17]. Работа при высоких температурах приводит к значительным потерям энергии, ограничивая количество устройств, которые могут быть установлены, а также количество жизнеспособных мест. Кроме того, более высокая рабочая температура также может привести к плохой стабильности. Таким образом, для повышения энергоэффективности кондуктометрических газовых датчиков необходимо найти новые стратегии снижения их рабочей температуры до комнатной.

Общий принцип работы любого кондуктометрического газового датчика основан на модуляции его большей плотности носителей посредством взаимодействия с анализируемым веществом и может рассматриваться как процесс впрыска/экстракции заряда, вызванный взаимодействием между анализируемым веществом и поверхностью датчика, что, в свою очередь, изменяет общую проводимость датчика. Существует несколько различных механизмов, которые могут привести к процессу обмена зарядами, включая прямой перенос заряда между анализируемым веществом и поверхностью датчика [18], каталитическое разложение анализируемого вещества и его химическую реакцию с другими адсорбированными частицами, окислительно-восстановительные реакции между анализируемым веществом и датчиком [19], или конкуренция за места адсорбции с другими адсорбированными видами, среди прочих. Процессы взаимодействия аналита с датчиком представлены на рисунке 1.4.



а) – прямой перенос заряда через ионсорбцию; б) – каталитическое разложение анализируемого вещества и химическая реакция с другими адсорбированными видами; в) – окислительно-восстановительные реакции между анализируемым веществом и поверхностью датчика; г) – конкуренция за те же участки адсорбции с другими адсорбированными видами; д) – обратимая химическая реакция

Рисунок 1.4 – Различные процессы взаимодействия аналита с датчиком

Этот процесс обмена зарядом может настраивать общую проводимость датчика напрямую, изменяя результирующую концентрацию доступных свободных носителей ( $n$  для электронов,  $p$  для дырок) в соответствии с формулой (1.1):

$$\sigma = e \cdot (\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p), \quad (1.1)$$

где  $\mu$  – подвижность соответствующего типа свободного носителя,  $e$  – элементарный заряд.

Этот механизм и его влияние на общую производительность датчика были подробно исследованы. В этом случае на реакцию сильно влияет объемная плотность донора материала  $N_D$ , с линейной зависимостью от концентрации анализируемого вещества для материалов n-типа (высокий  $N_D$ ) или p-типа (низкий  $N_D$ ) и смешанное поведение для промежуточных  $N_D$  значения. Зависимость проводимости от концентрации анализируемого вещества, которая представлена плотностью поверхностного акцепторного состояния  $N_A$  на единицу объема для трех материалов с разной плотностью объемных доноров представлена на рисунке 1.5.

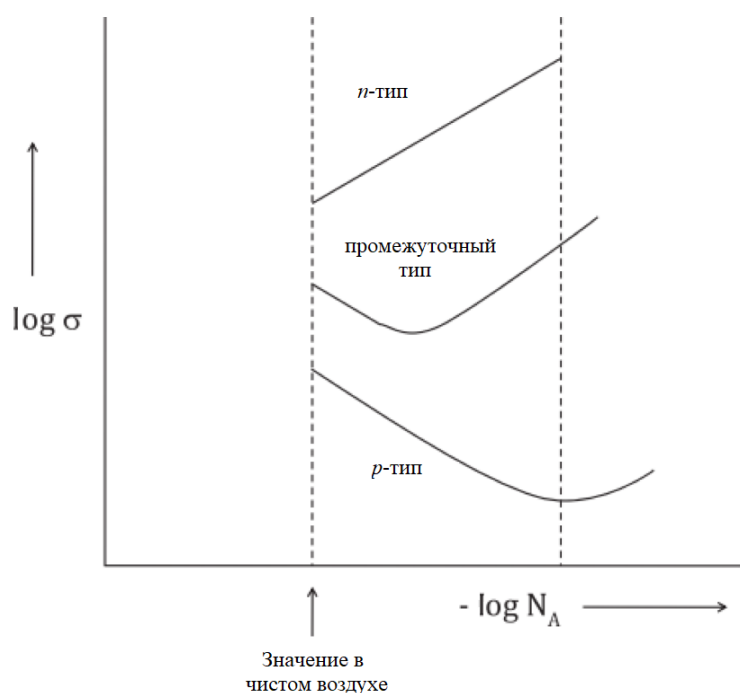


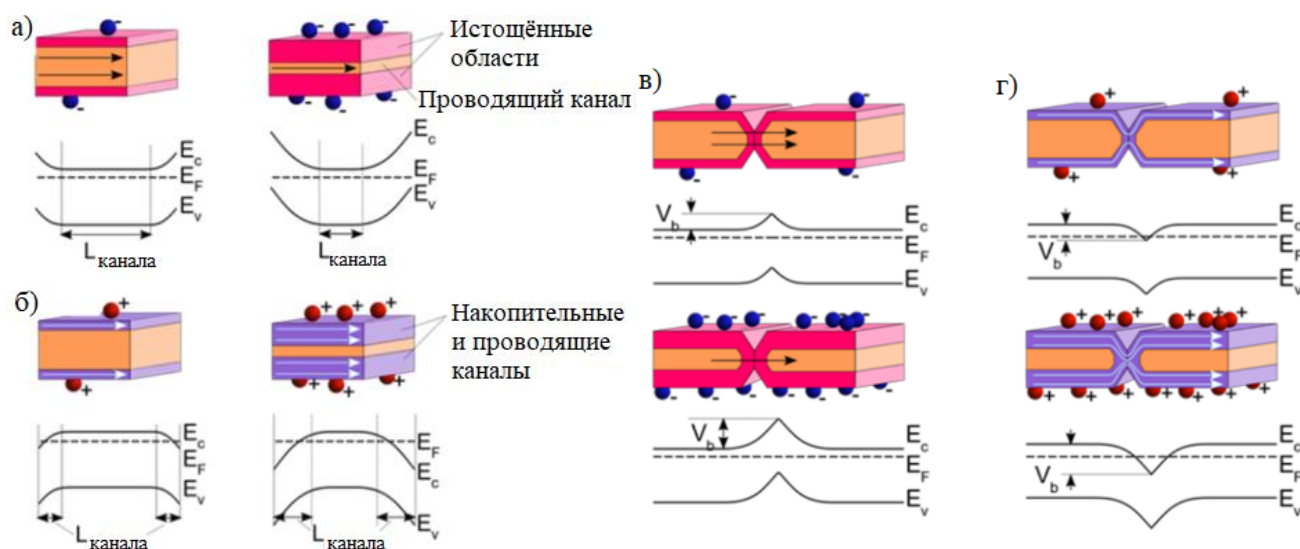
Рисунок 1.5 – Зависимость проводимости от концентрации анализируемого вещества, которая представлена плотностью поверхностного акцепторного состояния  $N_A$  на единицу объема для трех материалов с разной плотностью объемных доноров  $N_D$

Однако чаще всего на проводимость влияет образование областей пространственного заряда в виде обедненных или аккумулятивных слоев из-за эффектов изгиба поверхностной зоны [20]. Влияние этих областей пространственного заряда сильно зависит от микроструктуры датчика. Для поликристаллических материалов с размерами зерен, сопоставимыми с их длинами по Дебаю, появление обедненных областей индуцирует образование каналов проводимости (рисунок 1.6 а), ширина которых регулируется этими процессами инжекции/экстракции заряда. Точно так же аккумулятивные слои будут действовать как предпочтительные пути проводимости (рисунок 1.6 б) с переменной шириной. Для больших размеров кристаллов и при наличии обедненных областей проводимость ограничивается появлением барьеров напряжения на границах зерен (рисунок 1.6 в). В этом случае впрыскивание/экстракция носителей модифицирует высоту барьера, которая определяет общую проводимость через границу зерен. И наоборот, образование аккумулятивных слоев на границах зерен приводит к созданию путей проводимости с низким удельным сопротивлением, аналогично сценарию с мелкими кристаллическими размерами. Эта разница в контроле проводимости для одной и той же микроструктуры приводит к разной чувствительности к одному и тому же изгибу полосы,  $V_b$  (в абсолютном значении), вызванные адсорбцией анализируемого вещества, в зависимости от того, вызывает ли она истощение или накопление свободных носителей, согласно формуле (1.2):

$$S_a = \sqrt{S_d}, \quad (1.2)$$

где  $S_a$  – чувствительность для случая, в котором образуются аккумулятивные слои,  $S_d$  – чувствительность к образованию обедненных слоев.

Влияние областей пространственного заряда на проводимость датчика (для полупроводника  $n$ -типа) представлено на рисунке 1.6.



а), б) – формирование проводящих каналов; в), г) – формирование потенциальных переходных барьеров между двумя соседними зёрнами

Рисунок 1.6 – Влияние областей пространственного заряда на проводимость датчика (для полупроводника *n*-типа)

Таким образом, контроль плотности носителя и микроструктуры активного материала имеет решающее значение для оптимизации отклика датчика.

Несколько иной процесс связан с образованием новых химических веществ в результате реакции анализируемого вещества с поверхностью датчика. Новые химические вещества обычно имеют разные характеристики проводимости, которые отражаются на общей проводимости датчика. Это имеет место, например, с высокоактивными окислительно-восстановительными реакциями, в которых вся поверхность датчика изменяет свою степень окисления, что приводит к образованию высокопроводящей металлической поверхности, но также наблюдается в некоторых реакциях сульфурации, таких как реакции, возникающие во время  $\text{H}_2\text{S}$ -детектирование с помощью датчиков  $\text{NiO}$ , в котором обратимая фаза  $\text{NiS}$  имеет более высокую проводимость, чем ее оксидный аналог. Следует отметить, что другие металлооксиды также показали отличные результаты по обнаружению  $\text{H}_2\text{S}$ , такие как  $\text{CuO}$ . Однако этот механизм не очень распространен, так как химические реакции должны быть полностью обратимыми в условиях эксплуатации, а восстановление должно происходить достаточно быстрыми темпами, чтобы обеспечить правильное функционирование датчика.

Таким образом, каждый конкретный сенсорный механизм является результатом комбинации конкретного взаимодействия аналита и датчика и его влияния на проводимость датчика. Обычно во время кондуктометрического отклика любого устройства одновременно происходит более одного чувствительного механизма. Какой процесс или процессы в конечном итоге будут доминировать в ответе, будет зависеть от конкретных физических и химических свойств образца, а также условий эксплуатации (т. е. температуры, атмосферы и т. д.).

В случае датчиков на основе металлооксидов большинство этих сенсорных механизмов были заключены в так называемую ионсорбционную модель. Согласно этой модели, общий обмен зарядом между анализируемым веществом и поверхностью датчика регулируется ионизированными адсорбированными частицами. Кислород адсорбируется на поверхности любого датчика, захватывая у него электрон и, в зависимости от рабочей температуры, далее разлагаясь на свободные радикалы и/или происходит захват дополнительного электрона. Это создает слой истощения электронов на металлооксиде *n*-типа или слой накопления дырок на металлооксиде *p*-типа, сильно влияя на проводимость датчика через любую часть процесса, описанного ранее. Восстановительные аналиты обычно вступают в химическую реакцию с этими ионсорбированными формами кислорода, которые затем высвобождаются в виде продуктов реакции, отдавая захваченные электроны, в то время как окисляющие аналиты взаимодействуют непосредственно с поверхностью, захватывая электрон из датчика и, таким образом, становясь ионизированными [21].

Датчик идеального газа требует высокой чувствительности, хорошей селективности, быстрого отклика/восстановления, высокой стабильности/повторяемости, комнатной рабочей температуры, низкой стоимости и простоты изготовления для практического применения. Для удовлетворения этих требований были хорошо изучены и разработаны многие типы газовых сенсоров с различными формами трансдукции, например, хемистезистор, полевой транзистор (*FET*), твердотельный электрохимический датчик (*SSES*), кварцевокристаллический микровес (*QCM*), газовый конденсатор, поверхностная акусти-

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 21   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

ческая волна (SAW). Среди них, с 1960-х годов [22], хеморезистор, который содержит активный чувствительный слой, соединяющий пару электродов, стал многообещающим кандидатом благодаря своим преимуществам, включая простоту изготовления, использование очень малого количества (уровень миллиграмма) активных материалов, широкое внедрение чувствительных материалов и простые данные зондирования, которые обеспечивают его успех в некоторых возможности коммерциализации. Тем не менее, редко можно найти хеморезисторы, которые могут соответствовать этим конкретным требованиям.

Хеморезисторы для газового зондирования включают в себя три основных процесса: блок диффузии/захвата молекул, блок поверхностной реакции (включая перенос заряда) и блок переноса носителя заряда. На рисунке 1.7 представлено схематическое изображение трёх газочувствительных блоков.

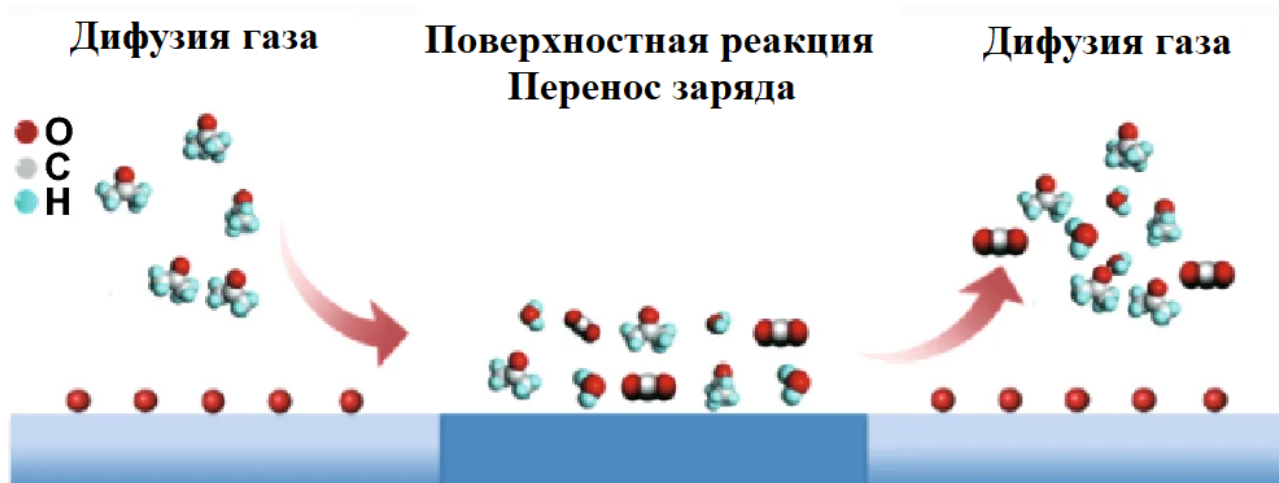


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение трёх газочувствительных блоков

На сегодняшний день большинство этих датчиков и/или матриц датчиков используют чувствительные элементы, основанные на одном материале или механизме трансдукции, у которых внутренняя зондирующая активность или дополнительная тепловая/фотонная энергия обычно используются в качестве движущей силы для стимуляции чувствительных эффектов целевых газов. Схематическое изображение реакции сенсора представлено на рисунке 1.8.

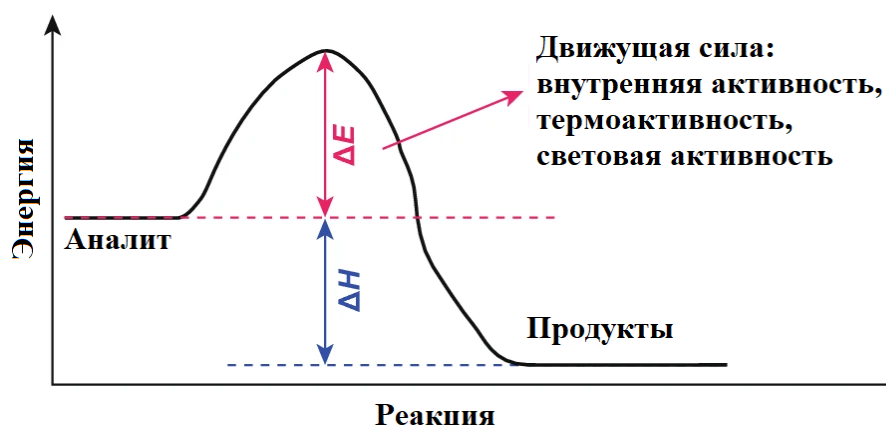


Рисунок 1.8 – Схематическое изображение реакции сенсора

Возникают проблемы:

1. Не удовлетворяет долгосрочной стабильности и чувствительности органических хемирезисторов из-за высокого сродства проводящих полимеров (CP), таких как полианилин (PANI), полипиррол (PPy) и политиофен (PTh), к летучим органическим соединениям (ЛОС) и влажности, существующей в атмосфере.

2. Высокие рабочие температуры (обычно  $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), дрейф исходных условий, ограниченная селективность и окисление/разложение ЛОС в случае неорганических материалов (особенно хеморезисторы на основе материалов оксидов металлов, например, ZnO, SnO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ). Надежным решением этих недостатков является проектирование и использование новых газочувствительных материалов на основе гибридных неорганических–неорганических, органических–органических и неорганических–органических материалов [23].

Как уже было сказано ранее, основной проблемой является поиск подходящих материалов сенсора, которые будут обеспечивать необходимую чувствительность, селективность, время отклика и стабильность. Поэтому можно выделить основные направления развития структурной инженерии:

- 1) настройка процесса синтеза;
- 2) использование 1D материалов в качестве чувствительного элемента газовых сенсоров;
- 3) объединение оксидов металлов в гетероструктуры для достижения улучшенных свойств газочувствительных материалов с точки зрения чувствительности и селективности;

4) использование проводящих полимеров в качестве чувствительных материалов;

5) использование 2D материалов;

6) исследование принципа многофакторного отклика;

7) использование гибридных материалов.

Повышение производительности сенсоров на основе оксида олова может быть достигнуто за счет настройки процесса синтеза, синтезирующего иерархический  $\text{SnO}_2$  нановолокна/нанолисты и трубчатые наномембраны. Нанокompозиты много- или одностенных углеродных нанотрубок с  $\text{SnO}_2$  достигнуто обнаружение NO при комнатной температуре. Нанокompозиты/гетероструктуры  $\text{SnO}_2/\text{MO}_x$  ( $M = \text{Zn}, \text{Ga}, \text{W}$ ) в виде электропрядильных нанотрубок и нановолокон, собранных в массив газовых сенсоров, показали высокую чувствительность и селективность к этанолу, ацетону и ксилолу с использованием метода матричных манипуляций.

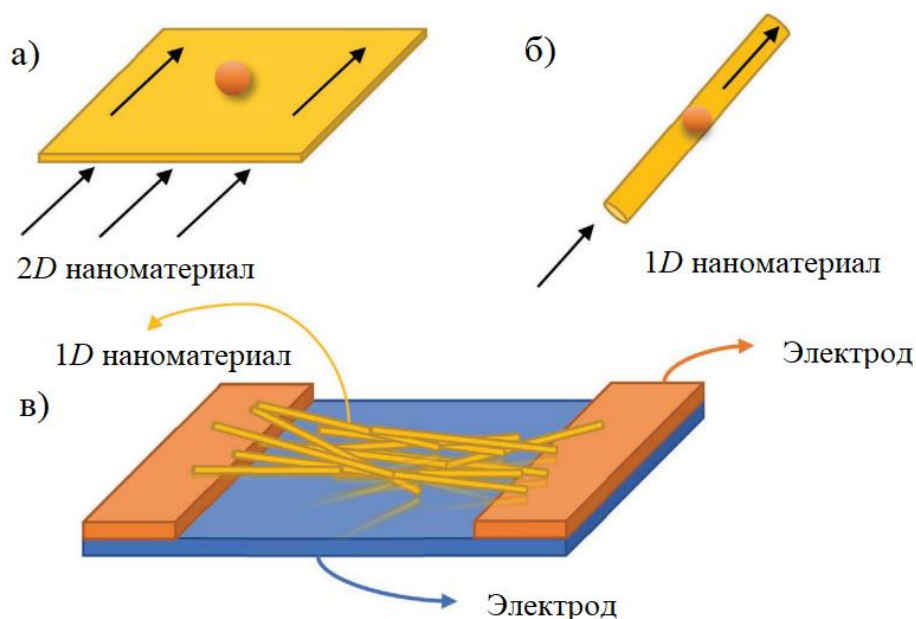
Как уже говорилось ранее, оксид цинка может быть синтезирован с использованием различных методов в различные морфологии наноструктур, такие как наночастицы (традиционная округлая 3D-форма), наностержни, нанопроволоки, нанопояса, нанотеряпы, наноцветы, наноусы и многие другие. Недавние исследования были сосредоточены на наностержнях и нанопроволоках 1D ZnO, выращенных методом пар-жидкость-твердое тело с использованием наночастиц Au, Pt, Ag и Cu в качестве катализаторов. Эти морфологии имеют улучшенные химические характеристики поверхности, приписываемые размерному удержанию в двух измерениях, что приводит к лучшей кристалличности и большему отношению поверхности к объему. Модификация поверхности, легирование и световая активация синтезированных наноструктур ZnO могут приводить к зондированию газа при комнатной температуре.

Различные морфологии оксида меди CuO были получены с использованием различных методов синтеза, где ежоподобные, волокнистые и наностержни были получены с использованием микроволнового метода, различных оснований и растворителей, в то время как применение гидротермального метода дало нано-

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 24   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

частицы CuO, чувствительные к метанолу, этанолу и ацетону [15].

На основе различных методов синтеза одномерных наноструктур, было продемонстрировано множество наноматериалов для хемирезистивного обнаружения газа. В сенсорных материалах на основе МОП размерность наноструктур (3D, 2D, 1D и 0D) напрямую влияет на характеристики обнаружения газа. Одномерные наноструктуры обладают самым большим отношением площади поверхности к объему, следовательно, имеют наибольшее количество потенциальных реакционных центров по сравнению с двумерными и трехмерными (то есть объемными) наноструктурами. Кроме того, эффективный перенос носителей заряда и высокая поверхностная энергия являются еще двумя заметными преимуществами одномерных наноструктур для обнаружения газа. Одномерные наноструктуры позволяют достичь диаметра до радиуса Дебая, что позволяет максимально изменить сопротивление чувствительных материалов при адсорбции молекул газа, как показано на рисунке 1.9.

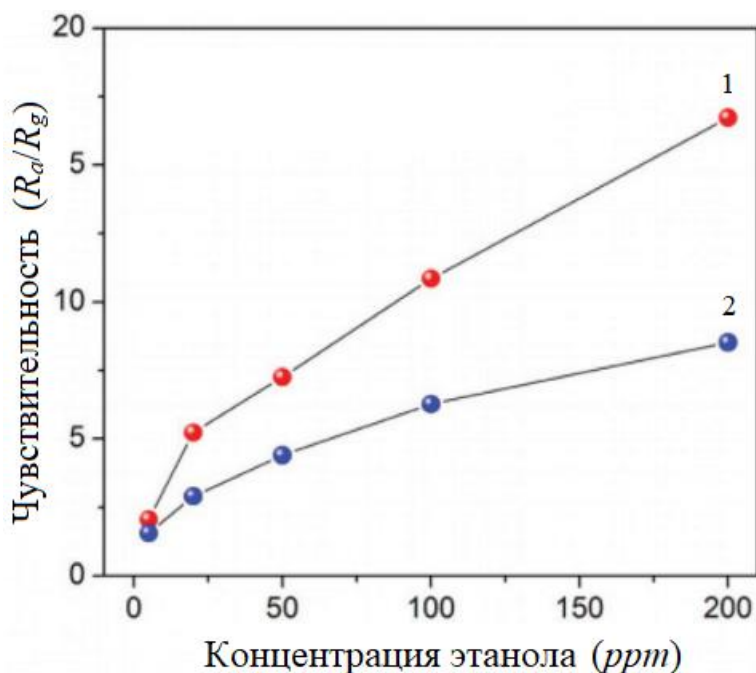


а) – конфигурация 2D сенсорного материала; б) – конфигурация 1D сенсорного материала; в) – газовый сенсор на основе одномерных наноматериалов

Рисунок 1.9 – Конфигурации материалов газового сенсора

Более высокая чувствительность нановолокон ZnO по сравнению с наночастицами и наноцветками ZnO объясняется более толстым обедненным слоем, что является результатом меньшего размера кристаллитов. Более того, свойства пе-

переноса электронов в одномерных наноструктурах более контролируемы, чем в других наноструктурах, и в них больше активных центров из-за большего отношения площади поверхности к объему. Были изготовлены датчики как из нанотрубок  $\text{SnO}_2$ , так и из объемных наноматериалов, чтобы продемонстрировать превосходство одномерных газовых МОП-сенсоров. На рисунке 1.10 показаны реакции датчиков изготовленных из нанотрубок  $\text{SnO}_2$  и из объемных наноматериалов.



1 – нанотрубки; 2 – объёмная структура

Рисунок 1.10 – Чувствительность сенсоров нанотрубок  $\text{SnO}_2$  и объемных материалов к различным концентрациям этанола

Из рисунка видно, что одномерная наноструктура  $\text{SnO}_2$  показала гораздо более высокую реакцию, чем объемный  $\text{SnO}_2$ , что объясняется более высоким отношением удельной поверхности к объему одномерных наноструктур по сравнению с объемной структурой. Следовательно, наноструктуры на основе 1D МОП оптимальны для целей обнаружения газа [24].

Относительно новым способом достижения улучшенных свойств газочувствительных материалов с точки зрения чувствительности и селективности стало объединение оксидов металлов в гетероструктуры. Простейшая гетероструктурная форма представляет собой смешанное соединение, представляющее собой

смесь двух оксидов металлов без определенного распределения. Многие такие гетероструктуры были исследованы, включая  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ ,  $\text{ZnO-SnO}_2$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{-SnO}_2$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  и многие другие. Ограниченный отклик датчика был достигнут за счет многослойных гетероструктур на основе двух- или многослойных пленок.

Гетероструктуры, содержащие полупроводниковый оксид металла  $p$ -типа и  $n$ -типа, приводят не только к смешиванию различных физико-химических свойств двухкомпонентных оксидов металлов, но и к образованию  $p$ - $n$  (или  $n$ - $p$ ) гетеропереходов из-за разницы уровней Ферми, вызывающих изгиб зон и образование потенциального энергетического барьера на границах раздела. Этот барьер изменяется, когда композитный материал подвергается воздействию окисляющих или восстановительных газов, что приводит к заметному улучшению характеристик газоанализатора. Одним из таких композитов является  $\text{NiO-SnO}_2$ . В виде 3D-микроцветов с дополнительным преимуществом каталитического эффекта  $\text{NiO}$  повышенная чувствительность к формальдегиду была достигнута при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  в сочетании с быстрым откликом и восстановлением, хорошей воспроизводимостью и стабильностью. Улучшенная чувствительность к  $\text{NO}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  была получена наносетями, с составом  $0.5\text{NiO-}0.5\text{SnO}_2$ .

Украшение материала-хозяина наночастицами вторичного материала является еще одним типом гетероструктуры. Структуры ядра и оболочки нацелены на покрытие материала хозяина вторичной фазой, чтобы максимизировать межфазную область. Исследования этих структур включали  $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  нановолокна ядро-оболочка и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  микросферы ядро-оболочка. Электропрядение  $\text{SnO}_2/\text{MEC}_x$  гетероструктуры были синтезированы, охарактеризованы и интегрированы в высокочувствительные матрицы датчиков газа. Гетероструктурированные нанотрубки, полученные электроспиннингом оксидов металлов  $\text{NiO}$  ( $p$ -типа) и  $\text{ZnO}$  ( $n$ -типа), показали более короткое время отклика и восстановления, а также повышенную реакцию датчика на  $\text{H}_2\text{S}$ .

Проводящие полимеры (также известные как собственные проводящие полимеры), такие как полианилин ( $\text{PANI}$ ), полипиррол ( $\text{PPy}$ ) и поли(3,4-

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 27   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

этилендиокситиофен), были исследованы в качестве чувствительных материалов и использовались в качестве активных слоев для зондирования газа с 1980-х годов. Проводящие полимеры в качестве газочувствительных материалов обладают многими преимуществами, такими как работа при комнатной температуре, хорошие механические свойства и простота синтеза. Основным их недостатком для широкого практического применения является длительная нестабильность и необратимость, низкая селективность. Со временем отклик датчика уменьшается, и этот процесс необратим, поэтому срок службы датчиков, использующих проводящие полимеры, невелик. На их стабильность большое влияние оказывают условия окружающей среды, такие как изменение влажности или температуры, которые могут влиять на химические и физические свойства проводящего полимерного слоя, чувствительного к газу, а также взаимодействие между анализируемым веществом и проводящим полимером может влиять на стабильность. Эти взаимодействия могут вызывать эффект набухания в проводящих полимерных слоях, что влияет на электрическое сопротивление и чувствительную способность.

Проводящие полимеры широко исследовались для разработки сенсорных матриц, таких как предлагаемый электронный нос, состоящий из полипиррольных газовых сенсоров для обнаружения и различения метанола, этанола, ацетона, 2-бутанона и 2-пентанона или метанола, ацетона, хлороформа, бензола и этанола. Проводящие полимеры чувствительны к окислительно-восстановительным газам, таким как  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_2$  и некоторые органические пары, хотя их трудно обнаружить летучими органическими соединениями (ЛОС). Высокочувствительные (10 стр./мин  $\text{NO}_2$ ) газовые сенсоры с использованием полипиррольных пленок были предложены *Navale et al.*, в то время как *Su et al.* разработали гибкий полипиррольный датчик для  $\text{NH}_3$  на модифицированной ПЭТ-подложке. Одним из преимуществ проводящих полимеров являются перестраиваемые свойства. Они могут быть улучшены с помощью химической функционализации и наноструктурирования. Проводимость проводящих полимеров может быть дополнительно улучшена легированием или образованием композитов. Проводящие полимерные

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 28   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

композиты могут представлять собой композит из двух полимеров (проводящего и изолирующего), таких как полипиррол и поливиниловый спирт), полученных электрохимической полимеризацией, демонстрирующих заметное изменение сопротивления при воздействии  $\text{NH}_3$ .

Технический углерод также может быть диспергирован в изолирующей полимерной матрице, в результате чего получается проводящий полимерный композит. Они представляют собой коммерчески доступное семейство датчиков и могут быть изготовлены с высокой устойчивостью к влажности и благодаря разнообразному выбору изоляционных полимеров с широким диапазоном селективности. Они часто применяются в виде массива в электронном носу, таком как электронный нос лаборатории реактивного движения (*JPL ENose*), используемый для мониторинга качества воздуха (20 аналитов) на космических станциях, или в виде портативной носовой системы.

Композиты с оксидами металлов, особенно наночастицы, такие как  $\text{SnO}_2$  и/или  $\text{TiO}_2$ , привели к получению полимерных композитов для детектирования газа  $\text{CO}$ , в то время как тонкопленочные нанокompозиты на основе камфорной сульфоновой кислоты, легированные полианилин- $\text{ZnO}$ , полученные с использованием спинового покрытия, смогли обнаружить  $\text{NH}_3$  при комнатной температуре. Другие функциональные материалы также были объединены в композиты с проводящими полимерами, такие как углеродные нанотрубки или графен. Гибкие мультисенсорные платформы, использующие проводящие полимерные нанокompозитные датчики, могут быть спроектированы, изготовлены и интегрированы с относительно низкими затратами в интеллектуальный текстиль или метки радиочастотной идентификации (*RFID*) для логистических приложений [15].

Графен представляет собой 2D-монослой, состоящий из связанных атомов углерода с высокой подвижностью электронов при комнатной температуре. 2D-структура графена делает каждый атом углерода поверхностным атомом, в результате чего транспорт электронов через графен очень чувствителен к адсорбированным молекулам. В 2007 году графен был отмечен как перспективный газочувствительный материал с исключительными электрическими и механическими

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 29   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

свойствами. По сравнению с УНТ его листовая структура больше подходит для осаждения и стабилизации наночастиц (металла или оксида металла) и может быть легко интегрирована в сенсорные устройства. Интерес к графену как к 2D-материалу для газового зондирования открыл дверь для целой серии 2D-аналогов, которые включают халькогениды переходных металлов (TMD), гексагональный нитрид бора, черный фосфор и карбиды/нитриды переходных металлов, все с потенциалом обнаружения газа. Однослойная архитектура этих 2D-структур обеспечивает полный контакт молекул газа с их поверхностью.

TMD представляют собой группу материалов, которые проявляют электронные свойства, сходные с графеном, но имеют значение запрещенной зоны, более подходящее для практического применения в устройствах, чем графен. Дисульфиды были исследованы больше всего и показали потенциально превосходные газочувствительные свойства с точки зрения высокой чувствительности, быстрого отклика и хорошей стабильности. В качестве примера можно привести  $\text{MoS}_2$  синтезированные в виде иерархических микросфер, образующих слоистую структуру и большую площадь поверхности, показали хорошую газочувствительную способность к водороду при более низкой рабочей температуре. В последнее время MXenes были в центре внимания многих недавних исследований в качестве материала, чувствительного к газу. Недавние исследования показали, что карбид ванадия представляет собой хлопья MXene ( $\text{V}_2\text{CT}_x$ ) может применяться для обнаружения очень малых количеств метана и водорода при комнатной температуре.

Будущее газочувствительных материалов лежит в различных типах гетероструктур, вероятно, включающих комбинации вышеописанных чувствительных материалов. Один из путей заключается в объединении нескольких типов 2D-материалов, например графена, с другим 2D-неорганическим материалом, таким как MXene. Другим примером являются синтезированные гибридные волокна  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /графен, которые показали исключительные электрические и механические свойства в сочетании с газозондированием NH при комнатной температуре. Подходит для применения в гибкой носимой электронике.

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 30   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

Металлоорганические каркасы (*MOF*) представляют собой пористые функциональные материалы, состоящие из ионов металлов с прочными связями и органических лигандов. Пиролиз или прокаливание используется для преобразования этих структур-предшественников в различные наноструктуры датчиков оксида металла и нанокомпозиты. Эти материалы могут обеспечить большой объем пор и площадь поверхности, а также хорошую химическую стабильность. Примером может служить  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  наностержни, полученные из предшественника металлического органического каркаса  $\text{Zn/Fe}$ . В сочетании с восстановленным оксидом графена была получена *p-n* гетероструктура, демонстрирующая способность обнаруживать  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре.

Исследования с точки зрения совершенствования газочувствительного материала, конструкции и технологии также могут быть проведены в области передовых технологий нанопроизводства и геометрически структурированных наноматериалов [15].

Основная концепция принципа многофакторного отклика заключается в разработке материала датчика с множественным механизмом отклика на различные газы, многопараметрическим преобразователем и аналитикой данных. Многопараметрический преобразователь способен распознавать различные газовые отклики и обеспечивать независимые выходы. Аналитика данных направлена на обеспечение (путем многомерного анализа) многокомпонентной количественной оценки, реальной с помехами и дрейфом. Наиболее часто применяемые методы многомерного анализа включают анализ главных компонент (*PCA*), анализ дискриминации (*DA*) и искусственные нейронные сети (*ANN*) [15].

Использование гибридных материалов в качестве чувствительного преобразователя дает несколько очевидных преимуществ по сравнению с одним компонентом. Во-первых, неисчерпаемое изобилие гибридных материалов (как в сложных составляющих, так и в новых наноструктурах) позволяет задействовать почти бесконечный континуум переменных факторов (поверхностно-зависимый фактор, интерфейсно-зависимый фактор и структурно-зависимый фактор) для генерации нового сенсорного поведения. Во-вторых, с гибридным материалом

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 31   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

можно было бы внедрить больше химических/физических процессов с различными улучшенными механизмами для точного проектирования, регулирования и повышения чувствительных характеристик главным образом посредством каталитической реакции с анализируемым, переноса заряда, перенос носителей заряда, манипулирование/построение гетеропереходов, молекулярное связывание/просеивание и их комбинации. Усовершенствованные газочувствительные механизмы для гибридных химорезистентных наноматериалов представлены на рисунке 1.11 [23].

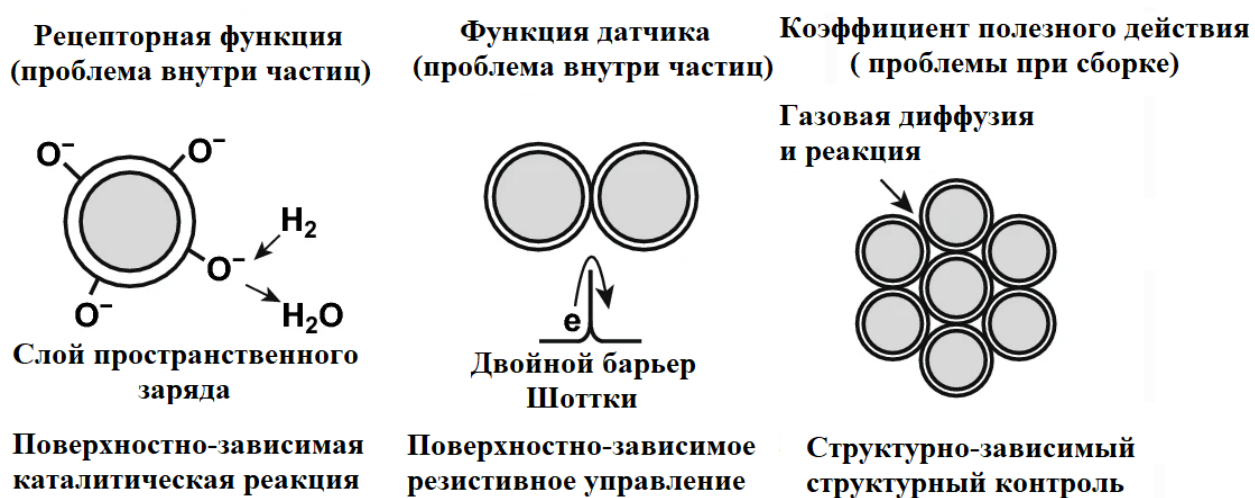


Рисунок 1.11 – Усовершенствованные газочувствительные механизмы для гибридных химорезистентных наноматериалов

### 1.3 Методы управления самосборкой

Сложные трехмерные (3D) структуры, встречающиеся в природе, самоорганизуются естественными процессами снизу вверх. Чтобы искусственно сконструировать эти сложные системы, были разработаны различные методы изготовления снизу вверх, предназначенные для преобразования 2D-структур в 3D-структуры. Новый подход к самоорганизации – конструирование микроструктуры с периодической и упорядоченной, но со случайной архитектурой, как лабиринты. Для этого плоские поверхности преобразуются с помощью складок, чтобы можно было напрямую использовать случайно сгенерированные гребни в качестве стен лабиринта. Высокорегулярные структуры лабиринта, состоящие из нес-

кольных тесселяций с индивидуальным дизайном, изготавливаются путем точного контроля складок с помощью направляющей структуры гребня, аналогичной складкам в оригами [25].

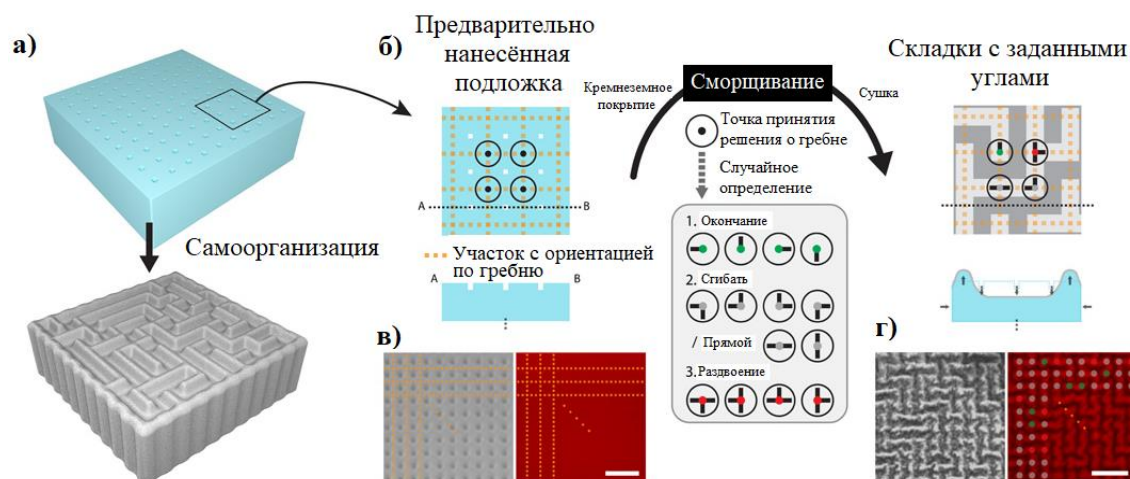
Среди методов самоорганизации морщины могут быть мощным подходом к спонтанному построению лабиринтоподобных структур, потому что стены и пути лабиринта соответствуют хребтам и впадинам морщин соответственно. Более того, физические пути лабиринта могут быть организованы со случайностью, вызванной морщинами, без использования чертежей лабиринтов, сгенерированных алгоритмами. Кроме того, морщины позволяют одновременно превращать многочисленные идентичные структуры в уникальные лабиринты.

Однако из-за внутренней случайной природы морщин необходимы методы их контроля для удовлетворения требований к структуре лабиринта. Были разработаны различные методы контроля, включая предварительное структурирование подложек или пленок, контроль напряженных состояний и использование пресс-форм. Хотя как параллельное, так и перпендикулярное выравнивание хребтов в предварительно структурированные структуры было достигнуто путем изменения структурных размеров, таких как шаг и высота, контроль отдельных гребней для формирования в любом направлении был сложной задачей из-за отсутствия сложных механизмов управления. Тем не менее, этот тип управления гребнем необходим для различных конструкций лабиринта.

С другой стороны, были разработаны более точные методы прямого структурирования морщин с использованием сфокусированного ионного пучка [26] и лазеров [27]. Хотя эти исследования продемонстрировали образование морщин с разработанными узорами, которые были недостижимы другими методами, рассмотренными выше, эти методы недостаточны для целей трансформации. Это связано с тем, что эти подходы не могут в полной мере использовать преимущества восходящей природы сморщивания, и, таким образом, самоорганизация шаблонных структур с масштабируемостью требует больших усилий.

Управляемое сморщивание для постройки лабиринта представлено на рисунке 1.12.

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 33   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |



а) – самоорганизация лабиринтообразных структур через морщины;  
 б) – схематическая иллюстрация процесса изготовления с использованием коньковых направляющих конструкций; в) – ярко-польное и флуоресцентное изображение предварительно структурированной подложки; г) – ярко-польное и флуоресцентное изображение морщинистой микрочастицы.

Рисунок 1.12 – Управляемое сморщивание для постройки лабиринта

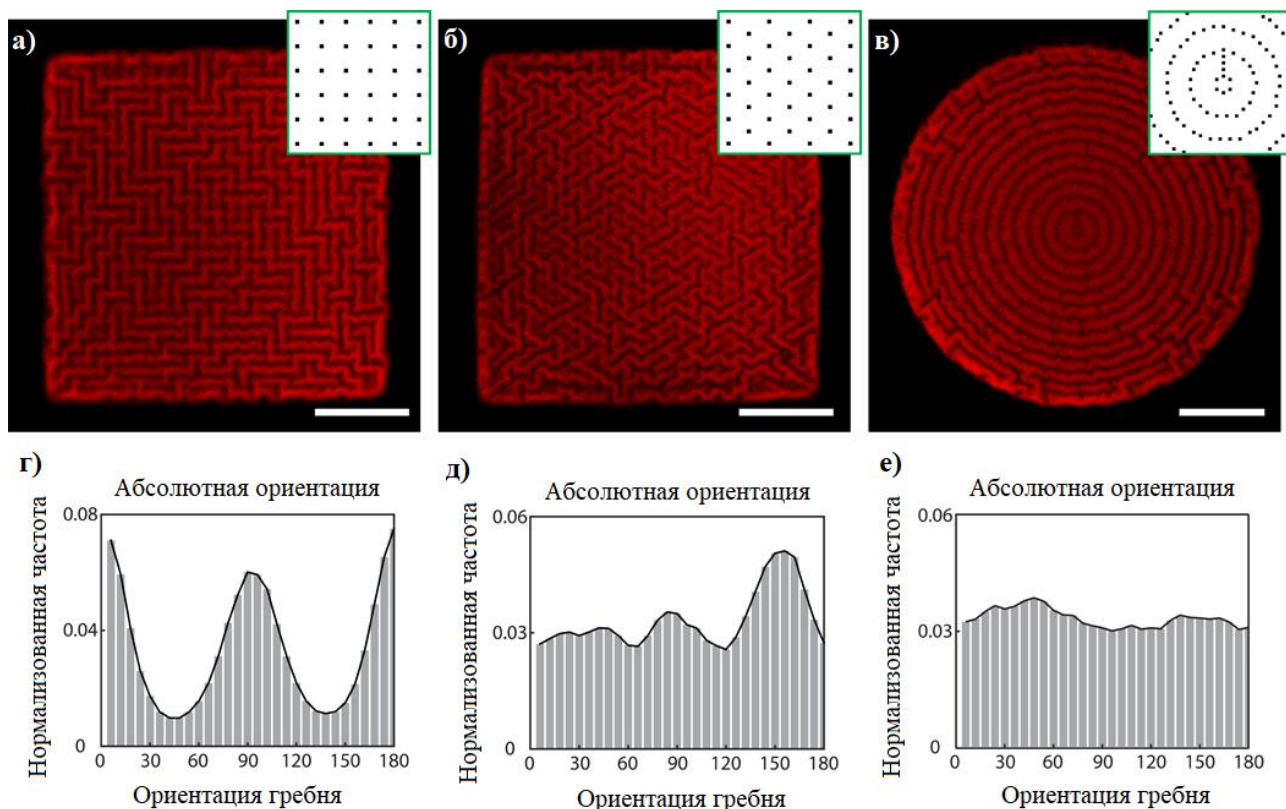
На рисунке 1.12 (а) представлена масштабируемая самоорганизация лабиринтообразных микроструктур, которые имели периодические узоры с определенной направленностью, но при этом использовалась восходящая природа морщин. Чтобы контролировать случайные морщины, предварительно были нарисованы направляющие структуры на поверхности полимерной микрочастицы путем фотополимеризации смеси форполимеров путем освещения узорчатого и точно сфокусированного ультрафиолетового (УФ) света. Затем эти предварительно структурированные подложки были покрыты кремнеземом для сморщивания [28]. Направляющие структуры использовались для того, чтобы морщины имели направленный порядок вдоль конкретного направляемого участка. Кроме того, используя подложки для частиц, были обеспечены изолированные структуры для полных отдельных лабиринтов в микромасштабе и масштабируемость в структурном проектировании. Направляющая структура, состоящая из массива канавок, была предварительно нанесена на поверхность микрочастиц посредством фотополимеризации фотоотверждаемого полимера с соответствующим фотошаблоном. Затем каждая точка принятия решения о гребне была случайным образом

преобразована либо в окончание, либо в изгиб, либо в прямую линию, либо в бифуркационный тип во время сморщивания. В соответствии с геометрией участка, ориентированного на хребет, морщины были пространственно выровнены в заданных направлениях. Предварительно структурированная микрочастица, погруженная в этанол, была изображена с помощью *CLSM*. Пунктирными линиями обозначен участок, ориентированный на хребет. Каждая точка и ее цвет на флуоресцентном изображении представляют собой точку принятия решения по гребню и ее тип.

Направляющая структура состоит из небольших бороздок на одной поверхности частицы, которые могут быть геометрически преобразованы в впадины только в процессе сморщивания. То есть гребни могут образовываться только вне бороздок. Спроектировав расположение канавок, можно добиться точного контроля участков, направляемых по гребню, и соответствующей структуры морщин.

Лабиринты имеют различные формы, и их можно классифицировать по тесселяции, конфигурации базового лабиринта. Чтобы спонтанно построить физические лабиринты со специфическими тесселяциями, гребни должны быть точно направлены в желаемом направлении по всей конструкции. Были реализованы типичные тесселяции, которые являются ортогональными (блок лабиринта, сформированный в перпендикулярную форму), сигма (блок лабиринта, сформированный в гексагональную форму) и тета (кольцеобразная форма), путем предварительного структурирования микрочастиц с соответствующими структурами массива канавок (рисунок 1.13 а – в). Для качественной проверки точности управляемости тесселяции проведены измерения ориентации гребней по *CLSM*-изображению образцов микроструктур в каждой группе тесселяции. Гистограмма распределения ориентации гребня показала пиковые значения при соответствующих запрограммированных углах в ортогональной и сигма-формах и относительно несмещенную тенденцию в тета-форме, что подтверждает, что гребни хорошо контролировались на основе направляющей структуры (рисунок 1.13 г – е). Управление тесселяцией лабиринта представлено на рисунке 1.13.

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 35   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

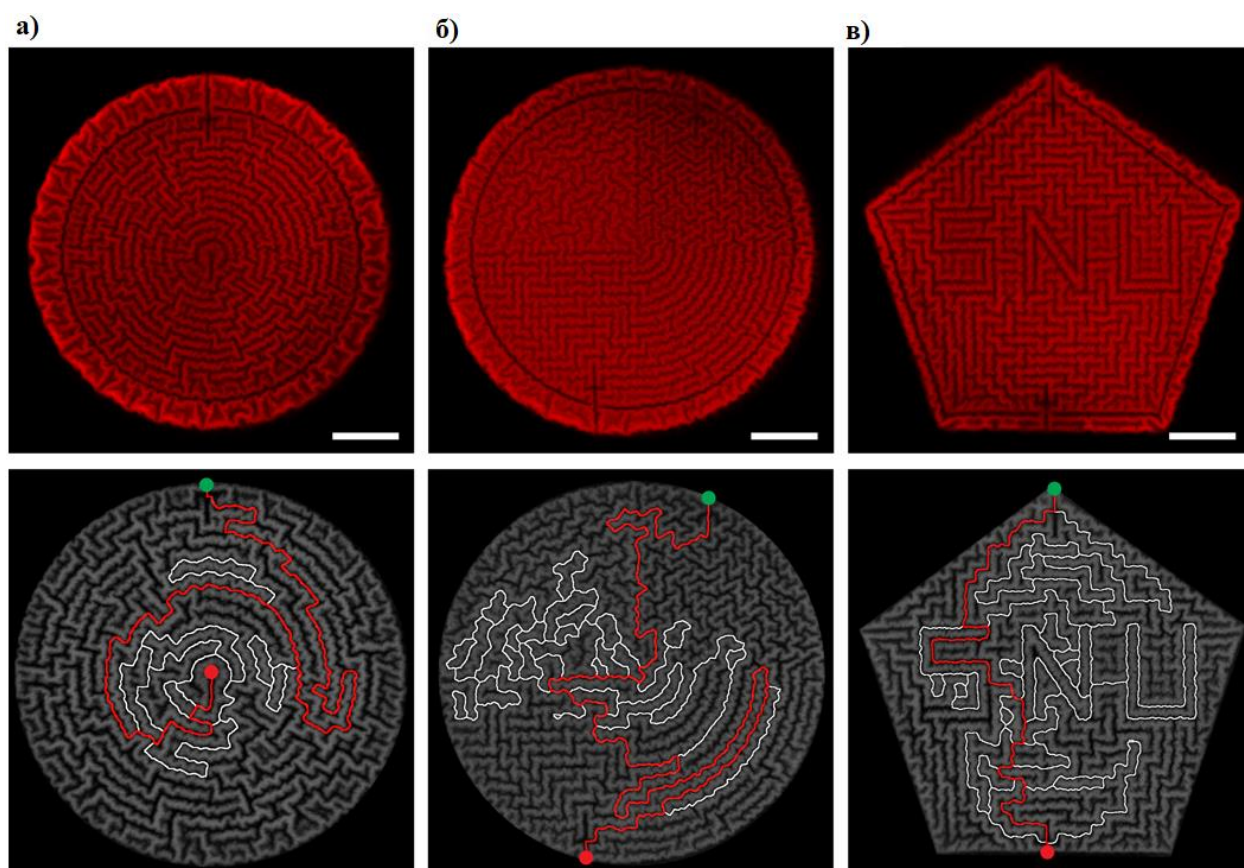


а), б), в) – CLSM-изображения рисунков морщин, предназначенные для ортогональных, сигма- и тета-лабиринтных тесселяций соответственно; г), д), е) – распределения ориентации хребта, извлеченные из изображений с ортогональными, сигма- и тета-тесселяциями соответственно.

Рисунок 1.13 – Управление тесселяцией лабиринта

Кроме того, некоторые узоры хребтов должны быть последовательно сохранены в каждой структуре для определенных целей (например, частичные вариации стен лабиринта для отдельных начальных/конечных участков), хотя общие узоры уникальны. Для этого одиночные хребты должны быть ограничены в пределах проектируемого участка, ориентированного на гребень.

На рисунке 1.14 представлены различные физические лабиринты, построенные методом самоорганизации на основе морщин.



а) – тета-лабиринт; б) – смешанный лабиринт; в) – ортогональный лабиринт, содержащий индивидуальную внутреннюю структуру

Рисунок 1.14 – Физические лабиринты, построенные методом самоорганизации на основе морщин

Траектории лабиринтов (нижнее изображение) были проанализированы по изображению *CLSM* (верхнее изображение). Представлены начальная точка (красная точка), конечная точка (зеленая точка) и возможные пути (линии). Красной линией показан кратчайший путь решения. Морщины с четырьмя различными направленными порядками (включая случайные и анизотропные узоры) были сгенерированы в единой структуре для сложного узора лабиринта. Буквенные стены были изготовлены посреди лабиринта, не разрушая ортогональный узор лабиринта.

Сложные лабиринты могут быть реализованы в единой структуре путем синтеза предварительно структурированных субстратов с использованием комбинированного фотошаблона (рисунок 1.14 б). Некоторые стены лабиринта, соединенные друг с другом в пограничных областях, показывают, что сложная

структура лабиринта была спонтанно сгенерирована на микрочастице во время одного процесса сморщивания.

Кроме того, как правило, применяя правила ограничения хребта к структурам массива, структуры стен лабиринта могут быть настроены в определенной области, сохраняя при этом общую тесселяцию. Используя этот механизм, были успешно построены буквенные стены внутри ортогонального лабиринта (рисунок 1.14 б). В целом, эти универсальные самоорганизации происходят от нового метода борьбы с морщинами с использованием коньковых направляющих конструкций, которые могут быть просто предварительно структурированы с любой геометрией. Такой подход к трансформации позволяет гибко и высокопроизводительно изготавливать уникальные структуры, содержащие индивидуальные проекты, а также периодическую случайную архитектуру с различными тесселяциями на одной подложке [25].

## 2 Спектроскопические исследования комбинированных золь-гель наносистем с различным временем созревания

### 2.1 Методика эксперимента

Для проведения эксперимента был задействован метод классической золь-гель технологии. Этот метод синтеза контролирует зарождение и рост наночастиц путем улавливания неорганических предшественников в гомогенном органическом геле, который регулирует этапы образования и обеспечивает большую универсальность по размеру, форме и кристалличности конечного продукта. Однако контроль кинетики и роста в этом виде синтеза требует тщательной настройки параметров, таких как используемые растворители, температура, концентрация прекурсоров,  $pH$  и перемешивание. Были приготовлены золи двух составов:

- 1) золь-гель наносистема, обеспечивающая формирование  $ZnO$ ;
- 2) золь-гель наносистема, обеспечивающая формирование  $SiO_2 - SnO_2$ .

В состав первого золя вошли такие прекурсоры, как:

- 1) 2-метоксиэтанол ( $CH_3OCH_2CH_2OH$ );
- 2) 2-аминоэтанол ( $H_2NCH_2CH_2OH$ );
- 3) дигидрат ацетата цинка ( $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ ).

Перемешивание золя производилось магнитной мешалкой в два этапа. На первом этапе золь перемешивался в течении 15 минут при комнатной температуре ( $25\text{ }^{\circ}C$ ). На втором этапе золь перемешивался в течение 1 часа при температуре, равной  $60\text{ }^{\circ}C$ . Созревание золя проводилось в течение 1 часа, 24 часов и 48 часов. Объемное соотношение  $CH_3OCH_2CH_2OH : H_2NCH_2CH_2OH$  составляло 20:3.2. Масса  $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$  составила 10 грамм. Данная масса была подобрана исходя из:

- 1) полного растворения прекурсора;
- 2) возможности наблюдения характеристических колебательных мод, отвечающих самосборке фрактальных агрегатов.

|          |      |           |                  |          |                                                                                                      |           |      |        |
|----------|------|-----------|------------------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------|--------|
|          |      |           |                  |          | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ                                                                              |           |      |        |
| Изм.     | Лист | № докум.  | Подпись          | Дата     | Спектроскопические исследования комбинированных золь-гель наносистем с различным временем созревания | Лит.      | Лист | Листов |
| Разраб.  |      | Старченко | <i>(подпись)</i> | 16.06    |                                                                                                      |           |      |        |
| Пров.    |      | Карманов  | <i>(подпись)</i> | 16.06.23 |                                                                                                      |           | 39   | 101    |
| Н.контр. |      | Рыжова    | <i>(подпись)</i> | 16.06    |                                                                                                      | гр. 19ПД1 |      |        |
| Утв.     |      |           |                  |          |                                                                                                      |           |      |        |

После созревания, золь наносился на кремниевые подложки и подложки из алюминиевой фольги микрокапельным методом. После нанесения золя, проводилась его сушка при температуре 90 °С в течение 30 минут. Заключительным этапом являлся отжиг при температуре 550 °С в течение 30 минут. Схема подготовки наносистемы, обеспечивающей формирование ZnO, представлена на рисунке 2.1.

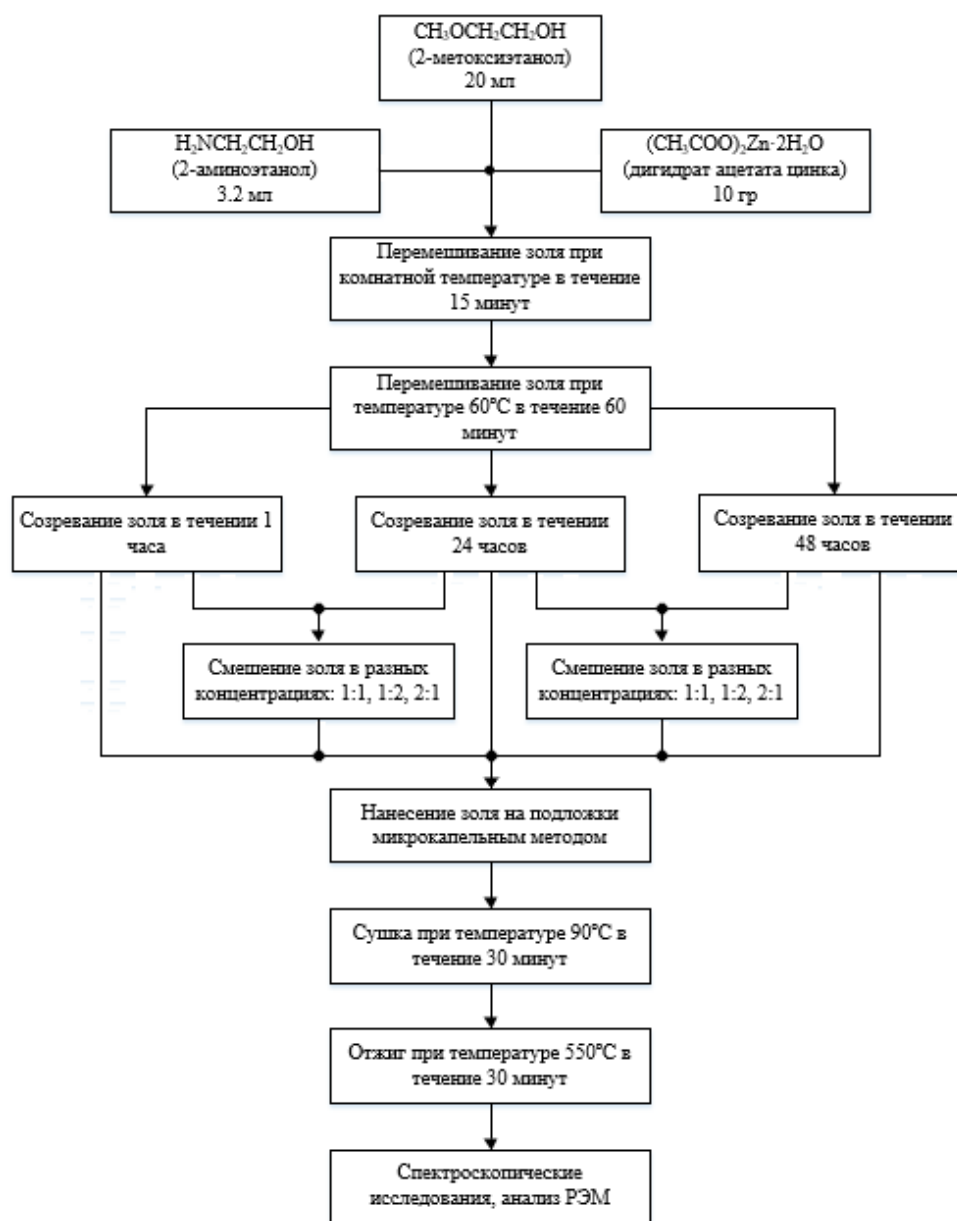


Рисунок 2.1 – Схема подготовки наносистемы, обеспечивающей формирование ZnO

В качестве прекурсоров для синтеза золя второго состава использовались:

- 1) этиловый эфир ортокремниевой кислоты – тетраэтоксисилан (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), ТЭОС;
- 2) бутанол-1 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH).

В качестве модифицирующей добавки использовалось олово четыреххлористое пятиводное ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) в количестве 0.375 грамм. Для смещения  $pH$  в кислую среду дополнительно использовалась соляная кислота ( $\text{HCl}$ ) объемом 50 мкл, которая выступала в качестве катализатора. Объем ТЭОС и масса модифицирующей добавки подбирались таким образом, чтобы обеспечить получение на основе данного золя двухкомпонентной системы  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$  с массовой долей диоксида олова 80% от общей массы.

Подбор данного состава системы обусловлен перспективностью изготовления на ее основе фрактально-перколяционных структур, которые используются в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров и датчиков вакуума.

Перемешивание золя не производилось. После созревания, он наносился на подложки из кремния и алюминиевой фольги микрокапельным методом. После нанесения золя, проводились операции, аналогичные стадиям приготовления золь-гель наносистемы, обеспечивающей формирование  $\text{ZnO}$ . Схема подготовки наносистемы, обеспечивающей формирование  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ , представлена на рисунке 2.2.

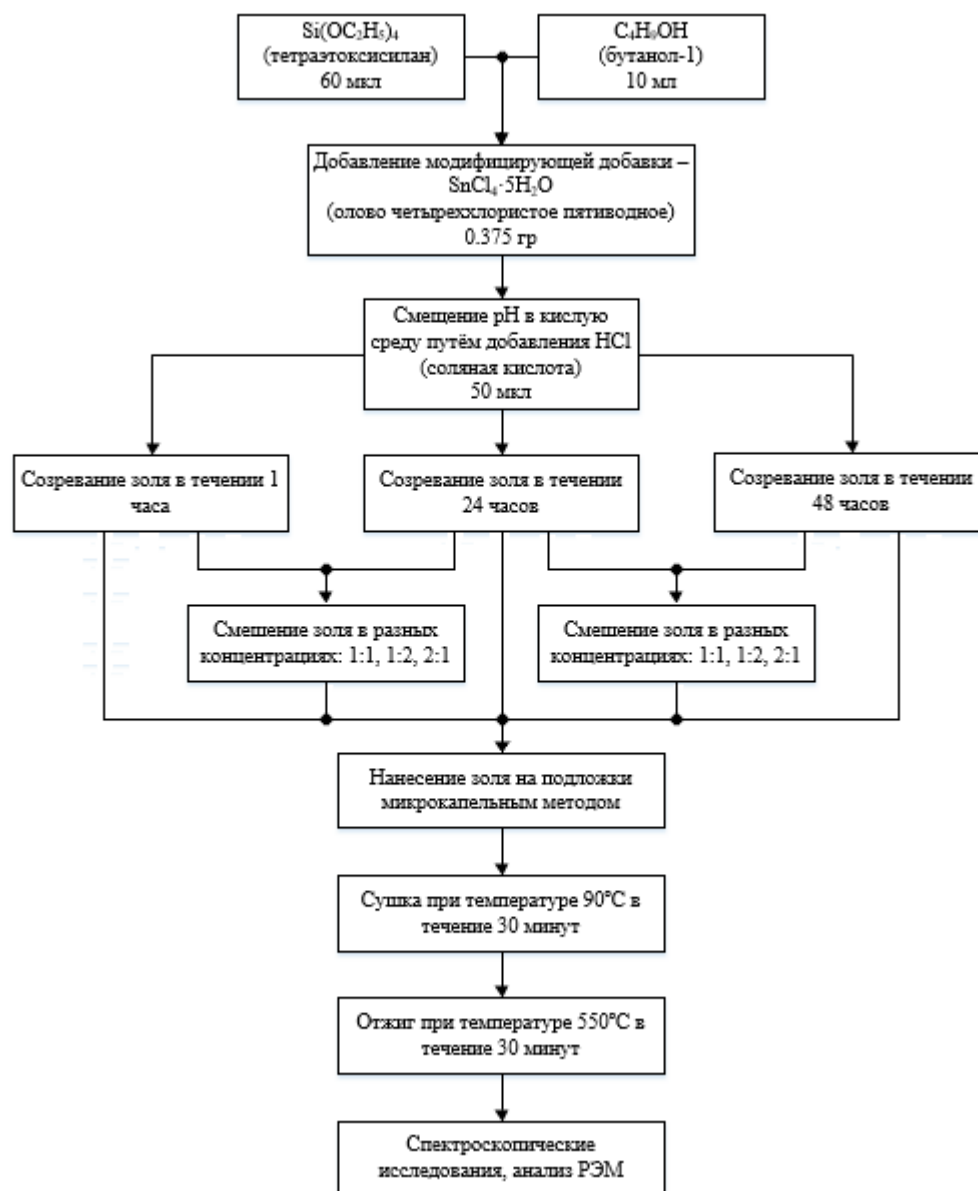


Рисунок 2.2 – Схема подготовки наносистемы, обеспечивающей формирование  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$

## 2.2 Анализ результатов эксперимента

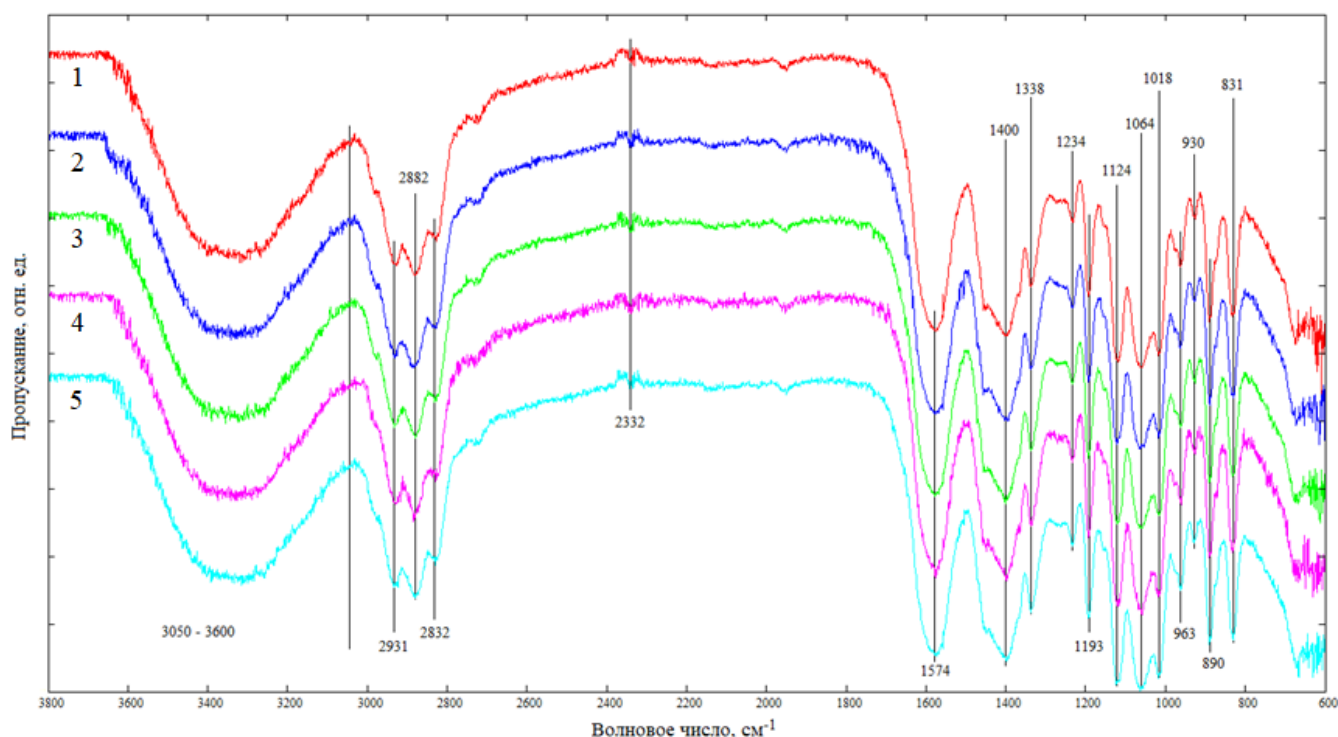
Качественный состав пленкообразующих золь-гелей, а также процессы самосборки фрактальных нанообъектов в золь-гель наносистемах, исследовались методом ИК-спектроскопии. Измерения проводились на ИК-Фурье-спектрометре в рамках метода многократного нарушения полного внутреннего отражения с использованием кюветы из ZnSe. Использование селенида цинка в качестве материала кюветы ограничивает спектральный диапазон измерений в длинноволновой области, в результате чего в диапазоне  $620 - 4500 \text{ см}^{-1}$  не представляется возмож-

ным наблюдение характеристической колебательной моды Zn-O для золя первого состава, которая имеет максимум поглощения вблизи  $470\text{ см}^{-1}$  [29, 30].

В рамках первого этапа эксперимента анализировалось влияние различных концентраций зольей одного состава, обеспечивающих формирование ZnO, но разного времени созревания, на процесс самосборки фрактальных нанообъектов. Приготовленные пленкообразующие золи, время созревания которых равнялось 24 часам и 1 часу, смешивались для дальнейшего исследования в следующих пропорциях соответственно:

- 1) 1:2;
- 2) 1:1;
- 3) 2:1.

Изначально необходимо выяснить, как смешение зольей с разным временем созревания отражается на качественном составе конечной золь-гель наносистемы. На рисунке 2.3 представлены ИК-спектры комбинированной золь-гель наносистемы 1 час + 24 часа, обеспечивающей формирование ZnO, в различных концентрациях. Для удобства восприятия ИК-спектры аддитивно смещены относительно нулевой точки по оси ординат.



1 – время созревания 1 час; 2 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:2; 3 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:1; 4 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 2:1; 5 – время созревания 24 часа

Рисунок 2.3 – ИК-спектры пропускания комбинированной золь-гель наносистемы 1 час + 24 часа, обеспечивающей формирование ZnO, в различных концентрациях

Смещение данных золь в разных пропорциях, не приводит к возникновению новых характеристических колебательных мод. Это позволяет сделать вывод, что новые химические связи не образуются, и не происходит изменения качественного состава золь. Обобщенные результаты анализа характеристических пиков и полос поглощения представлены в таблице 2.1.

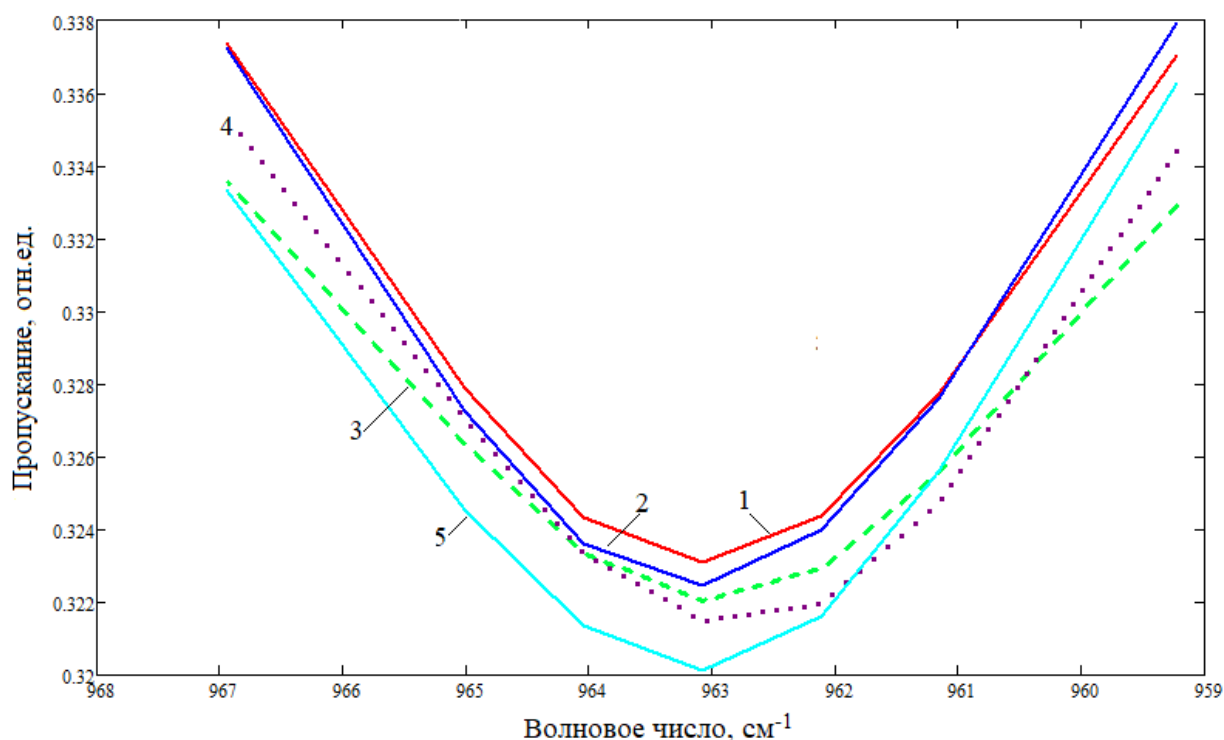
Таблица 2.1 – Интерпретация ИК-спектров пропускания золь-гель наносистемы 1 час + 24 часа, обеспечивающей формирование ZnO

| Положение линий поглощений, см <sup>-1</sup> | Интерпретация                                                             |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 831, 890                                     | валентные C-C, внеплоскостные N-H                                         |
| 930, 963                                     | группа чувствительная к гидролизу R-COO <sup>-</sup> , деформационные O-H |

Продолжение таблицы 2.1

|             |                                                               |
|-------------|---------------------------------------------------------------|
| 1018, 1064  | валентные C-CH <sub>3</sub>                                   |
| 1124        | валентные C-O-C                                               |
| 1193        | валентные C-N                                                 |
| 1234        | валентные C-O-CH <sub>3</sub>                                 |
| 1338        | деформационные C-O-H, валентные симметричные COO <sup>-</sup> |
| 1400        | деформационные -CH <sub>2</sub> -CO-                          |
| 1574        | валентные асимметричные COO <sup>-</sup>                      |
| 2332        | атмосферный CO <sub>2</sub>                                   |
| 2832        | валентные симметричные CH <sub>2</sub>                        |
| 2882        | валентные симметричные CH <sub>3</sub>                        |
| 2931        | валентные асимметричные CH <sub>2</sub>                       |
| 3050 - 3600 | валентные симметричные OH                                     |

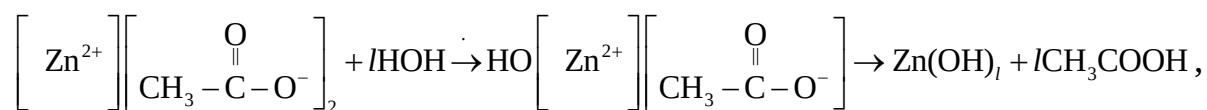
Как уже было сказано ранее, новые химические связи не образуются, и не происходит изменения качественного состава зольей, однако, было выявлено изменение интенсивности пиков. Для золь-гель наносистемы, обеспечивающей формирование ZnO, выделить колебательную моду, отвечающую непосредственно процессу самосборки затруднительно, так как в данном случае в процессе гидrolитической поликонденсации образуются сложные комплексы цинка. Согласно анализу представленных спектров одним из наиболее информативных является пик поглощения с максимумом 963 см<sup>-1</sup>, соответствующий R-COO<sup>-</sup> группе ацетата цинка. Данный пик представлен на рисунке 2.4.



1 – время созревания 1 час; 2 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:2; 3 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:1; 4 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 2:1; 5 – время созревания 24 часа

Рисунок 2.4 – Информативный пик с максимумом  $963\text{ см}^{-1}$ , соответствующий  $\text{R-COO}^-$  группе ацетата цинка

Данный пик отвечает реакции гидролиза  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ , которая в слабощелочной среде создаваемой 2-аминтоэтеленом упрощенно описывается следующим образом:



где  $l$  – количество молекул воды, участвующих в реакции гидролиза.

Как видно из рисунка 2.4, пропускание у золь-гель наносистемы, время созревания которой равнялось 1 часу, при одинаковом волновом числе, больше, чем пропускание золь-гель наносистемы, время созревания которой составило 24 часа. При смешении данных золь в различных концентрациях, видно, что спектр пропускания стремится к спектру той золи, чья концентрация в наносистеме выше. Например, при равном соотношении золь (1:1), ИК-спектр этой наносистемы

мы стремится занять промежуточное значение между спектрами золей, время созревания которых равнялось 24 часа и 1 час соответственно. ИК-спектр наносистемы, смешанной в соотношении 1:2, располагается ближе к спектру золи, выдержанной в течение 1 часа, а наносистемы, смешанной в пропорции 2:1 – ближе к спектру золи, выдержанной в течение 24 часов. Такие изменения связаны с образованием и ростом фрактальных агрегатов.

Для большей наглядности, на рисунке 2.5 представлена диаграмма, которая показывает разницу в значении пропускания полученных спектров.

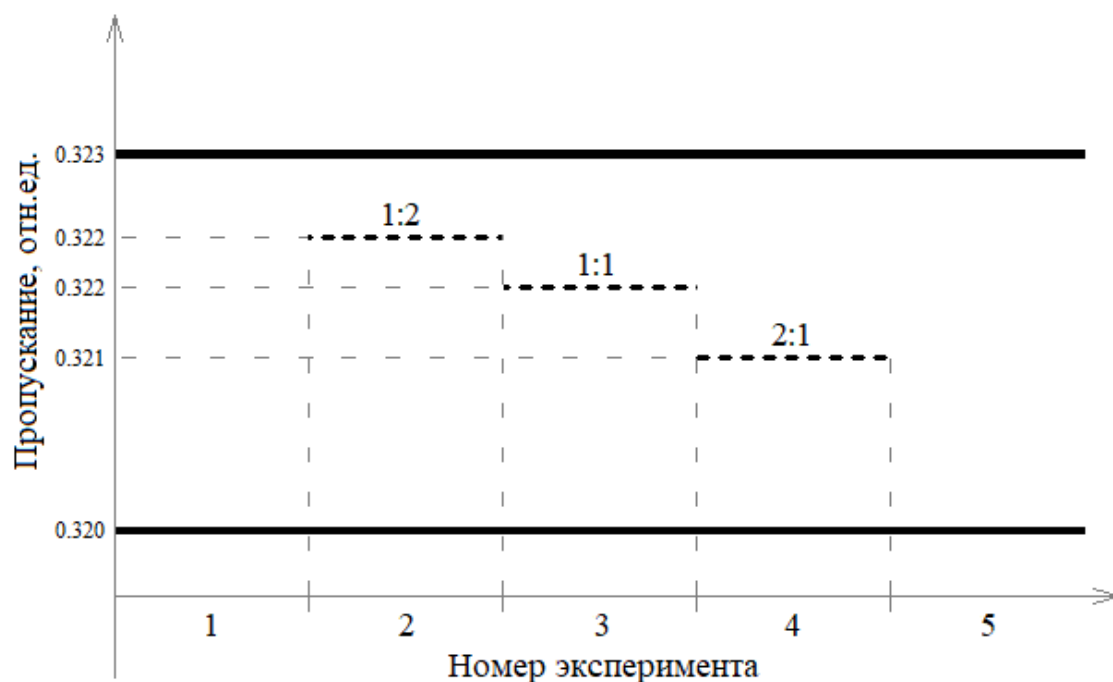
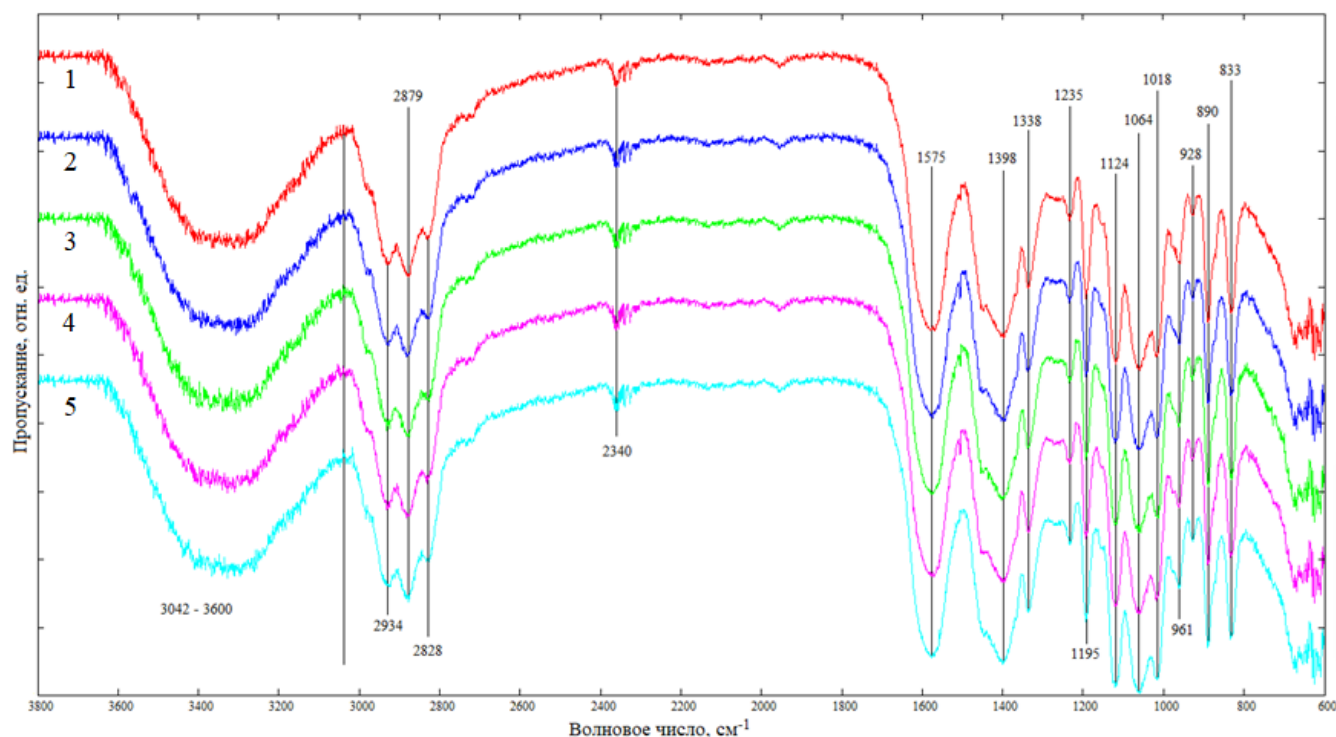


Рисунок 2.5 – Диаграмма, отражающая изменение значения пропускания на пике с максимумом  $963\text{ см}^{-1}$ , который соответствует  $\text{R}-\text{COO}^-$  группе ацетата цинка

Эксперимент №1 – исследование золь-гель наносистемы, время созревания которой равнялось 1 часу. Показатель пропускания данной наносистемы наибольший и равен 0.323 отн.ед. Минимальное значение пропускания – 0.320 отн.ед. – принадлежит золь-гель наносистеме, время созревания которой равнялось 24 часам (эксперимент №5). Эксперимент №2 показал, что значение пропускания наносистемы, смешанной в соотношении 1:2, ближе к значению пропускания золи, выдержанной в течение 1 часа, и равняется 0.322 отн.ед. Эксперимент №3 – исследование золь-гель наносистемы, смешанной в пропорции 2:1. Значение пропускания данной наносистемы ближе к значению пропускания золи, вы-

держанной в течение 24 часов, и равняется 0.321 отн.ед. Пропускание золь-гель наносистемы, смешанной в соотношении 1:1, стремится занять промежуточное значение и равняется 0.322 отн.ед.

Аналогично исследованию комбинированной золь-гель наносистемы 1 час + 24 часа, обеспечивающей формирование ZnO, был проведён анализ комбинированной золь-гель наносистемы 24 часа + 48 часов, которая также обеспечивает формирование ZnO. На рисунке 2.6 представлены ИК-спектры комбинированной золь-гель наносистемы 24 часа + 48 часов, обеспечивающей формирование ZnO, в различных концентрациях. Для удобства восприятия ИК-спектры аддитивно смещены относительно нулевой точки по оси ординат.



1 – время созревания 24 часа; 2 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:2; 3 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:1; 4 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 2:1; 5 – время созревания 48 часов

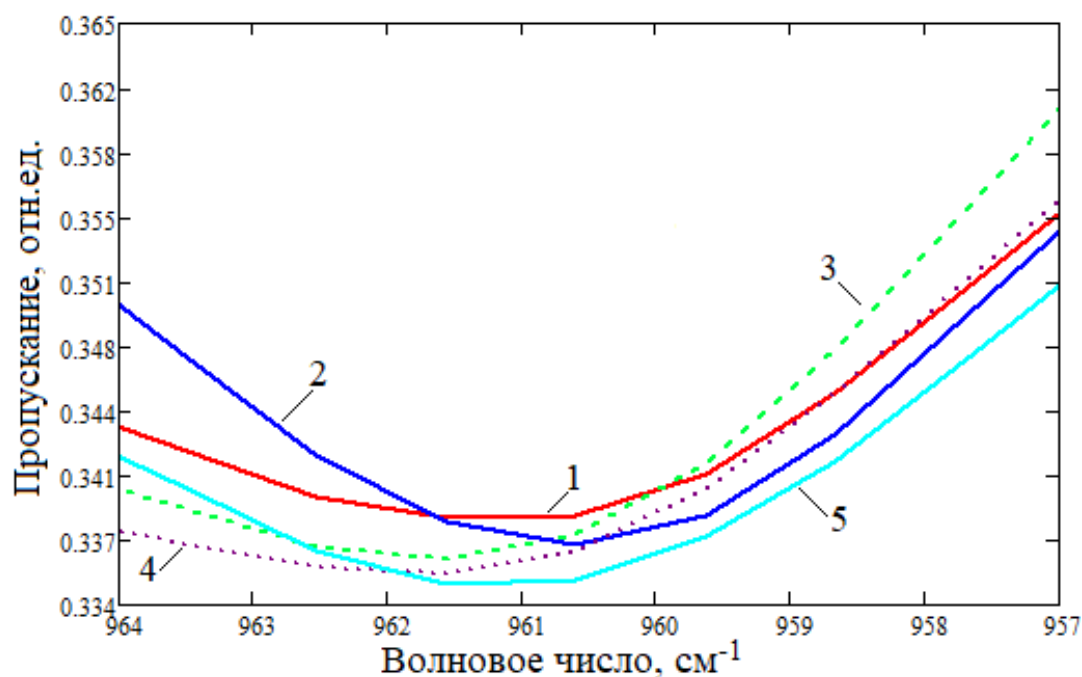
Рисунок 2.6 – ИК-спектры пропускания комбинированной золь-гель наносистемы 24 часа + 48 часов, обеспечивающей формирование ZnO, в различных концентрациях

Обобщенные результаты анализа характеристических пиков и полос поглощения представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Интерпретация ИК-спектров пропускания золь-гель наносистемы 24 часа + 48 часов, обеспечивающей формирование ZnO

| Положение линий поглощений, см <sup>-1</sup> | Интерпретация                                                             |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 833, 890                                     | валентные C-C, внеплоскостные N-H                                         |
| 928, 961                                     | группа чувствительная к гидролизу R-COO <sup>-</sup> , деформационные O-H |
| 1018, 1064                                   | валентные C-CH <sub>3</sub>                                               |
| 1124                                         | валентные C-O-C                                                           |
| 1195                                         | валентные C-N                                                             |
| 1235                                         | валентные C-O-CH <sub>3</sub>                                             |
| 1338                                         | деформационные C-O-H, валентные симметричные COO <sup>-</sup>             |
| 1398                                         | деформационные -CH <sub>2</sub> -CO-                                      |
| 1575                                         | валентные асимметричные COO <sup>-</sup>                                  |
| 2340                                         | атмосферный CO <sub>2</sub>                                               |
| 2828                                         | валентные симметричные CH <sub>2</sub>                                    |
| 2879                                         | валентные симметричные CH <sub>3</sub>                                    |
| 2934                                         | валентные асимметричные CH <sub>2</sub>                                   |
| 3042 - 3600                                  | валентные симметричные OH                                                 |

Смешение данных золь в разных пропорциях, не приводит к возникновению новых характеристических колебательных мод. Это позволяет сделать вывод, что новые химические связи не образуются, и не происходит изменения качественного состава золь, однако, также было выявлено изменение интенсивности пиков. Согласно анализу представленных спектров одним из наиболее информативных является пик поглощения с максимумом 961 см<sup>-1</sup>, соответствующий R-COO<sup>-</sup> группе ацетата цинка. Данный пик представлен на рисунке 2.7.



1 – время созревания 24 часа; 2 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:2; 3 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:1; 4 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 2:1; 5 – время созревания 48 часов

Рисунок 2.7 – Информативный пик с максимумом  $961\text{ см}^{-1}$ , соответствующий  $\text{R-COO}^-$  группе ацетата цинка

Как видно из рисунка 2.7, пропускание у золь-гель наносистемы, время созревания которой равнялось 24 часам, при одинаковом волновом числе, также больше, чем пропускание золь-гель наносистемы, время созревания которой составило 48 часов. При смешении данных золь в различных концентрациях, видно, что спектр пропускания стремится к спектру той золи, чья концентрация в наносистеме выше. Такие изменения связаны с образованием и ростом фрактальных агрегатов.

Для большей наглядности, на рисунке 2.8 представлена диаграмма, которая показывает разницу в значении пропускания полученных спектров.

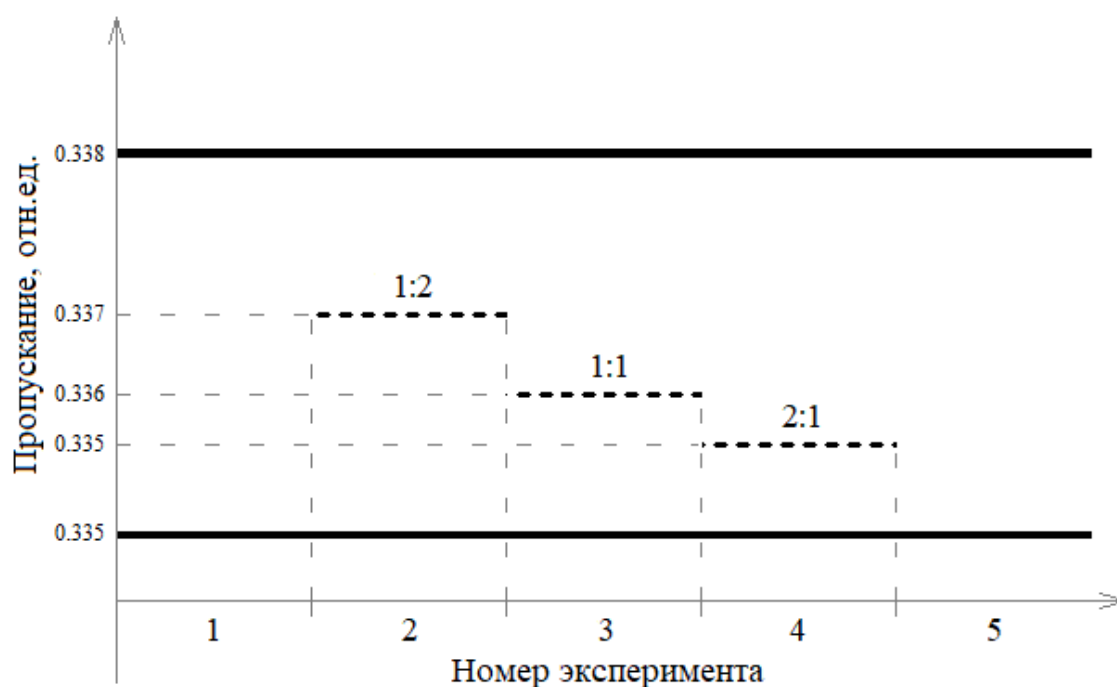


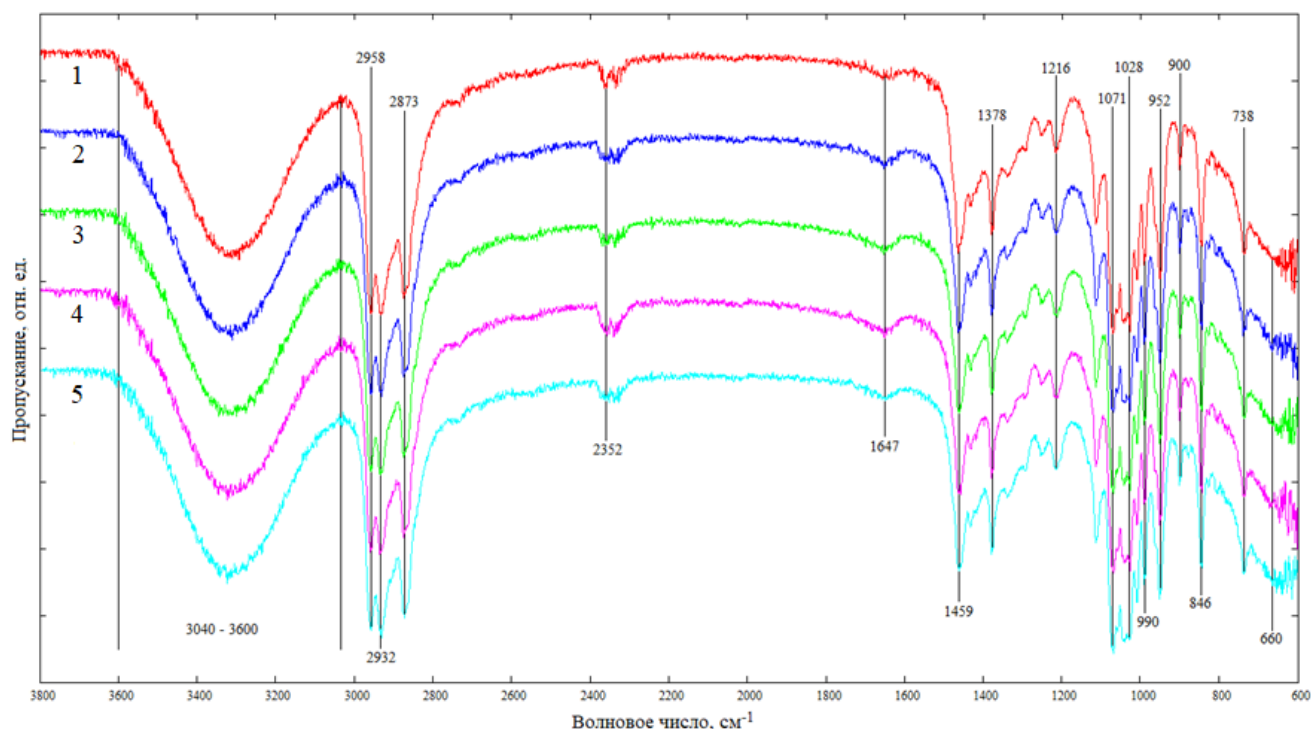
Рисунок 2.8 – Диаграмма, отражающая изменение значения пропускания на пике с максимумом  $961 \text{ см}^{-1}$ , который соответствует  $\text{R-COO}^-$  группе ацетата цинка

Эксперимент №1 – исследование золь-гель наносистемы, время созревания которой равнялось 24 часам. Показатель пропускания данной наносистемы наибольший и равен 0.338 отн.ед. Минимальное значение пропускания – 0.335 отн.ед. – принадлежит золь-гель наносистеме, время созревания которой равнялось 48 часам (эксперимент №5). Эксперимент №2 показал, что значение пропускания наносистемы, смешанной в соотношении 1:2, ближе к значению пропускания золи, выдержанной в течение 24 часов, и равняется 0.337 отн.ед. Эксперимент №3 – исследование золь-гель наносистемы, смешанной в пропорции 2:1. Значение пропускания данной наносистемы ближе к значению пропускания золи, выдержанной в течение 48 часов, и равняется 0.335 отн.ед. Пропускание золь-гель наносистемы, смешанной в соотношении 1:1, стремится занять промежуточное значение и равняется 0.336 отн.ед.

В рамках второго этапа исследований был проведён анализ влияния различных концентраций золь-гелей одного состава, обеспечивающих формирование  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ , но разного времени созревания (48 часов и 24 часа), на процесс самосборки фрактальных нанообъектов. Смешение золь-гелей производилось в тех же пропорциях соответственно:

- 1) 1:2;
- 2) 1:1;
- 3) 2:1.

На рисунке 2.9 представлены ИК-спектры комбинированной золь-гель наносистемы 1 час + 24 часа, обеспечивающей формирование  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ , в озвученных ранее концентрациях. Для удобства восприятия ИК-спектры аддитивно смещены относительно нулевой точки по оси ординат.



1 – время созревания 1 час; 2 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:2; 3 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:1; 4 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 2:1; 5 – время созревания 24 часа

Рисунок 2.9 – ИК-спектры пропускания комбинированной золь-гель наносистемы 1 час + 24 часа, обеспечивающей формирование  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ , в различных концентрациях

Как видно из рисунка, смешение данных золь в разных пропорциях, не приводит к возникновению новых характеристических колебательных мод. Это позволяет сделать вывод о том, что новые химические связи не образуются, и не происходит изменения качественного состава золь. Обобщенные результаты

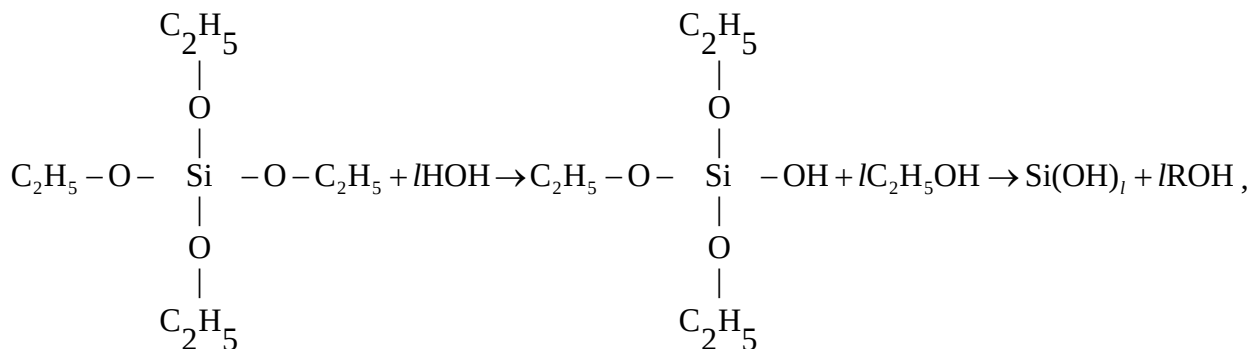
анализа характеристических пиков и полос поглощения представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Интерпретация ИК-спектров пропускания золь-гель наносистемы 1 час + 24 часа, обеспечивающей формирование  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$

| Положение линий поглощений, $\text{см}^{-1}$ | Интерпретация                                                                                         |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 660                                          | валентные симметричные $\text{Sn-O}_2$                                                                |
| 738                                          | деформационные колебания $\text{C-O-H}$ , $\text{O}_2\text{-Si-OH}$                                   |
| 846                                          | валентные $\text{C-C}$                                                                                |
| 900                                          | $\text{O}_3\text{-Si-OH}$                                                                             |
| 952                                          | валентные симметричные $\text{Si-OH}$                                                                 |
| 990                                          | валентные асимметричные $\text{Si-OH}$                                                                |
| 1028                                         | валентные симметричные $\text{Si-O-Si}$                                                               |
| 1071                                         | асимметричные колебания мостикового кислорода $\text{Si-O-Si}$                                        |
| 1216                                         | деформационные $\text{R-O-H}$                                                                         |
| 1378                                         | ножничные $\text{CH}_3$                                                                               |
| 1459                                         | маятниковые $\text{CH}_3$ , ножничные $\text{CH}_2$                                                   |
| 1647                                         | деформационные $\text{H-O-H}$                                                                         |
| 2352                                         | атмосферный $\text{CO}_2$                                                                             |
| 2873                                         | валентные симметричные $\text{CH}_3$ , группа, чувствительная к гидролизу $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ |
| 2932                                         | валентные симметричные $\text{CH}_2$                                                                  |
| 2958                                         | валентные симметричные $\text{CH}_3$                                                                  |
| 3040 – 3600                                  | валентные симметричные $\text{OH}$                                                                    |

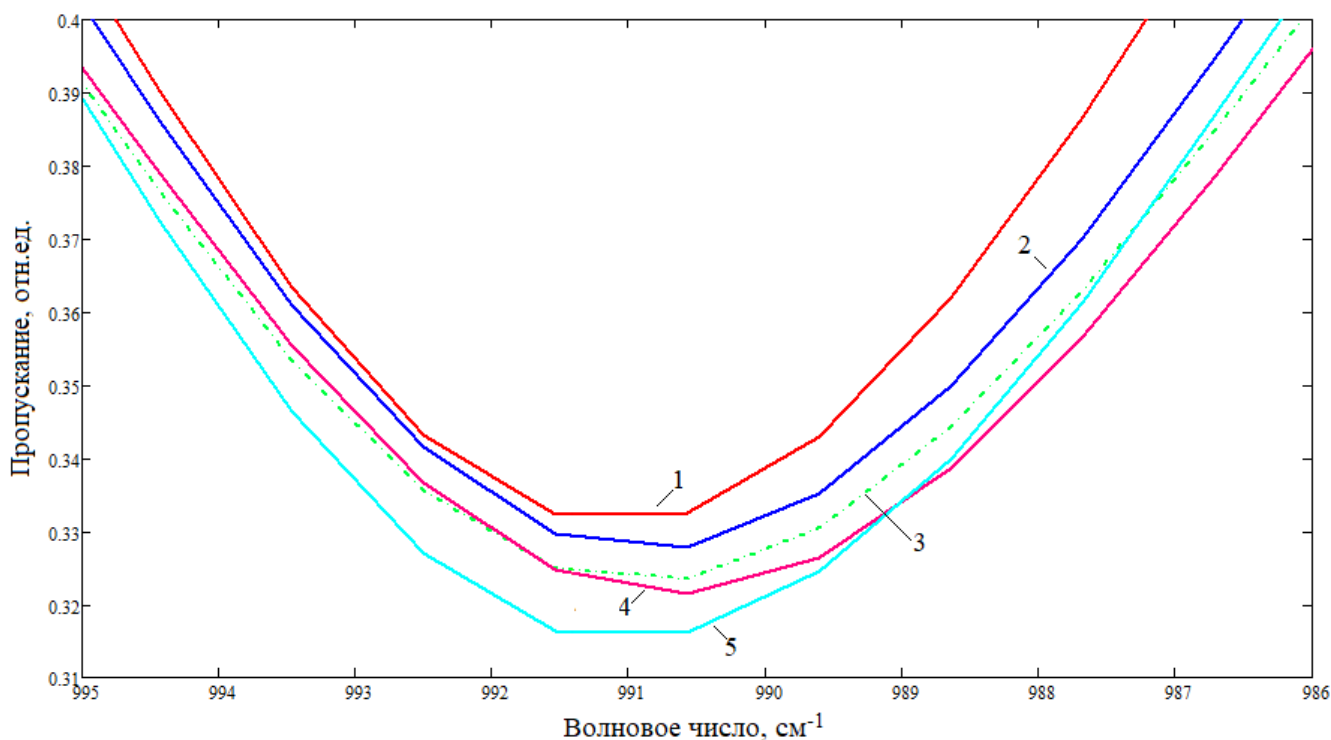
Новые химические связи не образуются, и не происходит изменения качественного состава золь, однако, было выявлено изменение интенсивности пиков. Для анализа самосборки фрактальных нанообъектов в золь-гель наносистеме, обеспечивающей формирование  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ , был использован наиболее информативный пик поглощения при волновом числе, равном  $990 \text{ см}^{-1}$ . Данный пик соответствует валентным симметричным колебаниям связей  $\text{Si-OH}$ . Рассматривает-

мая колебательная мода отвечает процессу гидролиза ТЭОС, который упрощенно описывается химической реакцией следующего вида:



где  $l$  – количество молекул воды, участвующих в реакции гидролиза.

Особенностью данного пика поглощения является однозначная зависимость коэффициента пропускания ИК-излучения от времени созревания золя, что актуально для целей исследования. Пик поглощения представлен на рисунке 2.10.



1 – время созревания 1 час; 2 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:2; 3 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:1; 4 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 2:1; 5 – время созревания 24 часа

Рисунок 2.10 – Информативный пик с максимумом  $990 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий валентным симметричным колебаниям связей Si-OH

Из рисунка 2.10 видно, что пропускание у золь-гель наносистемы, время созревания которой равнялось 1 часу, при одинаковом волновом числе, больше, чем пропускание золь-гель наносистемы, время созревания которой составило 24 часа. При смешении данных золей в различных концентрациях, видно, что спектр пропускания стремится к спектру той золи, чья концентрация в наносистеме выше. Такие изменения связаны с образованием и ростом фрактальных агрегатов.

Для большей наглядности, на рисунке 2.11 представлена диаграмма, которая показывает разницу в значении пропускания полученных спектров.

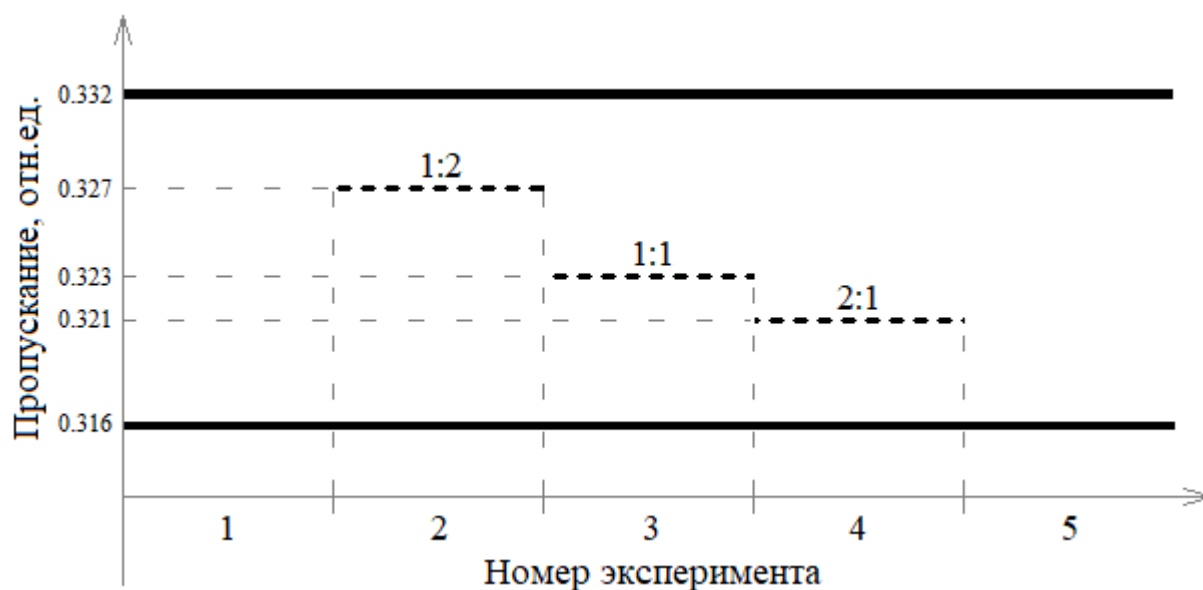
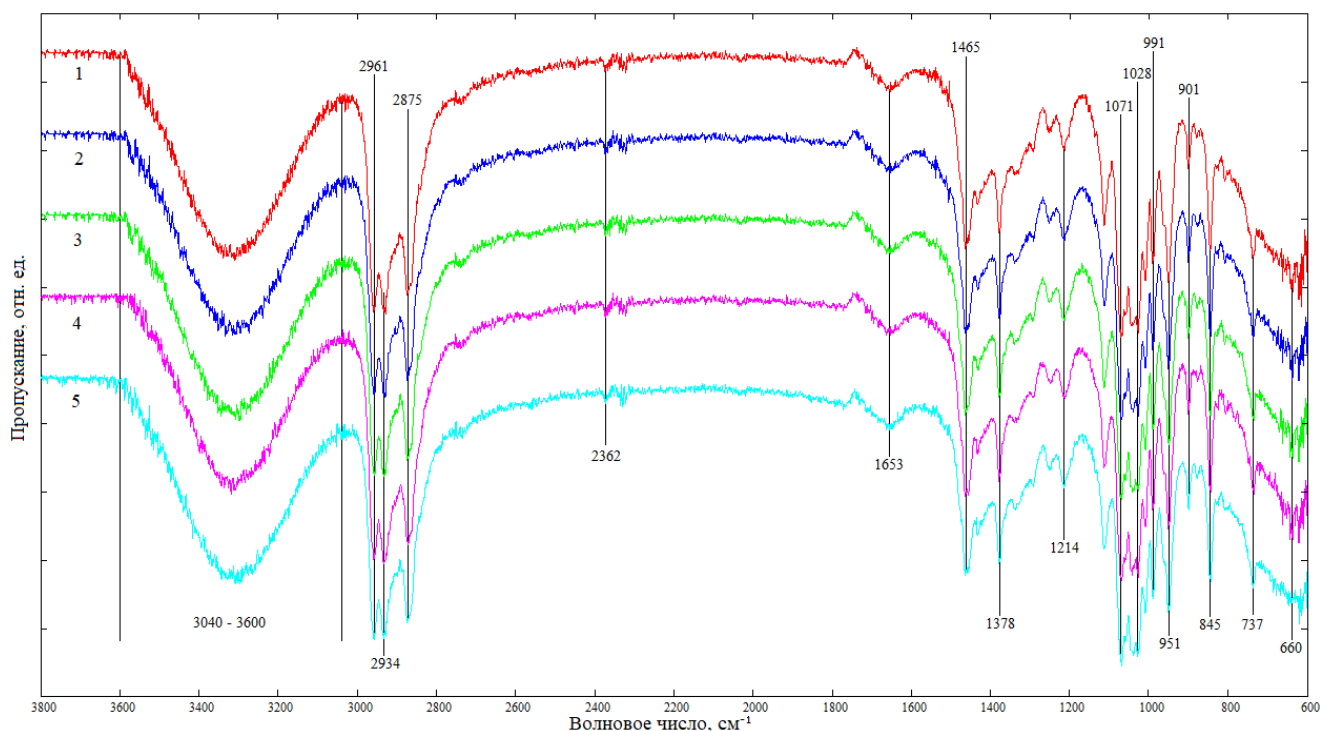


Рисунок 2.11 – Диаграмма, отражающая изменение значения пропускания на пике с максимумом  $990\text{ см}^{-1}$ , который соответствует валентным симметричным колебаниям связей Si-OH

Эксперимент №1 – исследование золь-гель наносистемы, время созревания которой равнялось 1 часу. Показатель пропускания данной наносистемы наибольший и равен 0.332 отн.ед. Минимальное значение пропускания – 0.316 отн.ед. – принадлежит золь-гель наносистеме, время созревания которой равнялось 24 часам (эксперимент №5). Эксперимент №2 показал, что значение пропускания наносистемы, смешанной в соотношении 1:2, ближе к значению пропускания золи, выдержанной в течение 1 часа, и равняется 0.327 отн.ед. Эксперимент №3 – исследование золь-гель наносистемы, смешанной в пропорции 2:1. Значение пропускания данной наносистемы ближе к значению пропускания золи, вы-

держанной в течение 24 часов, и равняется 0.321 отн.ед. Пропускание золь-гель наносистемы, смешанной в соотношении 1:1, стремится занять промежуточное значение и равняется 0.323 отн.ед.

Аналогично исследованию комбинированной золь-гель наносистемы 1 час + 24 часа, обеспечивающей формирование  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ , был проведён анализ комбинированной золь-гель наносистемы 24 часа + 48 часов, которая также обеспечивает формирование  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ . На рисунке 2.12 представлены ИК-спектры комбинированной золь-гель наносистемы 24 часа + 48 часов, обеспечивающей формирование  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ , в различных концентрациях. Для удобства восприятия ИК-спектры аддитивно смещены относительно нулевой точки по оси ординат.



1 – время созревания 24 часа; 2 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:2; 3 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:1; 4 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 2:1; 5 – время созревания 48 часов

Рисунок 2.12 – ИК-спектры пропускания комбинированной золь-гель наносистемы 24 часа + 48 часов, обеспечивающей формирование  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ , в различных концентрациях

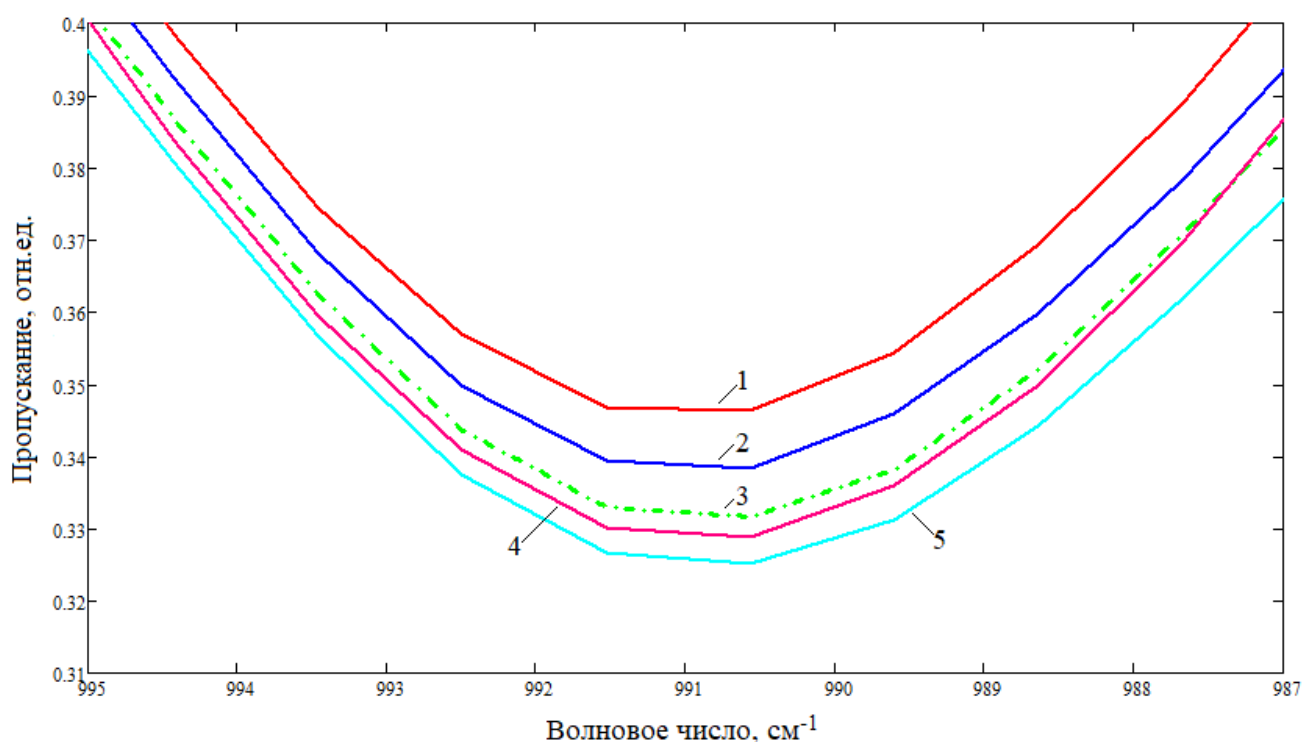
Обобщенные результаты анализа характеристических пиков и полос поглощения представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Интерпретация ИК-спектров пропускания золь-гель наносистемы 24 часа + 48 часов, обеспечивающей формирование  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$

| Положение линий поглощений, $\text{см}^{-1}$ | Интерпретация                                                                                         |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 660                                          | валентные симметричные $\text{Sn-O}_2$                                                                |
| 737                                          | деформационные колебания $\text{C-O-H}$ , $\text{O}_2\text{-Si-OH}$                                   |
| 845                                          | валентные $\text{C-C}$                                                                                |
| 901                                          | $\text{O}_3\text{-Si-OH}$                                                                             |
| 951                                          | валентные симметричные $\text{Si-OH}$                                                                 |
| 991                                          | валентные асимметричные $\text{Si-OH}$                                                                |
| 1028                                         | валентные симметричные $\text{Si-O-Si}$                                                               |
| 1071                                         | асимметричные колебания мостикового кислорода $\text{Si-O-Si}$                                        |
| 1214                                         | деформационные $\text{R-O-H}$                                                                         |
| 1378                                         | ножничные $\text{CH}_3$                                                                               |
| 1465                                         | маятниковые $\text{CH}_3$ , ножничные $\text{CH}_2$                                                   |
| 1653                                         | деформационные $\text{H-O-H}$                                                                         |
| 2362                                         | атмосферный $\text{CO}_2$                                                                             |
| 2875                                         | валентные симметричные $\text{CH}_3$ , группа, чувствительная к гидролизу $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ |
| 2934                                         | валентные симметричные $\text{CH}_2$                                                                  |
| 2961                                         | валентные симметричные $\text{CH}_3$                                                                  |
| 3040 – 3600                                  | валентные симметричные $\text{OH}$                                                                    |

Смешение данных золь-гелей в разных пропорциях, не приводит к возникновению новых характеристических колебательных мод. Это позволяет сделать вывод о том, что новые химические связи не образуются, и не происходит изменения качественного состава золь-гелей, однако, было выявлено изменение интенсивности пиков. Для анализа самосборки фрактальных нанообъектов в золь-гель наносистеме, обеспечивающей формирование  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ , был использован наиболее информативный пик поглощения при волновом числе, равном  $991 \text{ см}^{-1}$ . Данный

пик соответствует валентным симметричным колебаниям связей Si-OH. Рассматриваемая колебательная мода отвечает процессу гидролиза ТЭОС. Пик поглощения представлен на рисунке 2.13.



1 – время созревания 24 часа; 2 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:2; 3 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 1:1; 4 – комбинированная золь-гель наносистема в концентрации 2:1; 5 – время созревания 48 часов

Рисунок 2.13 – Информативный пик с максимумом  $991\text{ см}^{-1}$ , соответствующий валентным симметричным колебаниям связей Si-OH

Из рисунка 2.13 видно, что пропускание у золь-гель наносистемы, время созревания которой равнялось 24 часам, при одинаковом волновом числе, также больше, чем пропускание золь-гель наносистемы, время созревания которой составило 48 часов. При смешении данных золь в различных концентрациях, видно, что спектр пропускания стремится к спектру той золи, чья концентрация в наносистеме выше. Такие изменения связаны с образованием и ростом фрактальных агрегатов.

Для большей наглядности, на рисунке 2.14 представлена диаграмма, которая показывает разницу в значении пропускания полученных спектров.

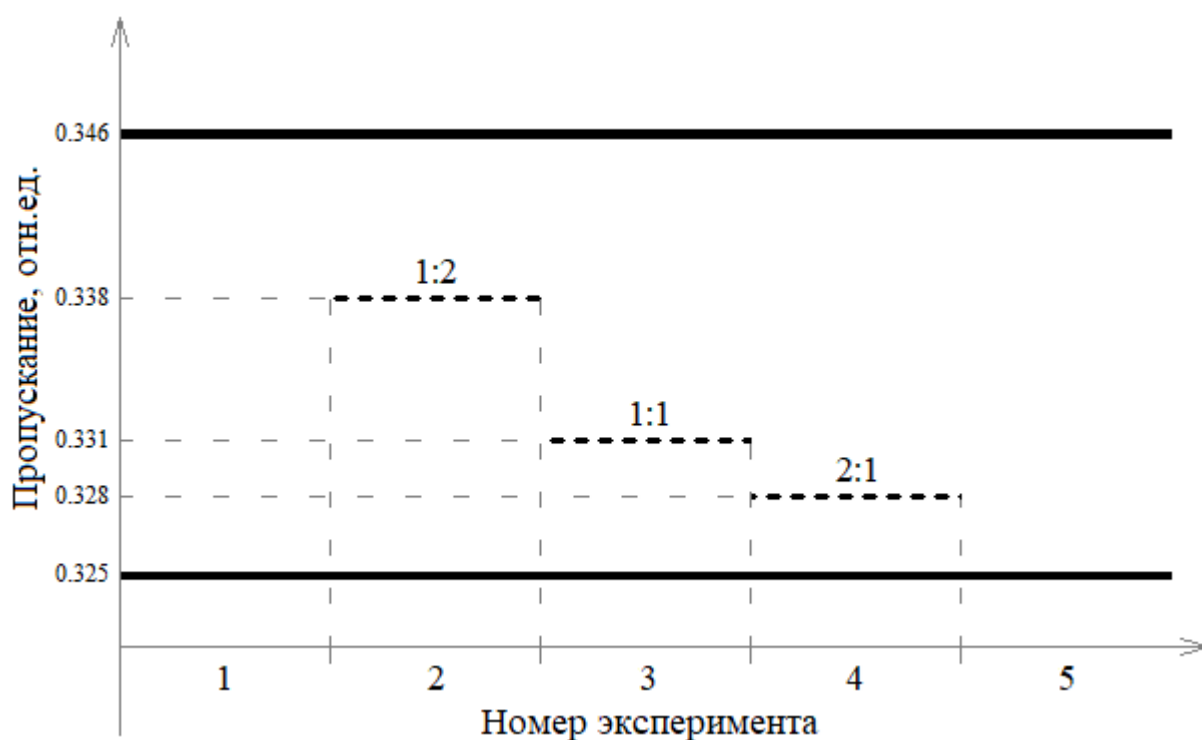


Рисунок 2.14 – График, отражающий изменение значения пропускания на пике с максимумом  $991\text{ см}^{-1}$ , который соответствует валентным симметричным колебаниям связей Si-OH

Эксперимент №1 – исследование золь-гель наносистемы, время созревания которой равнялось 24 часам. Показатель пропускания данной наносистемы наибольший и равен 0.346 отн.ед. Минимальное значение пропускания – 0.325 отн.ед. – принадлежит золь-гель наносистеме, время созревания которой равнялось 48 часам (эксперимент №5). Эксперимент №2 показал, что значение пропускания наносистемы, смешанной в соотношении 1:2, ближе к значению пропускания золи, выдержанной в течение 24 часов, и равняется 0.338 отн.ед. Эксперимент №3 – исследование золь-гель наносистемы, смешанной в пропорции 2:1. Значение пропускания данной наносистемы ближе к значению пропускания золи, выдержанной в течение 48 часов, и равняется 0.328 отн.ед. Пропускание золь-гель наносистемы, смешанной в соотношении 1:1, стремится занять промежуточное значение и равняется 0.331 отн.ед.

### 3 Анализ влияния освещённости научно-исследовательской лаборатории на работу инженера исследователя

Работа инженера-исследователя в области нанoeлектроники и нанотехнологии, а в частности разработка методов получения, исследования и контроля параметров наноструктур, требует постоянного взаимодействия с технологическим и исследовательским оборудованием.

Рабочее место инженера-исследователя – научно-исследовательская лаборатория. Данное помещение имеет следующий вид:

- 1) потолок белого цвета;
- 2) окрашенные в светло-зелёную краску стены;
- 3) покрытый светло-коричневым линолеумом пол.

Для обеспечения нормальных условий работы инженера-исследователя, размеры помещения должны соответствовать количеству работающего персонала и размещённому в них оборудованию. Санитарно-гигиенические нормы устанавливают объём помещения на одного сотрудника не менее  $19.5 \text{ м}^3$ , площадь помещения, выгороженного стенами/перегородками – не менее  $6 \text{ м}^2$ . На рабочих местах должны соблюдаться основные требования:

- 1) требования на температуру (ГОСТ 12.1.005-88);
- 2) требования на освещение (ГОСТ 12.1.004-83);
- 3) требования на изоляцию от шумов (ГОСТ 12.1.003-83);
- 4) требования на чистоту воздуха (ГОСТ 12.1.005-88)

Планировка рабочего места инженера-исследователя должна удовлетворять:

- 1) требованиям удобства выполнения работ;
- 2) требованиям экономии энергии оператора;
- 3) требованиям экономии времени оператора;

|          |      |           |                                                                                     |       |                                                                                                   |           |      |        |
|----------|------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------|--------|
|          |      |           |                                                                                     |       | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ                                                                           |           |      |        |
| Изм.     | Лист | № докум.  | Подпись                                                                             | Дата  | Анализ влияния освещённости научно-исследовательской лаборатории на работу инженера исследователя | Лит.      | Лист | Листов |
| Разраб.  |      | Старченко |  | 16.06 |                                                                                                   |           |      |        |
| Пров.    |      | Карманов  |  | 16.06 |                                                                                                   |           | 60   | 101    |
| Н.контр. |      | Рыжова    |  | 16.06 |                                                                                                   | гр. 19ПД1 |      |        |
| Утв.     |      |           |                                                                                     |       |                                                                                                   |           |      |        |

- 4) требованиям рационального использования производственных площадей;
- 5) требованиям удобства обслуживания устройств ЭВМ;
- 6) требованиям правил охраны труда.

Научно-исследовательская деятельность инженера-исследователя осуществляется на рабочих местах, которые представляют из себя прямоугольные столы стандартного размера (1500x700 мм), с комплектами оборудования, которые находятся на них.

Первое рабочее место используется для проведения исследований наноструктурированных материалов методом АСМ (атомно-силовой микроскопии) и оснащается следующим оборудованием:

- 1) компьютер, который включает в свой состав системный блок, монитор, клавиатуру и оптическую мышь;
- 2) атомно-силовой микроскоп *Solver P47*.

Второе рабочее место используется для проведения исследований материалов методом ИК-спектроскопии в ближневолновой и средневолновой инфракрасной области. Данное рабочее место оснащено следующим оборудованием:

- 1) компьютер, который включает в свой состав системный блок, монитор, клавиатуру и оптическую мышь;
- 2) ИК Фурье-спектрометр ФСМ 1201.

Во время проведения работ в научно-исследовательской лаборатории, инженер-исследователь часто сталкивается с воздействием следующих вредных факторов:

- 1) пониженная/повышенная температура воздуха на рабочем месте (ГОСТ 12.1.005-88);
- 2) высокая запыленность рабочего помещения (ГОСТ 12.1.005-88);
- 3) пониженная/повышенная влажность воздуха на рабочем месте (ГОСТ 12.1.005-88);
- 4) превышающий установленные нормы уровень шума в помещении (ГОСТ 12.1.036-81);

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 61   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

- 5) недостаточная освещенность рабочего места (естественная или искусственная) (СНиП 23-05-95);
- 6) превышающий установленные нормы уровень электромагнитного излучения (ГОСТ 12.1.045-84);
- 7) превышающий установленные нормы уровень статического электричества (ГОСТ 12.1.045-84);
- 8) превышающий установленные нормы уровень ионизирующего излучения (ГОСТ 12.1.045-84);
- 9) возможность поражения электрическим током (ГОСТ 12.1.030.-81);
- 10) пожароопасность (ГОСТ 12.1.004-91);
- 11) перенапряжение зрительного аппарата работающего;
- 12) нервно-эмоциональное перенапряжение работающего;
- 13) умственное перенапряжение работающего.

Исходя из ГОСТ 12.1.005-88, предельно-допустимой температурой воздуха на рабочем месте инженера-исследователя является температура, равная  $T = 30 \div 31^{\circ}\text{C}$  при относительной влажности воздуха 85%, либо температура, равная  $T = 40^{\circ}\text{C}$  при относительной влажности воздуха 40%. Скорость движения воздуха в помещении не должна превышать 0.2 м/с. Микроклимат научно-исследовательской лаборатории (температура, запыленность, относительная влажность), в которой проводились исследования, соответствует нормативному документу:

- 1) температура воздуха на рабочем месте от 18 до 25 °C;
- 2) относительная влажность воздуха не более 60%;
- 3) скорость движения воздуха в помещении не превышает 0.1 м/с.

Измеренный уровень шума на рабочем месте в научно-исследовательской лаборатории не превышает 60 дБА и составляет 48 дБА, что не превышает предельно-допустимое значение, установленное ГОСТ 12.1.012-90.

В научно-исследовательской лаборатории на рабочем месте инженера-исследователя установлены жидкокристаллические мониторы фирмы *Samsung* диагональю 17 дюймов. Максимальное разрешение данных мониторов составляет

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 62   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

1360x768. Частота при максимальном разрешении 75 Гц. Мониторы соответствуют требованиям стандарта ТСО-99, что говорит о пониженном уровне электромагнитного излучения. Во время проведения работ также соблюдается режим труда и отдыха.

Электробезопасность осуществляется в соответствии с ГОСТ 12.1.030.-81. Научно-исследовательская лаборатория, в которой проводились эксперименты, относится к группе помещений без повышенной опасности с точки зрения поражения электрическим током, так как:

1) отсутствует возможность одновременного прикосновения человека к металлоконструкциям, имеющим соединение с землей и металлическим корпусам электрооборудования;

2) в помещении отсутствует токопроводящая пыль.

Согласно ПУЭ 1.1.13, научно-исследовательская лаборатория оснащена токонепроводящим типом пола.

Электропитание приборов осуществляется от сети переменного тока промышленной частоты 50 Гц, напряжением 220 В с глухозаземлённой нейтралью. Согласно ПУЭ 1.1.13, данные установки являются электроустановками с напряжением до 1000 В. Все приборы обладают корпусами, следовательно, являются закрытыми приборами. Согласно ПУЭ 1.7.55, для предотвращения поражения электрическим током при прикосновении работающего к корпусу прибора в случае замыкания на него токоведущих частей, предусмотрено защитное заземление.

Оборудование подключено к сети переменного тока с напряжением 220 В с помощью трёхконтактных вилок. Третий контакт является заземлением согласно ГОСТ 12.1.030-81.

При проведении в научно-исследовательской лаборатории исследований, эксплуатации оборудования, ремонтных и профилактических работ соблюдаются следующие правила:

1) разъемы на электрооборудовании, которое подключено к сети, не коммутируются;

2) постоянный контроль электрооборудования, которое подключено к сети;

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 63   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

3) ремонт и вскрытие корпусов оборудования, которое подключено к сети, не осуществляется;

4) работа на неизвестном оборудовании без прочтения инструкции к нему не осуществляется;

5) при отсутствии заземления приборов работа на них не осуществляется.

Основными причинами возгорания в научно-исследовательской лаборатории являются:

- 1) неисправное электрооборудование;
- 2) неисправность электрической сети;
- 3) нарушение правил работы на оборудовании;
- 4) нарушение правил пожарной безопасности.

Согласно ГОСТ 12.1.004-91, в рамках предотвращения возгорания в научно-исследовательской лаборатории, предусмотрены следующие меры:

- 1) автоматические выключатели (автоматы) для незамедлительного отключения питания в электрической сети;
- 2) огнетушители ОХП-10 и ОХПВ-10;
- 3) запасные выходы для быстрой эвакуации в случае возгорания;
- 4) проведение инструктажа по технике пожарной безопасности.

Основным определяющим фактором в работе инженера-исследователя является освещённость на рабочем месте. К освещённости научно-исследовательской лаборатории предъявляются гигиенические технико-экономические требования. Правильно спроектированное и установленное освещение обеспечивает:

- 1) высокий уровень работоспособности;
- 2) пониженное негативное воздействие на зрительный аппарат;
- 3) положительное психологическое воздействие на работающего;
- 4) повышенную производительность труда.

Недостаточная освещенность на рабочем месте отрицательно влияет здоровье инженера-исследователя и на качество его работы. Данный фактор приводит к развитию зрительного утомления, которое способствует образованию близору-

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 64   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

кости, головным болям, раздражительности, нервному напряжению и стрессу, а также ослабляет внимание при выполнении работ. Слишком яркое освещение приводит к ослеплению, раздражению и рези в глазах. Неграмотно установленные источники света формируют неправильное направление света на рабочем месте, которое может создать резкие тени и блики на жидкокристаллическом мониторе. Такие явления сильно мешают воспринимать информацию с экрана, заставляя инженера-исследователя менять положение головы и корпуса, напрягать зрение. Происходит увеличение нагрузки не только на глаза, но и на шею, спину, плечи и руки, что приводит к быстрому утомлению на рабочем месте. Источники бликов могут являться:

- 1) источники света, которые расположены рядом с экраном монитора;
- 2) светлое оборудование;
- 3) яркие поверхности;
- 4) незакрытые шторами окна.

Напряжённая зрительная работа вследствие нерационального освещения может явиться причиной функциональных нарушений в зрительном аппарате инженера-исследователя и привести к расстройству зрения, а в некоторых ситуациях к полной потере.

СНиП 23-05-95 регламентирует освещение рабочих мест в научно-исследовательской лаборатории. Согласно документу, при выборе системы освещения учитываются следующие требования:

- 1) уровень освещённости определяется типом выполняемой зрительной работы;
- 2) постоянство освещения во время работы;
- 3) оптимальность направленности излучаемого осветительными приборами светового потока;
- 4) равномерность распределения яркости на рабочих поверхностях в окружающем пространстве;
- 5) отсутствие резких теней и бликов;
- 6) электробезопасность и пожаробезопасность;

7) экономичность, эффективность, долговечность и простота эксплуатации.

Во время исследования наноструктурированных материалов, от инженера-исследователя не требуется высокая точность измерений, но его работа связана с зрительным контактом с дисплеем ЭВМ, а также с работой над научно-технической документацией, поэтому рекомендуемая освещённость рабочего места при системе комбинированного освещения согласно СНиП 23-05-95 должна составлять 400 лк.

При нехватке естественного освещения, для поддержания постоянства освещенности, устанавливается комбинированное освещение. Искусственное освещение применяется как и в тёмное время суток, так и в светлое.

Лучшим вариантом для научно-исследовательской лаборатории является одностороннее боковое естественное освещение, но необходимо учитывать тот факт, что прямые и отражённые блики создают повышенную нагрузку на глаза и снижают зрительную четкость восприятия. Именно поэтому дисплей ЭВМ не должен быть установлен лицевой стороной к окну. В случаях, когда невозможно устранить расположение рабочего места рядом с окном, то дисплей должен располагаться под углом к нему. Для повышения равномерности освещенности стены научно-исследовательской лаборатории окрашивают в светлые тона. Светлый цвет выбирается из-за высокого коэффициента отражения будущего покрытия. Для исключения возможности засвечивания дисплея ЭВМ прямым световым потоком, источники искусственного освещения располагаются параллельно линии зрения оператора, сбоку от рабочего места.

Для реализации комбинированного освещения в помещении, в качестве источников искусственного света используются люминесцентные лампы ЛБ 80, световой поток которых составляет 5200 лм. Данные лампы имеют высокую световую отдачу и создают более рассеянный свет, чем точечные источники света такие как: лампы накаливания, галогенные и газоразрядные лампы высокого давления. Также люминесцентные лампы обладают высоким сроком службы (около 10 лет) и близким к естественному спектральным составом излучаемого света. Основным недостатком таких ламп является эффект мерцания, поэтому необходимо

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 66   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

соблюдать предельно-допустимое значение коэффициента пульсации освещенности рабочего места, которое не должно превышать 15% согласно СНиП 23-05-95.

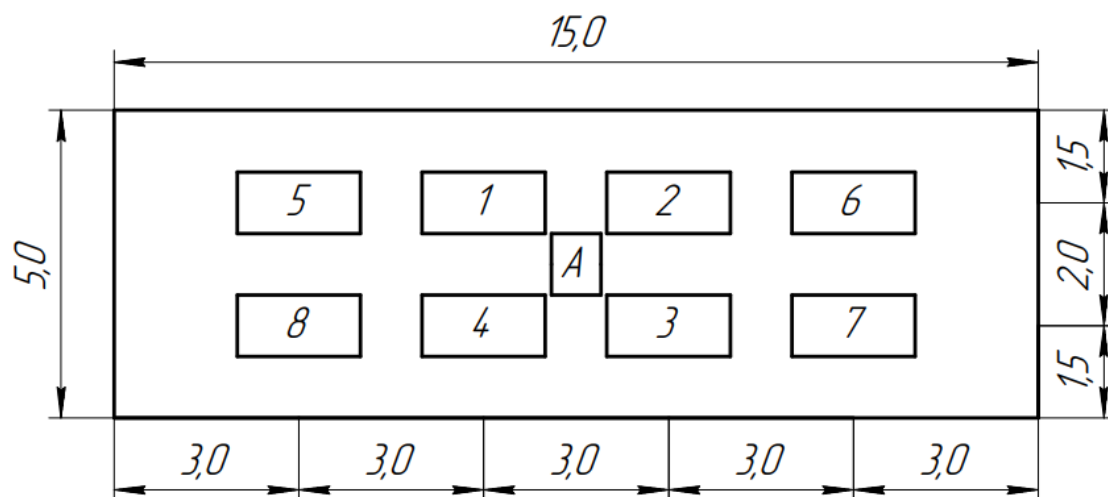
Для проверки соответствия используемой системы освещения в научно-исследовательской лаборатории СНиП 23-05-95, произведём расчёт освещенности рабочего места инженера-исследователя точечным методом. Этот метод применяется для расчёта местного, общего равномерного и локализованного освещения при любом расположении освещаемых поверхностей.

Нормируемая минимальная освещенность рабочего места ( $E$ ) рассчитывается по формуле:

$$E = \frac{F \cdot m \cdot e \cdot p \cdot Y}{1000 \cdot K_3 \cdot h}, \quad (3.1)$$

где  $F$  – световой поток светильника, лм;  $m$  – коэффициент, учитывающий отраженную составляющую света и действие удаленных светильников (1.05 – 1.2);  $e$  – условная освещенность, которая создавалась бы  $i$ -м светильником при установке в нем лампы 1000 лк;  $p$  – расстояние от плоскости, в которой расположена контрольная точка, до проекции светильника, м;  $Y$  – коэффициент, учитывающий переход от горизонтальной плоскости к вертикальной;  $K_3$  – коэффициент запаса, учитывающий запыление светильников и износ источников света (1.5 – 2);  $h$  – высота подвеса светильников над расчётной поверхностью, м.

Рабочее место инженера-исследователя – научно-исследовательская лаборатория – помещение длиной 15 м, шириной 5 м и высотой 3.5 м. Искусственное освещение создают 8 светильников типа ОД с прямым косинусным светораспределением. В каждом светильнике установлены две люминесцентные лампы ЛБ-80 (световой поток 5200 лм). На рисунке 3.1 представлено расположение светильников в научно-исследовательской лаборатории.



*A* – контрольная точка; 1 – 8 – светильники

Рисунок 3.1 – Расположение светильников в научно-исследовательской лаборатории

В каждом из светильников установлены 2 люминесцентные лампы ЛБ-80, которые имеют световой поток 5200 лм, следовательно, световой поток светильника  $F = 2 \cdot 5200 \text{ лм} = 10400 \text{ лм}$ .

Коэффициент, который учитывает отраженную составляющую света и действие удаленных светильников для люминесцентных ламп, имеет значение, равное  $m = 1.1$ .

Так как научно-исследовательская лаборатория относится к помещениям с малым выделением пыли, следовательно, коэффициент запаса светильников люминесцентных ламп  $K_3 = 1.5$ .

Плоскость нормирования освещенности располагается на высоте 0.8 м от пола, следовательно, высота подвеса светильников над рабочей поверхностью имеет значение  $h = 3.5 \text{ м} - 0.8 \text{ м} = 2.7 \text{ м}$ .

Условная освещенность, которая создавалась бы  $i$ -м светильником при установке в нем лампы 1000 лк рассчитывается по формуле:

$$e_i = \frac{I_\alpha \cdot \cos^3 \alpha_i}{h^2}, \quad (3.2)$$

где  $I_\alpha$  – сила света по направлению к точке;  $\alpha_i$  – угол между нормалью к поверхности, которой принадлежит точка и лучом падающего света.

Угол между нормалью к поверхности, которой принадлежит точка и лучом падающего света рассчитывается по формуле:

$$\alpha_i = \arctg\left(\frac{d_i}{h}\right), \quad (3.3)$$

где  $d_i$  – расстояние от контрольной точки  $A$  до проекции светильника.

Расстояние от контрольной точки  $A$  до проекции светильников 1 – 4 рассчитывается по выражению:

$$d_1 = d_2 = d_3 = d_4 = \sqrt{1.5^2 + 1^2} \text{ м} = 1.8 \text{ м} \quad (3.4)$$

Расстояние от контрольной точки  $A$  до проекции светильников 5 – 8 рассчитывается по выражению:

$$d_5 = d_6 = d_7 = d_8 = \sqrt{4.5^2 + 1^2} \text{ м} = 4.6 \text{ м} \quad (3.5)$$

По формуле (3.3) рассчитаем угол между нормалью к поверхности, которой принадлежит точка и лучом падающего света для 1 – 4 светильников:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \arctg\left(\frac{1.8 \text{ м}}{2.7 \text{ м}}\right) = 34^\circ$$

По формуле (3.3) рассчитаем угол между нормалью к поверхности, которой принадлежит точка и лучом падающего света для 5 – 8 светильников:

$$\alpha_5 = \alpha_6 = \alpha_7 = \alpha_8 = \arctg\left(\frac{4.6 \text{ м}}{2.7 \text{ м}}\right) = 60^\circ$$

Сила света по направлению к точке для 1 – 4 светильников равна:

$$I_1 = I_2 = I_3 = I_4 = 225 \text{ кд}$$

Сила света по направлению к точке для 5 – 8 светильников равна:

$$I_5 = I_6 = I_7 = I_8 = 135 \text{ кд}$$

По формуле (3.2) определим условную освещенность, которая создавалась бы 1 – 4 светильниками при установке в них ламп 1000 лк:

$$e_1 = e_2 = e_3 = e_4 = \frac{225 \text{ кд} \cdot \cos^3(34^\circ)}{(2.7 \text{ м})^2} = 17.8 \text{ лк}$$

По формуле (3.2) определим условную освещенность, которая создавалась бы 5 – 8 светильниками при установке в них ламп 1000 лк:

$$e_5 = e_6 = e_7 = e_8 = \frac{135_{\text{кд}} \cdot \cos^3(60^\circ)}{(2.7_{\text{м}})^2} = 2.4 \text{ лк}$$

Условная освещенность, которая создавалась бы 1 – 8 светильниками при установке в них ламп 1000 лк рассчитывается по формуле:

$$e = e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 + e_6 + e_7 + e_8 \quad (3.6)$$

Подставив в формулу (3.6) численные значения, рассчитаем условную освещенность, которая создавалась бы 1 – 8 светильниками при установке в них ламп 1000 лк:

$$e = 17.8_{\text{лк}} + 17.8_{\text{лк}} + 17.8_{\text{лк}} + 17.8_{\text{лк}} + 2.4_{\text{лк}} + 2.4_{\text{лк}} + 2.4_{\text{лк}} + 2.4_{\text{лк}} = 80.8_{\text{лк}}$$

Коэффициент, учитывающий переход от горизонтальной плоскости к вертикальной, рассчитывается по формуле:

$$Y_i = \cos \theta + \frac{d_i}{h} \cdot \sin \theta, \quad (3.7)$$

где  $\theta$  – угол наклона вертикальной плоскости, равный  $90^\circ$ .

Подставив в формулу (3.7) численные значения, рассчитаем коэффициент, учитывающий переход от горизонтальной плоскости к вертикальной для 1 – 4 светильников:

$$Y_1 = Y_2 = Y_3 = Y_4 = \cos(90^\circ) + \frac{1.8_{\text{м}}}{2.7_{\text{м}}} \cdot \sin(90^\circ) = 0.67$$

Подставив в формулу (3.7) численные значения, рассчитаем коэффициент, учитывающий переход от горизонтальной плоскости к вертикальной для 5 – 8 светильников:

$$Y_5 = Y_6 = Y_7 = Y_8 = \cos(90^\circ) + \frac{4.6_{\text{м}}}{2.7_{\text{м}}} \cdot \sin(90^\circ) = 1.70$$

С учетом всего выше изложенного, рассчитаем освещенность рабочего места инженера исследователя по формуле (3.1):

$$E = \frac{10400 \cdot 80.8 \cdot 1.1 \cdot 1 \cdot 2.37}{1000 \cdot 1.5 \cdot 2.7} = 541_{\text{лк}}$$

Полученный результат освещенности рабочего места инженера-исследователя удовлетворяет установленным СНиП 23-05-95 нормам. Таким об-

разом, реализованная на рабочем месте инженера-исследователя система освещения удовлетворяет требованиям безопасности и удобства труда.

На основе проведенного анализа можно сделать вывод о том, что микроклимат, уровень шума и освещенность удовлетворяют установленным требованиям нормативных документов для помещений данного типа (ГОСТ 12.1.003-83 и СНиП 23-05-95).

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 71   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были достигнуты следующие результаты:

1. Проведён сравнительный анализ металлооксидных материалов для высокочувствительных и быстродействующих газовых сенсоров.

2. Приготовлены золь-гель наносистемы двух составов:

1) золь-гель наносистема, обеспечивающая формирование ZnO;

2) золь-гель наносистема, обеспечивающая формирование SiO<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>.

3. Приготовлены пленкообразующие золь-гель наносистемы с различным временем созревания:

1) комбинированная золь-гель наносистема 1 час + 24 часа в различной концентрации, обеспечивающая формирование ZnO;

2) комбинированная золь-гель наносистема 1 час + 24 часа в различной концентрации, обеспечивающая формирование SiO<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>;

3) комбинированная золь-гель наносистема 24 часа + 48 часов в различной концентрации, обеспечивающая формирование ZnO;

4) комбинированная золь-гель наносистема 24 часа + 48 часов в различной концентрации, обеспечивающая формирование SiO<sub>2</sub> – SnO<sub>2</sub>.

4. Разработана методика синтеза металлооксидных наноматериалов (ZnO, SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>), позволяющая обеспечить контроль морфологии поверхности пленок в рамках методов и подходов наноструктурной инженерии.

5. Проведены спектроскопические исследования образцов.

6. Проведены исследования методом растровой электронной микроскопии.

В данной работе проводился анализ влияния различных концентраций золь-гелей одного состава, но разного времени созревания, на процесс самосборки фрактальных нанообъектов. Приготовленные пленкообразующие золи смешивались для проведения исследований в следующих пропорциях:

1) 1:2;

2) 1:1;

3) 2:1.

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 72   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

На следующем этапе необходимо было выяснить, как смешение золь с разным временем созревания отражается на качественном составе конечной золь-гель наносистемы.

Смешение золь не привело к возникновению новых характеристических колебательных мод, что позволяет сделать вывод о том, что новые химические связи не образуются, и, следовательно, не происходит изменения качественного состава золь, однако, было выявлено изменение интенсивности пиков. При смешении золь в различных концентрациях, видно, что спектр пропускания стремится к спектру той золи, чья концентрация в наносистеме выше. Такие изменения связаны с образованием и ростом фрактальных агрегатов. Прогнозируется, что материалы с подобными свойствами будут обладать высокой чувствительностью и селективностью.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. G. Korotcenkov, *The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors*, Mater. Sci. Eng. R., Vol. 61, pp. 1-39, 2008.
2. G. Korotcenkov and V. Sysoev, *Conductometric metal oxide gas sensors*, In: G. Korotcenkov (ed). *Chemical Sensors*, Vol. 4: Solid State Devices. Momentum Press, New York, pp. 39-186, 2011.
3. Korotcenkov, B.K. Cho, *Thin film SnO<sub>2</sub>-based gas sensors: Film thickness influence*. Sens. Actuators B 142 (2009) 321-330.
4. Hunter G. W. et al. *Editors' choice—Critical review—A critical review of solid state gas sensors* //Journal of The Electrochemical Society. – 2020. – T. 167. – №. 3. – C. 037570.
5. Li T. et al. *The combination of two-dimensional nanomaterials with metal oxide nanoparticles for gas sensors: a review* //Nanomaterials. – 2022. – T. 12. – №. 6. – C. 982.
6. Korotcenkov G., Brinzari V., Ham M. H. *Materials acceptable for gas sensor design: Advantages and limitations* //Key Engineering Materials. – 2018. – T. 780. – C. 80-89.
7. Rothschild A., Komem Y. *The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors* //Journal of Applied Physics. – 2004. – T. 95. – №. 11. – C. 6374-6380.
8. Mirzaei A., Hashemi B., Janghorban K.  *$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based nanomaterials as gas sensors* //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – T. 27. – C. 3109-3144.
9. Dai J. et al. *Printed gas sensors* //Chemical Society Reviews. – 2020. – T. 49. – №. 6. – C. 1756-1789.
10. Arshak K. et al. *A review of gas sensors employed in electronic nose applications* //Sensor review. – 2004.
11. Bai H., Shi G. *Gas sensors based on conducting polymers* //Sensors. – 2007. – T. 7. – №. 3. – C. 267-307.

|      |      |          |         |      |                                |      |
|------|------|----------|---------|------|--------------------------------|------|
|      |      |          |         |      | <b>ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ</b> | Лист |
|      |      |          |         |      |                                | 74   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                                |      |

12. Wang Y., Yeow J. T. W. *A review of carbon nanotubes-based gas sensors* // *Journal of sensors*. – 2009. – T. 2009.
13. Mao S., Lu G., Chen J. *Nanocarbon-based gas sensors: progress and challenges* // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – T. 2. – №. 16. – C. 5573-5579.
14. Majumdar S., Nag P., Devi P. S. *Enhanced performance of CNT/SnO<sub>2</sub> thick film gas sensors towards hydrogen* // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – T. 147. – №. 1-2. – C. 79-85.
15. Nikolic M. V. et al. *Semiconductor gas sensors: Materials, technology, design, and application* // *Sensors*. – 2020. – T. 20. – №. 22. – C. 6694.
16. Xu Y. et al. *In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoplates with different crystallinity and porosity: controllable synthesis and gas-sensing properties investigation* // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – T. 787. – C. 1063-1073.
17. Moseley P. T. *Progress in the development of semiconducting metal oxide gas sensors: A review* // *Measurement Science and Technology*. – 2017. – T. 28. – №. 8. – C. 082001.
18. Bartolomé J. et al. *Ethanol gas sensing mechanisms of p-type NiO at room temperature* // *Applied Surface Science*. – 2022. – T. 579. – C. 152134.
19. Ren Q. et al. *Resistive-type hydrogen sensors based on zinc oxide nanostructures* // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2020. – T. 167. – №. 6. – C. 067528.
20. Liang J. et al. *NO<sub>2</sub> gas sensing performance of a VO<sub>2</sub> (B) ultrathin vertical nanosheet array: experimental and DFT investigation* // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2021. – T. 13. – №. 27. – C. 31968-31977.
21. Vázquez-López A. et al. *High-performance room-temperature conductometric Gas sensors: materials and strategies* // *Chemosensors*. – 2022. – T. 10. – №. 6. – C. 227.
22. Ihokura K., Watson J. *The stannic oxide gas sensor principles and applications*. – CRC press, 2017.
23. Jian Y. et al. *Gas sensors based on chemi-resistive hybrid functional nano-materials* // *Nano-Micro Letters*. – 2020. – T. 12. – C. 1-43.

24. Yang B., Myung N. V., Tran T. T. *1D metal oxide semiconductor materials for chemiresistive gas sensors: a review* // *Advanced Electronic Materials*. – 2021. – Т. 7. – №. 9. – С. 2100271.
25. Bae H. J. et al. *Self-organization of maze-like structures via guided wrinkling* // *Science advances*. – 2017. – Т. 3. – №. 6. – С. e1700071.
26. Guo C. F. et al. *Path-Guided Wrinkling of Nanoscale Metal Films* // *Advanced materials*. – 2012. – Т. 24. – №. 22. – С. 3010-3014.
27. Moon M. W. et al. *Wrinkled hard skins on polymers created by focused ion beam* // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2007. – Т. 104. – №. 4. – С. 1130-1133.
28. Bae H. J. et al. *Biomimetic microfingerprints for anti-counterfeiting strategies* // *Advanced Materials*. – 2015. – Т. 27. – №. 12. – С. 2083-2089.
29. Manikandan B. et al. *Properties of sol gel synthesized ZnO nanoparticles* // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – Т. 29. – №. 11. – С. 9474-9485.
30. Al-Ariki S. et al. *Synthesis and comparative study on the structural and optical properties of ZnO doped with Ni and Ag nanopowders fabricated by sol gel technique* // *Scientific Reports*. – 2021. – Т. 11. – №. 1. – С. 1-11.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Задание на выпускную квалификационную работу

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 77   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

«Утверждаю»

Зав. кафедрой НиМЭ

Пронин И.А.

(фамилия, инициалы)

«09» июня 2023 г.

**З А Д А Н И Е**  
на бакалаврскую работу

1. Студент(ка) гр. 19ПД1 факультета информационных технологий и электроники

Направление подготовки 11.03.04. «Электроника и нанoeлектроника»

Профиль Микроэлектроника и твердотельная электроника

Старченко Григорий Олегович

(фамилия, имя, отчество)

2. Руководитель Карманов Андрей Андреевич

(фамилия, имя, отчество)

3. Тема бакалаврской работы Наноструктурная инженерия металлооксидных слоев для сенсорных приложений

Тема утверждена приказом ПГУ № 359а/о от «04» апреля 2023 г.

4. Техническое задание на бакалаврскую работу (вид работы: разработка, проектирование, исследование, и т.д.; назначение; основные параметры; условия функционирования и т.д.)

Спектроскопические исследования комбинированных золь-гель наносистем с различным временем созревания в целях наноструктурной инженерии:

1) Золь-гель наносистема  $ZnO$ ;

2) Золь-гель наносистема  $SnO_2 - SiO_2$ .

Время созревания золя:

1) 1 час;

2) 24 часа;

3) Комбинированная золь-гель наносистема 1 час + 24 часа в различной концентрации;

4) Комбинированная золь-гель наносистема 2 дня + 1 день в различной концентрации.

5. Объем и содержание основной части бакалаврской работы

5.1. Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, обоснований, описаний, расчетов и т.д.)

1. Анализ методов и подходов наноструктурной инженерии

1.1 Сравнительный анализ материалов для высокочувствительных и быстродействующих газовых сенсоров

1.2 Основные методы и подходы наноструктурной инженерии

1.3 Методы управления самосборкой наноструктур

2. Спектроскопические исследования комбинированных золь-гель наносистем с различным временем созревания

2.1 Методика эксперимента

## 2.2 Анализ результатов эксперимента

### 3. Анализ влияния освещённости научно-исследовательской лаборатории на работу инженера-исследователя

#### 5.2. Иллюстративная часть (перечень и содержание чертежей и слайдов презентации)

1) Титульный лист, слайд 1;

2) Цель и задачи исследования, слайд 1;

3) Актуальность и научная новизна исследования, слайд 1;

4) Методика синтеза металлооксидных слоев ZnO слайд 1;

5) ИК-спектры золь-гель наносистем, обеспечивающих формирование ZnO, слайдов 2;

6) Сравнение спектров золь-гель наносистем, обеспечивающих формирование ZnO, слайд 1;

7) Анализ данных РЭМ металлооксидных слоев ZnO, слайд 1;

8) Методика синтеза металлооксидных слоев SnO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>, слайд 1;

9) ИК-спектры золь-гель наносистем, обеспечивающих формирование SnO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>, слайдов 2;

10) Сравнение спектров золь-гель наносистем, обеспечивающих формирование SnO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>, слайд 1;

11) Анализ данных РЭМ металлооксидных слоев SnO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>, слайд 1;

12) Анализ влияния освещённости научно-исследовательской лаборатории на работу инженера-исследователя, слайд 1;

13) Заключение, слайд 1.

## 6. Консультанты и содержание дополнительных разделов

6.1. \_\_\_\_\_

Консультант \_\_\_\_\_

7. Календарный график по выполнению бакалаврской работы

| Наименование этапов работы                                                                           | Объем работы | Срок выполнения | Подпись руководителя, консультанта                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Анализ методов и подходов наноструктурной инженерии                                                  | 30%          | 09.06.2023 г.   |  |
| Спектроскопические исследования комбинированных золь-гель наносистем с различным временем созревания | 40%          | 10.06.2023 г.   |  |
| Анализ влияния освещённости научно-исследовательской лаборатории на работу инженера-исследователя    | 10%          | 12.06.2023 г.   |  |
| Графическая часть                                                                                    | 10%          | 13.06.2023 г.   |  |
| Оформление пояснительной записки                                                                     | 10%          | 14.06.2023 г.   |  |

Руководитель бакалаврской работы

подпись

Карманов А.А.

фамилия, инициалы

Дата выдачи задания

« 09 »

июня

2023 г.

Задание к исполнению принял

подпись

Старченко Г.О.

фамилия, инициалы

« 09 »

июня

2023 г.

Бакалаврскую работу к защите допустить

Декан факультета

подпись

Кревчик В.Д.

фамилия, инициалы

« 19 »

июня

2023 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

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

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 81   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |

Ректору Пензенского государственного  
университета Гулякову А.Д.  
студента 4 курса ФИТЭ очной формы  
обучения  
Старченко Григория Олеговича

### ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Старченко Григорий Олегович, студент(ка) 4 курса очной формы обучения направления подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника, Микроэлектроника и твердотельная электроника, прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ» бакалаврской выпускной квалификационной работы на тему «Наноструктурная инженерия металлооксидных слоев для сенсорных приложений», 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(а) 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.

Стар « 16.06.2023 »

ВКР представлена на проверку « 16.06.2023 »

Руководитель ВКР « Карманов »

Карманов А.А.

## Протокол

проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» выпускной  
бакалаврской работы на тему «*Наноструктурная инженерия  
металлооксидных слоев для сенсорных приложений*»

студента (ки) 4 курса Старченко Г.О.

направления подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника,

профиль «Микроэлектроника и твердотельная электроника»

Руководитель ВКР Карманов А.А.



### СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа  
на наличие заимствований

Пenza State University

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ ANTIPLAGIAT.VUZ

Автор работы: Старченко Григорий Олегович  
Самодетектирование  
расчитано для: Старченко Григорий Олегович  
Название работы: Наноструктурная инженерия металлооксидных слоев для сенсорных приложений  
Тип работы: Выпускная квалификационная работа  
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

### РЕЗУЛЬТАТЫ

■ ОТЧЕТ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАН: НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

|                 |        |                 |        |
|-----------------|--------|-----------------|--------|
| СОВПАДЕНИЯ      | 43.29% | СОВПАДЕНИЯ      | 43.29% |
| ОРИГИНАЛЬНОСТЬ  | 56.64% | ОРИГИНАЛЬНОСТЬ  | 56.64% |
| ЦИТИРОВАНИЯ     | 6.07%  | ЦИТИРОВАНИЯ     | 6.07%  |
| САМОЦИТИРОВАНИЯ | 0%     | САМОЦИТИРОВАНИЯ | 0%     |

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 16.06.2023

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 16.06.2023 12:32

Структура документа: Проверенные разделы: содержание с.1, основная часть с.2-71, библиография с.72-74

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 ИББ; Коллекция ИББ; Перефразирование по eLIBRARY.RU; Перефразирование по СПС ГАРАНТ: аналитика; Перефразирование по Интернету; Перефразирование по Интернету (EN); Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перефразирование по коллекции

Работу проверил: Головацкий Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи: 16.06.2023 г.

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.

Руководитель ВКР

« 16 » 06 2023 год

подпись

Карманов А.А.  
фамилия, инициалы



АНТИПЛАГИАТ  
ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАИМСТВОВАНИЙ

## СПРАВКА

Пензенский государственный университет

о результатах проверки текстового документа  
на наличие заимствований

### ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Старченко Григорий Олегович  
Самоцитирование  
рассчитано для: Старченко Григорий Олегович  
Название работы: Наноструктурная инженерия металлооксидных слоев для сенсорных приложений  
Тип работы: Выпускная квалификационная работа  
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

### РЕЗУЛЬТАТЫ

■ ОТЧЕТ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАЛСЯ: НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

СОВПАДЕНИЯ 43.29%  
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ 50.64%  
ЦИТИРОВАНИЯ 6.07%  
САМОЦИТИРОВАНИЯ 0%

СОВПАДЕНИЯ 43.29%  
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ 50.64%  
ЦИТИРОВАНИЯ 6.07%  
САМОЦИТИРОВАНИЯ 0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 16.06.2023

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 16.06.2023 12:32

Структура  
документа:

Проверенные разделы: содержание с.1, основная часть с.2-71, библиография с.72-74

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: Головяшкин Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи:

16.06.2023 г.

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.

ПРИЛОЖЕНИЕ В  
(обязательное)  
Презентация ВКР

|      |      |          |         |      |                         |      |
|------|------|----------|---------|------|-------------------------|------|
|      |      |          |         |      | ПГУ 2. 11.03.04. 016 ПЗ | Лист |
|      |      |          |         |      |                         | 85   |
| Изм. | Лист | № докум. | Подпись | Дата |                         |      |



Пензенский государственный университет  
Кафедра «Нано– и микроэлектроника»



# Наноструктурная инженерия металлооксидных слоев для сенсорных приложений

Выполнил: студент гр. 19 ПД1  
**Старченко Г.О.**

Научный руководитель:  
к.ф-м.н., доцент - **Карманов А.А.**

# Цель и задачи исследования

Цель: разработка методов и подходов наноструктурной инженерии металлооксидных наноматериалов ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ ) для сенсорных приложений.

Задачи:

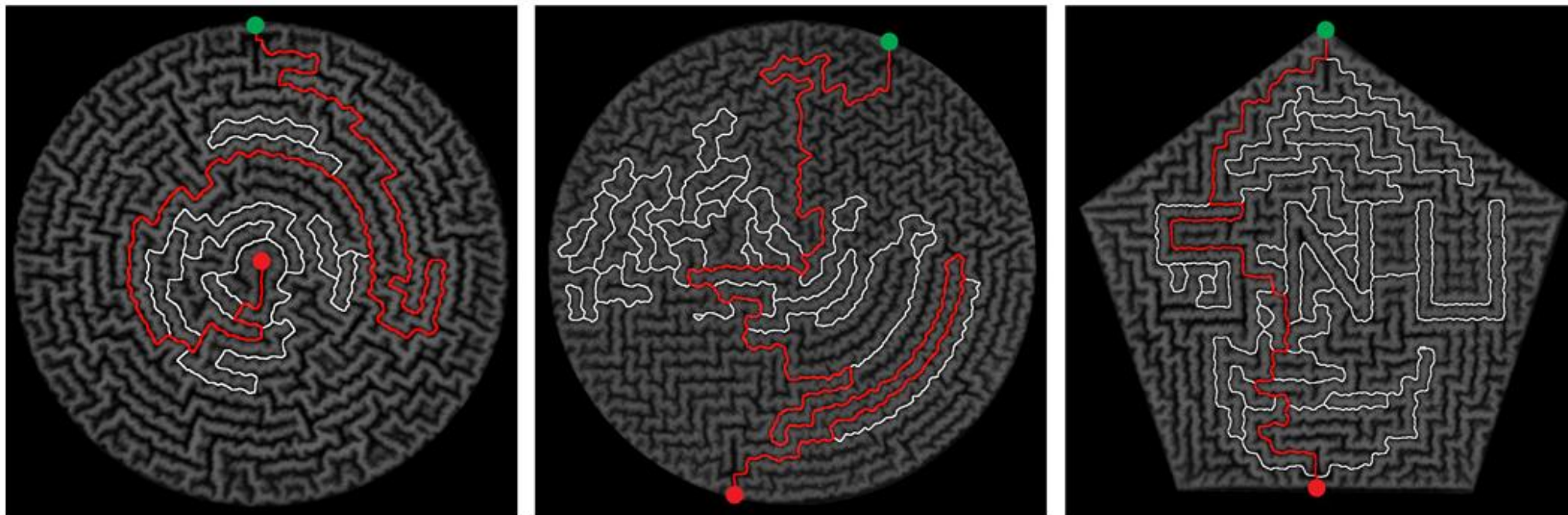
1. Сравнительный анализ металлооксидных материалов для высокочувствительных и быстродействующих газовых сенсоров.
2. Разработка методики синтеза металлооксидных наноматериалов ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ ), позволяющей обеспечить контроль морфологии поверхности пленок в рамках методов и подходов наноструктурной инженерии.
3. Комплексное исследование металлооксидных материалов современными методами нанодиагностики, включая инфракрасную Фурье-спектроскопию и растровую электронную микроскопию.

# Актуальность и научная новизна исследования

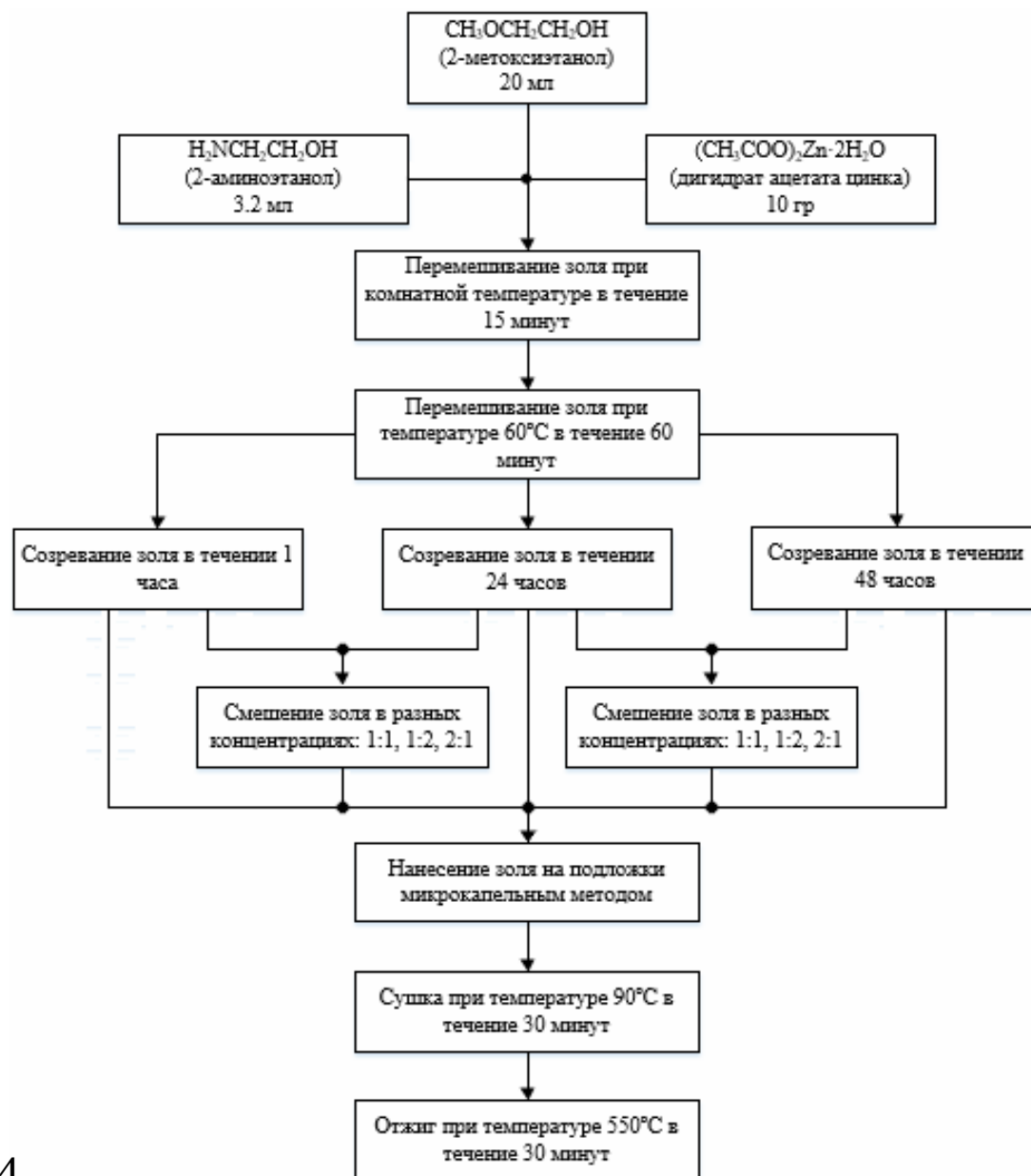
В настоящее время не существует методов, позволяющих целенаправленно оптимизировать все требуемые структурные параметры металлооксидных газочувствительных материалов: размер кристаллитов, пористость, площадь межкристаллических барьеров и т.д.

Если удастся разработать технологии, позволяющие оптимизировать конкретный структурный параметр металлооксидных материалов, то появятся дополнительные возможности для улучшения характеристик сенсоров, таких как чувствительность, быстродействие и стабильность.

Один из наиболее перспективных путей оптимизации структурных параметров – управление процессами самосборки.



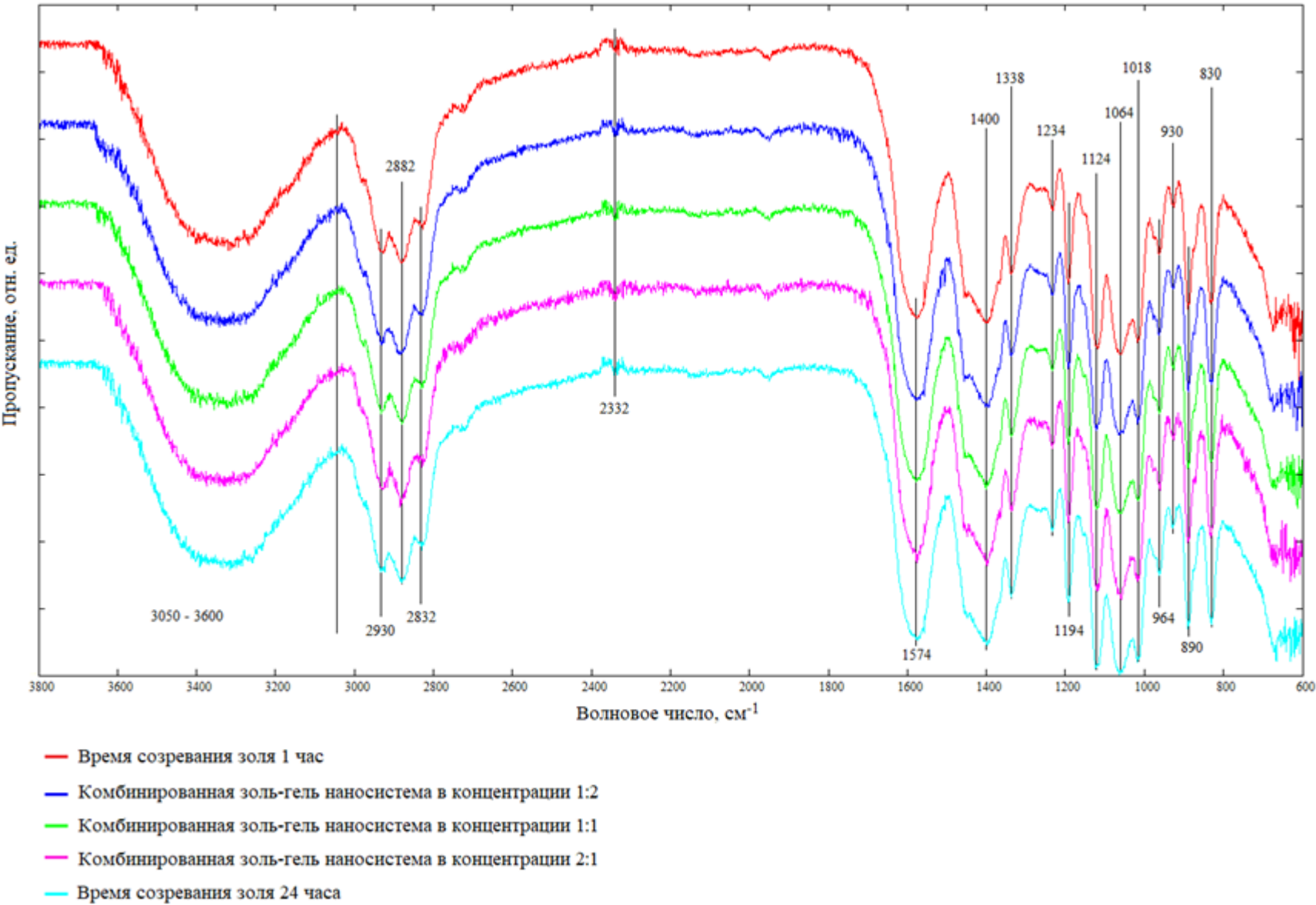
# Методика синтеза металлооксидных слоев ZnO



## Ключевые идеи:

- 1) Управление морфологией металлооксидных слоев ZnO путем вариации времени созревания пленкообразующих золь;
- 2) Комбинирование золь-гель наносистем с различным временем созревания для обеспечения требуемых структурных параметров металлооксидных слоев

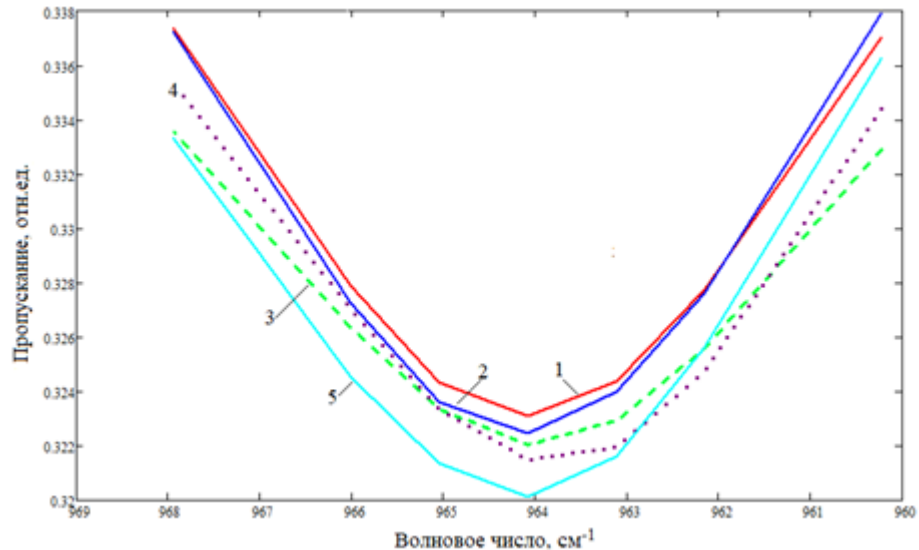
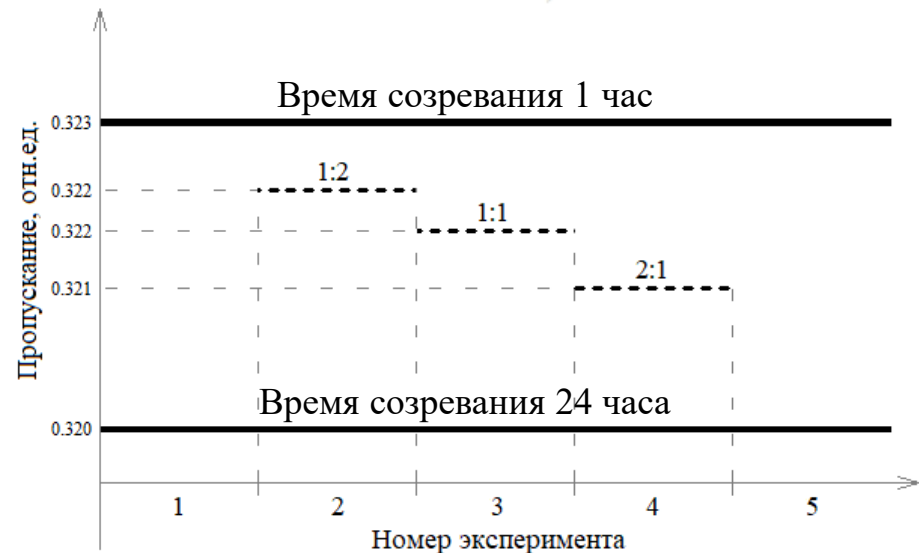
# ИК-спектры золь-гель наносистем, обеспечивающих формирование ZnO



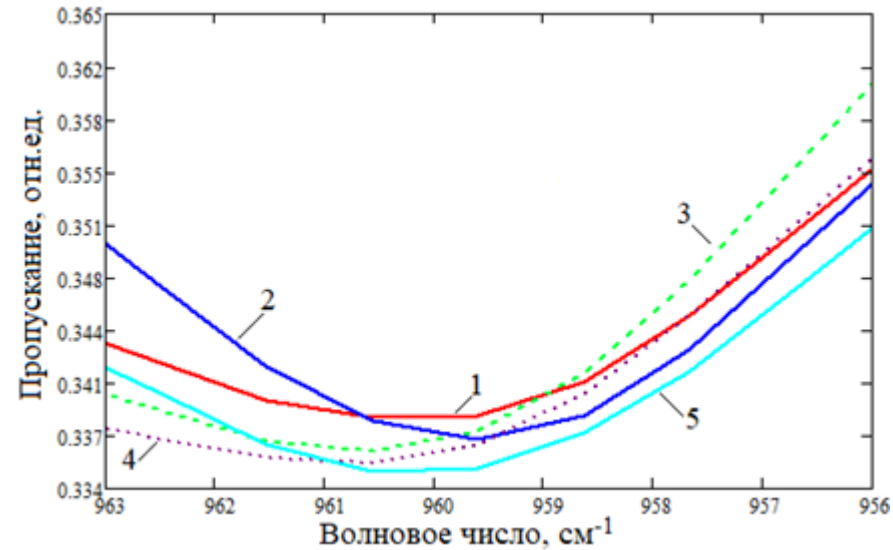
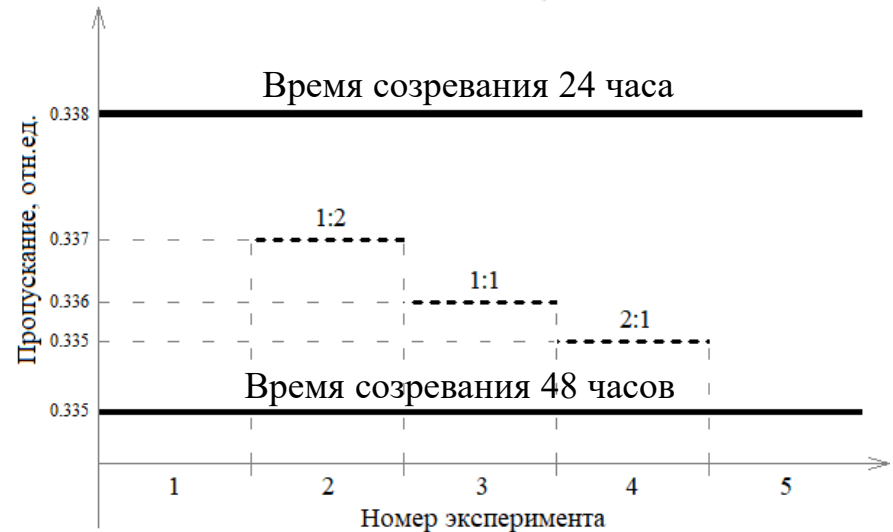
| Положение линий поглощений, см <sup>-1</sup> | Интерпретация                                                             |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 830, 890                                     | валентные C-C, внеплоскостные N-H                                         |
| 930, 964                                     | группа чувствительная к гидролизу R-COO <sup>-</sup> , деформационные O-H |
| 1018, 1064                                   | валентные C-CH <sub>3</sub>                                               |
| 1124                                         | валентные C-O-C                                                           |
| 1194                                         | валентные C-N                                                             |
| 1234                                         | валентные C-O-CH <sub>3</sub>                                             |
| 1338                                         | деформационные C-O-H, валентные симметричные COO <sup>-</sup>             |
| 1400                                         | деформационные -CH <sub>2</sub> -CO-                                      |
| 1574                                         | валентные асимметричные COO <sup>-</sup>                                  |
| 2332                                         | атмосферный CO <sub>2</sub>                                               |
| 2832                                         | валентные симметричные CH <sub>2</sub>                                    |
| 2882                                         | валентные симметричные CH <sub>3</sub>                                    |
| 2930                                         | валентные асимметричные CH <sub>2</sub>                                   |
| 3050 - 3600                                  | валентные асимметричные OH                                                |

# Сравнение спектров золь-гель наносистем, обеспечивающих формирование ZnO

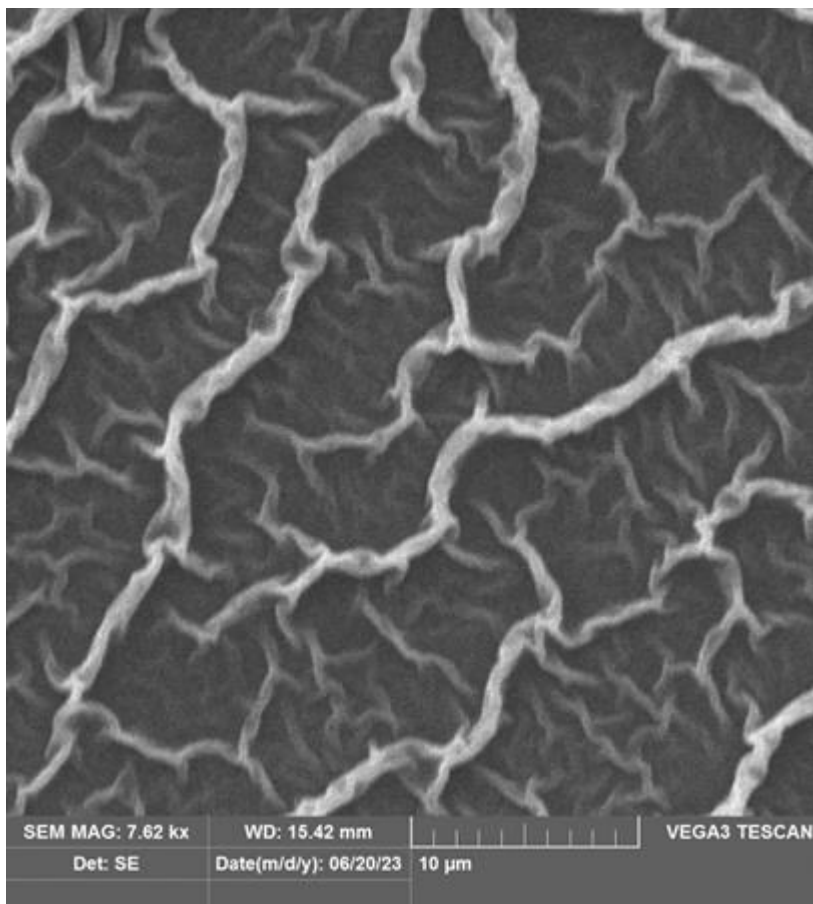
золь-гель наносистема 1 час + 24 часа



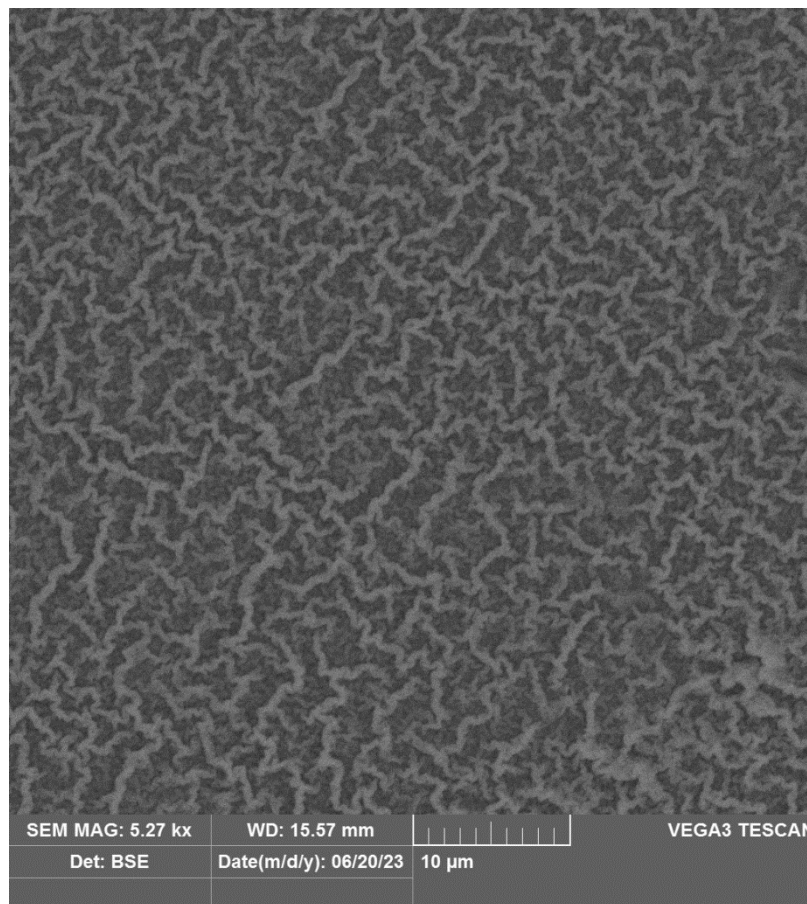
золь-гель наносистема 24 часа + 48 часов



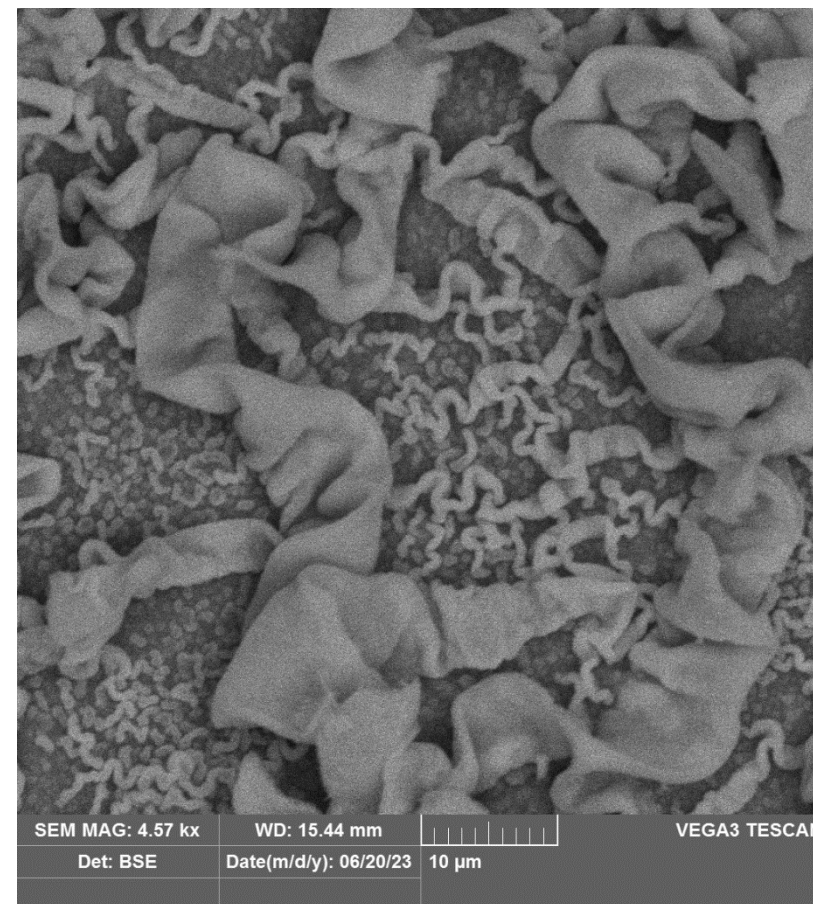
# Анализ данных РЭМ металлооксидных слоев ZnO



Золь-гель наносистема,  
обеспечивающая  
формирование ZnO.  
Время созревания 1 час.

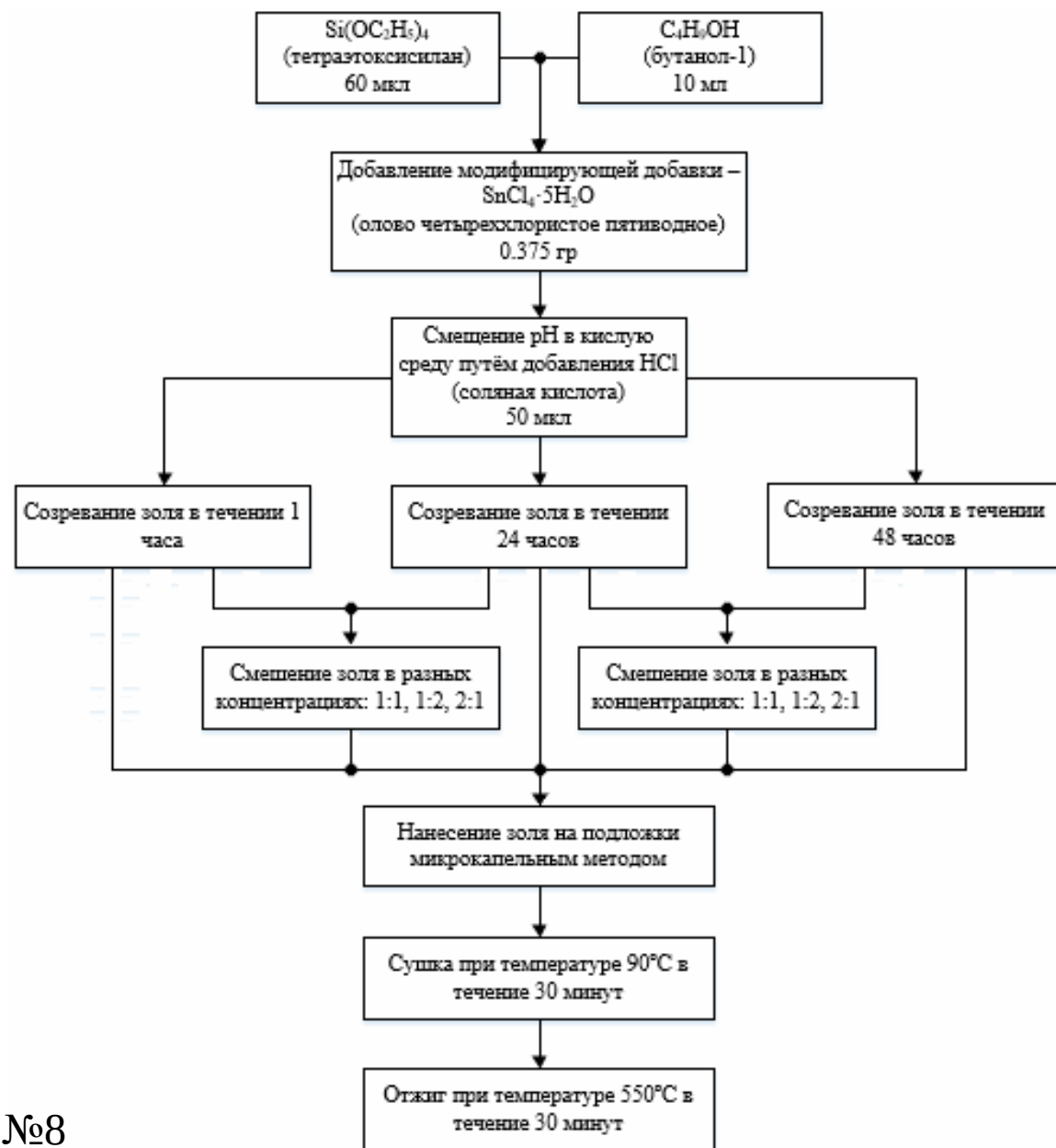


Золь-гель наносистема,  
обеспечивающая  
формирование ZnO.  
Время созревания 24 часа.



Комбинированная золь-гель  
наносистема 1 час + 24 часа,  
обеспечивающая  
формирование ZnO.

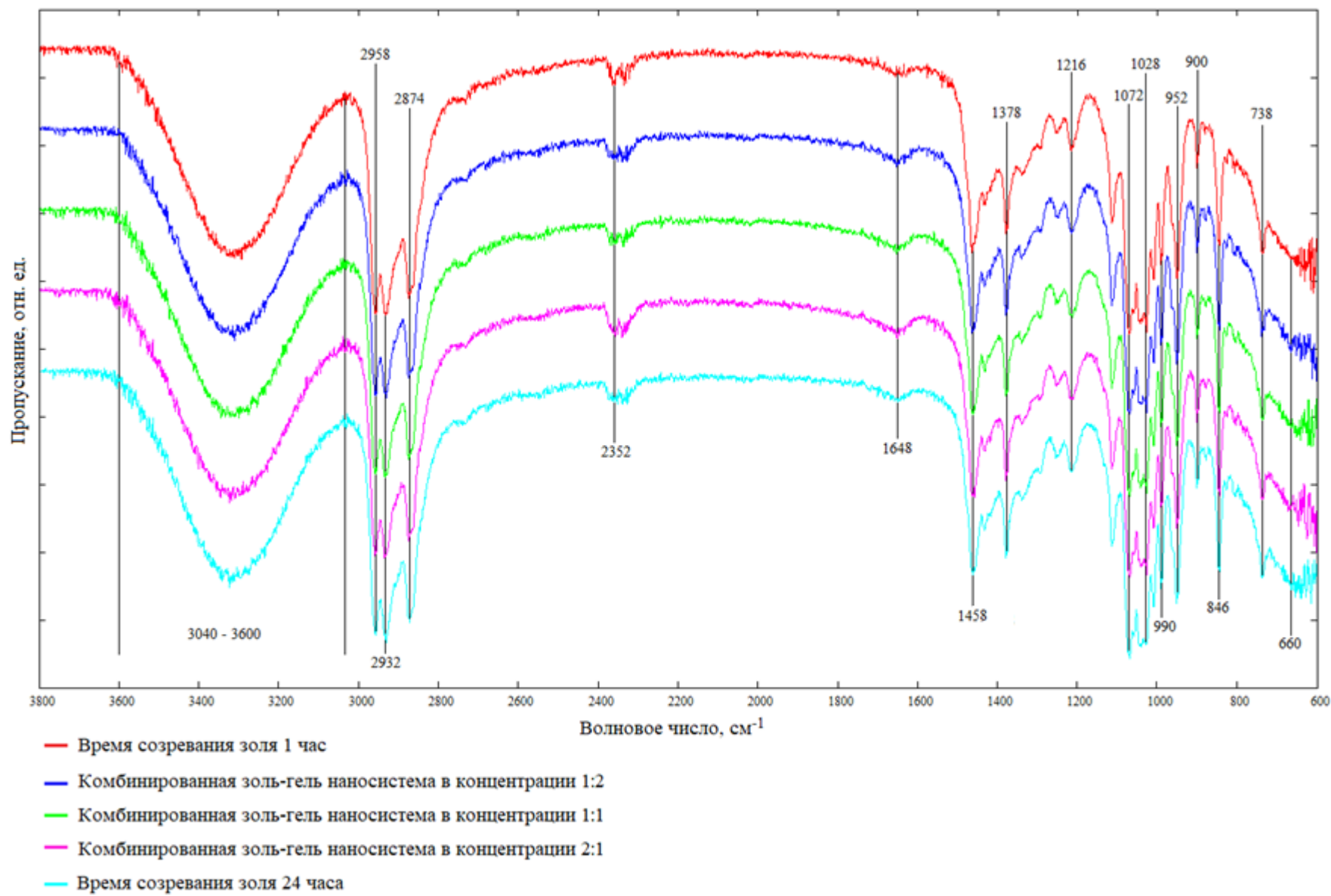
# Методика синтеза металлооксидных слоев $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$



## Ключевые идеи:

- 1) Управление морфологией металлооксидных слоев  $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$  путем вариации времени созревания пленкообразующих золь;
- 2) Комбинирование золь-гель наносистем с различным временем созревания для обеспечения требуемых структурных параметров металлооксидных слоев

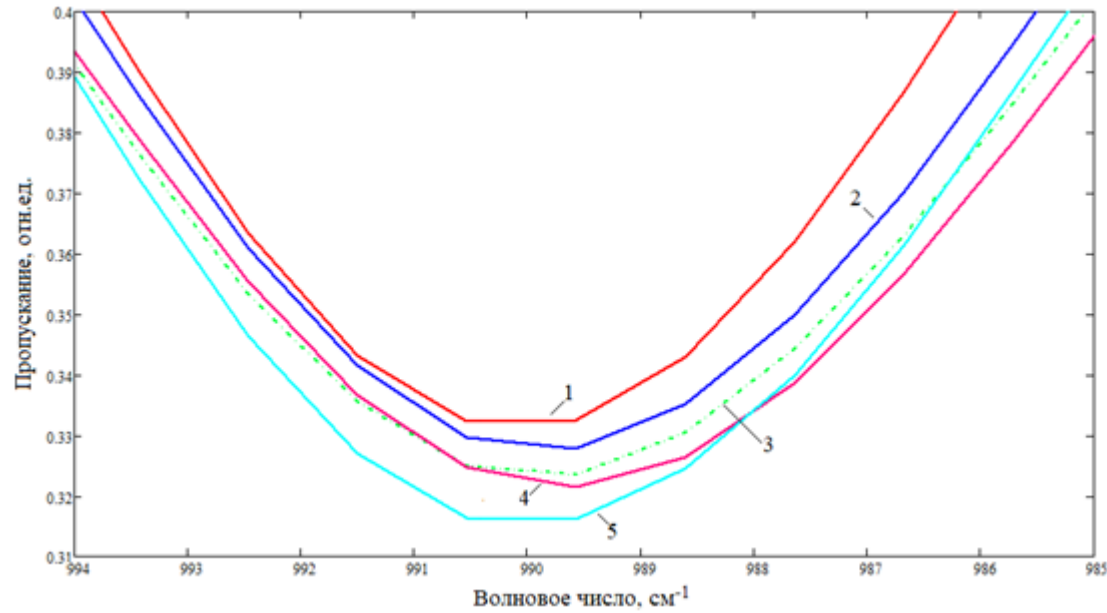
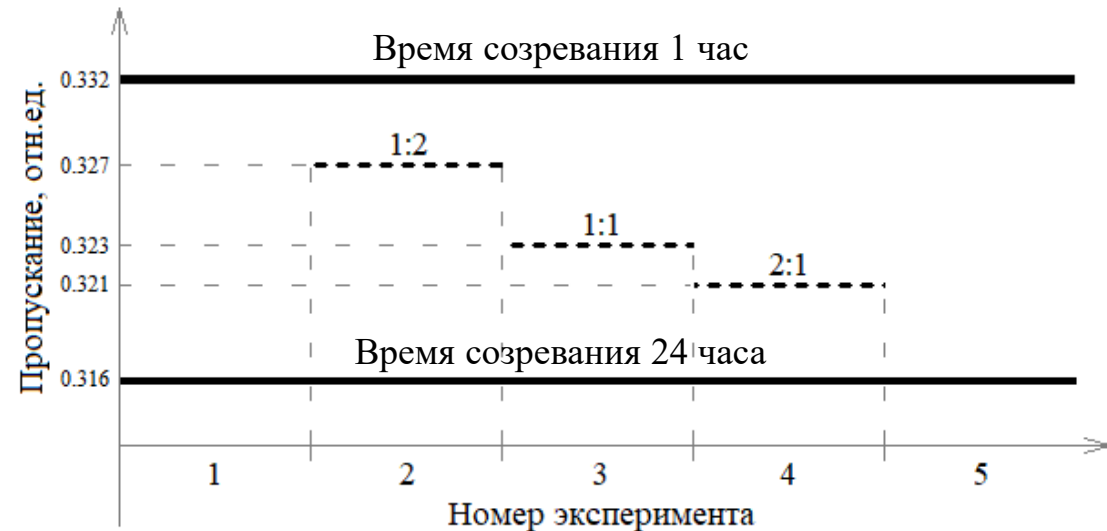
ИК-спектры золь-гель наносистем, обеспечивающих формирование SnO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>



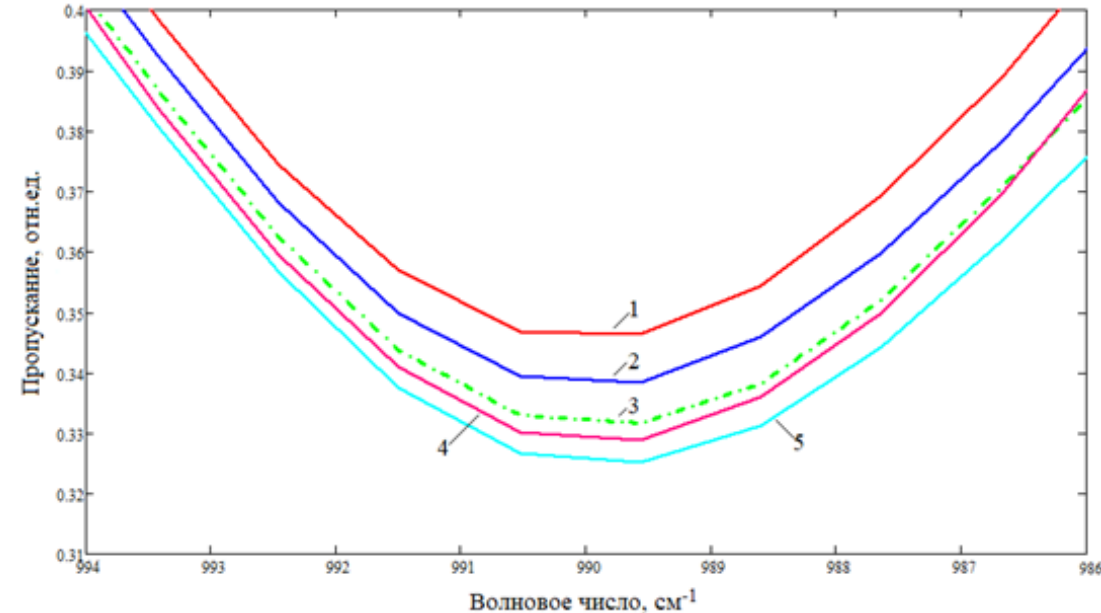
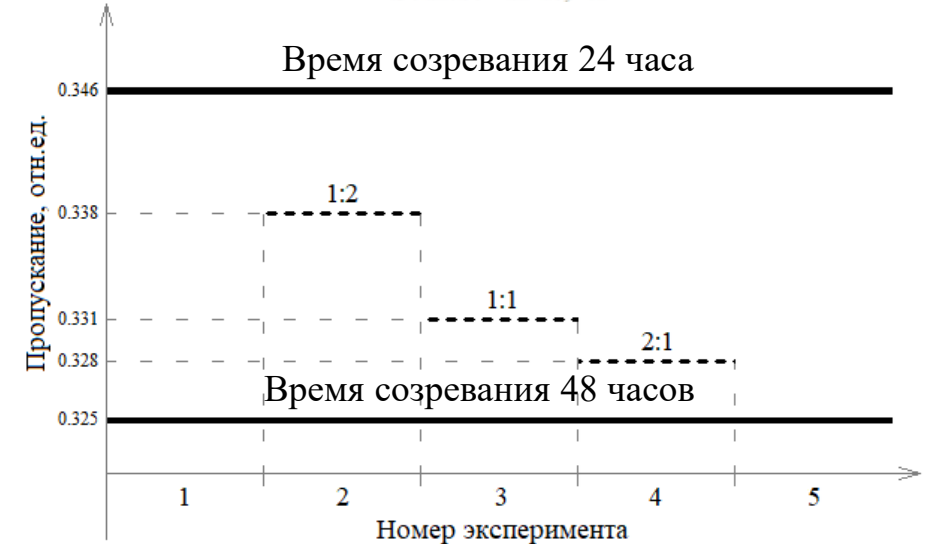
| Положение линий поглощений, см <sup>-1</sup> | Интерпретация                                                                                                  |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 660                                          | валентные симметричные Sn-O                                                                                    |
| 738                                          | деформационные колебания C-O-H, O <sub>2</sub> -Si-OH                                                          |
| 846                                          | валентные C-C                                                                                                  |
| 900                                          | O <sub>3</sub> -Si-OH                                                                                          |
| 952                                          | валентные симметричные Si-OH                                                                                   |
| 990                                          | валентные асимметричные Si-OH                                                                                  |
| 1028                                         | валентные симметричные Si-O-Si                                                                                 |
| 1072                                         | асимметричные колебания мостикового кислорода Si-O-Si                                                          |
| 1216                                         | деформационные R-O-H                                                                                           |
| 1378                                         | ножничные CH <sub>3</sub>                                                                                      |
| 1458                                         | маятниковые CH <sub>3</sub> , ножничные CH <sub>2</sub>                                                        |
| 1648                                         | деформационные H-O-H                                                                                           |
| 2352                                         | атмосферный CO <sub>2</sub>                                                                                    |
| 2874                                         | валентные симметричные CH <sub>3</sub> , группа, чувствительная к гидролизу Si-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| 2932                                         | валентные симметричные CH <sub>2</sub>                                                                         |
| 2958                                         | валентные симметричные CH <sub>3</sub>                                                                         |
| 3040 - 3600                                  | валентные симметричные OH                                                                                      |

# Сравнение спектров золь-гель наносистем, обеспечивающих формирование $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

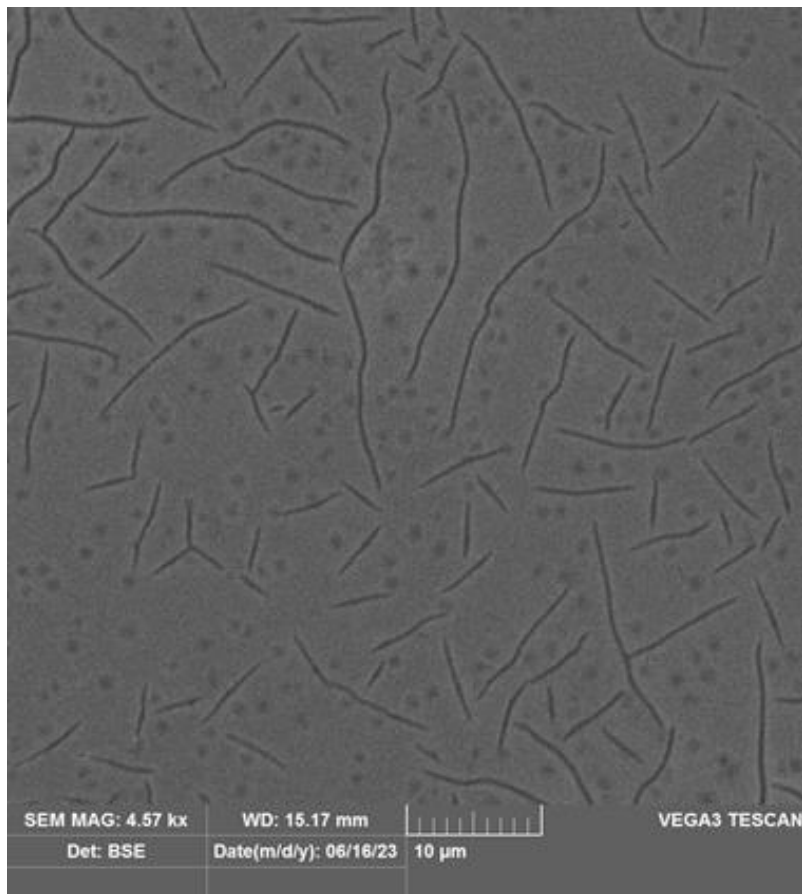
золь-гель наносистема 1 час + 24 часа



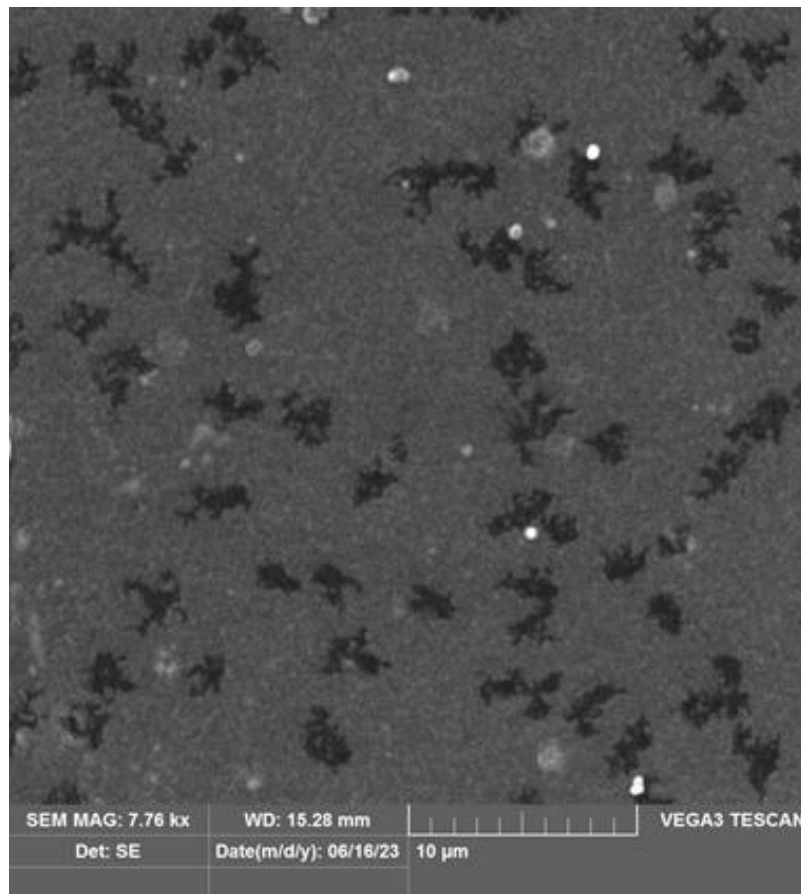
золь-гель наносистема 24 часа + 48 часов



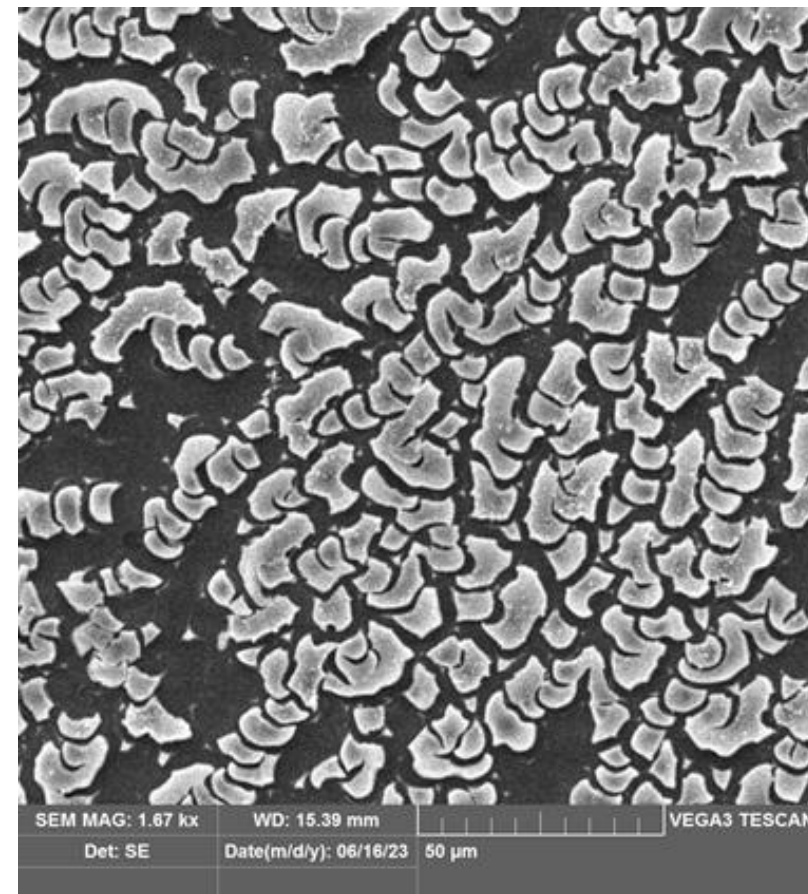
# Анализ данных РЭМ металлооксидных слоев $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$



Золь-гель наносистема,  
обеспечивающая  
формирование  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ .  
Время созревания 1 час.



Золь-гель наносистема,  
обеспечивающая  
формирование  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ .  
Время созревания 24 часа.



Комбинированная золь-гель  
наносистема 1 час + 24 часа,  
обеспечивающая  
формирование  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ .

# Анализ влияния освещённости научно-исследовательской лаборатории на работу инженера исследователя

Основным определяющим фактором в работе инженера-исследователя является освещённость на рабочем месте. Правильно спроектированное и установленное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, пониженное негативное воздействие на зрительный аппарат, положительное психологическое воздействие на работающего, повышенную производительность труда.

Недостаточная освещённость на рабочем месте отрицательно влияет здоровье инженера-исследователя и на качество его работы. Данный фактор приводит к развитию зрительного утомления, которое способствует образованию близорукости, головным болям, раздражительности, нервному напряжению и стрессу, а также ослабляет внимание при выполнении работ.

По формуле, представленной ниже был произведён расчёт освещённости на рабочем месте инженера-исследователя:

$$E = \frac{F \cdot m \cdot e \cdot p \cdot Y}{1000 \cdot K_3 \cdot h}$$

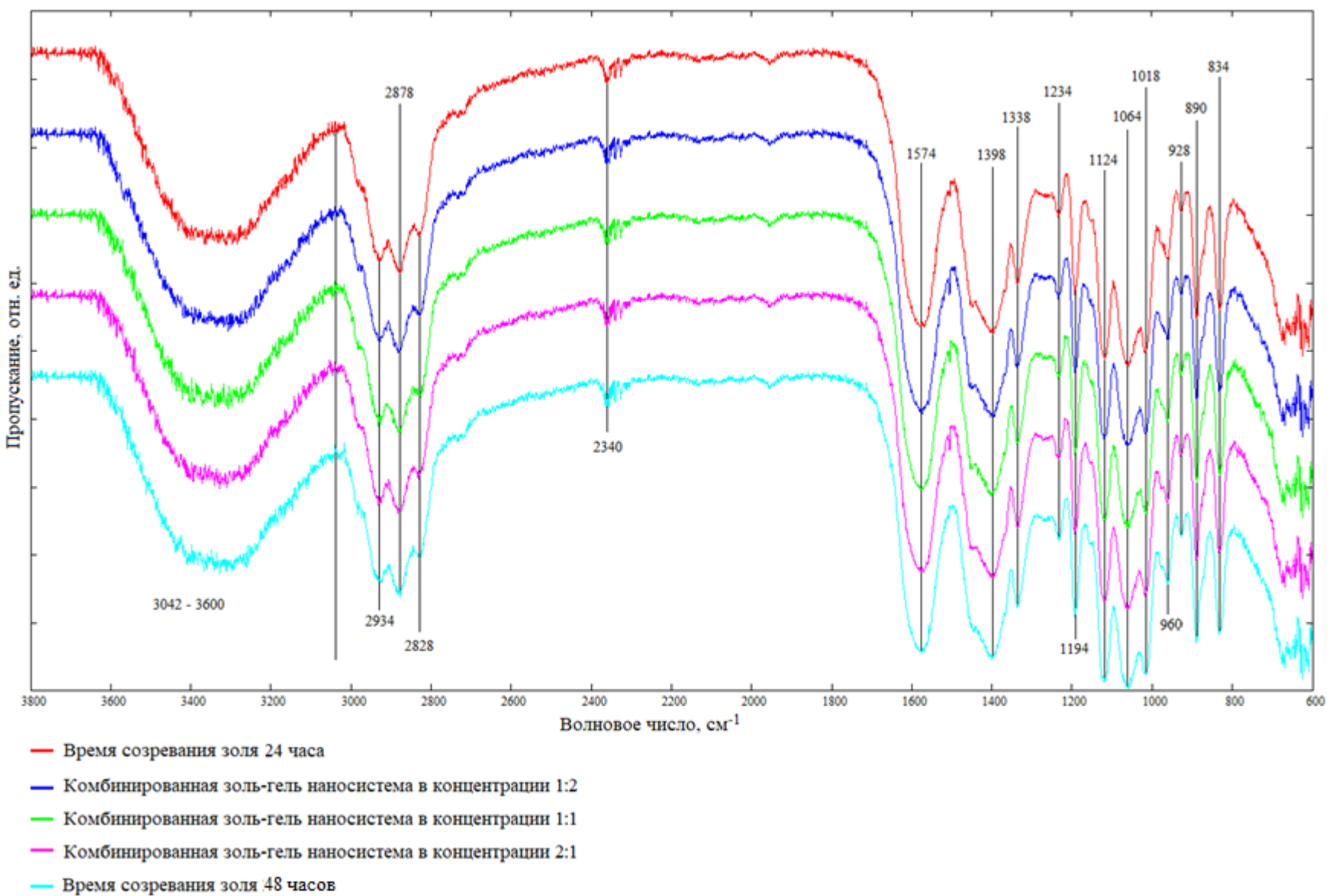
Полученный результат освещённости рабочего места инженера-исследователя удовлетворяет установленным СНиП 23-05-95 нормам. Таким образом, реализованная на рабочем месте инженера-исследователя система освещения удовлетворяет требованиям безопасности и удобства труда.

# Заключение

1. Проведён сравнительный анализ металлооксидных материалов для высокочувствительных и быстродействующих газовых сенсоров.
2. Разработана методика синтеза металлооксидных наноматериалов ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ ), позволяющая обеспечить контроль морфологии поверхности пленок в рамках методов и подходов наноструктурной инженерии.
3. Проведено комплексное исследование металлооксидных материалов современными методами нанодиагностики, включая инфракрасную Фурье-спектроскопию и растровую электронную микроскопию.

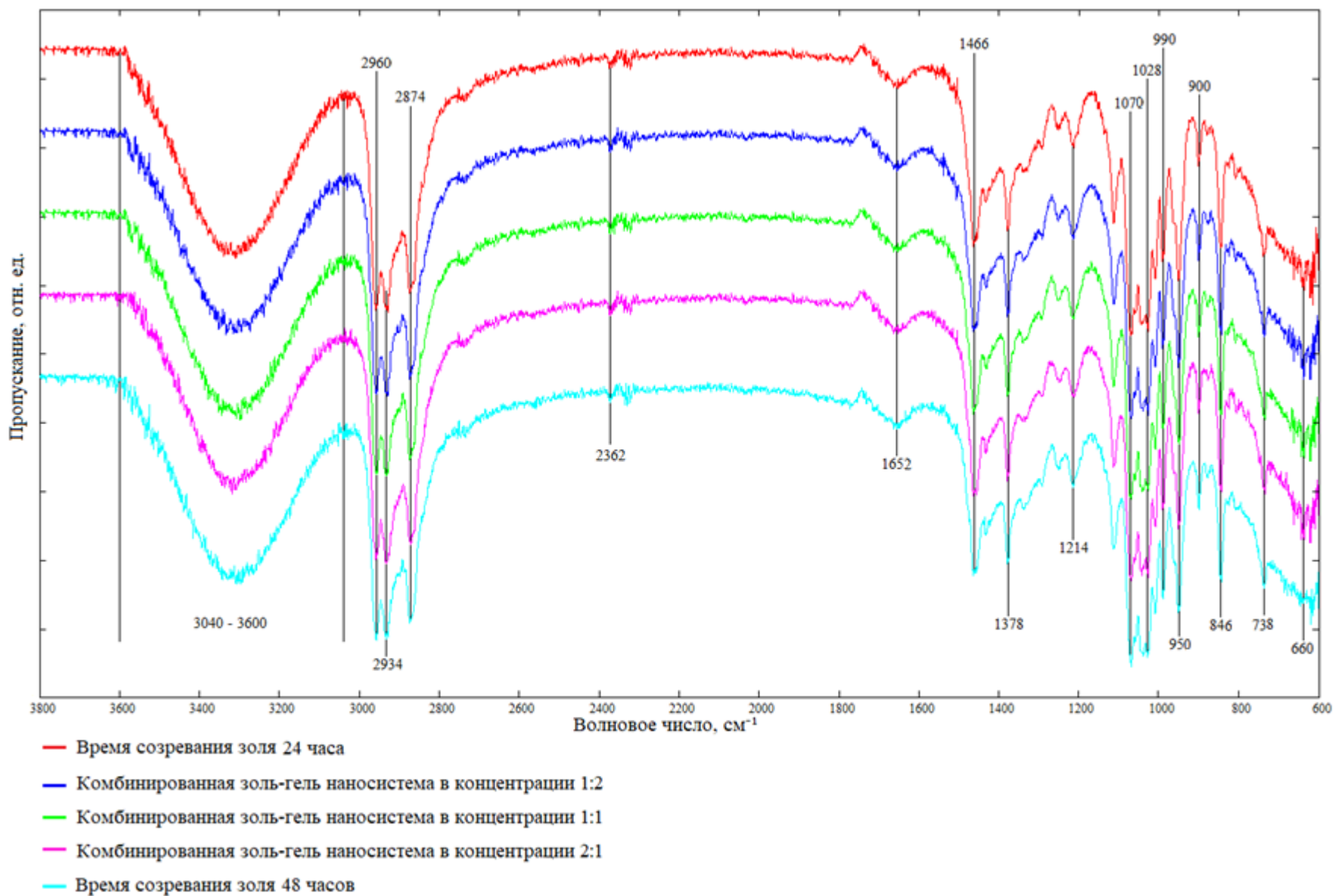
Спасибо за внимание!

# ИК-спектры золь-гель наносистем, обеспечивающих формирование ZnO



| Положение линий поглощений, см <sup>-1</sup> | Интерпретация                                                             |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 834, 890                                     | валентные C-C, внеплоскостные N-H                                         |
| 928, 960                                     | группа чувствительная к гидролизу R-COO <sup>-</sup> , деформационные O-H |
| 1018, 1064                                   | валентные C-CH <sub>3</sub>                                               |
| 1124                                         | валентные C-O-C                                                           |
| 1194                                         | валентные C-N                                                             |
| 1234                                         | валентные C-O-CH <sub>3</sub>                                             |
| 1338                                         | деформационные C-O-H, валентные симметричные COO <sup>-</sup>             |
| 1398                                         | деформационные -CH <sub>2</sub> -CO-                                      |
| 1574                                         | валентные асимметричные COO <sup>-</sup>                                  |
| 2340                                         | атмосферный CO <sub>2</sub>                                               |
| 2828                                         | валентные симметричные CH <sub>2</sub>                                    |
| 2878                                         | валентные симметричные CH <sub>3</sub>                                    |
| 2934                                         | валентные асимметричные CH <sub>2</sub>                                   |
| 3042 - 3600                                  | валентные асимметричные OH                                                |

# ИК-спектры золь-гель наносистем, обеспечивающих формирование SnO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>



| Положение линий поглощений, см <sup>-1</sup> | Интерпретация                                                                                                  |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 660                                          | валентные симметричные Sn-O                                                                                    |
| 738                                          | деформационные колебания C-O-H, O <sub>2</sub> -Si-OH                                                          |
| 846                                          | валентные C-C                                                                                                  |
| 900                                          | O <sub>3</sub> -Si-OH                                                                                          |
| 950                                          | валентные симметричные Si-OH                                                                                   |
| 990                                          | валентные асимметричные Si-OH                                                                                  |
| 1028                                         | валентные симметричные Si-O-Si                                                                                 |
| 1070                                         | асимметричные колебания мостикового кислорода Si-O-Si                                                          |
| 1214                                         | деформационные R-O-H                                                                                           |
| 1378                                         | ножничные CH <sub>3</sub>                                                                                      |
| 1466                                         | маятниковые CH <sub>3</sub> , ножничные CH <sub>2</sub>                                                        |
| 1652                                         | деформационные H-O-H                                                                                           |
| 2362                                         | атмосферный CO <sub>2</sub>                                                                                    |
| 2874                                         | валентные симметричные CH <sub>3</sub> , группа, чувствительная к гидролизу Si-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| 2934                                         | валентные симметричные CH <sub>2</sub>                                                                         |
| 2960                                         | валентные симметричные CH <sub>3</sub>                                                                         |
| 3040 - 3600                                  | валентные симметричные OH                                                                                      |