

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет (институт)
информационных технологий

и электроники
(наименование)

Направление подготовки

Магистерская программа

Кафедра
«Нано- и микроэлектроника»

(наименование)

11.04.04. «Электроника и
наноэлектроника»

(код и наименование)

Нано- и микроэлектроника
(наименование)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему

Полупроводниковые сенсоры газов, полученные методом химического осаждения

Студент 22ПДм1
номер группы

07.06.24
подпись, дата

Рогачков Виктор Викторович
ФИО полностью

Научный руководитель
д.т.н., доцент, ПГУ
должность, наименование организации

10.06.24
подпись, дата

Пронин И.А.
инициалы, фамилия

Рецензент
к.т.н., с.н.с. АО «НИИФИ»
должность, наименование организации

10.06.24
подпись, дата

Тюрин М.В.
инициалы, фамилия

Нормоконтролер ст. преподаватель
должность

10.06.24
подпись, дата

Рыжова Т.Н.
инициалы, фамилия

Работа допущена к защите в ГЭК (протокол заседания кафедры от 10.06.24 № 10)
Заведующий кафедрой НимЭ

должность, наименование организации

10.06.24
подпись, дата

Пронин И.А.
инициалы, фамилия

Работа защищена с оценкой хор. (протокол ГЭК от 25.06.24 № 6)
Секретарь ГЭК

должность, наименование организации

25.06.24
подпись, дата

Вольсков А.А.
инициалы, фамилия

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка содержит 99 страниц машинописного текста, включает 28 рисунков, 7 таблиц, 65 формул, список используемых источников из 46 наименований.

Ключевые слова: метод химического осаждения, газовый сенсор, перколяция, нанокompозиты, аморфный гидроксид, мономер, димер, атомно силовая микроскопия, центр Льюиса, центр Бренстеда.

Объект исследования: синтез и исследование газочувствительных наноматериалов, полученных методом химического осаждения..

Цель: разработка методик формирования наноматериалов методом химического осаждения.

Для достижения поставленной цели был проведён литературный обзор, включающий в себя наиболее значимые российские и зарубежные монографии и статьи, разработаны физико-химические закономерности формирования наноматериалов методом химического осаждения. Смоделированы процессы газочувствительности композитов.

В работе решается актуальная задача создания управляемой методики синтеза чувствительного элемента газовых сенсоров нового поколения, обладающих высокой чувствительностью и селективностью, низкими размерами и энергопотреблением.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
1 Методы получения наноструктурированного SnO ₂	7
1.1 Гидротермальный метод.....	10
1.2 Электропрядение.....	14
1.3 Термическое испарение.....	20
1.4 Золь-гель метод.....	24
1.5 Химическое осаждение из паровой фазы (CVD).....	25
1.6 Другие методы.....	27
1.7 Получение газочувствительных слоев методом пиролиза.....	32
2 Разработка наноструктур SnO ₂ для газового зондирования.....	35
2.1 Газочувствительный механизм полупроводникового датчика газа...36	
2.1.1 . Иерархически структурированные микросферы SnO ₂	37
2.1.2. Тонкая пленка SnO ₂ толщиной 9 нм, функционализированная одноатомной платиной.....	38
2.1.3 . Импульсный датчик газа, содержащий наночастицы SnO ₂	39
2.1.4 . SnO ₂ 1D наноструктуры.....	39
2.1.5 . Нанонити SnO ₂ с поверхностным аморфным слоем.....	40
2.1.6 . Частицы наностержней SnO ₂ с гранью.....	41
2.1.7 . Ориентированный массив наностержней SnO ₂	43
2.1.8 . SnO ₂ нанопиллары.....	45
2.1.9 . Нановолокна SnO ₂ , легированные Y.....	46
2.1.10 . SnO ₂ нанопроволоки.....	48
2.1.11 . Гетероструктуры SnO ₂	49
2.2 Термическое вакуумное испарение в кислородосодержащей атмосфере.....	50

3 Разработка методики получения модифицированного диоксида олова методом химического осаждения следующих составов $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$	51
3.1 Теоретические основы метода химического осаждения.....	53
3.2 Рентгеноструктурный анализ.....	54
3.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).....	56
3.4 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	57
3.5 Рамановская спектроскопия.....	59
3.6 УФ-видимый анализ.....	60
3.7 Фотолюминесценция.....	63
3.8 Методика получения газочувствительных нанопорошков.....	65
4 Закономерности образования аморфных гидроксидов металлов из водных растворов солей.....	68
5. Режимы АСМ для мягких материалов.....	69
5.1 . Контактный режим (СМ).....	72
5.2 Латеральная силовая микроскопия (ЛФМ).....	75
5.3 . Нанолитография.....	78
5.4 . Кривые сила-расстояние и функционализация зонда.....	80
5.5 . Кондуктивная АСМ (КАФМ).....	83
5.6. Бесконтактный режим (NCM).....	85
5.7 Сканирующая поляризационная силовая микроскопия(СПФМ).....	87
6 Исследование газочувствительных свойств нанокompозитов составов $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$	90

7 Пожароопасные факторы в научно-исследовательской лаборатории и их влияние на работу инженера исследователя.....	93
Заключение.....	95
Список использованных источников.....	96
Приложение А. Задание на выпускную квалификационную работу.....	97
Приложение Б. Заявление на проверку ВКР на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» и протокол проверки ВКР на оригинальность.....	98

ВВЕДЕНИЕ

Методы химического синтеза материалов находят широкое применение при изготовлении технических устройств различного функционального назначения. В последние годы среди материалов широкое распространение получают нанокompозиты, обладающие способностью к эксплуатации в условиях высоких температур и агрессивных сред без значительной деградации механических свойств во времени большими потенциальными возможностями для создания материаловедческой базы новых научно-технических направлений: водородной энергетики, фотоники и нанофотоники, микро- и наносистемной техники, нанопьезотроники и др. Достижения методов химического осаждения обусловлены так называемым развитием технологий, обеспечивающих создание гибридных нанокompозитов.

Особое место среди химических методов синтеза наноматериалов занимает метод химического осаждения. В зависимости от различных экспериментальных факторов (значение температуры, состав прекурсоров, катализаторов, добавок и др.) образование и эволюция структуры в методах химического осаждения протекают совершенно разными путями. Для углубленного понимания сущности процессов развиваются старые и предлагаются новые модели роста и эволюции. На этапе образования и созревания плодотворным является развитие модели диффузионно-лимитированного роста кластер-кластерной агрегации. При этом фрактальность первичных элементов существенно зависит от pH среды и при достижении определенных размеров частицы приобретают вид глобул.

1 Методы получения наноструктурированного SnO₂

Газочувствительные свойства датчиков газа SnO₂ различной морфологии очень различаются. Эти свойства представляют большой научный интерес. Различные методы приготовления позволяют синтезировать SnO₂ различной морфологии. Дисперсия и морфология продуктов SnO₂ тесно связаны с газочувствительными характеристиками датчиков. Поэтому были разработаны методы получения SnO₂ различной морфологии, чтобы продемонстрировать определенные свойства и дать ожидаемые результаты. Для получения Материалы SnO₂ с различными размерными наноструктурами. В следующем обзоре мы суммируем распространенные методы получения наноструктур SnO₂ на основе результатов исследований. Маршруты обработки, разработанные для роста наноструктур SnO₂ можно разделить на четыре категории: (I) мокрая обработка, (II) обработка в расплаве, (III) обработка в твердом состоянии и (IV) маршруты обработки в паре. Способы мокрой обработки включают гидротермальное и электропрядение, тогда как способы обработки расплавом включают использование растворов расплавленных солей. Наногравировка и прямое окисление представляют собой твердотельные процессы, тогда как термическое испарение используется в газофазных процессах [1].

1.1 . Гидротермальный метод

Гидротермальный метод является одним из наиболее часто используемых методов получения наноматериалов SnO₂ благодаря контролируемым условиям, низкой стоимости, хорошей дисперсности и высокой чистоте. Гидротермальный метод обеспечивает условия высокой температуры и высокого давления с использованием водных растворов в качестве реакционной среды в закрытой системе, что позволяет растворить и перекристаллизовать нерастворимые вещества. Поэтому его широко используют при получении функциональных наноматериалов. Низкоразмерные наноматериалы SnO₂, полученные гидротермальным методом, обычно имеют хорошую ориентацию кристаллов, кристалличность и контролируемую морфологию. Однако некоторые аспекты, такие как процесс зародышеобразования и контроль роста кристаллов, все еще

требуют углубленного изучения, удовлетворительных выводов получено не было, что повлияло на дальнейший анализ экспериментальных механизмов.

Лупан и др. сообщили о дешевом и быстром методе получения рутиловых нановолокон с использованием гидротермального метода при низких температурах без использования каких-либо темплатов или поверхностно-активных веществ. Лин и др. получили 3D-наноккомпозиты SnO_2 / оксид графена (GO) гидротермальным методом с использованием GO и SnCl_4 в качестве прекурсоров. Цветообразные микросферы, состоящие из наноллистов, распределены междуслоями ОГ, украшенными мельчайшими наночастицами, и имеют высокую площадь поверхности (94,9 м²/г). ГО действует как шаблон в гидротермальном процессе, способствуя преимущественному росту нанокристаллов SnO_2 и предотвращая агрегацию наночастиц SnO_2 . Материал имеет быстрый отклик и хорошую обратимость к NH_3 .

Иерархическая структура SnO_2 имеет большую удельную площадь поверхности, низкую плотность и уникальную пространственную структуру, которая способствует диффузии газа и передаче электронов, тем самым улучшая характеристики газочувствительного восприятия, поэтому она играет решающую роль в исследовании газочувствительных материалов. Иерархическую структуру материалов SnO_2 с уникальной морфологией можно получить гидротермальным методом. Сани др. разработали иерархическую сборку полых сфер SnO_2 с наноллистами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Материалы были получены путем комбинирования гидротермального и микроволнового гидролиза, использованного для синтеза полых наносферинаноллистов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соответственно. На рисунке 1 полученный наноккомпозит состоит из полый внутренней сферы и структуры с двойной оболочкой. Композитный материал с новой гетероструктурой демонстрирует превосходные характеристики обнаружения этанола [2].

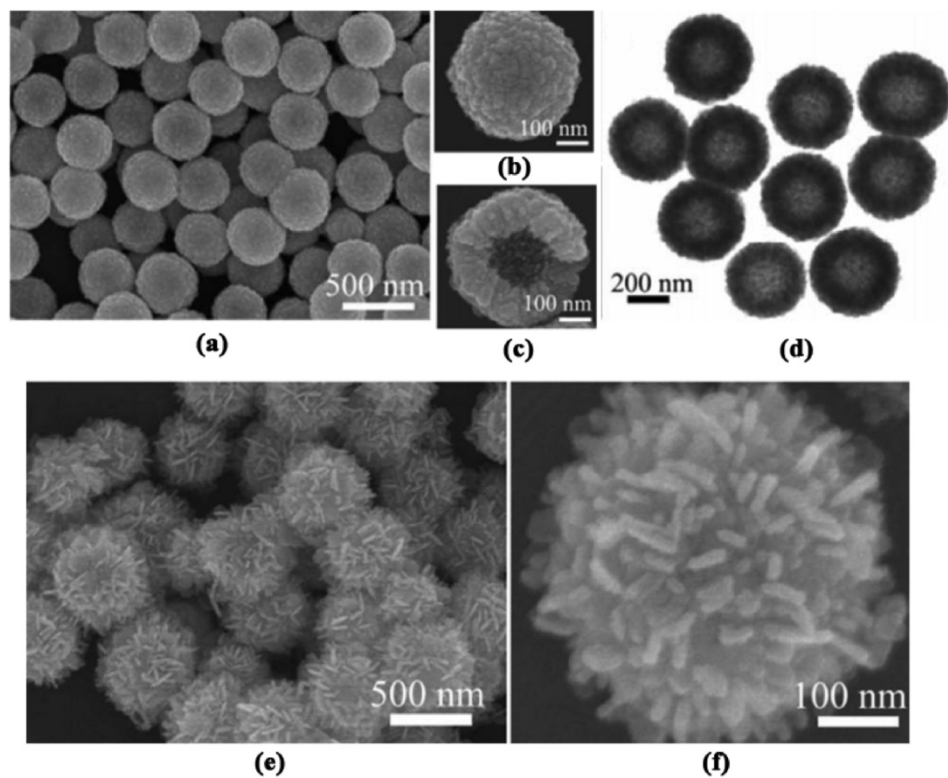


Рисунок 1- (a–d) Типичные FESEM и TEM изображения сфер SnO_2 , (e,f) FESEM изображения гидротермальных только что синтезированных иерархических композитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$.

1.2 . Электропрядение

Электропрядение — это чрезвычайно простой метод точного изготовления нановолокон посредством манипулирования электростатическими силами. Когда раствор прекурсора помещается в сильное электростатическое поле, напряжение возрастает, капли начинают растягиваться на вращающемся сопле и образуют очень тонкую струю, которая распыляется на коллектор с высокой скоростью. После испарения растворителя собирают ультратонкие волокна. Одномерные композиты SnO_2 , полученные методом электроформования, имеют высокую удельную поверхность и пористость, которые способствуют адсорбции молекул газа на поверхности SnO_2 . Газовые сенсоры SnO_2 , изготовленные таким способом, обычно демонстрируют превосходные газочувствительные свойства. Ли и др. получили полые нановолокна, которые демонстрируют превосходные характеристики обнаружения этанола при оптимальной температуре 300 °C. Они изучили взаимосвязь между временем, температурой и временем отклика/восстановления концентрации. Результаты показывают, что высокий отклик и относительно короткое время отклика/восстановления связаны с

большой площадью поверхности и кислородной вакансией волокна SnO_2 . Ван и др. синтезировали полые нановолокна SnO_2 посредством одиночного капиллярного электроформования и прокаливания при 600°C в течение 2 часов.

Результаты показывают, что полые нановолокна обладают идеальными характеристиками обнаружения этанола, с отличной селективностью, высоким откликом (170 при 500 ppm) и быстрым восстановлением (7 с для адсорбции и 8 с для десорбции). Хотя электроформование нановолокон демонстрирует превосходную эффективность, получение однородных нановолокон меньшего диаметра является существующей проблемой. В ходе дальнейших исследований эти ограничения будут преодолены, и можно будет использовать в качестве метода подготовки датчиков SnO_2 с различными чувствительными свойствами [3].

1.3 . Термическое испарение

Метод термического испарения испаряет SnO_2 или порошок Sn при высокой температуре в вакууме, затем инертный газ вводится, охлаждается и осаждается на подложку Si/SiO₂ для формирования одномерных и двумерных наноматериалов SnO_2 . Термическое испарение обычно используется для получения наностержней, нанопроволок и тонких пленок SnO_2 высокой чистоты.

Этот метод можно классифицировать как разновидность физического осаждения из паровой фазы. Вани др. в работе методом термического испарения были приготовлены микростержни SnO_2 на подложках SiO₂ /Si и изготовлены газовые сенсоры на основе микростержней SnO_2 . Реакция на газ и стабильность датчика были протестированы при оптимальной температуре 200°C . Когда датчик подвергается воздействию газа ТЭА в концентрации 100 ppm, время отклика составляет 4 с при пределе обнаружения ниже 1 ppm. Ин и др. разработали процесс синтеза нановискеров SnO_2 посредством термического испарения на подложке Si, покрытой Au. Когда порошок олова высокой чистоты нагревается в постоянном токе с атмосферными N и O, поперечное сечение нановискеров имеет прямоугольную форму и диаметр от 50 до 200 нм. Длина превышает 10 мкм, а нановискеры SnO_2 демонстрируют значение газового отклика в диапазоне от 23

до 50 ppm газообразного этанола при 300 °C, что намного выше, чем у обычных пленок SnO_2 .

Хотя наноматериалы SnO_2 высокого качества могут быть получены путем термического испарения, степень вакуума внутри камеры нанесения покрытия должна поддерживаться высокой во время осаждения. Вакуум часто нарушается из-за выбросов газа из испаряемого материала, подложки или другого оборудования внутри камеры. Кроме того, трудно контролировать оставшуюся влагу внутри камеры, которая приводит к экспериментальным переменным [4-5].

1.4 . Золь-гель метод

Золь-гель – это влажный процесс обработки, он принимает неорганические соли в качестве предшественников и образует в растворе стабильную прозрачную золь-систему посредством серии химических реакций. После нагревания при низкой температуре золь превращается в гель, и в золе медленно осаждаются оксиды или гидроксиды металлов. Наконец, гель нагревают при более высокой температуре для получения необходимых материалов. По реологическим свойствам золь-гель метода его можно использовать для получения тонких пленок из наночастиц методами распыления, окунания и пропитки. Количественное легирование может быть достигнуто путем смешивания различных растворов реагентов для эффективного контроля состава пленки. Шукла и др. в работе методом золь-гель-окунания синтезированы нанокристаллические (6–8 нм) тонкие пленки SnO_2 (100–150 нм). Типичные восстановительные газы, такие как водород, можно обнаружить при комнатной температуре с помощью нанокристаллических пленок SnO_2 . Эбрахими и др. приготовили SnO_2 /CuO с помощью процесса золь-гельцентрифугирования и нанесли его на пористую подложку SiO_2 . Как показано на рисунке 2 экспонируется на этапе текстурирования. Открытые участки слоя оксида кремния обрабатываются восстановительными газами. В завершение после нанесения золь-гель раствора остатки слоя смываются. Установлено, что высокоселективное осаждение золь-гель слоя на пористый SiO_2 позволяет сформировать стабильную композитную пленку. В сочетании с микрообработкой кремниевой подложки датчик демонстрирует высокую чувствительность к различным концентрациям

HS. Однако однородность пленок SnO_2 , полученных методом центрифугирования, все еще недостаточна [6].

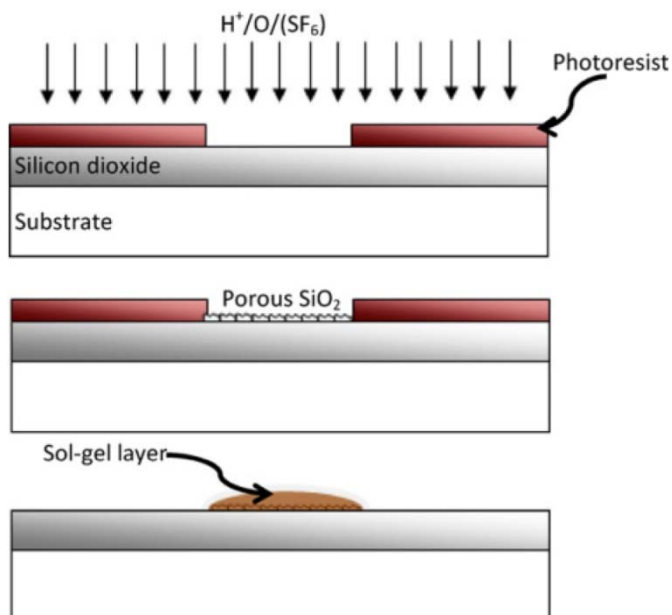


Рисунок 2- Схема золь-геля, нанесенного на слой оксида кремния.

1.5 . Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)

CVD напрямую использует газовое сырье или другие средства для газификации сырья, чтобы один или несколько видов газа могли подвергаться термическому разложению, окислению, восстановлению и различным другим реакциям под воздействием тепла, света, электричества, магнетизма и химии. Наночастицы выделяются из газовой фазы и осаждаются на подложку, образуя пленку. Подбирая исходные материалы и температуру подложек, методом CVD можно получить тонкие пленки SnO_2 с различной ориентацией. Стойчева и др. осаждали SnO_2 из комплексов олова методом CVD с использованием аэрозоля. Они использовали различные прекурсоры для приготовления тонких пленок SnO_2 и обнаружили, что структура тонких пленок SnO_2 зависит от состава прекурсоров. При тестировании газочувствительных характеристик слоя осаждения было обнаружено, что предшественник без молекул воды во внутренней сфере имел превосходную реакцию на 10 ppm NO в воздухе при 300°C , что показало более короткое время восстановления и более высокий отклик, чем у предшественников с молекулами воды во внутренней сфере. Лю и др. нанесли тонкие пленки SnO_2 на подложки из оксида алюминия с заранее нанесенными электродами с помощью CVD-процесса с использованием аэрозоля. При сравнении и анализе

газочувствительных свойств пленок, полученных в различных условиях осаждения, газовый отклик 50 ppm H S при комнатной температуре составил 98,4, когда в качестве прекурсора использовался $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В ряде случаев источник реакции CVD и остаточный газ токсичны и пожароопасны, поэтому необходимо принимать меры по предотвращению загрязнения окружающей среды. Кроме того, рабочая температура CVD выше, чем у PVD, что ограничивает его применение [7].

1.6 . Другие методы

За исключением вышеперечисленных распространенных методов, наноструктурированные материалы, такие как наносферы и полые сферы, можно получить методом распылительного пиролиза. Это двух этапный метод, в котором используется комбинация различных методов, как на рисунке 3, распыления и синтеза горением раствора, используемых для изготовления датчиков с различными свойствами. Существует множество методов получения наноструктурированных материалов SnO_2 , и технология развивается, становясь все более воспроизводимой и эффективной. Постоянное развитие и появление новых и старых технологий получения делают наноструктурированные материалы SnO_2 , используемые в качестве газочувствительных материалов, мощной и новой технологией для углубленных исследований и широко распространенных применений. В сочетании с допингом и другими средствами это будет способствовать дальнейшему развитию многофункциональных и интеллектуальных датчиков газа SnO_2 .

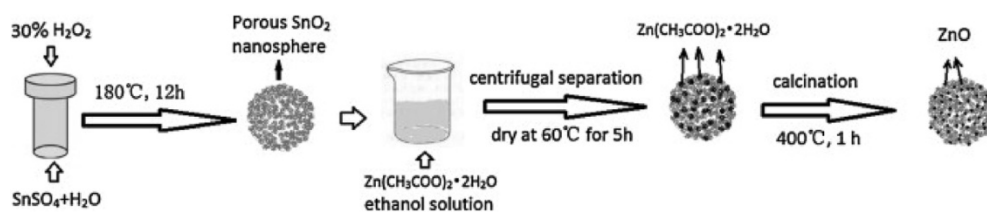


Рисунок 3- Схематически проиллюстрирован двухстадийный процесс легирования ZnO пористых наносфер SnO_2 .

Исследователи подготовили наноструктурированные газочувствительные материалы SnO_2 с различной морфологией и легировали их различными

металлами или оксидами металлов, используя различные методы. Характеристики обнаружения газа SnO_2 были значительно улучшены по сравнению с традиционными датчиками газа SnO_2 . Однако все еще существуют проблемы, такие как сложный процесс подготовки газочувствительных материалов, ограничивающий применение этой технологии. Морфология наноструктурированного SnO_2 связана со способами получения. Разработка новых и инновационных методов подготовки может позволить изготовить больше датчиков газа SnO_2 с различной морфологией, что позволит лучше получать материалы для датчиков газа SnO_2 . Однако предстоит пройти долгий путь, а также необходимо, чтобы многие исследователи работали вместе, чтобы преодолеть эти трудности [8-10].

1.7 Получение газочувствительных слоев методом пиролиза

Как показывает практика, одним из перспективных методов получения полупроводниковых пленок на основе диоксида олова, для целей химико-аналитических датчиков, является пиролитический. Этот метод выгодно от других отличают: малая энергоемкость технологического оборудования, достаточно простая возможность легирования пленок всевозможными примесями в процессе выращивания, способность контролируемому получению в широких пределах пленок с разными сопротивлениями, возможность контроля за толщиной пленки, получение многослойных пленок и т.п.

Технологический процесс нанесения слоев диоксида олова пиролитическим методом на керамические подложки 22ХС, основой которых является Al_2O_3 , отрабатывался на установке, представленной на рисунке 4, и состоящей из двух основных частей: печи сопротивления и узла испарения.

Печь 5 состояла из кварцевой трубы, нагревателя, изоляционного материала и металлического кожуха. Температура в печи контролировалась термопарой 4 и регулятором температуры 8. В печь, с помощью держателя 6, вводилась оправка 3 с подложкой 9, расположенной на кварцевом цилиндре 2. Оправка изготавливалась из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т. Цилиндр вместе с оправкой вводился в печь при помощи механизма подъема и вращения оправки.

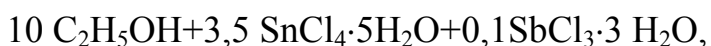
Подогрев оправки с керамической подложкой осуществляется при $T=480...550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и продолжался 4-6 мин.

Спиртовой или водный раствор хлорного олова разогревался в узле испарения с помощью нагревателя-лодочки 1 для подогрева раствора в стеклянном баллончике емкостью 2 мл, заканчивающемся отводной трубкой-распылителем 10. Лодочка разогревалась с помощью блока питания 7. Распылитель вводился в стеклянный цилиндр на определенном расстоянии от оправки с помощью механизма подъема и вращения оправки.

К испарителю подводился сжатый воздух с помощью компрессора 11 для подачи паров на рабочую поверхность подложки. Скорость воздуха составляла 0,5 м/с. Дозировка воздуха осуществлялась ротаметром 12 (РС-3). Время разогрева распылителя составляла 3-4 минуты. Непосредственно процесс напыления слоя SnO_{2-x} занимал 1,5-2,0 минуты.

На рисунке 5 представлен горизонтальный реактор для выращивания методом пиролиза пленок диоксида олова одновременно на нескольких подложках. Внутри ампулы 1, герметизированной и закрепленной с помощью держателя 8, гайки 9, шайбы 10 и прокладки 11, располагаются лодочка с раствором 4 и кассета с подложками 5. Необходимые температуры в зоне расположения лодочки с раствором и кассеты с подложками поддерживаются с помощью нагревателей 2 и 3 соответственно. Поток сжатого воздуха из компрессора в полость ампулы подается через магистраль 6, и на выходе регулируется заслонкой 7. Для перемещения, по мере необходимости, лодочки с раствором внутри ампулы служат держатель лодочки 12, гайка держателя лодочки 13 и прокладка 14. При последовательном нанесении на поверхность подложки нескольких слоев, количество последовательно расположенных в ампуле лодочек с различными растворами в наших экспериментах доходило до трех, причем, все растворы испарялись с помощью одного нагревателя, перемещающегося вдоль ампулы.

Для получения слоев SnO_{2-x} применялись растворы (в частях по массе)



(9-10) $C_2H_5OH + 10 SnCl_4 \cdot 5H_2O + (0,1-0,5) SbCl_3 \cdot NH_4F$,
 $10C_2H_5OH + 5SnCl_4 \cdot 5H_2O + 0,1SbCl_3 \cdot H_2O$,
 $10C_2H_5OH + 5SnCl_4 \cdot 5H_2O + (0,1-0,2)NH_4F$.

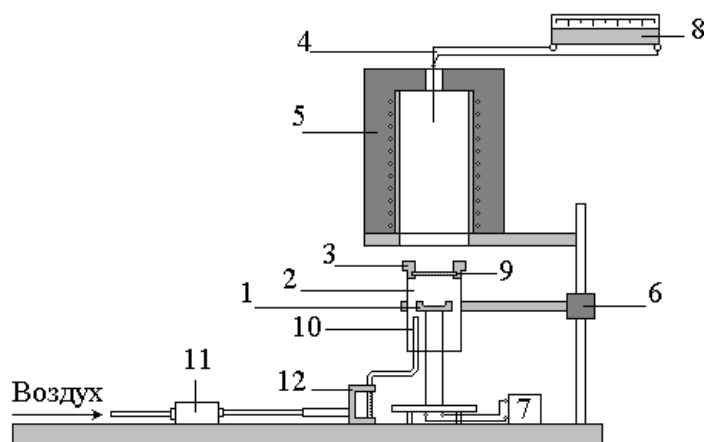


Рисунок 4 – Схематическое изображение экспериментальной установки по получению слоев SnO_{2-x} методом пиролиза

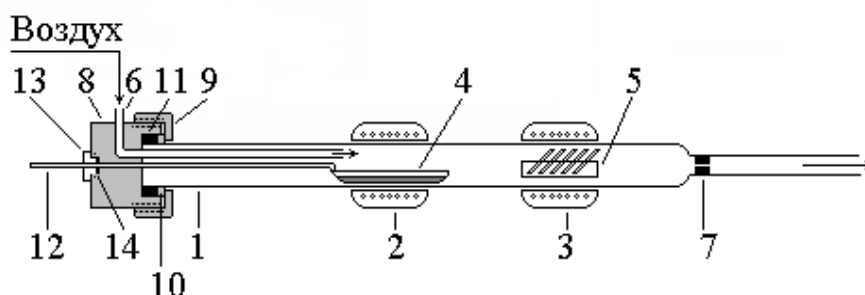


Рисунок 5 – Реактор для выращивания методом пиролиза пленок диоксида олова одновременно на нескольких подложках

При приготовлении рабочих растворов олова в экспериментах использовали в качестве легирующих добавок: фтористый аммоний (NH_4F), хлорид сурьмы ($SbCl_5$), двуххлористую медь ($CuCl_2$), хлорид цинка ($ZnCl_2$), треххлористый эрбий ($ErCl_3$) и др.

Все сформированные слои имели *n*-тип проводимости. Электрическое сопротивление полученных слоев в зависимости от легирующей добавки,

толщины слоя и технологических режимов получения колебалось от десятков Ом·см до сотен кОм·см.

Слои, легированные <Cu> проявляли максимальную чувствительность к C₂H₅OH при температуре 370 °C [11].

2 . Разработка наноструктур SnO₂ для газового зондирования

Оксиды металлов, такие как SnO₂ , ZnO и TiO , используются в различных приложениях, таких как газовое зондирование, молекулярное зондирование, а также для изготовления вторичных батарей и катализаторов. В частности, ожидается, что наноматериалы из оксидов металлов будут демонстрировать выдающиеся характеристики устройства благодаря эффекту их высокой удельной площади поверхности и специфических кристаллических плоскостей, которые обладают уникальными физическими свойствами, химическими характеристиками, дефектами кристалла, поверхностными дефектами и квантовыми эффектами. Были предприняты попытки синтеза различных наноструктур демонстрирует превосходные характеристики в качестве газового сенсора полупроводникового типа.

Имеются активные отчеты о характеристиках датчиков, механизме чувствительности, руководящих принципах по разработке и т. д. для полупроводниковых газовых датчиков, использующих SnO₂. Н. Ямазоэ и К. Симаноэ представили ценные рекомендации по созданию наноструктур оксидов металлов следующим образом. Размеры кристаллитов оксидных полупроводников должны быть как можно меньшими. Сенсибилизаторы должны быть диспергированы как можно более мелко. Толщина и пористость чувствительного слоя также должны быть оптимизированы для повышения селективности и долговечности.

В этом обзоре основное внимание уделяется наноматериалам SnO и пределу обнаружения газа низкой концентрации. Механизм обнаружения газа полупроводникового типа обсуждается в разделе 2.1. Наноматериалы подразделяются на 0D (наночастицы), 1D (проволоки, иглы, усы, ремни и т. д.) или 2D(нанолисты). Обзор 0D-наноматериалов представлен в разделах 2–2. Обзор 1D-наноматериалов представлен в разделах 2–3. 2D- гетероструктура рассмотрена

в разделах 2–4. 2D-нанолист подробно обсуждается в разделе 3, поскольку ожидается, что 2D-нанолист будет развиваться дальше для обнаружения газов низкой концентрации [12].

2.1 . Газочувствительный механизм полупроводникового датчика газа

Механизм обнаружения газа в газовом датчике полупроводникового типа обсуждался как для оксидов металлов n-типа, так и для оксидов металлов p-типа. Частицы оксидов металлов в полупроводниковом газовом датчике n-типа действуют как рецепторы и преобразователи. Роль преобразователя играет каждый контакт между частицами. Граница между частицами является наиболее устойчивой частью газового сенсора. Он определяет сопротивление датчика газа. Модель слоя поверхностного пространственного заряда или модель двойного барьера Шоттки показаны на рисунке 6а или рисунке 6б соответственно. Толщина обедненного слоя (w) увеличивается по мере увеличения адсорбции кислорода в виде анионных частиц (обычно O^-). Оно уменьшается по мере поглощения адсорбированного кислорода горючим газом, например H_2 . Двойной барьер Шоттки образуется поперек контакта между частицами. Высота барьера изменяется, вызывая изменение контактного сопротивления и изменение сопротивления газового датчика (рисунок 6б). Модель рецептора на рисунке 6а предполагает, что полупроводниковые частицы достаточно велики. Этот механизм был дополнительно обсужден подробно, чтобы дать количественную информацию о реакции газа. Размер наночастиц оксидов металлов в современных газовых сенсорах очень мал (обычно около 10 нм в диаметре). Слой объемного заряда легко может распространяться по всей площади зерен; т. е. w растет до радиуса зерна (r), при P_{O_2} значительно меньше, чем на воздухе, P_{O_2} (рисунок 6в). После этого должен произойти новый процесс истощения электронов, пока зерна не достигнут электростатического равновесия с адсорбцией кислорода при P_{O_2} (а). Предложен механизм, в котором обеднение электронов достигается за счет смещения уровня Ферми вниз на kT . Электроны движутся вблизи поверхности частиц, как показано на рисунке 6г [13] .

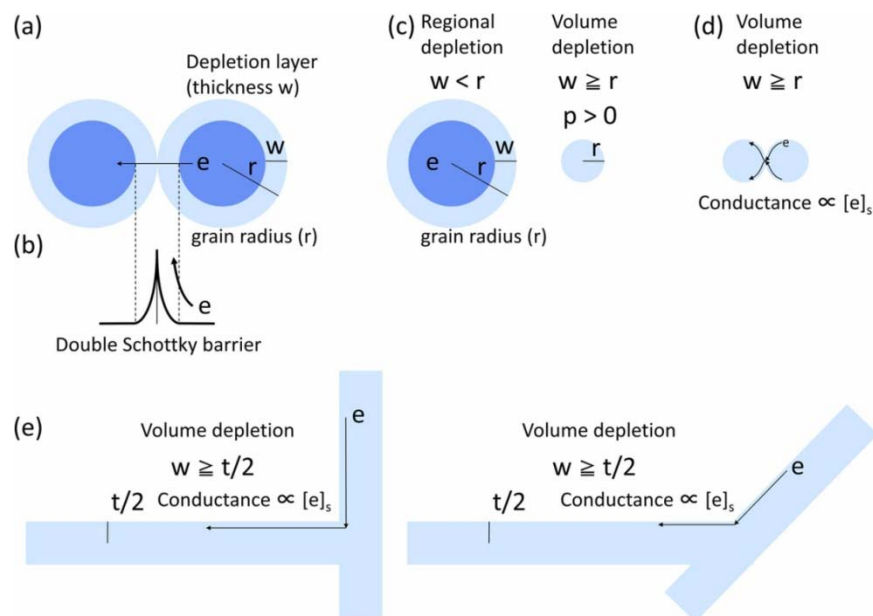


Рисунок 6-Диаграммы обеднения электронами зерен оксида и сопротивления контакта между зернами. (a) Модель слоя пространственного заряда, (b) модель двойного барьера Шоттки, (c) модель регионального и объемного истощения, (d) модель контакта поверхностно-проводящих зерен, (e) модель объемного истощения для дендритного роста тонкого нанолита.

2.1.1. Иерархически структурированные микросферы SnO_2

Ли и др. разработали микросферы SnO_2 с иерархической структурой для газового зондирования формальдегида (HCHO), которые были синтезированы гидротермальным методом без использования полимерных шаблонов или поверхностно-активных веществ (рисунок 7а). Синтезированные микросферы состояли из множества маленьких сфер со средним диаметром примерно 250 нм. Каждая небольшая сфера состояла из множества первичных нанокристаллитов средним размером около 8 нм (рисунок 7б-в). Микросферы SnO_2 показали газочувствительные реакции (R/R_0) 5,72, 7,70, 10,85, 21,12, 38,26, 66,25 и 144,90 для 1, 3, 5, 50, 100, 200 и 500 ppm формальдегида соответственно. при рабочей температуре 200°C . Кроме того, реакция на формальдегид в концентрации 100 ppm была выше, чем на ацетон (6,42), аммиак (1,74), ксилол (1,99), метанол

(19,38) и толуол (1,55) (рисунок 7Г). Нанокристаллиты размером ~ 8 нм продемонстрировали превосходную селективность при обнаружении газа формальдегида. Кроме того, был выяснен механизм реакции газового сенсора на основе микросфер SnO (рисунок 7Д-Е).

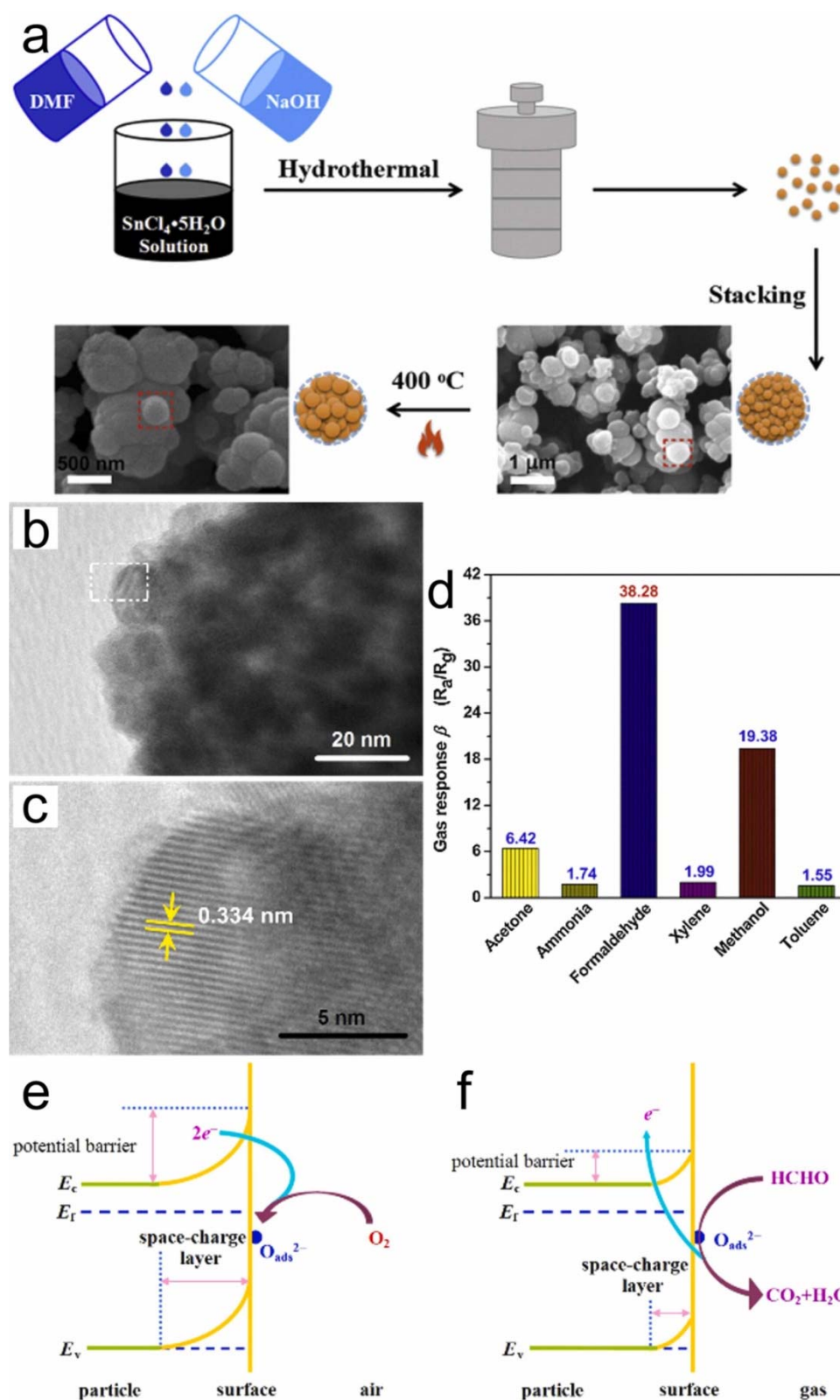


Рисунок 7- (а) Схематическая иллюстрация процесса образования микросферы SnO_2 . (b) HRTEM-изображение только что синтезированных микросфер SnO_2 и (c) соответствующее HRTEM-изображение с четко выраженной полосой решетки SnO_2 . (d) Реакция сенсора газа микросфер SnO_2 на содержание различных газов в концентрации 100 ppm при 200 °C. Принципиальная схема предполагаемого механизма реакции газового сенсора микросфер SnO_2 на формальдегид: (д) на воздухе, (е) в формальдегиде (HCHO).

2.1.2. Тонкая пленка SnO_2 толщиной 9 нм, функционализированная одноатомной платиной.

Сюй и др. изготовлены одноатомные Pt-функционализированные тонкие пленки SnO_2 (Pt/SnO_2) толщиной 4–18 нм [14]. Пленки Pt/SnO_2 толщиной 9 нм показали оптимальный отклик на воздействие триэтиламина (ТЭА) в концентрации 10 частей на миллиард, поскольку их толщина сравнима с длиной Дебая. Уменьшение толщины пленки до 4 нм привело к снижению концентрации носителей на два порядка. По оценкам, уровень обнаружения датчика Pt/SnO_2 составлял 7 частей на миллиард. Кроме того, обсуждалось влияние Pt-катализатора и толщины SnO_2 .

Тонкие пленки SnO_2 были нанесены на пластины SnO_2/Si методом термического атомно-слоевого осаждения (ALD) для применения в качестве чувствительных слоев в резистивных газовых сенсорах. В качестве прекурсоров использовали тетракис(диметиламино)олово(IV) (TDMASn) и H_2O . Одноатомные катализаторы Pt, нанесенные на пленку SnO_2 толщиной 9 нм, привели к значительному улучшению отклика сенсора и снижению его рабочей температуры. Реакция Pt/SnO_2 на 10 ppm ТЭА достигала 136,2 при 200 °C, что почти в семь раз выше, чем у SnO_2 при 260 °C (20,3). Время отклика датчика Pt/SnO_2 составило 3 с, что вдвое меньше, чем у SnO_2 . Сенсор Pt/SnO_2 восстанавливался за 6 с, что на два порядка быстрее, чем у чистого SnO_2 (300 с). Чрезвычайно быстрая динамика отклика-восстановления сенсора Pt/SnO_2 была объяснена одиночными атомами Pt, которые уменьшали энергию активации поверхностных реакций и усиливали адсорбцию ТЭА на стадии отклика и десорбцию образующихся молекул во время восстановления. Показатель LOD

датчиков Pt/SnO₂ и SnO₂ для ТЭА был рассчитан как 7 частей на миллиард и 98 частей на миллиард соответственно, что было ниже, чем у других чувствительных материалов, таких как наночастицы WO₃/SnO₂ (LOD: 1 часть на миллион), полые сферы NiO/SnO₂, полые микроволокна SnO₂ (2 ppm), наноллисты TiO₂/SnO₂, Zn SnO₂/SnO₂ микросферы (500 частей на миллиард), нановолокна MoS₂/SnO₂ (5 частей на миллион), наноллисты Au/Mg-TiO₂/SnO₂, микроstructures Pd/In₂O₃ (1 ppm), нановолокна Al₂O₃/α-Fe₂O₃, наностержни Au/ZnO (1 ppm), микротрубки Co₃O₄/In₂O₃ (2 ppm), наноцветки α-MoO₃ (500 ppb), наноиглы Au/SnO₂/α-Fe₂O₃ (2 ppm), однослойная наноцепь ZnCo₂O₄ (5 ppm), нанокомпозит Au-TiO₂/m-CN (1 ppm), наностержни Au/α-Fe₂O₃ (1 ppm), микротрубки In₂O₃ (100 частей на миллиард) и полые сферы Au/Co₃O₄/W₂O₅ (81 ppb). Чтобы охарактеризовать селективность сенсора, тонкопленочные сенсоры дополнительно подвергались воздействию группы молекул, включая C₂H₂N₂, C₂H₂O, CH₃COCH₃, CH₃(CH₂)₂OH, CH₃OH, HCHO и C₂H₆. Датчик Pt/SnO₂ показал улучшенную реакцию на все газы. Коэффициенты селективности, рассчитанные с использованием реакций на различные аналиты, показали, что одноатомные Pt-катализаторы значительно улучшают селективность по ТЭА. Эти исследования показали, что выдающиеся характеристики считывания обусловлены синергетической комбинацией оптимизированной толщины пленки, которая была сравнима с дебаевской длиной SnO₂, спилловер-активации кислорода одноатомными катализаторами Pt и OV в SnO₂ фильмах. Концентрация носителей была получена из измерений Холла. Температура, концентрация носителей, подвижность и дебаевская длина пленки SnO₂ толщиной 4 нм составляли 300 К, 2,17 × 10¹⁷ м⁻³, 121,30 см²/В·с и 375,1 нм соответственно. тогда как для пленки SnO₂ толщиной 9 нм они составляли 300 К, 9,22 × 10¹⁷ м⁻³, 34,3 см²/В·с и 14,5 нм соответственно. Концентрация носителей в пленке SnO₂ толщиной 9 нм была выше, чем в аналоге толщиной 4 нм, тогда как подвижность и дебаевская длина пленки SnO₂ толщиной 9 нм были ниже, чем у пленки 4-нм. эквивалент толщиной в нм.

Кроме того, сенсорные свойства устройств Pt/SnO₂ сравнивались с характеристиками коммерческих газовых датчиков TGS 2602 (Фигаро Инжиниринг Инк.). Датчик газа TGS 2602 имел толстопленочный чувствительный материал для обнаружения летучих органических соединений. Было обнаружено,

что чувствительные слои трех устройств имеют неоднородную поверхность, а также некоторые трещины в чувствительных слоях, что, возможно, привело к неудовлетворительной воспроизводимости коммерческих датчиков. Более того, тесты на определение газа подтвердили, что три коммерческих устройства дают совершенно разные реакции на ТЭА при оптимальной рабочей температуре 260°C. Газовые сенсоры TGS 2602 имели отклик (R/R_0) 15–16 для 10 ppm ТЭА, тогда как сенсоры Pt/SnO₂ и SnO₂ составляли 136,2 и 20,3 соответственно [15-16].

2.1.3 . Импульсный датчик газа, содержащий наночастицы SnO₂

Суэмацу и др . разработали микро газовый сенсор с импульсным управлением и переключением нагревателя (рисунок 8 а–б), состоящий из микронагревателя и чувствительного электрода (CNP), загруженных Pd . Наночастицы Pd-SnO₂ были использованы в сенсоре из-за их высокой чувствительности к газообразному толуолу. Раствор SnCl₂ · 5 H₂O (1 M) добавляли к раствору NH₄HCO₃ (1 M) с образованием геля оловянной кислоты (SnO₂ · nH₂O), к которому Pd [(NO)₃] (Впоследствии был добавлен NH₄OH)]. Раствор NH₄OH использовали для контроля *pH* раствора в диапазоне 9,3–10,6. Раствор гидротермально обрабатывали при 200 °C в течение 3 ч. при давлении 10 МПа и перемешивании со скоростью 600 об/мин. Эту реакцию контролировали введением в реактор азота. Микро капли пасты, содержащей наночастицы Pd-SnO₂ и глицерин в соотношении 1:1 (мас./мас.), помещали на микросенсор типа MEMS с помощью капиллярной трубки и системы микро манипуляции (PatchMan NP2, Eppendorf) (рисунок 8 в–д). Сенсор спекали при температуре 450°C в течение 12 ч с использованием микронагревателя в токе синтетического воздуха. Нагрев датчика осуществлялся в режиме импульсного нагрева, при этом нагреватель неоднократно включался и выключался. Газ летучих органических соединений (ЛОС) проникал через пленку твердых частиц, когда датчик не нагревался (рисунок 8 а–б). Напротив, газ расширялся при включении нагревателя, и часть его выходила. Отклик датчика (R/R_0), рассчитанный с использованием начального электрического сопротивления, составил 3 и 4,5 для 1 ppm и 8 ppb толуола соответственно (рис. 4 f-g). Кроме того, согласно расчетам,

предел обнаружения импульсного датчика, содержащего наночастицы Pd-SnO₂, составляет примерно 200 частей на миллион толуола.

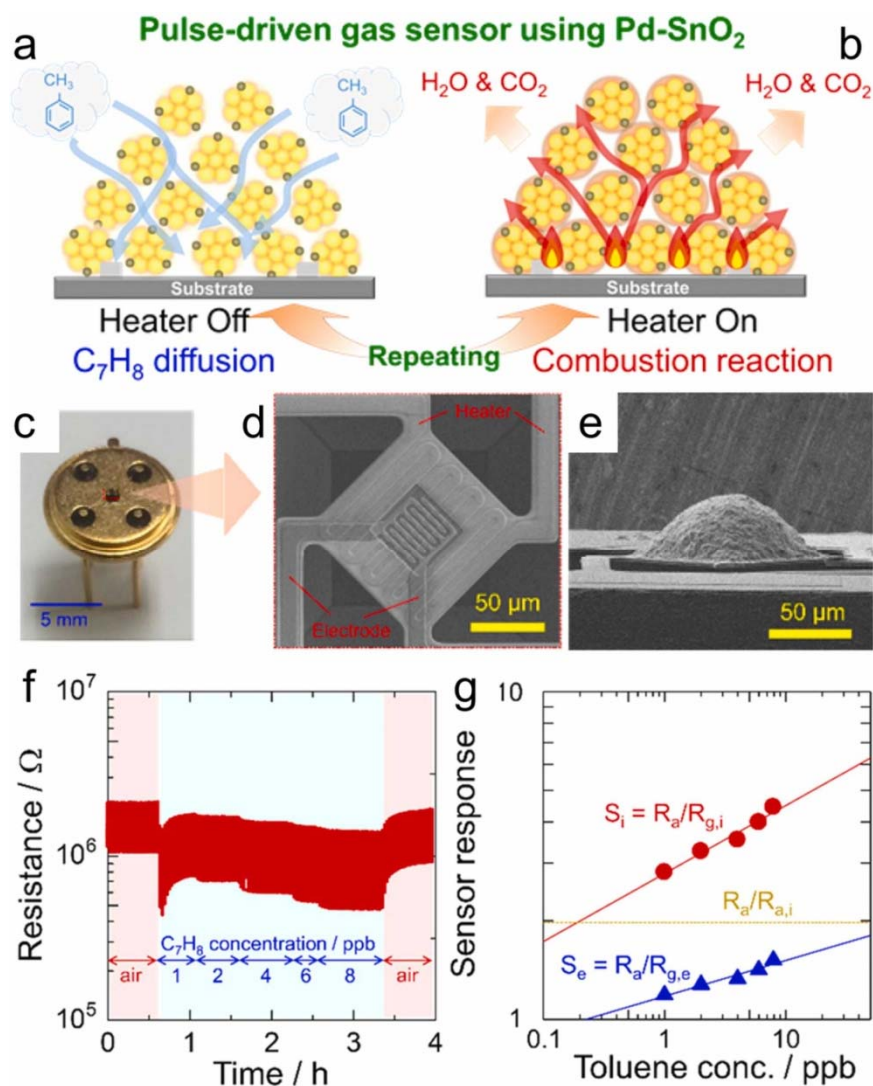


Рисунок 8-Схематические иллюстрации газодиффузионного поведения на фазах выключения (а) и включения нагрева (б). (с) Фотографии и (д) СЭМ-изображения пустого МЭМС-датчика. (д) Микросенсор SnO₂. (Третий этап) (f) Кривая переходного отклика микросенсора с кластерными наночастицами (CNP) Pd-SnO₂ на различные концентрации толуола при 1,04 В (~ 250 ° С). (g) Связь между откликом датчика Pd-SnO₂ CNP и концентрацией толуола [17].

Суэмацу и др. также были изготовлены КНП Pd-SnO₂ на микросенсорном устройстве с двух импульсным режимом. Этот режим способствовал переключению периодов включения нагревателя во время фаз предварительного нагрева и измерения и фазы покоя во время периода выключения нагревателя между фазами предварительного нагрева и измерения. Электрическое сопротивление в синтетическом воздухе и реакция сенсора на толуол

увеличивались с увеличением температуры предварительного нагрева из-за увеличения количества O_2 адсорбированного на поверхности частиц. Реакция датчика была улучшена за счет увеличения интервала между фазами предварительного нагрева и измерения. Кроме того, нижний предел обнаружения газообразного толуола был улучшен до 7 частей на миллион при использовании температур предварительного нагрева и измерения $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно, а также времени выдержки 100 с [18].

2.1.4 . SnO_2 1D наноструктуры

Профессор Шейх Акбар разработал нанопроволоки SnO_2 , иерархические щетки нанопроволоки SnO_2 – наностержни TiO на подложках из легированного фтором оксида олова (FTO), нанопроволоки ядро-оболочка $\text{TiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Нанонити SnO_2 были покрыты методами магнетронного распыления и химического осаждения из паровой фазы, WO , ZnO , NbO и MoO n-типа, а также Cr_2O_3 , CoO p-типа. и NiO . Он рассмотрел 1D наноструктурированные сенсоры газов из оксидов металлов на основе SnO_2 , ZnO , TiO , InO , WO , AgVO , CdO , MoO , CuO , TeO и FeO . Он также сообщил о роли кислородных вакансий, металлооксидных гетеропереходов и механизмов газовой селективности на примерах нановолокон SnO_2 , нановолокон CoO , CoO модифицированные нановолокна SnO_2 , листья/цветки NiO/ZnO , полые микросферы NiO/ZnO , наноромбы CoO , морские ежи CoO , нанокубы CoO , нанолиты CoO , наностержни CoO , нанокубы CoO и порошки CoO . Он обсудил газовую селективность различных pp-гетеропереходов, np-гетеропереходов и pr-гетеро переходов. Был сделан вывод, что процесс создания селективных датчиков учитывает тип оксидов, соотношение оксидов и морфологию. Различные комбинации оксидов затем могут быть включены в матрицу датчиков для идентификации газа с использованием машинного обучения [19].

2.1.5 . Нанонити SnO_2 с поверхностным аморфным слоем

Пан и др. нанопроволоки SnO_2 химического осаждения из газовой фазы (CVD) (рисунок 9 а–б). Нанонити SnO_2 были модифицированы плазменной обработкой путем преимущественного травления атомов кислорода решетки.

Плазменная обработка постепенно изменила химический состав и морфологию нанопроволок SnO_2 . Нанопроволоки SnO_2 , обработанные плазмой, показали более высокую проводимость, чем проводимость только что осажденных нанопроволок SnO_2 . Это произошло из-за эффекта изгиба зон, вызванного поверхностными зарядами, связанными с дополнительными состояниями, возникающими из мелких донорных состояний большого количества кислородных вакансий (ОВ). Профили рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) нанопроволок SnO_2 (синтезированных при мощности 40 Вт) показали отчетливый сдвиг пиков Sn 3d в сторону более низкой энергии связи, что указывает на химическое восстановление частиц Sn при воздействии радиочастотной плазмы. Микрофотография нанопроволок с помощью ПЭМ показала одномерные гетероструктуры с кристаллическим ядром SnO_2 и аморфным верхним слоем и подтвердила ожидаемые структурные изменения под действием ионов с более высокой кинетической энергией, которые сталкивались с поверхностью нанопроволоки. Шероховатый аморфный верхний слой в образцах, обработанных плазмой, увеличивает плотность оборванных связей и свободных узлов решетки, тем самым способствуя явлениям поверхностной адсорбции. Обработанные плазмой нанопроволоки SnO_2 (40 Вт) имели реакцию обнаружения газа (R/R_0 , где R_0 сопротивление датчика на воздухе и R : сопротивление датчика в целевом газе) 4,98 для 100 ppm этанола при 250 °C, что выше, чем у осажденных нанопроволок SnO_2 (1,69). Плазменная обработка была эффективной в увеличении отклика датчика и была вызвана, в первую очередь, аморфными поверхностными слоями с нестехиометрическим составом поверхности. Более того, большой объем оборванных связей и свободных узлов решетки в аморфных поверхностных слоях улучшили явление поверхностной адсорбции [20].

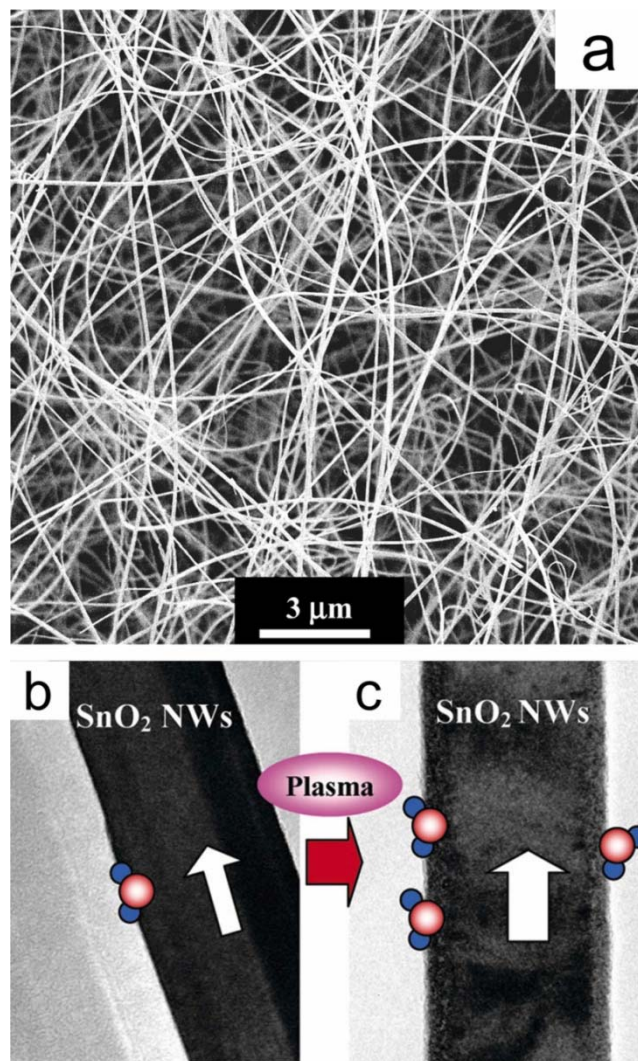


Рисунок 9-(a) СЭМ- микрофотография осажденных нанопроволок SnO_2 . HR-TEM-изображения (b) осажденных и (c) обработанных плазмой (40 Вт) нанопроволок SnO_2

2.1.6 . Частицы наностержней SnO_2 с гранью

Куанг и др. синтезировали иерархические наноструктуры SnO_2 из сверхтонких наностержней с использованием гидротермального метода определения этанола (рисунок 10). Иерархический датчик SnO_2 (S3) готовили путем растворения ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; 0,05 г) в смеси деионизированной (DI) воды (15 мл) и этанола (15 мл) при перемешивании. NaOH (0,9 г) и пентагидрат хлорида олова ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (1 ммоль) последовательно растворяли в предыдущей смеси. Полученный раствор выдерживали при 180°C в течение 24 ч, а затем полученный порошок растворяли в этаноле с образованием пасты, которую наносили на трубку из Al_2O_3 для образования пленки толщиной $\sim 100\text{--}200$ мкм между два параллельных Au-электрода. Пленка SnO_2 была спечена при 400°C в течение 2 часов на воздухе, а изготовленный газовый датчик был

состарен при 240 °С в течение 72 часов для улучшения стабильности и повторяемости. Датчик S3 показал отклик (R/R_0) 44 для 50 ppm этанола при токе нагревателя 150 мА. Кроме того, был подробно объяснен протокол синтеза. Установлено, что нуклеация инициируется разложением предварительно образовавшегося $ZnSn(OH)_6$, вызванным травлением щелочью. Диаметр и плотность наностержней контролировались добавлением NaOH, что приводило к получению более мелких и плотных наностержней. Более того, зарождению способствовал NaOH, что привело к быстрому росту во всех направлениях [22].

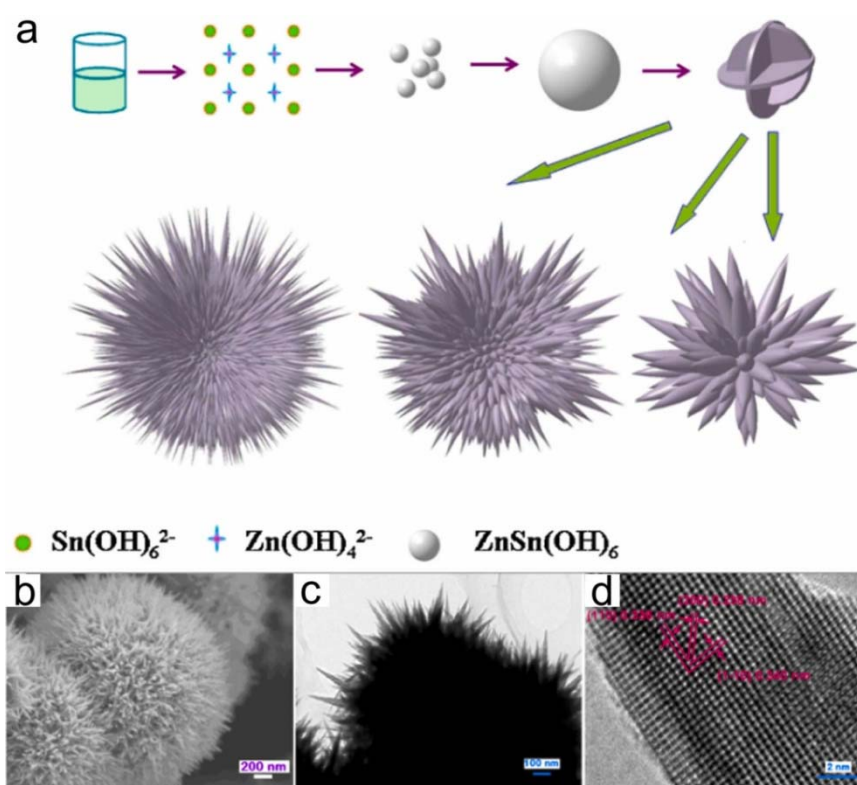


Рисунок 10- (а) Схема возможного роста иерархических наноструктур SnO_2 из сверхтонких наностержней. FESEM (б), ПЭМ (в) и HRTEM (г) изображения иерархической наноструктуры SnO_2 из сверхтонких наностержней (S3).

2.1.7 . Ориентированный массив наностержней SnO_2

Сонг и др. изготовили наностержни SnO_2 для обнаружения 200 частей на миллиард NO при относительной влажности (RH) 20% и оценили предел обнаружения 132,3частей на миллион. Было установлено ионно-активированное зондирование, при котором ионная проводимость реализуется адсорбированным слоем гидроксида в присутствии влажности, что приводит к транспорту протонов.

В качестве сенсора использовалась подложка SiO₂/Si толщиной 1 мкм/550 мкм со встречно-штыревыми электродами Pt/Ti толщиной 150 нм/30 нм. Подложка имела 20 электродов на площади 1×1 мм, расположенных на расстоянии 5 мкм друг от друга. Наностержни SnO₂ наносились на подложку методом осаждения под скользящим углом (GAD) с использованием электронно-лучевого испарителя (рисунок 11 а-б). Образцы отжигались при температуре 550°C в течение 2 ч при скорости потока газа 1000 см³/см. Сопротивление датчика измерялось с использованием напряжения смещения постоянного тока 0,5 В. Датчик показал линейный отклик ($R/R_0 \sim 1$) в диапазоне от 200 до 10 частей на миллион при относительной влажности 20% (рисунок 11 с-d). Однако отклик был насыщенным при концентрациях NO выше 10 частей на миллион, поскольку активные центры были почти покрыты молекулами NO. Теоретический предел обнаружения (отношение сигнал/шум > 3) был рассчитан как 132,3 ppt NO при относительной влажности 20%. Газовую селективность наностержней SnO₂ измеряли в сухих условиях и при относительной влажности 20% с использованием 5 частей на миллион NO; 10 частей на миллион CO, C₂H₅OH и C₂H₆; и 1000 ppt H₂ при приложенном напряжении 0,5 В. Наибольшая чувствительность и селективность к NO наблюдались при относительной влажности 20 % (рисунок 11 д) по сравнению с другими испытываемыми газами, поскольку газы-восстановители не могли вступать в реакцию со слоем гидроксида. Кроме того, был исследован механизм чувствительности в условиях высокой влажности (рисунок 11 ж-к). Известно, что влажность ухудшает свойства обнаружения газа, такие как отклик, время отклика и время восстановления, что называется отравлением воды. Однако отклик наностержней SnO₂ улучшался при увеличении ОВ от 0% до 20% и снижался при дальнейшем увеличении ОВ до 80%. По сути, наностержни SnO₂ продемонстрировали улучшенные чувствительные свойства во влажных условиях и показали превосходный отклик при относительной влажности 20% по сравнению с таковым в сухих условиях только при комнатной температуре. Поэтому предполагалось, что традиционная реакция электронного обмена протекает при температуре выше 100 °C, а ионно-активируемый механизм действует при комнатной температуре. Кроме того, были изготовлены сенсоры с использованием

a Glancing angle (80°)
15 rpm

Source (SnO_2)

Electron beam evaporator (off-axis mode)

b Sensing material (SnO_2 nanorods)
Pt
 SiO_2/Si

c 5 ppm NO_2 on off
Resistance (Ω)
Nanorods
Dry
RH 20%
RH 40%
RH 60%
RH 80%

d Response ($R/R_a - 1$)
Relative humidity (%)
Thin films
Nanorods

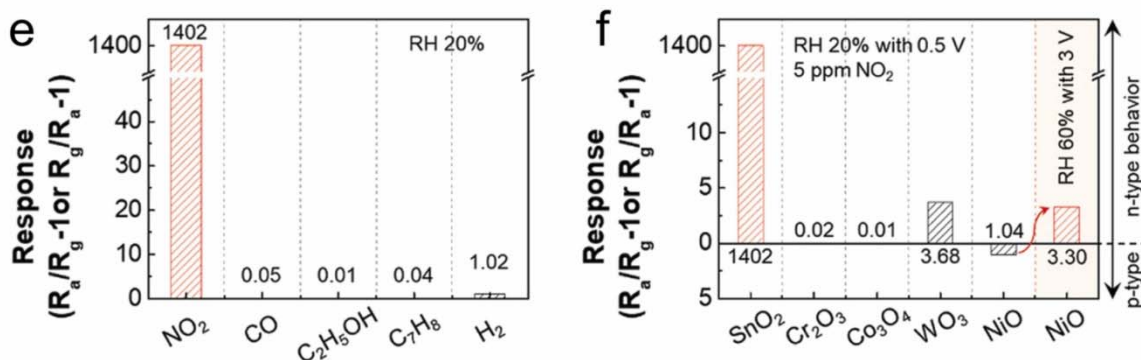
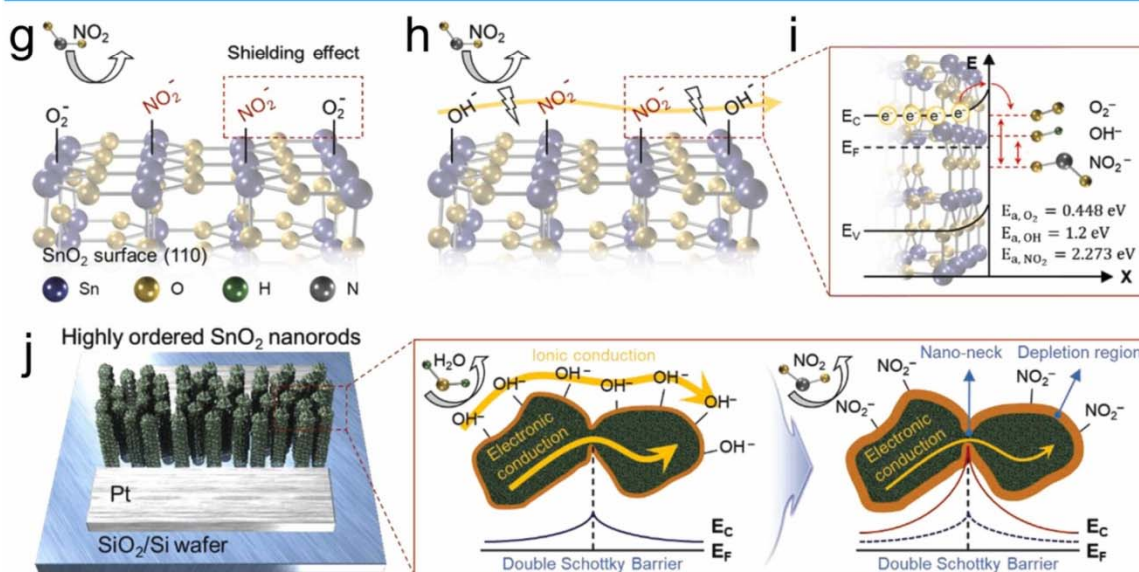


Рисунок 11-(а) Схематическая иллюстрация изготовления датчика путем осаждения подскользящим углом посредством испарения электронным лучом . (б)

Плоские и

поперечные СЭМ-изображения наностержней SnO . (с) Кривые отклика наностержней на воздействие 5 ppm NO₂ в зависимости от относительной влажности при комнатной температуре. (г) Реакция тонкой пленки SnO₂ и наностержней на воздействие 5 ppm NO₂ . (д) Реакция наностержней SnO₂ на различные целевые газы при относительной влажности 20%. (е) Реакция на различные наностержни на основе оксидов металлов. Схематические иллюстрации реакции сенсора на NO₂ на (г)кислородо-адсорбированных и (и) гидроксид-функционализированных SnO₂ поверхностях. (и) Зонная энергетическая структура на поверхности SnO₂ с поверхностными уровнями адсорбата O , OH и NO₂ . Упорядочение энергетических уровней адсорбата соответствует тенденциям сродства к электрону в свободном пространстве соответствующих молекул. (к) Схема высокоупорядоченных наностержней SnO₂ и модель двойного барьера Шоттки.

2.1.8 . SnO₂ нанопиллары

Д'Арси и др. изготовили наностолбики SnO₂ и оценили их чувствительность в камере сверхвысокого вакуума (СВВ, 10⁻¹⁰) для 10 ppt H₂ при 230 °C. Это способствовало обнаружению низких концентраций H₂ нанопилларов SnO₂ , хотя эксперименты в сверхвысоком вакууме не воспроизводили типичные условия работы датчика.

Чтобы приготовить наностолбики SnO₂, подложки ИТО/стекло сначала последовательно подвергались воздействию H₂ и C₂H₄ при температуре ~650°C для формирования вертикальных наноструктур углерода, наполненных оловом. Эти образцы были нагреты при температуре ~ 650 ° C в кислороде для сжигания углеродных оболочек. Никаких дальнейших изменений в структурах при этой температуре при сжигании углерода не наблюдалось. Последний датчик представлял собой стеклянную подложку, покрытую пленкой ИТО, обедненной оловом, толщиной ~120 нм , покрытой вертикальными наностолбиками SnO₂ (рисунок 12 а-б).

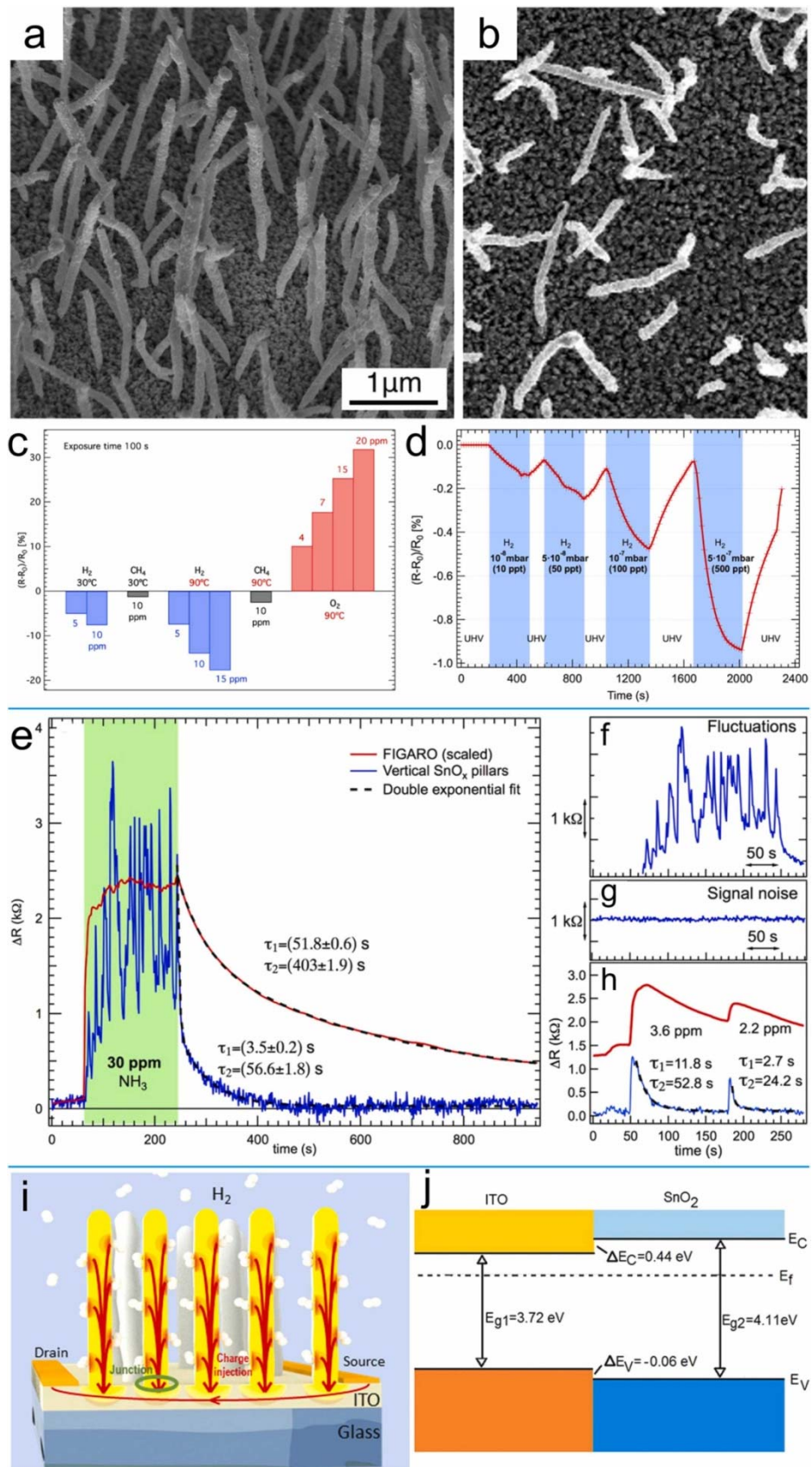


Рисунок 11 - СЭМ-изображения вертикальных наноструктурированных столбиков SnO_2 наподложке из ITO/Sn толщиной ~ 150 нм, полученные при углах наклона (а) 45° и (б) 0° .

Два изображения имеют одну и ту же масштабную линейку; более того, они были получены до экспериментов по зондированию и являются репрезентативными для морфологии после зондирования, поскольку с помощью SEM не удалось определить никаких изменений. (с) Реакция вертикальных наноструктурированных столбиков SnO_2 после воздействия нескольких газов при низких температурах (30°C или 90°C) в низком вакууме (10 мбар) в течение 100 с (d) Реакция наностолбчатого датчика SnO_2 низкого давления (соответствует количеству ppt) при 230°C в сверхвысоком вакууме. (Второй этап) (е) Изменение удельного сопротивления вертикального наностолбчатого (синий профиль) и коммерческого датчика Figaro (Figaro Engineering Inc., TGS 2602; пунктирная красная линия) после воздействия 30 ppm NH_3 в воздухе при комнатной температуре. температура. Период воздействия NH_3 отмечен зеленым фоном. Время восстановления было аппроксимировано двойной экспоненциальной функцией (пунктирные черные линии). (f) Наблюдаемые флуктуации по сравнению с (g) шумом сигнала. (h) Изменение удельного сопротивления вертикального датчика наностолбчатых SnO_2 (синий профиль) и датчика Figaro (красный профиль) после воздействия 3,6 ppm и 2,2 ppm NH_3 (импульс в миллисекундном диапазоне). (i) Выравнивание энергетической зоны на изотипическом гетеропереходе ITO/SnO_2 . (j) Схема инъекции электронов из наностолбчатых SnO_2 в подложку при воздействии восстановительного газа. Переходы присутствуют только на границе раздела наностолбчатый/ ITO . Следовательно, ток от истока к стоку не должен проходить через какой-либо переход [24].

Такое поведение можно объяснить эффектами взаимодействия молекул газа с наностолбчатками SnO_2 . Отрицательные заряды, захваченные окисляющими веществами, обычно вызывают изгиб зоны вверх, тогда как реакция с газами-восстановителями, такими как H_2 , вызывает изгиб зоны вниз. Однако стоит отметить, что конкурентная адсорбция и замена адсорбированных молекул могут уменьшить или даже обратить вспять изгиб зон, что приведет к противоположному изменению проводимости. Кроме того, сенсорные свойства наностолбчатых SnO_2 сравнивались со характеристиками коммерческого сенсора на ЛОС, NH_3 и H_2S (Фигаро Инжиниринг Инк., TGS 2602). Оба сенсора показали

схожие реакции на NH_3 ; однако наностолбики SnO_2 показали высокие скорости отклика и восстановления по сравнению с таковыми у коммерческого сенсора для 2,2, 3,6 и 30ppm NH_3 (рис. 8 e-h). Кроме того, авторы всесторонне выяснили выравнивание энергетических зон на изотипическом гетеропереходе ITO/SnO_2 и инжекцию электронов из наностолбиков SnO_2 в подложку при воздействии восстановительного газа (рис. 8).я - к) [25].

2.1.9 . Нановолокна SnO_2 , легированные Y

Ким и др. разработали легированные Y нановолокна SnO_2 , содержащие OV и гидрофобные наночастицы Y_2O_3 на своей поверхности для считывания 20 частей на миллиард NO_2 , и оценили уровень обнаружения 103,71 частей на миллион во влажных условиях.

Для синтеза нановолокон сначала готовили вязкий раствор чистых нановолокон SnO_2 , растворяя 0,5 г дигидрата хлорида олова(II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и 1,0 г поливинилпирролидона (ПВП, молекулярная масса = 1 300 000) в N,N-диметилформамид (ДМФ; 0,425 мл) и этанол (0,425 мл) и перемешивали смесь в течение 12 ч при комнатной температуре (рис. 9, а). Раствор нановолокон SnO_2 , легированных Y, был синтезирован путем замены дигидрата хлорида олова (II) равным количеством гексагидрата нитрата иттрия (III) ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) вышеупомянутом протоколе. Нановолокна были получены методом электроформования из смеси двух вышеупомянутых растворов при напряжении 10,0кВ между коллектором проб и шприцевым насосом. Нановолокна собирали

на подложках SiO_2/Si и затем прокачивали на воздухе .

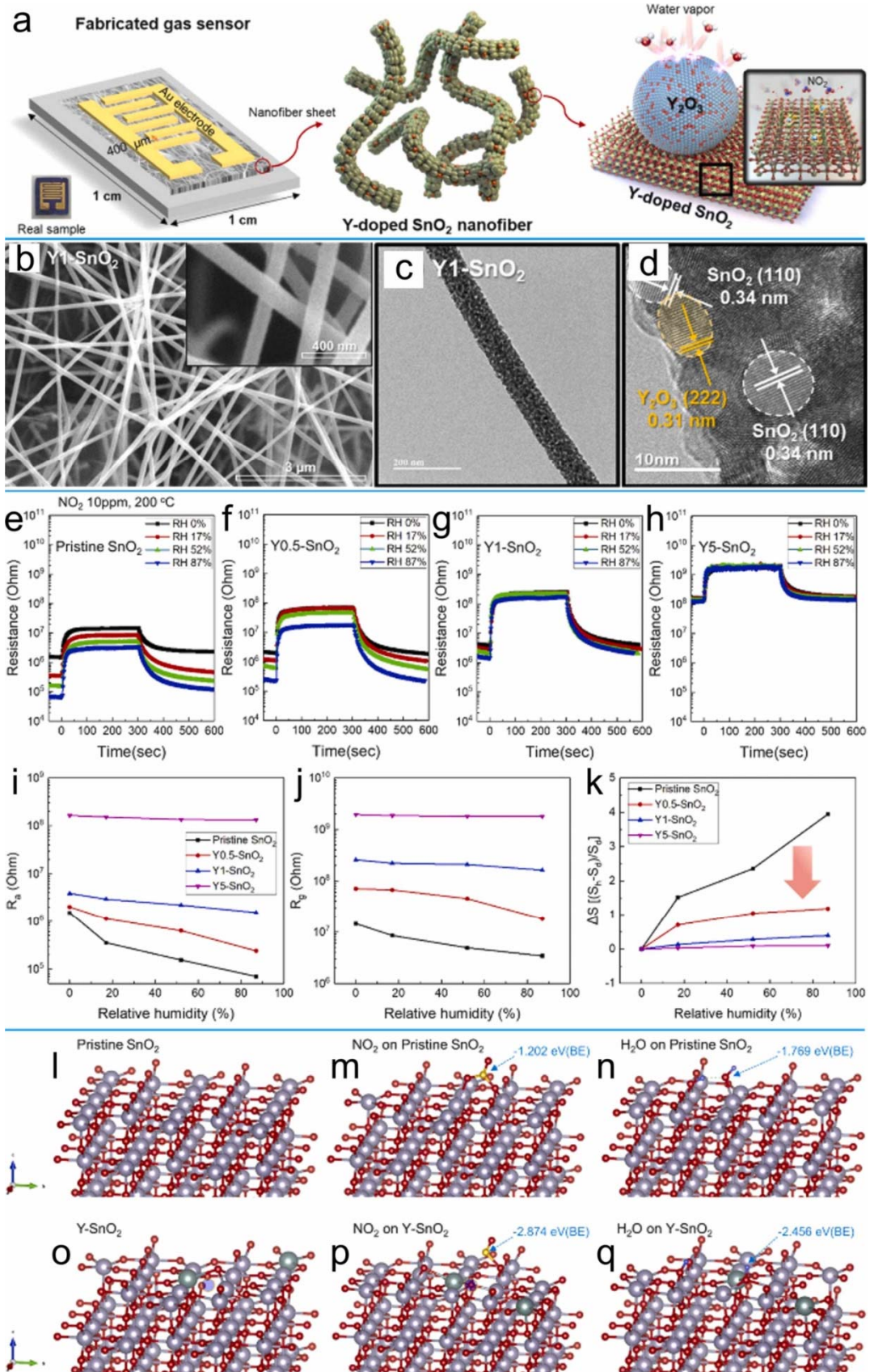


Рисунок 11- (а) Схематическая иллюстрация изготовленного газового датчика и концепция этой работы, демонстрирующая синергетический эффект кислородной вакансии и гидрофобного Y_2O_3 , легированных Y , для селективной адсорбции NO_2 в присутствии водяного пара. (б) СЭМ-изображения нановолокон SnO_2 , легированных 1 ат% Y . (в) ПЭМ-изображение нановолокна SnO_2 , легированного 1 ат% Y . (д) Увеличенное ПЭМ-изображение нановолокна SnO_2 , легированного 1 ат% Y . (Третий этап) Кривые динамического сопротивления (е) первичных нановолокон SnO_2 , легированных 0,5 ат% Y ($Y_{0,5}-SnO_2$), (г) SnO_2 , легированных 1 ат% Y нановолокна (Y_1-SnO_2 , легированные 5 ат% Y (Y_5-SnO_2), до 10 частей на миллион NO_2 при 200 °C в сухих и влажных условиях (относительная влажность = 0%, 17%, 52% и 82%). Значение сопротивления каждого образца в (и) воздухе и (j) аналитическом газе в зависимости от относительной влажности. (к) Значение ΔS первичных и легированных Y датчиков. (Четвертый этап) Оптимизированные (110) структуры пластин из (l) чистого и (m) легированного Y SnO_2 . Синие пунктирные кружки указывают положение двух дефектов ВО. Оптимизированные (110) пластинчатые структуры для адсорбции NO_2 в (n) чистом и (o) легированном Y SnO_2 . Оптимизированные структуры пластин (110) для адсорбции H_2O в (p) чистом и (q) легированном Y SnO_2 . Перепечатано с разрешения ссылки Copyright Elsevier, 2021 г.

Сенсор с нановолокнами SnO_2 , легированными 1 ат% Y , продемонстрировал высокую стабильность при детектировании NO_2 в диапазоне относительной влажности 0–87 % (рис. 9 е-к). Отклики (R/R_0 или R/R_0 , легированных 1 ат% и 5 ат% Y , на 10 ppm NO при 200 °C в сухих условиях составили 70,38 и 11,06 соответственно, и у пациентов с относительной влажностью ниже 87% - 97,94 и 12,17 соответственно; изменения реакции (ΔS) были рассчитаны как 0,39 $\{(97,94 - 70,38)/70,38\}$ и 0,1 $\{(12,17 - 11,06)/11,06\}$ соответственно. Нановолокна SnO_2 , легированные Y , показали превосходные отклики и меньшие изменения в отклике по сравнению с таковыми других материалов, таких как тонкие пленки ZnO , WS_2 / графеновый аэрогель, ZnO_2 , легированный Al , Cr WO_3 , Rb CO_3 -декорированный In_2O_3 [26] и допированный Rb In_2O_3 . Кривые отклика исходных и легированных 1 ат% Y нановолокон SnO_2 в зависимости от концентрации NO использовались для оценки чувствительности

сенсора и LOD, которые были рассчитаны для отношения сигнал/шум более трех. По оценкам, LOD датчика с нановолокнами SnO, легированными 1 ат% Y, составил 103,71 ppt NO, что почти в шесть раз выше, чем у исходного датчика SnO [27].

2.1.10. SnO₂ нанопроволоки

Ван Данг и др. изготовили нанопроволоки SnO₂ для обнаружения 50 частей на миллиард Cl при 50 °C с уровнем обнаружения 48 частей на миллион. Нанопроволоки SnO₂, ZnO и WO были синтезированы методом CVD, как описано далее.

Сенсорный чип с микронагревателем и парой Pt/Cr-электродов (рис. 10, а-б) располагался на расстоянии 3 см от кварцевой трубки, содержащей порошок олова. Сенсорный чип имел массивы каталитических островков Au и нанопроволок SnO₂ или ZnO для точного выращивания нанопроволок в заранее определенных областях; каталитические островки W были использованы для изготовления нанопроволок WO. Каталитические островки имели средний диаметр 5 мкм и периодически располагались между двумя платиновыми электродами. Расстояние между каталитическими островками составляло 5 мкм. Образцы нагревали при 750°C в течение 30 мин для выращивания нанопроволок SnO₂, при этом в кварцевой трубке поддерживали вакуум (~10 Торр) путем пропускания смеси Ar (30 см³) и O (0,5 см³) во время роста нанопроволоки. Нанонити росли только на заранее определенных участках, где были осаждены каталитические островки (рис. 10В), образуя соединения нанопроволока-нанопроволока между электродами Pt/Cr, выполнявшими роль чувствительного элемента. Нанонити SnO₂ имели диаметр 80 нм, длину несколько микрометров и имели однородную морфологию. Морфология и размеры нанопроволок ZnO и SnO₂ существенно не отличались. Рост нанопроволок ZnO и SnO₂ с помощью Au-катализатора осуществлялся по механизму пар-жидкость-твердое тело, при котором островки Au имели одинаковую толщину, что приводило к образованию нанопроволок одинакового диаметра. На HRTEM-изображении нанопроволоки SnO₂ были видны четкие полосы решетки с межпространственным расстоянием 0,26 нм, что соответствовало расстоянию между плоскостями (101)

тетрагонального SnO_2 , что указывает на то, что направление роста было. Нанопроволоки ZnO_2 имели диаметр 80 нм, длину несколько микрометров и имели однородную морфологию. Изображение HRTEM показало монокристаллическую природу нанопроволоки ZnO . Расстояние между двумя кристаллическими плоскостями составляло 0,52 нм, что указывает на то, что предпочтительным направлением роста была. Нанопроволоки WO имели диаметр 350 нм, длину несколько микрометров и имели шероховатую морфологию с неоднородным диаметром, в котором нижняя часть была больше верхней. Кроме того, WO нанопроволоки были полигональными, а не круглыми, о чем свидетельствует их модель роста пар-твердое тело, в которой пар исходных материалов переносился в низкотемпературные зоны и конденсировался с образованием небольших кристаллических кластеров, которые затравливались в нанопроволоки. Изображение HRTEM также продемонстрировало, что WO представляет собой монокристалличность с меж пространственным расстоянием 0,38 нм, что соответствует плоскостям (002) моноклинной структуры; таким образом, направление роста было определено как ось . Реакция на газ определялась как $S = R / R$, где R и R — сопротивления датчика в Cl и с ухом воздухе соответственно. Нанонити SnO_2 проявляли более высокую чувствительность к газу Cl , чем нанонити ZnO и WO (рис. 10 б). Более того, датчик нанопроволоки SnO показал более высокую чувствительность при 50 °C по сравнению с чувствительностью в диапазоне 100–300 °C (рис. 10 г-д). Реакция (R / R) нанопроволочного датчика SnO_2 на содержание 50 частей на миллиард Cl при 50 °C составила примерно 57. Кроме того, было рассчитано, что предел обнаружения газа Cl нанопроволочного датчика SnO_2 составляет 48 ppt при 50 °C (рис. 10 g-h). Считалось, что механизм чувствительности нанопроволочного сенсора SnO_2 поверхности оксида металла и последующем ее замещении предварительно адсорбированным кислородом, а затем решеточным кислородом [28].

2.1.11 . Гетероструктуры $\text{SnO}_2 / \text{SnS}$

Тан и др. продемонстрировали обнаружение 1 ppb NO с использованием гетероструктур $\text{SnO}_2 / \text{SnS}$ и получили LOD 5 ppt. Гетероструктуры, которые

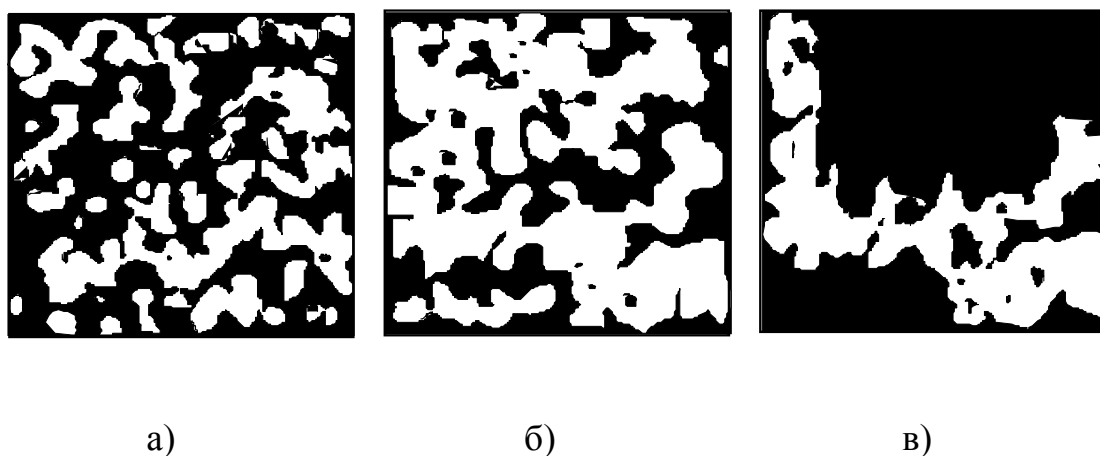
имели большие площади поверхности и большое количество кислородных вакансий(OV), были синтезированы путем пост-окисления расслоенных в жидкой фазе (LPE) наноллистов SnS на воздухе при различных уровнях окисления, как объяснено далее.

Наноллисты SnS были получены методом жидкофазной эксфолиации в этанольном растворе, содержащем порошок SnS. Наноллисты SnS были нанесены погружением на сенсорную подложку с золотыми встречно-штыревыми электродами шириной 10 мкм с зазором 5 мкм. Для изготовления газового сенсора на основе SnO₂ /SnS образцы нагревали при температуре 350–450 °C . Рентгеновский анализ показал, что все нагретые образцы содержали SnO₂ но в разных количествах. Реакция обнаружения газа (S) определялась следующим образом: $(R - R_0)/R_0 \times 100\%$. Гетероструктуры SnO₂ /SnS, окисленные при 350 °C в течение 1 часа, продемонстрировали замечательные отклики 171% и 2735% при 1 ppb и 1 ppm NO соответственно, что было значительно ниже, чем рекомендации по качеству окружающего воздуха, установленные ВОЗ (20 ппб). Согласно определению IUPAC, [29] теоретический уровень обнаружения составляет 5 ppt . Это значение ниже, чем у сенсоров на основе углеродных нанотрубок, оксидов металлов и сульфидов металлов, изготовленных с использованием таких материалов, как WO₃, HOF, CNT, SnO₂, SnO₂ –SnO₂, SnO₂ –ZnO, SnO₂/графен , MoS₂ /SnO₂, SnS /SnO, SnS, SnS и SnS /SnS. Реакция сенсора на 500 ppm NO, CO, NH₃ и H₂ составила 377%, 181%, -63% и -55% соответственно; более того, сенсор показал отклик 47% на 1 ppm SO₂ . Кроме того, датчик продемонстрировал отклик – 700 % при относительной влажности 11 % и замечательный отклик – 10 870 % при относительной влажности 75%. Датчик газа SnO₂/SnS показал высокую селективность в средах с низкой относительной влажностью. Рентгеновский анализ, РФЭС, СЭМ, ПЭМ, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и анализ первых принципов (моделирование DFT) показали, что замечательный отклик гетероструктур, содержащих OV, на молекулы газа, возможно, был обусловлен шотки-природой металлоструктуры. SnO₂/SnS, обилие адсорбционных центров, модуляция запрещенной зоны и активный перенос электронов в чувствительном интерфейсном слое .

2.2 Термическое вакуумное испарение в кислородосодержащей атмосфере

Процесс образования диоксида олова возможен в кислородсодержащей среде. При этом увеличение количества кислорода в газовой фазе приводит к образованию SnO_{2-x} с меньшим недостатком O_2 .

Поэтому можно предположить, что при прочих равных условиях возможно получение пленок олова, содержащих оксидные фазы, путем классического вакуумного напыления (рисунок 13).



а) – осажденный слой; б) – окисление до процесса образования проводящего кластера; в) – выделения канала проводимости с учетом мертвых

концов Шкловского-де Жена

Рисунок 13 – Результаты моделирования процессов осаждения слоя олова

В ходе работы [30] тонкие ($d \leq 1\text{мкм}$) пленки олова получались в условиях низкого вакуума ($p \leq 10^{-3}$ мм.рт.ст.). Была обнаружена четкая корреляция между массой исходной загрузки олова, с одной стороны, и расстоянием от источника до подложкодержателя с другой. При использовании загрузки олова массой $m \leq 100\text{мг}$ получаемые пленки обладали темнокоричневым или желтоватым цветом, что соответствовало образованию фаз SnO и SnO_{2-x} , соответственно. Необходимо отметить, что получаемые таким образом слои имели достаточно маленькую

толщину ($d \leq 0,2$ мкм), что затрудняло их исследование и практическое применение. Поэтому в дальнейшем масса исходной загрузки олова увеличивалась от 100 до 400 мг. Было обнаружено, что наилучшими свойствами, с точки зрения адгезии и структуры, имеют образцы, получаемые из загрузки массой $m=300$ мг. Кроме того мы нашли оптимальное расстояние от источника напыления до подложкодержателя, которое составило 12 см.

Следует отметить, что некоторые из свойств получаемых образцов зависели от типа использованной подложки. В работе использовались следующие виды подложек: ситалл, керамика 22ХС, оптический кварц, BaF_2 . При этом газочувствительные свойства исследовались на подложках с разной степенью шероховатости. Не удалось заметить особых различий в механизмах окисления, а также в величине $\Delta R/R$. Поэтому большая часть исследований проводилась на подложках с большей степенью шероховатости (ситалл, керамика 22ХС), обладающих лучшей адгезионной способностью по отношению к свеженапыленным пленкам олова.

Рентгеновские исследования, полученных таким образом пленок, показали, что они содержат металлическую фазу $\beta\text{-Sn}$. В дальнейшем в целях повышения газочувствительности пленки $\beta\text{-Sn}$ подвергались как одностадийному отжигу, так и двухстадийному. Температура окисления составляла 625°C , а при использовании двухстадийного окисления - 210°C и 625°C . Двухстадийный отжиг, несмотря на большие затраты времени и энергии, предотвращал образование капелек олова на поверхности.

Кроме числа этапов окисления варьировались и условия проведения высокотемпературного отжига: метод открытой системы и метод окисления в проточной системе. Последний применялся во-первых, с целью повышения воспроизводимости результатов, и во-вторых, с целью управления структурой пленок SnO_2 путем изменения потока поступающего в систему воздуха.

Время проведения высокотемпературной стадии окисления слоев олова составляло от 4-х до 8 часов. Впервые обнаружено появление газочувствительности в слоях, оттоженных в течение 4-х часов. Исходя из литературных данных образцы, оттоженные 4 часа должны содержать в себе как фазу SnO , так и фазу SnO_{2-x} , ответственную за газочувствительные свойства [31].

3 Разработка методики получения модифицированного диоксида олова методом химического осаждения следующих составов

$\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$

3.1 Теоретические основы метода химического осаждения

Разработка новых и совершенствование существующих методов получения оксидных нанопорошков (НП) является важной частью современных исследований в области неорганического синтеза.

Важнейшей проблемой при разработке технологических схем синтеза нанокерамики является сохранение наноразмеров на всех стадиях синтеза [32].

Подавляющее большинство НП по своей природе метастабильны из-за избыточной свободной энергии вследствие развитой поверхности раздела. Например, при размере частиц в несколько нанометров (~ 6 нм) доля поверхности раздела в общем объеме порошков будет не менее 50%, поэтому наноструктуры активно взаимодействуют с окружающей средой. Роль окружающей среды могут играть и соседние частицы, что создает условия для образования агрегатов с возможностью их быстрой эволюции в кристаллы, размеры которых значительно больше наноразмерных. Поэтому основная проблема синтеза наноматериалов заключается в сохранении наноразмеров у элементов структуры при требуемом химическом составе.

Наиболее распространенными методами синтеза оксидных нанопорошков из растворов являются метод химического осаждения, золь-гель метод и метод совместной кристаллизации растворов солей. Рассмотрим каждый из них подробнее [33].

В последние десятилетия интенсивно развивается метод золь-гель синтеза оксидных дисперсных наноматериалов.

Золь-гель метод получения оксидных порошков основан на гелеобразовании в водных золях неорганических веществ или на гидролизе и полимеризации металлоорганических соединений. Первая стадия золь-гель синтеза порошков ответственна за химический состав продукта, который получают в виде высокодисперсного коллоидного золя. Размер частиц в таком золе обычно ~ 10 нм. На второй стадии золь-гель процесса происходит

увеличение концентрации дисперсной фазы, что приводит к появлению коагуляционных контактов между частицами и началу структурирования – гелеобразования. На третьей стадии процесса появляются прочные фазовые контакты.

Нанодисперсность порошков, полученных по золь-гель технологии обусловлена тем, что при смешении растворов прекурсоров формируется достаточно большое количество зародышей – центров кристаллизации, а в процессе обработки практически исключается агломерация порошка.

Основной недостаток золь-гель технологии – большая усадка золя и геля во время отверждения, длительное время производства и возможное загрязнение продуктов остаточным углеродом негидролизированных алкоксидных групп и адсорбированных растворителей.

Метод совместной кристаллизации растворов солей также используют для синтеза нанопорошков. Сущность метода заключается в том, что смешение исходных реагентов проводят на молекулярном уровне в виде растворов с последующим выделением смеси в твердом виде без нарушения гомогенности результирующего раствора.

При реализации данного метода имеют место 3 стадии химических превращений: 1) растворение компонентов и их взаимодействие, что приводит к изменению их химического состояния; 2) удаление растворителя и перевод смешанных в растворе компонентов в твердую фазу; 3) термообработка и переход выделенной из раствора смеси компонентов в конечное состояние – твердый раствор или химическое соединение.

В качестве исходных реагентов используют растворы минеральных солей (в основном азотнокислых), которые смешивают в заданном стехиометрическом соотношении и выпаривают на водяной бане. По мере протекания процесса выпаривания, происходит образование пересыщенного раствора солей и зарождение новой фазы в виде мелких кристалликов, которые концентрируются на поверхности раствора. Пересыщенные растворы охлаждают при температуре 3-5°C, при этом происходит адсорбция кристаллизующегося вещества на поверхности кристаллов, образовавшихся на этапе выпаривания смесей растворов солей.

Следует отметить, что процесс кристаллизации не должен быть быстрым, так как в этом случае происходит, во-первых, интенсивный рост кристаллов, а, во-вторых, в объем кристаллов могут попадать вещества из газовой среды (окклюзия) и нарушать однородность образующегося продукта. Образовавшийся кристаллогидрат прокаливают при температуре 150°C и получают рентгеноаморфный порошок с размером частиц ~5-7 нм, который подвергают дальнейшей термообработке. Наноразмерность порошка сохраняется до 1300-1400°C, однако при спекании керамики размер кристаллитов увеличивается до 70-90 нм.

Благодаря высокой степени гомогенизации на стадии смешения растворов, появляется возможность значительно снизить температуру последующей термообработки для получения порошка, отвечающего заданному составу химического соединения или твердого раствора.

Из всех вышеперечисленных методов синтеза оксидных нанопорошков из растворов метод химического осаждения позволяет наиболее точно контролировать и регулировать размер кристаллитов в нанопорошках и дает возможность достичь равномерного распределения наночастиц по размерам. Поэтому в настоящее время именно этот метод является самым распространенным и востребованным из методов «мягкой химии», которые позволяют получать оксидные материалы в нанодисперсном состоянии.

Суть данного метода заключается в выделении из растворов солей компонентов в виде малорастворимых соединений в результате химической реакции. Процесс осаждения включает две основные стадии: образование кристаллических зародышей и их дальнейший рост. Общим условием формирования высокодисперсных наноразмерных осадков, получаемых массовой кристаллизацией из раствора, является сочетание высокой скорости образования зародышей с малой скоростью их роста.

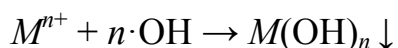
При формировании определенного гранулометрического состава, существенную роль играет так называемое вторичное зародышеобразование, происходящее в присутствии уже готовых кристаллов и значительно усложняющее задачу получения продуктов заданной дисперсности. Помимо зародышеобразования, дисперсный состав зависит также от особенностей роста

кристаллов. Все указанные процессы зависят от условий кристаллизации, то есть от степени пересыщения раствора, скорости перемешивания, температуры, концентрации и соотношения растворимых и нерастворимых примесей. Поэтому распределение образовавшихся кристаллов по размерам, в конечном итоге, определяется подбором этих условий.

Для крупнокристаллических порошков известны, по крайней мере, два пути решения рассматриваемой задачи: во-первых, оптимизация режимов осаждения, при которых образуются осадки, состоящие из кристаллов заданных размеров. Во-вторых, выделение тем или иным способом требуемой фракции из общей массы вещества. Однако, применительно к материалам с размером частиц менее 100 нм, второй путь практически неприемлем, достаточно трудоемок и малоэффективен в силу малого размера частиц.

Методом химического осаждения можно получать мелкодисперсные кристаллические осадки труднорастворимых соединений. Анализ факторов, влияющих на процесс кристаллизации, позволяет осуществлять регулирование условий осаждения для получения высокодисперсных порошков с заданной дисперсностью и с узким распределением частиц по размерам. Однако в литературе признано, что управление гранулометрическим составом и получение монодисперсного продукта относятся к наиболее сложным задачам получения порошковых материалов.

Хорошо разработанным и широко используемым приемом химического осаждения является осаждение компонентов в виде гидроксидов, поскольку многие элементы (M) образуют практически нерастворимые или малорастворимые в водных растворах гидроксиды:



Для осаждения гидроксидов в качестве исходных реагентов используют растворы минеральных солей, в качестве осадителя – водный раствор аммиака (NH_4OH) или щелочи ($NaOH$, KOH). Такой подход обеспечивает высокую степень гомогенности смешиваемых компонентов, позволяет снизить температуру синтеза оксидных нанопорошков на 300-600°C по сравнению с технологиями, основанными на процессах твердофазного синтеза, не требует дорогих реагентов

и может быть осуществлен на типовом оборудовании, то есть является простым и экономичным.

Однако наряду с преимуществами, метод химического осаждения гидроксидов имеет и существенный недостаток – синтезируемые порошки имеют высокую степень агломерации, а также широкий спектр размеров, как первичных частиц, так и агломерированных. Другими словами, этот метод в его классическом варианте не позволяет получать неагломерированные порошки с наноразмерными частицами. Причина этого заключается в высокой степени межчастичного взаимодействия, характерного для гидрогелей и связанного с явлением, называемым синерезисом. Это приводит к сжатию отдельных участков с формированием крупных агломератов во всем объеме осадка. Поэтому мероприятия, призванные предотвратить или минимизировать процесс агломерации, являются очень значимым звеном в технологии получения оксидных наноразмерных порошков методом химического осаждения.

Важнейшим параметром процесса химического осаждения является pH среды (pH – водородный показатель, характеризующий меру активности ионов водорода в растворе), который позволяет правильно подобрать кислотно-основные условия осаждения компонентов. Параметр pH -осаждения определяется с помощью потенциометрического титрования растворов.

Существует два вида химического осаждения гидроксидов: прямое и обратное. В первом случае осаждение происходит в условиях значительного избытка соли (осадитель вводится в раствор соли: $OH^- \rightarrow M^{n+}$) и первым в осадок будет выпадать гидроксид с меньшим значением pH -осаждения. По мере увеличения pH среды за счет увеличения количества осадителя в осадок последовательно выпадают гидроксиды с большими значениями pH -осаждения.

Во втором случае осаждение происходит в избытке осадителя (раствор соли вводится в раствор осадителя: $M^{n+} \rightarrow OH^-$) и возможно совместное осаждение гидроксидов (соосаждение), которое способствует образованию смешанных кристаллов и внедрению одного гидроксида в решетку другого.

В большинстве случаев для достижения максимальной полноты осаждения, высокой гомогенности и дисперсности гидроксидов целесообразно использовать метод обратного осаждения (приливание соли к щелочи), который позволяет

осуществлять одновременное (совместное) осаждение компонентов с различными значениями pH .

Структура и свойства образующихся осадков (гидроксидов) зависят от многих технологических факторов – pH среды, концентрации осаждаемых веществ и осадителя, скорости осаждения и приемов перемешивания осадка, температуры процесса, времени нахождения осадка в маточном растворе. Варьируя условиями осаждения, можно существенно увеличить удельную поверхность осадка, изменить морфологию частиц осадка, сократить время проведения процесса соосаждения.

После проведения процесса осаждения образовавшийся осадок промывают дистиллированной водой и фильтруют.

Одним из этапов получения наноразмерных оксидов с использованием метода химического осаждения является стадия дегидратации или превращения гидроксидных соединений в оксиды. Переход гидроксида в оксид, складывается из стадий дегидратации (удаления молекулярной или адсорбированной влаги) и дегидроксилирования (отщепления ОН-групп или структурной воды) от молекул гидроксидов. В ряде случаев стадии дегидроксилирования может предшествовать стадия отщепления кристаллизационной воды.

Для снижения степени агломерации совместно осажденных гидроксидов наиболее часто используют следующие методы: а) введение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в осадок в процессе химического осаждения; б) ультразвуковая обработка осадка; в) криохимическая обработка осадка. Рассмотрим эти приемы более подробно:

Использование ПАВ. В момент осаждения гидроксидов образование агломератов начинается уже на первой стадии процесса за счет возникновения мостиковых связей в водных средах. Введение в осадитель ПАВ, способствует созданию вокруг осаждающейся частицы защитного слоя из молекул ПАВ. Экспериментально установлено, что в результате адсорбции ПАВ на поверхности образующихся наночастиц формируется органическая оболочка, препятствующая агрегации наночастиц, торможению их роста и повышению устойчивости к окружающей среде. Кроме того, в таких процессах часто образуются наночастицы с достаточно узким распределением по размерам, что важно с практической точки

зрения для получения хорошо организованных двухмерных и трехмерных структур. Например, в качестве ПАВ можно использовать растворы поливинилового спирта, являющегося неионогенным ПАВ (рисунок 14).

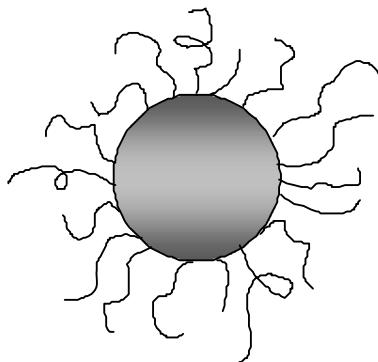


Рисунок 14 – Адсорбция молекул полимера на поверхности наночастицы

Воздействие ультразвука на свежесформованный осадок гидроксидов приводит к его дегазации. При прохождении ультразвуковых волн через осадок генерируются кавитационные пузырьки, размер которых постепенно возрастает, и при повышении давления они взрываются с высвобождением большого количества энергии. Энергия, выделяемая в данном процессе, расходуется на разрушение цепей агломератов в осадке, что приводит к увеличению дисперсности продукта соосаждения. Процессу дезагломерации также способствует локальный разогрев (до 70°C) во время ультразвуковой обработки. УЗ-воздействие на осадок также способствует появлению новых центров зародышеобразования на кавитационных пузырьках. Диспергирующее воздействие ультразвука наблюдается в тех случаях, когда размер агрегатов кристаллических частиц осадка сопоставим с размерами кавитационных пузырьков (~1-2 мкм).

Криохимическая обработка осадка при температуре жидкого азота ($T = -196^{\circ}\text{C}$) приводит к получению продукта, состоящего из мелких криогранул, которые, как правило, имеют сферическую форму. Быстрое замораживание осадка ослабляет силы взаимодействия кристаллических частиц осадка между собой, что способствует снижению степени агломерации осадка и сохранению химически неустойчивых наносостояний осажденных порошков.

Криокристаллизация позволяет осуществить глубокую дегидратацию осадка и его максимально быстрое отверждение. Однако криохимический метод имеет

недостаток – при быстром замораживании свежесформованного осадка криокристаллизация гидроксидов может протекать лишь частично и есть вероятность, что в криогранулах будет сохраняться некоторое количество аморфной фазы. Это будет способствовать сегрегации отдельных компонентов и нарушению гомогенности продукта осаждения. Поэтому в некоторых случаях целесообразно проводить замораживание осажденного продукта при температурах выше, чем температура жидкого азота (от -50 до -25°C).

3.2 Рентгеноструктурный анализ

На рисунке 15 представлены рентгенограммы образцов, приготовленных при температуре 80°C в течение 3 ч при различных концентрациях гексагидрата хлорида железа(III) (0,05, 0,1, 0,2 и 0,4 М). Все картины демонстрируют характерную рентгенограмму гематита (карта ICDD № 33-0664). Все наблюдаемые пики можно проиндексировать в соответствии с ожидаемой ромбоэдрической (гексагональной) структурой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (пр. группа: $R\bar{3}c$) с константами решетки $a = 0,5034$ нм и $c = 1,375$ нм [34]. Пики, появляющиеся в диапазоне 2θ $24,16^{\circ}$, $33,12^{\circ}$, $35,63^{\circ}$, $40,64^{\circ}$, $49,47^{\circ}$, $54,08^{\circ}$ и $57,42^{\circ}$, можно отнести к кристаллическим структурам 012, 104, 110, 113, 024, 116 и 018, соответствующим чистым наночастицам $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Узкие острые пики указывают на высокую кристалличность гематитовых продуктов, а это означает, что при использовании этого метода синтеза достигается высокая чистота синтезированных частиц гематита. Кроме того видно, что при увеличении концентрации прекурсора ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) интенсивность дифракционного пика (1 0 4) постепенно уменьшается, а ширина его полувысоты уменьшается, а затем увеличивается размер частиц.

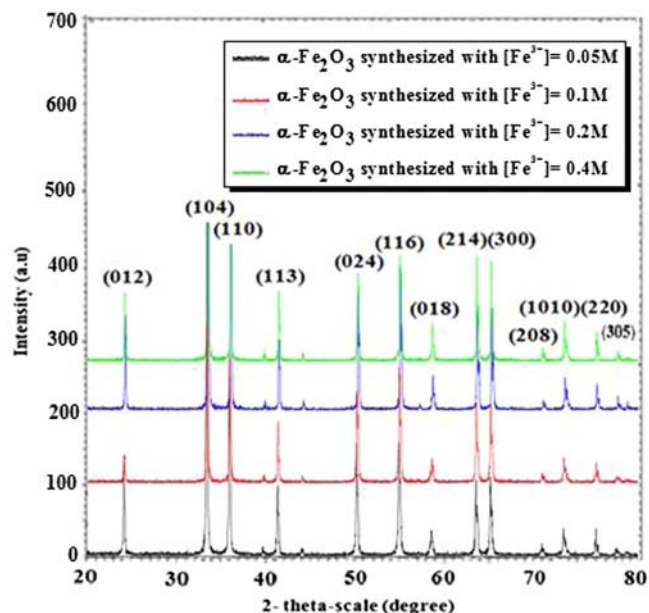


Рисунок 15- Рентгенограммы оксида железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), полученные методом химического осаждения с использованием различных концентраций прекурсора.

Учитывая, что на уширение линий дифракционных пиков влияют размер кристаллитов и внутренние напряжения, приблизительный размер кристаллитов «D» оценивается с использованием следующего уравнения Шерера [32], где k — так называемый коэффициент формы (0,9), λ — длина волны (0,15418 нм, CuK α), β — полная ширина на полувысоте (FWHM), а θ — угол дифракции. Плоскость (1 0 4) была выбрана для расчета размера кристаллитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Средние размеры кристаллитов, соответствующие данным XRD, находились в диапазоне от 21 до 82 нм. Таким образом, наблюдается, что размер чистых наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных с $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, увеличивается с увеличением концентрации прекурсора за счет увеличения плотности центров зародышеобразования в синтезированных образцах.

3.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Размер и морфология наночастиц определяются путем анализа записанных ПЭМ изображений. ПЭМ-изображения наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных методом осаждения и прокаленных при 700 °C в течение 4 часов, показаны на рисунке 16. После термообработки при 700 °C в течение 4 ч были обнаружены частицы α в диапазоне 21–82 нм. Видно, что наночастицы гематита в основном представлены

в виде гранул с мелкими и крупными частицами сферической формы и в природе хорошо кристаллизуются. Размер наночастиц во многом зависит от концентрации прекурсора, используемого при синтезе гематита. На самом деле первое варьируется так же, как мы изменяем последнее. Размеры наночастиц приведены в таблице 1 ,которая доказывает, что размер частиц увеличивается с увеличением концентрации прекурсора ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (рисунок 16), поскольку реагент с более высокой концентрацией усиливает слияние кристаллов. ядро и агломерация частиц [34].

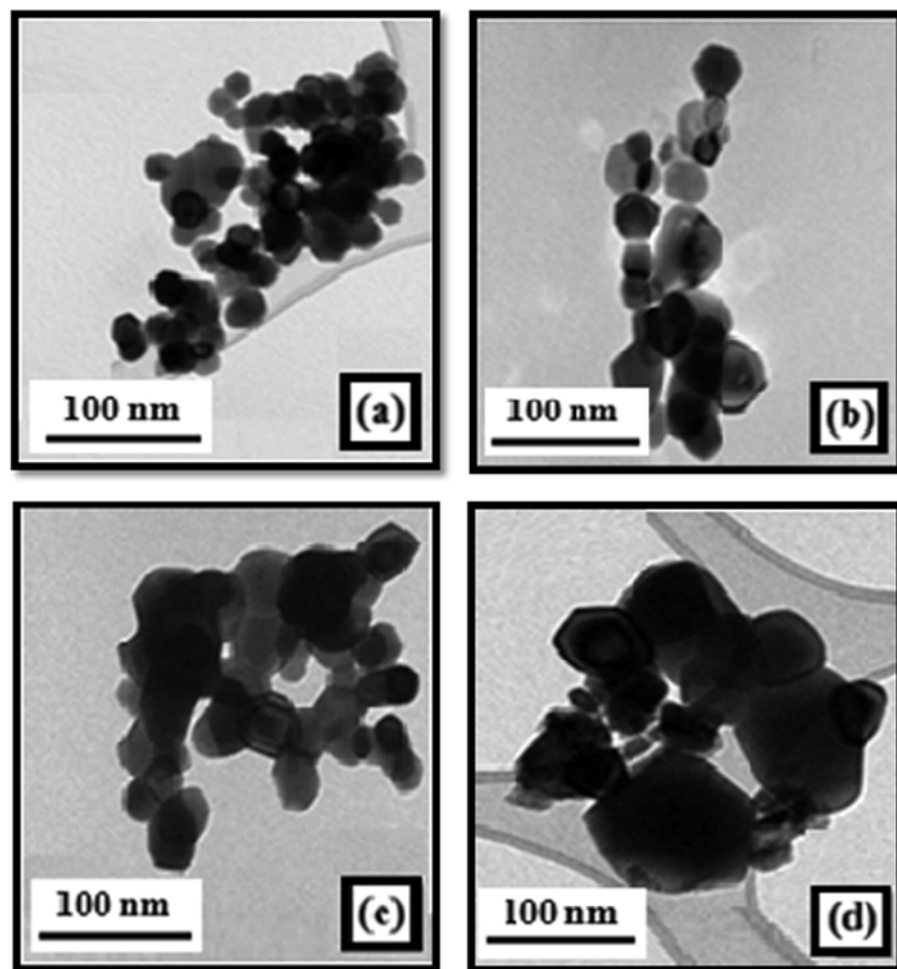


Рисунок 16- ПЭМ- наблюдение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, приготовленного с различными концентрациями $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: (а) $[\text{Fe}] = 0,05 \text{ M}$, (б) $[\text{Fe}] = 0,1 \text{ M}$, (в) $[\text{Fe}] = 0,2 \text{ M}$ и (г) $[\text{Fe}] = 0,4 \text{ M}$.

3.4 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Морфологию поверхности приготовленных образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа. Средние размеры синтезированных наночастиц гематита при воздействии различных условий получения показаны на (рисунок 17). Все наночастицы имеют сферическую форму. Под влиянием концентрации прекурсора средний диаметр частиц гематита увеличивается с 21 нм до 82 нм при увеличении концентрации прекурсора от 0,05 М до 0,4 М. Причина в том, что $(\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O})$ Агрегация предшественника создает зародыши гематита, и содержание Fe в этой агрегации ограничивает размер частиц гематита [35]. Однако концентрацию прекурсора нельзя дополнительно уменьшить, поскольку низкая концентрация прекурсора (например, $C = 0,05 \text{ М}$) требует более длительного времени для достижения насыщения.

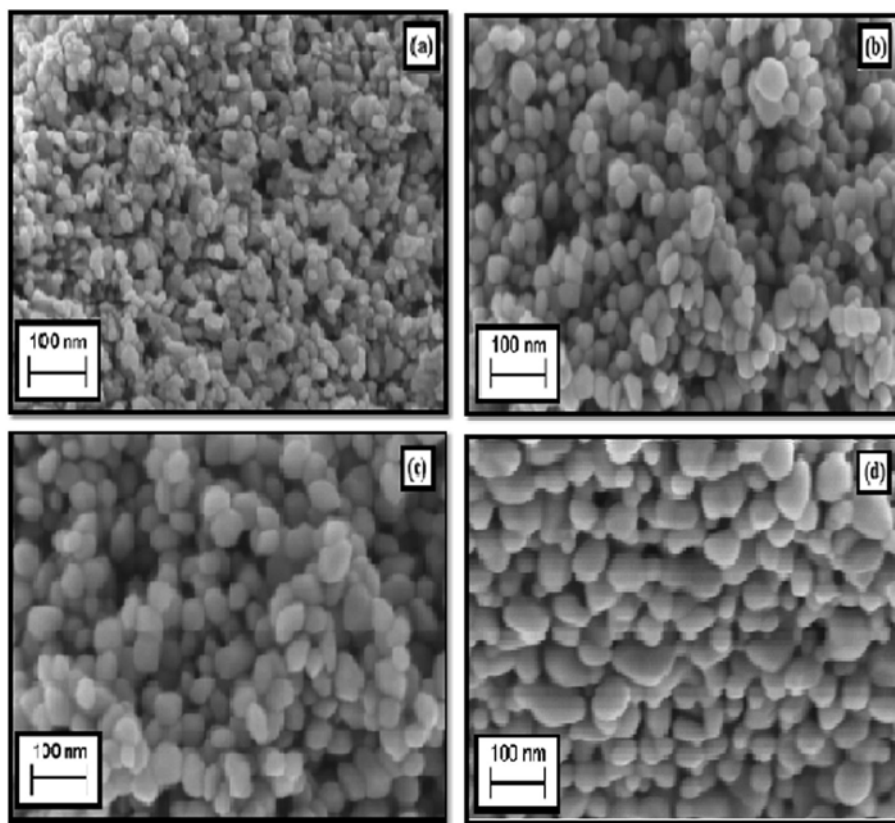


Рисунок 17- СЭМ-наблюдение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, приготовленного с различными концентрациями $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$: (a) $[\text{Fe}] = 0,05 \text{ М}$, (b) $[\text{Fe}] = 0,1 \text{ М}$, (c) $[\text{Fe}] = 0,2 \text{ М}$ и (г) $[\text{Fe}] = 0,4 \text{ М}$.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FT-IR)

Образование наночастиц было дополнительно подтверждено ИК-Фурье-спектроскопией (рисунок 18) представлены ИК-Фурье-спектры гематита, необожженного и прокаленного при 700°C, синтезированного с $[\text{Fe}] = 0,05 \text{ M}$.

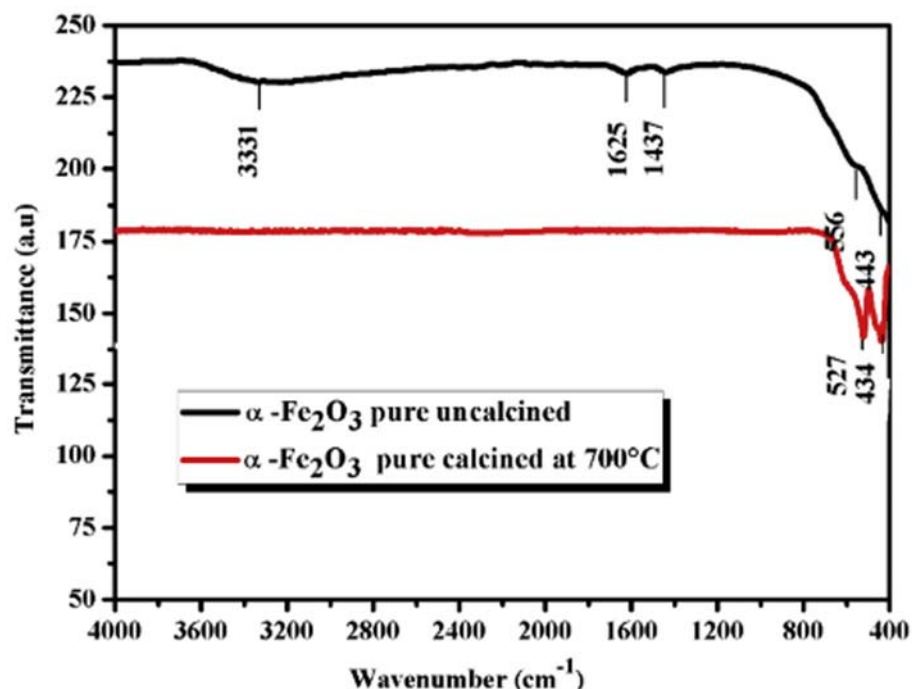


Рисунок 18-Спектры ИК-Фурье чистого α -Fe O непрокаленного, прокаленного при 700 °C, синтезированного методом осаждения.

Для непрокаленного гематита сильные пики поглощения при 556 и 443 см можно отнести к колебаниям полосы Fe₂-O₃. Очень широкая полоса поглощения с центром при 3331 см и достигающая максимума при 1625 см отнесена к валентным и деформационным колебаниям гидроксильных групп и/или молекул воды [36] соответственно. Полученные данные свидетельствуют о наличии не только небольшого количества абсорбированной воды на поверхности продукта, но и структурных гидроксильных групп на той же поверхности, поскольку продукты были приготовлены в водном растворе. Кроме того, имеется пик при 1437 см, который относится к деформации CH.

Исследования ИК-Фурье-спектра чистого гематита, прокаленного при 700 °C, полученного методом осаждения, показывают отсутствие всех полос, связанных с гидроксильной группой OH. Тем не менее, все органические вещества были удалены после прокаливания. Затем мы заметили появление двух полос при

527 и 434 см, которые можно отнести к колебанию Fe_2O_3 в ромбоэдрической решетке гематита [37].

3.5 Рамановская спектроскопия

Рисунок 19 изображает спектры комбинационного рассеяния чистого $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированного с различными концентрациями предшественника (0,05, 0,1, 0,2 и 0,4), записанные при комнатной температуре с использованием длины волны возбуждения 632,8 нм. Чистый гематит принадлежит к кристаллической пространственной группе $R - 3c$, и в спектре комбинационного рассеяния света ожидается появление семи фононных линий, а именно двух фононных мод А и пятифононных мод Е [38]. Пики при 227,12 и 494,14 см связаны с фононной модой А, а пики при 245,73, 292,74, 299, 409,9 и 609,4 см относятся к фононным модам Е. Эти результаты доказывают, что обожженный продукт представляет собой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Никаких других оксидов железа, таких как магнетит или маггемит, обнаружено не было, что свидетельствует о высокой чистоте продукта. Аналогичные результаты были получены с наночастицами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [39]. Действительно, Xu et al. [40] использовали спектр комбинационного рассеяния света для исследования наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных оксигенированием чистого железа, и идентифицировали А (225,498 см), Е (252, 293, 411, 612 см).

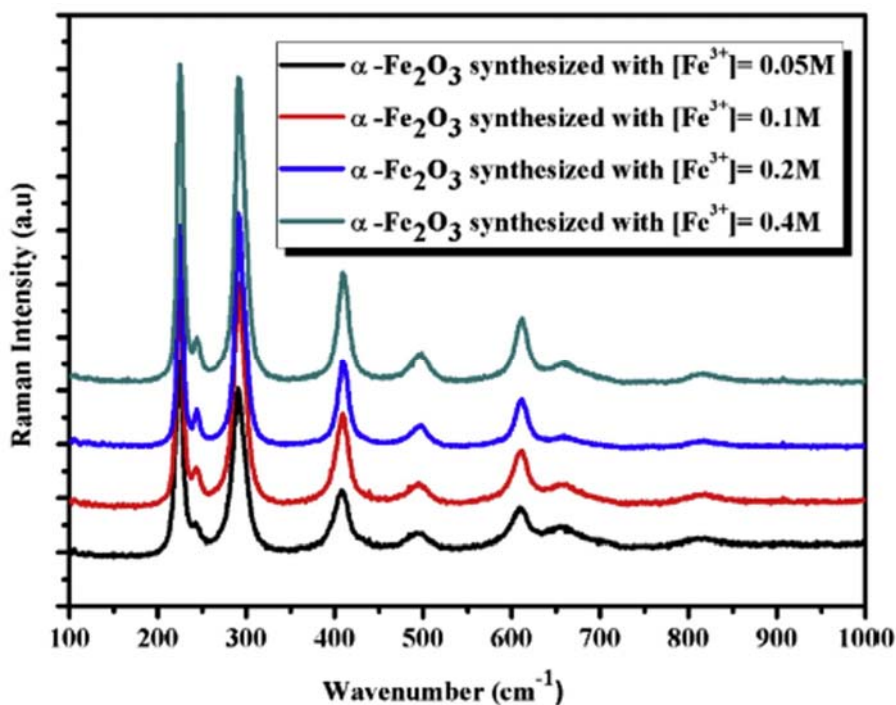


Рисунок 19- Спектры комбинационного рассеяния гематита, синтезированного с различными концентрациями прекурсора.

Спектр комбинационного рассеяния гематита, синтезированного с $[\text{Fe}^{3+}] = 0,05 \text{ M}$, идентичен спектрам комбинационного рассеяния $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированного с другими концентрациями прекурсора (0,1, 0,2 и 0,4).

Термическое исследование

Результаты, связанные с фазами образования и разложения, возникающими при термообработке синтезированных образцов, хорошо согласуются с результатами термогравиметрического анализа и дифференциального термического анализа (ТГА и ДТА). Термические анализы проводились от комнатной температуры до 700°C . ТГА полученного соединения проводили путем нагревания образцов на воздухе со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в глиноземном тигле. (рисунок 20) представлены термические анализы (ТГА, ДТА) чистого гематита, синтезированного с $[\text{Fe}^{3+}] = 0,05 \text{ M}$.

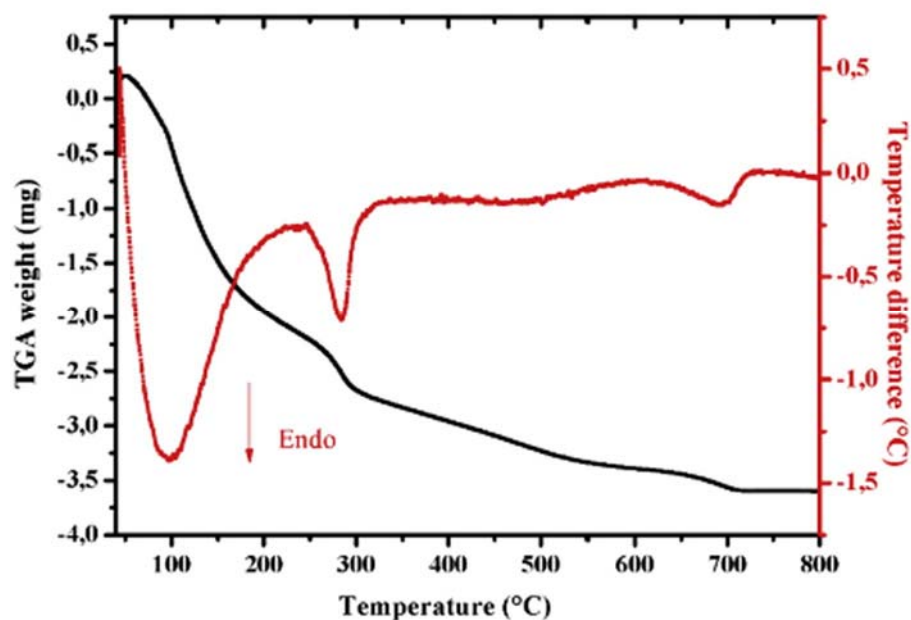


Рисунок 20-Термический анализ (ТГА, ДТА) чистого гематита, синтезированного с $[\text{Fe}] = 0,05 \text{ M}$.

Что касается $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученного методом осаждения, в температурных диапазонах наблюдаются три четко выраженные стадии потери массы. Первый этап снижения веса происходил постепенно в период $[44\text{--}182 \text{ }^\circ\text{C}]$. Потеря массы составила 5,56%, и эта потеря массы объясняется удалением воды, существующей на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Использование ДТА позволило нам обнаружить один эндотермический пик при $99,82 \text{ }^\circ\text{C}$. Второй этап соответствует потере массы 3,04%, происходящей при $[182\text{--}540 \text{ }^\circ\text{C}]$, что связано с наличием горючих органических продуктов в нашем приготовленном образце. С помощью ДТА мы зарегистрировали один эндотермический пик при $186,28 \text{ }^\circ\text{C}$. Третья стадия означает незначительную потерю массы (1,38%), происходящую в диапазоне $[540\text{--}660 \text{ }^\circ\text{C}]$, что связано с переходной фазой синтезируемых соединений. Наконец, использование ДТА помогло нам найти один эндотермический пик при $656,02 \text{ }^\circ\text{C}$. После $660 \text{ }^\circ\text{C}$ кривая становится параллельной температурной оси, что подчеркивает высокую стабильность наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На кривой ТГА отсутствует ассоциированный сигнал термическими процессами наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, подтверждающий кристаллизацию и фазовый переход ассоциированных с ними наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.6 УФ-видимый анализ

Спектры поглощения в УФ-видимом диапазоне гематита, синтезированного с различными концентрациями прекурсора, показывают, что на всех кривых

поглощения наблюдается интенсивное поглощение в диапазоне длин волн 500–700 нм (рисунок 21). Этот результат согласуется с данными других исследований. Энергетическая щель может быть получена путем пересечения части края линейного поглощения с осью энергии. Когда $(\alpha h\nu)$ равно нулю, энергия фотона равна E_g . Уменьшение размера частиц гематита, синтезированного с различными концентрациями прекурсора, приводит к увеличению оптической запрещенной зоны до 1,96–2,09 эВ, где связь между ними обратная.

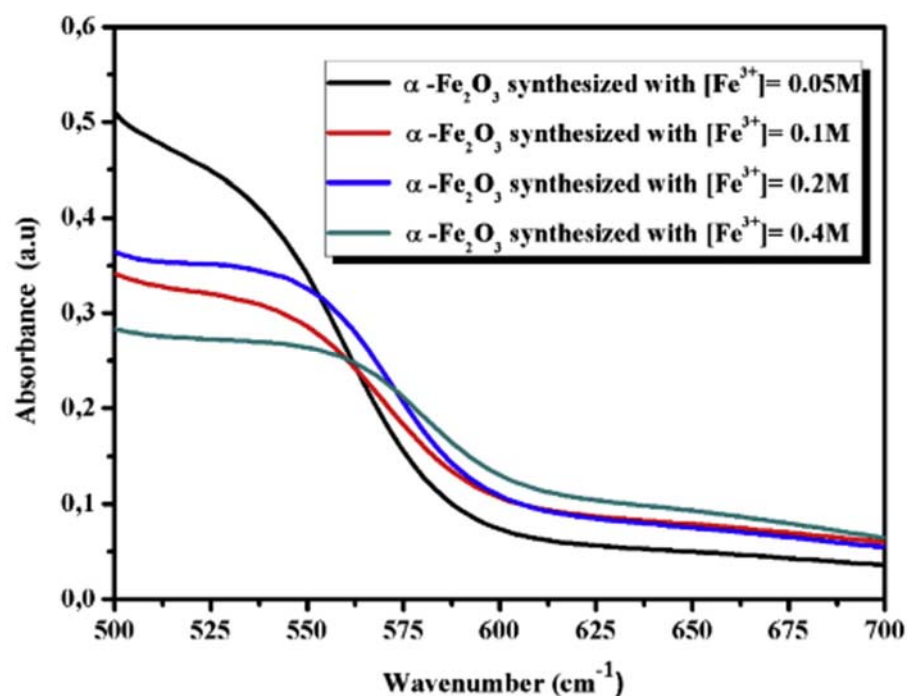


Рисунок 21- . УФ-видимые DRS-спектры α - Fe_2O_3 , полученные методом химического осаждения с различными концентрациями прекурсора.

3.7 Фотолюминесценция

Принимая во внимание превосходные люминесцентные свойства металлокомплексов и для изучения потенциального применения в качестве люминесцентных материалов, были изучены флуоресцентные свойства указанного в заголовке соединения в твердом состоянии. Спектр ФЛ образца при комнатной температуре, возбужденной на длине волны 250 нм. Этот материал демонстрирует одну полосу люминесценции, расположенную при 370 нм (3,35 эВ), эту люминесценцию можно наблюдать даже невооруженным глазом при комнатной температуре и она обусловлена экситонной эмиссией. Люминесценция

возникает в результате электронного перехода внутри оксида железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). В этом соединении самое нижнее экситонное состояние возникает в результате возбуждения между валентной зоной (VB), которая состоит из смеси состояний Fe (3d) и O (2p), и зоной проводимости (CB), которая возникает в основном из Fe (4s) состояния. При возбуждении излучением с длиной волны 363 нм электрон (-) возбуждается от VB к CB, оставляя дырку (+) в VB. Экситон (-) и дырка (+) свободно движутся в ЦБ и ВБ, образуя экситон, рекомбинация электрона и дырки в экситоне дает красное излучение при 370 нм (рисунок 22).

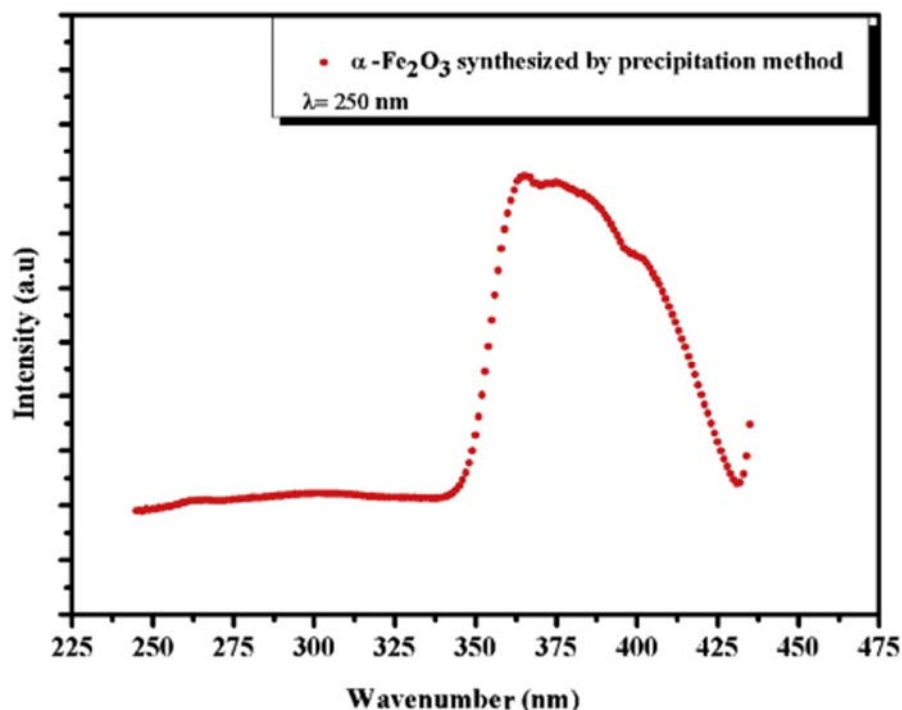


Рисунок 22-Профиль возбужденной флуоресценции гематита, синтезированного с $[\text{Fe}] = 0,05 \text{ M}$.

3.8 Методика получения газочувствительных нанопорошков

Получение нанодисперсных порошков с сохранением наноразмерности зерен позволяет расширить диапазон физико-химических свойств (высокая огнеупорность, устойчивость в окислительных и восстановительных средах, сопротивляемость к резким колебаниям температуры, химическая стойкость к воздействию газообразных и расплавленных реагентов, радиационная стойкость, широкий спектр электрических свойств).

Исходными реагентами для синтеза нанопорошков на основе SnO_2 и In_2O_3 , стабилизированных железом и цинком, были выбраны растворы азотнокислых солей олова, индия и железа (цинка) с концентрацией $\sim 0.1 \text{ M}$. Осаждение

проводили водным раствором аммиака ($\text{NH}_4\text{OH} \sim 1 \text{ M}$). Основные этапы синтеза представлены на схеме (рисунок 23).

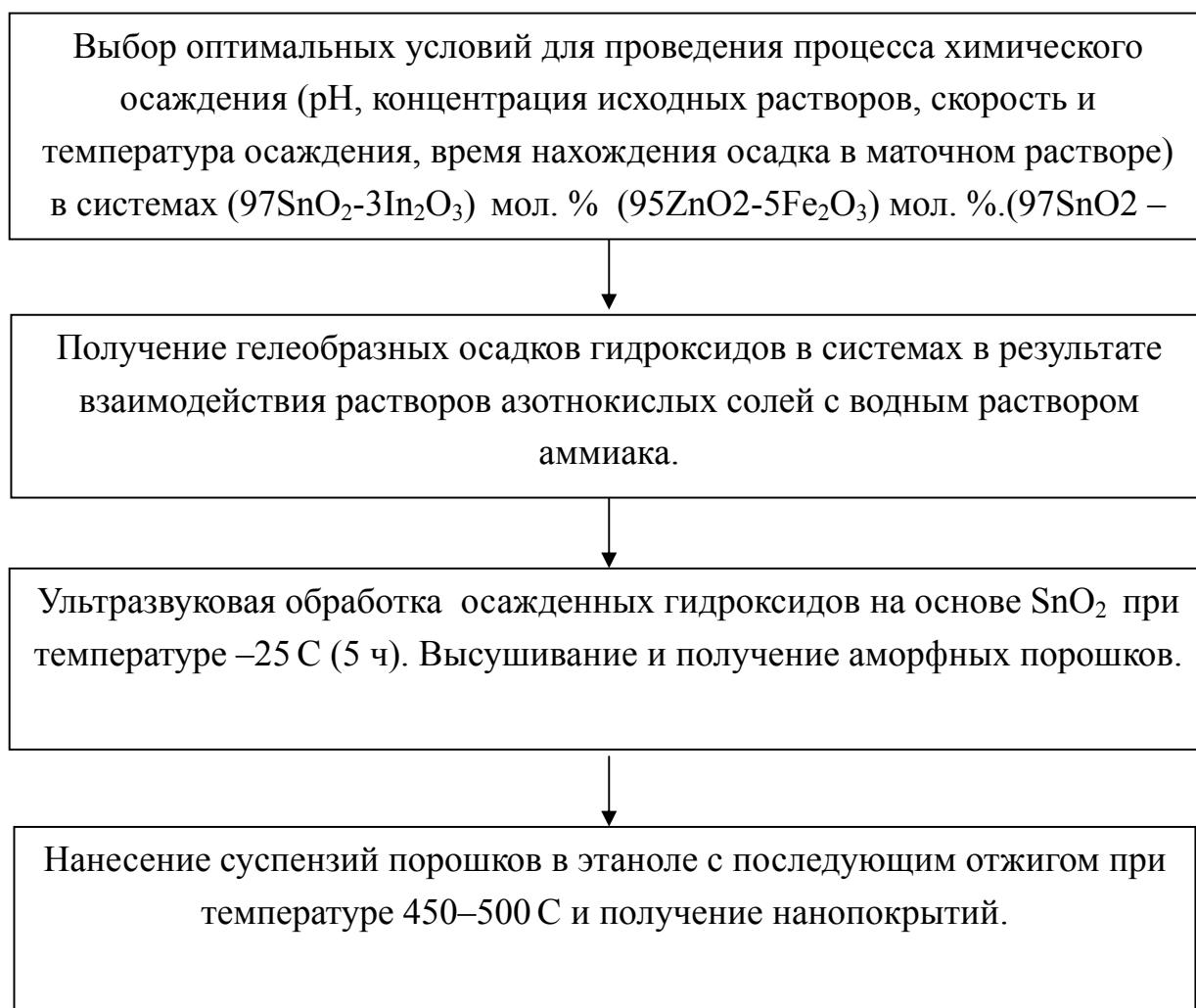


Рисунок 23 – Схема синтеза нанокристаллических порошков на основе диоксидов олова и цинка

Для определения интервалов pH -осаждения гидроксидов Sn, In, Fe и Zn использовали метод pH -метрии. Из анализа pH -метрических кривых осаждения гидроксидов следует, что значения pH -осаждения Sn(OH)₄ и In(OH)₃ близки и равны 7, а значение pH -осаждения Fe(OH)₃ и Zn(OH)₂ равно ~ 10 . Исходя из этого, в целях обеспечения высокой гомогенности получаемых порошков был применен метод обратного осаждения.

Экспериментальным путем выбраны оптимальные условия проведения процесса совместного осаждения нанодисперсных порошков на основе SnO₂ и In₂O₃: 1) для поддержания необходимого уровня pH в раствор осадителя добавляли NH₄Cl; 2) осаждение проводили с минимальной скоростью ($V_{oc}=0.02 \text{ см}^3/\text{с}$) при интенсивном перемешивании образующегося осадка гидроксидов; 3)

процесс осаждения осуществляли при температуре -6°C ; 4) время нахождения осадков в маточном растворе после завершения процесса осаждения было минимальным, чтобы исключить рост агломератов в процессе старения осадка.

Температура, при которой протекает процесс осаждения, является важным фактором. Снижение данной температуры способствует уменьшению скорости растворения мелких кристаллов осаждаемых гидроксидов, повышению площади удельной поверхности осадка ($S_{\text{уд.}}$) и уменьшению размеров агломератов ($D_{\text{агл.}}$), таблица 1.

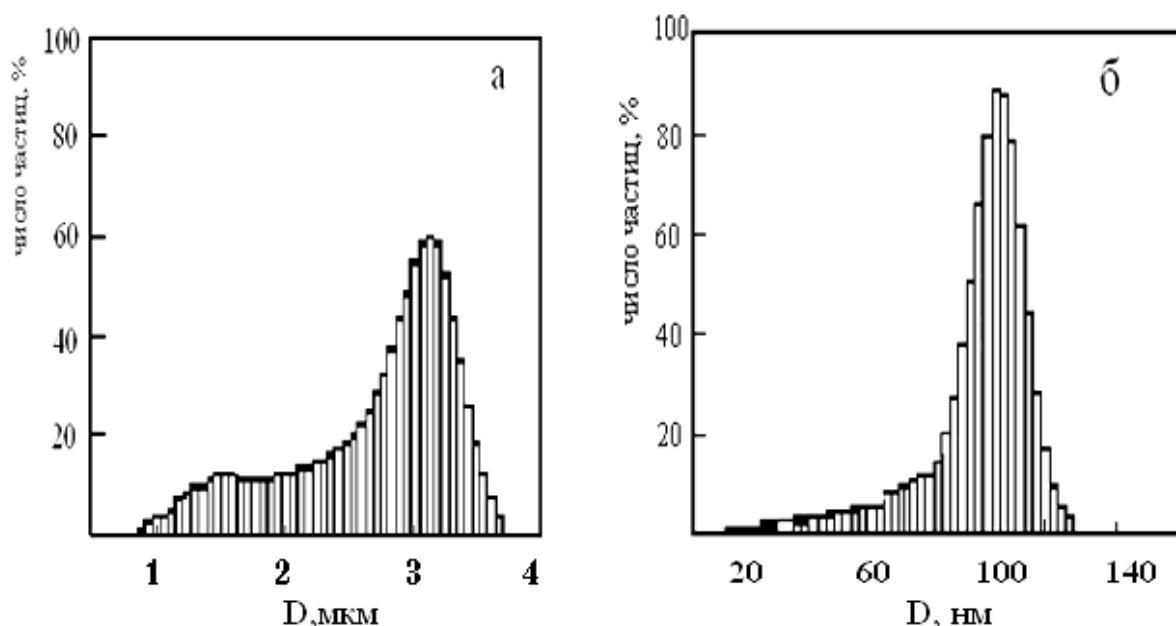
Осадки на основе SnO_2 и In_2O_3 в работах [39 – 40] были исследованы методами седиментационного анализа (с помощью лазерного анализатора), рентгенофазового анализа (с помощью дифрактометра) и дифференциального термического анализа (на дериватографе).

Таблица 1 – Характеристики порошков на основе SnO_2 и In_2O_3 , полученных при различных температурах осаждения

Состав образца, мол. %	Температура осаждения, $^{\circ}\text{C}$	$D_{\text{агл.}}, \text{мкм}$	$S_{\text{уд.}}, \text{м}^2/\text{г}$
$97\text{SnO}_2\text{-}3\text{In}_2\text{O}_3$	20	1–30	15
	0	1–12	20
	-6	0.8–4	40
$95\text{ZnO-}5\text{Fe}_2\text{O}_3$	20	1.5–35	12
	0	1.5–18	25
	-6	1–5	35

Для снижения степени агломерации осадки гидроксидов в системах $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ после совместного осаждения при -6°C были подвергнуты ультразвуковому воздействию и замораживанию при -25°C . Методом седиментационного анализа установлено, что преобладающий размер агломератов в полученных порошках лежит в достаточно узком интервале – от 70 до 125 нм (рисунок 24). Площадь удельной поверхности порошков составляет $\sim 90 \text{ м}^2/\text{г}$.

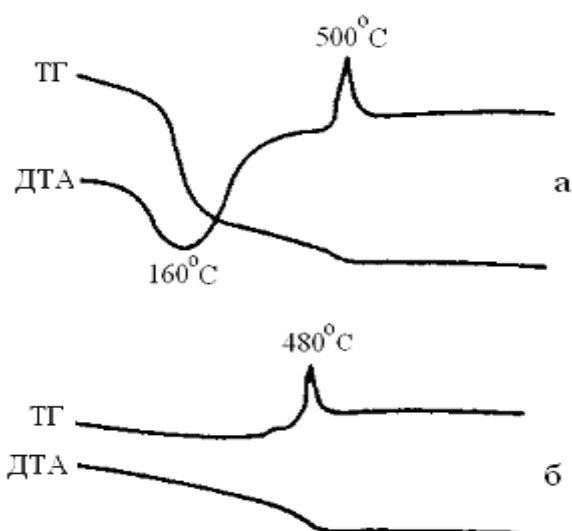
По результатам ДТА установлено, что УЗ-обработка и замораживание осадка при -25°C приводят к глубокой дегидратации соосажденных порошков на основе SnO_2 и In_2O_3 , рисунок 24 б.



а) до ультразвуковой и низкотемпературной обработки

б) после до ультразвуковой и низкотемпературной обработки

Рисунок 24 – Влияние ультразвуковой и низкотемпературной (-25°C) обработки на распределение агломерированных частиц по размерам (D) в соосажденном порошке на основе SnO_2

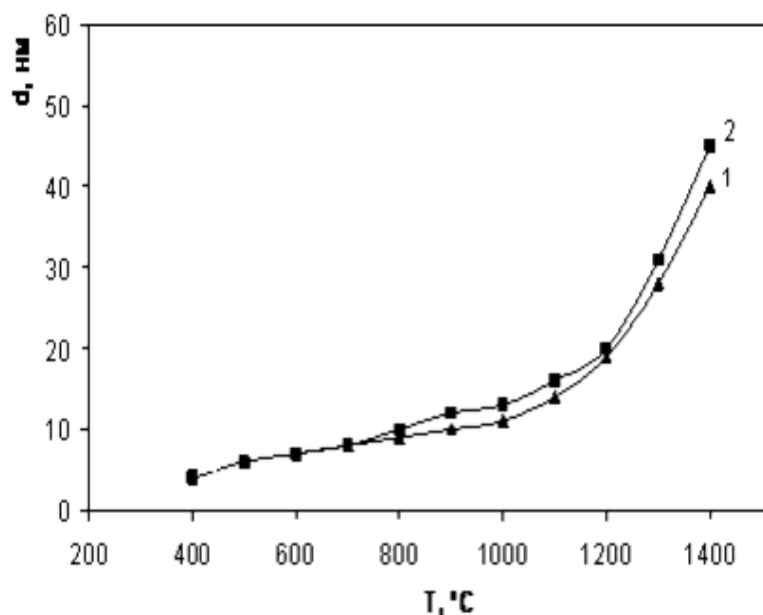


а) до ультразвуковой обработки и замораживания

б) после до ультразвуковой обработки и замораживания

Рисунок 25 – Влияние ультразвуковой обработки и замораживания осадка на процессы дегидратации и кристаллизации в осажденном образце на основе In_2O_3

По данным РФА осадки гидроксидов кристаллизуется в виде твердых растворов тетрагональной структуры в интервале температур 450-500°C. Средний размер кристаллитов полученных твердых растворов рассчитан по формуле Шерера и составляет ~ 3-4 нм. При дальнейшем повышении температуры (500°C → 1400°C), по данным РФА, наблюдается совершенствование тетрагональной структуры твердого раствора $(\text{SnO}_2)_{0.97}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.03}$. Твердый раствор $(\text{ZnO})_{0.95}(\text{FeO})_{0.05}$ не является устойчивым в данном температурном интервале и для него наблюдается переход из тетрагональной в моноклинную модификацию. До температуры 1100°C не происходит существенного роста кристаллитов твердых растворов (3 нм→15 нм). Заметное увеличение размеров кристаллитов фиксируется выше 1100°C, рисунок 25



1) система $97\text{SnO}_2\text{-}3\text{In}_2\text{O}_3$ мол. % 2) система $95\text{ZnO-}5\text{Fe}_2\text{O}_3$ мол. %

Рисунок 25 – Изменение среднего размера кристаллитов твердых растворов на основе систем в интервале температур 400–1400°C.

Нанокристаллические порошки в системах $97\text{SnO}_2\text{-}3\text{In}_2\text{O}_3$ мол. % и $95\text{ZnO-}5\text{Fe}_2\text{O}_3$ мол. % , полученные после термообработки при 600°C, прессовали под давлением 150 МПа и обжигали при температуре 1400°C (1.5 ч). Спекание нанокерамики в данном температурном режиме позволило получить образцы с минимальной открытой пористостью (~1 %).

Методом атомно-силовой микроскопии исследована микроструктура образца $95\text{ZnO-}5\text{Fe}_2\text{O}_3$ (в мол.%) (рисунок 26).

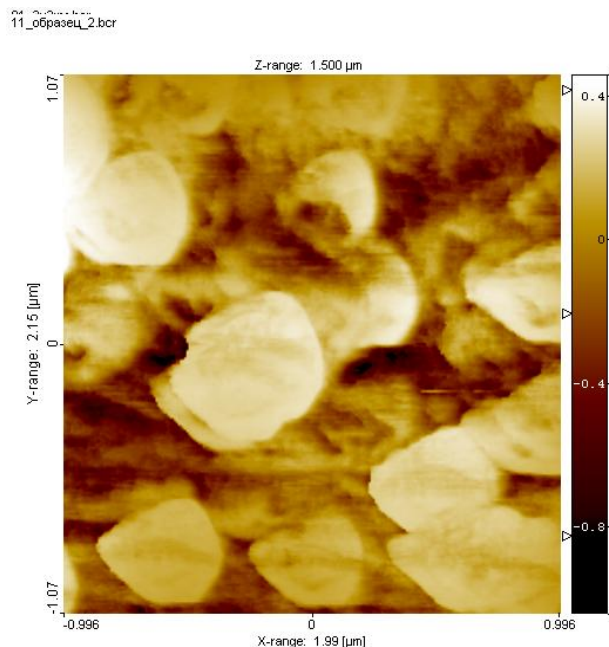


Рисунок 26 – Микроструктура образца 95ZnO-5Fe₂O₃

Из этого АСМ-изображения очевидно, что образец имеют микроструктуру с хорошо закристаллизованными частицами (кристаллитами) твердого раствора, размер которых составляет $\sim 80 - 120$ нм.

Таким образом, разработанная технологическая схема синтеза позволяет получать низкоагломерированные наноразмерные оксидные порошки – керамические прекурсоры с равномерным распределением частиц по размерам, при термообработке которых формируется нанокристаллическая керамика.

4 Закономерности образования аморфных гидроксидов металлов из водных растворов солей

К достоинствам метода осаждения следует отнести его простоту (отсутствие сложного и дорогостоящего оборудования) и разнообразие существующих методик, позволяющих получать широкий спектр материалов с заданной микроструктурой (размером зёрен, пористостью, величиной удельной площади поверхности). Метод также дает возможность введения добавок на разных этапах синтеза, обеспечивая, таким образом, контроль состава и взаимного распределения компонентов.

Основными параметрами синтеза являются:

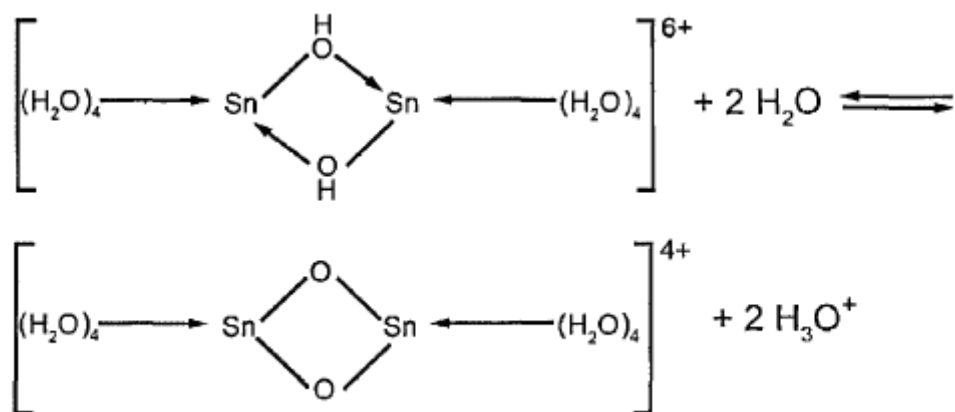
- состав и концентрация исходных растворов;
- температура осаждения;
- pH осаждения;
- температурная обработка полученного осадка.

Рассмотрим основные закономерности образования аморфных гидроксидов металлов из водных растворов солей. Первоначально формирование гидроксидов многозарядных катионов описывали с позиций координационной теории. Основным являлось предположение о формировании в растворе мономерных частиц гидроксида, которые затем агрегируются с образованием коллоидных растворов или аморфных осадков. В работах возникла новая точка зрения, согласно которой аморфные гидроксиды формируются путем непрерывного роста полимерных образований вплоть до достижения ими молекулярной массы, соответствующей массе коллоидных частиц, и их последующей коагуляции. Таким образом, в каждый момент времени в растворе присутствуют гидроксополимеры с различными молекулярными массами, что затрудняет предсказание состава, строения и свойств образующихся осадков. Представления о формировании малорастворимых гидроксидов через стадию образования гидроксополимерных комплексов были развиты в дальнейшем авторами [41]. Предполагается, что на начальной стадии гидролиза действительно происходит конденсация отдельных гидратированных ионов металла с образованием ди- и олигомерных гидроксокомплексов. Однако, процесс полимеризации не

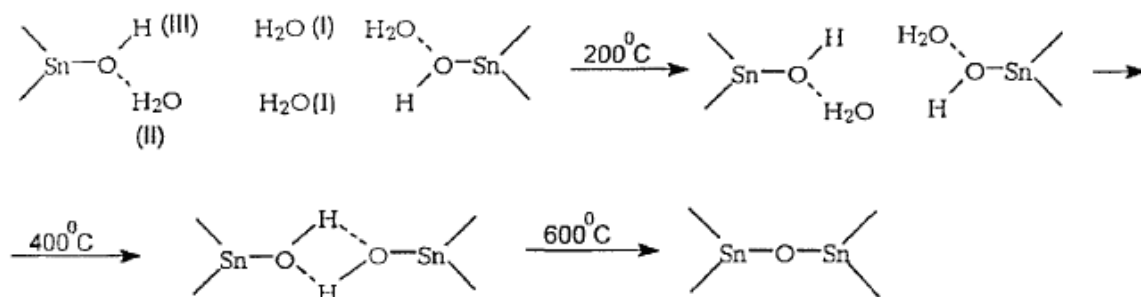
продолжается вплоть до формирования коллоидных частиц. Каждому катиону соответствует одна или несколько так называемых «тупиковых форм» полигидроксокомплексов (ПГК), после образования которых процесс конденсации прекращается. Такие «тупиковые формы», содержащие обычно несколько десятков атомов металла, в дальнейшем образуют коллоидные агрегаты, из которых и формируется осадок гидроксида. Схематически процессы гидролитической полимеризации многовалентных катионов можно выразить следующим образом: $\text{мономер} \leftrightarrow \text{димер} \leftrightarrow \text{тупиковая форма ПГК} \leftrightarrow \text{агрегат} \leftrightarrow \text{осадок гидроксида}$.

Равновесие на стадии образования полиядерных гидроксокомплексов с достаточно большим числом атомов металла устанавливается медленно. После установления равновесия состав продуктов поликонденсации не зависит от способа добавления основания к раствору соли. Поэтому воспроизводимость свойств осадков обусловлена не столько самим методом осаждения, сколько условиями достижения равновесного распределения ПГК на стадии образования первичных коллоидных частиц. В аморфных осадках сохраняется ближний порядок расположения атомов, характерный для тупиковой формы ПГК. Состав и строение самих тупиковых форм можно направленно изменять при варьировании концентрации катиона металла, присутствующих в растворе противоионов и т.д. Таким образом, управление условиями осаждения (температурой, концентрацией реагентов, pH) позволяет контролируемо менять структуру и свойства образующегося осадка. Гидроксид олова (IV) - α -оловянная кислота — представляет собой агломераты высокодисперсных частиц диоксида олова, поверхность которых покрыта сеткой гидроксильных групп, с которыми связаны молекулы воды. Свежеприготовленная α -оловянная кислота рентгеноаморфна. При старении она превращается в β -форму.

Процесс старения можно изобразить следующей схемой



Химически β-оловянная кислота более инертна, это связано с тем, что оксоловые мостиковые группы $\begin{pmatrix} \text{O} \\ / \quad \backslash \end{pmatrix}$ менее реакционноспособны, чем оловые $\begin{pmatrix} \text{H} \\ / \quad \backslash \end{pmatrix}$. Кроме того, наряду с оксоляцией происходит удлинение цепочек и их соединение друг с другом, что приводит к укрупнению частиц. Схема температурной дегидратации оловянных кислот предложена в работе [42] на основании изучения удельной площади поверхности и пористости материалов:



Удаление адсорбированной воды (I) при $T < 200^\circ\text{C}$ не приводит к агрегации и росту частиц. При этом сохраняются высокие величины удельной площади поверхности $S_{\text{уд}}$ (более $100 \text{ м}^2/\text{г}$). Выше 200°C наблюдается быстрое уменьшение удельной площади поверхности, так как наряду с удалением воды (II), связанной водородными связями, происходит конденсация гидроксильных групп (III), которая сопровождается выделением структурной воды и ростом вторичных агрегированных частиц. При $T > 500^\circ\text{C}$ величина $S_{\text{уд}}$ становится небольшой (менее $30 \text{ м}^2/\text{г}$), что наряду с данными рентгеновской дифракции указывает на рост кристаллитов и агрегацию вторичных частиц. На величину $S_{\text{уд}}$ помимо температуры прокаливания отрицательное влияние оказывает присутствие посторонних ионов (например, натрия и хлора). Значение pH при осаждении также является важным параметром. По данным авторов, независимо от природы

исходных веществ с повышением pH значение $S_{уд}$ уменьшается. Введение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в процесс синтеза позволяет получить мезопористый диоксид олова с исключительно высокой удельной поверхностью до $350 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером пор $2 — 4 \text{ нм}$

5.1 . Режимы АСМ для мягких материалов

5.1 . Контактный режим (СМ)

Контактный режим — самый простой режим работы АСМ . В контактном режиме отклонение кантилевера определяется пользователем и остается постоянным на протяжении всего сканирования. На рисунке 27 изображен процесс контактного режима. Во время работы наконечник всегда соприкасается с поверхностью образца. Чтобы визуализировать топографию образца, кончик кантилевера поддерживается с постоянной силой с помощью механизма обратной связи и перетаскивается методом растрового сканирования. В то же время отражение лазерного источника контролируется фотодетектором, который генерирует электрический сигнал, пропорциональный отклонению (изгибу) кантилевера, тем самым генерируя изображение топографии образца, а также предоставляя количественные данные о поверхности образца. свойства, включая жесткость, адгезию и трение. Основная цель визуализации в контактном режиме — изображение структуры и топографии мягкого вещества. Для обнаружения микроструктурных изменений образца мягкого вещества можно применять наблюдения *ex situ* и *in situ* . Список, не является исчерпывающим, но дает представление о многочисленных исследованиях мягких материалов, в которых используется этот режим.

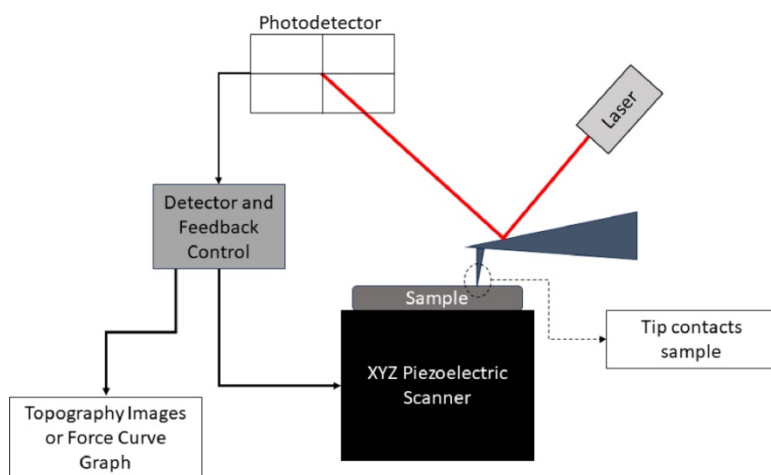


Рисунок 27- Режим работы контактного режима

В мягких вопросах, связанных с клеточной биологией, контактный режим не является идеальным инструментом визуализации, поскольку кончик кантилевера может повредить структуру клетки и изменить ее морфологию, когда кончик кантилевера тянется по поверхности образца. Однако он может действовать как микроманипулятор для рассеечения хромосом, как продемонстрировали Stark et al. Острый кончик кантилевера врезается в хромосому с возрастающей силой, рассекая образец. В этом исследовании авторы также сравнили эффективность ультрафиолетовой (УФ) абляции и АСМ в качестве методов разрезания и продемонстрировали, что диссекция, выполненная АСМ, тоньше и точнее. Другие исследования мягких материалов с использованием АСМ в контактном режиме обычно исследуют визуализацию образца и анализ топографии, поскольку боковое сопротивление во время визуализации может повредить образец и поставить под угрозу точность. Некоторые образцы, которые были визуализированы, включают микроводоросли, полиуретан и микробную биопленку.

5.2 Латеральная силовая микроскопия (ЛФМ)

Латеральная силовая микроскопия (ЛСМ) имеет сходные с контактным режимом принципы работы, за исключением того, что она измеряет крутильную деформацию кантилевера во время сканирования. Другими словами, он измеряет силы, параллельные плоскости поверхности. Эта крутильная деформация кантилевера затем преобразуется в силу трения (боковую), действующую на наконечник. Для этого метода требуется боковая или крутильная жесткость кантилевера вместо нормальной жесткости пружины. Жесткость на кручение можно измерить с помощью калиброванного кантилевера AFM, как показано Kulik et al. или геометрическое уравнение, предложенное Buenviaje et al. После получения крутильной жесткости образец можно измерить двумя методами; метод петли трения, продемонстрированный Куликом и др. или весь скан образца, который дает карту трения. Сходство обоих методов заключается в том, что метод трассировки минус трассировки рассчитывает силы трения. Преимущество использования фрикционной петли заключается в том, что взаимодействие зонда можно тщательно отслеживать, поскольку оно предполагает только одномерное

движение. С другой стороны, карта трения может выявить области с разными коэффициентами трения и помочь идентифицировать различные материалы на образце.

В трибологии смазочных пленок AFM может определять площадь контакта, напряжение сдвига и контактное давление с помощью модели контакта Герца. Однако контактная модель Герца предполагает взаимодействие сферы, скользящей по плоскому диску. Поэтому при использовании этой модели необходимы сферически еколлоидные зонды (обсуждаемые в разделе 3.1.4) и плоская подложка. Другая модель, которую можно использовать в трибологическом анализе с использованием АСМ, — это модель Прандтля-Томлинсона. Модель Прандтля-Томлинсона дает представление о фундаментальных механизмах трения атомного масштаба и зависимости сил трения от таких параметров, как нагрузка, скорость и температура. Модель энергии термической активации Эйринга является еще одной широкоиспользуемой моделью во время экспериментов по нанотрибологии АСМ. Эта модель описывает энергию, необходимую наконечнику АСМ для инициирования и поддержания скользящего движения во время сканирования, а также определяет контактное давление и силу сдвига после определения площади контакта наконечника АСМ. Модели, реализованные в экспериментах, составляют основу для понимания и интерпретации экспериментальных наблюдений в экспериментах АСМ, способствуя пониманию свойств поверхности, нанотрибологии и характеристике различных материалов на атомном уровне.

5.3 . Нанолитография

Другая подгруппа контактных режимов, называемая нанолитографией, использует кантилевер в качестве производственного инструмента для создания поверхностных рисунков на подложке. Это может быть достигнуто посредством механического царапания, химической или физической адсорбции или вдавливания. Нанолитография позволяет лучше контролировать изменение свойств поверхности материала в микромасштабной среде.

Простой метод нанолитографии в контактном режиме заключается в

приложении чрезмерной силы к кантилеверу для модификации поверхности. Это может быть известно как вдавливание, вспашка или наноцарапание. Идеальный кантилевер, используемый в этом случае, обычно имеет алмазный наконечник и высокую жесткость пружины, что облегчает царапание. Мягкие вещества, такие как полимеры или эритроциты, могут быть предпочтительным субстратом из-за их деформируемости и низких механических напряжений. Усовершенствованная версия простого царапания — термомеханическая нанолитография. Кантилевер нагревается выше точки плавления подложки, что позволяет подложке прикрепляться к кончику кантилевера и осуществлять трехмерную (3D) модификацию. Этот метод позволяет формировать проволоки, ямки и канавки на подложке на наноуровне, как показано на рисунке.

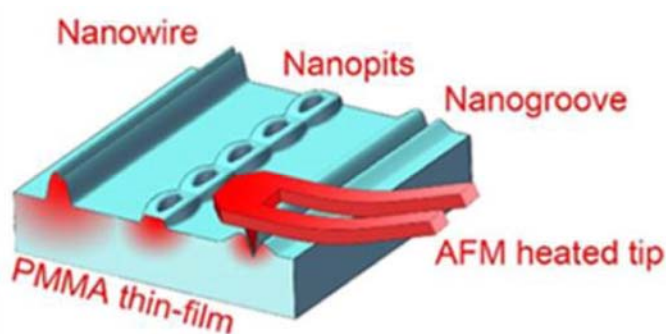


Рисунок 28 . Термомеханическая литография поверхности полимеров.

Нагревая кончик кантилевера, можно создавать трехмерные конструкции, такие как нанопроволоки, наноямки и наноканавки — изображение повторно используется с разрешением открытого доступа.

Другой метод нанолитографии - это нанолитография пером (DPN). Этот вариант предполагает покрытие кончика кантилевера химикатами или биологическими реагентами, которые действуют как «перо» для письма на поверхности подложки. Например, с помощью зондов АСМ L-метионин, незаменимая аминокислота, употребляемая человеком, осаждается на антимикробных тонких серебряных пленках. Также возможно наносить биоматериалы, такие как олигонуклеотиды, нате́рмопластичные полимеры с центрифужным покрытием. Другой пример ДПН— такие минералы, как

гидроксиапатит, также можно использовать в качестве чернил для нанесения рисунка на диоксид кремния (SiO_2). Этот метод хорош для мягких материалов, поскольку для нанесения чернил на твердый материал, например металлы, требуются мягкие материалы, такие как полимеры, аминокислоты или растворимые минералы. Однако одним из недостатков DPN является то, что для нанесения «чернил» на поверхность подложки требуется гладкая поверхность [43].

5.4 . Кривые сила-расстояние и функционализация зонда

Кривые силового расстояния также получают в контактном режиме. Эти кривые представляют собой графики, которые отображают зависимость отклонения кантилевера от пьезоэлектрического движения, которое контролирует относительное положение зонда и образца. Это делается путем зондирования образца наконечником кантилевера в заданном пользователем месте с помощью одного линейного воздействия. Кривые сила-расстояние используются для определения адгезионных и наномеханических свойств мягких материалов. Анализ мягких материалов, требующий кривых сила-расстояние, можно исследовать в воздухе или жидкой среде. Поэтому понимание кривой «сила-расстояние» имеет решающее значение для описания взаимодействия между зондом и образцом.

Мягкое вещество обычно помещают в жидкую среду для сохранения его структурной целостности, уменьшения повреждения образца и исследования живого образца (для биологических образцов). Когда кантилевер приближается к образцу мягкого вещества в жидкости, между ними возникает множество сил взаимодействия. Популярная теория коллоидной агрегации и клеточной адгезии, известная как теория Дерягина-Ландау-Вервея-Овербика (DLVO), описывает притяжение или отталкивание между двумя частицами. Эта теория объясняет силовые кривые между коллоидными зондами/наконечниками и образцами. Суперпозиция сил Ван-дер-Ваальса (vdW) и сил двойного электрического слоя (EDS) определяет характеристики взаимодействия двух тел с заданными условиями. Кроме того, новые исследования также включили расширенную

теорию ДЛФО, включив в нее силы, не связанные с ДЛФО, которые включают, помимо прочего, гидродинамические, гидрофобные и стерические силы.

Чаще всего зонды АСМ «функционализируются» для формирования коллоидных зондов. Это означает, что зонды модифицированы таким образом, чтобы прикреплять к наконечнику коллоидные частицы. Он может варьироваться от частиц стекла, биомолекул и минералов. Идеальными консолями для этого применения были бы кантилеверы без наконечников. Для коллоидных частиц, таких как стекло, минералы или микросферы микропластика, достаточно эпоксидного клея, чтобы прикрепить зонд к наконечнику. Другие мягкие частицы, такие как биомолекулы или пузырьки, можно прикрепить к кончику, обработав кантилевер сшивающими агентами, такими как альдегид или N-сукцинимидил-3-(2-пиридилдитио)пропионат. Кантилеверы также могут быть покрыты гидрофобными агентами, такими как (3-аминопропил)триэтоксисилан (APTES) или раствор додекантиола, чтобы функционализировать наконечник и сделать его благоприятным для прикрепления мягкого материала к наконечнику. Основная причина использования коллоидного зонда — определение сил взаимодействия отдельной частицы на молекулярном уровне.

Взаимодействие зонда и образца инициируется во время работы АСМ, когда наконечник приближается к образцу. В зависимости от физико-химических свойств поверхности образца и иглы типичное взаимодействие описывается следующим образом. Когда зонд приближается к поверхности образца, доминирует сила притяжения Ван-дер-Ваальса, заставляя зонд защелкиваться и контактировать с поверхностью. На рисунок 29 кантилевер испытывает силу притяжения от точки 1 к точке 2 по мере уменьшения положения z-пьезоэлемента, что заставляет кантилевер отклоняться в сторону образца. Максимальная сила притяжения возникает при контакте наконечника с образцом. Сила притяжения уменьшается и быстро превращается в силу отталкивания по мере увеличения нагрузки, как показано в пункте 3. Эта сила отталкивания вызвана перекрытием электронных орбиталей или облаков, что не позволяет наконечнику проникнуть в молекулы образца. На этапе отвода или втягивания кантилевер испытывает линейное отклонение, пока не достигнет точки 4. Обратите внимание, что для отделения кантилевера от поверхности образца требуется более высокая сила.

Кроме того, перед взаимодействием кончика кантилевера (испытание силы адгезии) с образцом также рекомендуется проверить силу сцепления кантилевера с голой подложкой (безобразца). Тестирование на голых подложках обеспечивает базовую линию кривой сила-расстояние для устранения различий между взаимодействием образца.

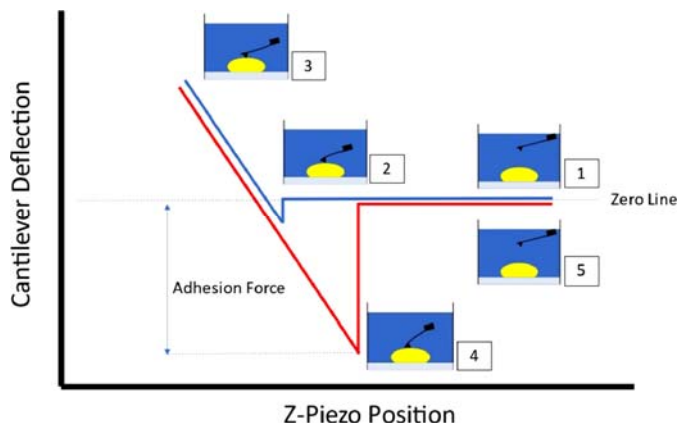


Рисунок 29-Диаграмма силовой кривой, показывающая взаимодействие кантилевера с подводом и отведением пробы в жидкой среде.

Например, Кузницкий и др. получили силовые кривые на базовых подложках с кремнеземным кончиком до получения силовых кривых пузырька и кремнеземного кончика. При анализе жидкостей также важно учитывать гидродинамическое воздействие на кантилевер. Вязкость текучей среды и скорость сближения кантилевера способствуют гидродинамическому эффекту. Чтобы свести к минимуму эти гидродинамические эффекты, при анализе образцов в менее вязкой жидкой среде, такой как деионизированная вода, требуется скорость подхода кантилевера 1 мкм/с. Однако это предположение не может быть сделано для жидкостей с высокой вязкостью, поскольку гидродинамические эффекты все еще могут быть значительными при низких скоростях приближения. В аналогичном исследовании McElfresh et al. применили АСМ контактного режима на бычьих сперматозоидах для измерения механических свойств клеток на основе теории Герца. В ходе исследования бычью клетку поместили на покровное стекло, покрытое 1% поли-L-лизином для иммобилизации клетки посредством адгезии. Затем его поместили в буферную жидкость перед визуализацией. Наблюдение за биологически активными белковыми молекулами

необходимо проводить в их стабильных физиологических буферах. В этом случае АСМ может наблюдать один белок непосредственно в почти физиологической среде, что дает идеи для понимания структуры и функции белков. Использование АСМ для изучения белковых молекул имеет большое значение для понимания морфологии поверхности и конформационных изменений белков, а также для объяснения взаимосвязи между их структурой и функцией. Этот препарат помог инкубировать клетки из замороженного состояния, восстанавливая их первоначальные механические свойства и предотвращая ложные показания. В результате эксперимента были получены четкие изображения головки бычьего спермия и кривая зависимости силы от расстояния акросомы [43].

5.5 . Кондуктивная АСМ (КАФМ)

Кондуктивная АСМ (CAFM) основана на контактном режиме и отображает электропроводность проводящих полимеров, полупроводников и некоторых органических материалов. Этот метод позволяет собирать топографию и электрические характеристики образца с наномасштабным разрешением. В отличие от обнаружения оптического отклонения, возникающего из-за отклонения кантилевера в контактном режиме, CAFM также измеряет изменения тока при зондировании поверхности образца. Для эффективного функционирования CAFM необходимы три основных элемента; кантилеверный наконечник с проводящим материалом, например платиной или золотом, разность напряжений между наконечником и образцом и, наконец, предусилитель для преобразования измеренного значения тока в сигнал напряжения. Подготовка образца уникальна для CAFM, поскольку образец необходимо зафиксировать проводящей пастой, например серебряной краской или углеродной лентой. Основным результатом анализа CAFM является общая топография, карта тока и графики зависимости тока от напряжения. Топография работает аналогично контактному режиму. Карта тока получается путем измерения изменений тока, когда зонд измеряет проводимость по поверхностям образца. Уникальным результатом CAFM являются графики зависимости тока от напряжения (т.е. графики IV), где к образцу прикладывается диапазон напряжений и отображается измеренный ток.

Несмотря на свою первоначальную разработку для анализа металлов и полупроводников, САФМ постепенно нашел более широкое применение, включая анализ проводящих мягких веществ. Биологические вещества, такие как ДНК и раковые клетки, подвергались САФМ для исследования проводимости клеток. Образцы для анализа САФМ могут быть приготовлены в виде пленки для исследования проводящих свойств мягкого вещества или, альтернативно, подготовки монослоя для эффективной изоляции конкретного интересующего мягкого вещества от потенциальных нежелательных взаимодействий с нижележащими слоями. Пробо подготовку можно подготовить в виде пленки для исследования проводящих свойств мягкого вещества или в виде монослоя для изоляции интересующего мягкого вещества от других нежелательных взаимодействий с нижележащими слоями.

5.6. Бесконтактный режим (NCM)

Бесконтактный режим, как следует из названия, представляет собой бесконтактный режим, при котором наконечник не соприкасается с поверхностью образца. На рис. 7 изображен процесс бесконтактного режима. Для успешного изображения образца кантилевер приводится в колебательное движение вблизи его резонансной частоты и небольшой амплитуды около 1–10 нм. Когда кантилевер находится достаточно близко к образцу, частота его колебаний снижается из-за действия Ван-дер-Ваальса и других дальнедействующих поверхностных сил. Затем платформа выборки будет перемещаться в направлении z , воздействуя на частоту и амплитуду колебаний и возвращая их к исходному значению. Это изменение расстояния в направлении Z записывается и переводится в систему как образец топографии. Пример изображения фибриновых волокон, захваченных бесконтактным способом, показан на фиг.8

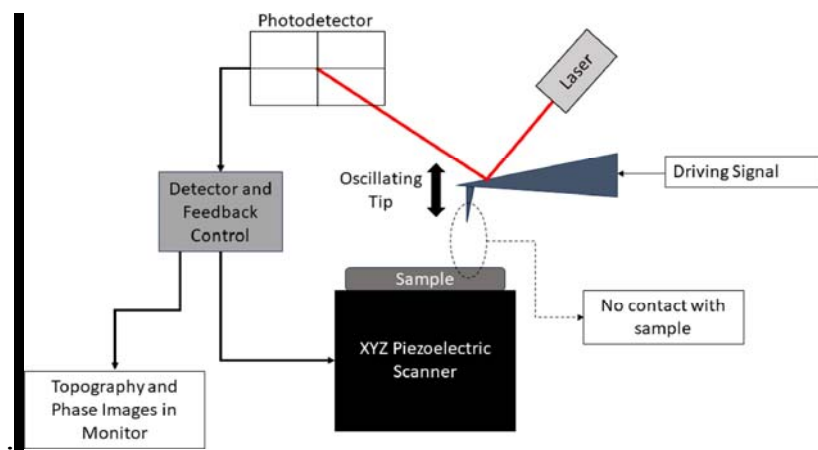


Рисунок 30 . Режим работы бесконтактный

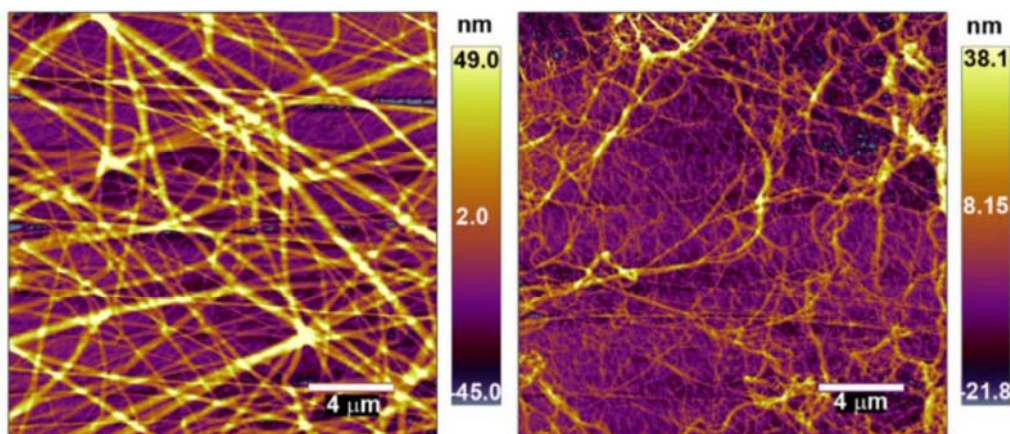


Рисунок 31- Бесконтактное изображение волокон фибрина. Изображение слева представляет собой начальное время свертывания цитруллинированного фибриногена тромбином. На правом изображении показано образование фибриновых волокон после трех часов лечения. Изображения были получены в результате сканирования в воздухе — изображение повторно использовано с разрешением в открытом доступе.

Преимущество этого режима визуализации заключается в том, что он уменьшает силы, действующие со стороны наконечника на поверхности образца, предотвращая повреждение образца и повреждение наконечника кантилевера. Бесконтактный режим предотвращает разрушение образца и загрязнение наконечника, что особенно удобно для исследования поверхности мягких материалов. Недостаток этого режима работы заключается в том, что его очень

сложно визуализировать в атмосферной среде при комнатной температуре, поскольку на поверхности образца в конечном итоге образуется тонкий слой воды, образующий крошечный капиллярный мостик, который приводит к прилипанию наконечника к образцу. Тем не менее, высокие значения заданного значения и жесткие кантилеверы могут устранить этот недостаток. В таблице 6 обобщены исследования мягких материалов с использованием АСМ в бесконтактном режиме[44-45].

5.7 Сканирующая поляризационная силовая микроскопия(СПФМ)

Сканирующая поляризационная силовая микроскопия (SPFM), бесконтактный метод АСМ, использует проводящий зонд с острым концом для обнаружения электростатических сил образца. Этот метод использует дальнедействующие электростатические силы взаимодействия зонда с образцом и предотвращает контакт зонда с поверхностью образца. На проводящий наконечник подается напряжение смещения для улучшения обнаружения электростатических сил.

SPFM имеет несколько возможностей: во-первых, он может собирать топографические данные образца, что само по себе не уникально для других режимов работы. Следующая функция — это способность обнаруживать изменения диэлектрической проницаемости по всей поверхности образца. Смачивающие свойства микрокапель и наноккапель также можно измерить с помощью SPFM, например, микроскопический контактный угол и потенциальную энергию поверхности. Кроме того, в отличие от других режимов, SPFM позволяет анализировать жидкие образцы без сильного возмущения жидкости зондом, отображающим изображение, особенно в жидкостях с низкой вязкостью.

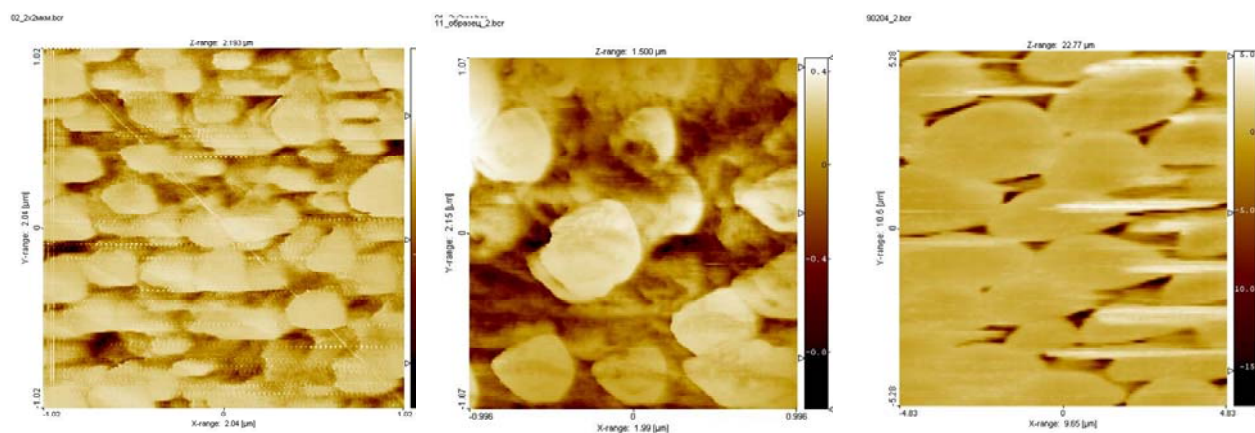
Это несколько предостережений при рассмотрении SPFM. Во-первых, диэлектрическая проницаемость образца влияет на видимую высоту исследуемых образцов. Исследования показали, что разница в диэлектрической проницаемости подложки и образца приведет к увеличению или уменьшению видимой высоты, что может привести к неточным наборам топографических данных. Кроме того, относительная влажность также играет важную роль в кажущейся высоте образца. Исследования показали, что после критического

уровня относительной влажности видимая высота уменьшается экспоненциально по мере увеличения относительной влажности. Одним из предлагаемых решений является дополнение анализа другими режимами визуализации, такими как режимы контакта или постукивания, чтобы получить истинную высоту образцов изображений, а затем сравнить изображение, полученное в SPFM. Кроме того, путем перекрестной проверки исследуемой области в стандартном режиме АСМ в сочетании с SPFM можно также обнаружить изменения диэлектрической проницаемости на предоставленном топографическом изображении. Для деформируемых мягких материалов предлагается получить топографические данные подложки перед анализом образца мягкого вещества. Данные о субстрате первоначально собираются, чтобы можно было определить влияние влажности и видимых изменений высоты до анализа капель[46].

Кроме того, существует необходимость в дополнительных исследованиях, когда речь идет об анализе мягких материалов с использованием метода SPFM. Большинство исследований связаны с тонкими слоями воды и микрокаплями; с недавней работой, проведенной на магнитотактических бактериях. В настоящее время проводятся ограниченные исследования с использованием SPFM для анализа мягких материалов. Здесь некоторые предлагаемые образцы, которые можно анализировать с помощью SPFM, могут представлять собой полимеры, живые клетки или коллоидные частицы. SPFM-анализ этих образцов мягкого вещества не только позволяет лучше понять механизм прикрепления образца (силу адгезии) к поверхности подложки, но также позволяет определить смачивающие свойства образца в сухой среде.

Перечисленные проблемы были решены изобретением в 1993 г. резонансной моды, называемой также полуконтактной, или теппинг-модой (*tapping mode*). С этого момента началось развитие третьего поколения СЗМ. Суть метода состоит в том, что измерения проводят не неподвижным, а вибрирующим кантилевером с довольно большой амплитудой – порядка 100 нм. Игла касается поверхности образца при каждом колебании. В этом режиме сканирования меньше вероятность повреждения поверхности образца, чем в контактном режиме, поскольку здесь исключены поперечные силы – силы трения, зонд не цепляется за уступы на поверхности. При сканировании выбираются такие условия, чтобы, с одной стороны, “пробивался” слой адсорбата, а с другой – не начиналось “залипание” кантилевера и разрушение образца.

На рисунке 32 представлены морфологии поверхностей полученных пленок. Видно, что материал состоит из иерархически организованных зерен, средний размер которых составляет 80...250 нм.



а)

б)

в)

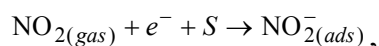
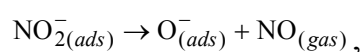
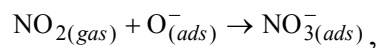
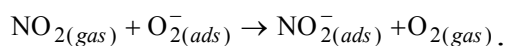
а) – $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$; б) – $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$; в) – $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Рисунок 32 –Морфологии поверхности образцов

6 Исследование газочувствительных свойств нанокompозитов составов $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$

Рассмотрим влияние поверхностных адсорбционных центров на газочувствительность легированного диоксида олова к конкретным газам-анализаторам. Рассмотрим следующие газы – диоксид азота NO_2 , аммиак – NH_3 , сероводород H_2S и этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Сенсорный сигнал от диоксида азота формируется совокупностью процессов, происходящих на поверхности полупроводника:



Как видно из рисунка 33, введение модификаторов, обладающих более низким соотношением $\frac{q^2}{r}$ приводят к увеличению сенсорного отклика к NO_2 .

Это связано с увеличением парциального заряда на основных центрах. Модифицирование же катионами, более сильными кислотами Льюиса приводит, наоборот, к уменьшению сенсорного отклика.

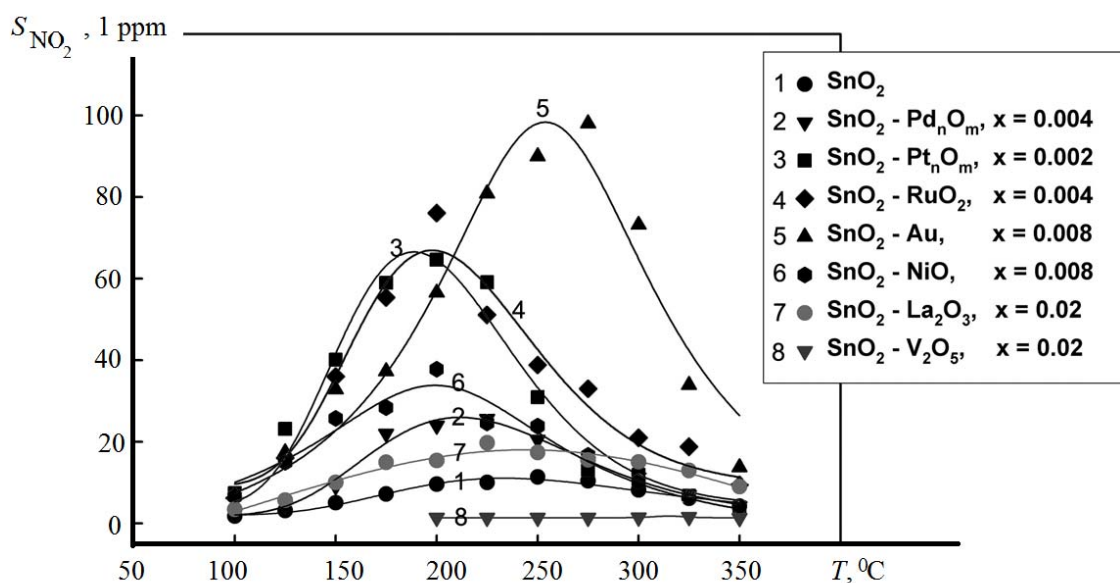
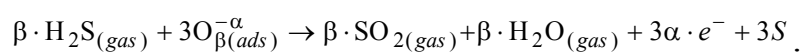


Рисунок 33 – Сенсорный отклик композитов к диоксиду азота при концентрации в 1 ppm

Сенсорный отклик к сероводороду формируется за счёт его окисления различными формами кислорода на поверхности полупроводника, идущего по схеме:



Роль модификатора в данном процессе заключается только в увеличении адсорбции сероводорода на поверхность полупроводника, что сопровождается облегчением гетеролитического разрыва связей S-H. Для этого необходимо увеличить отрицательный заряд на атомах кислорода, т.е. модифицировать поверхность SnO_2 более слабой кислотой Льюиса – ввести оксид металла с меньшим $\frac{q^2}{r}$. Увеличение чувствительности при этом подтверждается экспериментальным путём – рисунок 34.

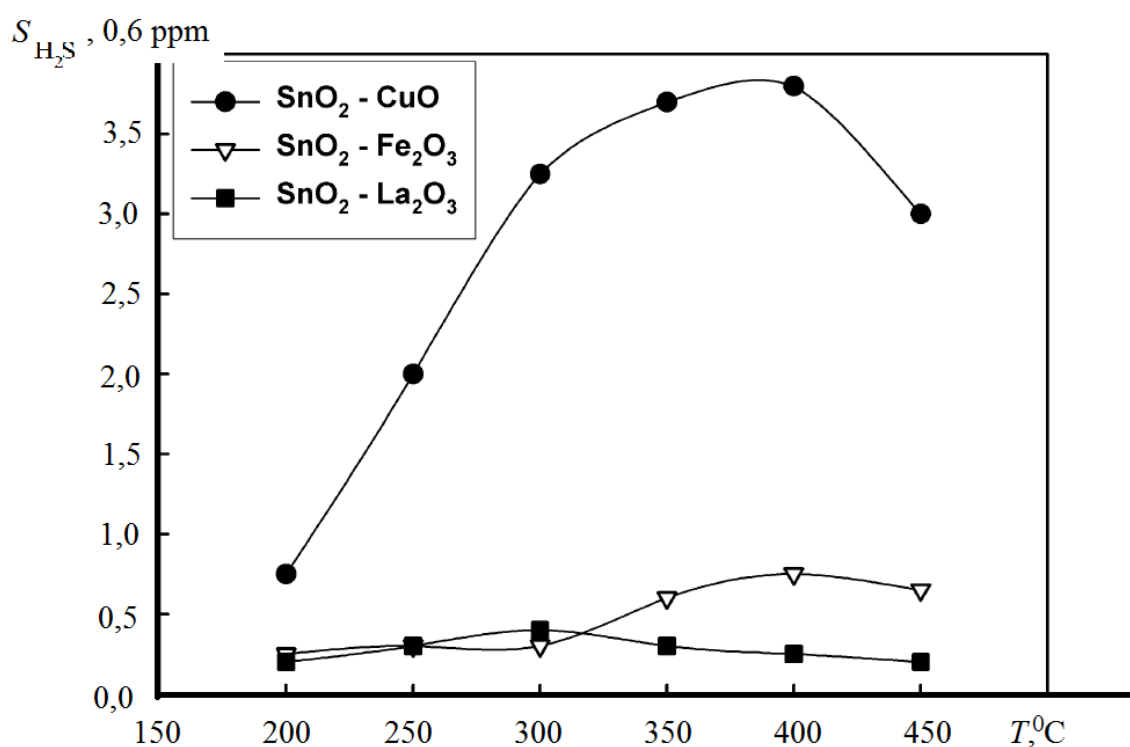
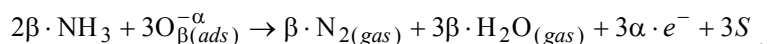


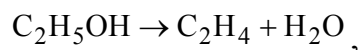
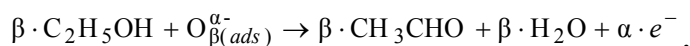
Рисунок 34 – Температурная зависимость чувствительности композитов к сероводороду

Сенсорный отклик к аммиаку, как и в случае сероводорода, формируется за счёт окисления различными формами кислорода:



Роль модификатора, как и в случае сероводорода, сводится только к изменению концентрации молекул, адсорбированных на поверхности SnO_2 . Отличие от сероводорода состоит в том, что при модифицировании поверхности более сильными кислотами Льюиса, чем Sn^{+4} (Mo^{+6} , V^{+5}) приводит к увеличению сенсорного сигнала, а модификация катионами меньшего $\frac{q^2}{r}$ снижает количество адсорбированного аммиака, что уменьшает чувствительность слоя.

Чувствительность поверхности полупроводниковых оксидов к этанолу определяется следующими процессами :



Первый механизм дегидратации этанола с образованием этилена происходит преимущественно на брэнстедовских центрах, а второй – на центрах Льюиса. Сенсорный отклик коррелирует с соотношением льюисовских и брэнстедовских центров и ростом доли центров Льюиса – рисунок 35.

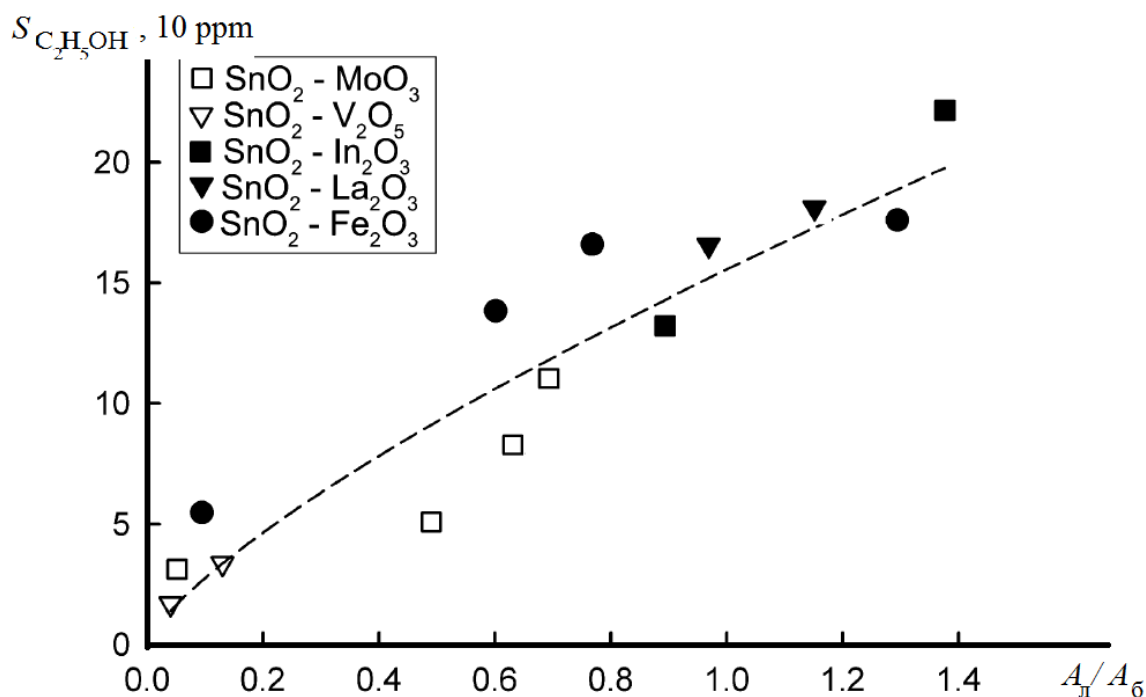


Рисунок 35 – Чувствительность к парам этанола в зависимости от отношения
 льюисовских (A_L) и брёнстедовских (A_B) центров

Аналогичный результат имеет место и при использовании газочувствительных композитов других составов – рисунок 36. Это вероятно также связано со смешением реакции конверсии этанола в сторону альдегида.

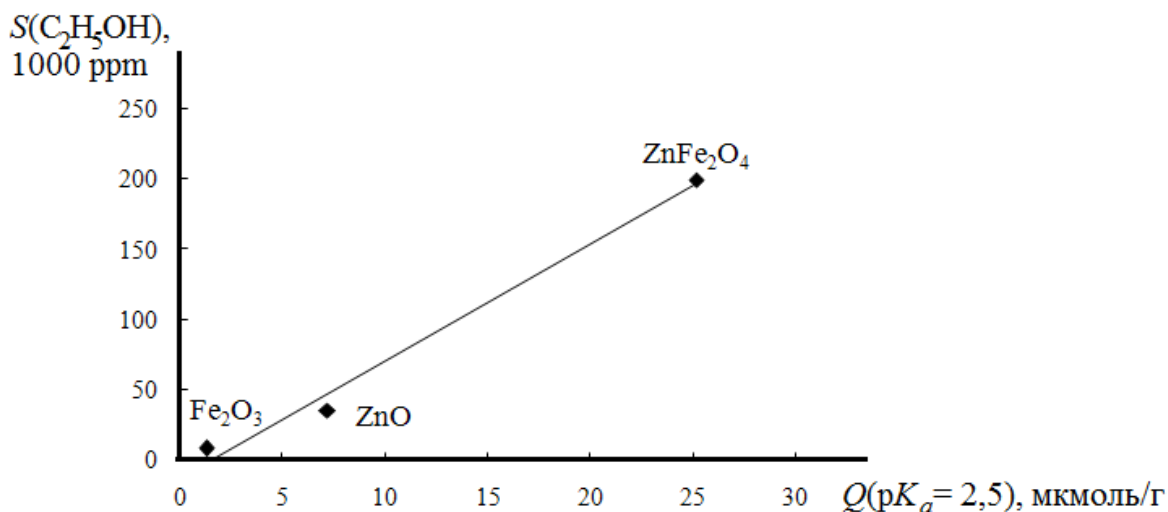


Рисунок 36 – Зависимость чувствительности композитов к этанолу от содержания
 брёнстедовских основных центров с $pK_a = 2,5$

Таким образом, внедрение оксидов металлов, обладающих меньшей кислотностью по сравнению с диоксидом олова приводит к уменьшению числа брёнстедовских центров и увеличению сенсорного отклика.

Полученные композиты были исследованы на чувствительность к этанолу с помощью автоматизированной установки. Результаты исследований представлены на рисунках 37-39.

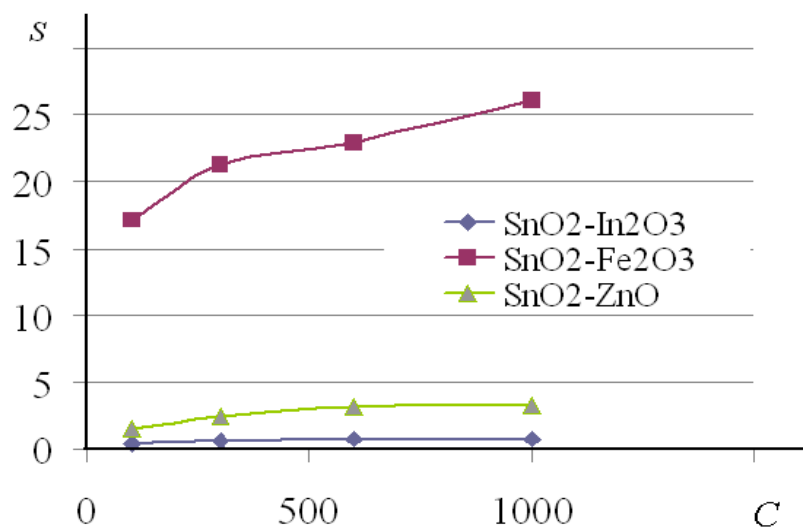


Рисунок 37 – Чувствительность полученных композитов к этанолу при $T = 450\text{ K}$

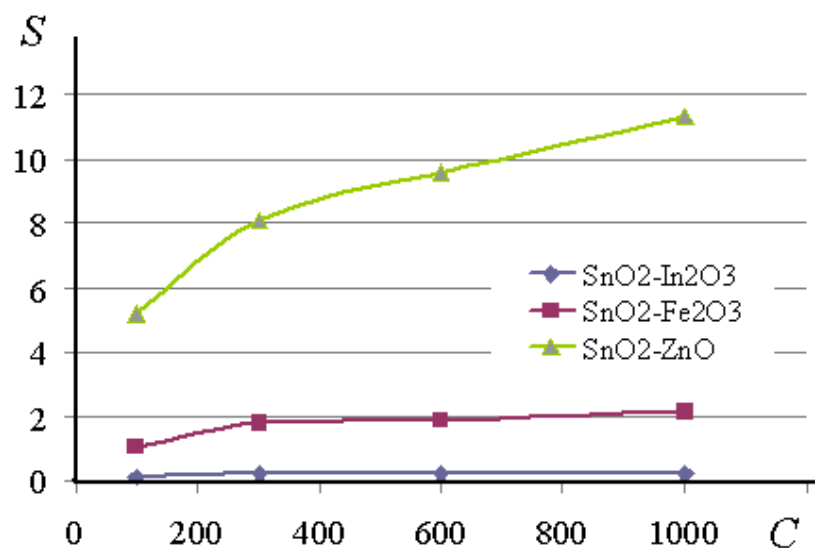


Рисунок 38 – Чувствительность полученных композитов к этанолу при $T = 550\text{ K}$

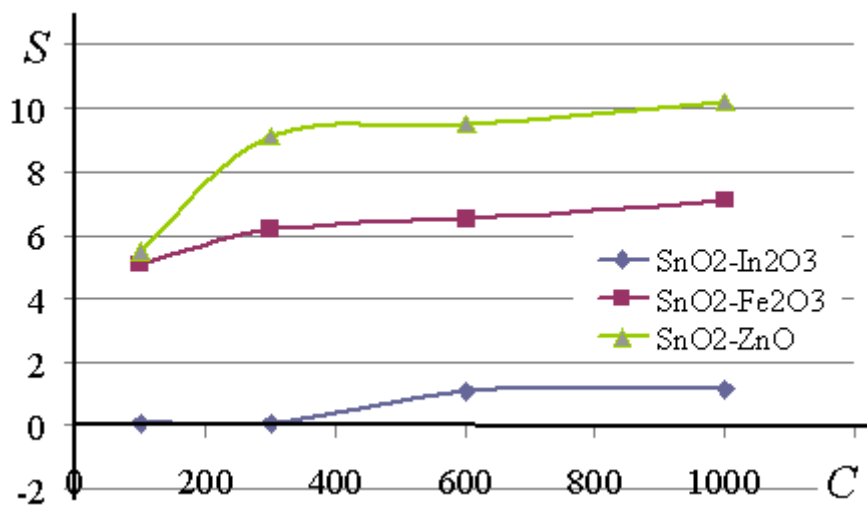


Рисунок 39 – Чувствительность полученных композитов к этанолу при $T = 600\text{ K}$

Анализ рисунков показывает, что минимальной чувствительностью обладают наноккомпозиты состава $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$. Это, вероятно, связано с минимальной каталитической активностью данных композитов, что связано с тем, что индий является *p*-элементом. Напротив, композиты составов $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ обладают максимальной чувствительностью, что связано с каталитическим действием *d*-допантов Fe и Zn. Следует отметить, что при низких температурах максимальной чувствительностью обладают композиты $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при высоких - $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$.

7 Пожароопасные факторы в научно-исследовательской лаборатории и их влияние на работу инженера-исследователя

В своей работе инженер-исследователь в области химии и нанотехнологии взаимодействует с как с различным технологическим и исследовательским оборудованием, так и с агрессивными средами.

Для обеспечения нормальных условий труда размеры помещения (площадь, объем) должны соответствовать количеству работающих и размещенному в них комплексу технологических и исследовательских средств. Помещение, в котором находится рабочее место инженера-исследователя, является научно-исследовательской лабораторией: потолок белого цвета, стены окрашены светло-зеленой краской, пол покрыт линолеумом цвета дерева. Важную роль играет планировка рабочего места, которая должна удовлетворять требованиям удобства выполнения работ, экономии энергии и времени оператора, рационального использования производственных площадей и удобства обслуживания устройств ЭВМ, соблюдение правил охраны труда. Санитарно-гигиенические нормы устанавливают на одного работающего: объем помещения не менее $19,5 \text{ м}^3$; площадь помещения, выгороженного стенами или глухими перегородками не менее 6 м^2 , кроме того должны соблюдаться требования на температуру (ГОСТ 12.1.005-88), освещение (ГОСТ 12.1.004-83), изоляцию от шумов (ГОСТ 12.1.003-83), чистоту воздуха (ГОСТ 12.1.005-88) и другие.

Научно-исследовательская работа инженера-исследователя осуществляется на рабочих местах, представляющих собой прямоугольные столы стандартного размера, с расположенными на них комплектами оборудования.

Первое рабочее место предназначено для исследования наноструктурированных материалов методом атомно-силовой микроскопии и оснащено:

- компьютером, включающим в свой состав системный блок, жидкокристаллический монитор, клавиатуру и мышь;
- атомно-силовым микроскопом *Solver P47*.

Второе рабочее место предназначено для исследования наноструктурированных материалов методом ИК-спектроскопии в ближневолновой и средневолновой инфракрасной области и оснащено:

- компьютером, включающим в свой состав системный блок, жидкокристаллический монитор, клавиатуру и мышь;

Инженер-исследователь при работе в научно-исследовательской лаборатории может сталкивается с воздействием различных вредных факторов, таких как:

- повышенная или пониженная температура воздуха;
- чрезмерная запыленность воздуха;
- повышенная или пониженная влажность воздуха;
- превышающий допустимые нормы уровень шума;
- недостаточная естественная или искусственная освещенность рабочего места;
- превышающий допустимые нормы уровень электромагнитного излучения;
- превышающий допустимые нормы уровень статического электричества;
- превышающий допустимые нормы уровень ионизирующего излучения;
- опасность поражения электрическим током;
- пожароопасность;
- нервно - эмоциональные перегрузки;
- умственное перенапряжение;
- перенапряжение зрительного аппарата;

Согласно ГОСТ 12.1.005-88 в помещении предельно-допустимой является температура воздуха $T = 30 \div 31^{\circ}\text{C}$ при относительной влажности воздуха около 85% или $T = 40^{\circ}\text{C}$ при влажности воздуха 40%, скорость ветра не более 0,2 м/с. Микроклимат научно-исследовательской лаборатории (температура, запыленность воздуха, влажность), в которой проводились исследования, соответствует нормативному документу:

- температура воздуха от 18 до 25°C;
- относительная влажность воздуха не более 60%;
- скорость ветра 0,1 м/с.

Уровень шума на рабочем месте в научно-исследовательской

лаборатории не превышает 60 дБА и составляет 45 дБА, что не превышает предельно-допустимые нормы и соответствует ГОСТ 12.1.012-90.

Вещества, концентрации которых при ежедневной (кроме выходных дней) работе в течение 8 дней или при другой продолжительности, но не более 41 часа в неделю, в течение всего рабочего стажа, не могут вызвать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, которые могут быть обнаружены современными методами исследований в процессе работы или отдельное время жизни настоящего и последующего поколения. ПДК веществ и их влияние на организм человека по ГОСТ 12. 1. 005-88 используемых в процессе работы приведены в таблице 7.

Таблица 7 - ПДК веществ и их влияние на организм человека

Вещества	Токсические свойства		
	Характер действия на организм человека	Класс опасности	ПДК _{р.з.} , мг/м ³
Si(OC ₂ H ₅) ₄	Вызывает раздражение слизистых оболочек носа, глаз; частично действует наркотически	4	20
C ₂ H ₅ OH	Оказывает наркотическое действие, вызывает паралич ЦНС	4	1000
HCl	Поражение наступает в результате непосредственного воздействия на кожу (чаще серозное воспаление с пузырями) и слизистые оболочки, а также ингаляционно-раздражающее действие на верхние дыхательные пути, отек гортани, развитие через 3-4 часа токсического отека легких	2	0,2
H ₃ PO ₄	Вызывает раздражение глаз и кожных покровов.	3	1

Работа с выше названными потенциально опасными веществами происходит под вытяжкой, поэтому отравление опасными веществами исключено.

Допустимые значения параметров электромагнитных излучений устанавливаются ГОСТ 12.1.045-84. В научно-исследовательской лаборатории на рабочем месте инженера-исследователя используются жидкокристаллические мониторы *Samsung*, 17-ти дюймовые. 75 Гц, разрешением 1360x768, которые удовлетворяют требованиям стандарта ТСО-99, т.е. обладает пониженным уровнем электромагнитного излучения, кроме того соблюдается режим труда и отдыха.

Электробезопасность в научно-исследовательской лаборатории обеспечивается в соответствии с ГОСТ 12.1.030.- 81. Помещение, в котором проводились работы, относится к группе помещений без повышенной опасности с точки зрения поражения электрическим током, так как отсутствует возможность одновременного прикосновения человека к металлоконструкциям, имеющим соединение с землей и металлическим корпусам электрооборудования, токопроводящая пыль отсутствует, тип пола - токонепроводящий согласно ПУЭ 1.1.13.

Электропитание приборов осуществляется от сети переменного тока промышленной частоты 50 Гц, напряжением 220 В с глухозаземленной нейтралью. Такие установки, согласно ПУЭ 1.1.13, относятся к электроустановкам с напряжением до 1000 В. Все приборы находятся в корпусах, поэтому относятся к закрытым приборам. Для предотвращения несчастных случаев при прикосновении к корпусу прибора в случае замыкания на него токоведущих частей, предусмотрено защитное заземление, согласно ПУЭ 1.7.55.

ЭВМ подключены к сети 220 вольт переменного тока с помощью трехконтактных вилок, третий контакт которых заземляется согласно ГОСТ 12.1.030-81.

При проведении исследований, эксплуатации ЭВМ, проведении ремонтных и профилактических работ соблюдаются следующие правила:

- разъемы на электрооборудовании, включенном в сеть, не коммутируются;
- включенное оборудование не остается без наблюдения;

- не допускается ремонт оборудования и вскрытие корпусов при включенном напряжении питания;
- не допускается работа на неизвестном электрооборудовании;
- не допускается работа при отсутствии надежного заземления приборов.

Степень огнестойкости зданий принимается в зависимости от их назначения, категории по взрывопожарной и пожарной опасности, этажности, площади этажа в пределах пожарного отсека. Пожаро- и взрывобезопасность должны обеспечиваться ГОСТ 12.1.004–91 "Пожарная безопасность. Общие требования".

Здание, в котором находится лаборатория, по пожарной опасности строительных конструкций относится к категории К1 (малопожароопасное), поскольку здесь присутствуют горючие (книги, документы, мебель, оргтехника и т.д.) и трудносгораемые вещества (сейфы, различное оборудование и т.д.), которые при взаимодействии с огнем могут гореть без взрыва. (НПБ 105–95 Определение категорий помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной опасности).

По конструктивным характеристикам здание можно отнести к зданиям с несущими и ограждающими конструкциями из естественных или искусственных каменных материалов, бетона или железобетона, где для перекрытий допускается использование деревянных конструкций, защищенных штукатуркой или трудногорючими листовыми, а также плитными материалами.

Следовательно, степень огнестойкости здания можно определить как третью (III).

Помещение лаборатории по функциональной пожарной опасности относится к классу Ф 4.2 – высшие учебные заведения, учреждения повышения квалификации.

Пожар в лаборатории, может привести к очень неблагоприятным последствиям (потеря ценной информации, порча имущества, гибель людей и т.д.), поэтому необходимо: выявить и устранить все причины возникновения пожара; разработать план мер по ликвидации пожара в здании; план эвакуации людей из здания.

Причинами возникновения пожара могут быть:

- неисправности электропроводки, розеток и выключателей которые могут привести к короткому замыканию или пробоем изоляции;
- использование поврежденных (неисправных) электроприборов;
- использование в помещении электронагревательных приборов с открытыми нагревательными элементами;
- возникновение пожара вследствие попадания молнии в здание;
- возгорание здания вследствие внешних воздействий;
- неаккуратное обращение с огнем и несоблюдение мер пожарной безопасности.

Пожарная профилактика представляет собой комплекс организационных и технических мероприятий, направленных на обеспечение безопасности людей, на предотвращении пожара, ограничение его распространения, а также создание условий для успешного тушения пожара. Для профилактики пожара чрезвычайно важна правильная оценка пожароопасности здания, определение опасных факторов и обоснование способов и средств пожаропредупреждения и защиты.

Одно из условий обеспечения пожаробезопасности - ликвидация возможных источников воспламенения.

В лаборатории источниками воспламенения могут быть:

- неисправное электрооборудование, неисправности в электропроводке, электрических розетках и выключателях. Для исключения возникновения пожара по этим причинам необходимо вовремя выявлять неисправности, проводить плановый осмотр и своевременно устранять все неисправности;
- неисправные электроприборы. Необходимые меры для исключения пожара включают в себя своевременный ремонт электроприборов, качественное исправление поломок, не использование неисправных электроприборов;
- обогревание помещения электронагревательными приборами с открытыми нагревательными элементами. Открытые нагревательные поверхности могут привести к пожару, так как в помещении находятся бумажные документы и справочная литература в виде книг, пособий, а бумага – легковоспламеняющийся предмет. В целях профилактики пожара нельзя использовать открытые обогревательные приборы в помещении лаборатории;

- короткое замыкание в электропроводке. В целях уменьшения вероятности возникновения пожара вследствие короткого замыкания необходимо, чтобы электропроводка была скрытой;

- попадание в здание молнии. В летний период во время грозы возможно попадание молнии, вследствие чего возможен пожар. Во избежание этого рекомендуется установить на крыше здания молниеотвод;

- несоблюдение мер пожарной безопасности и курение в помещениях, для этого не предназначенных, также может привести к пожару. Для устранения возгорания в результате курения в помещении лаборатории нужно категорически запретить курение, а разрешить только в строго отведенном для этого месте.

В целях предотвращения пожара необходимо проводить с инженерами, работающими в лаборатории, противопожарный инструктаж, на котором ознакомить работников с правилами противопожарной безопасности, а также обучить использованию первичных средств пожаротушения.

В случае возникновения пожара необходимо отключить электропитание, вызвать по телефону пожарную команду, эвакуировать людей из помещения согласно плану эвакуации, и приступить к ликвидации пожара огнетушителями. При наличии небольшого очага пламени можно воспользоваться подручными средствами с целью прекращения доступа воздуха к объекту возгорания.

На основе всего выше изложенного можно сделать вывод о том, что микроклимат, шум и освещенность удовлетворяют необходимым требованиям нормативных документов для помещений данного типа (ГОСТ 12.1.003-83 и СНиП 23-05-95).

Помещение, в котором проводились работы, относится к группе помещений без повышенной опасности с точки зрения поражения электрическим током и все приборы питаются от сети переменного тока промышленной частоты 50 Гц, напряжением 220 В.

Работа с потенциально опасными веществами происходит под вытяжкой, поэтому отравление опасными веществами исключено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведённых исследований разработаны физико-химические закономерности формирования газочувствительных нанокompозитов на основе модифицированного диоксида олова, полученных методом химического осаждения. Показано, что диоксид олова является перспективным полупроводниковым материалом твердотельной электроники с точки зрения применения в газочувствительных датчиках адсорбционного типа. Особо место уделено возросшему вниманию к нанодисперсным материалам, нанокompозитам и наноструктурам на основе диоксида олова. Выяснено, что наиболее перспективным способом получения нанодисперсных и наноструктурированных материалов метод химического осаждения, позволяющий при простоте и дешевизне технологических процессов формировать материалы с заданными свойствами. Сняты острые вопросы, связанные с управлением процессами, параметрами протекания реакций гидролиза и поликонденсации. Как правило, в литературе указывается на важность соблюдения процедур смешивания растворов, последовательностей проведения операций и т.д., при этом разработаны отсутствующие модели и методики анализа протекающих процессов на наноуровне.

Из теоретических соображений вытекает возможность повышения газочувствительности путем целенаправленного легирования. Получены отсутствующие экспериментальные способы, обеспечивающие получение сетчатой структуры с необходимыми параметрами.

1. T. Sahm, L. Madler, A. Gurlo, N. Barsan, S. E. Pratsinis and U. Weimar. *Flame spray synthesis of tin oxide nanoparticles for gas sensing // Sensor and actuators*, 98, (2004), p. 148-153;
2. G Korotcenkov, V. Brinzari, V. Golovanov and Y. Blinov. *Kinetics of gas response to reducing gases of SnO₂, films, deposited by spray pyrolysis // Sensor and actuators*, 98, (2004), p. 41-45;
3. M.N.Rumyantseva, A.M.Gaskov, L.I.Ryabova, J.P.Senateur, B.Chenevier, M.Labeau. *Pirosol spraing deposition of copper- and nickel-doped tin dioxide films / J.Mater.Sci.Eng.B*, 41(1996), p. 331-338;
4. Selyama T., Fulki K., Shiokawa J. et al.: *Chemical Sensors. –Amsterdam. – 1983. –197 p.*;
5. Воцилова Р.М., Димитров Д.Ц., Долотов Н.И., Кузмин А.Р., Махин А.В., Мошников В.А., Таиров Ю.М.. Формирование структуры газочувствительных слоев диоксида олова полученных реактивным магнетронным распылением. // Физика и техника полупроводников. 1995, - Т. 29, -N 11, С.1987-1993;
6. A. Rozental, A. Tarre, A. Gerst, J. Sundqvist, A. Harsta, A. Aidla. *Gas sensing properties of epitaxial SnO₂ thin films prepared by atomic layer deposition // Sensor and actuators*, 93, (2003), p. 552-555;
7. А.В.Евдокимов, М.Н.Муршудли, Б.И.Подлепецкий, А.Е.Ржанов, С.В.Фоменко, В.И.Филиппов, С.С.Якимов. Микроэлектронные датчики химического состава газов. // Зарубежная электронная техника. N 2(321), 1988, с. 3-39;
8. Андреева Е.В., Зильберман А.Б., Ильин Ю.Л., Махин А.В., Мошников В.А., Яськов Д.А. Влияние этанола на электрофизические свойства диоксида олова. //ФТП, Т.27, N 7, 1993, С.1095-1100;
9. Ram Lab, Rajni Grover, Vispule R.D., et al./ *Sensor Activity in Pulsed Laser Deposited and Ion Implanted Tin Oxide Thin Films// Thin Solid Films*. 1991, V. 206, N 1-2, P. 88-93;

10. *Masashi Shoyama and Noritsugu Hashimoto. Effect of poly ethylene glycol addition on the microstructure and sensor characteristics of SnO₂ thin films prepared by sol-gel method// Sensor and actuators,93, (2003), p. 585-589;*
11. *H.P. Hubner, E. Obrmeier. Sensor and actuators,17,351,(1969);*
12. Виолина Г.Н., Марасина Л.А., Семенов Н.Н. Физика и технология тонких пленок: Учеб. пособие / СПб: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”,2001;
13. В. П. Дорофеев, Е.А. Соснов, А.А Малыгин. Исследование методами СЗМ и эллипсометрии начальных стадий формирования титан- и оловооксидных нанопленок Si/SiO₂. // Нанофизика и нанoeлектроника. Материалы симпозиума. Том 1. Нижний Новгород, изд. Института физики микроструктур РАН, 2005, стр.218-219;
14. *Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press. 1990;*
15. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике / А. Н. Борисенко, В. В. Новиков, Н. Е. Приходько и др. Л.: Наука, 1972;
16. Семиченко Г. Д. Золь-гель-процесс в керамической технологии. Харьков, 1997;
17. Ермолаева А. И., Кошелев Н. И. Синтез золь-гель-методом многокомпонентных стекловидных диэлектрических материалов для целей микроэлектроники // Перспективные материалы, 1997. № 1. С. 40–43;
18. Жабрев В.А., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Золь-гель технология. СПб.: Изд-во «СПбГЭТУ», 2004;
19. Жабрев В.А, Марголин В.И., Мошников В.А. Основы субмикронной технологии: Учеб. пособие / СПб: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”,2001;
20. *B. Esfandyardpour, S. Mohajerzadeh, S. Famini, A. Khodadadi, E. Asl Soleimani. High sensitivity based on Pt-doped SnO₂ gas sensors fabricated using sol-gel solution on micromachined (100) Si substrates // Sensor and actuators, 100, (2004), p. 190-194;*
21. *Jae-Pyoung Ahn, Jung-Han Kim, Jong-Ku Park and Moo-Young Huh. Microstructure and gas-sensing properties of thick film sensor using nanophase SnO₂ powder. // Sensor and actuators, 99, (2004), p. 18-24;*

22. D. Kotsikau, M. Ivanovskaya, D. Orlik, M. Falasconi. *Gas-sensitive properties of thin and thick film sensors based on Fe₂O₃-SnO₂ nanocomposites* // *Sensor and actuators*, 101, (2004), p. 199-2060;
23. Томаев В.В., Фатеев В.И. Получение и исследование газочувствительных датчиков на основе диоксида олова.// I Международная конференция "Экологические проблемы горных территорий". Тезисы докладов. Владикавказ, 1992. С.172;
24. Raviendra D., Sharma J. K. *Electrical power independent deposition of undoped and Sn-doped Tin Dioxide films* // *J.Phys. and Chem. Solids*. –1985. –V.46. –N 8.- P.945-950;
25. *Preparation and Characteristics of Tin Oxide Films* // Ken T.M., Kuang R.T., Chen M.S., Gou Y.S. // *Thin Sol. Films*. –1988. –V.158. –N 1. – P.69-80;
26. Вошилова Р.М., Димитров Д.Ц., Долотов Н.И., Кузмин А.Р., Махин А.В., Мошников В.А., Таиров Ю.М.. Формирование структуры газочувствительных слоев диоксида олова полученных реактивным магнетронным распылением. // *Физика и техника полупроводников*. 1995, -Том. 29, -N 11, С.1987-1993;
27. *Технология тонких пленок*, под. ред. Л. Майссела, Р. Глэнга (М., Сов. Радио, 1977) -Т.1.,-662 с.;
28. Димитров Д.Ц. Физико-химические методы управления структурой и свойствами газочувствительных слоев на основе диоксида олова.// дисс.на соискание ст. канд. физ.-мат.н., СПб, 1998;
29. Тошев Р.А. Низкотемпературные методы получения теллуридов свинца и олова и исследование их свойств.// дисс.на соискание ст. канд. физ.-мат.н., Ленинград, 1987;
30. Bakin A.S., Bestaev M.V., Dimitrov D.Tz., Moshnikov V.A., Tairov Yu. M.. *SnO₂ based gas sensitive sensor*.// *Thin Solid Films*. 1997.- V.296. –P.168-171;
31. Dimitrov D., Lutskaya O.F., Moshnikov V.A. *The control of defects in gas Sensitive in dioxide layers*.// *In: Int. Seminar on Semiconductor*

- Gas Sensor – SGS'98 – Ustron, Poland, Sept. 22-25, 1998 – Gliwice: Silesian Techn. Univ., 1998, p. 55;*
32. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия. 1980, 208 с.;
33. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуйев С.М. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука. 1987, 160 с.;
34. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А., Шевченко В.Я. Исследование гомогенного осаждения диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия // Огнеупоры. 1995. № 6, с.2-5;
35. Duran P., Villegas M., Capel F. Low - temperature sintering and microstructural development of nanocrystalline Y-TZP powders // J. Europ. Ceram. Soc. 1996. V. 16. No 9, p. 945-952;
36. Ильичева А.А., Оленин А.Ю., Подзорова Л.И., Шевченко В.Я., Лазарев В.Б., Изотов А.Д. Влияние поверхностно-активных веществ на агломерацию и структуру стабилизированного оксида циркония, полученного золь-гель методом // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 7, с. 833-837;
37. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. 1. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 3, с. 9-18;
38. Шевченко В.Я., Малочкин О.В., Попов В.С., Баринов С.М. Размерный эффект при синтезе ультрадисперсного стабилизированного оксидом иттербия (Yb_2O_3) диоксида циркония золь-гель методом // Доклады АН. 1999. Т. 305. № 5, с. 833-837;
39. Беляков А.В. Проблемы технологии нанокерамики // Техника и технология силикатов. 2003. № 3-4, с. 16-28ж
40. Панова Т.И., Глушкова В.Б. Нанокристаллическая керамика на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. № 1, с. 139-147;

41. Шевченко В.Я.Хасанов О.Л., Шудегов В.Е. Фрагментарность и метаморфозы наноструктур //Физика и химия стекла. 2003. Т. 28. № 5, с. 807-814;
42. Криворучко О.П. Теоретические основы приготовления носителей и катализаторов из малорастворимых гидроксидов. Дисс. ... докт. хим. наук. Новосибирск. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. 1990. 450 с.;
43. Фабричный П.Б., Бабешкин А.Б., Портяной В.А., Несмеянов А.Н. К вопросу о строении оловянных кислот. // Журн. структ. химии, 1970, т. 11, с. 772-773;
44. Бурмистров В.А. Гидратированные оксиды IV и V групп. М.: Наука. 1986. 160 с.
45. Л.А. Исаева, Г.Г. Романова, Л.Р. Шурипа, И.В. Родионова, С.В. Гук. Экономическая теория:учеб. Пособие для вузов. – Владивосток: Мор. гос. ун-т, 2006. 159 с.
46. Ю.Г. Афанасьев, А. Г. Овчаренко, Л. И, Трутнева. Коллективные средства защиты. М.: Наука. 1997, 160 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Задание на выпускную квалификационную работу

«Утверждаю»
Заведующий кафедрой НИМЭ
Пронин И.А.
(фамилия, имя, отчество)
«22» «05» 2022 г.

З А Д А Н И Е

на выпускную квалификационную работу магистра

1. Студент гр. 22ПДм1 факультета информационных технологий и электроники
Направление подготовки 11.04.04. «Электроника и микроэлектроника»
Магистерская программа «Нано- и микроэлектроника»
Рогачков Виктор Викторович
(фамилия, инициалы)

2. Руководитель д.т.н., доцент Пронин Игорь Александрович
(фамилия, инициалы)

3. Тема выпускной работы Полупроводниковые сенсоры газов, полученные методом химического осаждения.

Тема утверждена приказом ПГУ 1059/О от «30» ноября 2022 г.

4. Техническое задание на выпускную работу (разработать, исследовать (назначение объекта разработки, исследования), исходные данные, граничные условия разрабатываемого или исследуемого объекта, условия эксплуатации и т.д.)

Разработать методику получения модифицированного диоксида олова методом химического осаждения, исследовать структуру и газочувствительные свойства полученных пленок различных составов.

5. Объем и содержание основной части выпускной работы

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

1. Методы получения наноструктурированного SnO₂ 2. Разработка наноструктур SnO₂ для газового зондирования. 3. Разработка методики получения модифицированного диоксида олова методом химического осаждения следующих составов SnO₂-In₂O₃, SnO₂-Fe₂O₃, SnO₂-ZnO. 4. Закономерности образования аморфных гидроксидов металлов из водных растворов солей. 5. Режимы АСМ для мягких материалов. 6. Исследование газочувствительных свойств нанокмпозитов составов SnO₂-In₂O₃, SnO₂-Fe₂O₃, SnO₂-ZnO. 7. Пожароопасные факторы в научно-исследовательской лаборатории и их влияние на работу инженера-исследователя.

5.2 Иллюстративная часть (перечень и название слайдов презентации)

5.2.1. Физико-химические закономерности формирования газочувствительных наноматериалов, полученных методом химического осаждения (А1х1)

5.2.2. Структура мицеллы (А1х1)

5.2.3. Схема синтеза наноструктурированных пленок на основе диоксидов олова (А1х1)

5.2.4. Модель газочувствительности пленок на основе диоксида олова (А1х1)

5.2.5. Морфологии поверхности материалов на основе SnO₂ различных составов (А1х1)

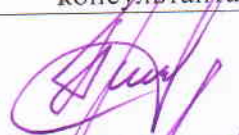
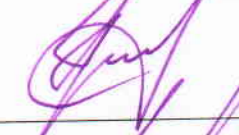
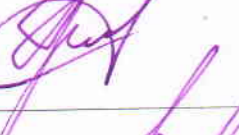
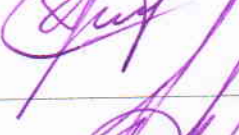
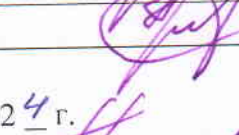
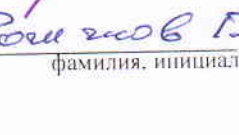
- 5.2.6. Чертёж чувствительного элемента газового сенсора (A1×1)
5.2.7. Зависимость газочувствительности от состава наноматериалов (A1×1)
5.2.8. Зависимость газочувствительности от рабочей температуры (A1×1)
5.2.9. Методы синтеза газочувствительных материалов (A1×1)

6. Консультанты и содержание дополнительных разделов

6.1. _____

Консультант _____

7. Календарный план по выполнению выпускной работы магистра

Наименование этапов работы	Объем работы	Срок выполнения	Подпись руководителя, консультанта
Обзор методов синтеза газочувствительных полупроводниковых оксидов	12%	22.05	
Разработка методики получения модифицированного диоксида олова методом химического осаждения следующих составов $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$	10%	23.05	
Закономерности образования аморфных гидроксидов металлов из водных растворов солей	15%	24.05	
Исследование морфоструктуры поверхности газочувствительных пленок, полученных методом химического соосаждения	15%	26.05	
Исследование газочувствительных свойств нанокompозитов составов $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$	15%	27.05	
Оформление пояснительной записки	5%	28.05	
Графическая часть	10%	29.05	
Раздел БЖД	10%	01.06	

Дата выдачи задания « 22 » 05 2024 г.

Руководитель выпускной работы _____

подпись

Шокин М.А.
фамилия, инициалы

Задание к исполнению принял _____

подпись

Романов В.В.
фамилия, инициалы

« 22 » 05 2024 г.

Выпускную квалификационную работу к защите допустить

Декан факультета _____

подпись

В.В. Кривляк
фамилия, инициалы

« 13 » 06 2024 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Заявление на проверку ВКР на оригинальность

Протокол проверки ВКР на оригинальность

Ректору Пензенского
государственного университета
А. Д. Гулякову
студента 2 курса
очной формы обучения
Рогачкова Виктора Викторовича

ЗАЯВЛЕНИЕ

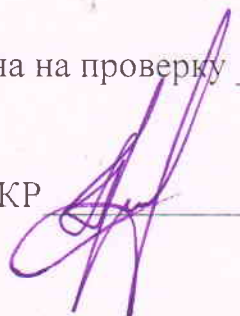
Я, Рогачков Виктор Викторович, студент 2 курса очной формы обучения направления подготовки 11.04.04 Электроника и наноэлектроника, профиль «Нано- и микроэлектроника», прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат ВУЗ» выпускной квалификационной работы на тему «Полупроводниковые сенсоры газов, полученные методом химического осаждения», выполненной мной самостоятельно, на содержание элементов плагиата.

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

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

Студент  Рогачков В.В.

ВКР представлена на проверку 13.06.2024

Руководитель ВКР  Пронин И.А.

Протокол

проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» выпускной
магистерской работы на тему «Полупроводниковые сенсоры газов,
полученные методом химического осаждения»

студента 2 курса Рогачкова Виктора Викторовича
направления подготовки 11.04.04 «Электроника и микроэлектроника»,
профиль «Нано- и микроэлектроника»

Руководитель ВКР Пронин Игорь Александрович



СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

Пензенский государственный университет

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Рогачков Виктор Викторович
Самодитирование
рассчитано для: Рогачков Виктор Викторович
Название работы: Полупроводниковые сенсоры газов, полученные методом химического осаждения
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: Кафедра «Нано- и микроэлектроника»

РЕЗУЛЬТАТЫ

■ Если в работе коррективовался текст, то данные по результатам проверки будут следующими:

СОВПАДЕНИЯ	32.43%	СОВПАДЕНИЯ	32.43%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	67.57%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	67.57%
ЦИТИРОВАНИЕ	0.07%	ЦИТИРОВАНИЕ	0.07%
САМОЦИТИРОВАНИЕ	0%	САМОЦИТИРОВАНИЕ	0%

Дата последней проверки: 14.05.2024

Дата и время коррективования: 14.05.2024 09:39



АНТИПЛАГИАТ
ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАИМСТВОВАНИЙ

СПРАВКА

Пензенский государственный университет

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.VUZ

Автор работы: Рогачков Виктор Викторович
Самоцитирование
рассчитано для: Рогачков Виктор Викторович
Название работы: Полупроводниковые сенсоры газов, полученные методом химического осаждения
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

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

СОВПАДЕНИЯ	32.43%	СОВПАДЕНИЯ	32.43%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	66.5%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	66.5%
ЦИТИРОВАНИЯ	1.07%	ЦИТИРОВАНИЯ	1.07%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 14.06.2024

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 14.06.2024 09:38

Структура документа: Проверенные разделы: титульный лист с.1, содержание с.2, основная часть с.3-94
Модули поиска: Шаблонные фразы; Цитирование; Перефразирования по коллекции IEEE; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Коллекция НБУ; Переводные заимствования*; Диссертации НББ; ИПС Адилет; Библиография; Публикации eLIBRARY; Перефразирования по Интернету (EN); СМИ России и СНГ; Патенты СССР, РФ, СНГ; Переводные заимствования по Интернету (EnRu); СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; Кольцо вузов; Медицина; Публикации РГБ; Переводные заимствования (RuEn); СПС ГАРАНТ: аналитика; Сводная коллекция ЭБС; IEEE; Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика; Переводные заимствования IEEE; Перефразирования по Интернету; Публикации eLIBRARY (переводы и перефразирования); Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи: 14.06.2024

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

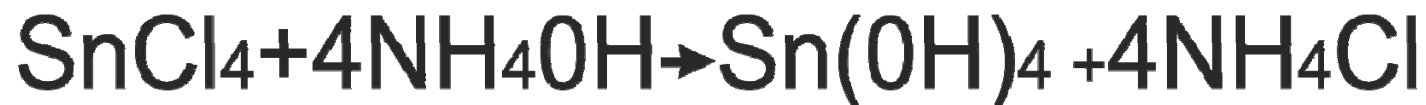
(обязательное)

Презентация

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

- гидролиз водно-спиртовых растворов хлоридов олова;
- пиролиз хлористого олова;
- реактивное катодное распыление на постоянном токе;
- высокочастотное магнетронное распыление;
- электронно-лучевое испарение;
- метод молекулярного напыления;
- окисление слоев металлического олова;
- импульсное лазерное напыление.

Физико-химические закономерности формирования газочувствительных наноматериалов, полученных методом химического осаждения.



мономер - димер - тупиковая форма ПГК - агрегат - осадок гидроксида

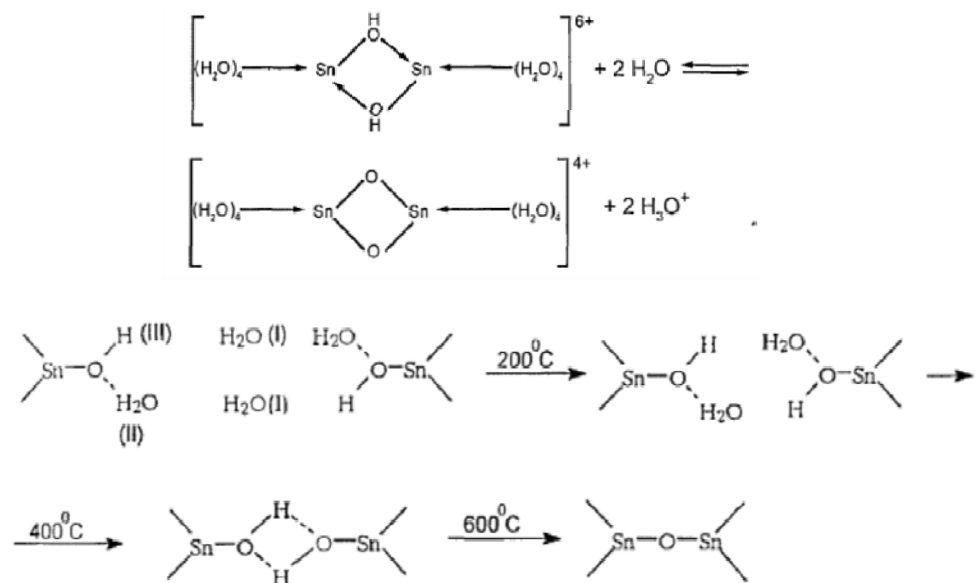


Схема синтеза наноструктурированных пленок на основе диоксидов олова

Выбор оптимальных условий для проведения процесса химического осаждения (pH , концентрация исходных растворов, скорость и температура осаждения, время нахождения осадка в растворе) в системах (97 SnO₂ - 3 In₂ O₃) мол. % (95 SnO₂ -5 Fe₂ O₃) мол.% (97 SnO₂ -3 ZnO)



Получение гелеобразных осадков гидроксидов в системах в результате взаимодействия растворов азотокислых солей с водным раствором аммиака.

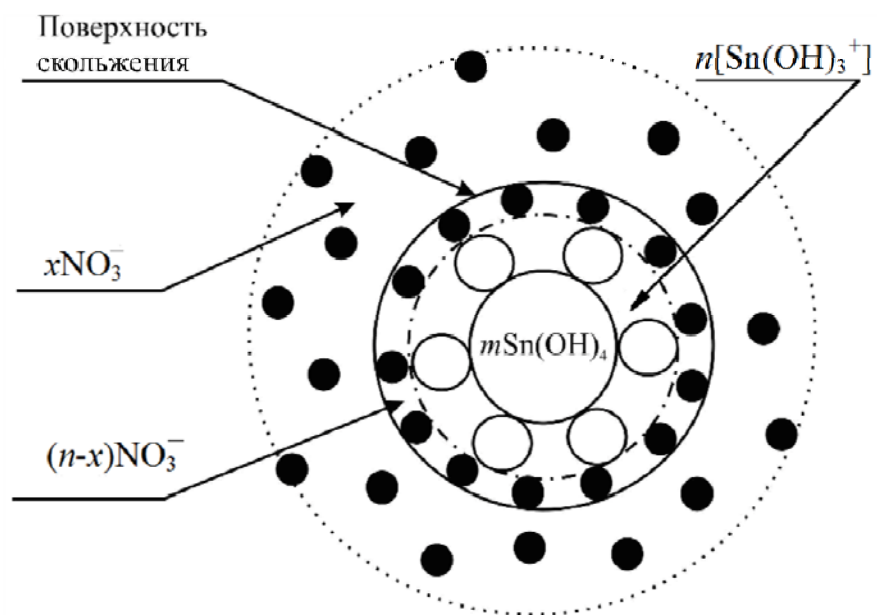
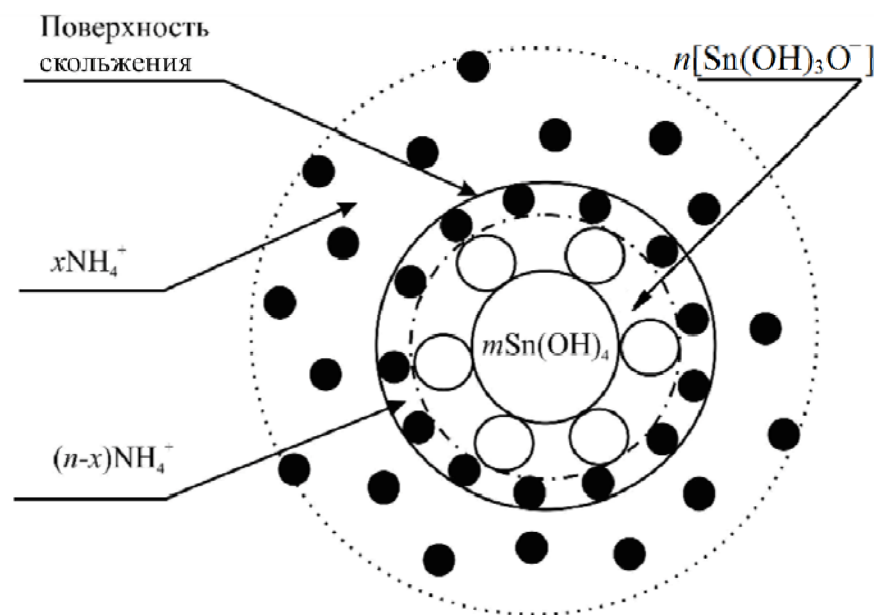


Ультразвуковая обработка осажденных гидроксидов на основе SnO при температуре 25 С (5ч). Высушивание и получение аморфных порошков.

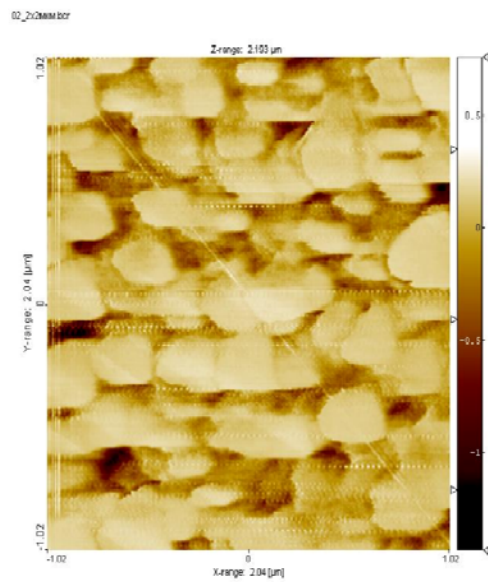
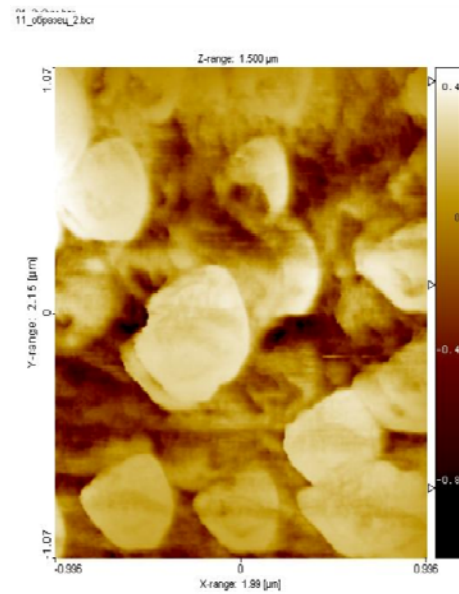
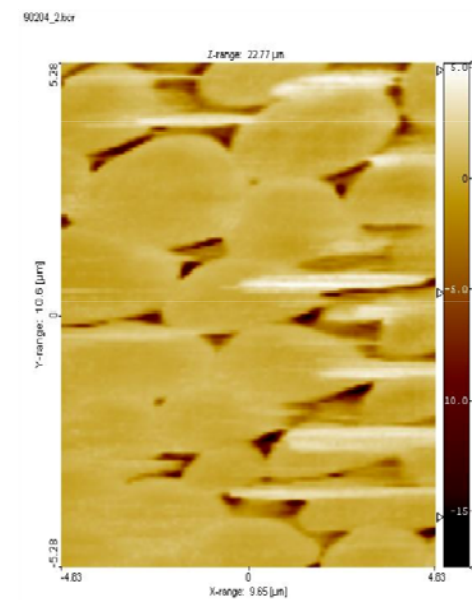


Нанесение суспензий порошков в этаноле с последующим отжигом при температуре 450-500 С и получение нанопокровтий.

Структура мицеллы



Морфологии поверхности материалов на основе SnO_2 различных составов

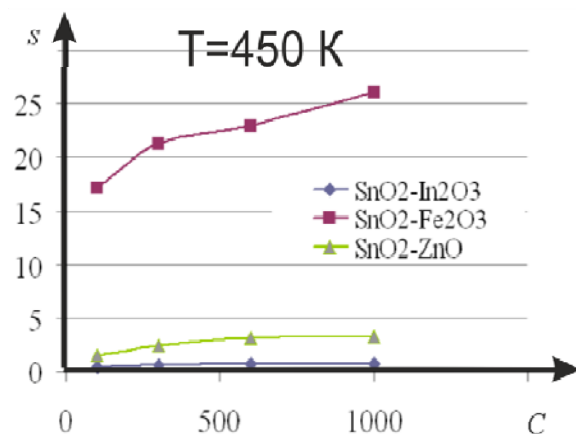
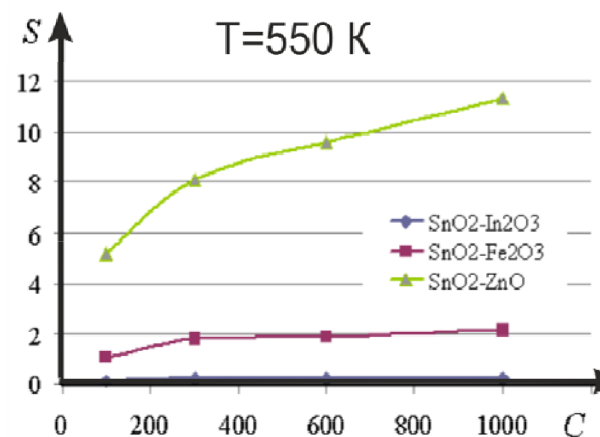
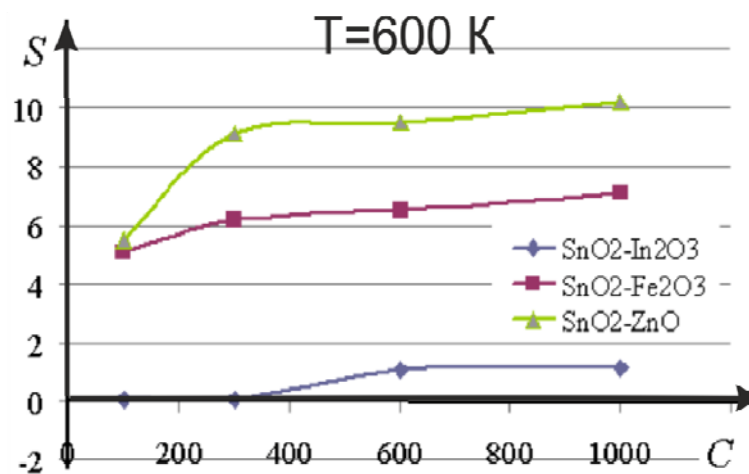


SnO_2 - In_2O_3

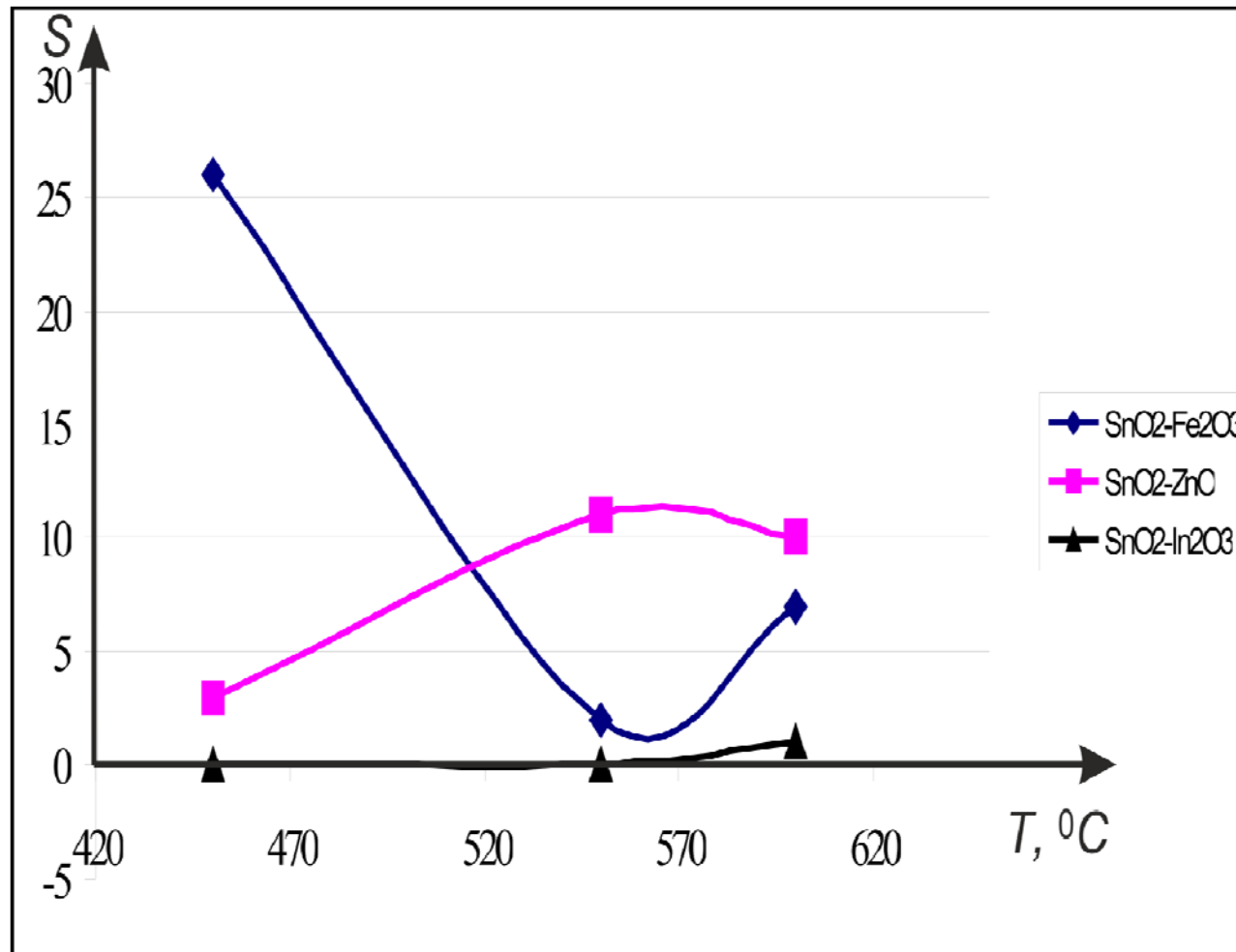
SnO_2 - ZnO

SnO_2 - Fe_2O_3

Зависимость газочувствительности от состава наноматериалов



Зависимость газочувствительности от рабочей температуры



ОТЗЫВ
НА МАГИСТЕРСКУЮ ДИССЕРТАЦИЮ

студента группы 22ПДм1

Рогачкова Виктора Викторовича

на тему

«Полупроводниковые сенсоры газов, полученные методом химического
осаждения»

Актуальность дипломного проекта заключается в разработке методики изготовления наноматериалов на основе диоксида олова, обеспечивающих качественно новые выходные параметры чувствительных элементов газовых сенсоров, а именно высокие газочувствительность и селективность.

Методы химического синтеза материалов находят широкое применение при изготовлении технических устройств различного функционального назначения. В последние годы среди материалов широкое распространение получают нанокompозиты, обладающие способностью к эксплуатации в условиях высоких температур и агрессивных сред без значительной деградации механических свойств во времени большими потенциальными возможностями для создания материаловедческой базы новых научно-технических направлений: водородной энергетики, фотоники и нанофотоники, микро- и наносистемной техники, нанопьезотроники и др. Достижения методов метода химического осаждения обусловлены так называемым развитием технологий, обеспечивающих создание гибридных нанокompозитов.

В работе решается актуальная задача создания управляемой методики синтеза чувствительного элемента газовых сенсоров нового поколения, обладающих высокой чувствительностью и селективностью, низкими размерами и энергопотреблением.

Содержание работы соответствует заданию на дипломное проектирование, а ее оформление отвечает требованиям, предъявляемым к дипломным проектам. Материал хорошо иллюстрирован.

На основании изложенного выше считаю, что что дипломные проект заслуживает отличной оценки, а Рогачков Виктор Викторович – присвоения квалификации «Магистр» по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и нанoeлектроника».

Руководитель дипломного
проекта, д.т.н., доцент,
заведующий кафедрой НиМЭ

И.А. Пронин

РЕЦЕНЗИЯ

на МАГИСТЕРСКУЮ ДИССЕРТАЦИЮ

1. Соискатель квалификации магистра – магистрант Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «ПЕНЗЕНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА»

Рогачков Виктор Викторович

(фамилия, имя, отчество)

представил на рецензию магистерскую диссертацию на тему:

Полупроводниковые сенсоры газов, полученные методом химического осаждения
выполненную на кафедре: «Нано- и микроэлектроника»

по направлению подготовки: 11.04.04. «Электроника и микроэлектроника»

2. Анализ существа и основных положений магистерской диссертации:

В работе решается актуальная задача создания управляемой методики синтеза чувствительного элемента газовых сенсоров нового поколения, обладающих высокой чувствительностью и селективностью, низкими размерами и энергопотреблением. Для достижения поставленной цели был проведён литературный обзор, включающий в себя наиболее значимые российские и зарубежные монографии и статьи, разработаны физико-химические закономерности формирования наноматериалов методом химического осаждения. Смоделированы процессы газочувствительности композитов.

3. Основные выводы:

В результате проведённых исследований разработаны физико-химические закономерности формирования газочувствительных нанокompозитов на основе модифицированного диоксида олова, полученных методом химического осаждения. Показано, что диоксид олова является перспективным полупроводниковым материалом твердотельной электроники с точки зрения применения в газочувствительных датчиках адсорбционного типа. Особо место уделено возросшему вниманию к нанодисперсным материалам, нанокompозитам и

наноструктурам на основе диоксида олова. Выяснено, что наиболее перспективным способом получения нанодispersных и наноструктурированных материалов метод химического осаждения, позволяющий при простоте и дешевизне технологических процессов формировать материалы с заданными свойствами. Сняты острые вопросы, связанные с управлением процессами, параметрами протекания реакций гидролиза и поликонденсации. Как правило, в литературе указывается на важность соблюдения процедур смешивания растворов, последовательностей проведения операций и т.д., при этом разработаны отсутствующие модели и методики анализа протекающих процессов на наноуровне.

Из теоретических соображений вытекает возможность повышения газочувствительности путем целенаправленного легирования. Получены отсутствующие экспериментальные способы, обеспечивающие получение сетчатой структуры с необходимыми параметрами.

На основании изложенного выше считаю, что дипломный проект заслуживает отличной оценки, а Рогачков Виктор Викторович – присвоения квалификации «Магистр» по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и микроэлектроника».

Рецензент

АО "НИИФИ" С.Н.С. Центр 1 к.т.н. М.В. Тюрина
(фамилия, имя, отчество)

Тюрина М.В. Тюрина
Начальник отдела кадров



Т.Н. Топченкова