

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет
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

Чувствительные элементы газовых сенсоров на основе пленок оксида цинка,
допированных d-металлами

Студент 21ПДм1
номер группы

подпись, дата

Тулякова Екатерина Ивановна
ФИО полностью

Научный руководитель
профессор, ПГУ
должность, наименование организации

подпись, дата

И.А. Пронин
инициалы, фамилия

Рецензент
Начальник отдела, АО «ПО «Электроприбор»»
должность, наименование организации

подпись, дата

А.В. Комиссаров
инициалы, фамилия

Нормоконтролер ст. преподаватель
должность

подпись, дата

Т.Н. Рыжова
инициалы, фамилия

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

Заведующий кафедрой НнМЭ

профессор, ПГУ
должность, наименование организации

подпись, дата

И.А. Пронин
инициалы, фамилия

Работа защищена с оценкой отлично (протокол ГЭК от 27.06.23 № 6)

Секретарь ГЭК

доцент, ПГУ
должность, наименование организации

подпись, дата

А.А. Вольсков
инициалы, фамилия

2023
год выпуска

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа объемом 81 страницы содержит 28 рисунков, 6 таблиц, 9 слайдов презентации, 23 использованных источников.

Объектом исследования являются газочувствительные устройства.

Целью исследования является изучение чувствительных к газу свойств пленок оксида цинка полученных золь – гель технологией, допированного металлами *d*-группы.

В качестве задач исследования являлось изучение газочувствительных свойств пленок оксида цинка, которые полученных методом золь – геля, перспективы улучшения селективных свойств оксида цинка. Анализ литературы в данной тематике.

Методы изучения: аналитический, расчетно – конструктивный, математический, графический, экономический.

Новизна заключается в изменении поверхности, которую занимают катионы *d*-металлов, характеризующиеся специфическими свойствами углового и радиального распределения *d*-орбиталей, которого определяет его химические и адсорбционные свойства.

Ключевые слова: газовые сенсоры, ZnO, метод золь – геля, допирование, датчики, модификация, наноструктура, *d*-металлы, кристаллическое поле, адсорбция.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	7
1 Исследование свойств пленок ZnO в газочувствительных устройствах	10
1.1 Исследование тонкопленочных чувствительных свойств ZnO для обнаружения CO ₂ .Влияние легирования Mn.....	10
1.2 Роль легирования в области датчиков оксида углерода на основе ZnO ...	16
1.3 Датчики с толстой пленкой ZnO для мониторинга газов	22
2 Получение пленок оксида цинка химическими методами	30
2.1 Метод золь – гель технологии	30
2.2 Гидротермальный синтез.....	44
2.3 Осаждение	48
3 Исследование газочувствительных свойств пленок оксида цинка полученного золь – гель методами допированного медью и никлем.....	56
4 Исследование безопасности жизнедеятельности при работе в химической лаборатории	62
4.1 Микроклимат	62
4.2 Шум	63
4.3 Освещенность	63
4.4 Работа с химическими веществами.....	63
4.5 Электробезопасность при работе с установками и ПЭВМ.....	65
4.6 Анализ вредных факторов сопровождающих работу человека оператора ПЭВМ	66
4.7 Пожарная профилактика	67
Заключение	70
Список использованных источников	72
Приложение А. Техническое задание на ВКР.....	75
Приложение Б. Заявление и протокол проверки оригинальности ВКР в системе «Антиплагиат ВУЗ».....	79
Приложение В. Презентация.....	81

ВВЕДЕНИЕ

Газовые датчики на основе оксидов полупроводниковых металлов широко используются для определения газов и паров. Начальный импульс получили результаты Сейямы и др. в 1962 году в работе "Эффекты реакции оксида металла с газом". Было показано, что электропроводность ZnO может быть изменена присутствием реакционноспособных газов в воздухе. Достоинства этих датчиков включают их надежность, низкую стоимость и простоту внедрения. Было обнаружено, что наноструктуры из оксидов металлов наиболее эффективны в качестве газочувствительных материалов при повышенных температурах. Оксиды металлов, такие как диоксид олова, оксид цинка, диоксид никеля и многие другие, применяются в качестве газочувствительных сенсорных материалов для контроля концентрации загрязняющих веществ (NO_x , CO) или производственных газов (H_2S , H_2 , C_3H_8 и т.д. [2]).

Сейчас большой научный интерес вызывают газочувствительные свойства материалов с наноструктурой оксида металла, такие как нанотрубки, нанопленки, нанопроволоки и т.п.

Несмотря на хорошие газочувствительные свойства этих материалов, технология синтеза наноструктур довольно сложна в применении при производстве газовых сенсоров. С другой точки зрения, тонкие пленки нанокompозитных материалов используются для определения низкоуровневых концентраций газов. Хорошие результаты демонстрируют тонкие пленки на основе оксида цинка.

Как мы все знаем, летучие органические соединения (ЛОС) имеют широкое применение, а пары некоторых летучие органические соединения наносят непоправимый ущерб для здоровья человека. Например, ацетон в окружающей среде может привести к неизлечимому вреду глаз и глазных нервов, а его длительное воздействие может привести к повреждению почек, печени и нервной системы. Контроль и оценка этанола также важны в промышленных процессах и некоторых областях, связанных со здоровьем и

безопасностью, таких как медицинская диагностика, мониторинг качества воздуха, пищевая промышленность и обнаружение легковоспламеняющихся и взрывоопасных газов.

Полупроводниковые датчики, из-за высокой чувствительности, низкой стоимости и мобильности, имеют широкое применение для обнаружения ядовитых или опасных газов и оценки уровня загрязнения воздуха в окружающей среде. Как полупроводник *n*-типа, ZnO имеет большое применение в качестве материала чувствительного к газам из-за его высокой подвижности электронов проводимости и хорошей химической и термической стабильности в условиях разработки датчиков. Наноструктурированные материалы достигли большего успеха, по сравнению с объемными и тонкопленочными материалами, наноструктурные материалы хорошо реагируют благодаря большому соотношению длины к диаметру и высокого отношения поверхности к объему, что очень полезно для адсорбции и десорбции тестируемых газов.

Наиболее важными показателями качества работы газового датчика являются чувствительность, селективность, время отклика и восстановления, предел обнаружения и разрешающая способность, стабильность и рабочая температура. Таким образом, по-прежнему остается большой проблемой уменьшить ограничение концентрации обнаружения и улучшить характеристики срабатывания газового датчика.

Таким образом, разработка тонких пленок ZnO, является актуальной задачей для изучения и представляет как научный, так и прикладной интерес.

Цель работы: исследование газочувствительных свойств оксида цинка полученного с помощью золь гель технологии, допированного металлами *d* - группы.

Задачи:

1. Аналитический обзор литературы по теме выпускной квалификационной работы.
2. Изучить получение пленок оксида цинка химическими методами: золь – гель технологии, осаждение, гидротермальный синтез.

3. Исследовать газочувствительные свойства оксида цинка, полученного методом золь – гель технологии, легированного медью (Cu) и никелем (Ni).

4. Изучить теоретические основы безопасности жизнедеятельности, психофизиологические последствия воздействия на человека опасных и вредных факторов.

1 Исследование свойств ZnO в газочувствительных устройствах

1.1 Исследование тонкопленочных чувствительных свойств ZnO для обнаружения CO₂: влияние легирования Mn

Оксиду цинка (ZnO) уделяется много внимания из-за большой энергии связи экситонов (60 МэВ) и энергии запрещенной зоны (3,37 эВ) при комнатной температуре. ZnO широко применяется в различных устройствах, таких как транзисторы, пьезоэлектрические устройства, газовые датчики.

ZnO чувствителен к большинству газам, например, CO, O₂, CH₄, NO₂ и этанол, из-за его хорошо известной поверхностной проводимости. В последнее время было приложено немало усилий для улучшения чувствительности газовых датчиков. Основными недостатками газовых датчиков на основе ZnO являются низкая чувствительность и высокая рабочая температура (около 400°C). Легирование чувствительной пленки оксида металла является традиционной технологией для газовых датчиков.

В работе [2] обсуждается влияние допирования Mn на чувствительные свойства тонких пленок ZnO в присутствии монооксида углерода. Результат показал, что наилучший параметр чувствительности обретается в чистой пленке ZnO.

Первоначально для синтеза тонких пленок ZnO/Mn с различными концентрациями Mn были использованы: ацетат цинка, ацетат марганца, изопропанол, уксусная кислота и дистиллированная вода. Тонкие пленки ZnO/Mn были изготовлены методом распыленного пиролиза.

Для структурной характеристики анализ полученного рентгеновского профиля был выполнен с использованием метода уточнения Ритвельда с помощью программного обеспечения *Fullprof*. Толщину пленок измеряли с помощью лазерного эллипсометра (*SENTECH, SE500adv CER*— Германия). Для характеристики газочувствительных свойств тонких пленок ZnO, легирован-

ных Mn, Al-электроды были нанесены методом термического испарения и были использованы, как схематически показано на рисунке 1.1 [2].

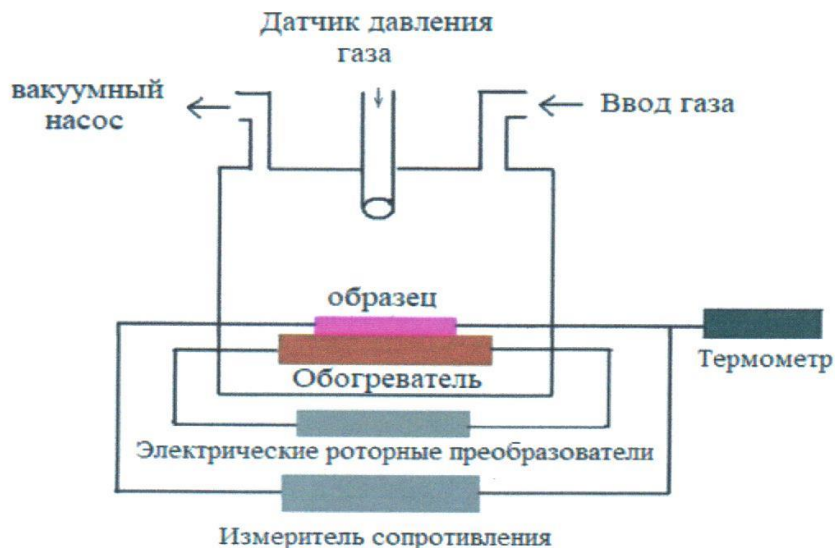


Рисунок 1.1 - Установка для измерения чувствительных свойств пленок ZnO, легированных марганцем, в качестве датчика газа CO₂

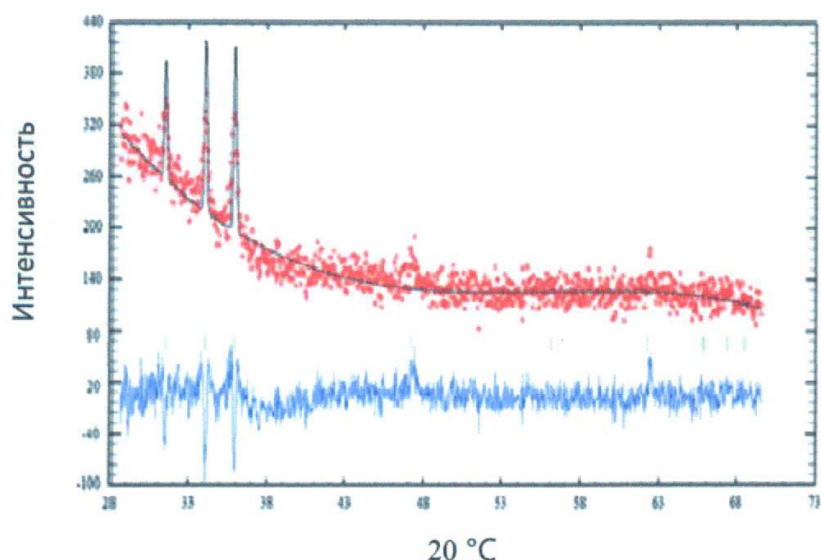
Образец помещали в герметичную камеру, и измеряли удельное сопротивление газа в присутствии CO₂. Любая реакция сопротивления каждого образца была преобразована в значение чувствительности по следующей формуле:

$$S = \left| \frac{R_{gas} - R_0}{R_0} \right|, \quad (1.1)$$

где R_{gas} — определяет сопротивление пленки на газ, R_0 — определяет сопротивление пленки в воздухе.

Результаты дифракции рентгеновских лучей показали образование приблизительно однофазных материалов для чистых и всех тонких пленок, легированных марганцем. Они кристаллизуются в характерную структуру вюрцита.

Детализированный рисунок Ритвельда типичного образца с 15 мол.% допированного марганцем слоя показан на рисунке 1.2. [2], а результаты структурных параметров представлены в таблице 1.1. Параметры решетки тонких пленок были очень близки, и было замечено, что средний размер кристаллов тонких пленок ZnO/Mn был меньше, чем у чистой пленки ZnO.



Наблюдаемые (точки) и рассчитанные (сплошные линии) закономерности. Вертикальные полосы указывают положение брэгговских отражений

Рисунок 1.2 - Усовершенствованный Ритвельдом образец типичного образца с слоем, легированного 15 мол.% марганца

Два характерных спектра *EDS* допированного слоя с 5 и 15 мол.% Mn показаны на рисунке 1.3. [2]. Наличие компонентов для ZnO, Zn, O и Mn, допированных марганцем, было подтверждено появлением их характеризующих пиков. Другие пики Ca и Si представляют собой состав стеклянной подложки, а пики Au относятся к золотому покрытию.

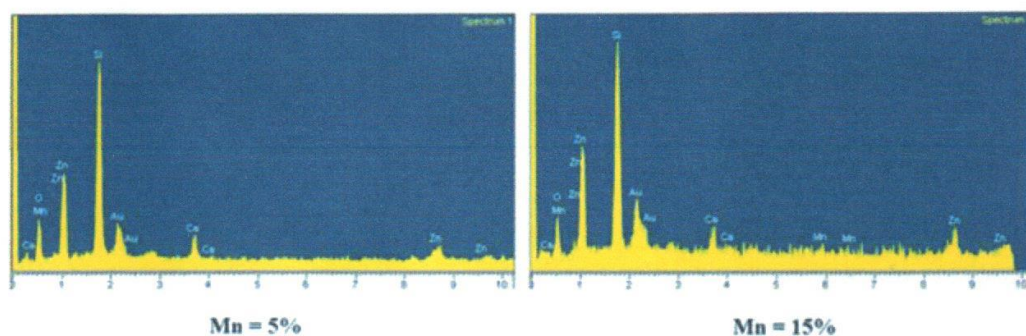
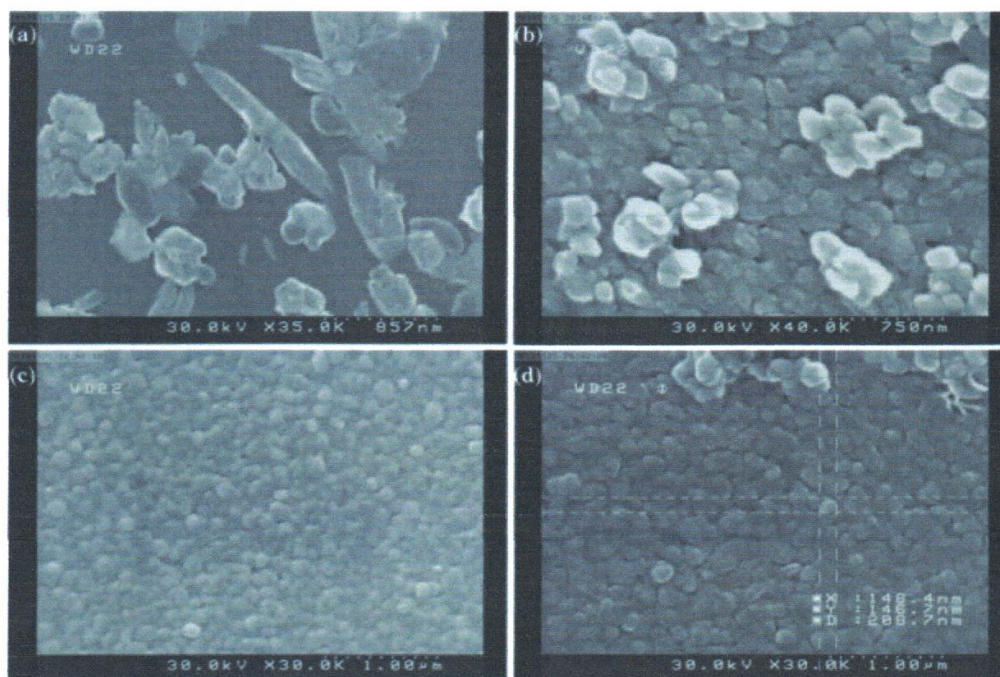


Рисунок 1.3. - Спектры *EDS* легированного слоя с 5 и 15 мол.% Mn

На рисунке 1.4. показаны изображения *FESEM* тонких пленок чистого и легированного Mn ZnO, выращенных при 500°C на стеклянных подложках.



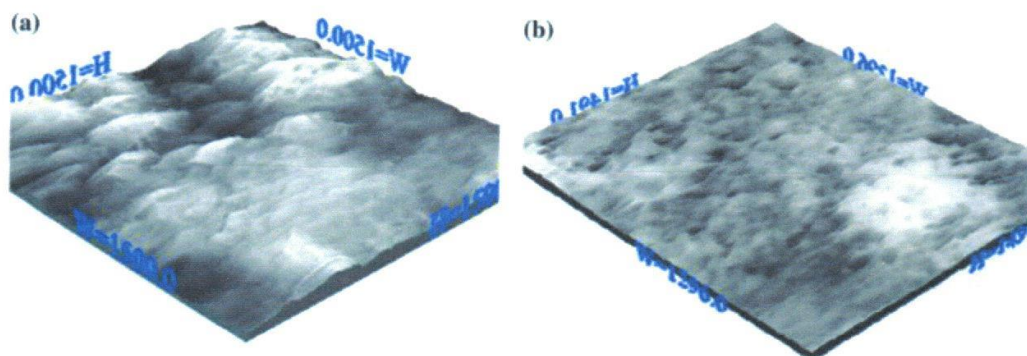
а) Mn: 0,0 моль %, b) Mn: 5,0 моль %, c) Mn: 10,0 моль % , d) Mn: 15,0 моль %

Рисунок 1.4 - Изображения *FESEM* тонких пленок ZnO/Mn

Как видно на этом изображении, тонкая пленка чистого ZnO имеет более шероховатую поверхность, чем ZnO, допированный Mn, и при увеличении концентрации Mn до 10 мол.% шероховатость уменьшается, но с увели-

чением концентрации Mn до 15 мол.% оксид Mn агломерировался и создавал яркие группы, как показано на снимке *FESEM*. Поэтому, основываясь на анализе изображений *FESEM*, предел растворимости Mn в образцах составляет 10 мол.%.

На рисунке 1.5 [2] показаны *3D-STM* изображения чистого и тонкие пленки ZnO, легированные 5 моль % Mn.



а) чистый ZnO и б) легированный ZnO/Mn 5 моль

Рисунок 1.5 - *3D-STM* изображения с поверхности тонких пленок ZnO

Морфология поверхности тонких пленок указывает на то, что поверхность чистого ZnO выглядит более шероховатой и содержит более крупные зерна (как видно на изображении *FESEM*).

Изменения чувствительности, полученные для чистых тонких пленок ZnO и ZnO/Mn 5 мол.%, в зависимости от температуры при различных давлениях газа CO₂ показаны на рисунках 1.6 и 1.7, соответственно [2].

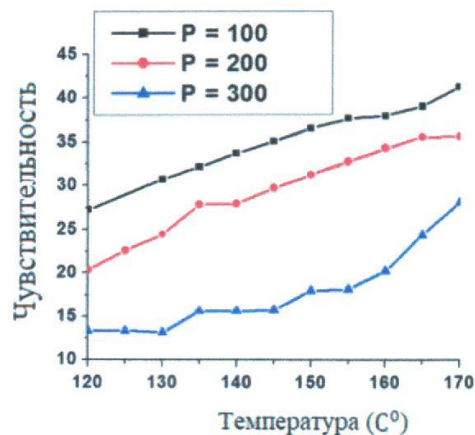


Рисунок 1.6 - Изменение чувствительности для слоя чистого ZnO в зависимости от температуры при различных давлениях газа CO₂

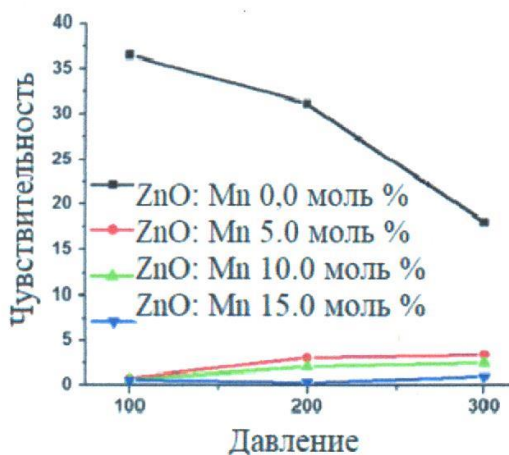


Рисунок 1.7 - Чувствительность тонких пленок ZnO/Mn с различными концентрациями Mn в зависимости от давления газа CO₂

На рисунке 1.6 показано, что чувствительность пленки ZnO размерно возрастает с увеличением температуры, между тем как чувствительность уменьшается с повышением давления.

Как видно на рисунке 1.7, кривые изопрессования чувствительности ZnO/Mn 5 мол.% экспоненциально растут с повышением температуры. Однако тенденция к повышению чувствительности при увеличении давления с

100 до 300 не соответствует тенденции, наблюдаемой для недопированного тонкой пленки оксида цинка.

Толщина пленок, измеренная методом эллипсометрии, приведена в таблице 1.1. [2].

Таблица 1.1 - Константы решетки и размер кристаллов измеряются по данным рентгенографии, толщина пленок оценивается методом эллипсометрии

Концентрация Mn (моль %)	a	c	V	Кристаллический размер (нм)	Толщина пленки (нм)
0	3.2400	5.1750	54.3251	31.5	252
5	3.2440	5.1768	54.4782	23.5	281
10	3.2432	5.1765	54.4482	24.7	300
15	3.2430	5.1760	54.4362	25.5	311

Как видно, толщина пленок неодинакова, а слой, легированный марганцем, толще чистого.

В итоге сказать, что при исследовании тонких пленок оксида чувствительность всех образцов возросла, при увеличении температуры, а при добавлении Mn в ZnO чувствительные свойства тонких пленок значительно уменьшилась. Кроме этого, при увеличении концентрации газообразного углекислого газа чувствительность ZnO/Mn изменилась не так сильно, но чувствительность тонкой пленки чистого ZnO снизилась из-за меньшей склонности поглощать формы кислорода.

1.2 Роль легирования в области датчиков оксида углерода на основе ZnO

Огромный рост контаминации в связи с быстрой индустриализацией, ростом населения, сжиганием топлива в транспортных средствах представляет собой тревожную угрозу биосферам. Разработки могут быть широко использованы для контроля окружающей среды, медицинской неинвазивной

диагностики для анализа выдыхаемого воздуха пациента, страдающего диабетом, при использовании газовых датчиков в судебной медицине, военном деле, в области инженерии и других областях. В связи с этим необходима разработка высокопроизводительных газовых датчиков для обнаружения CO. Материалы на основе оксида цинка являются перспективными для использования в качестве датчиков CO благодаря их чувствительности, электрическим характеристикам, экономичности, доступности изготовления, химической стабильности и экологичности. [3]

За последние 15 лет были реализованы различные механизмы для повышения чувствительности и селективности оксида цинка к CO, в которых особое внимание уделяется внедрению примесей в ZnO.

Чувствительные свойства структур ZnO были значительно улучшены, при допировании переходными металлами по сравнению с чистым ZnO, который в свою очередь, обладает ограниченной чувствительностью к химически стабильным газам. Cu, Mn, Ni, применяются в качестве легирующих добавок для датчиков CO с различными применениями синтеза (примеры: гидротермальный, золь-гель, распыление и восстановление на месте).

Ведущим наблюдением является то, что наноструктурированные сенсоры ZnO, легированные Cu, были получены путем химического синтеза с использованием параллельной реакционной станции с концентрацией Cu 1 ат.% и были изготовлены в виде гранул. Датчик ZnO, с добавлением Cu, демонстрирует улучшенные свойства обнаружения газа CO по сравнению с тем, что сделаны из чистого металла.

Стоит отметить, что порошки ZnO могут вызывать изменение морфологии из-за добавки примеси. Кроме того, датчик ZnO, легированный Cu, продемонстрировал повышенную на 60% чувствительность, в то время, как датчик ZnO без добавления примесей (33%) при содержании CO 100 частей на миллион.

Еще одной интересной особенностью была оптимальная рабочая температура, а именно: 95 °C для датчиков легированных ZnO и 115 °C для чи-

стого датчика ZnO. Падение рабочей температуры произошло из-за тепловой энергии, что означает, что легированные датчики требуют меньше тепловой энергии для стимуляции электронов в зоне проводимости. Важно отметить, что высокая чувствительность датчика ZnO, легированного Cu, связана с тем, что сайты Cu улучшают адсорбцию и реакцию CO с формами кислорода.

На экспериментальном уровне для разработки новых допированных датчиков ZnO большое влияние оказывает отсутствие быстрых и экономичных путей синтеза, для контроля концентрации легирования в структурах ZnO. Без всякого сомнения, такие недостатки можно преодолеть, если моделировать сенсорные материалы с помощью методов первого принципа или *abinitio*. В этом фрагменте моделирование первого принципа, на основе функциональной теории плотности (*DFT*), имеет особое внимание для объяснения и понимания экспериментальных результатов на молекулярном уровне или для прогнозирования новых газовых датчиков

Моделирование на основе *DFT* предоставляет важную информацию для разработки новых газовых датчиков. В частности, дескрипторы, как наиболее стабильные области адсорбции, энергия адсорбции, возможные подходы к усилению адсорбции или десорбции газа, получены с помощью *DFT*. Ключевое место занимают расчеты *DFT* и играют главную роль при проектировании датчиков ядовитых газов.

Разного рода теоретические исследования на основе *DFT* были проведены для изучения новых газовых сенсоров на основе ZnO с различными примесями для обнаружения газа CO (Таблица. 1.2).

Таблица 1.2 - Энергии адсорбции CO на легированном оксиде цинка

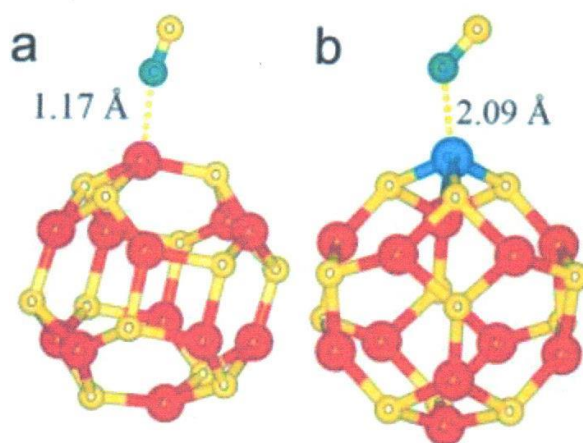
Материал	E_{ads} (Эв)	Функционал	Подход
Al	$-1.24^a, -0.71^b$	<i>B3LYP</i>	Кластер (24 атома)
Al	-0.79	<i>PBE</i>	Треугольная нанопроволока (123 атома)

Продолжение таблицы 1.2

Al	-1.12	<i>PBE</i>	Кластер (24 атома)
In	-0.96 ^a , -0.48 ^b	<i>B3LYP</i>	Кластер (24 атома)
In	-1.30	<i>PBE</i>	Кластер (24 атома)
Pt	-3.54	<i>PBE</i>	Кластер (24 атома)
Sc	-0.86	<i>B3LYP</i>	Кластер (24 атома)
Ti	-1.44	<i>B3LYP</i>	Кластер (24 атома)
V	-1.67	<i>B3LYP</i>	Кластер (24 атома)
Cr	-2.80	<i>B3LYP</i>	Кластер (24 атома)
Mn	-1.45	<i>B3LYP</i>	Кластер (24 атома)
Fe	-1.79	<i>B3LYP</i>	Кластер (24 атома)
Cu	-1.01	<i>PBE</i>	Кластер (24 атома)
Ga	-0.61	<i>B3LYP</i>	Кластер (24 атома)

На сегодняшний день более десяти металлов были изучены в качестве добавочных элементов для повышения чувствительности ZnO к газу CO, среди которых Al является наиболее исследованным металлом (таблица 1.2).

В этом фрагменте наиболее часто используется общее градиентное приближение, в частности, метод Пердью–Берка–Эрнцерхофа (*PBE*). Также было обнаружено, что Zn кластеры чаще всего используются для исследования допированного ZnO в качестве сенсора CO - газа, так как они имеют устойчивую структуру (рисунок 1.8).



а) Чистый $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$ и $\text{Zn}_{11}\text{O}_{12}$, легированном Ga б) кластеры

Рисунок 1.8 - Улучшенные структуры адсорбции CO

Интересно, что в нескольких исследованиях в расчетах рассматриваются поправки на дисперсию, которые позволяют лучше описать взаимодействие между CO и легированным ZnO.

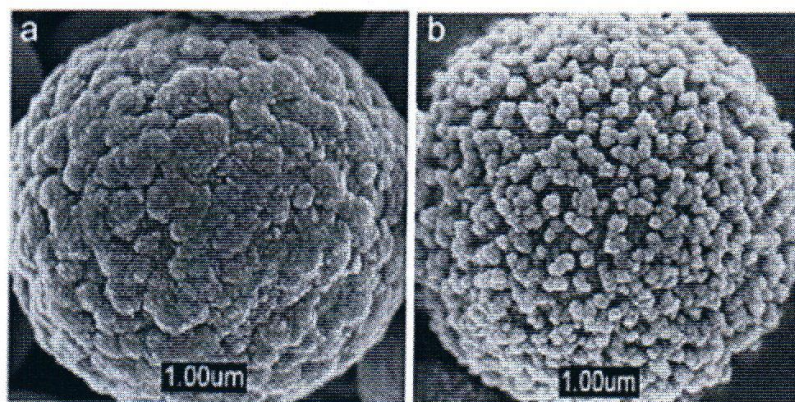
Эти результаты показывают, что легированный ZnO является хорошим кандидатом для датчика CO.

Поиск новых легированных датчиков CO на основе ZnO остается приоритетом для экспериментаторов и исследователи-теоретики. В этом смысле в работе [2] было показано, что сочетание экспериментальных результатов и расчетов *DFT* является хорошей стратегией для развития новых наноматериалов. В результате чего, разработка новых допированных сенсоров CO на основе ZnO варьируется от экспериментальных результатов до вычислений *DFT* и наоборот.

Совместно допированные структуры ZnO были синтезированы с помощью гидротермального метода. Как показано на рисунке 1.9, допирование CO увеличило удельную площадь поверхности.

Эти характеристики способствуют электронному обмену между газом и поверхностью сенсора. Идентичным образом, экспериментальные резуль-

таты показали, что совместно допированный ZnO является хорошим датчиком для обнаружения газа CO.



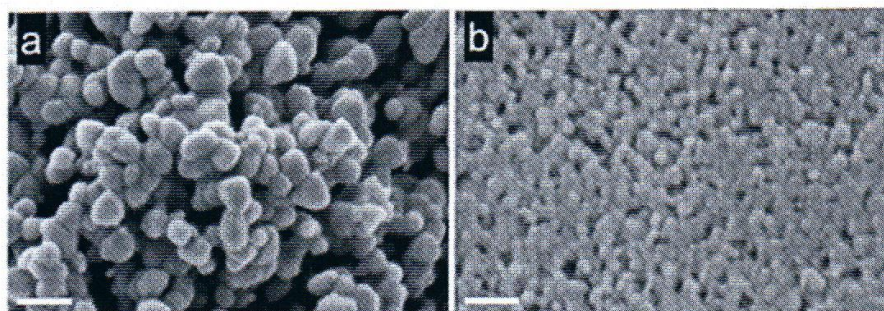
а) чистый ZnO, б) легированный ZnO

Рисунок 1.9 - СЭМ-изображения ZnO

Средний размер кристаллитов нелегированных пленок ZnO (49,80 нм) значительно уменьшился по сравнению с размером 0,5 мас. % пленок ZnO, легированных Cr (20,04 нм). Нелегированные пленки ZnO и пленки ZnO, легированные 0,5 мас. % Cr, имеют сферические частицы в нанометровом масштабе (рисунок 10). Распределение частиц по диаметру составляло ~40 нм для нелегированного ZnO и ~25 нм для 0,5 мас. % Cr-легированного ZnO. Это уменьшение размера частиц легированного Cr ZnO увеличивает удельную площадь поверхности. Таким образом, датчики были оценены в присутствии N₂ в качестве газа-носителя и CO в качестве испытуемого газа в диапазоне расхода 300-500 куб. см при 50 °C.

Датчик ZnO, легированный Cr на 0,5 мас.%, имел более высокую чувствительность к CO, чем датчик нелегированного ZnO. Например, при расходе 500 куб. см 0,5 мас. % ZnO, легированного Cr, обеспечивал чувствительность 65,45%, тогда как нелегированный ZnO обеспечивал чувствительность 9,65%. Кроме того, легирование Cr приводит к существенному снижению реакции и времени восстановления.

Следовательно, 0,5 мас. % Cr-легированного ZnO является лучшим датчиком, чем нелегированный ZnO.



a) ZnO (чистый) *b)* 0,5 мас. % Cr/ZnO

Рисунок 1.10 - Изображения *FE-SEM* для ZnO

По итогу работы [3] были сделаны следующие выводы: одним из важных параметров измерения является рабочая температура, которая, как правило, сообщается в диапазоне более 300 °C для нелегированного ZnO. Однако частицы ZnO, легированные переходным металлом, значительно снижают рабочую температуру; указанный диапазон составляет около 95 °C-180 °C для концентраций CO от 15 до 100 частей на миллион. Использовались низкие концентрации легирования переходных металлов от 1 до 5 ат. %. Они рассматриваются предел растворимости, поскольку при более высоких концентрациях образуются агломераты частиц, которые уменьшают площадь поверхности.

1.3 Датчики с толстой пленкой ZnO для мониторинга газов

Несмотря на то, что существует множество датчиков на основе *SMO*, которые были созданы в качестве газовых сенсоров в виде толстых или тонких пленок, полупроводниковый сенсор на основе ZnO, по-прежнему имеет крупное применение.

Сенсоры, в основе которых лежит ZnO имеет ряд положительных характеристик, которые представляют собой дешевые методы синтеза, отсут-

ствие токсичности, высокая термическая стабильность, отличные характеристики катализатора, пористая природа и тд.

Работа [4] посвящена исследованию 1,5% легированных Fe^{3+} ZnO и 1,5% легированных Ni^{2+} наночастиц с использованием недорогого метода совместного осаждения.

Частицы ZnO были синтезированы методом химического осаждения с использованием $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NaOH. В указанном способе водный раствор (0,02) нитрата цинка был приготовлен из деионизированной воды. Раствор смешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре на протяжении 30 минут.

Далее раствор перемешивали при температуре 80°C и каплями добавляли 0,02 NaOH в течение 30 минут до показателя $\text{pH}=12$. После полного добавления NaOH раствор становится мутным и перемешивается при 80°C далее в течение 3 часов. Затем его подвергали ультразвуковому облучению в течение 30 минут. Полученный продукт белого цвета центрифугировали при 5000 об / мин в течение 30 мин и промывали деионизированной водой и этанолом. Полученный продукт сушили при 110°C в духовке в течение 12 часов, а затем измельчали с помощью ступки-пестика. Затем тонко измельченный продукт прокаливали при 500°C в муфельной печи в течение 3 часов для получения наночастиц оксида цинка.

Аналогичный метод использовался для синтеза ZnO, легированных Fe^{3+} ZnO и Ni^{2+} ZnO.

Толсто пленочные датчики из 1,5% наночастиц ZnO, легированных Fe^{3+} , и 1,5% наночастиц ZnO, легированных Ni^{2+} , получены стандартным методом трафаретной печати. Здесь соотношение неорганических и органических веществ составляло 70:30 соответственно.

Неорганическая часть состоит из 1,5% Fe^{3+} , допированного ZnO, и 1,5% Ni^{2+} легированная наночастица ZnO, в то время как органический сегмент состоит из 8% ВСА (бутилкарбитацетата) и 92% этилцеллюлозы.

Все эти соединения были перемешаны в ступке и пестике (очищены ацетоном) в течение 30 минут, к данному составу капельно добавляли, чтобы в результате получалась вязкая пасты. После чего, эта целлюлоза была нанесена на заранее подготовленную стеклянную подложку (2×2 см) методом трафаретной печати.[4]

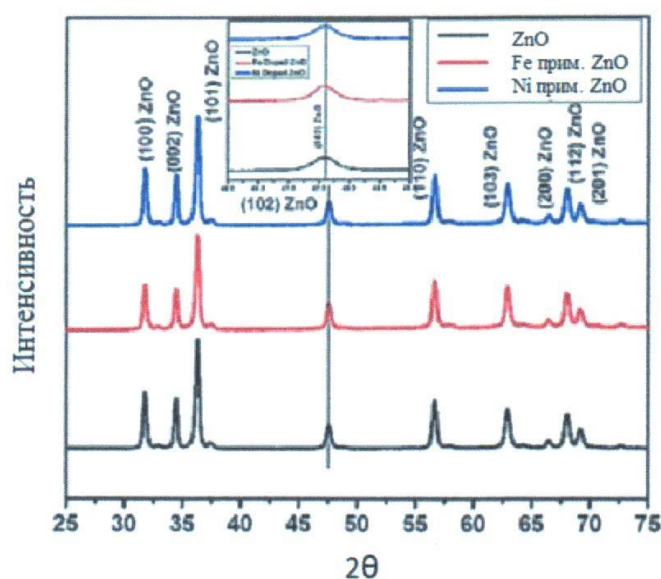
Затем эти толсто пленочные датчики прокаливали в муфельной печи при 450 С в течение 3 часов. Датчики с толстой пленкой нелегированного ZnO теперь готовы к характеристике и дальнейшему использованию.

Покрытие пленки измеряли с помощью уравнения (1.2), толщина нелегированных пленок оксида цинка было обнаружено 7.407 ЭМ (7407 нм), на 1,5 % Fe³⁺ легированного оксида цинка, толщины пленки оказалась 6.51 мкм (6510 нм), а в толщину на 1,5 % H²⁺ легированного оксида цинка наблюдается 6.213 мкм (6213 нм). Толщина всех подготовленных датчиков была измерена методом разности масс. Толщина пленки была найдена в области толщины:

$$t = \frac{\Delta M}{A} p, \quad (1.2)$$

где ΔM - разность масс пленки до и после нанесения, A - площадь пленок, p - композитная плотность нелегированного и легированного оксида цинка (ZnO).

Рентгеновский спектр, как показано на рисунке 11а-с, показывает образование кристаллического оксида цинка в соответствии с полученными данными. Пики отражения Брэгга связаны с образованием ZnO решетки с кристаллической решеткой и пространственной группой $p6$, которые имеют молекулярную массу 81,38 г/моль при объеме решетки 47,62.



а) нелегированные пленки ZnO; (б) пленки ZnO, легированных 1,5% Fe^{3+} ; (с) пленок ZnO, легированных 1,5% Ni^{2+} , толщиной 1,5

Рисунок 1.11 – Рентгеновские спектры ZnO

Данные сканирования соответствия ZnO показывают образование кристаллических наночастиц *ZNON* с номером *JCPDS* 00-036-1451. Полученные дифракционные пики являются 31.79, 34.45, 36.28, 47.59, 56.66, 62.93, 68.02, 69.18, 72.66, 77.04 может быть присвоено отражению (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (202).

В рентгеновском спектре не наблюдалось дополнительных пиков какого-либо соединения или примеси, указывающих на то, что полученный оксид цинка является чистым. Дифракционные пики для легированных Fe^{3+} ZnO и Ni^{2+} легированный ZnO имеет почти одинаковые 2 тета-значения по сравнению с нелегированным ZnO. Поскольку концентрация легирующей примеси была не очень достаточной для значительного сдвига двух значений тета.

Все приведенные выше дифракционные картины подтверждают образование наночастиц ZnO. Средний размер частиц был рассчитан с помощью формулы Дебая – Шерера (1.3):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta} \cos \theta, \quad (1.3)$$

где D -средний размер частиц, K -константа (от 0,9 до 1), β - половинные максимумы полной ширины ($FWHM$) дифрагированного пика, θ -угол дифракции.

Средний размер частиц для чистого оксида цинка составил 23 нм, для 1,5% легированного Fe^{3+} он составлял 19 нм, а для 1,5% Ni^{2+} , легированного ZnO, он составляет 29 нм.

Выводы эксперимента Брунауэра – Эммета - Теллера (BET) по адсорбции-десорбции азота были проведены с целью облегчения проведения эксперимента по адсорбции-десорбции азота. Этот эксперимент был так же использован для поиска информации о пористом материале, а также о распределении пор по размерам на поверхности катализатора/датчика, поскольку все датчики использовались для явления газочувствительности, которое является свойством поверхности. Следовательно, изучение доступной площади поверхности для хемосорбции или физической абсорбции между молекулами адсорбированного газа и датчиками адсорбента является основным исследованием для изучения газочувствительности.

Данные, полученные в результате анализа площади поверхности, объем/радиус пор, размер пор и т.д. показаны в таблице 1.3.

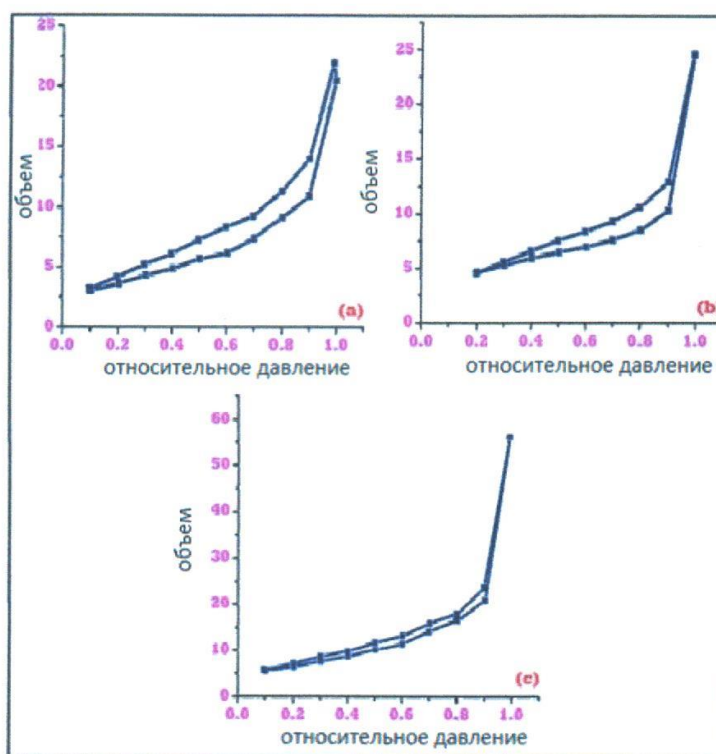
Таблица 1.3 - Кривые адсорбции-десорбции $BET N_2$ для нелегированного ZnO, 1,5 % Fe^{3+} легированный ZnO 1,5 % Ni^{2+} легированный ZnO

Подготовленный материал	Площадь поверхности (m^2/g)	Объем пор (cm^3/g)	Радиус пор ($\text{\AA}$)	R^2
Нелегированный ZnO	13.538	0.0380	104.71	0.9998

Продолжение таблицы 1.3

1.5% легированного Fe^{3+}ZnO	23.552	0.0870	107.39	0.999 8
1.5% Ni^{2+} легированного ZnO	16.134	0.0316	104.68	0.999 7

С другой стороны, бетаанализ с помощью эксперимента по адсорбции-десорбции азота представлен на рисунке 1.12 (а-с). Среди шести обычных изотерм адсорбции *BET* реальная изотерма, представленная на рисунке 1.12, относится к изотерме адсорбции IV типа из системы *BDDT* для анализа *BET*.

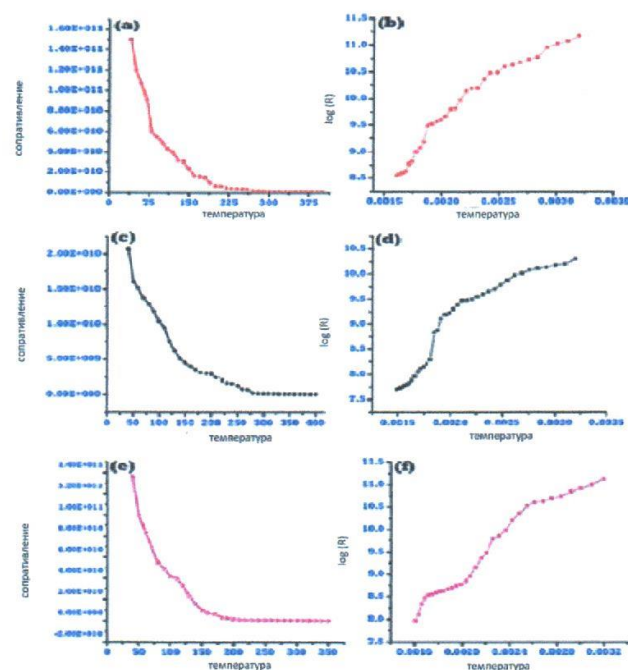


а) нелегированный ZnO , б) 1,5% Fe^{3+} , легированный ZnO (в) 1,5% Ni^{2+} , легированных ZnO

Рисунок 1.12 - Кривые адсорбции-десорбции N_2

Влияние температуры на подготовленные сенсоры отображены на рисунке 1.13 (а, с, е). Сопротивление датчика оказалось очень высоким на пер-

вичной стадии, но с увеличением температуры в пределах 50 С - 400 С, сопротивление неизменно падает. Снижение сопротивления становится итогом расширения потока движущегося заряда или из-за колебаний сетки, связанных с температурой. Там, где молекулы часто приближаются к нормальным для обмена веществ транспортерам скорости, и проводимость возникает с векторной вибрации поперечного сечения, как отображено на рисунке 1.13 а-с. Влияние температуры и энергии активации подготовленных толстопленочных датчиков было рассчитано с использованием уравнения 1.2 из графика зависимости $\log R$ от T , как показано на рисунке 13 (b, d, f).



(a) Изменение сопротивления в зависимости от температуры для нелегированного ZnO, (b) график зависимости T от $\log R$ для нелегированной энергии активации ZnO, (c) изменение сопротивления с температурой для ZnO, легированного 1,5% Fe^{3+} , (d) график зависимости T от $\log R$ для энергии активации 1,5% Fe^{3+} легированный ZnO, (e) изменение сопротивления с температурой для 1,5% Ni^{2+} легированный ZnO (f) график зависимости T от логарифма R для энергии активации 1,5% Ni^{2+} легированный ZnO.

Рисунок 1.13 - Влияние температуры на подготовленные датчики

Во время воздействия температуры на подготовленные датчики совокупное удельное сопротивление, проявляемое датчиками, является важным параметром для заключения об электрическом поведении датчиков.

Исследование газочувствительности для подготовленных толсто пленочных датчиков было проведено для некоторых выбранных газов, таких как CO , CO_2 , NO_2 , NH_3 , Сжиженный газ, пары формальдегида и пары толуола (ТВ). Весь эксперимент по зондированию газа был проведен с использованием самодельного узла зондирования газа. Сопротивление толсто пленочных датчиков измерялось методом полумоста. Здесь изменение сопротивления датчика с толстой пленкой приводило к изменению напряжения по сравнению с определенным сопротивлением. Напряжение на определенном сопротивлении, конкретное сопротивление пленки является взаимозаменяемым и может быть легко рассчитано с помощью закона Ома.

В газовую камеру была введена необходимая концентрация газа, а установленное постоянное напряжение подавалось на пленочный контур. Сопротивление пленочного сенсора фиксировалось цифровым выходным напряжением миллиметра модели *CIE Classic 5170*.

Реакция выходного напряжения между цепью датчика и газом фиксировалась буквально с точностью до миллиметра. Избыток газа был в свою очередь очищен, когда термостат подает в устройство фиксированную температуру. Электрическое сопротивление датчика с толстой пленкой в присутствии воздуха (R_a) и газа (R_g) соответствовало для отметки % отклика или чувствительности датчика к испытываемому газу.

Из всех изготовленных датчиков было обнаружено, что допированный Fe^{3+} датчик ZnO является высокочувствительным и селективным для испытываемых газов и пары сжиженного газа, примерно составляют 76,62%, 76,58%, 70,12% и 65,12%, реакция была зафиксирована при температурах 150 °C, 150 °C, 100 °C, 100 C. Сенсоры ZnO , с примесью Fe^{3+} , к тому же использовались в качестве сенсора влажности.

2 Получение пленок оксида цинка химическими методами

2.1 Метод золь – гель технологии

Очень сложно использовать наносистемы в качестве материалов из-за метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии. Производство композитных наноматериалов, то есть частиц, заключенных в химически инертную матрицу, в качестве которой используются различные пористые материалы с размерами полостей в нанометровом масштабе, упрощают задачу их использования. Понятия "золь-гель-система", "золь-гель-синтез", "золь-гель-технология" взяты из англоязычной научно-технических источников (*sol-gel system, sol-gel synthesis*).

По определению ученых К. Д. Бринкера и Г. В. Шерера, золь – это коллоидная дисперсия твердых частиц в жидкости. Коллоиды – это суспензии, в которых дисперсная фаза настолько мала (1...1000) нм, что гравитационными силами можно пренебречь, а доминирующими считать короткодействующие Ван-дер-Ваальсовы силы, а также силы притяжения и отталкивания между поверхностными зарядами. Инерция дисперсной фазы очень мала, поэтому возникает броуновское движение (броуновская диффузия). Частицы дисперсной фазы, представляют собой не молекулы, а агрегаты, состоящими из множества молекул. [5]

В современной литературе золи подразделяют на коллоидные (*colloidal*) и полимерные (*polymeric*). Одновременно к коллоидным золям (золям из макрочастиц) обычно называют золями, в которых твердая дисперсная фаза образована частицами, а к полимерным – золи, образованные на основе разветвленных макромолекул. Механизмы гелеобразования коллоидных и полимерных зольей бывают разные.

Полимерные гели описываются существованием ковалентных связей между молекулами и фрагментами молекул, которые образуют кластер - гигант. Коллоидные гели обычно образуются под действием сил притяжения Ван-дер-ваальса. В то же время в коллоидных системах эти соединения яв-

ляются обратимыми, то есть могут разрушаться в процессе встряхивания, а после могут восстанавливаться. Ковалентные связи в полимера – постоянно активны.

Гель из коллоидного золя образуется по другому механизму. Частицы дисперсной фазы (мицеллы) под действием дисперсионных сил притяжения взаимодействуют друг с другом, создавая, основу неорганического полимера.[5]

При рассмотрении физико-химических процессов, которые возникают при нуклеофильном росте формировании устойчивых зародышей стабильной фазы и из начальной метастабильной фазы в системах типа золь-гель.

Формирование количества кластеров в коллоидном растворе определяет уравнение Смолуховского:

$$-\frac{dC}{d\tau} = K(C_0 - C_\infty)^2, \quad (2.1)$$

где $\frac{dC}{d\tau}$ – скорость убыли концентрации кластеров в золе, C_0 - начальная концентрация кластеров, C_∞ – концентрация кластеров в золе по прошествии бесконечно большого интервала времени, K – константа, равная:

$$K = \frac{4kT}{3\eta} W \quad (2.2)$$

где T – температура коагуляции (Коагуляция - физико-химический процесс слипания коллоидных частиц), η – вязкость раствора, W – эффективная вероятность соударения. Для решения уравнения Смолуховского положим, что величина C_∞ пренебрежимо мала по сравнению с начальной концентрацией. Тогда его решение имеет следующий вид:

$$\frac{C_0}{C} = 1 + C_0 \tau K, \quad (2.3)$$

где τ – время коагуляции.

Применение этого уравнения к процессу фрактальной агрегации предполагает ряд допущений:

- начальный размер кластера в золе соответствует размеру одной молекулы (для ортокремниевой кислоты ~ 1 нм);

- значение $\frac{C_0}{C}$ определяет число молекул в кластере с течением времени;

- время приготовления и нанесения золя ничтожно мало по сравнению со временем отжига;

- эффективная вероятность столкновения равна единице, т. е. каждое соударение кластеров в золе ведёт к его агрегации.

Тогда число частиц в кластере в зависимости от времени и температуры отжига будет определяться:

$$n(\tau, T) = 1 + C_0 \tau K = 1 + \frac{4kTC_0\tau}{3\eta} \quad (2.4)$$

Из анализа этой зависимости видно, что число молекул в кластере линейно растёт с течением времени при заданной постоянной температуре.

Как часть исходного объекта геля, для нахождения параметров пленки после отжига, рассмотрим детерминированный фрактальный агрегат (фрактал, образующийся при ассоциации частиц золя) – фрактал Жульена (рисунок 2.1), характеризующий форму кластера ортокремниевой кислоты.

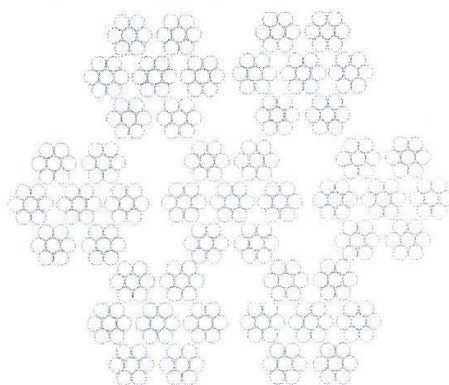


Рисунок 2.1 – Фрактал Жульена

На первой стадии шесть молекул присоединяется к одной точно такой же, из-за чего формируется ансамбль из семи частиц. При второй стадии к

этому ансамблю добавляется еще шесть аналогичных ансамблей. Итоговый агрегат состоит из 49 частиц [6]. На третьей и последующих итерациях происходит аналогичный процесс, приводящий к росту кластера. Математически этот процесс можно описать следующим образом.

После p итераций в совокупности будет содержаться число частиц, которое можно описать: $n = 7^p$. Радиус самого агрегата будет определяться как $r = 3^p \cdot \alpha$, где α – радиус 1-й частицы. Зависимость радиуса, зависит от числа частиц, содержащихся в нём, и имеет следующий вид:

$$r(n) = 3^{\frac{\ln(n)}{\ln(3)}} \cdot \alpha \quad (2.5)$$

В общем виде соотношение между числом частиц в сфере радиусом r от этого радиуса записывается в виде:

$$n(r) = Nr^D \quad (2.6)$$

где N – константа, определяемая как α^{-D} , D – фрактальная размерность, рассчитанная для фрактала Жульена как $\frac{\ln(7)}{\ln(3)}$.

Предполагая, что каждая сфера имеет единичную массу, плотность фрактального агрегата вычисляется из уравнения:

$$\rho(r) = Lr^{D-3}, \quad (2.7)$$

где константа $L = \frac{3N}{4\pi}$. Пористость фрактальной структуры найдём из отношения числа шаров в проекции фрактальной структуры на плоскость к числу шаров в плотноупакованной структуре, помещённые в данную проекцию агрегата. Её процентное значение равно:

$$P(r) = \left(1 - \frac{5^{\frac{\ln(\frac{r}{\alpha})}{\ln(3)}}}{\left(\frac{r}{\alpha^2}\right)^2} \right) \cdot 100\% \quad (2.8)$$

Из свойств фрактала Жульена и уравнения Смолуховского рассчитаем диаметр пор a на поверхности плёнки пористого стекла в зависимости от времени и температуры отжига. Данная зависимость, представленная на рисунке 2.2, описывается уравнением:

$$a(\tau, T) = \alpha \cdot 3^{\frac{\ln(1 + \frac{4kTC_0\tau}{3\eta})}{\ln(3)}} \quad (2.9)$$

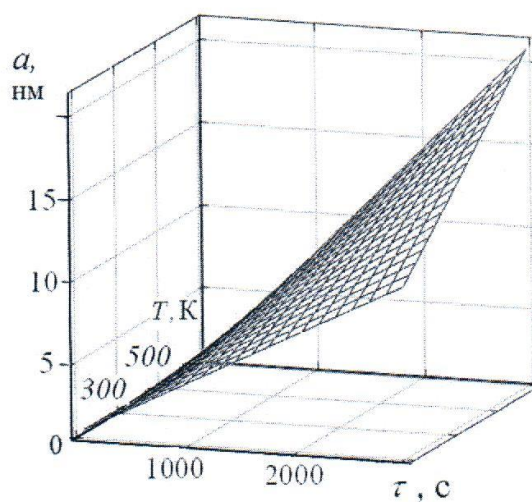
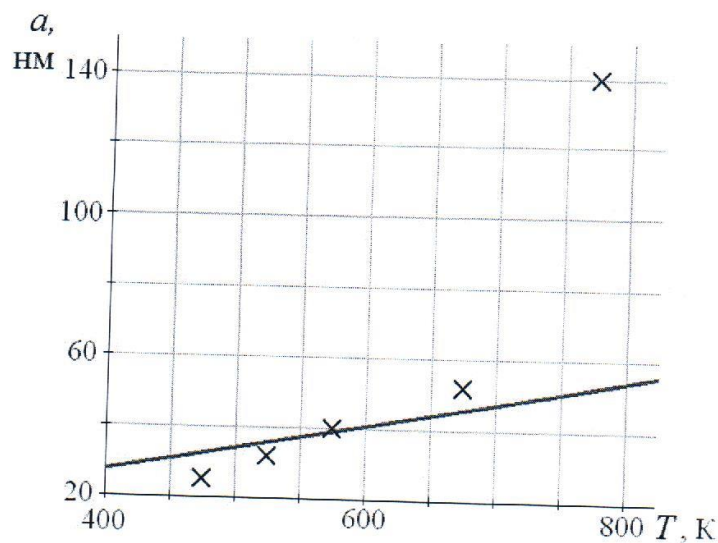


Рисунок 2.2 – Зависимость диаметра пор от условий получения плёнки

Зависимость диаметра пор от температуры отжига плёнки при фиксированном времени отжига – 3000 с представлена на рисунке 2.3.



x – экспериментальные данные; — – расчёт по уравнению (2.9)

Рисунок 2.3 – Зависимость диаметра пор от температуры отжига

Из зависимости, представленной на рисунке 2.3 видно, что до температуры 700 К экспериментальное значение пористости хорошо согласуется с теоретическими данными. Однако, при температурах, превышающих это значение, размер пор резко возрастает. Объясняется это спеканием отдельных кластеров, что приводит к образованию нового, большого агрегата. Стабильность агрегата характеризуется изменением давления $\delta p = p_0 - p$ или температуры $\delta T = T_0 - T$, соответствующим разности химического потенциала $\Delta \mu = f(p, T)$, где p_0 и T_0 – давление в среде и температура плавления массивного тела.[8] Заменяя функцию $\Delta \mu = f(p, T)$ её разложением в ряд Тейлора по δp в точке p_0 , то с учётом $\frac{\partial \mu_l}{\partial p} = V_l$, $\frac{\partial \mu_s}{\partial p} = V_s$, где μ_l , μ_s – химические потенциалы жидкого и твёрдого состояния кластера, V_l , V_s – молекулярные объёмы кластера в жидком и твёрдом состояниях, получим:

$$\Delta \mu \approx -(V_l - V_s) \delta p \quad (2.10)$$

Воспользовавшись уравнением Клаузиуса – Клайперона:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{w}{T_0} \cdot (V_l - V_s), \quad (2.11)$$

где w – скрытая теплота фазового перехода, получим:

$$\Delta\mu \approx -w \frac{\delta T}{T_0} \quad (2.12)$$

Тогда зависимость температуры плавления кластера от его размера иметь вид:

$$\frac{\delta T}{T_0} \approx -\frac{3\Delta\sigma}{pwr}, \quad (2.13)$$

где $\Delta\sigma$ – разность поверхностных энергий для жидкого и твёрдого состояния кластера.

Этой зависимостью объясняется сплавление кластеров при температуре меньшей температуры плавления монолитной ортокремниевой кислоты.

Как следует из результатов экспериментов, для высоких температур отжига плёнок уравнение Смолуховского неприменимо. Однако нет необходимости строить новые теоретические закономерности, поскольку в данном температурном диапазоне размер кластера составляет ~ 100 и более нм, что не обеспечит эффективного туннелирования сквозь потенциальный барьер.

Рассмотрим зависимость плотности фрактальной структуры от условий получения:

$$\rho(\tau, T) = \frac{3\alpha^{-D}}{4\pi} \left(\alpha \cdot 3^{\frac{\ln(1 + \frac{4kTC_0\tau}{3\eta})}{\ln(3)}} \right)^{D-3} \quad (2.14)$$

Данная зависимость графически представлена на рисунке 2.4.

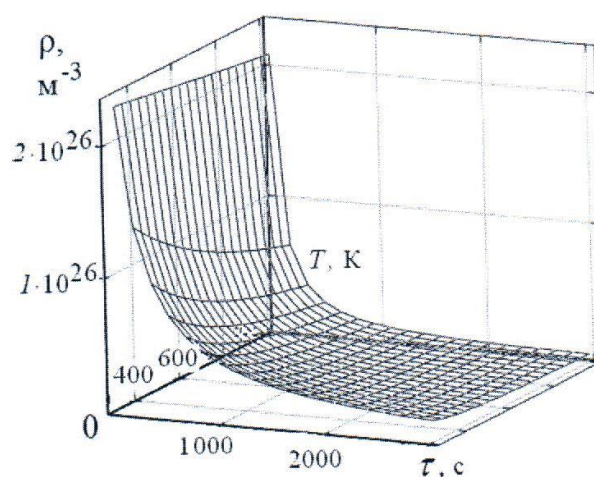


Рисунок 2.4 – Зависимость плотности структуры от условий получения

На основании зависимости плотности агрегата от условий формирования получим значения пористости наноплёнок в следующем виде (рисунок 2.5):

$$P(T, \tau) = \left(1 - \frac{5 \frac{\ln\left(\frac{r(\tau, T)}{\alpha}\right)}{\ln(3)}}{\left(\frac{r(\tau(T))}{\alpha^2}\right)^2} \right) \cdot 100\% \quad (2.15)$$

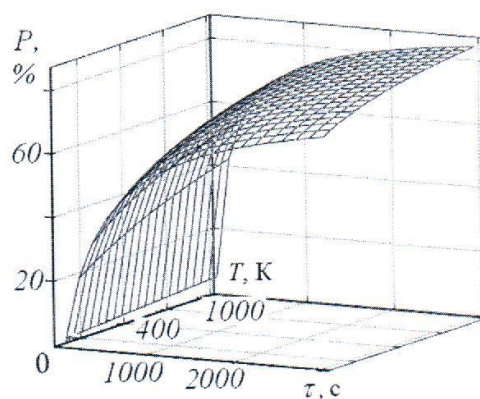
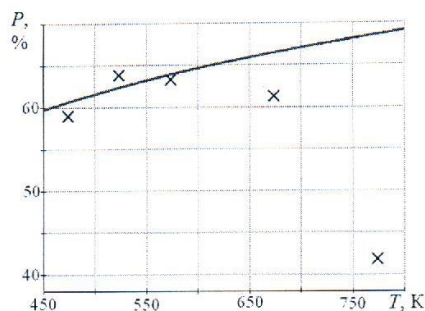


Рисунок 2.5 – Зависимость пористости структуры от условий получения плёнок

Экспериментальные данные пористости структуры в зависимости от температуры отжига в течение 3000 с представлены на рисунке 2.6.

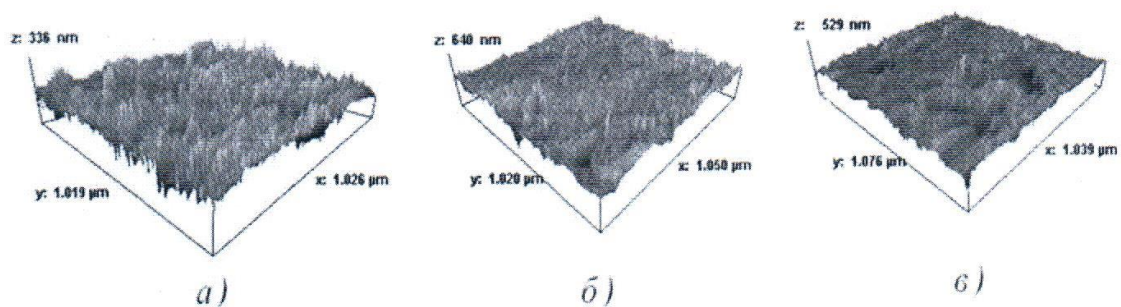


x – экспериментальные данные; — – расчёт по уравнению (2.15)

Рисунок 2.6 – Зависимость пористости от температуры отжига

Из рисунка видно, что эмпирические данные согласуются с теоретической моделью при температурах менее 600 К. При повышении температуры происходит сплавление зёрен материала, что резко уменьшает его пористость. Зависимость температуры плавления кластера ортокремниевой кислоты подчиняется уравнению (2.13).

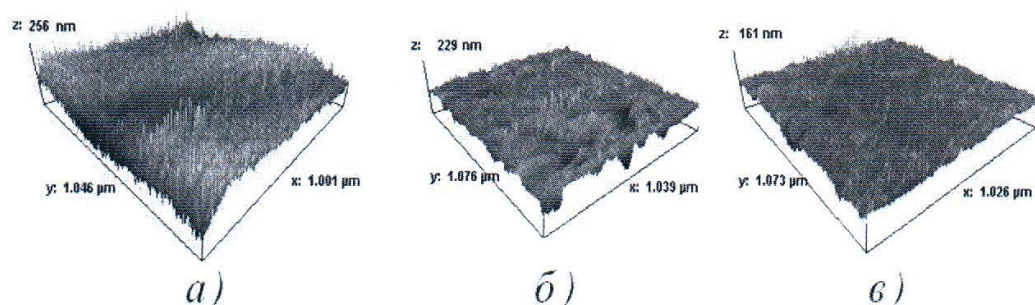
Морфоструктура поверхности плёнок, полученных при разных температурах отжига в течение 3000 с методом атомно-силовой микроскопии, представлена на рисунке 2.7.



а – $T_{\text{отжига}}=470$ К; б – $T_{\text{отжига}}=570$ К; в – $T_{\text{отжига}}=670$ К

Рисунок 2.7 – Морфология поверхности наноплёнок в зависимости от температуры отжига

Данный рисунок наглядно иллюстрирует спекание кластеров материала, приводящее к уменьшению пористости плёнки. К аналогичному результату приводит и длительный отжиг плёнок. На рисунке 2.8 представлена морфоструктура плёнок, отожженных при температуре 600 К и различной продолжительности.



а – $t_{\text{отжига}}=15$ мин; б – $t_{\text{отжига}}=25$ мин; в – $t_{\text{отжига}}=35$ мин

Рисунок 2.8 – Морфология поверхности наноплёнок в зависимости от времени отжига

Получения наноструктур на основе $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ многообразного состава в процессе золь–гель метода состоит из нескольких этапов:

1. Подготовка поверхности подложек.

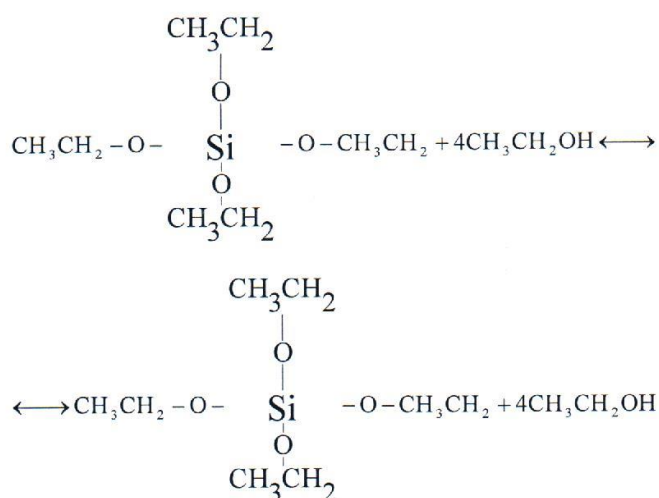
Используются подложки, поверхность которых заранее подвержена механической обработки до 14 класса шероховатости ГОСТ 16172-90. По окончании обработки поверхности подложки находятся в закрытом контейнере.

2. Изготовление зольей.

Процедура изготовления зольей для синтеза плёнок состоит из нескольких стадий.

На первой происходит реакция обменного взаимодействия в течение 30 минут при комнатной температуре ТЭОС $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ ТУ 2435-419-05763441-

2003 и этилового спирта. Это представляется следующей химической реакцией:



ТЭОС и этиловый спирт смешиваются в специально подготовленной пробирке в соотношении 4:1. Объем ТЭОС и этилового спирта рассчитывается по формуле:

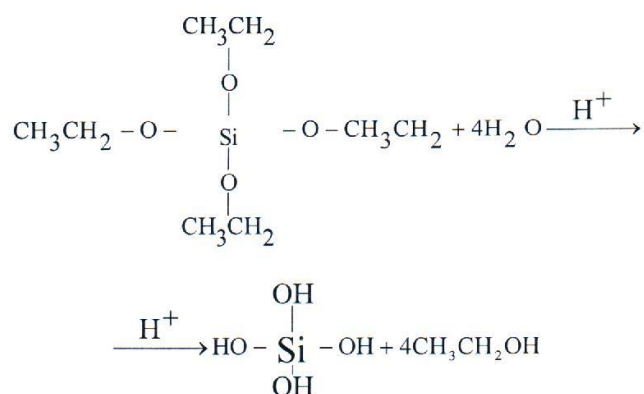
$$V_{\text{ТЭОС}}(c) = 3,715 \frac{\text{мкл}}{\text{мг}} \cdot m_{\text{SnO}_2} \cdot \left(\frac{100\% - c_{\text{SnO}_2} - c_{\text{In}_2\text{O}_3}}{c_{\text{SnO}_2}} \right), \quad (2.16)$$

$$V_{\text{этанола}} = 1,046 V_{\text{ТЭОС}}, \quad (2.17)$$

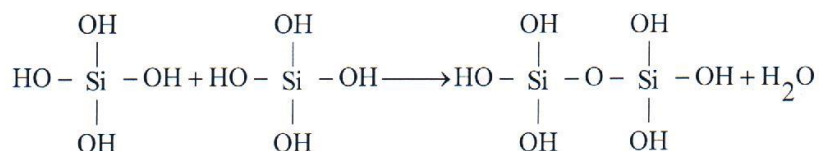
где m_{SnO_2} - масса диоксида олова в мг; c_{SnO_2} - массовая доля диоксида олова в %; $c_{\text{In}_2\text{O}_3}$ - массовая доля оксида индия в %.

На 2-й стадии приготовления золя происходит гидролиз полученных эфиров. Это обретаётся введением в полученный раствор, чистой – без примесей, дистиллированной, воды в пропорции 4:1, т.е. на один моль ТЭОС приходится четыре моля воды, и соляной кислоты (20-50мкл) – в качестве катализатора, впоследствии смешиванием на протяжении 1 часа, при комнатной температуре.

Данный процесс описывается следующей реакцией:



Полученный исходник гидролиза – ортокремниевая кислота – на следующем этапе испытывает поликонденсацию и образует основную цепь полимерной молекулы:



Зависимость необходимого объема воды ($V_{\text{воды}}$) от массовой доли (c) легирующего компонента (оксида цинка) имеет вид:

$$V_{\text{воды}} = 0,323 V_{\text{ТЭОС}} \quad (2.18)$$

В результате, полученный раствор – золь ортокремниевой кислоты, обладает плёнкообразующими свойствами. На этом же этапе для создания структуры $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ в раствор вводят прекурсор – соль олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ТУ 6-09-5384-88) и индия ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$). Массу соли определяют, исходя из требуемой массы оксида по выражению:

$$m_{\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 1,484 m_{\text{SnO}_2} \quad (2.19)$$

$$m_{\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}} = 1,484 \frac{c_{\text{In}_2\text{O}_3}}{c_{\text{SnO}_2}} m_{\text{SnO}_2} \quad (2.20)$$

3. Лессировка раствора золя на поверхность подложки. Данные растворы золь наносится на предварительно готовые подложки методом центрифугирования. Используется центрифуга 80-2, толщина плёнки проверяется

временем созревания золя. Как демонстрирует анализ, она совпадает со средним диаметром кластера (d), который, в свою очередь, определяется исходя из решения формулы Смолуховского в приближении быстрой коагуляции с учётом фрактала организации:

$$d = 2\alpha \cdot 3^{\frac{\ln(1+KC_0\tau)}{\ln(\xi)}}, \quad (2.21)$$

$$C_0 = \frac{\rho_{\text{этанол}} V_{\text{этанол}} N_A}{M_{\text{этанол}} V_{\text{золь}}}, \quad (2.22)$$

$$K = \frac{4kT}{3\eta} \psi, \quad (2.23)$$

где C_0 – начальная концентрация наночастиц в золе; K – константа коагуляции, определяемая составом золя; $\rho_{\text{этанол}}$ – плотность этанола; $V_{\text{этанол}}$ – объём этанола; N_A – число Авогадро; $M_{\text{к}}$ – молярная масса этанола; $V_{\text{золь}}$ – объём золя; k – постоянная Больцмана; T – температура созревания золя; η – динамическая вязкость раствора; $\psi=10^{-9}$ – параметр, характеризующий эффективную вероятность соударения наночастиц друг с другом; α – размер молекулы, образующей кластер; $\chi=3$ – коэффициент роста диаметра кластера в процессе коагуляции; $\xi=13$ – константа, связанная с фрактальностью кластера; τ – время созревания золя.

На рисунке 2.9 представлена типичная зависимость среднего диаметра кластера (толщины плёнки) от времени коагуляции.

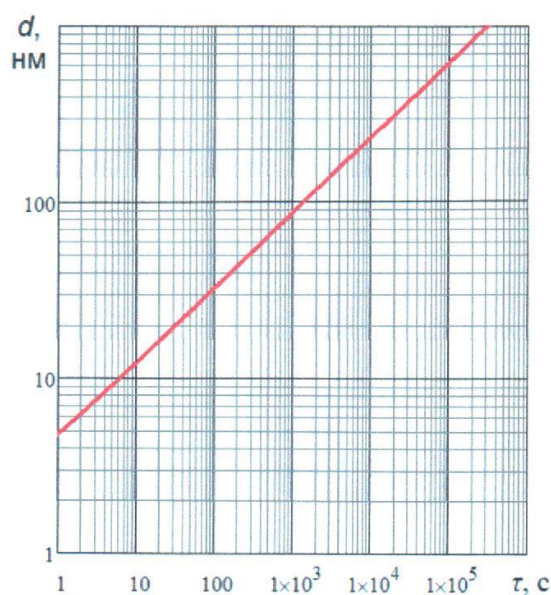


Рисунок 2.9 – Зависимость среднего диаметра кластера от времени коагуляции

4. Отжиг плёнок.

Для отжига применяется муфельная печь ПМ-10. В фазе отжига происходит «изъятие» растворителя из пор на поверхности и в объёме плёнки.[8].

Отжиг выполняется при следующих параметрах:

- температура $(300-700) \pm 1^\circ\text{C}$;
- время (10-120) минут;
- газовая среда – воздух, свободный от пыли.

5. Разделение пластин.

Процесс выполняется в 2 стадии: нанесение рисок на рабочую поверхность и разделение пластин на кристаллы.

Нанесение рисок выполняется алмазным резцом на установке типа «Алмаз-М».

Разлом производится на специализированных установках. Режимы разлома, материал клеевых пленок и усилие прижима роликов разделения пла-

стин, которые выбираются в зависимости из типа среды подложки. После чего проводится отмывка пластин деионизированной (очищенной от примеси) водой. Затем идет сушка.

6. Нанесение контактов. После нанесения токопроводящего клея «Контактол» для повышения стабильности сопротивления чувствительный элемент датчика подвергается отжигу при температуре (500-650)°C в течение 5-10 минут.

2.2 Гидротермальный синтез

Данный метод появился во второй половине XIX столетия. Длительное время этот метод разрабатывался в лабораториях, занимающихся вопросами экспериментальной минералогии. Но уже и тогда делались попытки получать в гидротермальных условиях некоторые ценные минералы, главным образом самоцветы. При этом не ограничивались только подражанием природным процессам, а искали новые пути синтеза минералов, пытались получить новые соединения.

Особый интерес представляли соединения, имеющие важное значение для физики полупроводников, рентгеноструктурного анализа, оптики, производства люминофоров, особо чистых веществ и др. В эти же годы вплотную встал вопрос о поиске новых, ранее неизвестных соединений, обладающих ценными, часто экстремальными свойствами (лазерные и ферромагнитные материалы, кристаллы для пиро- и пьезотехники, магнитооптики, соединения, обладающие нелинейными свойствами). В результате специфические аспекты гидротермального метода как инструмента моделирования природных процессов минералообразования сменились на методологию, характерную для неорганической химии [7].

Ключевых моментов гидротермальных процессов является наличие в значительных количествах воды в реакционных смесях. К повышению давления, при наличии большого количества воды, приводит повышение температуры. В свою очередь, при повышенных температурах и давлениях в при-

сутствии водного флюида может образовываться очень большое число разнообразных соединений, которые могут содержать воду, так и не могут.

Используя данный метод, при относительно благоприятных условиях, можно получать соединения, которые обычно образуются при высоких температурах. Это вызвано катализированием под действием воды при повышенных температурах и давлениях. Гидротермальный метод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами, а так же он актуален для промышленного использования. В частности, при гидротермальном синтезе получают однородные по составу, форме и размерам частицы. Возможность варьирования большого количества параметров: температуры, давления, продолжительности синтеза, химического состава гидротермальных растворов, – позволяет при гидротермальном методе осуществлять гибкое управление процессом.

Но большинство соединений слабо растворяется в чистой воде или разлагается горячим паром с последующей гидратацией составляющих оксидов. Можно предотвратить разложение соединений и повысить их растворимость, если средой будут являться растворы щелочей или солей. В большинстве случаев соли-минерализаторы при повышении температуры вступают в реакции с труднорастворимыми минералами или составляющими их оксидами. Образующиеся промежуточные соединения, как правило, оказываются более сильными электролитами, чем исходные соединения, и более растворимы в водяном паре. Поэтому скорость реакций возрастает.

По характеру эффекта минерализации можно выделить три группы минерализаторов:

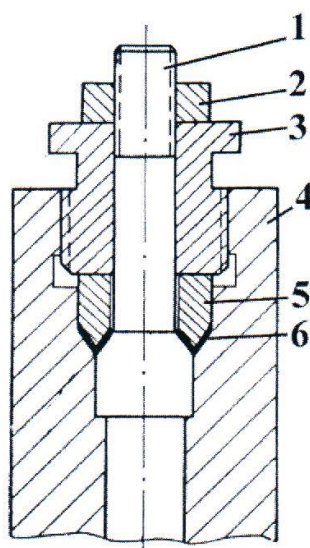
1. Минерализаторы, которые увеличивают активность компонентов. Это, прежде всего, вода, образующая при взаимодействии с оксидами или силикатами различные гидратированные формы. Растворы щелочей и щелочные карбонаты также увеличивают активность компонентов.

2. Различные соли (хлориды, сульфаты), которые повышают активность реагирующих компонентов и могут образовывать комплексные или другие малодиссоциированные формы переноса.

3. Фториды, которые образуют со многими элементами прочные комплексные соединения. Химические свойства фторкомплексных форм переноса оказывают большое влияние на активность катионов в гидротермальных условиях.

Важное место занимает использование растворителей для синтеза большинства силикатов, которые в силу особенностей своей структуры, зачастую невозможно получить традиционными высокотемпературными методами. В этом случае, эффективен путь, в котором отражено использование водных растворов гидроксидов и галогенидов щелочных металлов при высоких температурах и давлениях.

Трудности изучения процессов, проходящих в водных системах при высоких температурах и давлениях, состоят главным образом в сложности аппаратуры и организации точного контроля соответствующих условий работы. В настоящее время наиболее распространенной аппаратурой высокого давления для замкнутых систем являются автоклавы. Автоклав – это массивный стальной цилиндр с внутренней футеровкой и арматурой, герметически закрывающийся специальной заслонкой (рисунок 2.10).



1 – обтюратор; 2 – упорная гайка; 3 – нажимная гайка; 4 – корпус автоклава;
5 – нажимное кольцо; 6 – уплотнительный манжет из отоженной меди

Рисунок 2.10 - Схема автоклава

Для гидротермального синтеза используются автоклавы различных конструкций, и различие между ними сводится в основном к особенностям конструкции затворов. Гидротермальный синтез, в идеальном случае, должен соответствовать условиям: оставаться инертным к действию кислых и щелочных растворов, благоприятность применения, устойчивость к одновременной выдержки высокой температуры и давления в течение продолжительного периода времени. Нагревание автоклавов осуществляется двумя способами:

1) наружным обогревом, когда тепло к образцу передается через стенки автоклава;

2) внутренним обогревом, когда нагреватель помещается внутри сосуда высокого давления. При наружном обогреве автоклавы обычно помещаются в электрическую печь и разогреваются до заданной температуры. Авто-

клав выдерживается необходимое время при данной температуре, а затем печь выключается и автоклав остывает вместе с ней.

Необходимое давление в автоклаве, при гидротермальном методе, создается, возникающее в связи кинетической энергии частиц водяного пара, предварительного нагретого до высокой температуры.

Для измерения давления внутри автоклава применяется манометр в сочетании с фотоэлектрическим регулирующим реле. Когда трудно непосредственно измерить давление внутри автоклава, его рассчитывают по удельному объему водяного пара, т.е. по степени заполнения водой объема автоклава. Для этой цели используются данные о свойствах воды при высоких температуре и давлении, полученные Кеннеди (*Kennedy G.S.*, 1950) экспериментальным путем. Для водяного пара имеются таблицы Вукаловича (Вукалович М.П., 1958).

Технология гидротермального синтеза заключается в обработке смесей различных веществ при высоких температуре и давлении, с использованием водяного пара. Исходные смеси готовятся из растворимых солей, оксидов, гидроксидов, стекол, гелей или тонкоизмельченных минералов. Часто для наилучшей гомогенизации смесей исходные компоненты изготавливают методом совместного осаждения. Приготовленная шихта загружается в платиновые, золотые или серебряные тигли, которые помещаются в автоклавы. Автоклавы, в свою очередь, загружаются в печи. После изотермической выдержки при заданной температуре печь отключается, и автоклавы остывают вместе с печью. Продукты синтеза промываются в дистиллированной воде, высушиваются и подвергаются физико-химическому исследованию.

2.3 Осаждение

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

Главной проблемой при разработке технологических схем синтеза нанокерамики является сохранение наноразмеров на всех стадиях синтеза.

Подавляющее большинство НП являются метастабильными из-за избыточной свободной энергии благодаря развитой поверхности раздела.

Например, при размере частиц в несколько нанометров (~6 нм) доля поверхности раздела в общем объеме порошков составит не менее 50%, следовательно наноструктуры активно взаимодействуют с окружающей средой. Соседние частицы, могут принять на себя «роль» окружающей среды, создаются условия для образования агрегатов с возможностью их быстрого преобразования в кристаллы, размеры которых сильно превосходят наноразмерных. Следовательно, основным затруднением синтеза наноматериалов является поддержание наноразмеров в элементарных структурах на требуемом химическом уровне.

Наиболее распространенными методами синтеза оксидных нанопорошков из растворов являются метод химического осаждения, золь-гель метод и способ совместной кристаллизации растворов солей.

Из всех вышеперечисленных способов 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. Таким образом, в настоящее время именно данный метод является самым распространенным и популярным из методов «мягкой химии», которые позволяют получать оксидные материалы в нанодисперсном состоянии.

Суть этого метода заключается в выделении из растворов солей компонентов в виде слаборастворимых соединений в результате химической реакции. Процесс осаждения состоит из двух основных этапов: формирование кристаллических зародышей и их дальнейший рост. Общим условием формирования высокодисперсных наноразмерных осадков, образующихся во время массовой кристаллизацией из раствора, является сочетание высокой скорости образования зародышей с малой скоростью их роста.

При формировании определенного гранулометрического состава ,важное место занимает вторичное зародышеобразование, которое происходит в присутствии уже готовых кристаллов и является значительным осложнением задачи на получение продуктов заданной дисперсности. Кроме зародышеобразования, дисперсный состав зависит также от особенностей роста кристаллов. Все эти процессы зависят от условий кристаллизации, то есть от степени пересыщения раствора, скорости смешивания, температуры, концентрации и соотношения растворимых и нерастворимых примесей. Следовательно, распределение сформированных кристаллов по размерам, в конечном счете, определяется выбором этих условий.

Для крупнокристаллических порошков известны, по меньшей 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 части из общей массы вещества. Однако, по отношению к материалам с размером частиц менее 100 нм, второй способ практически неприемлем, он требует довольно много времени и низкоэффективен из-за малого размера частиц.

При химическом осаждении мелкозернистые частицы могут возникать кристаллические отложения труднорастворимых соединений. Факторный анализ, воздействующих на процесс кристаллизации, позволяет настраивать условия осаждения для получения высокодисперсных порошков с заданной дисперсностью и с узким распределением частиц по размерам. Согласно исследованиям, описанным в современной литературе, управление гранулометрическим составом и производство монодисперсного продукта является сложной задачей для получения порошковых материалов.

Хорошо разработанный и широко используемый метод химического осаждения предоставляет осаждение компонентов в форме гидроксидов, поскольку значительное количество элементов (M) образуют малорастворимые гидроксиды в растворе воды:



В качестве исходных материалов, для осаждения гидроксидов, используют растворы минеральных солей, в качестве осадителя – водный раствор аммиака (NH_4OH) или щелочь (NaOH , KOH). Такой подход обеспечивает высокую степень однородности компонентов, что позволяет снизить температуру синтеза оксидных нанопорошков на $300\text{--}600^\circ\text{C}$ 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 так же имеет и существенный недостаток – синтезируемые порошки, которые обладают высокой степенью агломерации, а также широким диапазоном размеров, первичных и агломерированных частиц. То есть в классическом варианте – указанный метод, не позволяет получить неагломерированные порошки с наноразмерными частицами. Причиной этого является высокая степени межчастичного взаимодействия, характерного для гидрогелей и связанного с явлением, называемым синерезисом. Это приводит к сжатию отдельных участков с образованием крупных агломератов во всем объеме осадка. Следовательно, мероприятия, направленные предотвратить или минимизировать процесс агломерации, являются очень важным звеном в технологии получения оксидных наноразмерных порошков методом химического осаждения. [9]

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: $\text{OH}^- \rightarrow \text{M}^{n+}$) 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 осадительный раствор: $M^{n+} \rightarrow OH^-$) 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 отстаивания осадка в маточном растворе. Варьируя в зависимости от условий 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 - это стадия обезвоживания или превращения гидроксидных соединений в оксиды. Переход гидроксида в оксид, возникает из стадий дегидратации (удаления молекулярной или адсорбированной влаги) и дегидроксилирования (отщепления OH-групп или структурной воды) от молекул гидроксидов. В некоторых случаях, стадии дегидроксилирования может предшествовать стадия отщепления кристаллизационной воды.

Для уменьшения степени агломерации совместно осажденных гидроксидов наиболее часто используют следующие техники:

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 защитного слоя вокруг осаждающейся частицы из молекул поверхностно-активных веществ. 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 2.11).

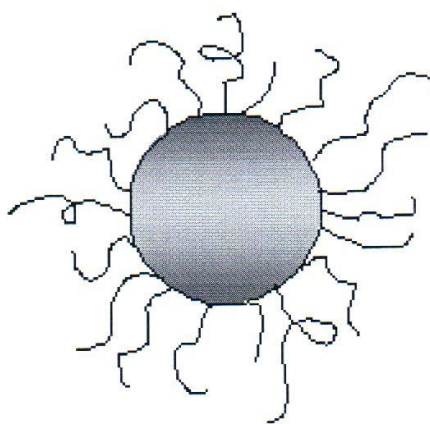


Рисунок 2.11 - Адсорбция молекул полимера на поверхности наночастицы

Воздействие ультразвука на свежесформованный осадок гидроксидов приводит к его дегазации. Когда ультразвуковые волны проходят через осадок, то генерируются кавитационные пузырьки, размер которых постепенно увеличивается, и при повышении давления они взрываются с отдачей большого количества энергии. Энергия, выделяющаяся в этом процессе, расходуется на разрушение цепей агломератов в осадке, что приводит к увеличению дисперсности продукта соосаждения. Процессу дезагломерации также способствует локальный нагрев (до 70°C) во время обработки ультразвуком.

УЗ-воздействие на осадок также способствует появлению новых центров зарождения на кавитационных пузырьках. Диспергирующий эффект ультразвука наблюдается в тех случаях, когда размер агрегатов кристаллических частиц осадка сравним 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 помогает снижению степени агломерации осадка и сохранению химически нестабильных наносостояний соосажденных 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. Что будет способствовать сегрегации отдельных компонентов и нарушению гомогенности продукта осаждения. В связи с чем, в некоторых случаях целесообразно проводить замораживание осажденного продукта при температурах выше, чем температура жидкого азота (от – 50 до –25 °C).

Получение керамики на основе нанодисперсных порошков с сохранением наноразмерности зерен позволяет расширить диапазон ее 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).

Разработанная технологическая схема синтеза нанокристаллических порошков – прекурсоров нанокерамики на основе диоксидов циркония и гафния позволяет получать низкоагломерированные наноразмерные оксидные порошки – керамические прекурсоры с равномерным распределением частиц согласно размерам, при термообработке которых образуется нанокристаллическая керамика.

3 Исследование газочувствительных свойств оксида цинка полученного золь гель методами, допированного медью и никелем

Одним из актуальных направлений нанотехнологии, является создание материалов, чувствительных к газу, на основе полупроводниковых оксидов металлов.[10, 11]. В основе подавляющего числа хеморезистивных газовых сенсоров лежит полупроводниковый оксид цинка ZnO. [12, 13]. Существует немалое количество методов его синтеза для необходимости производства датчиков.

Несмотря на то, что разработка является актуальным направлением и имеет широкое направление, большое число различных типов адсорбционных центров на его поверхности, что в свою очередь приводит к низкой селективности распознавания отдельных газов в анализируемых смесях, что является преимущественным «слабым местом» ZnO [14]. Исходя из этого можно сделать итог, что модификация оксида цинка, направленная на улучшения селективных свойств, будет иметь место для актуальных разработок и дальнейшего исследования.

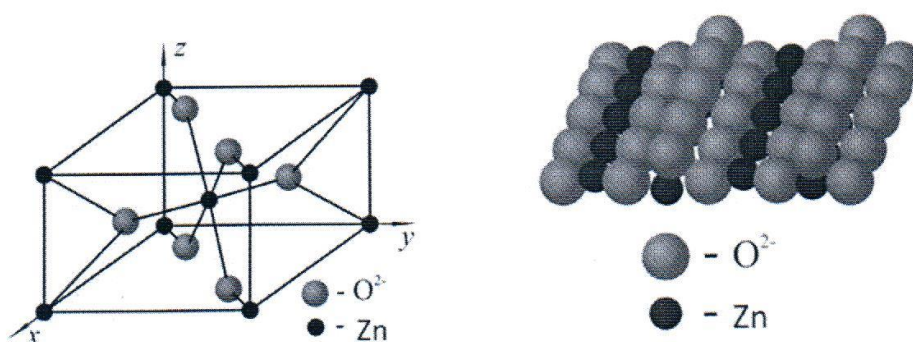
Катионы d – металлов, занимают главное место в модификации поверхности, они характеризуются специфическими свойствами углового и радиального распределения d -орбиталей, которые определяются химическими и адсорбционными свойствами.

Цель работы заключается в том, чтобы установить зависимости между каталитической и адсорбционной активностью d -модификатора, а также его d -электронной конфигурации в рамках аппроксимации теории кристаллического поля. Литераторы подчеркивают, что аппроксимация в рамках теории кристаллического поля занимает ключевое место, и зачастую не учитывается в ряде некоторых факторов.

Из выше сказанного следуют простые соотношения между адсорбционными свойствами и строением модификаторов, которые имеют место

практических и научных интересах, для создателей газовых датчиков и мультисенсорных систем.

Оксид цинка кристаллизуется в виде решетки типа рутил – рисунок 3.1, а, пространственная группа – $P4_2/mnm$. На подложке датчиков ZnO находится в поликристаллическом состоянии с размерами кристаллитов, варьирующимися от единиц до сотен нанометров. По мнению авторов [15], энергия образования поверхности для ZnO уменьшается в ряду $(110) < (100) < (101) < (001)$. Это приводит к тому, что основной вклад в поверхность композитов вносит семейство плоскостей $<110>$. Данный вывод распространяется на все методы получения газочувствительных структур на основе ZnO в большей или меньшей степени. Следует также отметить, что разрыв структуры бесконечного кристалла должна быть сохранена таким образом, чтобы на поверхности не оставалось некомпенсированных дипольных моментов, перпендикулярных ей. [16] Это приводит к тому, что поверхность ZnO имеет следующий вид - рисунок 3.1, б. [17]



а)- $T=150^{\circ}\text{C}$; б) - $T=250^{\circ}\text{C}$

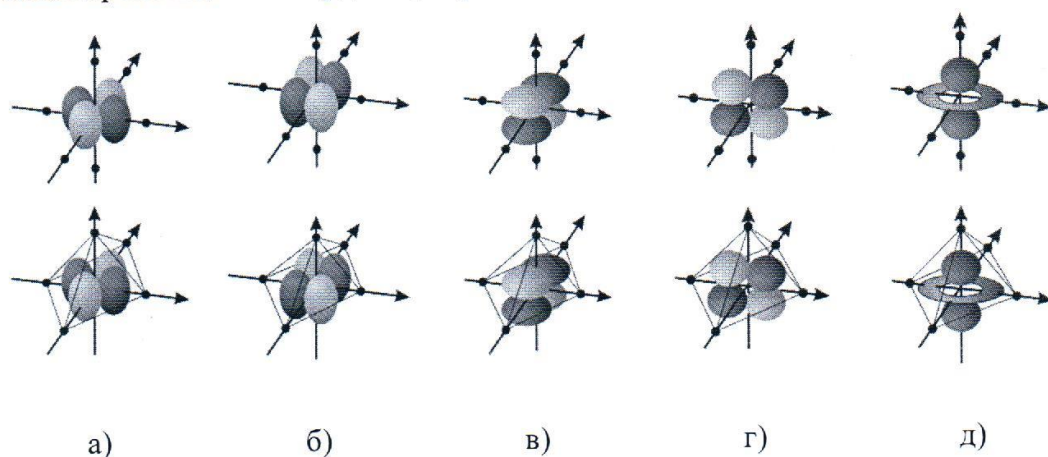
а) – структура ZnO; б) – структура идеальной поверхности (110) ZnO

Рисунок 3.1 – Структура и поверхность ZnO

Из ниже представленного рисунка 3.2, б видно, что на поверхности будут существовать два сорта катионов цинка: один с координационным чис-

лом 6, расположенным в центре правильного кислородного октаэдра; другой, с координационным числом 5, находящийся в квадратной пирамиде из ионов кислорода. Некоторые авторы отмечают релаксацию приповерхностной области, которая не изменит поступательную симметрию. Следует также отметить, что на поверхности обязательно будут присутствовать кислородные вакансии, которые понижают координационное число катионов цинка до 4 или даже 3.

При введении модификаторов d -металлов в матрицу оксида цинка при низкой концентрации будет образовываться твердый раствор замещения [18-21]. В этом случае, ион переходного металла будет иметь точно такую же координацию, что и замещаемый ион Zn^{4+} . Если посмотреть на форму d -орбиталей – рисунок 3.2, то их можно разделить на две условные группы: орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_z^2 направлены вдоль осей (они носят название e_g -орбиталей); орбитали d_{xy} , d_{zx} , d_{yz} локализованы между осями (t_{2g} -орбитали). Если d -катион расположен в сферически симметричном поле никакого расщепления орбиталей происходить не будет – рисунок 3.2.



а) – $d_{x^2-y^2}$; б) – d_{xy} ; в) – d_{zx} ; г) – d_{yz} ; д) – d_z^2

Рисунок 3.2 – d -орбитали в октаэдрическом поле и поле квадратной пирамиды

Занимая позицию Zn^{4+} , ион переходного металла находится в октаэдрическом поле анионов кислорода, в этом случае орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} будут сильнее отталкиваться от O^{2-} , по отношению к остальным, что можно увидеть на рисунке 3.2 – верхний ряд. Катионы модификаторы, занимающие поверхностное положение иона цинка с координационным числом 5, находятся в области квадратной пирамиды – нижний ряд рисунка 3.2.

Величину расщепления обозначим как Δ - рисунок 3.3.

В то же время происходит дальнейшее расщепление энергетических подуровней. В итоге, уровни e_g и t_{2g} делятся на два подуровня – рисунок 3.3.

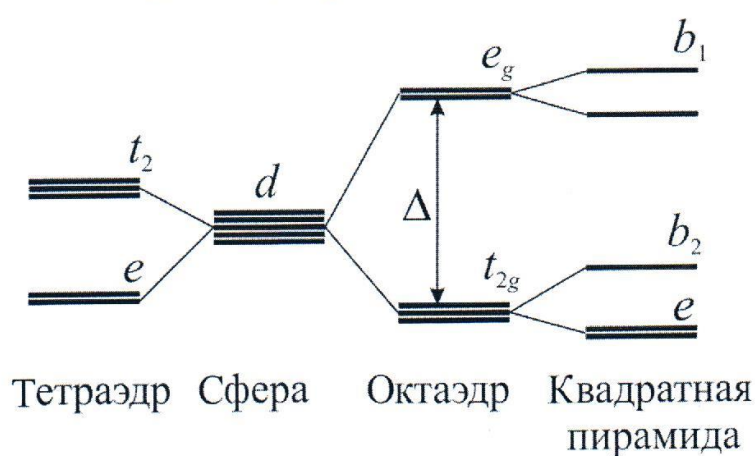


Рисунок 3.3 – Схема расщепление катиона модификатора в поле октаэдра, тетраэдра и квадратной пирамиды

Принимая во внимание данную теорию, можно сделать выводы, процесс адсорбции увеличивает координационное число катиона модификатора, а процесс десорбции – сокращается.

Для количественной оценки используем параметр энергии стабилизации кристаллическим полем, в случае процессов адсорбции и катализа на процессе модифицированного ZnO. Необходимо учитывать, что координационное число катиона модификатора увеличивается, в то время как десорбция сокращается, в случае протекания процессов адсорбции и катализа на поверхности ZnO, модифицированного *d*-модификаторами.

Видно, что для октаэдрической конфигурации $(t_{2g})^m(e_g)^n$ (где m и n – количества электронов на t_{2g} и e_g орбиталях соответственно):

$$\text{ЭСКП} = \frac{\Delta}{10} (4m - 6n) \quad (3.1)$$

Согласно источникам [22, 23] было обнаружено, что реализуется случай слабого поля ионов, для большего количества оксидов, суммарное спинное значение для является максимальным. В таблице приведены расчеты ЭСКП по формулам, аналогичным (3.1).

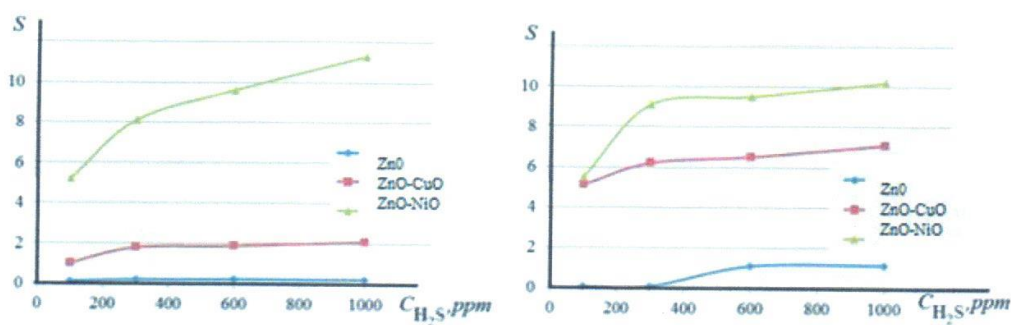
Таблица 3.1 – Энергии стабилизации кристаллическим полем d -электронов

Число d -электронов	Катион модификатора	ЭСКП, Δ				
		Октаэдр	Квадратная пирамида	Тетраэдр	Разность, $\Delta_{\text{ОКТ.}} - \Delta_{\text{КВ.ПИР.}}$	Разность, $\Delta_{\text{КВ.ПИР.}} - \Delta_{\text{ТЕТР.}}$
0	Ti ⁴⁺ , Sc ³⁺	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	V ⁴⁺	0,4	0,46	0,27	-0,06	0,19
2	Ti ²⁺ , V ³⁺	0,8	0,91	0,53	-0,11	0,38
3	Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺	1,2	1,0	0,36	0,2	0,66
4	Cr ²⁺ , Fe ⁴⁺	0,6	0,91	0,18	-0,31	0,73
5	Fe ³⁺	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
6	Co ³⁺	0,4	0,46	0,27	-0,06	0,19
7	Ni ³⁺	0,8	0,91	0,53	-0,11	0,38
8	Ni ²⁺	1,2	1,0	0,36	0,2	0,66
9	Cu ²⁺	0,6	0,91	0,18	-0,31	0,73
10	Zn ²⁺ , Cu ⁺	0,0	0	0,0	0,0	0,0

Вычислительный анализ дает понять, что при переходе «тетраэдр – квадратная пирамида» будет выигрыш энергии, во всех случаях, исключени-

ем является - d^0 , d^5 и d^{10} , то есть процесс адсорбции будет происходить главным образом на данных действующих центрах.

При переходе «квадратная пирамида – октаэдр» выигрыш в энергии так же будет встречаться, но не всегда, а только при значениях - d^3 и d^8 . Адсорбция таких электроотрицательных молекул, как NH_3 и H_2S будет энергетически выгодна, при данных обстоятельствах, и в свою очередь будет сопровождаться экзотермической реакцией – потерей энергии. Зависимости чувствительности концентрации пленок, адсорбция электроотрицательных молекул, как NH_3 и H_2S будет энергетически выгодна к H_2S , как отмечено на рисунке 3.4. Основываясь на рисунок, можно заметить, что при добавке Cu^{2+} , происходит повышение чувствительности, так же и с ионами Ni^{2+} , повышение чувствительности происходит на всех диапазонах концентрации.



а) – $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; б) – $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 3.4 – Чувствительность чистого и легированного ZnO к H_2S

Подводя итоги, можно сделать следующие выводы, каталитические и адсорбционные свойства катионов-модификаторов допустимо спрогнозировать с помощью приближения кристаллического поля. Даже учитывая, что данный прототип (модель) не учитывает фактически разряды на поверхности, элементарные и довольно надёжные корреляции между каталитическими и адсорбционными свойствами катионов-модификаторов, активностью и структурой модификаторов d - группы, можно подразумевать.

4 Исследование безопасности жизнедеятельности при работе в химической лаборатории

Мероприятия по охране труда связаны с обеспечением требований производственной санитарии и гигиены труда. Гигиена труда влияет на деятельность человека и на его организм. Необходимо соблюдать гигиенические нормативы и профилактические мероприятия по созданию благоприятных условий труда. На санитарно-гигиенические условия влияют:

- микроклимат;
- шум;
- освещенность;

Рассмотрим отдельные факторы, их влияние на человеческий организм, а также их предельно допустимые значения.

4.1 Микроклимат

Микроклимат определяется метеорологическими условиями помещения – температурой, влажностью воздуха. Человек может выполнять различную работу при определенном изменении этих условий, причем температура его тела остается постоянной. Это возможно, благодаря способности организма к терморегуляции, которая обеспечивает равновесие между процессами теплообразования и отдачи тепла.

По ГОСТ 12.1.005-88 существует граница терморегуляции: верхней границей 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%.

Помещение, в котором проводились работы, отвечает следующим нормам:

- температура воздуха от 18 до 25°C ;
- относительная влажность воздуха не превышает 60%;

- скорость ветра 0,1 м/с при оптимальном значении не более 0,2 м/с

4.2 Шум

Это понятие включает в себя все акустические явления, которые ухудшают человеческое самочувствие, вызывают психические и функциональные отклонения. Уровень шума в лаборатории для теоретических работ и обработки данных не превышает значение 60 дБА и составляет 45 дБА, что входит в предельно-допустимые нормы и соответствует ГОСТ 12.1.012-90.

4.3. Освещенность

Большое влияние на нормативную деятельность человека оказывает освещение. Рекомендуется применять комбинацию естественного и искусственного освещения.

В лаборатории предусмотрено комбинированное (общее и местное) освещение, согласно СНиП 23-05-95. Общее освещение с равномерным распределением люминесцентных ламп накаливания обеспечивает на рабочем месте освещение не менее 300 лк, что является допустимым. Освещенность рабочего места организована таким образом, чтобы свет не попадал в глаза, т.е. был установлен прямой луч от светильников, пульсации светового потока от лампы были бы не более 10%.

4.4 Работа с химическими веществами

ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны:

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 таблица 4.1

Таблица 4. 1 - ПДК веществ и их влияние на организм человека

Вещества	Токсические свойства		
	Характер действия на организм человека	Класс опасности	ПДК _{р.з.} , мг/м ³
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Вызывает раздражение слизистых оболочек носа, глаз; частично действует наркотически	4	20
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	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_3PO_4	Вызывает раздражение глаз и кожных покровов.	3	1

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

4.5 Электробезопасность при работе с установками и ПЭВМ

Помещение, где 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 заземлением и металлическим корпусам электрооборудования, токопроводящая пыль отсутствует, тип пола - токонепроводящий согласно ПУЭ 1.1.13.

Питание 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 устройствам. Чтобы исключить несчастные случаи при прикосновении к корпусу прибора в случае короткого замыкания токоведущих частей, предусмотрено защитное зануление, согласно ПУЭ 1.7.55.

ЭВМ подключены к сети 220 В переменного тока с помощью трехконтактных вилок, третий контакт которых заземляется согласно ГОСТ 12.1.030-91.

При эксплуатации компьютера, при выполнении ремонтных и профилактических работ соблюдается ряд правил:

- разъемы на электрооборудовании, включенном в сеть, не переключаются;

- включенное оборудование не остается без присмотра;

- пайка производится только при выключенном питании.

Во избежание поражения электрическим током не допускается:

- ремонт оборудования и вскрытие корпусов при включенном напряжении питания;

- работа с неизвестным электрооборудованием;

- эксплуатация при отсутствии надежного заземления устройств.

4.6 Анализ вредных факторов сопровождающих работу человека оператора ПЭВМ

Допустимые значения параметров неионизирующих электромагнитных излучений от монитора компьютера в соответствии с СНиП 2.2.2/2.4-1340-03 представлены в таблице 4.2.

Чтобы уменьшить воздействие этих видов излучения рекомендуется использовать мониторы с пониженным уровнем излучения, устанавливать защитные экраны, а также соблюдать регламентированные условия труда и отдыха.

Дисплей *Samsung*, электроннолучевой 15-ти дюймовый. 75 Гц, разрешением 1264x768, используемый в лаборатории, удовлетворяет требованиям стандарта ТСО-99, то есть имеет пониженный уровень неионизирующего электромагнитного излучения. Также в лаборатории соблюдается необходимый режим труда и отдыха.

Таблица 4.2 - Допустимые значения параметров неионизирующих электромагнитных излучений

Наименование параметра	Допустимые значения
Напряженность электрической составляющей электромагнитного поля на расстоянии 50 см от поверхности видеомонитора	10 В/м
Напряженность магнитной составляющей электромагнитного поля на расстоянии 50 см от поверхности видеомонитора	0,3 А/м

Продолжение таблицы 4.2

Напряженность электростатического поля не- должна превышать:	20 кВ/м
- для взрослых пользователей	15 кВ/м
- для детей дошкольных учреждений и учащихся средних специальных и высших учебных заведений	

Поверхность экрана получает электростатический заряд из-за воздействия электронного пучка на слой люминофора. Сильное электростатическое поле оказывает вредное воздействие на организм человека.

Влияние электростатического поля уменьшается к безопасному уровню для человека на расстоянии 50 см. Вместе с тем, когда работает дисплей, окружающий воздух наэлектризовывается, приобретая положительный заряд.

Положительно заряженные молекулы кислорода не воспринимаются организмом, что приводит к работе легких впустую, и приносят микроскопические частицы пыли, для защиты от электростатического поля используется:

- внешний экран, с металлическим напылением, заземленный на общую шину;
- экран монитора, имеющий антистатическую поверхность, что исключает притягивание пыли;
- использование системы общего увлажнения воздуха в холодный период года.

4.7 Пожарная профилактика

В современной литературе, выделены несколько основных причин возникновения пожар, к ним относятся:

1. Поврежденное или неисправное электрооборудование.
2. Поврежденная или неисправная электрическая сеть.

3. Нарушение правил эксплуатации оборудования.
4. Нарушение правил пожарной безопасности.

Для предотвращения пожара в случае его возникновения необходимо провести пожарно-профилактические мероприятия: оборудование системы электропитания защитой, прокладка осветительных сетей; сетей противопожарной системы и сигнализации отдельно от общих силовых сетей.

Желательно оснащение помещения системой пожарной сигнализации и автоматической установкой объемного газового пожаротушения. Персонал должен пройти инструктаж по технике безопасности не ниже группы 11 (ПТЭ) и быть ознакомлен с правилами эксплуатации системы. В качестве средств тушения пожара в помещении должны находиться огнетушители типа ОУ-2, ОУ-5, один на 40-45 м, которые проверяются не реже двух раз год.

При возникновении пожароопасной ситуации, необходимо, использовать первичные средства тушения, к которым относятся: пожарные стволы, внутренние пожарные водопроводы, огнетушители, сухой песок, асбестовые одеяла. Пожаробезопасность регламентируется ГОСТ 12.1.004-91. также ПУЭ 7.3.2 и ПУЭ 7.4.2 В целях предотвращения возгорания токоведущих частей установки предусматриваются меры:

- рубильники прямого доступа для быстрого отключения установки от сети;
- огнетушители ОХП-10 и ОХПВ-10;
- легковоспламеняющиеся материалы находятся в хорошо вентилируемом месте;

запасные выходы для быстрой эвакуации в случае пожара.

Можно сделать заключение о том, что микроклимат, шум и освещенность соответствуют необходимым требованиям нормативных документов для помещений такого типа (ГОСТ 12.1.003-83 и СНиП 23-05-95).

Лаборатория, в которой проводились работы, относится к группе помещений не угрожающих опасности с точки зрения поражения электрическим

током и все приборы питаются от сети переменного тока промышленной частоты 50 Гц, напряжением 220 В с глухозаземленной нейтралью.

Также в соответствии с ПУЭ 7.3.2, ПУЭ 7.4.2 и ГОСТ 12.1.004-91 приняты меры пожарной безопасности: выключатель для прямого доступа и быстрого отключения установки от сети; огнетушители ОХП-10 и ОХПВ-10; легковоспламеняющиеся материалы находятся в хорошо проветриваемом месте; оборудованы запасные выходы для быстрой эвакуации в случае пожароопасной ситуации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом выпускной квалификационной работы является исследование соотношения между каталитической и адсорбционной активностью *d*-модификатора, а также его *d*-электронной конфигурации в рамках приближения теории кристаллического поля. Данное исследование позволяет улучшить селективные свойства оксида цинка, является актуальной задачей для разработок газочувствительных датчиков.

1. Теоретически были исследованы газочувствительные свойства пленок оксида цинка, допированных металлами *d*-группы.

2. На основе изучения химических методов получения пленок оксида цинка, был выбран метод золь – гель. Так как к первичные преимущества золь-гель технологии включают:

- высокая химическая однородность синтезируемых многокомпонентных систем на молекулярном уровне;
- возможность получения продукции в виде волокон, порошков, покрытий и микросфер высокой чистоты и однородности;
- возможность прямого перехода из аморфного в кристаллического состояния без введения минерализующих добавок;
- при значительном снижении температуры синтеза, можно получить принципиально новые материалы;
- возможность плавного управления свойствами материалов.

3. В рамках работы установили зависимость между каталитической и адсорбционной активностью *d*-модификатора, а также его *d*-электронной конфигурации в рамках приближения теории кристаллического поля. Хотя модель не учитывает фактические заряды на поверхности, что приводит к надёжным корреляциям между адсорбционной и каталитической активностью и структурой *d*-модификатора. Исследование чувствительности к газу показывает, что добавление легирования может эффективно улучшить чувствительные свойства газового датчика на основе пленок ZnO. Результаты

демонстрируют потенциальное применение легированных пленок для изготовления высокочувствительных газовых датчиков, так как в основе подавляющего числа хеморезистивных газовых сенсоров лежит оксид цинка.

4. Были изучены теоретические основы безопасности жизнедеятельности, психофизиологические последствия воздействия на человека опасных и вредных факторов. Полупроводниковые датчики, благодаря их особым преимуществам, таким как высокая чувствительность, низкая стоимость и портативность, широко используются для обнаружения токсичных или опасных газов и мониторинга загрязнения воздуха в окружающей среде.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Victor V. Petrov, Alexandra P. Ivanishcheva, Maria G. Volkova, Viktoriya Yu. Storozhenko, Irina A. Gulyaeva, Ilya V. Pankov, Vadim A. Volochayev, Soslan A. Khubezhov, Ekaterina M. Bayan. High Gas Sensitivity to Nitrogen Dioxide of Nanocomposite ZnO-SnO₂ Films Activated by a Surface Electric Field // *Nanomaterials*. – 2022. – 12 June 2022. – 1-21.
2. Boshra Ghanbari Shohany, Leili Motevalizadeh, Majid Ebrahimizadeh Abrishami. Investigation of ZnO thin-film sensing properties for CO₂ detection: effect of Mn doping // *Theoretical and Applied Physics*. – 2018. – 12 September 2018. – 219-225.
3. Ana Maria Pineda-Reyes, Maria R. Herrera-Rivera, Hugo Rojas-Chavez, Heriberto Cruz-Martínez, Dora I. Medina. Recent Advances in ZnO-Based Carbon Monoxide Sensors: Role of Doping // *Sensors*. – 2021. – 28 June 2021. – 1-17.
4. Ravindra Haribhau Waghchaure, Prashant Bhimrao Koli, Vishnu Ashok Adole, Bapu Sonu Jagdale, Thansing Bhavsing Pawar. Transition Metals Ni²⁺, Fe³⁺ Incorporated Modified ZnO Thick Film Sensors to Monitor the Environmental and Industrial Pollutant Gases // *Oriental journal of chemistry*. – 2020. – 30 October 2020. – 1049-1065.
5. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов - СПб.: ООО Техномедиа / Изд-во Элмор, 2008. - 255 с.
6. Кононова И. Е., Мошников В. А. Моделирование трехмерных пористых иерархических материалов, организованных посредством самосборки наносфер // *Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника*. – 2017. - № 5. – 57-60.
7. Голубева О.Ю., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез магниево-силикатного монтмориллонита для полимер-неорганических нанокompозитов // *Журнал прикладной химии*. 2005. Т. 78. № 1, с.28-35.

8. 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.
9. Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез неорганических нанотрубок // Сб. науч. трудов: Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем. СПб: РИО СПбГТИ(ТУ). 2002, с. 54-59.
10. Pronin I. A., Averin I. A., Aleksandrova O. A., Mochnikov V. A. Modifikatsirovanie selektivnykh i gazochuvstvitelnykh svoystv rezistivnykh adsorbtsionnykh sensorov putem tselenapravlenno legirovaniya // *Datchiki i sistemy*. 2013. V. 3 (166). P. 13-16;
11. Pronin I. A., Averin I. A., Dimitrov D.Tz., Krasteva L. K., Papazova K. I., Chanachev A. C. Research the sensitivity to Ethanol Junctions ZnO—ZnO:Fe *Issledovanie chuvstvitelnosti k etanolu perehodov ZnO – ZnO:Fe na osnove tonkikh nanostrukturirovannykh plenok, poluchennykh s pomoschyu zol-gel-tehnologii* // *Nano- i mikrosistemnaya tehnika*. – 2013. – V. 3 – P. 6 – 10;
12. 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. 1-2 (296). - P. 168-171;
13. Voshilova R.M., Dimitrov D.Z., Dolotov N.I., Kuzmin A.R., Machin A.V., Moshnikov V.A., Tairov Yu.M. Formirovanie strukturyi gazochuvstvitelnykh sloev dioksida olova, poluchennykh reaktivnyim magnetronnyim raspyleniem // *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. - 1995. – V. 11 (29).- P. 1987;
14. Pronin I.A. Analiz kontsentratsii sobstvennykh defektov pri sozdanii gazochuvstvitelnykh struktur na osnove dioksida olova // *Molodoy ucheniy*. 2012. V. 8. P. 7-8.
15. Kononova I.E., Moshnikov V.A., Krishtab M.B., Pronin I.A. Fraktalno agregirovannyye mikro- i nanosistemy, sintezirovannyye iz zoley // *Fizika i himiya stekla*. 2014. V. 2 (40). P. 264 – 281

16. Averin I.A., Moshnikov V.A., Pronin I.A. *Vliyanie tipa i kontsentratsii sobstvennykh defektov na svoystva struktur dioksida olova* // Nano- i mikro-sistemnaya tekhnika. 2013. V. 1. P. 27-29
17. Rumyantseva M.N. *Himicheskoe modifitsirovanie i sensornyie svoystva nanokristallicheskogo dioksida olova* // Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni doktora himicheskikh nauk. – M.: MSU. – 2009. – 328 p.;
18. Averin I.A., Karmanov A.A. Moshnikov V.A., Pechersky R.M., Pronin I.A. *Osobennosti sinteza i issledovaniya nanokompozitnykh plenok, poluchennykh metodom zol-gel-tehnologii* // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Fiziko-matematicheskie nauki. 2012. V. 2. P. 155-162;
19. Pronin I.A., Goryacheva M.V. *Principles of structure formation and synthesis models of produced by the sol-gel method $\text{SiO}_2\text{-Me}_x\text{O}_y$ nanocomposites* // Surface and Coatings Technology. – 2013. – V. 235. – P. 835 – 840;
20. Igor A. Pronin, Dimitre Tz. Dimitrov, Ludmila K. Krasteva, Karolina I. Papazova, Igor A. Averin, Alexandar S. Chanachev, Assia S. Bojinova, Angelina Ts. Georgieva, Nadejda D. Yakushova, Vyacheslav A. Moshnikov *Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol-gel technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films* // Sensors and Actuators A: Physical. – 2014. – V. 206. – P. 88 – 96;
21. Pronin I.A., Averin I.A., Dimitrov D. Tz., Moshnikov V.A. *Chuvstvitelnost perehodov ZnO-ZnO:Fe k param etanola* // Datchiki i sistemy. 2013. V. 6 (169). P. 60-63;
22. Krylov O.V. *Geterogennyiy kataliz* // M.: ICC «Akademkniga», 2004. – 679 p.
23. Pronin I.A., Kanaeva N.V., Bozhinova A.S., Averin I.A., Papazova K.I., Dimitrov D. Tz., Moshnikov V.A. *Fotokataliticheskoe okislenie farmatsevticheskikh preparatov na tonkih nanostrukturirovannykh plenkakh oksida tsinka* // Kinetika i kataliz. 2014. V. 2 (55). P. 176–180.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)
Техническое задание на ВКР

«Утверждаю»
Заведующий кафедрой
Пронин И.А.
(фамилия, имя, отчество)

«19» мая 2023 г.

З А Д А Н И Е

на выпускную квалификационную работу магистра

1. Студент гр. 21ПДм1 факультета ИТЭ
Направление подготовки 11.04.04 Электроника и нанoeлектроника
Магистерская программа Нано- и микроэлектроника
Тулякова Е.И.
(фамилия, инициалы)

2. Руководитель Пронин И.А.
(фамилия, инициалы)

3. Тема выпускной работы Чувствительные элементы газовых сенсоров на основе пленок оксида цинка, допированных d-металлами

Тема утверждена приказом ПГУ № 360а/о от «04» 04 2023 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.)

Исследование газочувствительных свойства оксида цинка, полученного методом золь-гель технологии, легированного медью и никелем.

5. Объем и содержание основной части выпускной работы

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

1. Исследование свойств пленок ZnO в газочувствительных устройствах.

1.1 Исследование тонкопленочных чувствительных свойств ZnO для обнаружения CO.

Влияние легирования Mn.

1.2 Роль легирования в области датчиков оксида углерода на основе ZnO.

1.3 Датчики с толстой пленкой ZnO для мониторинга газов.

2 Получение пленок оксида цинка химическими методами.

2.1 Метод золь – гель технологии.

2.2 Гидротермальный синтез.

2.3 Осаждение.

3 Исследование газочувствительных свойств пленок оксида цинка полученного золь – гель методами допированного медью и никелем.

4 Исследование безопасности жизнедеятельности при работе в химической лаборатории.

4.1 Микроклимат.

4.2 Шум.

4.3 Освещенность.

4.4 Работа с химическими веществами.

4.5 Электробезопасность при работе с установками и ПЭВМ.

4.6 Анализ вредных факторов сопровождающих работу человека оператора ПЭВМ.

4.7 Пожарная профилактика.

5 Иллюстративная часть (перечень и название слайдов презентации)

1 – Титульный лист 1 слайд;

2 – Актуализация темы 1 слайд;

3 – Методика получения газочувствительных пленок оксида цинка 1 слайд;

4 – Микрофотографии полученных образцов 1 слайд;

5 – Дифрактограммы, иллюстрирующие набор рефлексов 1 слайд;

6 – Кристаллическая структура оксида цинка 1 слайд;

7 – Схема расщепления уровней 1 слайд;

8 – Анализ зависимости чувствительности 1 слайд;

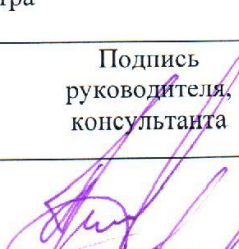
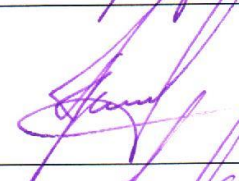
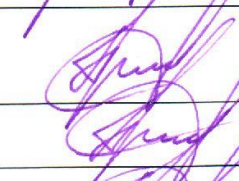
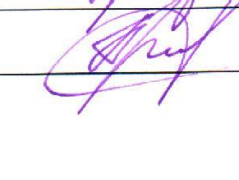
9 – Механизм чувствительности материалов 1 слайд;

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
Исследование свойств пленок ZnO в газочувствительных устройствах	10%	20.05.	
Получение пленок оксида цинка химическими методами	10%	24.05.	
Исследование газочувствительных свойств пленок оксида цинка полученного золь – гель методами допированного медью и никелем	30%	29.05.	
Исследование безопасности жизнедеятельности при работе в химической лаборатории	15%	30.05	
Экономическое обоснование ВКР	15%	30.05.	
Оформление ПЗ и иллюстративной части	20%	1.06.	

Дата выдачи задания « 19 » мая 2023 г.

Руководитель выпускной работы _____
подпись

Пронин И.А.
фамилия, инициалы

Задание к исполнению принял _____
подпись

Тулякова Е.И.
фамилия, инициалы

« 19 » мая 2023 г.

Выпускную квалификационную работу к защите допустить

Декан факультета _____
подпись

Кревчик В.Д.
фамилия, инициалы

« 20 » 06 2023г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б.

(обязательное)

Заявление и протокол проверки оригинальности ВКР в системе
«Антиплагиат ВУЗ»

Протокол

Проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» выпускной квалификационной работы на тему «Чувствительные элементы газовых сенсоров на основе пленок оксида цинка, допированного *d*-металлами» студентки 2 курса Е.И. Туляковой направления подготовки 11.04.04 Электроника и нанoeлектроника, магистерской программы «Нано- и микroeлектроника».

Руководитель ВКР д.т.н. Пронин И.А.

[illegible]

Дата проверки: 21 июня 2023 г.

Итоговая оценка оригинальности: 60.15 %

Студентка гр.21ПД1М

Тулякова Е.И.

Пронин И.А.

Ректору Пензенского
государственного университета
А.Д. Гулякову
Студентки 2 курса ФИТЭ
Очной формы обучения
Туляковой Екатерины Ивановны

ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Тулякова Екатерина Ивановна, студентка 2 курса очной формы обучения направления подготовки 11.04.04. Электроника и микроэлектроника, магистерская программа «Нано- и микроэлектроника», прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат» магистерской диссертации на тему «Чувствительные элементы газовых сенсоров на основе пленок оксида цинка, допированных *d*-металлами», выполненной мной самостоятельно, на содержание элементов плагиата.

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

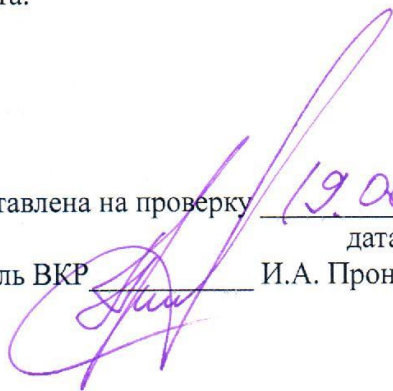
Я ознакомлена с действующим Стандартом университета «Выпускная квалификационная работа обучающихся по образовательным программам высшего образования и программам бакалавриата, программам специалитета и программам магистратуры», согласно которому обнаружение плагиата является основанием для недопуска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


Подпись студента

дата

ВКР Представлена на проверку 19.05.23

дата
Руководитель ВКР И.А. Пронин





СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

Пензенский государственный университет

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ ANTIPLAGIAT.VUZ

Автор работы: Тулякова Екатерина Ивановна
Самоцитирование
рассчитано для: Тулякова Екатерина Ивановна
Название работы: Чувствительные элементы газовых сенсоров на основе пленок оксида цинка, допированных d-металлами
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

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

СОВПАДЕНИЯ	39.89%	СОВПАДЕНИЯ	35.19%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	55.45%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	60.15%
ЦИТИРОВАНИЯ	4.66%	ЦИТИРОВАНИЯ	4.66%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 21.06.2023

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 21.06.2023 15:44

Структура документа: Проверенные разделы: основная часть с.1, 4-71, содержание с.2-3, библиография с.72-74
Модули поиска: ИПС Адилет; Библиография; Сводная коллекция ЭБС; Интернет Плюс*; Сводная коллекция РГБ; Цитирование; Переводные заимствования (RuEn); Переводные заимствования по eLIBRARY.RU (EnRu); Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика; Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Переводные заимствования издательства Wiley ; eLIBRARY.RU; СПС ГАРАНТ: аналитика; СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; IEEE; Медицина; Диссертации НББ; Коллекция НБУ; Перефразирования по eLIBRARY.RU; Перефразирования по СПС ГАРАНТ: аналитика; Перефразирования по Интернету; Перефразирования по Интернету (EN); Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перефразирования по коллекции

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи:

21.06.23

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

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

Кафедра «Нано- и микроэлектроника»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему

Чувствительные элементы газовых сенсоров на основе пленок оксида цинка,
допированных d-металлами

Тулякова Екатерина Ивановна

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ
доктор технических наук,
профессор Пронин И. А.

Цель работы: исследование газочувствительных свойств оксида цинка полученного с помощью золь-гель технологии, допированного металлами *d* - группы.

Задачи:

- ❖ Аналитический обзор литературы по теме ВКР.
- ❖ Изучить получение пленок оксида цинка химическими методами: золь – гель технологии, осаждение, гидротермальный синтез.
- ❖ Исследовать газочувствительные свойства оксида цинка, полученного методом золь – гель технологии, легированного медью (Cu) и никелем (Ni).
- ❖ Изучить теоретические основы безопасности жизнедеятельности, психофизиологические последствия воздействия на человека опасных и вредных факторов.

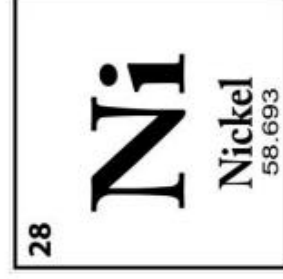
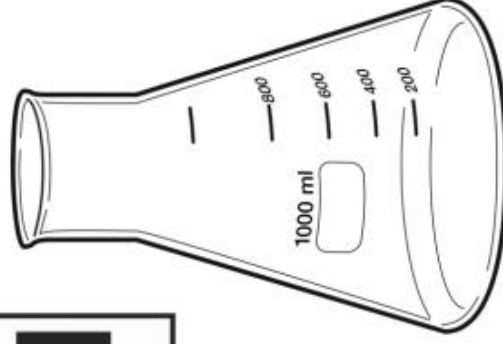
Полупроводниковые хеморезистивные газовые сенсоры появились в середине XX века в Японии, как приборы позволяющие детектировать состав окружающей атмосферы путем химическое абсорбции газов на поверхности газочувствительной пленки с последующим изменением ее электрического сопротивления.



На первом этапе, проводилось смешивание ацетата цинка, 2- метоксиэтанола, и два aminoэтанола, в конической колбе с последующем перемешиванием в течение 15 минут при комнатной температуре

На следующем этапе полученный раствор делился на 3 равные части с последующем введением во вторую и третью ацетата меди и сульфата никеля для достижения соотношения катионов металлов к цинку 1:100. На следующем этапе полученные растворы нагревались при 60 °C в течение 1 часа, и созревали в течение 24 часов при комнатной температуре. В последствии полученный золь наносился на ситалловые подложки размером 0.5*1 см, методом центрифугирования и полученные образцы обжигались при температуре 550 °C в муфельной печи в течение 1 часа.

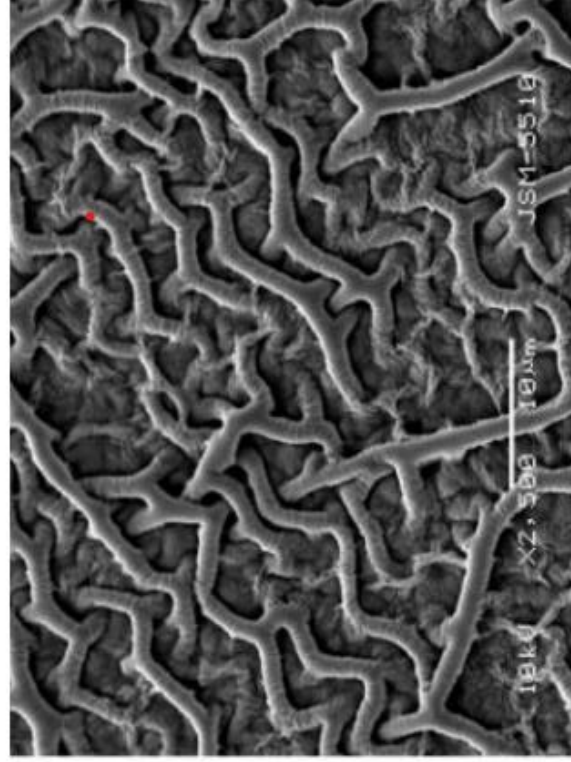
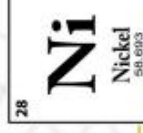
Токопроводящие контакты для формирования резистивной структуры формировались токопроводящим клеем «Контактол».



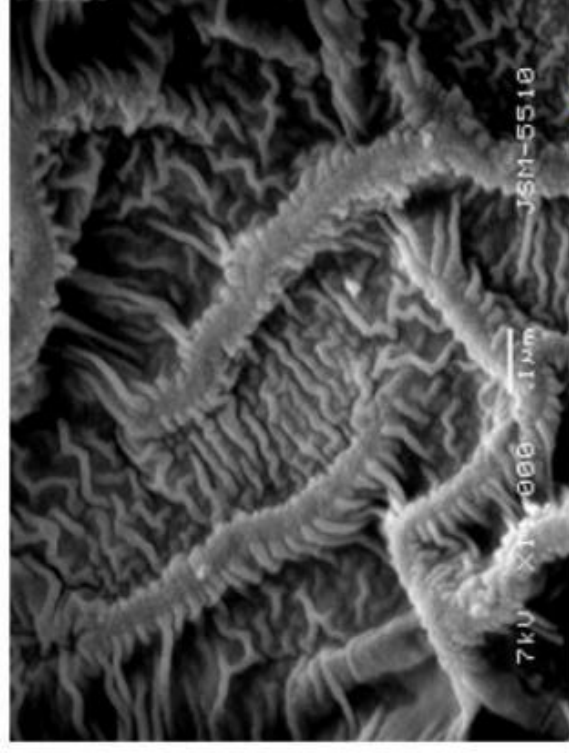
Микрофотографии полученных образцов, полученных методом сканирующей электронной микроскопией (СЭМ).



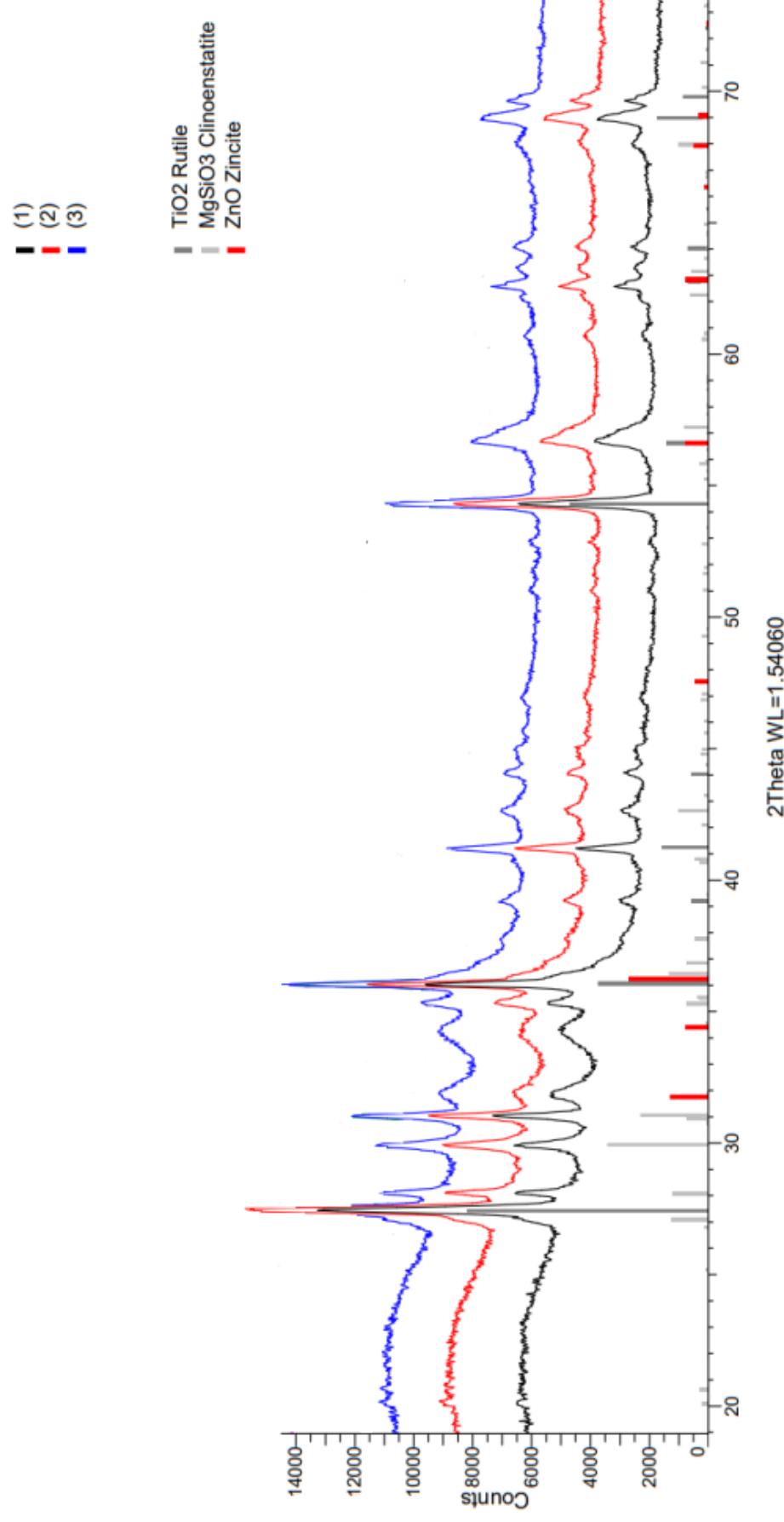
Образец, с добавлением меди (Cu).

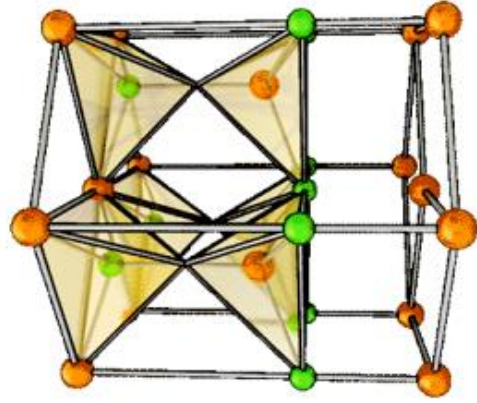


Образец, с добавлением никеля (Ni).



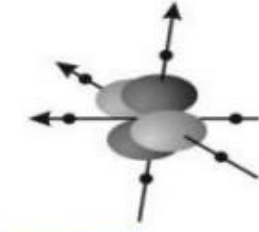
Дифрактограммы иллюстрирующее набор рефлексов каждый из фаз обнаруженных в образцах.



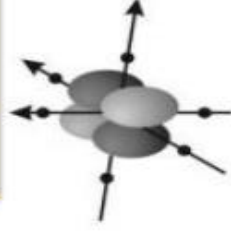


Кристаллическая структура
вюрцита

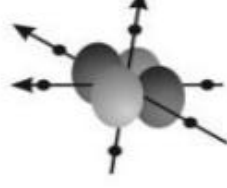
d -орбитали в тетраэдром поле



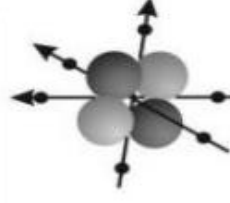
а)



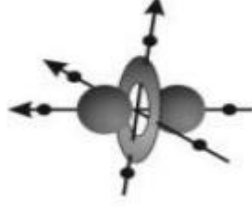
б)



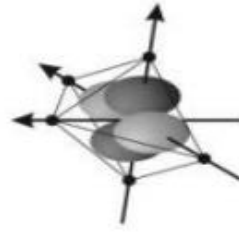
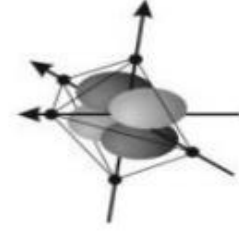
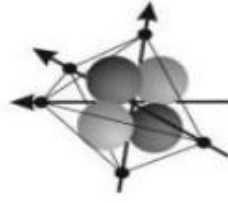
в)



г)

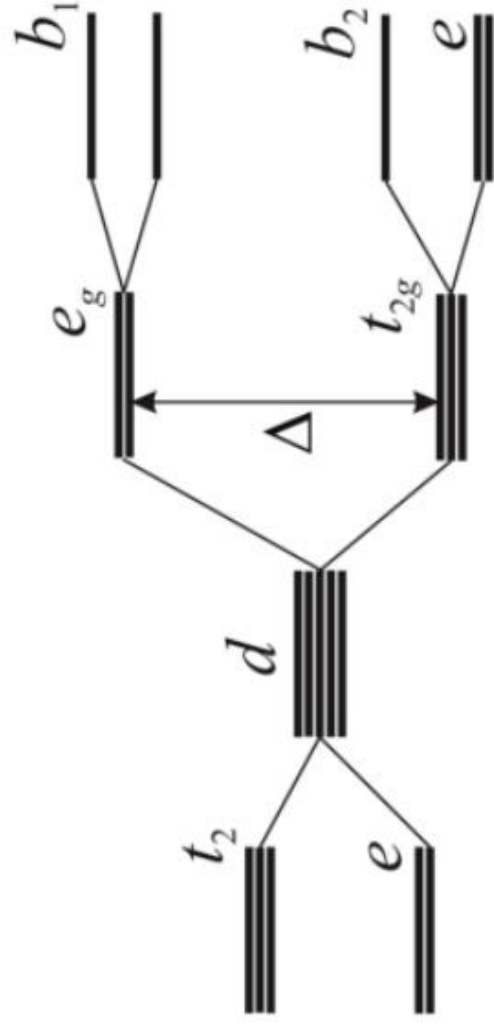


д)



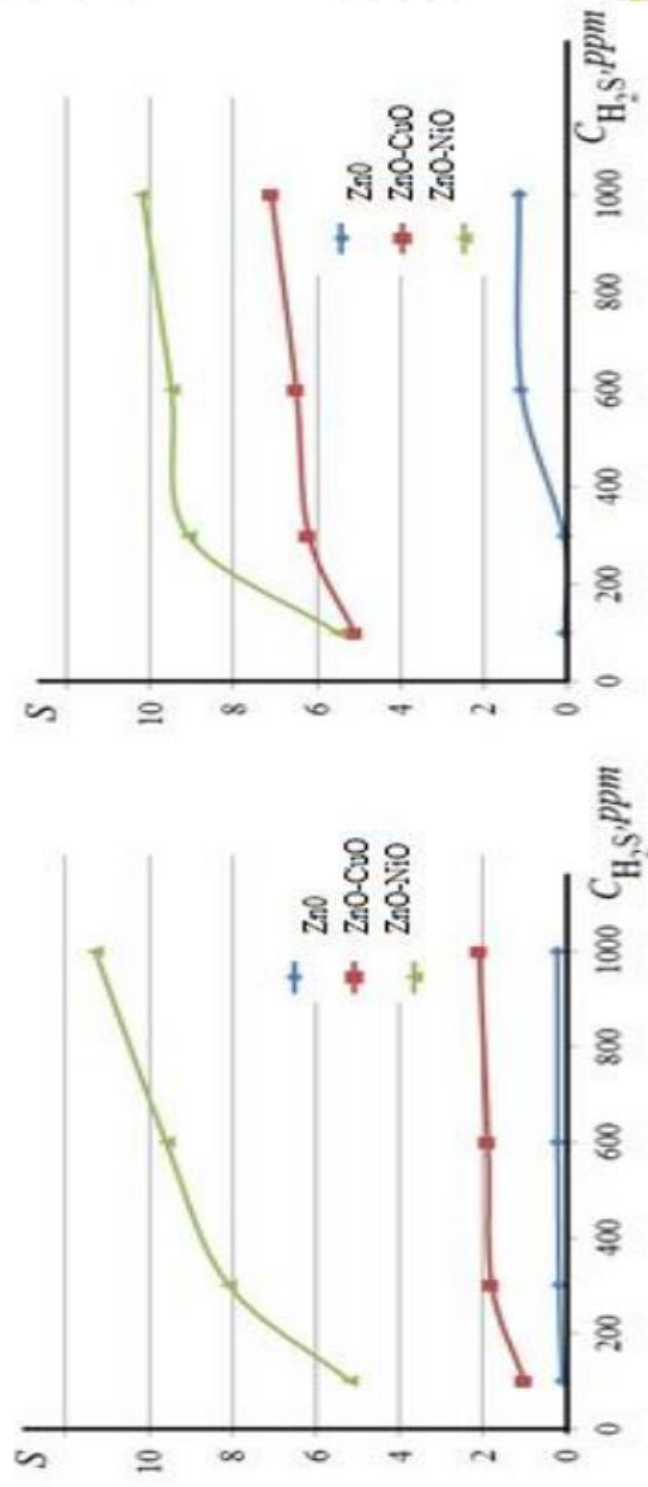
$$a) -d_{x^2-y^2}^2, б) -d_{xy}, в) -d_{xz}, г) -d_{yz}, д) -d_z^2$$

Схема расщепления уровней катиона модификатора при различных геометриях окружающих анионов



Тетраэдр Сфера Октаэдр Квадратная пирамида

Чувствительность чистого и модифицированного оксида цинка к сероводороду



Энергии стабилизации кристаллическим полем *d*-электронов

Число <i>d</i> - электронов	Катион модификатора	Квадратная пирамида	Тетраэдр	Разность $\Delta(\text{кв. пир.}) - \Delta(\text{тетр.})$.
7	Ni ³⁺	0.91	0.8	-0.11
8	Ni ²⁺	1.0	1.2	0.2
9	Cu ²⁺	0.91	0.6	-0.31

РЕЦЕНЗИЯ

на выпускную квалификационную работу
Туляковой Екатерины Ивановны

На тему: «Чувствительные элементы газовых сенсоров на основе пленок оксида
цинка, допированных *d*-металлами»,
по направлению 11.04.04 – Электроника и микроэлектроника

Целью рецензируемой работы является исследование газочувствительных свойств оксида цинка, полученного методом золь-гель, допированного *d*-металлами.

Газовые датчики на основе оксидов полупроводниковых металлов широко используются для определения газов и паров. Оксиды металлов довольно давно себя зарекомендовали с позиции перспективных материалов для газовой сенсорики. Интерес к ZnO, как сенсорному материалу, обусловлен рядом его электрофизических свойств: высокой температурой плавления, фоточувствительностью, пьезо и пирозэффектом, широкой запрещенной зоной, а так же большой экситонной энергией. Задача получения сенсорных элементов с высокой чувствительностью, работающих при комнатной температуре, является актуальной, например, в устройствах пожарной безопасности, экологического мониторинга.

Ключевой аспект практической значимости результатов заключается в модификации оксида цинка, которая направлена на улучшения селективных свойств. Достоверность результатов обеспечивается использованием теории приближения кристаллического поля.

Рецензируемая работа содержит текстовый материал на 81 страницах с 28 рисунками, 6 таблицами, библиография - 23 наименования. Работа выполнена в полном соответствии с техническим заданием, на высоком уровне, отражает уверенное владение автором положениями общетехнических и специальных дисциплин, современной техникой исследований.

В целом считаю, что выпускная квалификационная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям по направлению подготовки 11.04.04 – «Электроника и микроэлектроника», и заслуживает оценки «отлично», а ее автор Тулякова Екатерина Ивановна, присвоения квалификации магистр по данному учебному направлению.

Начальник отдела АО «ПО «Электроприбор»,



Комиссаров А.В.

ОТЗЫВ

научного руководителя магистерской работы

Тулякова Екатерины Ивановны

На тему: «Чувствительные элементы газовых сенсоров на основе пленок оксида цинка, допированных *d*-металлами»,
по направлению 11.04.04 – Электроника и нанoeлектроника

Тулякова Екатерина Ивановна окончила в 2021 г. «Пензенский государственный университет» по специальности «Физика конденсированного состояния вещества». Работает в ПАО «МегаФон».

В 2021 г. поступил на магистратуру по направлению 11.04.04 – Электроника и нанoeлектроника, которую оканчивает в данный момент.

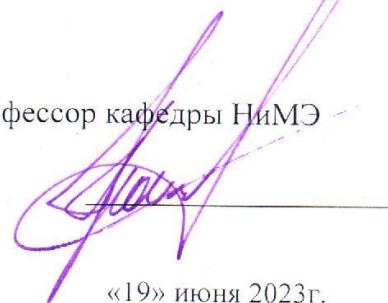
Екатерина Ивановна проявила себя как отлично подготовленный, квалифицированный специалист, способный самостоятельно ставить перед собой и успешно решать сложные научно – технические задачи. Ее отличительной чертой является стремление найти новые и оригинальные решения научных технических проблем.

Магистерская работа Е.И. Туляковой посвящена исследованию влияния введения *d*-металлов в пленки оксида цинка на селективные и чувствительные свойства.

Результаты магистерской работы обладают новизной, их достоверность подтверждена результатами выполненных экспериментальных исследований. Связи с этим считаю, что магистерская работа заслуживает оценки «отлично», а её автор Тулякова Е.И. присвоения квалификации магистра по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и нанoeлектроника».

Руководитель магистерской работы – д.т.н., профессор кафедры НИМЭ

Пронин И.А.



«19» июня 2023г.