

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ
ДИОКСИДА ОЛОВА**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

магистранта 2 курса 203 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Тимошенко Дмитрия Александровича

Научный руководитель

доцент, к.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

И.В. Синёв

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2018

Введение

Газочувствительные сенсоры широко применяются в системах безопасности. Наиболее привлекательными коммерческими датчиками являются полупроводниковые хемосорбционные газовые сенсоры на основе оксидов металлов, достоинствами которых являются малые размеры, высокая чувствительность при детектировании малых концентраций газов (до нескольких ppb), широким диапазоном детектируемых газов, низкой стоимостью. В то же время они не лишены и недостатков, основным из которых является их недостаточная селективность [1, 2].

Важной задачей при разработке хемосорбционных сенсоров является снижение их рабочей температуры. Одним из способов решения этой задачи является использование ультрафиолетового излучения. Было обнаружено, что совместное действие света и газовых проб приводит к возникновению неаддитивных эффектов: по отдельности и свет и проба приводят к повышению проводимости, тогда как их совместное действие, в ряде случаев, приводит к снижению проводимости. Данный эффект изучается в лаборатории материалов и покрытий СГУ на сенсорах, полученных методом магнетронного распыления. Актуальной задачей является всестороннее исследование данного эффекта, в частности изучение влияния свойств материала активного слоя сенсора. В данной работе приведены результаты исследования газочувствительности сенсоров газа, полученных с помощью золь-гель технологии. Достоинствами этой технологии являются: высокая химическая однородность синтезируемых многокомпонентных систем на молекулярном уровне; возможность получения принципиально новых материалов при существенном снижении температуры синтеза; упрощенность технологической схемы синтеза, что позволяет достичь снижения энергозатрат и высокой степени чистоты продуктов на всех стадиях синтеза; возможность плавного управления свойствами материалов; возможность исключения дорогостоящего оборудования, например вакуумных установок, которые необходимы при высокочастотном магнетронном

распыление или электронно-лучевом испарение; отсутствие загрязнения окружающей среды [3].

Наиболее популярным материалом для создания чувствительных элементов газовых сенсоров является диоксид олова (SnO_2), который широко применяется для твердотельных сенсоров, катализаторов и полупроводников, обладает переменной валентностью $2/4$, что приводит к варьированию возможных состояний кислорода на поверхности [4].

Установлено, что свойства пленок диоксида олова во многом зависят от технологических факторов (концентрация исходного раствора, кислотность среды и температура при перемешивании раствора), во время проведения золь-гель технологии.

Магистерская работа изложена на 86 страницах, содержит 5 глав, 70 рисунков и 11 таблиц. В ней представлены результаты исследования влияния кислотности раствора в диапазоне от 2 до 9, температуры при перемешивании от 35 до 75 °C и концентрации раствора от 0,25 до 2,6 моль/л на морфологию пленок диоксида олова, полученных золь-гель методом.

Целью магистерской работы является исследование влияния технологических факторов на морфологию и газочувствительность полученных золь-гель методом пленок диоксида олова.

Для достижения цели, были поставлены следующие задачи:

1. Проанализировать мировой опыт в области получения пленок диоксида олова золь-гель методом;
2. Создать газочувствительные пленки на основе диоксида олова золь-гель методом, при различных технологических режимах;
3. Исследовать свойства полученных пленок диоксида олова;
4. Измерить газочувствительность полученных пленок, к различным концентрациям паров воды и этанола, при комнатных температурах;
5. Исследовать газочувствительность полученных пленок, к различным концентрациям паров воды и этанола, при повышенных температурах (от 260 до 400 °C).

Основное содержание работы

В первой главе «Золь-гель метод формирования наноматериалов» приведены основные этапы золь-гель технологии и технологические режимы, для получения газочувствительных слоев данным методом. Золь-гель метод представляет собой реакцию перехода гомогенного раствора в золь и затем в гель. В качестве прекурсора, для получения газочувствительных слоев на основе диоксида олова золь-гель методом, наиболее часто используют хлорид олова (II), а в качестве растворителя используют спирт (этанол, метанол, изопропанол, бутиловый спирт) [5, 6].

Пористые пленки диоксида олова получают в основном при добавлении полимера к исходному раствору, либо при многослойном нанесении на подложку [7].

Одним из способов повышение отклика сенсоров газа на основе диоксида олова является введение в состав легирующих элементов. В данной работе в качестве легирующего элемента, для пленок диоксида олова, рассматривался тетрээтоксисилана (ТЭОС) [8].

Во второй главе «Свойства пленок диоксида олова, полученных золь-гель методом» представлены основные газочувствительные и морфологические свойства слоев диоксида олова, полученных золь-гель методом, которые во многом зависят от размера зерен, толщины и структуры пленки. Размер зерен во многом зависит от кислотности и концентрации раствора. Отжиг слоев так же влияет на размер зерен. Известно с уменьшением размеров зерен пленок, наблюдается снижение рабочей температуры сенсоров к различным газам-восстановителям [9, 10].

В третьей главе «Формирование сенсоров газа на основе пленок диоксида олова» осуществляется получение пленок диоксида олова золь-гель методом и исследование их морфологических и газочувствительных свойств. В качестве прекурсора использовалось олово двуххлористое 2-водное (ч.д.а.),

($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В качестве растворителя использовался изопропиловый спирт (ч.) ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$). Так же был использован водный раствор аммиака 25% (ч.д.а).

В данной работе был проведен ряд экспериментов по получению пленок диоксида олова золь-гель методом при различных технологических режимах (таблица 1). Процесс перемешивания осуществлялся с помощью магнитной мешалки.

Таблица 1 – Технологические параметры получения пленок диоксида олова золь-гель методом

Номер образца	Концентрация раствора, моль/л	pH	Температура перемешивания, °C	Время созревания, ч
1	0,5	2	75	24
2	0,5	2	35	24
3	0,5	2	55	24
4	0,5	9	75	24
7	0,5	9	55	24
8	0,5	9	35	24
9	0,5	2	75	24
11	0,5	7	75	24
13	0,5	5	65	24
24	1.6	2	65	24
26	2.6	1,5	65	24
28	0.25	2	65	24
29	1.1	2	65	24
31	2.1	2	65	24

Формирование пленок происходило на обезжиренные подложки методом центрифугирования, окунания и капания. Полученные пленки подвергались отжигу в потоке кислорода 1 час при 600 °C.

Микроструктура полученных пленок определялась методом

сканирующего электронного микроскопа. Полученные результаты были обработаны и построены в программе Excel следующие графики: график зависимости размера зерен от кислотности раствора, график зависимости размера зерен от температуры перемешивания раствора и график зависимости размера зерен от концентрации раствора (рисунок 1 – 3).

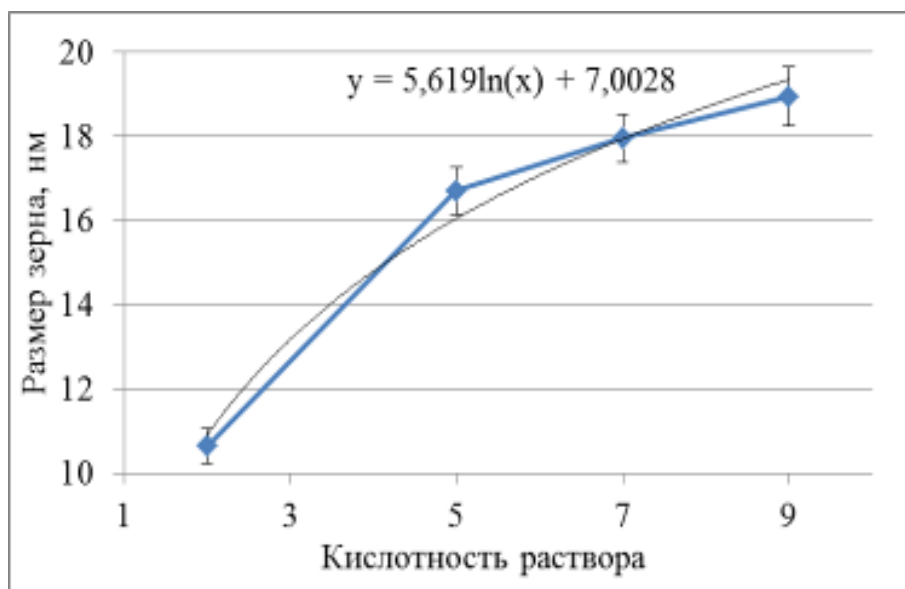


Рисунок 1 – График зависимости размера зерна от кислотности раствора

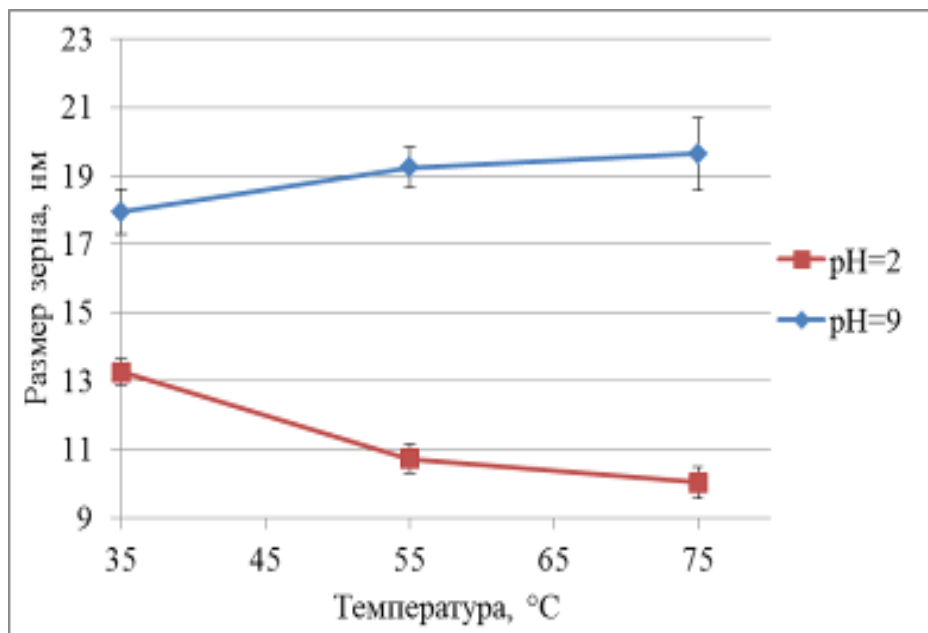


Рисунок 2 – График зависимости размера зерна от температуры перемешивания раствора

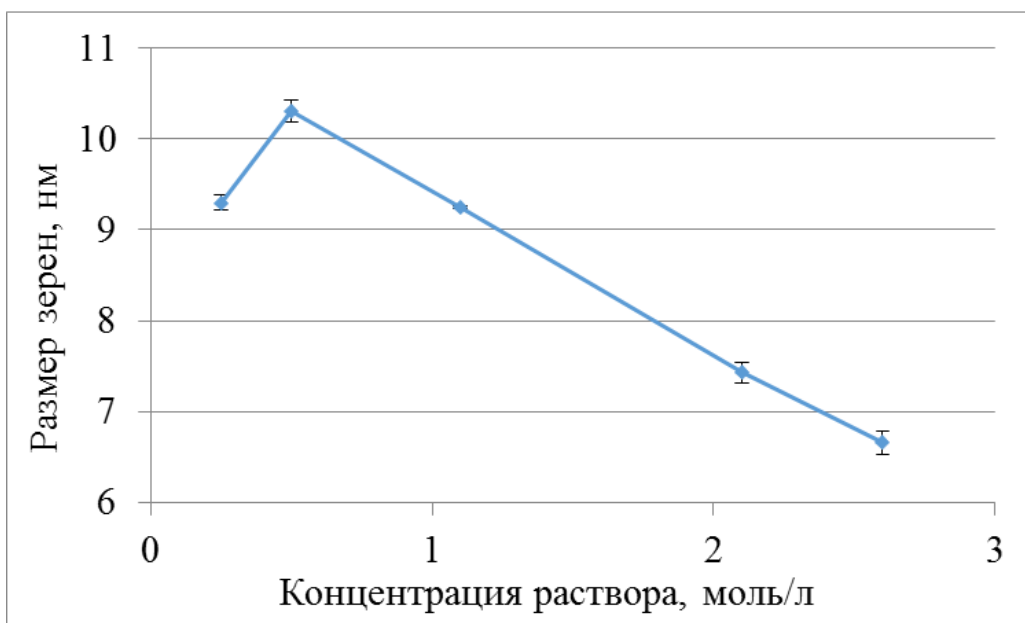


Рисунок 3 – График зависимости размера зерна от кислотности раствора

Из графиков видно, что кислотность влияет на размер зерен. В кислой среде, при $pH=2$, размер зерен примерно равен 10,26 нм, в нейтральной среде размер зерен составляет 17 нм, а в щелочной среде, при $pH=9$, размер зерен составляет около 19,2 нм. Тогда как температура перемешивания раствора практически не влияет на размер зерен. Результаты исследования микроструктуры полученных пленок, в зависимости от концентрации исходного раствора показывают, что при увеличении концентрации размер кристаллитов уменьшается. Однако наблюдается большой разброс по размеру и агломерация образовавшихся зерен.

Газочувствительность полученных пленок диоксида олова исследовалась к парам воды и этанола при различных температурах. В качестве измерительной установки использовался автоматизированный измерительный комплекс [11]. Концентрация паров изменялась от 2,5 до 90%. Измерительный цикл составлял 20 минут. Первые 10 минут время экспозиции, в течение которого сигнал сенсора выходил на стационарное значение. Последующие 10 минут камера продувалась потоком чистого воздуха. Количество измерительных циклов – 6.

Далее рассчитывался отклик сенсора в зависимости от концентраций паров этанола и воды, при различных температурах. Отклик сенсора определялся по формуле (1)

$$S = \frac{G_n - G_\varepsilon}{G_\varepsilon}, \quad (1)$$

где S – отклик сенсора;

G_n – проводимость сенсора при напуске воздуха, См;

G_ε – проводимость сенсора при напуске пробы, См.

По полученным результатам были построены графики зависимости отклика полученных пленок от концентрации паров пробы, при комнатных (рисунок 4) и повышенных (рисунок 5 – 6) температурах.

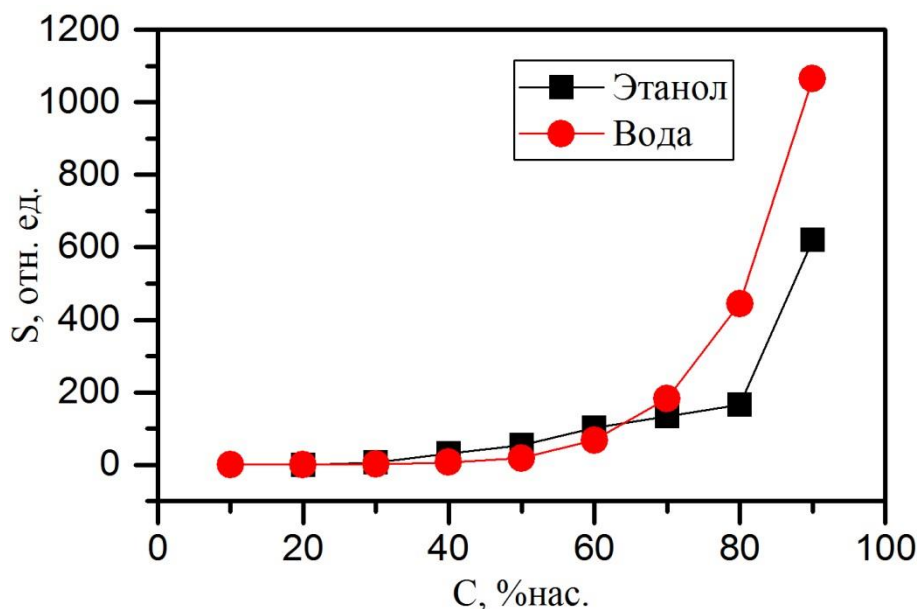


Рисунок 4 – Зависимость отклика сенсора от концентрации паров пробы, при $T=33\text{ }^\circ\text{C}$

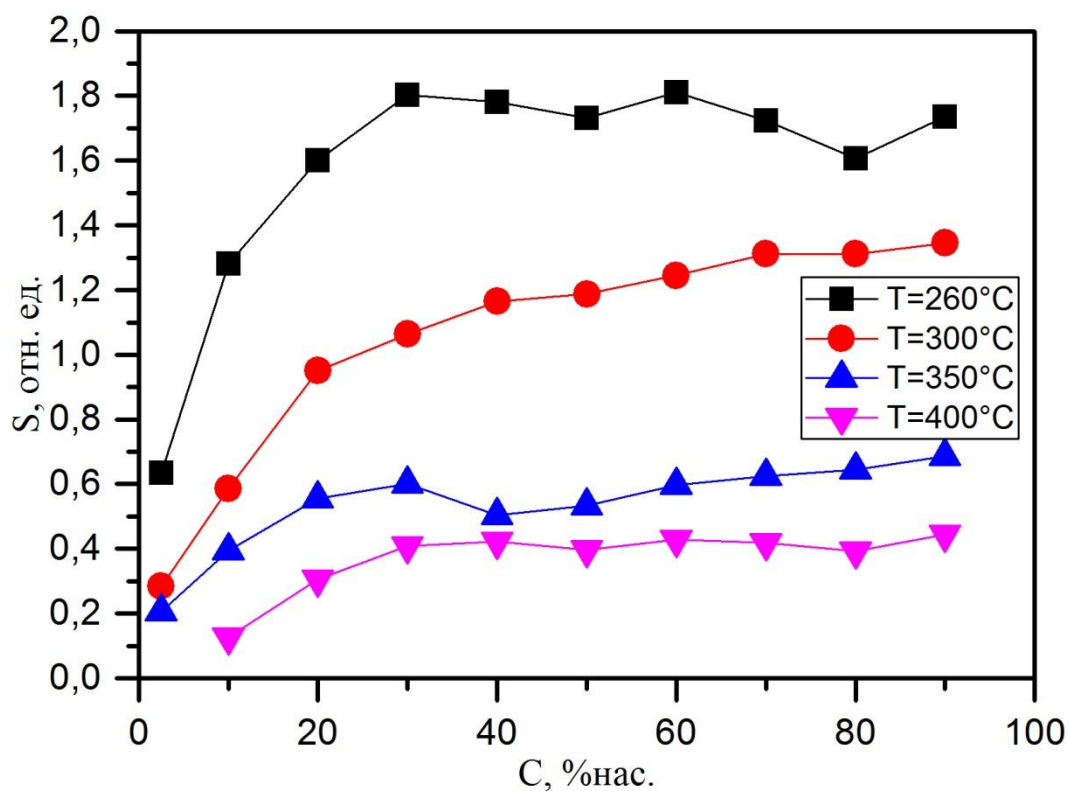


Рисунок 5 – Зависимость отклика сенсора от концентрации паров этанола, при различных температурах

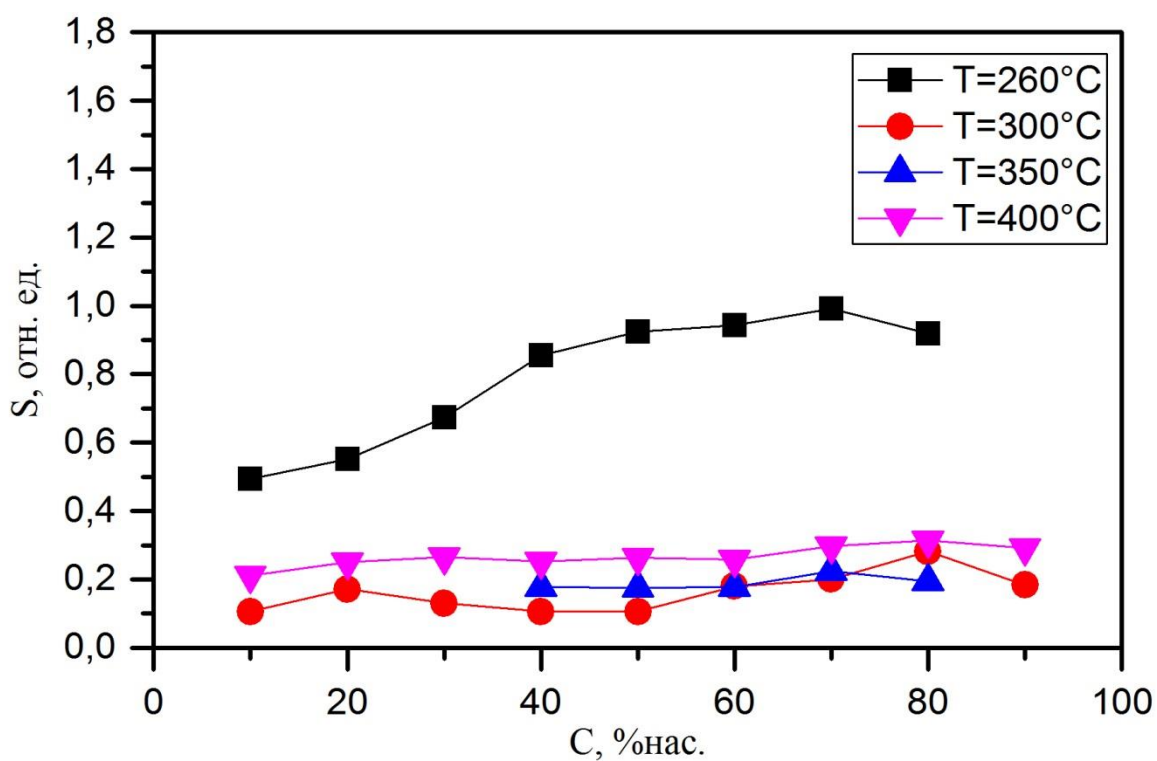


Рисунок 6 – Зависимость отклика сенсора от концентрации паров воды, при различных температурах

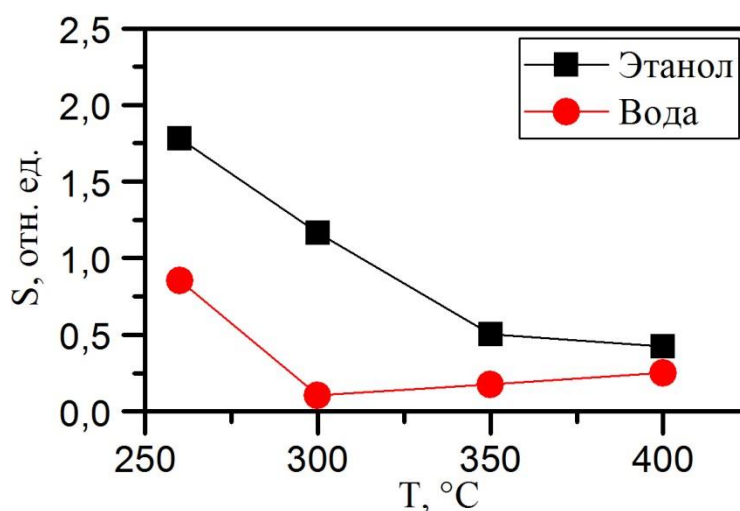


Рисунок 7 – Зависимость отклика сенсора от температуры, при $C=40\%нас.$

Из графиков видно, что полученные пленки (образец №1) имеют высокий отклик к парам воды и этанола при комнатной температуре. К парам этанола отклик составляет около 600 крат, а к парам воды около 1100 крат. Из рисунка 7 видно, что при повышении температуры отклик сенсора понижается.

Заключение

В ходе работы был проведен литературный обзор по теме «Получение газочувствительных пленок диоксида олова золь-гель методом». Были получены сенсоры газа, на основе диоксида олова, золь-гель методом, при различных технологических процессах. Исследованы их микроструктура и измерена газочувствительность к парам воды и этанола при повышенных (от 260 °C до 400 °C) и комнатных температурах.

Исследование микроструктуры показали, что кислотность влияет на размер зерен. В кислой среде, при $pH=2$, размер зерен примерно равен 10,26 нм, а в щелочной среде, при $pH=9$, размер зерен составляет около 19,2 нм. Тогда как температура перемешивания раствора практически не влияет на размер зерен. Результаты исследования микроструктуры полученных пленок, в зависимости от концентрации исходного раствора показывают, что при увеличении концентрации размер кристаллитов уменьшается примерно от 10 до 6 нм. Однако наблюдается большой разброс по размеру и агломерация образовавшихся зерен.

Исследование показали, что сенсоры, полученные по данной технологии, имеют газовую чувствительность к парам воды и этанола при низких температурах ($T=33^{\circ}\text{C}$). При повышении температуры, сенсоры так же обладают чувствительностью, однако она на 2 порядка величины ниже, чем при 33°C .

Список использованных источников

1 Мясников, И. А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / И. А. Мясников. М. : Наука, 1991. 327 с.

2 Анисимов, О. В. Электрические и газочувствительные характеристики полупроводниковых сенсоров на основе тонких пленок SnO_2 : автореф. дис. канд. физ.-мат. наук / О. В. Анисимов. Томск, 2007. 19 с.

3 Belysheva, T. V., Bogovtseva, L. P., Gutman, E. E. The use of semiconductor metal oxide heterosystems for gas analysis / T. V. Belysheva, L. P. Bogovtseva, E. E. *Primenenie // Journal of Physicists*. 2004. Vol. 10, No. 2. P. 60–66.

4 Rembeza, S. I. Electrical resistivity and gas response mechanisms of nanocrystalline SnO_2 films in a wide temperature range / S. I. Rembeza, E. S. Rembesa, T. V. Svistova, O. I. Borsiakova // *Rivista Physica Status Solidi*. 2000. Vol. 179, No. 1. P. 147–152.

5 Аверин, И. А., Мошников В. А. Особенности синтеза и исследования нанокompозитных пленок, полученных методом золь-гель-технологии / И. А. Аверин, В. А. Мошников // *Изв. высших учебных заведений. Физико-математические науки*. 2012. № 2. С. 155–162.

6 Белоусов, С. А. Электрофизические свойства металлооксидных пленок SnO_2 , изготовленных по золь-гель технологии / С. А. Белоусов, А. А. Носов, Т. Г. Меньшикова, С. И. Рембеза. // *Вестник Воронеж. гос. технич. ун-та*. 2016. Т. 12, № 2. С. 22–25.

7 Diaz-Flores, L. L. Impedance spectroscopy studies on SnO_2 films prepared by the sol-gel process / L. L. Diaz-Flores, E. Prokhorov, J. Gonzalez-Hernandez // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2003. Vol. 64, No 7. P. 1037–1042.

8 Ponomareva, A. A. Mesoporous sol-gel deposited $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nanocomposite thin films / A. A. Ponomareva, V. A. Moshnikov, G. Suchanek // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2012. Vol. 30, No. 1. P. 1–5.

9 Гочжун, Ц. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение / Ц. Гочжун, И. Ван. М. : Научный мир, 2012. 512 с.

10 Бейсенханов, Н. Б. Структурные и физические свойства пленок SiC_x и SnO_x , синтезированных различными методами: автореф. дис... канд. физ.-мат. наук / Н. Б. Бейсенханов. Алматы, 2013. 31 с.

11 Синёв И. В., Симаков В. В., Никитина Л. В. Аппаратно-программный комплекс многопараметрического распознавания многокомпонентных газовых смесей на основе мультисенсорных микросистем // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17, № 5. С. 125–127.