МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

Л. П. ОЛЕКСЕНКО
Н. П. МАКСИМОВИЧ
І. П. МАТУШКО
Г. В. ФЕДОРЕНКО

ГАЗОВІ СЕНСОРИ ТА ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ У СЕНСОРИЦІ

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

КИЇВський ВПЦ 2019 УНІВЕРСИТЕТ

УДК 541+546
О53

Рецензенти:
д-р хім. наук, проф. Т. Л. Ракитська,
д-р хім. наук С. В. Колотілов

Рекомендовано до друку вченою радою хімічного факультету
(протокол № 3 від 28 листопада 2018 року)

Ухвалено науково-методичною радою
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № 6-18/19 н. р. від 23 квітня 2019 року)

Олексенко Л. П.

О53 Газові сенсори та застосування наноматеріалів у сенсориці : навч. посіб. / Л. П. Олексенко, Н. П. Максимович, І. П. Матушко, Г. В. Федоренко. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2019. – 143 с.

Описано характеристики, будову та принцип дії адсорбційно-напівпровідникових сенсорів, методи синтезу матеріалів для їхнього газочутливого шару, вплив каталітично-активних добавок на сенсорні й динамічні характеристики. Висвітлено сучасні уявлення щодо механізму дії адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів, які створені на основі нанорозмірних матеріалів, що необхідно для розуміння процесів формування чутливості сенсорів і впливу каталітично-активних добавок на сенсорні властивості та каталітичну активність напівпровідникових матеріалів.

Для студентів хімічних спеціальностей ЗВО, аспірантів і фахівців, що спеціалізуються в галузі фізичної хімії наноматеріалів – адсорбції, каталізі та при створенні і дослідженні адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів на основі оксидних наноматеріалів.

УДК 541+546

© Олексенко Л. П., Максимович Н. П., Матушко І. П., Федоренко Г. В., 2019
© Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
ВПЦ "Київський університет", 2019

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

ВСТУП

Насьогодні розвиток водневої енергетики, транспорту та різноманітних галузей сучасного виробництва призводить до глобального забруднення довкілля. Тому необхідним є контроль за вмістом токсичних і вибухонебезпечних речовин у ньому, який можна здійснити газо-аналітичними приладами, що створені із залученням хімічних газових сенсорів. Такі сенсори широко використовують для отримання інформації про стан навколишнього середовища в широкому діапазоні температур, у промисловості для аналізу складу різних технологічних газових фаз, контролю фізіологічного стану людини, якості продуктів харчування й ін. У зв'язку з цим інтенсивно розробляються нові матеріали, що мають високу чутливість до певного типу газових молекул. Значний інтерес для створення газових сенсорів представляють напівпровідникові оксиди, зокрема, SnO_2, ZnO, NiO, TiO_2, WO_3 та In_2O_3. Електропровідність широкозонних напівпровідників надзвичайно чутлива до стану поверхні при температурах 300–800 К. У цьому діапазоні температур на поверхні оксидів відбуваються окисно-відновні реакції. Поверхня оксидів характеризується високими адсорбційними властивостями й реакційною здатністю, які обумовлені наявністю вільних електронів у зоні провідності, поверхневих і об'ємних кисневих вакансій, а також активного хемосорбованого кисню. Сигнал від газових сенсорів, що створені на основі напівпровідникових оксидів, обумовлений оборотною зміною концентрації носіїв заряду в приповерхневому шарі внаслідок проходження хімічних реакцій на поверхні. Зміна провідності може виникати також за рахунок прямого перенесення електронної густини між адсорбованими молекулами газу й поверхнею твердого тіла. Загалом це і визначає чутливість сенсорів до аналізованих газів.

Варто зазначити, що останнім часом дуже інтенсивно вивчаються нанорозмірні матеріали у зв'язку з можливістю виявлення ними унікальних властивостей, обумовлених розмірним ефектом і з метою подальшого цілеспрямованого створення

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

функціональних наноматеріалів із покращеними характеристиками. Цікавим із погляду практики є одержання й дослідження наноматеріалів в адсорбційних і каталітичних процесах. Поєднання певних адсорбційних і каталітичних властивостей наноматеріалів необхідне і для створення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів, основою формування чутливості яких є, зокрема, процеси хемосорбції кисню й каталітичні перетворення аналізованого газу за участю кисню, хемосорбованого на поверхні газочутливого шару сенсора. Використання нанорозмірних матеріалів для газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів і їхня хімічна модифікація дозволяє створювати сенсори, що мають значно вищу чутливість і кращі динамічні характеристики. Важливим для створення високочутливих і швидкодіючих газових сенсорів є дослідження механізму й кінетики реакцій, що відбуваються на поверхні газочутливого шару сенсора, та вивчення впливу вмісту каталітично-активних добавок на чутливість сенсорів.

Цілеспрямований синтез сенсорних напівпровідникових матеріалів із наперед заданими властивостями можливий лише при одержанні детальної інформації про їхню морфологію, структурно-адсорбційні, фізико-хімічні й каталітичні властивості, стан поверхневого шару та red-ox властивості поверхні. До найважливіших фізико-хімічних властивостей поверхні належить інформація про величину поверхні, пористу структуру адсорбентів і каталізаторів, а також адсорбційні властивості до вибраних газів. При одержанні сенсорних наноматеріалів варто враховувати як їхню морфологію, питому поверхню, розмір частинок матеріалу, ступінь дисперсності, так і їх хімічну природу – хімічну активність поверхні сенсорних матеріалів, наявність кристалічної структури й каталітично-активних домішок.

У навчальному посібнику наведено описання основних типів сенсорів та їхніх характеристик, будови та принципу дії адсорбційно-напівпровідникових сенсорів, методів синтезу матеріалів для їх газочутливого шару. Розглянуто роль каталітично-активних добавок у процесах формування провідності та чутливості сенсорів і їхній вплив на сенсорні та динамічні характери-

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"
Версія не для друку

стики. Викладені питання щодо механізму дії адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів, які створені на основі нанорозмірних матеріалів, що необхідно для розуміння процесів формування чутливості сенсорів і впливу каталітично-активних добавок на сенсорні властивості та активність напівпровідникових матеріалів. Наведено також сучасні уявлення щодо перспектив застосування наноматеріалів на основі діоксиду олова для створення високочутливих і швидкодіючих адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів.

У навчальному посібнику приділено значну увагу механізму дії адсорбційно-напівпровідникових сенсорів і хімічній модифікації діоксиду олова для створення селективних газових сенсорів.

Детально описано комплексний підхід у створенні сенсорів, що знайшло відображення при описанні практичних робіт, після виконання яких студенти одержать практичні навички з одержання нанорозмірних напівпровідникових матеріалів із застосуванням золь-гель технології, знання із використання сучасних методів дослідження морфології й термічної стійкості сенсорних наноматеріалів, навички, що необхідні при створенні адсорбційно-напівпровідникових сенсорів і вивченні їхніх основних параметрів (електричного опору сенсорів на повітрі, їх чутливості і швидкодії) електрофізичним методом.

Цей посібник базується, в основному, на матеріалі, що викладається автором у лекційному курсі "Наносистеми в сенсориці, адсорбції та каталізі" для студентів II курсу магістратури кафедри фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

Розділ 1

АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВІ СЕНСОРИ ГАЗІВ

Сенсор (англ. *sence* – почувати, відчувати) – це первинний вимірювальний перетворювач величини, що вимірюється й контролюється, у вихідний сигнал для дистанційної передачі та використання в системах керування.

Сенсор є елементом технічних систем, призначених для вимірювання, сигналізації, регулювання, управління приладами та процесами. Сенсори перетворюють контрольовану величину (концентрацію, тиск, температуру, витрати реагентів, частоту, напругу, електричний струм тощо) у сигнал (електричний, оптичний, пневматичний), зручний для вимірювання, передачі, перетворення, зберігання й реєстрації інформації про стан об'єкта вимірювання.

Розробка сенсорів є міждисциплінарним завданням і потребує участі широкого кола спеціалістів: хіміків, фізиків, біологів, інженерів та екологів. Окрім вимог, що висуваються до сучасних високочутливих сенсорів, зокрема, таких як дешевизна, легкість експлуатації, висока стабільність, селективність, швидкодія, висока точність аналізу останнім часом додається вимога мініатюризації сенсорів, що пов'язано з бурхливим розвитком нанотехнологій. Різноманіття сенсорів обумовлене необхідністю їхнього використання в різних галузях науки, техніки, промислового виробництва й побуту. Нині галузь застосування сенсорів є досить широкою – медицина, екологія, безпека, промисловість, воєнно-промисловий комплекс, побутова техніка й ін.

Використання сенсорів необхідне для:

- контролю за леткими продуктами горіння в промисловості;
- контролю якості харчових продуктів;
- визначення чистоти лікарських препаратів у фармакології;

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

- діагностики деяких захворювань;
- моніторингу довкілля на присутність токсичних і вибухонебезпечних газів;
- дослідження перетворень клітин живих організмів.

1.1. Класифікація сенсорів

Початком історії хімічних сенсорів можна вважати кінець XIX – початок XX ст. У цей час з'явився прообраз катарометра (1880), який використовувався для визначення вмісту H_2 у водяній парі, металічні електроди Нернста (1888) і скляний електрод Кремера (1906). У кінці XIX – початку XX ст. під сенсорами розуміли портативні прилади для визначення хімічного складу середовища. Принципова конструкція сенсора включала чутливий елемент і перетворювач ("трансдьюсер").

Існує багато класифікацій сенсорів, згідно з якими сенсори поділяють на групи за рядом факторів – *за видом вихідних величин, за характером вихідного сигналу, за середовищем передачі сигналів сенсорів, за кількістю вхідних величин, за технологією виготовлення, за вимірюваним параметром і за принципом дії.*

За видом вихідних величин сенсори поділяють на активні (генераторні) і пасивні (параметричні). ***За характером вихідного сигналу*** класифікують дискретні сенсори; аналогові сенсори; цифрові й імпульсні сенсори. ***За середовищем передачі сигналів*** розрізняють провідні та бездротові сенсори. ***За кількістю вхідних величин*** існують одновимірні й багатовимірні сенсори. ***За різною технологією*** виготовляють елементні й інтегральні сенсори.

Класифікації сенсорів за вимірюваним параметром і приклади відповідних датчиків наведені в табл. 1.1. За принципом дії розрізняють оптичні сенсори (фотосенсори), тензометричні сенсори (або так звані тензоперетворювачі), п'єзоелектричні сенсори, магнітоелектричні сенсори, ємнісні сенсори, потенціометричні й індуктивні сенсори.

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

Із розвитком сучасних технологій створено багато нових типів сенсорів, а саме: електрохімічних, потенціометричних, амперометричних, кулонометричних, кондуктометричних, оптичних, спектрофотометричних, люмінесцентних, електричних, напівпровідникових на основі оксидів металів, органічних напівпровідникових, термометричних, п'єзоелектричних, акустичних на поверхневих хвилях, біологічних тощо.

Таблиця 1.1

Класифікація сенсорів за вимірюваним параметром

Сенсори на певний вимірюваний параметр	Різновидності та приклади датчиків
Сенсори тиску	Сенсори абсолютного тиску, надлишкового тиску, розрідження, тиску-розрідження, різниці тиску, гідростатичного тиску
Сенсори температури	Термопара, термометр опору, пірометр
Сенсори концентрації	Кондуктометри
Сенсори витрати	Механічні лічильники витрати, перепадоміри, ультразвукові витратоміри, електромагнітні витратоміри, вихрові витратоміри
Сенсори переміщення	Датчики переміщення
Сенсори кутового положення	Датчики кутового положення (перетворювач кут-код)
Сенсори механічних величин	Сенсори відносного розширення ротора, абсолютного розширення
Сенсори дугового захисту	Датчики дугового захисту
Сенсори вібрації	П'єзоелектричні та вихрострумові датчики вібрації
Сенсори рівня	Поплавкові, ємнісні, радарні, ультразвукові датчики рівня
Сенсори радіоактивності	Датчики радіоактивності (детектори радіоактивності або випромінювань): іонізаційна камера, сенсор прямого заряду
Сенсори положення	Контактні, безконтактні датчики положення
Фотодатчики	Фотодіоди, фотосенсори

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

1.2. Основні типи сенсорів

Відповідно до природи процесів, що покладені в основу принципу дії сенсорів (механізму взаємодії), в основному їх можна поділити на три типи: ***фізичні, хімічні та біологічні сенсори.*** Такий поділ є умовним, оскільки в більшості випадків декілька процесів можуть відбуватися одночасно, зокрема, як фізичні, так і хімічні процеси.

Важливими для широкого застосування на практиці є ультразвукові сенсори, інфрачервоні датчики, п'єзоелектричні сенсори, магнітоелектричні датчики, біосенсори, хімічні та газові сенсори.

Ультразвукові датчики діють за принципом ехолокації – відстань до об'єкта розраховується на основі вимірювання проміжку часу між моментами посилання та прийому звукового імпульсу і швидкості звуку в середовищі (ультразвук – це звук із частотою більше, ніж 16 кГц). На якість прийому сигналу ультразвукових датчиків впливає температура і вологість довкілля, рівень зовнішніх шумів, відстань до об'єкта, розмір і геометрія поверхні. Ультразвукові сенсори застосовують як датчики наближення, для дистанційного виявлення різноманітних об'єктів, для вимірювання відстаней.

Інфрачервоні датчики – це датчики, що функціонують в інфрачервоному випромінюванні (ІЧ-випромінювання – електромагнітне випромінювання, що займає спектральну область між червоним кінцем видимого світла (з довжиною хвилі $\lambda = 0{,}74$ мкм) і мікрохвильовим випромінюванням ($\lambda \sim 1$–2 мм). Принцип зміни рівня ІЧ-випромінювання використовується в датчиках руху для виявлення переміщення об'єктів. ІЧ-датчики використовуються в автоматичному управлінні освітленням та в охоронній сигналізації.

П'єзоелектричні сенсори – це пристрої, у яких використовується п'єзоелектричний ефект у кристалах, кераміці або плівках, і які перетворюють механічну енергію в електричну й навпаки. П'єзоелектричний ефект – це ефект виникнення поляризації діелектрика під дією механічних напружень (прямий п'єзоелект-

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

ричний ефект). Зворотний п'єзоелектричний ефект – виникнення механічних деформацій під дією електричного поля. П'єзоелектричні сенсори застосовують як джерело отримання іскри, як чутливий елемент у мікрофонах, гідрофонах, гідролокаторах (сонарах), у системах надточного позиціювання (скануючий тунельний мікроскоп, позиціонер переміщення головки жорсткого диска); для подачі чорнила у струминних принтерах; в адаптивній оптиці, для вигину відбиваючої поверхні деформованого дзеркала.

Магнітоелектричні датчики (датчики магнітного поля) – пристрої, електричні властивості яких змінюються залежно від прикладеного магнітного поля. Принцип дії таких датчиків заснований на пропорційній зміні вихідної напруги або електричного опору датчика під дією зовнішнього магнітного поля (ефект Холла). Магнітоелектричні датчики використовуються у виробах ракето-космічної техніки; у системах безпеки для виявлення руху, у навігаційних приладах і малогабаритних електромагнітних системах.

Біосенсори – це сенсори, що включають в себе біологічний матеріал.

Функції біосенсора включають: конкретну взаємодію -> передачу інформації -> підсилення -> перетворення в сигнал. Робота біосенсора базується на взаємодії селектора з біологічним матеріалом і реєстрації частки взаємодії. Біосенсори застосовують при вивченні міжмолекулярних взаємодій (визначення швидкостей реакцій асоціації й дисоціації), вивченні та контролі процесів формування тонких плівок (мікро- і наноелектроніка); біосумісні матеріали (адсорбція білків і полімерів, біодеградація поверхонь і плівок).

До ***хімічних*** належать такі види сенсорів: електрохімічні, потенціометричні, амперметричні, кулонометричні, кондуктометричні, спектрофотометричні, оптичні, люмінесцентні, термометричні, електричні, напівпровідникові сенсори на основі оксидів металів, польові транзистори, органічні напівпровідники, чуттєві до зміни маси, п'єзоелектричні, акустичні на поверхневих хвилях.

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

Газові сенсори – це пристрої, що реагують на присутність різних газів у певному середовищі. Газові сенсори застосовуються для детектування й кількісного моніторингу присутності активних донорно-акцепторних газів.

Для визначення газів зараз використовується ряд ***газових сенсорів***, серед яких можна виділити каталітичні, теплопровідні, електрохімічні, резистивні, механічні, оптичні, акустичні й ін. Принцип дії кожного з наведених вище типів сенсорів базується на певних процесах, що покладені в основу формування їхньої чутливості. Зокрема, ***у каталітичних сенсорах*** вимірюється кількість теплоти, що виділяється при проходженні каталітичної реакції окиснення газу, що аналізується. Основою роботи ***сенсорів із теплопровідності*** є різна швидкість втрати тепла нагрітим чутливим елементом у середовищі різних газів, які мають різні теплопровідності. ***Електрохімічні сенсори*** реагують на газ зміною своїх електрохімічних властивостей (величин електричного струму або потенціалу електродів) унаслідок перебігу окисно-відновних реакцій за участю газу, що аналізується, на електродах електрохімічних комірок. При адсорбції газів на металах, зокрема водню на металічному паладії, відбувається зміна об'єму металу, що і вимірюється ***механічними сенсорами***. ***Акустичні сенсори*** детектують зміну частоти акустичних хвиль, яка виникає при адсорбції різних газів на поверхні. За допомогою ***оптичних сенсорів*** вимірюють зміну в оптичних властивостях матеріалу, що зумовлюються взаємодією чутливого шару з газом.

Широкого застосування набули також п'єзокварцеві (п'єзоелектричні або акустоелектричні із шаруватими структурами), іон-провідні, оптичні та ємнісні газові сенсори. Основою дії ***п'єзокварцевих сенсорів*** є зміна частоти коливань п'єзоелектричного звукопроводу елемента при адсорбції аналізованого газу адсорбційними плівками Ленгмюра – Блоджетт. Дія ***іон-провідних газових сенсорів*** базується на процесі утворення іонів у газочутливому шарі сенсора, що є твердим іонним провідником, при окисно-відновних або кислотно-основних перетвореннях

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

аналізованого газу. Дія ***оптичних сенсорів*** заснована на тому, що при подачі газу на чутливий шар такого сенсора змінюється величина світлопропускання; ця зміна реєструється вбудованим спектроскопом. Іноді в таких сенсорах реєструють зміну інтенсивності флуоресценції. Принцип дії ***ємнісних газових сенсорів*** оснований на визначенні зміни електричної ємності чутливого шару сенсора між двома електродами у присутності певного газу.

Для кожного типу наведених сенсорів існують свої переваги й недоліки, які відображаються на їхніх характеристиках. Зокрема, каталітичні сенсори часто мають погану швидкодію та схильні до отруєння матеріалу сенсора, теплопровідні є не стійкими до дії газів-окисників (O_2), електрохімічні сенсори мають високу вартість і нетривалий термін роботи, механічні сенсори мають незадовільні динамічні характеристики, на оптичні сенсори негативно впливає зовнішнє світло, акустичні сенсори дуже чутливі до вологості. Порівняння існуючих сенсорів проводять шляхом співставлення сукупності їхніх основних характеристик.

1.3. Основні характеристики сенсорів

Основними характеристиками при функціонуванні сенсора є чутливість сенсора, поріг чутливості, швидкодія сенсора (час відгуку і час релаксації сенсора), стабільність, селективність, робоча температура й номінальна статична характеристика перетворення.

Чутливість сенсора – це відношення зміни величини вихідного сигналу (величини електричного опору для резистивних сенсорів) до зміни концентрації аналізованого газу. Чутливість адсорбційно-напівпровідникового сенсора це його здатність змінювати свою електричну провідність (електричний опір) у присутності аналізованого газу. При порівнянні сенсорів, вимірювання чутливості яких проходить в однакових умовах (за умови сталості концентрації газу-аналіту), за міру чутливості часто використовують відношення величини електричного опо-

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

ру сенсора у повітрі (R_o) до величини його електричного опору у присутності газу, що аналізується ($R_{газ}$).

Поріг чутливості газового сенсора – це мінімальна концентрація аналізованого газу, на яку є сенсорний відгук.

Сенсор повинен миттєво змінювати свій опір у присутності вимірюваного газу, тому важливим параметром сенсора є його швидкодія.

Швидкодія сенсора характеризується часом відгуку сенсора та часом релаксації. Швидкодія сенсора визначається часом, за який вихідний сигнал сенсора набуває постійного значення при незмінній концентрації аналізованого газу. ***Час відгуку сенсора*** ($t_{0,9}$) – це проміжок часу, за який величина вихідного сигналу сенсора досягає значення 90 % від його сталого значення при зміні довкілля з повітря на аналізований газ. На практиці часто використовуються величини $t_{0,9}$ і $t_{0,7}$, які відповідають часу набуття 90 % і 70 % значення від постійної величини сигналу сенсора. ***Час релаксації сенсора*** ($\tau_{p0,1}$) – це час, за який відбувається повернення сигналу сенсора до 10 % від початкової величини його сигналу, при заміні газу, що аналізується, на повітря.

Не менш важливим параметром сенсора є його селективність.

Селективність – здатність сенсора реагувати виключно на присутність певного аналізованого газу, і не відчувати присутність інших газів у суміші. Часто саме селективність визначає споживацькі якості сенсора.

Стабільність – властивість сенсора зберігати сталими його основні параметри при довготривалій експлуатації. Лише стабільний сенсор може використовуватись у приладах і гарантувати точність вимірювань.

Робоча температура – температура чутливого шару, яка створюється нагрівачем сенсора під час вимірювання. На сучасному етапі розвитку сенсорних технологій намагаються досягти якомога меншого значення робочої температури для зменшення енергоспоживання сенсорів.

Номінальна статична характеристика перетворення (НСХП) – це залежність між значеннями величин сигналів сенсора на вході та виході засобу вимірювання у статичному режи-

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

мі, що приписується засобу вимірювання і виражена у вигляді формули, графіка чи таблиці. Для сенсорів НСХП – це залежність сталого значення величини сигналу сенсора (у статичному режимі) від концентрації аналізованого газу. При проектуванні приладів номінальну статичну характеристику перетворення намагаються зробити лінійною.

Спроба покращення однієї сенсорної характеристики доволі часто може призводити до погіршення інших, наприклад, зниження робочої температури сенсора призводить до погіршення часу його швидкодії та релаксації, а збільшення робочої температури зменшує термін експлуатації сенсора та, відповідно, його стабільність.

Для успішного впровадження сенсора на практиці обов'язковою є наявність сукупності його певних характеристик залежно від мети використання приладу. Зокрема, для індикаторів газів, що призначаються лише для фіксації присутності певного газу обов'язковою вимогою є висока швидкодія сенсорів і прийнятний поріг їхньої чутливості. Якщо сенсори створюються для газоаналізаторів, які призначаються для вимірювання концентрації аналізованого газу в межах заданої похибки, то на перший план виходить необхідність відтворюваності та стабільності сигналу сенсора й лінійність НСХП у широкому концентраційному діапазоні газу-аналіту. При створенні портативних газоаналітичних приладів необхідним є низьке енергоспоживання сенсорів.

Для використання в газоаналітичних приладах різного призначення перспективними є **резистивні сенсори**. В основу роботи резистивних сенсорів покладено здатність змінювати їхній електричний опір у присутності аналізованого газу. До резистивного типу сенсорів належать сенсори на основі металічних резисторів та адсорбційно-напівпровідникові сенсори, газочутливий шар яких, зазвичай, виготовляють із напівпровідникових оксидів. Резистивні сенсори збалансовано поєднують у собі високі показники всіх сенсорних характеристик, хоча й не позбавлені деяких недоліків. Порівняння характеристик резистивних сенсорів водню наведено в табл. 1.2.

Видавничо-поліграфічний центр
Київський університет
Версія не для друку

Таблиця 1.2

Порівняння характеристик резистивних сенсорів водню

Тип сенсора	Переваги	Недоліки
Металічний резистор	➢ Широкий діапазон детектування водню ➢ Висока швидкодія ➢ Селективність до H_2 ➢ Довготривала стабільність	➢ Вплив температури довкілля ➢ Вплив тиску довкілля ➢ Отруєння CO, SO_2, H_2S ➢ Старіння ➢ Висока собівартість
Адсорбційно-напівпровідниковий	➢ Висока чутливість ➢ Висока швидкодія ➢ Широкий діапазон робочих температур ➢ Низька собівартість ➢ Низьке енергоспоживання ➢ Робоча атмосфера – повітря	➢ Низька селективність ➢ Вплив вологості ➢ Старіння та деградація газочутливого шару

Основними факторами, які є вирішальними для забезпечення властивостей хімічних (зокрема, резистивних) сенсорів, є функція рецептора інформації та її передачі. Рецепторна функція сенсора залежить від окисно-відновних і кислотних властивостей поверхні, від домішок специфічних промоторів реакції, адсорбції кисню й води тощо. Функція передачі інформації визначається, насамперед, висотою бар'єра Шоттки й залежить від рухомості носіїв струму, розміру зерен чутливого матеріалу, хімічних добавок.

З огляду на те, що при аналізі деяких повітряно-газових сумішей, зокрема, повітря з промислових зон, а також при виявленні витоків газів із магістралей і ємностей різного призначення, існує висока ймовірність наявності в них домішок, таких як CO, SO_2, H_2S, які легко отруюють поверхню металічних резисторів, більш доцільним для визначення широкого кола газів-аналітів вважається використання ***адсорбційно-напівпровідникових сенсорів*** на основі оксидних матеріалів. Сенсор змінює

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

властивості під впливом довкілля. Принцип дії адсорбційно-напівпровідникового газового сенсора базується на зміні його електричного опору (електричної провідності) при проходженні газоповітряної суміші через поверхню сенсора. Зміна електричного опору в таких сенсорах відбувається за рахунок зміни кількості хемосорбованого на поверхні кисню внаслідок взаємодії цього кисню з аналізованими газами. Чим більшою є ця зміна у присутності аналізованого газу, тим більш чутливим вважається сенсор. Перші адсорбційно-напівпровідникові сенсори були створені у Японії, яка і зараз є провідною у світі з виробництва таких сенсорів.

1.4. Галузі застосування адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів

Аналіз інформаційних матеріалів щодо засобів контролю довкілля показує, що найбільш актуальним натепер є визначення мікроконцентрацій горючих і токсичних газів (H_2, CO, CH_4 тощо). В аналізаторах цих газів широко використовуються різні типи хімічних сенсорів: електрохімічні, оптичні, термохімічні, адсорбційно-напівпровідникові тощо. Достатньо великого поширення для контролю вмісту горючих і токсичних газів в довкіллі та в приміщеннях, зокрема з протипожежною метою, набули прилади, основою роботи яких є адсорбційно-напівпровідниковий метод вимірювання. Такі газо-аналітичні прилади створюються на базі адсорбційно-напівпровідникових сенсорів із чутливими елементами з композиційних матеріалів на основі оксидів, які зараз мають найбільш широке впровадження серед хімічних сенсорів. Прилади на їхній основі досить прості, мають малу масу й габарити, хорошу швидкодію, великий термін служби, із ними можна працювати в широкому діапазоні температур довкілля.

Виходячи зі швидкості дифузії газів і конвекції повітряної маси у приміщенні, а також, динаміки розвитку пожежонебезпечного процесу, до сенсорів висувають певні вимоги зі швид-

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

кодії: час відгуку сенсора повинен бути не меншим 3–10 с. Напівпровідникові сенсори виявляють кращу швидкодію порівняно з електрохімічними сенсорами, оскільки швидкодія останніх не менша за 30 с.

Щоб мати можливість одночасного вимірювання й низьких концентрацій легкозаймистих газів (1 ppm), і великих концентрацій (до 5 %) горючих газів, треба мати динамічний діапазон в чотири порядки, як для токсичних, так і для горючих газів, а його мають лише напівпровідникові сенсори.

Як видно з табл. 1.3, газоаналітичні прилади з різними типами сенсорів мають свої галузі застосування, але для протипожежних цілей придатний лише напівпровідниковий.

Таблиця 1.3

Галузі застосування сенсорів для детектування горючих і токсичних газів

<table>
<tr><td>Концентрація газу</td><td colspan="8">0,1 ppm 1 ppm 10 ppm 100 ppm 0,01 % 0,1 % 1 % 10 % 100 %</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Горючі: H_2, CH_4, C_3H_8, спирт</td><td colspan="6">напівпровідникові</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="3"></td><td colspan="4">термокаталітичні</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="5"></td><td colspan="3">термокондуктометричні</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Токсичні: CO, H_2S, Cl_2,</td><td colspan="4">напівпровідникові</td><td colspan="4"></td></tr>
<tr><td colspan="3">електрохімічні</td><td colspan="5"></td></tr>
<tr><td colspan="4"></td><td colspan="4">оптичні</td></tr>
</table>

Електрохімічні сенсори не можуть застосовуватися для детектування вибухонебезпечних концентрацій газів, і їхня вартість надмірна для масового використання таких приладів.

Адсорбційно-напівпровідникові сенсори широко застосовуються як датчики для контролю газового складу середовища проживання людини, складу газу в технологічних процесах та

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

інших галузях (табл. 1.4). Завдяки їхній високій чутливості та стабільності, сенсори дозволяють визначати концентрацію горючих газів (метану, пропану, водню тощо) у повітрі в інтервалі від 0,001 % до декількох відсотків), а також токсичних газів (чадного газу, хлору, діоксиду азоту, фосфіну, сірковуглецю) на рівні гранично допустимих концентрацій.

Таблиця 1.4

Галузі застосування напівпровідникових сенсорів різних газів

Аналізований газ (пара)	**Галузі застосування напівпровідникових сенсорів**
Етиловий спирт	Для контролю стану сп'яніння водіїв, При виробництві алкогольної продукції
Пари органічних розчинників	Для контролю парів розчинників у хімчистках, фарбувальних і ремонтних цехах
Чисте повітря	Виробництво очисників повітря, кондиціонерів і систем вентиляції приміщень
Ароматичні гази Аміни Леткі сульфіди	Для контролю витоків у сховищах газів
Чадний газ (CO), водень (H_2)	Для виявлення осередків тління і займання, контролю загазованості в житлових приміщеннях, виробничих приміщеннях, шахтах, транспортних тунелях і при регулюванні двигунів автотранспорту
Метан (CH_4) Пропан (C_3H_8) Водень (H_2) Інші горючі гази (C_xH_y)	Для контролю загазованості приміщень від витоків газу, в обладнанні та газопроводах. Для забезпечення пожежовибухобезпечності при використанні газів у різних галузях промисловості й комунального господарства (шахти, тунелі, газопроводи, газифіковані судна й автомобілі, склади палива, хімічні виробництва)
NH_3	Для контролю витоків холодильного обладнання та рефрижераторів, що застосовуються в автотранспорті, овочесховищах, комунальних і промислових підприємствах, в агротехнічних виробництвах
NO_2	Для контролю застосування та зберігання добрив у сільському господарстві

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Адсорбційно-напівпровідникові сенсори можуть також використовуватися для одночасного та селективного визначення концентрації кисню і водню в інертних газах, наприклад, для ракетної техніки. Низька вартість і малі розміри дозволяють вбудовувати сенсори, наприклад, у трубопроводи та проводити аналізи без відбору проби або в побутові прилади. Висока швидкодія і чутливість сенсорів роблять їх незамінними при використанні для контролю виробництва технологічних газів. Натепер одним із головних енергоносіїв лишається природний газ. Однак його використання пов'язане з можливістю утворення вибухонебезпечних сумішей із повітрям, тому необхідним є контроль за появою витоків природного газу в повітрі промислових і побутових приміщень. Для нагріву металооксидні сенсори потребують рекордно низької для свого класу потужності, вони призначені для застосування в сигналізаторах витоків газу і системах пожежної сигналізації (як стаціонарних, так і кишенькових). Термін безперервної роботи цих сенсорів у повітряній атмосфері становить більше трьох років. Можливість роботи адсорбційно-напівпровідникових сенсорів у широкому діапазоні температур довкілля робить перспективним їхнє використання у промисловості як детекторів газосигналізаторів витоків природного газу та в домашньому господарстві для побуту.

1.5. Переваги використання адсорбційно-напівпровідникових сенсорів

Адсорбційно-напівпровідникові сенсори мають багато переваг перед іншими типами сенсорів. Зокрема, такі сенсори:

- можуть створюватися для будь-якого типу газів (або пари): водню, аміаку, оксиду вуглецю (II), вуглеводнів, летких спиртів, кетонів та альдегідів, оксидів азоту, сірководню і його органічних похідних, фосфорорганічних сполук;
- мають високу чутливість і хорошу швидкодію (до декількох секунд);

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

➢ здатні функціонувати в широкому діапазоні температур довкілля;

➢ мають великий термін служби, малі масу та габарити;

➢ сумісність із сучасною електронікою, мале енергоспоживання (до 0,5 Вт).

Адсорбційно-напівпровідникові сенсори на основі діоксиду олова набули широкого впровадження у практику для визначення та вимірювання мікроконцентрацій газів у повітрі. Адсорбційно-напівпровідникові сенсори використовуються в різних галузях промисловості для вирішення певних завдань:

➢ у гірничій, нафтодобувній нафтопереробній промисловості – для контролю вмісту метану та сірководню у шахтних приміщеннях;

➢ у хімічній промисловості для контролю водню, амоніаку, монооксиду вуглецю; у технологічних схемах отримання H_2, NH_3, азотної кислоти, амонійних добрив;

➢ у медицині при визначенні стану хворого за вмістом різних сполук у повітрі, яке він видихає;

➢ у харчовій промисловості для контролю якості продуктів.

1.6. Способи виготовлення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів

На властивості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів суттєво впливає їхня конструкція. Адсорбційно-напівпровідникові сенсори ***за способом виготовлення*** поділяються на три основні групи – спечені об'ємні сенсори, тонкоплівкові та товстоплівкові сенсори.

Спечені об'ємні сенсори, зазвичай, виготовляють методом пресування у вигляді таблеток і намистинок. При довготерміновій експлуатації таких сенсорів, за рахунок не відокремленості нагрівача від чутливого матеріалу, спостерігається зміна його складу та структури поблизу нагрівача, за рахунок чого змінюється електричний опір сенсора і характер його залежності від концентрації газу. Це є основним недоліком таких сенсорів, що

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

призводить до їхньої деградації й робить сенсори непридатними для використання в аналітичних приладах.

Тонкоплівкові сенсори виготовляють за допомогою різноманітних методів нанесення плівок нанометрової товщини на сенсорні підкладки. Серед таких методів є хімічне осадження з газової фази (chemical vapour deposition – CVD) і фізичне осадження з газової фази (physical vapour deposition – PVD), плазмове та магнетронне розпилення, а також метод розкручувального нанесення "спін-коутінга" з подальшими температурними чи хімічними модифікаціями. Хоча тонкоплівкова технологія виготовлення сенсорів користується все більшою популярністю, однак суттєвим недоліком у цьому випадку є необхідність використання унікального коштовного обладнання. Більш поширеною є товстоплівкова технологія, що пов'язано з меншою швидкістю деградації, що її зазвичай мають товстоплівкові сенсори.

Товстоплівкові сенсори, у яких нагрівач відокремлений від газочутливого шару, за способом виготовлення поділяють на ***трубчаті*** та ***планарні***. У трубчастих сенсорах усередині трубки, що виготовлена з термостійкого оксиду алюмінію (Al_2O_3), розміщують нагрівач для створення необхідної температури газочутливого шару сенсора, а на зовнішню поверхню наносять покриття з газочутливого матеріалу (наприклад, оксиди металів) і виводи контактів. Натепер більшого поширення набули планарні товстоплівкові сенсори, завдяки зручності їхнього виготовлення. При серійному виробництві товстоплівкових сенсорів контактні площадки, нагрівач і чутливий шар сенсорів виготовляють шляхом послідовного нанесення різних паст на поверхню плати методом трафаретного друкування з наступним спіканням. Пастами, що наносяться, є суспензії дрібнодисперсних порошків металів та оксидів в органічних речовинах.

Більш технологічні планарні сенсори поділяють на **тонкоплівкові** (з товщиною шару від 1 до 100 нм) і **товстоплівкові** (від 100 до 1000 нм) сенсори.

Натепер для застосування сенсорів на практиці, зазвичай, надають перевагу товстоплівковій планарній конструкції сенсорів.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

1.6.1. Будова товстоплівкових адсорбційно-напівпровідникових сенсорів газів

Принципова схема будови планарного товстоплівкового адсорбційно-напівпровідникового сенсора представлена на рис. 1.1.

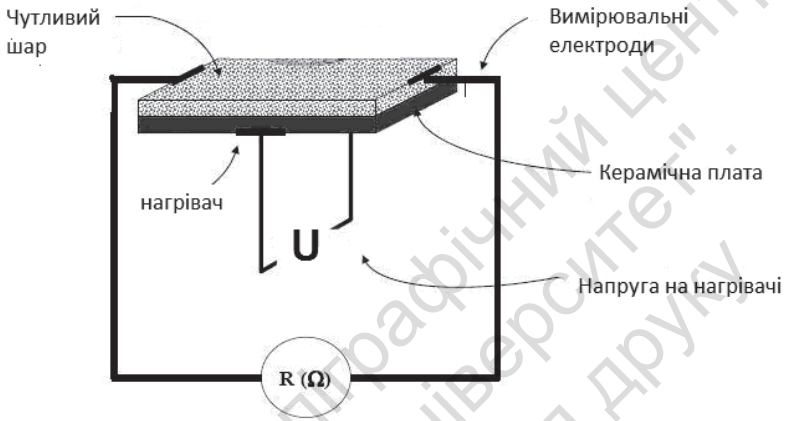


Рис. 1.1. Принципова схема будови планарного товстоплівкового адсорбційно-напівпровідникового сенсора

Як видно з рис. 1.1, сенсор складається з плати, на яку з одного боку наносять вимірювальні електроди й чутливий шар, що міститься між вимірювальними електродами, а з іншого боку – керамічної плати сенсора знаходиться нагрівач. Керамічна плата адсорбційно-напівпровідникового сенсора є базою для газового сенсора. Вона частково захищає чутливий шар від механічних ушкоджень, забезпечує електричну ізоляцію чутливого шару від нагрівача, і тому повинна задовольняти певні вимоги. Керамічна плата адсорбційно-напівпровідникового сенсора повинна мати:

- високу механічну міцність при порівняно невеликій товщині (сотні мікрометрів – для товстоплівкових сенсорів; сотні нанометрів – для тонкоплівкових сенсорів);
- досить високе значення діелектричної проникності;
- високу теплопровідність;

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

➢ хімічну інертність до нанесеного матеріалу й газових компонентів довкілля;

➢ високу фізичну й хімічну стійкість при періодичному нагріванні до високих температур (порядку 600 ºС);

➢ чистоту поверхні;

➢ погоджений коефіцієнт термічного розширення (КТР) плати з КТР матеріалів, що наносяться на неї;

➢ високий питомий об'ємний опір;

➢ відмінну хімічну і фізичну сумісність із нанесеними матеріалами для забезпечення надійного зчеплення товстих плівок із платою;

➢ хорошу відтворюваність при виготовленні;

➢ недефіцитність матеріалів і низьку собівартість.

Товстошарова технологія має ряд переваг перед тонкошаровою, а саме, широкі можливості масового автоматизованого виробництва при досить простому устаткуванні (можливість конвеєрного виробництва при друкуванні, спіканні, низька собівартість, відносна нечутливість до якості поверхні плати, досить високий відсоток виходу придатних для вимірювань газів сенсорів тощо.

Зовнішній вигляд газочутливого шару адсорбційно-напівпровідного сенсора, виготовленого за товстоплівковою технологією, наведено на рис. 1.2.

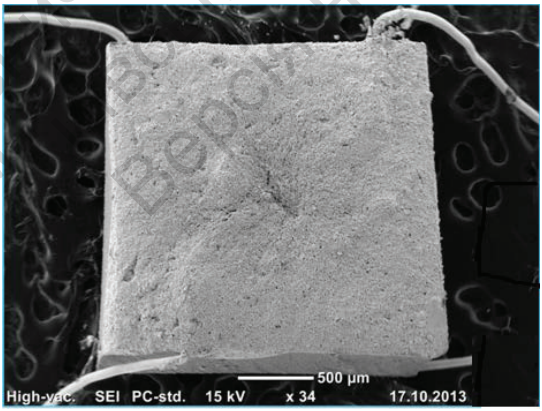


Рис.1.2. Мікрофотографія (СЕМ) плати сенсора з нанесеним газочутливим шаром

Видавничо-поліграфічний центр "Волинський університет імені Лесі Українки"

1.6.2. Технологія створення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів

Створення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів починається із виготовлення плати сенсора. Плата є несучим елементом для нагрівача, контактних площадок і газочутливого шару сенсора (рис. 1.3). Вона повинна мати хорошу теплопровідність, механічну міцність, високу фізичну та хімічну стійкість при нагріванні до високих температур, високий питомий опір, сумісність із матеріалами, що на неї наносяться.

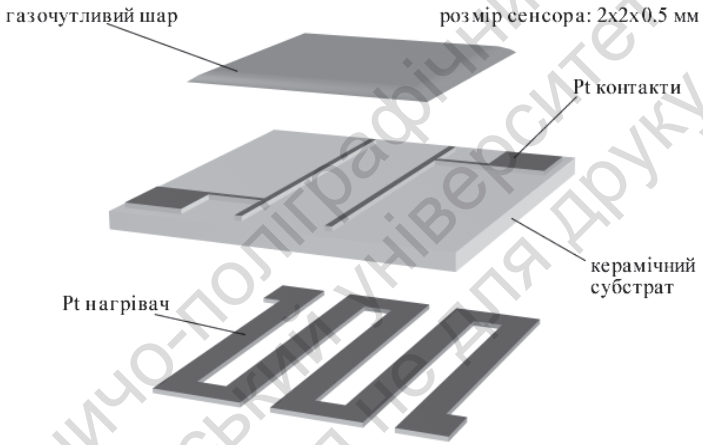


Рис. 1.3. Конструкція товстоплівкового планарного сенсора

Більшості перерахованих властивостей найкраще задовольняє кераміка з високим (94–97 %) вмістом оксиду алюмінію.

Для виготовлення нагрівачів і провідникових елементів адсорбційно-напівпровідникових сенсорів самим перспективним матеріалом є платина, яка є інертною до окиснення, має високу термічну та хімічну стійкість і хорошу сумісність із напівпровідниковими газочутливими шарами різного складу. Для поліпшення адгезійних властивостей під платину іноді наносять шар талію, титану чи іншого тугоплавкого металу.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Найбільш технологічними є планарні товстоплівкові сенсори, у яких контактні площадки, нагрівач і чутливий шар виготовляють шляхом послідовного нанесення на поверхню плати з подальшим їхнім спіканням. Конструкцію планарного товстоплівкового сенсора, розробленого на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Київського університету імені Тараса Шевченка, представлено на рис. 1.3.

Варто зазначити, що на чутливість товстоплівкових сенсорів до газів-відновників (H_2, CO та інших) впливає також товщина газочутливого шару. Тому при виготовленні серії сенсорів потрібно чітко контролювати умови нанесення газочутливого матеріалу для забезпечення сталого значення товщини газочутливого шару. Це необхідно для одержання сенсорів із відтворюваними та схожими характеристиками.

1.7. Напівпровідникові матеріали

До напівпровідників належить велика кількість матеріалів, що відрізняються один від одного внутрішньою структурою, хімічним складом і електричними властивостями. Згідно з хімічним складом, кристалічні напівпровідникові матеріали ділять на чотири групи:

- матеріали, що складаються з атомів одного елементу: германій, кремній, селен, фосфор, бор, індій, галій та ін.;
- матеріали, що складаються з оксидів металів: діоксид олова, діоксид титану, оксид міді, оксид цинку, оксид кадмію й ін.;
- матеріали на основі сполук атомів третьої і п'ятої груп системи елементів Д. І. Менделєєва. До цієї групи належать сполуки сурми з індієм, із галієм та інші, сполуки атомів другої і шостої груп, а також сполуки атомів четвертої групи;
- напівпровідникові матеріали органічного походження, наприклад поліциклічні ароматичні сполуки: антрацен, нафталін та ін.

За кристалічною структурою напівпровідникові матеріали ділять на дві групи: монокристалічні та полікристалічні напівпровідники. До першої групи належать матеріали, що отримуються у вигляді великих одиночних кристалів (монокристали). Серед них можна назвати германій, кремній, із яких вирізають

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

пластинки для випрямлячів та інших напівпровідникових приладів. Друга група матеріалів – це напівпровідники, що складаються з безлічі невеликих кристалів, з'єднаних один з одним. Полікристалічними напівпровідниками є: селен, карбід кремнію тощо. За величиною питомого об'ємного опору напівпровідники займають проміжне положення між провідниками й діелектриками. Загальною властивістю для напівпровідників є те, що вони виявляють електронну й діркову провідність.

1.8. Склад газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів

1.8.1. Вимоги до напівпровідникових матеріалів

Для забезпечення необхідних сенсорних характеристик до напівпровідників усіх форм, що використовуються як матеріали для газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів, висувається ряд вимог, серед яких основними є:

- хімічна інертність матеріалів, що дозволяє досягти стабільності роботи сенсорів протягом тривалого часу, і, таким чином, покращити метрологічні показники приладу, у якому використовують ці сенсори та значно знизити вартість його обслуговування. Достатня хімічна стійкість матеріалу газочутливого шару сенсора визначає термін його служби;
- здатність матеріалу до адсорбції газів, що буде визначати зміну провідності адсорбційно-напівпровідникових сенсорів;
- матеріал не повинен утворювати стійких хімічних сполук з адсорбованими частинками;
- матеріали мають володіти достатньою механічною та термічною міцністю.

Широкі можливості напівпровідникових газових сенсорів для детектування різних газів і пари у повітрі чи в інертних середовищах забезпечуються різноманіттям оксидів металів і їхніх композицій, а також різною модифікуючою дією на ці матеріали (легуванням, опроміненням, додатковою дією електричних й магнітних полів, формуванням гетеросистем, температурними умовами обробки).

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

1.8.2. Матеріали для створення газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів

Як матеріали газочутливого шару для адсорбційно-напівпровідникових сенсорів використовуються оксиди, що мають напівпровідникові властивості, при цьому найчастіше застосовують оксиди металів, що важко відновлюються. Типовими представниками таких оксидів є SnO_2, ZnO, WO_3, TiO_2 та ін. Ці оксиди, зазвичай, мають нестехіометричний склад, і тому вільні електрони їхніх кисневих вакансій можуть робити внесок в електричну провідність оксидів. У переважній більшості для створення сенсорів використовують напівпровідники n-типу, причому з цією метою краще використовувати полікристалічні матеріали, ніж монокристали.

Дещо менш поширеними матеріалами для чутливого шару сенсорів є: α-Fe_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3, Nb_2O_5, ZrO_2, CeO_2, Cu_2O, V_2O_5; іноді при створенні чутливого шару використовуються більш складні системи ($SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $LaCoO_3$, $LaFeO_3$ тощо).

Оксиди металів SnO_2, ZnO, In_2O_3, WO_3 є широкозонними напівпровідниками n-типу провідності та виділені в групу "прозорих провідних оксидів" завдяки унікальному набору функціональних властивостей, із яких найбільш важливими є електропровідність, прозорість у широкому діапазоні спектру та висока реакційна здатність поверхні. Встановлено, що сенсорним ефектом володіють всі напівпровідники, однак саме група напівпровідникових оксидів SnO_2, ZnO, In_2O_3, WO_3 характеризується рекордною газовою чутливістю. Такі широкозонні домішкові напівпровідники мають дуже високу чутливість до адсорбції, що пов'язано з практично повною відсутністю в них власних носіїв заряду і, як наслідок, величезну чутливість їхньої електропровідності до легування будь-якого типу.

Варто зазначити, що такі оксиди, як SnO_2, ZnO, TiO_2, WO_3 та інші здебільшого відповідають вимогам до матеріалів газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів, що викладені в попередньому розділі. За рахунок своїх фізико-хімічних властивостей лідуюче положення серед інших оксидів

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет імені Бориса Грінченка

займає SnO_2 та змішані оксиди на його основі, зокрема SnO_2/SiO_2, SnO_2/In_2O_3, SnO_2/Sb_2O_5, SnO_2/TiO_2 та ін.

Забезпечення певного оптимального значення електричної провідності матеріалу досягають уведенням деяких добавок (Sb^{5+}, Al^{3+}, Pd^{2+}, CaO та ін.). Для підвищення чутливості сенсорного матеріалу та швидкодії сенсору до складу напівпровідникової оксидної матриці вводять різноманітні активуючі добавки (метали, оксиди металів тощо). Ефективною вважають технологію, що передбачає отримання чутливого шару сенсора створенням спеціальних гетероконтактів між *p*- і *n*-типом напівпровідників таких, як CuO/SnO_2, CuO/ZnO, La_2CuO_4/ZnO, що є основними каталізаторами для перебігу каталітичних реакцій.

Як сенсорний матеріал використовують діоксид титану (TiO_2), який у газочутливому шарі сенсору є одним із найстабільніших матеріалів для застосування при підвищених температурах і який має здатність детектувати деякі гази при температурах нижче 400 °C внаслідок реакції з адсорбованим на його поверхні киснем. Вивчаються також сенсорні матеріали на основі $SrTiO_3$, що модифіковані різними хімічними добавками. Такі матеріали перспективні для детектування кисню у двигунах внутрішнього згорання. Це так звані "лямбда-сенсори".

Як матеріал для створення сенсорів використовується також WO_3. Сенсори на основі WO_3 показали високу чутливість до деяких газів. Показано, що висота бар'єру Шоттке для WO_3 значно менша, ніж для SnO_2.

Для виготовлення основи чутливого шару сенсора найбільш поширеним сенсорним матеріалом напівпровідникових газових сенсорів є діоксид олова (SnO_2).

1.8.3. Використання SnO_2 як сенсорного матеріалу

Використання напівпровідникового діоксиду олова як газочутливого матеріалу дозволяє забезпечити чутливість до широкого спектру горючих і хімічно активних газів, що знаходяться в повітряному середовищі й газових сумішах. Приблизно в 90 % усіх адсорбційно-напівпровідникових сенсорів основою напівпровідникового газочутливого шару є SnO_2. Діоксид олова –

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

SnO_2 (каситерит) − кристалізується в тетрагональній сингонії (структура рутилу, просторова група P4/mnm, a = *b* = 4,7373 Å, c = 3,1864 Å, α = β = γ = 90º). Елементарна комірка SnO_2 містить шість атомів: два атоми олова й чотири атоми кисню (рис. 1.4). У кристалічній ґратці SnO_2 кожен з атомів олова міститься в оточенні атомів кисню, що розташовані у вершинах правильного октаедру, і кожен з атомів кисню оточений трьома атомами олова, що розташовані у вершинах рівностороннього трикутника. Величини іонних радіусів O^{2-} і Sn^{4+} мають значення, відповідно, 1,40 і 0,71 Å. При дослідженні області гомогенності фази SnO_2 встановлено, що в температурному інтервалі 473–1423 К діоксид олова характеризується надлишковою нестехіометричною концентрацією олова, яка обумовлює дефіцит кисню. Величина відхилення складу SnO_2 від стехіометрії залежить від температури та змінюється в діапазоні 10^{-2}–10^{-3} ат.%. Відомості про природу власних атомних дефектів у SnO_2, що отримані з аналізу залежності складу твердої фази від величини рівноважного парціального тиску пари кисню, свідчать на користь утворення в діоксиді олова іонізованих вакансій кисню V_o^{2+}.

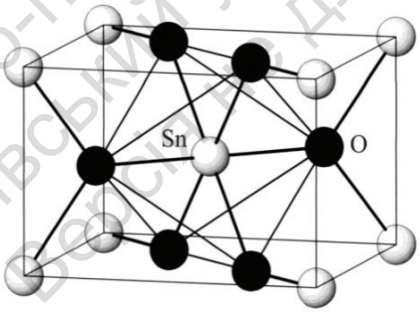


Рис.1.4. Елементарна комірка SnO_2

За рахунок "часткової" іонізації (розрахунки показують, що атоми олова мають заряд 2,52, а атоми кисню – –1,26) і наявності власних дефектів у структурі кристаліту (в основному поверхневих кисневих вакансій), SnO_2 виявляє властивості напівпровідника *n*-типу. SnO_2 є широкозонним напівпровідником *n*-типу з ши-

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

риною забороненої зони 3,6 еВ, яка може варіюватися в значному діапазоні (3,6–5,2 еВ) залежно від методу синтезу матеріалу, розміру кристалітів і їхньої морфології. Провідність SnO_2 залежить від температури (при високих температурах концентрація носіїв зростає, а їхня рухомість зменшується), від ступеня легування, умов синтезу та парціального тиску кисню під час відпалу.

Склад реальної поверхні SnO_2 значною мірою визначається умовами синтезу, зокрема, температурою та парціальним тиском кисню в газовій фазі. Видалення частини кисню з відповідних положень кристалічної ґратки приводить до появи на поверхні координаційно-ненасичених атомів олова з координаційним числом 5 і 4 (Sn_{5c} і Sn_{4c}). Таким чином, на поверхні SnO_2 наявні різні активні центри, на яких може відбуватися адсорбція молекул із газової фази: вакансії місткового кисню, вакансії кисню в другому шарі, атоми олова Sn_{5c} і Sn_{4c}.

Адсорбція кисню й молекул води на зазначених активних центрах обумовлює наявність на поверхні гідроксильних груп і різних форм хемосорбованого кисню. Дослідження взаємодії діоксиду олова з атмосферним киснем методами ТПД, ЕПР і ІЧ-Фур'є спектроскопії показало, що в інтервалі температур 100–500 ºС відбувається хемосорбція кисню в молекулярній (O_2, O_2^-) і атомарній формах (O^-, O^{2-}) (рис. 1.5) при цьому молекулярні форми хемосорбованого кисню спостерігаються для температур нижче 150 ºС (рис. 1.5). Хемосорбований кисень обумовлює наявність у діоксиді олова приповерхневого шару, що збіднений на електрони.

Таким чином, діоксид олова є одним із найперспективніших сенсорних матеріалів завдяки, насамперед, його хімічній і термічній стабільності, які забезпечують стабільність створених на його основі сенсорів. SnO_2 є найбільш поширеним матеріалом при створенні напівпровідникових газових сенсорів, завдяки таким властивостям:

- електронному типу провідності (SnO_2 – напівпровідник n-типу);
- широкій забороненій зоні (ΔE = 3,6 еВ при 300 К);

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

➢ високій чутливості електропровідності при T = 300–800 К до стану поверхні й до перебігання окисно-відновних процесів на ній;

➢ високій адсорбційній здатності, обумовленій наявністю вільних електронів у зоні провідності, поверхневих і об'ємних кисневих вакансій, а також активного хемосорбованого кисню.

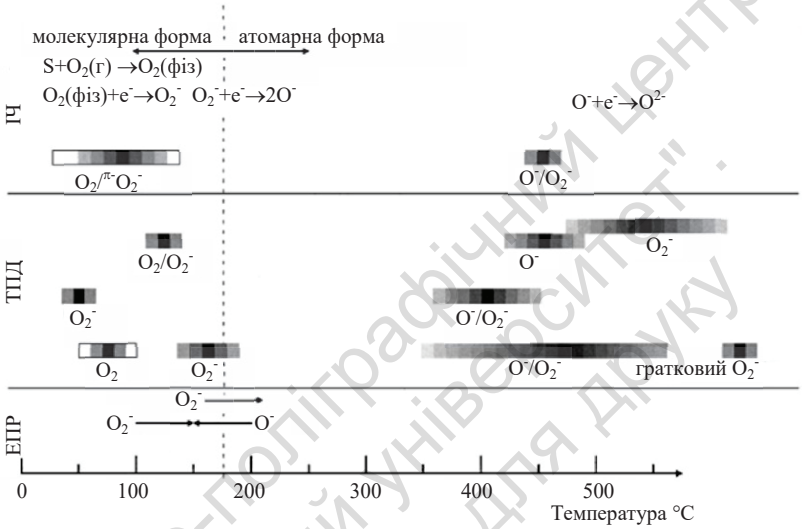


Рис. 1.5. Схематичне зображення температурних умов утворення різних видів хемосорбованого кисню на SnO_2

Отже, діоксид олова є високоомним напівпровідником *n*-типу з достатньо великою шириною забороненої зони. Хімічна стійкість SnO_2 відповідає вимогам до напівпровідників, які використовуються у цій сфері. Із часу першого запропонованого напівпровідникового оксиду для виявлення горючих газів у повітрі до теперішнього серійного виготовлення комерційних сенсорів діоксид олова досі є предметом інтенсивного вивчення його як чутливого шару газового сенсора. За обсягом використання при виготовленні сенсорів SnO_2 є поза конкуренцією порівняно з іншими напівпровідниковими оксидами.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

1.9. Методи одержання напівпровідникових оксидних сенсорних матеріалів

Очевидно, що для одержання оксиду металу, що використовується для створення газочутливого шару, можна було б використовувати стандартну мікроелектронну технологію, наприклад, нанесення на поверхню сенсора потрібного металу за допомогою термічного або магнетронного розпилення, і подальше окиснення цього металу до оксиду. Проте ці методи дають газочутливі шари дуже низької якості та механічно неміцні. Це пояснюється тим, що чутливість створюють певні дефекти на поверхні часточок оксиду, які утворюються в спеціальних умовах, а ці умови створити на готовому сенсорі неможливо.

Найбільш простими методами з технічного погляду, що використовуються для створення чутливого шару товстоплівкових сенсорів на основі полікристалічних матеріалів, є метод співосадження й термічний розклад сполук-прекурсорів.

1.9.1. Метод співосадження

Метод ***співосадження*** (осадження) широко використовується для синтезу сенсорних оксидних матеріалів, що можуть містити як один, так і декілька елементів. Серед способів утворення твердої фази в гомогенних розчинах найчастіше застосовують хімічні методи, зокрема, додавання лугу, кислоти або комплексоутворювачів. Утворенню твердої фази сприяє також зміна температури (охолодження) або заміна розчинника.

Метод співосадження є одним із найпростіших підходів, який використовується для приготування оксидних матеріалів газочутливого шару товстоплівкових адсорбційно-напівпровідникових сенсорів. Він полягає в гідролізі суміші солей металів (наприклад, $SnCl_4$ і $SbCl_3$) лугом (зазвичай, NH_4OH) у водному середовищі до утворення суміші відповідних гідроксидів. Луг додається по краплинах при постійному перемішуванні реакційної суміші. Отримані гідроксиди відфільтровуються, висушуються й термічно обробляються при високих температурах (400–800 °C) до утворення кінцевого оксидного матеріалу. Сен-

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

сорний матеріал, одержаний методом співосадження, потребує довготривалого подрібнення та просіювання для одержання порошку необхідної морфології, придатного для формування активного шару сенсорів. Крім того, необхідним є відмивання від хлорид-іонів, наявність яких у сенсорному матеріалі у великій кількості може негативно впливати на його сенсорні властивості.

На морфологію, текстуру та властивості оксидних сенсорних матеріалів, одержаних методом співосадження, впливають два процеси, що супроводжують утворення твердої фази. Перший процес – це процес зародкоутворення (нуклеації), тобто утворення в умовах осадження зародків частинок твердої фази, розміри яких більші або дорівнюють критичному розміру. Другий процес – це ріст зародків твердої фази, що призводить до укрупнення частинок, їхнього злипання та можливої агломерації. Розмір частинок напівпровідникових оксидних матеріалів, отриманих співосадженням, залежить від співвідношення швидкостей процесів зародкоутворення та росту зародків. У разі, коли осад матеріалу утворюється в умовах великого перенасичення розчину, швидкість зародкоутворення дуже велика – тоді збільшення кількості зародків твердої фази набагато перевищує швидкість росту зародків частинок і в подальшому з метастабільної неструктурованої аморфної фази, що складається з великої кількості дрібних частинок, одержують гомогенний оксидний матеріал з однорідними за розміром і будовою частинками. Варто зазначити, що збільшення розміру частинок може відбуватися також при контакті осаду з маточним розчином внаслідок зменшення питомої поверхні твердої фази. Оскільки процес гідролізу відбувається швидко, то частинки оксидних матеріалів можуть утворюватися в агломерованому вигляді, а їхні розміри досягати десятків і сотень мікрометрів. Сукупність усіх процесів призводить до широкого розподілення частинок за розмірами – від нанометрів до сотень мікрометрів, а одним із головних недоліків методу співосадження є неможливість контролювати морфологію кінцевого продукту. При створенні сенсорних напівпровідникових матеріалів така нерівномірність розмірів частинок сенсорних матеріалів призводить до погіршення швидкодії сенсорів і зниження їхньої чутливості.

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

Методом співосадження можна одержати й багатокомпонентні оксидні системи, хоча співосадження важкорозчинних сполук двох або більшої кількості металів з органічними лігандами рідко дозволяє одержати гомогенні змішані оксиди шляхом твердофазних реакцій при високих температурах. Значно ефективнішим є внесення сполуки певного складу, що містить два або більше елементів у потрібному співвідношенні, і використовується як прекурсор.

1.9.2. Термічний розклад сполук-прекурсорів

Для отримання багатокомпонентних оксидних систем застосовується переважно **термічний розклад сполук-прекурсорів**. Прекурсори повинні легко розкладатися при підвищенні температури. Прикладом можуть бути гетерополімолібдати заліза та вісмуту $[MMo_6O_{24}H_6]$ (M = Fe, Bi), які при прожарюванні утворюють гомогенний оксидний багатокомпонентний матеріал. Перспективними прекурсорами є змішані гідратовані гідроксокарбонати, що мають шарувату структуру. Великі можливості прекурсорів відкривають поліядерні координаційні сполуки різного типу для синтезу гомогенних змішаних оксидних матеріалів. Серед координаційних сполук, як прекурсори вивчалися різнометальні оксалати типу $\{NBu_4[M(II)Cr(ox)_3]\}_x$, де NBu^+ – катіон тетрабутиламонію, ox^{2-} – оксалат аніон, M(II) = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}; ряди різнометальних μ – окситриядерних карбоксилатних комплексів металів $[M(III)_2M(II)O(ac)_6L_3]\cdot nL$, де M(III) = Fe^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}; M(II) = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}; L = Py, H_2O. Молекулярна структура цих сполук містить три атоми метали, що з'єднані центральним атомом кисню $M(III)_2M(II)O$. Термічне розкладання цих сполук приводить до утворення змішаних оксидів із структурою шпінелі. Оскільки атоми металів у координаційних сполуках досить міцно зв'язані, то при термічному розкладанні комплексів це зумовлює утворення гомогенних оксидних фаз. Варто зазначити, що використання сполуки $[Sn(NMe_2)_2]_2$ як прекурсору, її послідовний розклад та окиснення приводять до формування наночастинок SnO_2 із середнім розміром до 30 нм.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

1.10. Методи введення каталітично-активних добавок до складу напівпровідникового матеріалу

Серед методів уведення каталітичних домішок до складу напівпровідникового матеріалу одним із найбільш поширених є метод просочування матеріалу в розчинах відповідних солей із подальшим їхнім висушуванням і прожарюванням для переведення гідроксидів металів у відповідні оксидні форми. Наприклад, для введення в діоксид олова добавок Pt і Pd застосовують розчини $PdCl_2$ і H_2PtCl_6, які мають різну концентрацію. Далі матеріал висушують і прожарюють при високій температурі. Уведення Pt і Pd значно підвищує чутливість сенсорів до водню.

Метод просочування також застосовують для введення каталітично-активних добавок солей 3d-металів (Co, Fe, Ni та Cu) до складу мікрокристалічного SnO_2. При цьому подальше прожарювання газочутливого шару сенсора при 590 °C приводить до одержання на поверхні зерен діоксиду олова відповідних оксидів металів.

Альтернативним варіантом технології введення каталітично-активних добавок до складу матеріалу-носія є додавання відповідних солей металів безпосередньо до реакційної суміші під час формування гелю. Саме в такий спосіб було проведено синтез Pd-вмісного нанорозмірного SnO_2 змішуванням тетрабутилату олова $Sn(OBut)_4$ у присутності поверхнево-активної речовини (Pluronic P123) із розчином оцтової кислоти. У ході повільного гідролізу тетра-бутилату олова та гелеутворення постадійно додавали розчин $Pd(CH_3COO)_2$. На відміну від методу просочування, у випадку якого добавки кристалізуються на поверхні вже готового матеріалу у вигляді кластерів, даний метод призводить до утворення твердих розчинів чи сумішей одного компоненту в іншому (у цьому випадку – твердого розчину PdO в SnO_2).

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

1.11. Хімічний склад газочутливого шару сенсорів на основі SnO_2

Властивості чутливого шару адсорбційно-напівпровідникового сенсора значною мірою залежать не лише від природи напівпровідникового матеріалу, але і від природи легуючих та/або каталітичних добавок і їхнього вмісту в газочутливому шарі сенсора. Хімічна природа та вміст таких добавок насамперед може впливати на електронні властивості напівпровідника, як поверхневі, так і об'ємні. Тобто, важливим фактором, що визначає сенсорні характеристики, є склад газочутливого шару сенсора.

1.11.1. Легуючі добавки до діоксиду олова

Серед добавок, які використовують для легування SnO_2 широкого розповсюдження набули елементи, що мають валентність більшу за IV (Sb, P) і меншу за III (Cl_2, F_2). Серед них найчастіше використовують Sb і F_2, оскільки іонні радіуси Sn(IV) і Sb(V), O(II) і F(I) близькі між собою (0,067 і 0,062 нм, 0,136 і 0,133 нм, відповідно).

Для зниження електричного опору сенсора до складу матеріалу його газочутливого шару часто вводять електронодонорні добавки, такі як Sb, As, Bi. Уведення до складу діоксиду олова стибію обумовлює виникнення донорних рівнів (рис. 1.6), які містяться поблизу дна зони провідності SnO_2. Для переводу електрона з донорного рівня в зону провідності, зазвичай необхідна незначна енергія ΔE, яку донорний атом може отримати при температурному збудженні. За рахунок наявності донорних рівнів у напівпровіднику виникає електронна домішкова провідність.

Добавку Sb^{5+} до матеріалу газочутливого шару сенсорів уводять сумісним осадженням гідроксидів із розчинів, які містять суміш відповідних хлоридів $SnCl_4$ і $SbCl_3$ (стибій доокиснюють до стану +5 у процесі термічної обробки осаду гідроксидів). При цьому у складі цільового матеріалу стибій

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

перебуває у стані Sb_2O_5. Окрім Sb, як легуючу добавку можна використовувати Al^{3+}, який вводять також методом співосадження. Зразки прожарюють при температурі 1100 °C, оскільки стандартний температурний діапазон 400–900 °C виявився недостатнім для забезпечення механічної міцності сенсорів. При цьому було отримано зразки, що мали зерна оксиду розміром 19–43 нм. Уведення добавок збільшило значення електричного опору сенсорів, створених на їхній основі, на три порядки порівняно із сенсорами, створеними на основі не модифікованого SnO_2. Оскільки розчинність домішок Al у діоксиді олова в умовах синтезу не перевищує 1 ат. %, то припускають, що надлишковий Al виступає в ролі стабілізатора частинок SnO_2, не впливаючи на провідність матеріалу. Експериментально визначено також, що стабілізування дуже маленьких частинок SnO_2 можна здійснити введенням добавок CaO.

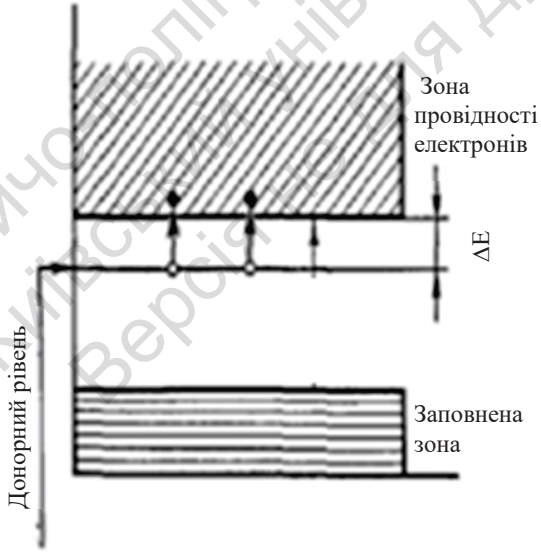


Рис. 1.6. Схема енергетичних рівнів напівпровідника *n*-типу

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Встановлено, що добавки оксидів до SnO_2 можуть утворювати напівпровідники *n*- і *p*-типу не лише за рахунок природи введеного оксиду, але також за рахунок концентрації кисню, що експонується на напівпровідник. Цей ефект особливо важливий для сенсорів, що призначені для вимірювання кисню.

У разі потреби збільшення опору сенсорів на основі діоксиду олова до його складу вносять електроноакцепторні добавки (In, Cl, F та інші), що обумовлюють виникнення акцепторних рівнів, які знаходяться вище краю заповненої енергетичної зони. Оскільки акцепторні енергетичні рівні лежать нижче донорних, то при одночасному введенні в матеріал добавок різного типу, відбувається своєрідна "компенсація домішок": електрони донорів опускаються на вільні рівні акцепторів, і відбувається рекомбінація електронів і дірок. Електрони донорів "закріплюються" на акцепторних атомах, і загальна кількість носіїв заряду в напівпровіднику зменшується.

1.11.2. Каталітично-активні добавки та їхній вплив на властивості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі діоксиду олова

Як каталітично-активні добавки до напівпровідникового матеріалу на основі SnO_2 використовують благородні метали (Pt або Pd), що призводить до значного підвищення чутливості сенсорів до газів-відновників. Детальне дослідження діоксиду олова, отриманого за золь-гель технологією, методами рентгенівської дифракції, TEM, раманівської спектроскопії та РФЕС показало, що при просочуванні SnO_2 розчинами сполук благородних металів виникають різноманітні хімічні стани вказаних металів на поверхні, які підвищують чутливість сенсорів до певних газів (H_2S, CO, NO_2, H_2 тощо). Певні стани металів відповідають за різні механізми чутливості сенсорів до H_2, CO, CH_4 і вологості. Варто зазначити, що для таких систем чутливість залежить від робочої температури сенсора. Зокрема, для платини та паладію в чутливому шарі сенсорів показано важливу роль II і IV валентного стану цих елементів на поверхні. При надто високій температурі сенсора, коли ці метали містяться у поверхневому шарі

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

в металічному стані, поведінка сенсорів змінюється. Золото, навпаки, міститься на поверхні лише в металічному стані, тому чутливість сенсорного матеріалу, активованого золотом, практично не залежить від температури.

Діоксид олова, модифікований добавками Ag (1–2 мас.%), Ru (1,3–2,5 мас.%) і Pd (0,8–1,3 мас.%) здатний селективно детектувати присутність 1000 ppm водню в повітрі, при цьому такі матеріали виявляють чутливість до інших газів – NO_2, CO та спирту, хоча вона значно нижча порівняно з чутливістю до водню.

Зафіксовано цікавий ефект сумісної дії добавок різних металів у складі сенсорного матеріалу – чутливість діоксиду олова, модифікованого добавкою суміші PdO та RuO_2, виявляє більшу чутливість до 1000 ppm H_2, порівняно з матеріалом, модифікованим окремо PdO або RuO_2. При цьому сенсори на основі біметаловмісного матеріалу виявляють найбільшу чутливість при співвідношенні Ru/Pd = 1,29, що відповідає 0,9 мас. % Ru і 0,72 мас. % Pd.

Чутливість сенсора на основі діоксиду олова, модифікованого добавками міді, до H_2S в оточуючому повітрі, як і чутливість інших сенсорів на основі SnO_2, модифікованого каталітично-активними добавками, визначається, насамперед, зміною концентрації кисню на поверхні сенсора й каталітичною реакцією за участю аналізованого газу, яка відіграє основну роль у зміні кількості хемосорбованого кисню. Варто зазначити, що введення міді майже на три порядки зменшує опір SnO_2 (зі значень ≥ 108 мОм до приблизно 105 кОм). Зміна електричної провідності сенсора у присутності сірководню, імовірно, пов'язана з утворенням поверхневих сполук типу Cu_2S або SnS_x.

Модифікування SnO_2 добавками Co_3O_4 за допомогою методу шарового перемелювання приводить до значного підвищення чутливості сенсора до CO, при цьому на чутливість сенсора впливає час перемелювання сенсорного матеріалу.

Сенсор на основі SnO_2, модифікованого Fe_2O_3, розроблено для системи вентилювання повітря в кабіні автомобіля. Така система придатна для аналізу сумішей CO та NO_2 у повітрі.

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

При дослідженні впливу каталітично-активних домішок Pt і Pd на чутливість матеріалу на основі SnO_2 до водню та метану, зафіксовано максимум на кривій залежності чутливості від концентрації добавок в області концентрацій ~ 10^{-2} моль/л. Чутливість сенсору визначається лише кількістю кисню, видаленого з приповерхневого шару напівпровідника – носія (SnO_2). Водень, активований на платині чи паладію, реагує з киснем, що хемосорбований на чутливому шарі, за механізмом спіловера. Тому збільшення ступеня заповнення поверхні носія платиною (чи паладієм) до певного оптимального значення збільшує чутливість сенсора. При подальшому збільшенні ступеня заповнення, поверхня діоксиду олова блокується нанесеним металом і стає недоступною для відновника. Відповідно, залежність чутливості від вмісту платини (чи паладію) повинна мати екстремальний характер, що і підтверджується експериментальними даними.

Відомо, що властивості твердотільних хімічних сенсорів залежать від стану поверхні чутливого шару, яка контактує з аналізованими газами. Незважаючи на те, що натепер відомі різні підходи для пояснення дії напівпровідникових газових сенсорів, треба зазначити, що детальний механізм чутливості таких сенсорів не є остаточно розробленим, а питання пояснення механізму чутливості та швидкодії адсорбційно-напівпровідникових сенсорів усе ще не є вирішеним.

1.12. Каталітичні перетворення в чутливому шарі адсорбційно-напівпровідникових сенсорів і механізм їхньої дії

Механізм детектування газів товстоплівковими адсорбційно-напівпровідниковими сенсорами та процес формування їхньої чутливості до газів можна пояснити, базуючись на принципах гетерогенного каталізу. Адсорбційно-напівпровідникові сенсори газів можна розглядати як гетерогенні каталізатори, на поверхні

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

яких відбувається реакція між адсорбованим киснем і аналізованим газом (вуглеводні, H_2, CO тощо). Відомо, що гетерогенно-каталітичні реакції перебігають на поверхні каталізатора, причому елементарний акт реакції перетворення включає взаємодію реагентів із поверхневим шаром каталізатора. Електронна будова твердого тіла та його поверхні є одним із найважливіших факторів, що визначає механізм каталітичного акту і напрям каталітичних реакцій.

Пояснення властивостей твердого тіла дає зонна теорія, згідно з якою у спектрі електронних рівнів можна відокремити три зони: валентну зону, зону провідності та заборонену зону, що розташована між першими двома. Під час збудження електрона в зону провідності у валентній зоні утворюються дірки. Реальні тверді тіла завжди мають у своєму складі сторонні домішки, які викликають появу додаткових рівнів у спектрі кристала. Донорні домішки постачають електрони до зони провідності й виникає електронна провідність (*n*-напівпровідники). Акцепторні домішки обумовлюють діркову провідність (*p*-напівпровідники). Для переходу електронів із рівнів валентної зони на додаткові "домішкові" рівні потрібно значно менше енергії порівняно з подоланням всієї забороненої зони.

Адсорбційно-напівпровідникові сенсори, зазвичай, працюють в атмосфері повітря. Саме тому, при визначенні механізму чутливості сенсорів спираються на дослідження адсорбції кисню на поверхні сенсорів і відповідних електронних процесів, що приводять до зміни їхньої провідності.

На поверхні сенсора (*n*-напівпровідника) у повітрі відбуваються процеси хемосорбції кисню з утворенням негативно заряджених кисневих форм. Механізм утворення цих форм можна записати таким чином:

$$O_2 \xrightarrow{(\,)} (O_2) \xrightarrow{\bar{e}} (O_2^-) \xrightarrow{\bar{e}} (O_2^{2-}) \xrightarrow{(\,)} 2(O^-) \xrightarrow{2\bar{e}} 2(O^{2-}) \quad (1.1),$$

де дужки позначають вільне місце на поверхні твердого тіла; символи речовин у дужках – адсорбовані частинки.

Форми кисню, що вказані у схемі (1.1), можуть переходити одна в одну. Наявність тієї чи іншої форми здебільшого

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

визначається температурою сенсора, його хімічним складом і структурою чутливого адсорбційного шару. Процеси переходу електронів із зони провідності напівпровідника до кисню супроводжуються збільшенням електричного опору сенсора з одночасним утворенням негативно зарядженого кисню на поверхні. У стані динамічної рівноваги швидкість утворення адсорбованого кисню з переходом раніше локалізованих на ньому електронів у зону провідності напівпровідника дорівнює швидкості його десорбції, і електричний опір сенсора визначається стаціонарним ступенем заповнення поверхні напівпровідника киснем (θ).

Для окисно-відновних гетерогенно-каталітичних реакцій, що перебігають на поверхні сенсора (каталізатора-напівпровідника), процес починається із взаємодії електронів твердого тіла з реагуючими молекулами. Це приводить до залежності між електричною провідністю сенсора й каталітичними реакціями, що відбуваються на його поверхні.

Один із можливих механізмів дії адсорбційно-напівпровідникових сенсорів схематично зображено на рис. 1.7. При нагріванні оксиду-напівпровідника, із якого складається газочутливий шар сенсора, на його поверхні відбуваються процеси дисоціативної хемосорбції кисню повітря з утворенням негативно заряджених форм кисню. Процес переходу електронів із зони провідності напівпровідника до кисню при його відновленні супроводжується зростанням електричного опору сенсора. У стані динамічної рівноваги швидкості адсорбції та десорбції кисню однакові, а опір сенсора обумовлюється стаціонарним ступенем заповнення поверхні напівпровідника киснем (рис. 1.7, а).

Дію сенсора у присутності аналізованого газу-відновника показано на рис. 1.7, б. На поверхні оксиду відбувається процес гетерогенно-каталітичного окиснення цього газу адсорбованим активним киснем. При цьому у стаціонарному стані ступінь заповнення поверхні киснем визначатиметься співвідношенням швидкостей стадії адсорбції кисню та його втрати за рахунок реакції окиснення газу-відновника. Із зростанням концентрації

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

газу-відновника з поверхні "зніматиметься" більша кількість кисню, відповідно, стаціонарний ступінь заповнення поверхні киснем зменшуватиметься, як наслідок – спостерігатиметься зменшення електричного опору сенсора. Це відбувається за рахунок того, що частина електронів повертається з кисню в зону провідності напівпровідника.

На рис. 1.7 (в) показано вплив добавок каталізатора. Як видно, молекули аналізованого газу-відновника (R), активуються на поверхні каталізатора, що приводить до зростання швидкості взаємодії R* з адсорбованим на поверхні киснем відносно до попереднього випадку. Таким чином, стаціонарний ступінь заповнення поверхні киснем у стані динамічної рівноваги зменшується ще більше, що приводить до ще більшого зростання провідності газочутливого шару внаслідок повернення електронів у зону провідності. Тобто наявність каталітично-активних домішок сприяє збільшенню чутливості сенсора.

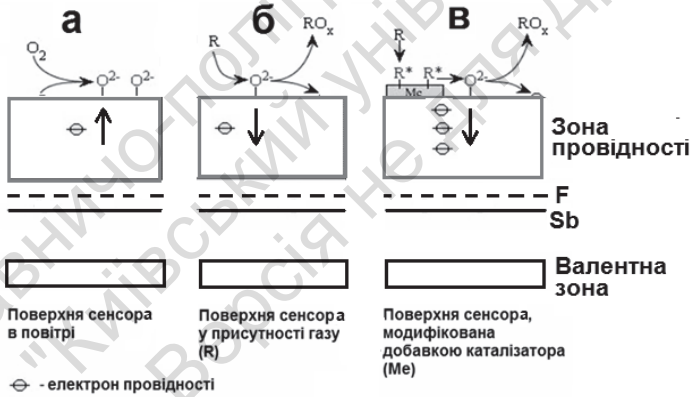


Рис. 1.7. Механізм дії сенсора: а) сенсор міститься на повітрі; б) сенсор поміщено у атмосферу аналізованого газу R; в) сенсор, модифікований добавками каталізаторів в атмосфері аналізованого газу

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

Насьогодні запропоновано більш детальний теоретичний підхід до зв'язку механізму дії сенсорів із механізмом гетерогенно-каталітичних реакцій.

Механізм, що моделює гетерогенно-каталітичні процеси, які перебігають на поверхні сенсора у присутності аналізованого газу, можна представити такою схемою:

$$\mathrm{O}_2 + (\ ) \xrightarrow{k_1} (\mathrm{O}_2) \xrightarrow[\text{швидко}]{(\ )} 2(\mathrm{O}) \tag{1.2}$$

$$R + (\mathrm{O}) \xrightarrow{k_{-1}} (R\mathrm{O})^* \xrightarrow{(\mathrm{O})} P + (\ ) \tag{1.3}$$

де R – аналізований газ, (RO*) – поверхнево-активований комплекс, k_1 і k_{-1} – константи швидкості адсорбції й десорбції, відповідно, а P – продукти реакції.

Відношення швидкостей цих наведених двох процесів дають стаціонарне значення θ у стані рівноваги, що визначає опір сенсора.

Згідно з методом стаціонарних концентрацій в ідеально адсорбованому шарі швидкість каталітичного окиснення газу-відновника R можна записати так:

$$r = \frac{k_1 k_{-1} P_{\mathrm{O}_2} P_R}{k_1 P_{\mathrm{O}_2} + k_{-1} P_R} \tag{1.4}$$

При стаціонарних умовах швидкість стадії (1.2) дорівнює швидкості стадії (1.3), і встановлюється стаціонарне значення θ, яке визначає величину електричного опору сенсора. Величина стаціонарного заповнення поверхні сенсора киснем, а значить і опір сенсора, при інших рівних умовах, визначається, з одного боку, здатністю сенсора адсорбувати кисень, а з другого – швидкістю гетерогенно-каталітичного окиснення речовини R. При заданій температурі сенсора зі збільшенням концентрації аналізованого газу із поверхні "знімається" більша кількість кисню для окиснення R, унаслідок чого зменшується величина θ, і, відповідно, зменшується опір сенсо-

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

ра. При збільшенні концентрації R активного кисню може не вистачати, у цьому випадку реалізується явище "насичення" сенсора, коли його опір уже не залежить від збільшення концентрації аналізованого газу. Концентраційна межа "насичення" залежить від хімічного складу сенсора, його температури та природи аналізованого газу.

Каталітично-активні добавки металів і їхніх оксидів, які наносяться на поверхню напівпровідникового сенсорного матеріалу впливають на механізм чутливості сенсора й цей вплив залежить, насамперед, від природи добавок. Загалом розрізняють два типи такого впливу:

1. **Вплив за рахунок хімічної взаємодії,** унаслідок якої добавки сприяють редокс-процесам, які відбуваються з напівпровідниковим оксидом. Так, було запропоновано механізм, який включає спіловер водню та, можливо, CO на Pt-SnO_2 – каталізаторі. При відповідних температурах реагенти спочатку адсорбуються на поверхні частинок каталітичних добавок, а потім мігрують до поверхні SnO_2, де вони реагують з адсорбованим на його поверхні киснем, чи з киснем самого оксиду. Це приводить до зростання поверхневої провідності SnO_2.

2. **Вплив за рахунок електричної взаємодії** полягає в тому, що частинки добавок електрично взаємодіють із напівпровідником, виступаючи в ролі донорів чи акцепторів електронів. Як відомо, на межі контакту металу з поверхнею напівпровідника утворюється так званий бар'єр Шотткі. Зокрема, були запропоновані газові сенсори на основі систем типу "метал – напівпровідник". За наявності електронної взаємодії між добавками та напівпровідником, будь-яка зміна електронного стану добавок унаслідок реакції з аналізованим газом, призведе до зміни у провідності чутливого шару.

Зазначені вище два типи впливу на провідність сенсору можна розрізнити за допомогою аналізу поверхні газочутливого шару сенсора методом РФЕС. При дослідженні зразки чистого SnO_2, Pd- і Pt- модифікованого SnO_2, та Ag-модифікованого SnO_2 на підставі аналізу енергій зв'язку електронів відповідних

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

елементів було зроблено такі висновки щодо типів взаємодій "метал-напівпровідник" у цих системах. У випадку Ag-модифікованого SnO_2, більш важливий внесок дає електрична взаємодія, ніж хімічна. В атмосфері повітря кожна частинка срібла, що складається із Ag та Ag_2O, утворює редокс-пару Ag^+/Ag^0. Для досягнення електричної рівноваги з цим електродом, рівень Фермі (E_f) SnO_2 зміщується до потенціалу Ag^+/Ag^0-електрода (–5.3 еВ у вакуумі) утворюючи електрон-збіднену область, як показано на рис. 1.8, а.

У атмосфері газів-відновників, таких як H_2, коли Ag^+ переходить у Ag^0, рівень Фермі напівпровідника зсувається вище за шкалою потенціалів, досягаючи значення металічного срібла (-4.49 еВ), що приводить до зростання поверхневої провідності (рис. 1.8, б). Така зміна в електричній взаємодії була запропонована також і для системи Ag–TiO_2.

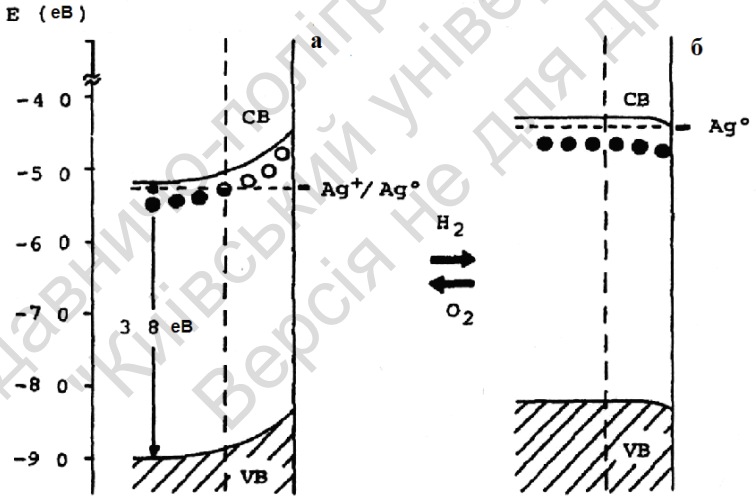


Рис. 1.8. Електрична взаємодія між SnO_2 і диспергованим сріблом у окисненій формі (а) і відновленій формі (б)

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

У випадку Pt- і Pd- модифікованого SnO_2 більший внесок, на думку авторів, дає саме хімічна взаємодія (процес спіловера), ніж електрична, що підтверджується даними РФЕС.

Таким чином стає зрозумілим, що при визначенні оптимального складу чутливого шару сенсора потрібно враховувати дані щодо каталітичних властивостей відповідних матеріалів, адже гетерогенно-каталітичні процеси на поверхні сенсорного матеріалу мають суттєвий вплив на чутливість сенсора.

Питання для контролю та самоперевірки

1. Що таке сенсор?
2. За якими факторами можна класифікувати сенсори?
3. Які основні вимірювані параметри є основою класифікації сенсорів?
4. Як поділяють сенсори за принципом їхньої дії?
5. Які Ви знаєте переваги й недоліки резистивних сенсорів водню?
6. Як впливають легуючі добавки на провідність адсорбційно-напівпровідникових сенсорів
7. Які основні параметри сенсорів Ви знаєте?
8. Дати визначення чутливості газового сенсора?
9. На чому заснований принцип дії адсорбційно-напівпровідникових сенсорів?
10. Які властивості повинні мати матеріали для адсорбційно-напівпровідникових сенсорів газів?
11. Назвати основні складові товстоплівкового адсорбційно-напівпровідникового сенсора?
12. Які форми хемосорбованого кисню можуть утворюватися на поверхні напівпровідникового сенсора? Навести схему їхнього утворення.
13. Яким вимогам має відповідати керамічна плата адсорбційно-напівпровідникового сенсора?

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

14. Як змінюється величина електричного опору сенсора у присутності аналізованого газу? Пояснити чому саме так.

15. Яка роль каталітично-активних добавок у складі матеріалу газочутливого шару сенсора?

16. Що формує величину електричного опору сенсора на повітрі?

17. Які добавки вводять у діоксид олова для зменшення величини електричного опору сенсора, створеного на його основі?

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Розділ 2

НАНОМАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ЇХНЬОГО ОДЕРЖАННЯ. ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ У СЕНСОРИЦІ

Останнім часом, при створенні сенсорних систем, усе більше уваги приділяється контролю нанорозмірності матеріалів. Це обумовлено тим, що при переході від макророзмірних матеріалів (розміри зерен – від сотень нанометрів до десятків мікрометрів) до нанорозмірних систем (< 100 нм), починають діяти ефекти нанорозмірності, які з'являються за рахунок значного збільшення співвідношення "поверхня/об'єм", тобто збільшення впливу поверхні наночастинок і процесів, що на ній відбуваються, на загальний стан і фізико-хімічні властивості матеріалу. Це особливо важливо у випадку сенсорних матеріалів, адже чутливість сенсорів визначається саме поверхневими процесами в ході взаємодії досліджуваного газу з поверхнею частинок матеріалу. Мікроструктура матеріалів, розміри пор і кристалітів суттєво впливають на сенсорні параметри матеріалів. Найвищі значення сенсорного сигналу характерні для нанокристалічних матеріалів, що мають велику питому поверхню і, відповідно, високу адсорбційну здатність.

2.1. Взаємозв'язок між ступенем заповнення поверхні хемосорбованим киснем і концентрацією електронів, що беруть участь у формуванні провідності

Фізичні принципи дії напівпровідникових газових сенсорів засновані на високій чутливості поверхні напівпровідників до складу навколишньої атмосфери. Хемосорбція молекул із газової фази й хімічні реакції на поверхні призводять до суттєвих

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

змін зонної структури у вузькому приповерхневому шарі, утворенню енергетичних бар'єрів на межі поділу тверде тіло – газ, що позначається на величинах роботи виходу та поверхневої провідності напівпровідникових матеріалів.

Рівняння, що описує хемосорбцію кисню можна представити так:

$$\frac{\beta}{2}\mathrm{O}_2^{\text{газ}} + \alpha e^- + S \leftrightarrow \mathrm{O}_{\beta s}^{-\alpha}$$

де $\mathrm{O}_2^{\text{газ}}$ – це концентрація атмосферного кисню; e^- – це електрон, що має енергію, достатню для подолання бар'єру, зумовленого негативним зарядом поверхні (концентрація таких електронів надалі позначається як n_S); S – вільні поверхневі вакансії; $\mathrm{O}_{\beta s}^{-\alpha}$ – це форми хемосорбованого кисню з різним значенням α і β (α = 1 для однозаряджених форм, α = 2 для двозаряджених форм; β = 1 для атомарних форм, β = 2 для молекулярних форм).

Лімітуючою у процесі хемосорбції є величина енергії активації/дисоціації кисню. Енергії активації адсорбції та десорбції входять у значення констант швидкості $k_{\text{адс}}$ і $k_{\text{дес}}$. У стані динамічної рівноваги можна записати:

$$k_{\text{адс}}\left[S\right]n_s^{\alpha}p_{\mathrm{O}_2}^{\beta/2} = k_{\text{дес}}\left[\mathrm{O}_{\beta s}^{-\alpha}\right]$$

Нехай $[S_t]$ – це загальна концентрація вакансій, на яких відбувається хемосорбція кисню:

$$\left[S\right] + \left[\mathrm{O}_{\beta s}^{-\alpha}\right] = \left[S_t\right]$$

тоді ступінь заповнення поверхні киснем можна виразити так:

$$\theta = \frac{\left[\mathrm{O}_{\beta s}^{-\alpha}\right]}{\left[S_t\right]}$$

Ураховуючи ступінь заповнення, можна одержати:

$$(1-\theta)k_{адс}n_s^{\alpha}p_{\mathrm{O}_2}^{\beta/2} = k_{дес}\theta$$

Звідки можна записати:

$$n_s^{\alpha} = \frac{k_{дес}\theta}{p_{\mathrm{O}_2}^{\beta/2}\left(1-\theta\right)k_{адс}}$$

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

Це рівняння виражає взаємозв'язок між ступенем заповнення поверхні хемосорбованим киснем і концентрацією електронів, що беруть участь у формуванні провідності.

Кількість хемосорбованого кисню у свою чергу також залежить від багатьох чинників, зокрема важливим фактором, що впливає на структурно-адсорбційні та сенсорні властивості оксидних напівпровідникових матеріалів є розмір частинок і їхня морфологія. Зокрема, нанорозмірність матеріалів газочутливого шару сенсорів значною мірою може покращувати сенсорні характеристики.

2.2. Наноматеріали газочутливого шару напівпровідникових сенсорів

2.2.1. Одержання наноматеріалів для газочутливого шару напівпровідникових сенсорів на основі SnO_2

Насьогодні створено багато підходів для синтезу нанорозмірних матеріалів, які умовно можна поділити на фізичні й хімічні. До фізичних методів одержання нанорозмірного діоксиду олова можна віднести методи вакуумного напилення, такі як електронно-променеве випаровування, лазерна абляція, магнетронне розпилення, епітаксія молекулярним пучком і диспергаційні методи, зокрема, ультразвукове подрібнення. Серед хімічних методів, якими отримують нанорозмірний SnO_2, найбільше розповсюдження отримали такі методи – співосадження, темплатний синтез, хімічне осадження з газової фази (CVD – chemical vapor deposition), синтези з використанням металоорганічних сполук, золь-гель синтез. Серед переваг, що мають фізичні методи одержання матеріалів можна відзначити високу чистоту синтезованих матеріалів, можливість напилення матеріалу безпосередньо на сенсорну плату, технологічність процесів. Натомість хімічні методи синтезу SnO_2 дають можливість варіювати в широких межах склад газочутливого шару сенсора, створюючи багатокомпонентні системи та контролювати морфологію матеріалу. Найбільш поширена технологія

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

одержання наноматеріалів для сенсорики – це золь-гель технологія, коли з розчину конденсують наночасточки оксиду металу, а потім наносять їх у вигляді пасти на поверхню сенсора. Після просушування та спікання утворюється газочутливий шар із хорошою адгезією до основи.

2.2.2. Золь-гель метод

Одним із методів синтезу, що дозволяє контролювати морфологію наноматеріалів, є золь-гель синтез. Він полягає в тому, що до розчину прекурсорів уводяться гідролітичні агенти, що зумовлюють утворення нанорозмірних частинок золю з подальшим утворенням гелю. При синтезі золь-гель методом відбувається неперервне перетворення розчину прекурсорів у тверді продукти – гідрогель, алкогель. Заміна розчинника повітрям перетворює гідрогель у гель – готовий пористий матеріал. Хімічні реакції гідролізу й конденсації, які є основою золь-гель процесу, є тими ж, що й у процесах осадження та співосадження. Особливість золь-гель процесу полягає у створенні умов, коли ці хімічні реакції відбуваються з порівняно малими швидкостями, які можна контролювати умовами синтезу, а саме величиною pH, температурою, складом прекурсора й розчинника.

Загальну схему золь – гель процесу стисло можна представити так: на початку взаємодії розчинів прекурсорів у ході процесу гідролізу та конденсації утворюються частинки золю, далі відбувається конденсація частинок золю, що обумовлює гелеутворення. Після старіння гелю, одержують спочатку "мокрий" гель, а потім після його сушіння (залежно від методу сушіння) утворюється аерогель (або ксерогель, чи аерогель).

У золь-гель синтезі використовуються речовини, що за певних умов можуть утворювати полімолекули, полісольватовані групи та міцели, із яких у подальшому формуються зародки наночастинок. Як прекурсори можуть використовуватися практично будь-які, зазвичай, гідролізуючі сполуки – алкоксиди Si, Al, Ti, Sn, Zr та ін. Для проведення процесів гідролізу та поліконденсації (гідролітичної поліконденсації), у реакційне середовище вводять воду.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

При золь-гель синтезі гідроксокомплекси вибраних елементів, залежно від їхніх кислотно-основних властивостей, вступають у реакцію конденсації в кислому або лужному середовищі. Унаслідок чого утворюються спочатку димери, які далі вступають у реакцію конденсації й утворюють олігомери, що через їхню погану розчинність згодом призводить до утворення колоїдних розчинів із розмірами часточок від 1 до 1000 нм. Колоїдні частинки можуть з'єднуватися як за рахунок утворення ковалентних зв'язків між ними в ході реакції конденсації, так і за рахунок міжмолекулярної взаємодії, утворюючи тривимірну сітку. Перехід золю в гель (точка гелю) наступає, коли в усьому об'ємі утворюється тривимірна сітка. Варто зазначити, що хімічні реакції не припиняються з утворенням тривимірної сітки гелю. Із часом (під час "старіння" гелю) колоїдні частинки, що залишаються в розчині прикріплюються до тривимірної сітки, змінюючи її просторову структуру та властивості. Останній етап – сушіння також може дуже вплинути на структуру одержаного продукту. Під час сушіння гелю продовжуються реакції конденсації між частинками гелю. Ось чому температура і швидкість нагрівання – ті чинники, які можуть змінити співвідношення між швидкістю процесів випаровування розчинника й реакцій конденсації і через це вплинути на структуру утвореного матеріалу.

Серед основних параметрів, які необхідно чітко контролювати при застосуванні золь-гель методу (на стадії утворення золю із прекурсорів), можна назвати такі: ***склад і концентрація прекурсорів; тип розчинника; тип каталізатора; pH; температура.*** Залежно від ***складу прекурсору*** швидкості реакцій гідролізу й конденсації можуть відрізнятися на кілька порядків, а залежно від концентрації прекурсору процес гелеутворення може відбуватися за різними механізмами, утворюючи продукти з різною будовою полімерної сітки. Оскільки ***розчинник*** є реагентом у процесі гелеутворення, то від його властивостей і концентрації залежать як процеси гелеутворення, так і властивості одержаного матеріалу. Крім цього, розчинник визначає всі процеси, що пов'язані з фазовими рівновагами, процесами старіння й дозрі-

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

вання гелю. Відносні швидкості реакцій гідролізу й конденсації, а, відповідно, і всі властивості отриманих матеріалів, визначаються здебільшого ***типом каталізатору***. Навіть в умовах одного типу каталізатору ***зміна pH розчину*** також істотно впливає на одержану структуру полімерної сітки, порувату структуру й механічні властивості матеріалу. Існують дві кінетичні моделі впливу pH на структуроутворення гелю, що залежать від відносних швидкостей реакцій гідролізу і конденсації. У кислому середовищі (pH = 2–5) лімітуючою стадією гелеутворення є реакція конденсації, а гідроліз переважає за швидкістю. Тому за цих умов утворюється велика кількість мономерів або невеликих олігомерів. Маленькі кластери, конденсуючись, утворюють полімерну сітку з малими порами. Цей процес називається ***реакцією обмеженої агрегації кластерів***. У лужному середовищі, навпаки, лімітуючою стадією є гідроліз. Унаслідок іншого механізму реакції, кластери збільшуються за рахунок приєднання (конденсації) мономерів. При цьому полімерна сітка утворюється великими частинками, а гель має великі пори. Такий механізм гелеутворення називається ***реакцією обмеженого зростання кластерів із мономерів*** (механізм Ідена). Надзвичайно важливим параметром на всіх етапах синтезу – від стадії утворення золю до стадії сушіння – є ***температура***.

Розглянуті фактори є найважливішими в золь – гель процесі, які впливають на будову та властивості одержаного гелю. Завершальною й дуже важливою стадією синтезу матеріалів за золь – гель технологією є сушіння гелю. Існує декілька **методів сушіння гелю** – кріогенне сушіння (сушіння заморожуванням), сушіння в умовах, що відповідають надкритичному стану розчинника, сушіння за умов коли розчинник випаровується при підвищеній температурі (200–400 °C) і нормальному або зниженому тиску. В останньому, найбільш поширеному, методі сушіння гелю видалення розчинника з пор призводить до стиснення гелю й часткового руйнування пор, що значною мірою залежить від температури сушіння. Процеси сушіння гелів істотно відрізняються залежно від цільового матеріалу. Метод сушіння гелів визначає будову та властивості одержаних матеріа-

Видавничо-поліграфічний центр
Київський університет
Версія не для друку

лів, тому остаточний продукт називають за типом сушіння: кріогелі, аерогелі, ксерогелі. Для одержання аерогелів у процесі сушіння потрібно зберегти об'єм гелю та його порувату структуру. У процесі переходу золь – аерогель об'єм матеріалу зберігається, але вода в порах замінюється повітрям. Отже питома густина матеріалу різко зменшується. При одержанні ксерогелів відбувається значне зменшення об'єму гелю, матеріал стає щільнішим і його питома густина зростає.

Застосування золь-гель методу для синтезу нанорозмірних і мезопористих матеріалів є дуже поширеним і перспективним напрямом у сучасній сенсорній технології.

Цікавою модифікацією золь-гель методу є застосування неводних координуючих розчинників, а саме, етиленгліколю. Серед переваг застосування етиленгліколю замість води при синтезі нанорозмірних частинок SnO_2 можна відзначити більшу стабільність гелів (відсутність седиментації навіть при великих концентраціях протиіонів), здатність етиленгліколю координувати два атоми олова, при цьому виступаючи в ролі прошарку, що запобігає агрегації цих атомів при прожарюванні до великих температур. Ці переваги обумовлюють утворення стійкої тривимірної структури гелів і ксерогелів.

При створенні функціональних матеріалів часто до золю вводять модифікуючі добавки, роль яких полягає у створенні центрів адсорбції на поверхні, контролю реологічних характеристик гелю і його стабільності й т. д. Це можуть бути водо-, спирторозчинні солі й кислоти, органічні низько- і високомолекулярні сполуки. Унаслідок гідролітичної поліконденсації молекул прекурсору утворюються наночастинки, розмір яких зазвичай перебувають у діапазоні 1–100 нм. Із "дозріванням" або "старінням" золю починаються процеси агрегації частинок, які поступово приводять до утворення тривимірної структури.

У золь-гель процесі прості молекулярні прекурсори перетворюються в часточки нанометрового розміру з утворенням колоїдної суспензії або золю. Колоїдні наночасточки зв'язуються одна з одною в заповнену рідиною 3D-сітку. Це перетворення в гель може ініціюватися різними способами, але найбільш зручний підхід полягає у зміні pH реакційного середовища. Метод,

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

що використовується для видалення рідини впливає на властивості одержаного матеріалу. Наприклад, щоб зберегти вихідну 3D структуру гелю й отримати аерогель низької щільності, використовують техніку надкритичної сушки. Якщо ж гель сушать повільно у процесі випаровування рідини, структура сітки гелю руйнується, що зумовлює утворення матеріалу високої густити, відомого як ксерогель. На рис. 2.1 показано різні методи обробки гелю для отримання матеріалів із різними властивостями.

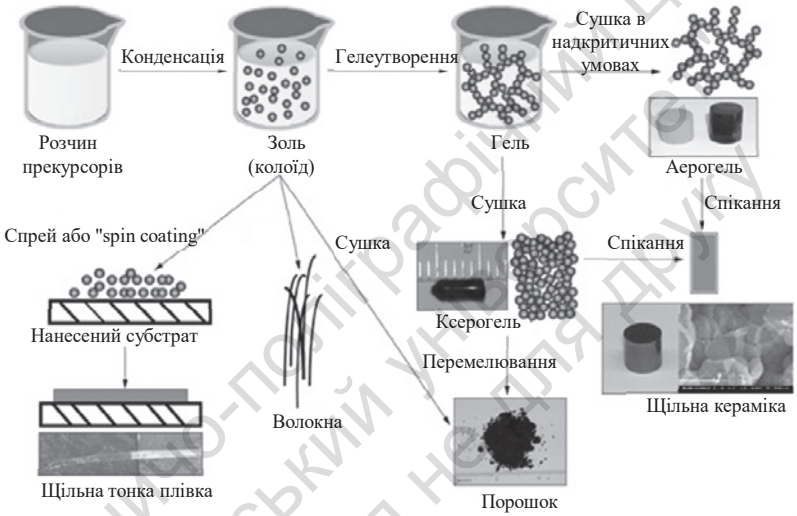


Рис. 2.1. Загальна схема золь-гель методу для отримання різних матеріалів

Основні перевагами отримання нанорозмірного SnO_2 золь-гель методом:

✓ можливість контролювати морфологію кінцевого наноматеріалу, варіюючи ряд параметрів: природу розчинника, час старіння гелю і ксерогелю, pH розчину;

✓ вузький діапазон розподілу часточок нанорозмірного діоксиду олова за розмірами;

✓ дешевизна синтезу;

✓ порівняно невеликий час синтезу.

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

Універсальними прекурсорами в золь-гель технології є алкоголяти металів. Ці сполуки надзвичайно реакційноздатні відносно до нуклеофільних часток, наприклад, молекул води. Основною перевагою алкоголятів є те, що внаслідок гідролізу не утворюється ніяких сторонніх іонів, а молекули спиртів можуть легко видалятися шляхом промивання або термічною обробкою. Іншою перевагою є можливість варіювання швидкостей гідролізу та поліконденсації, що визначаються природою алкоксогруп і концентрацією нуклеофільних агентів, що дозволяє точно контролювати процеси гелеутворення. Використання органічних координуючих розчинників призводить до стабілізації структури отриманого наноматеріалу. Серед переваг застосування етиленгліколю замість води при синтезі нанорозмірних часточок SnO_2 можна відзначити більшу стабільність гелів (відсутність седиментації навіть при великих концентраціях протиіонів), здатність етиленгліколю координувати два атоми олова, виступаючи в ролі прошарку, що запобігає агрегації цих атомів при прожарюванні до високих температур. Ці переваги обумовлюють утворення стійкої тривимірної структури гелів і ксерогелів.

При створенні функціональних матеріалів часто до золю вводять модифікуючі добавки, роль яких полягає у створенні центрів адсорбції на поверхні, контролю реологічних характеристик гелю та його стабільності тощо. Це можуть бути водо- спирторозчинні солі й кислоти, органічні низько- і високомолекулярні сполуки. Унаслідок гідролітичної поліконденсації молекул прекурсора утворюються наночастинки, розмір яких зазвичай перебуває в діапазоні 1–100 нм. Із "дозріванням" або "старінням" золю починаються процеси агрегації частинок, які поступово приводять до утворення тривимірної структури. Уведення легуючих добавок можна проводити *in situ*, додаючи певну кількість розчину солей або кислот, у яких містяться допуючі елементи, що часто визначає властивості матеріалу.

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

2.3. Вплив морфології на сенсорні властивості матеріалів

На сенсорні характеристики здебільшого впливають морфологія матеріалів і їхні структурно-адсорбційні характеристики. Так, при дослідженні залежності між площею питомої поверхні, чутливістю й каталітичною активністю в реакціях окиснення H_2 і CO встановлено, що при зростанні $S_{пит}$ від 55 до 100 $м^2/г$, чутливість сенсорів до водню зростала більш ніж у 5 разів, і більш ніж удвічі для CO.

Дослідження впливу морфології сенсорних матеріалів залежно від умов їхнього одержання є надзвичайно важливим для створення високочутливих газових сенсорів, зокрема, сенсорів водню. При варіюванні умов гідротермального синтезу, зокрема, змінюючи співвідношення вихідних прекурсорів і використовуючи різні розчинники, можна одержати нанорозмірний діоксид олова з частинками голчатої (а), листової (б), гроноподібної (в) і сферичної форми (г) (рис. 2.2). За даними методу БЕТ для цих матеріалів величина питомої поверхні ($S_{пит}$) дещо відрізняється – найбільшою вона є для SnO_2 з голчатою структурою, і складає 30 $м^2/г$, для матеріалу зі сферичними частинками $S_{пит}$ = 21 $м^2/г$, для матеріалів із листовою формою $S_{пит}$ = 20 $м^2/г$ і 18 $м^2/г$ для SnO_2 із гроноподібною формою. Найвищий відгук при дії 200 ppm H_2 спостерігається для сенсорів, що створені на основі SnO_2 з частинками голчатої форми. Одержаний результат пояснюється більшою величиною питомої поверхні й наявністю каналів у матеріалі з частинками такої форми, у яких відбувається транспорт газів, що полегшує дифузійні процеси.

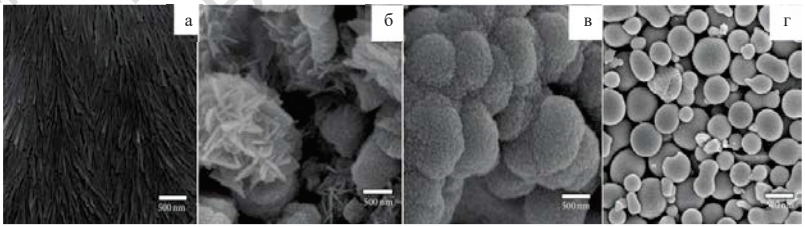


Рис. 2.2. FE-SEM мікрофотографії SnO_2, що має частинки різної форми: а – голчастої, б – листової, в – гроноподібної, г – сферичної

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

Подібна залежність чутливості сенсорів від морфології поверхні спостерігається для сенсорних матеріалів на основі SnO_2, де діоксид олова отримано у трьох модифікаціях – нанокластерах, нанонитках і наностржнях (рис. 2.3). Перед дослідженням сенсорних характеристик матеріалу, він попередньо проходив тривалий цикл високотемпературного тренування (72 год при 240 °C).

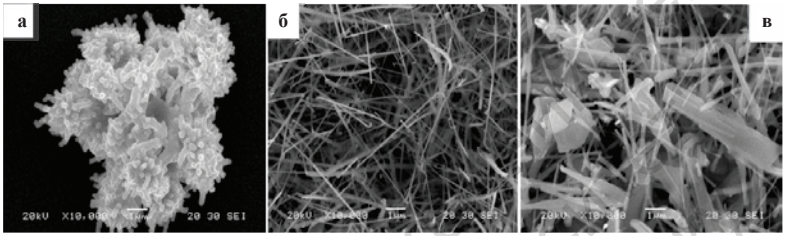


Рис. 2.3. FE-SEM мікрофотографії SnO_2 різної морфології:
а – нанокластери, б – нанонитки, в – наностржні

Дослідження чутливості сенсорів до дії 500 ppm H_2, CH_4, CO та парів етанолу показали, що найвищий відгук (чутливість) спостерігається для сенсорів, що виготовлені з матеріалу у вигляді нанониток. Такий ефект зумовлений трьома основними чинниками: по-перше, великим відношенням питомої поверхні матеріалу до його об'єму, по-друге, більшою термічною стабільністю ниткоподібного матеріалу порівняно з діоксидом олова, що містить кластери, попереднє тренування якого може обумовити агрегацію наночастинок. По-третє, матеріал, що представлений нанонитками утворює павутиноподібну структуру, яка дозволяє задіяти всю поверхню в адсорбційних процесах. Таким чином, важливу роль у формуванні сенсорної чутливості відіграє морфологія матеріалу, і її цілеспрямоване формування дозволяє отримувати матеріали із заданими властивостями.

Крім морфології, важливим фактором, що визначає сенсорні характеристики, є склад газочутливого шару сенсора.

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

2.4. Вплив складу газочутливого шару сенсора на його характеристики

Уведення акцепторної домішки як добавки $InCl_3$ дозволяє підвищити чутливість сенсорів до 1000 ppm водню практично в чотири рази. Вміст $InCl_3$ варіювався від 10 до 50 мас.% і максимальна чутливість спостерігалась для матеріалу з 20 мас.% $InCl_3$, який мав найбільші значення електричного опору. Цікавим є той факт, що сенсори на основі In_2O_3/SnO_2 є більш чутливими до 1000 ppm CO та CH_3OH, ніж до 1000 ppm водню, хоча зазвичай сенсори на основі SnO_2 виявляють більшу чутливість до останнього.

Дослідження впливу добавок індію різної концентрації на чутливість сенсорів на основі SnO_2 до H_2 показало, що максимальна чутливість сенсорів до 20 000 ppm водню ($R_0/R_{H_2} = 50$) спостерігається для матеріалу з 19 мас.% In_2O_3, подальше зростання кількості In_2O_3 обумовлює зниження чутливості сенсора, і при досягненні концентрацій 50 мас.% і вище чутливість до водню практично не змінюється. Це пояснюється тим, що при концентраціях In_2O_3 вищих за 50 мас.% струм у газочутливому шарі сенсора проходить по каналам провідності, що утворені частинками In_2O_3.

Варто зауважити, що введення напівпровідникових добавок може змінювати тип провідності сенсорів на основі SnO_2. Зокрема, при дослідженні сенсорних характеристик ZnO/SnO_2 (2,6 мол.% Zn) до різних концентрацій водню було встановлено, що залежно від концентрації водню n-тип провідності сенсорів змінюється на p-тип (рис. 2.4, а, б).

Для концентрацій водню від 20 до 1200 ppm спостерігається зростання величини електричного опору, порівняно з опором сенсора на повітрі, що свідчить про сенсорний відгук, зумовлений провідністю p-типу (рис. 2.4, а). Для концентрацій водню більших за 1200 ppm водню, для сенсорів характерна провідність n-типу. Зміна типу провідності в сенсорі залежить не лише від концентрації водню, а й від часу. Наприклад, для концентрації 2000 ppm H_2 опір сенсора спочатку зменшується (провідність n-типу), потім зростає (провідність *p*-типу), потім знову зменшується (провідність *n*-типу) (рис. 2.4,б).

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

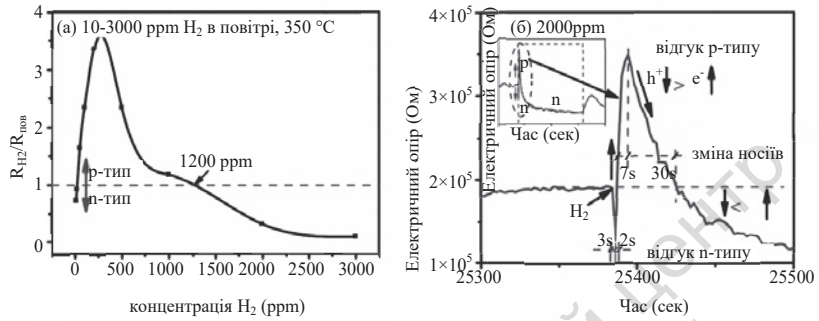


Рис. 2.4. Зміна типу провідності сенсора на основі ZnO/SnO_2:
а – при збільшенні концентрації водню;
б – від часу при дії 2000 ppm H_2

Для недопованого SnO_2 характерна наявність на поверхні широкого спектру адсорбційних центрів, тому виділити внесок певного типу молекул газової фази в сумарний електричний сигнал доволі важко, що й обумовлює низьку селективність SnO_2. Іноді, уведення легуючих добавок, окрім покращення сенсорних властивостей матеріалу, може значно підвищувати селективність матеріалу. Підвищення селективності до водню відносно CO, CH_4, NH_3 і бутану досягається за рахунок уведення добавок Al, при цьому матеріал, що містить 1 мас.% Al має найвищу чутливість до 100 ppm H_2, яка більш ніж удвічі перевищує чутливість недопованого матеріалу. Це пояснюється тим, що при введенні катіонів Al^{3+} у вузли кристалічної ґратки діоксиду олова, збільшується нестехіометричність складу матеріалу, і зростає кількість кисневих вакансій, на яких хемосорбується кисень.

Варто зауважити, що діоксид олова може сам слугувати добавкою для збільшення чутливості та селективності сенсорів на основі оксидних матеріалів. Зокрема, для сенсорів на основі Fe_2O_3 з добавками SnO_2 спостерігається значне зростання чутливості до толуолу ($R_0/R_{толуолу} = 25$), при цьому сенсорний відгук до таких газів як NH_3, CO, H_2, C_4H_8, парів ацетону, етанолу та формальдегіду є незначним ($R_0/R_{газ} = 1–3,5$).

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Окрім покращення сенсорних характеристик, уведення добавок у деяких випадках поліпшує й термічну стабільність матеріалу. Останнє може відбуватися за рахунок зосередження допуючих добавок на міжзеренних границях, що запобігає агрегації наночастинок при високих температурах. Окрім цього, уведення легуючих добавок часто приводить до зниження робочої температури сенсорів, що зменшує негативний вплив рекристалізаційних процесів на сенсорні характеристики.

2.5. Хімічна модифікація нанокристалічного діоксиду олова для створення селективних газових сенсорів

Критичним параметром для сенсорних матеріалів на основі напівпровідникових оксидів є їхня невисока селективність – неможливість виділити внесок того чи іншого типу молекул в інтегральну зміну провідності. Джерелом неселективних сенсорних матеріалів на основі нанокристалічного SnO_2 є наявність на поверхні зерен матеріалу різних активних центрів, значна частина яких пов'язана із присутністю кисневих вакансій (рис. 2.5). Активні центри надають здатність поверхні SnO_2 одночасно взаємодіяти з різними молекулами газової фази.

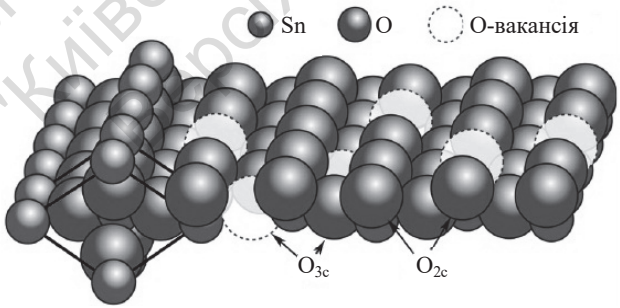


Рис. 2.5. Схематичне зображення поверхні SnO_2 (011). Відмічені кисневі вакансії є центрами неспецифічної адсорбції газових молекул

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Особливо сильно неселективність проявляється у випадку газових молекул, що мають високу реакційну здатність. Проблема селективності набуває важливого значення в умовах розширення номенклатури забруднювачів повітря, гранично допустимі концентрації яких за санітарними нормами дуже відрізняються – від одиниць до тисячних часток масових відсотків. У зв'язку з цим на перший план виходить завдання підвищення специфічності хімічних властивостей поверхні напівпровідникових оксидів у реакціях із газоподібними домішками в повітрі на тлі компонентів, що заважають або маскують.

Насьогодні існують різноманітні фізичні й хімічні підходи до проблеми підвищення селективності газочутливих матеріалів, наприклад, використання напівпроникних або каталітичних мембран на поверхні чутливих шарів, динамічних температурних режимів роботи сенсорів. Однак найбільш перспективним і універсальним можна вважати метод хімічного модифікування сенсорного матеріалу – спрямована зміна стану поверхні, створення для детектованого газу активних центрів специфічної хімічної взаємодії з одночасним зменшенням концентрації центрів неселективної взаємодії. Хімічна модифікація призводить до більш різкого розділення функцій поверхні (рецептора) і об'єму (перетворювача) у складному процесі формування сенсорного сигналу.

2.5.1. Модифікатори для сенсорних наноматеріалів на основі діоксиду олова

У ролі модифікаторів можуть виступати кластери Au, PdO_x, PtO_x, RuO_x, а також оксиди d-елементів – CuO, NiO, Fe_2O_3, MoO_3, V_2O_5 та ін., що розподілені по поверхні зерна нанокристалічного SnO_2. Експериментальне дослідження таких матеріалів методами рентгенівської дифракції, в тому числі з використанням синхротронного випромінювання, скануючої і просвічуючої електронної мікроскопії, рентгеноспектральними методами (зокрема, Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)) та іншими показало їх складну будову (рис. 2.6).

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

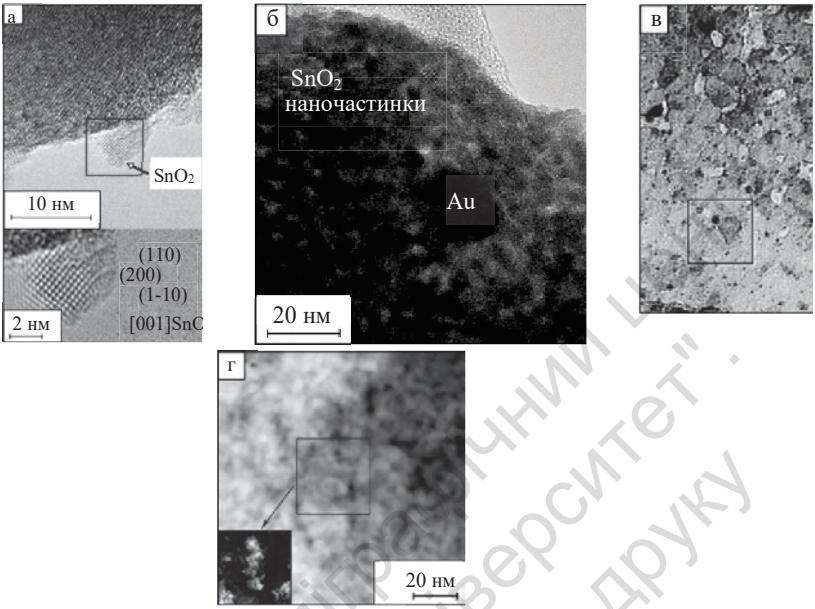


Рис. 2.6. Мікрофотографії, що ілюструють розподілення частинок модифікаторів на поверхнях нанокристалічних металооксидних сенсорних матеріалів: *а* – кластери SnO_2 на поверхні зерен α-MoO_3; *б* – кластери золота на поверхні SnO_2; *в* – розподіл платини на поверхні нанокристалічного SnO_2; *г* – EDX-карта розподілу кластерів паладію на поверхні нанокристалічного SnO_2

Модифікатори не лише змінюють стан поверхні у вигляді кластерів, але й можуть входити в об'єм зерна, що заміщують атоми олова в катіонній підгратці та утворюють тверді розчини з діоксидом олова. Співвідношення концентрацій модифікатора в об'ємі та на поверхні істотно залежить від дисперсності діоксиду олова й температури синтезу. Розподіл модифікаторів по поверхні та в об'ємі зерна супроводжується утворенням нових адсорбційних центрів. Унаслідок цього сенсорний матеріал загалом набуває нових хімічних властивостей, які можуть забезпечити специфічність його взаємодії з молекулами газу.

Формалізовану теорію, що дозволяє спрямовано вибирати ті чи інші модифікатори дотепер не розроблено. Причиною цього,

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

частково, є дослідження сенсорних матеріалів, у тому числі оксидних напівпровідників, із позицій фізики твердого тіла, а саме зонної теорії та перколяційного механізму провідності.

У той же час перенесення електронної густини між напівпровідником і детектованим компонентом і який є необхідною умовою виникнення сенсорного відгуку, є не що інше, як хімічна взаємодія – адсорбція та хімічні перетворення на поверхні, часто з участю додаткових хемосорбованих частинок. Тому спрямований вибір модифікатора може ґрунтуватися на фундаментальних уявленнях про його адсорбційну й реакційну активність відносно до різних типів газів.

2.5.2. Уведення каталітично-активних добавок до напівпровідникових оксидних матеріалів

Відомо, що чутливість сенсорів до певного газу визначається процесами його окиснення, які перебігають на чутливій поверхні сенсора. Ці процеси залучають до свого перебігу активний кисень, хемосорбований із повітря на поверхні n-напівпровідника-оксиду. Електрони, що вивільняються з хемосорбованого кисню у процесі окиснення рухаються в зону провідності напівпровідника, збільшуючи її. Чим більше кисню знімає аналізований газ із поверхні сенсора, тим більшою у стані рівноваги буде провідність сенсора, тим більшою буде зміна цієї провідності при переході з повітря до повітряної суміші з газом, тим більшою буде чутливість сенсора. Тому для підвищення чутливості сенсорів до їхнього складу вводять різноманітні каталізатори, які підвищують швидкість перебігу реакцій окиснення, зменшуючи кількість рівноважного кисню на поверхні сенсора.

Уведення деяких каталітично-активних домішок перехідних металів і їхніх оксидів до SnO_2 приводить до значного підвищення каталітичної активності діоксиду олова в реакції окиснення деяких газів-відновників. Застосування платинових металів (Pt, Pd, Au, Ag) як активуючих добавок значно збільшує вартість технології створення сенсорів. Альтернативним варіантом може бути використання більш дешевих 3d-металів, які також здатні підвищувати каталітичну активність SnO_2. У реакції оки-

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

снення H_2 активними є також рідкоземельні метали, і одним із них є оксид церію. Встановлено, що добавки CeO_2 до інших оксидів сприяють підвищенню каталітичної активності останніх. Зокрема, добавки оксиду церію значно підвищують активність SnO_2, який не є активним каталізатором у реакціях окиснення, але, як відомо, часто використовується як основа газочутливого шару сенсорів.

2.5.3. Застосування діоксиду церію в напівпровідникових сенсорах

Церій має багато властивостей, які забезпечують його високу каталітичну активність. Відомо, що діоксид церію (CeO_2) відіграє значну роль у багатьох каталітичних процесах. В останні роки він все частіше використовується як ключовий компонент "тримаршрутних" каталізаторів (TWC) і в реакціях селективного окиснення. Завдяки своїй нестехіометрічній поведінці, CeO_2, як показано, є хорошим промотором для зберігання кисню й може використовуватися як каталізатор у реакціях окиснення нарівні з деякими благородними металами (Pt, Pd, Rh і т. п.).

Діоксид церію має кубічну гранецентровану ґратку типу флюориту (CaF_2) (просторова група $Fm3m$). Особливість структури флюориту в тому, що вона забезпечує високу стійкість катіонної підрешітки навіть в умовах, коли киснева матриця істотно змінюється. Видалення одного атома аніонної упаковки не впливає ні на гранецентроване розташування катіонів, ні на координацію аніонів, що залишилися. Аніонний дефіцит призводить лише до зниження координаційного числа окремих атомів металу.

Структура флюориту стійка лише при співвідношенні радіусів катіона й аніона $r_к/r_a > 0.732$, тоді як у CeO_2 це співвідношення значно менше. Оскільки стабільність розглянутої структури вказує на наявність катіона більшого розміру, можна вважати, що у структурі поряд з Ce^{4+} наявна певна кількість катіонів Ce^{3+}. Присутність Ce^{3+} і призводить, у свою чергу, до появи аніонних вакансій (CeO_{2-x}). Таким чином, дефектами, що переважають, відповідальними за нестехіометричність CeO_2, яка виявляється в тому, що він поводить себе як напів-

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

провідник *n*-типу, є кисневі вакансії. Розрахунки показали, що концентрація кисневих вакансій на поверхні більша, ніж в об'ємі. При частковому видаленні кисню у структурі CeO_2 виникають вакансії O^-, решта електронів можуть локалізуватися в зоні провідності або розподілені серед декількох катіонів $Ce^{\delta+}$, оточуючи їх так, що створюється вакансія O^-, або вони локалізуються на Ce^{4+}, формуючи Ce^{3+}.

Таким чином, структура CeO_2, не зазнаючи яких-небудь змін, може акумулювати більшу частину кисневих вакансій. Це відповідає трансформації:

$$CeO_2 \rightarrow CeO_{2-x} + x/2O_2$$

Цією особливістю CeO_2 визначається його так звана киснева ємність (oxygen storage capacity, OSC), яку пов'язують із наявністю окисно-відновної пари Ce^{4+}/Ce^{3+}.

Велика киснева ємність оксиду церію є результатом унікального й тонкого балансу між структурним (етап формування), кінетичним (швидкість окисно-відновного процесу Ce^{4+}/Ce^{3+}) і текстурним (наявність поверхневих дефектів) чинниками. Відповідно до механізму й динаміки зберігання кисню, збільшення числа (кількості) і рухливості кисневих вакансій повинно приводити до відповідного збільшення здатності матеріалу поглинати та виділяти кисень. Тому будь-яка хімічна модифікація CeO_2 зі збільшенням числа структурних дефектів (кисневих вакансій) має формувати матеріал із високою ємністю кисню.

Таким чином, добавки оксиду церію здатні створювати додаткові структурні дефекти, які впливають на збільшення кількості кисню на поверхні, забезпечуючи високу кисневу ємність оксиду церію. Утворені на поверхні, кисневі іони мають підвищену рухливість у тому числі й за рахунок нестехіометричності оксиду церію, що, у свою чергу, підвищує швидкість реакції окиснення на поверхні.

Особливу поведінку проявляє наноматеріал оксиду церію. Показано, що, хоча мікрокристалічний і наноматеріал оксиду церію мають багато спільних хімічних властивостей, але є між ними й достатньо велика різниця. Зокрема, перехід до нанорозмірності значно збільшує обмін кисню на поверхні CeO_2, що

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

сприяє легкості перебігу окисно-відновних реакцій на його поверхні. Встановлено, що висока рухливість кисню у ґратці оксиду церію залежить від розмірів частинок матеріалу, яка, у свою чергу, відповідає за кількість кисневих дефектів й його ґратці.

Висока каталітична активність оксиду церію в реакціях окиснення робить його дуже привабливим для застосування в адсорбційно-напівровідникових сенсорах, принцип дії яких пов'язаний із перебігом реакцій окиснення на їхній поверхні за участю кисню, що хемосорбований із повітря, і аналізованого газу-відновника. Показано, що добавки оксиду церію значно підвищують чутливість газових сенсорів до різних газів.

2.5.4. Формування провідності церієвмісних наноматеріалів

Нанорозмірні матеріали мають деякі особливості протікання електричного струму в них. Відомо, що сенсорний відгук при детектуванні хімічних сполук у повітрі адсорбційно-напівпровідниковими сенсорами визначається двома функціями: рецепторною та функцією перетворення. Рецепторна функція визначається хімічною реакцією, що відбувається на поверхні сенсора, і залежить від стану поверхні твердого тіла, дефектності, природи та стану активних центрів, наявності сторонніх газів, металів, оксидів, нанесених на цю поверхню. Функція перетворення визначається особливостями перенесення електронів провідності в чутливому шарі сенсора й істотно залежить від розміру кристалітів.

На рис. 2.7 показано можливу схему перенесення електронів під дією електричного поля в наноматеріалі CeO_2/SnO_2 із невеликими концентраціями введеного оксиду церію. Позитивно заряджена приповерхнева область оксиду церію й негативно заряджена приповерхнева область діоксиду олова показані на цьому рисунку, виникають через різні рівні спорідненості до електрона двох зерен, що контактують із напівпровідниками CeO_2 і SnO_2. Спорідненість до електрону вища в діоксиду олова, тому електрони можуть переходити від часточок CeO_2 до SnO_2. Таке взаємне зарядження частинок є звичайним і, наприклад,

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

має місце в суміші напівпровідникових частинок із дірковою й електронною провідністю.

Стрілками на рис. 2.7 показано рух електронів через систему нанокристалів SnO_2, включаючи незаряджені області із провідністю B_I і негативно заряджені області із провідністю B_{II}. Енергія активації провідності в цьому випадку визначається значними енергетичними бар'єрами на межах між нанокристалами SnO_2, тому перенесення електронів між зарядженими областями всередині кристалу на шляху B_{II} (показаний пунктирними стрілками) практично не впливає на енергію активації провідності по цьому шляху.

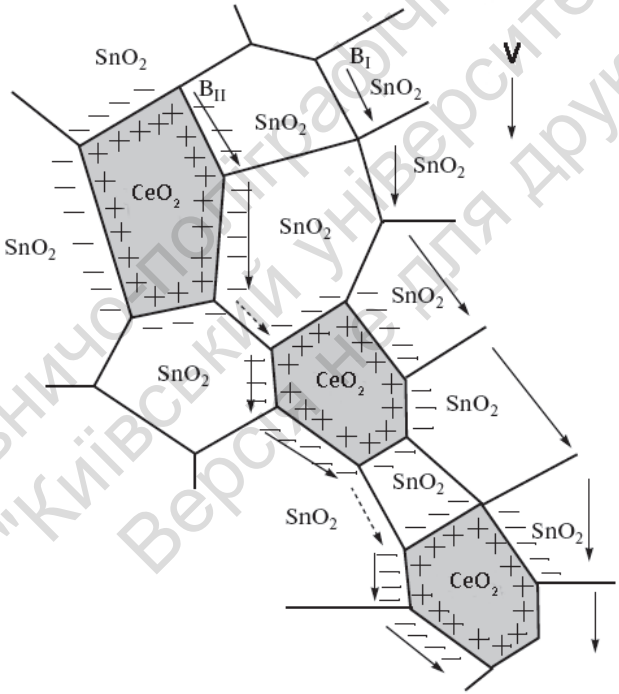


Рис. 2.7. Схема перенесення електронів у матеріалі CeO_2/SnO_2 з невеликими концентраціями введеного оксиду церію під дією електричного поля V

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Загалом провідність газочутливого шару композиту CeO_2/SnO_2 в першому наближенні можна представити як суму провідностей по паралельних шляхах: через нейтральні частинки SnO_2 далеко від контактів із CeO_2 (провідність B_I) і через заряджені частинки, що контактують із CeO_2 (провідність B_{II}) (рис. 2.7). При цьому провідність B_{II} починає відігравати помітну роль лише тоді, коли кількість уведеного оксиду церію досить велика, унаслідок чого концентрація заряджених частинок SnO_2 досягає порогу перколяції і вони утворюють кластер, що пронизує весь простір між вимірювальними електродами сенсора, так званий нескінченний кластер (рис. 2.8).

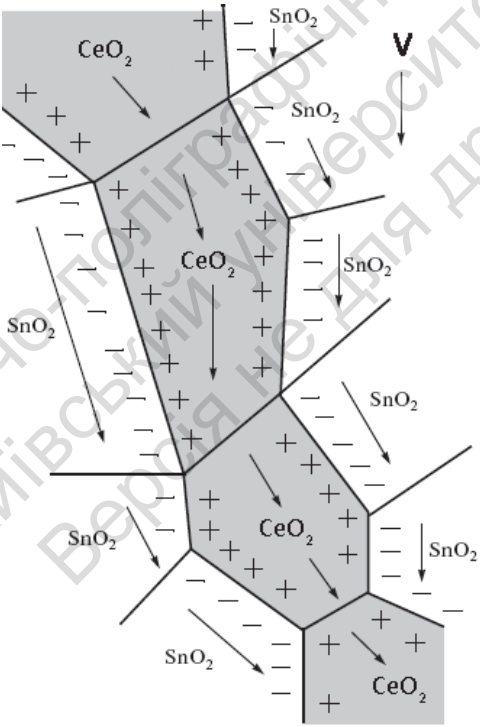


Рис. 2.8. Схема перенесення електронів в матеріалі CeO_2/SnO_2 з великими концентраціями введеного оксиду церію під дією електричного поля V

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Електрони, що перейшли від CeO_2 до SnO_2, при контакті між частинками цих оксидів у композиті, локалізуються поблизу поверхні негативно заряджених частинок SnO_2. Збагачення електронами цих частинок має приводити до зменшення бар'єру перенесення електронів між ними і, відповідно, енергії активації провідності B2. Підвищенню загальної провідності композиту сприятиме також провідність, що виникає в кластерах уведеного оксиду церію, які утворюються внаслідок агломерації CeO_2 при збільшенні його концентрації на поверхні (рис. 2.7). Саме тому, хоча чутливість сенсорів зростає зі збільшенням концентрації введеного оксиду церію, їхній опір повинен зменшуватися, як це встановлено в експерименті. Таким чином, уявлення про вплив нанорозмірності матеріалу на особливості перенесення електронів у ньому дозволяють усунути уявне протиріччя між ходом зміни чутливості й опору сенсора на повітрі.

2.6. Особливості створення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі нанорозмірних матеріалів і механізм їхньої дії

Насьогодні існує декілька проблем, що стосуються розробки та створення нових матеріалів для газочутливого шару сенсорів, і завдань зі створення сенсорів горючих і токсичних газів. Однією з важливим проблем, зокрема, є розробка та створення малогабаритних сенсорів, які можуть мати широке застосування й бути мобільними, і при цьому виявляти високу чутливість до газів при температурах, близьких до кімнатних. Перспективними для цього можуть бути, зокрема, паладієвмісні матеріали на основі нанорозмірного діоксиду олова.

Властивості чутливого шару сенсора залежать не лише від природи матеріалу та легуючих чи каталітичних домішок, а й від його структури (розмір зерен оксиду, розмір пор тощо). Значні зміни у властивостях матеріалу спостерігаються при

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

переході від полікристалічних макророзмірних зразків до нанорозмірних систем. Треба зазначити, що саме методи нанотехнології дають можливість значно покращити сенсорні властивості матеріалів.

При розробці газових сенсорів на основі SnO_2 як модифікатори випробувані благородні метали й оксиди s-, p-, d- і f-елементів. У більшості випадків результати отримані методом "проб і помилок", і кореляції між хімічними властивостями модифікатора та детектованого газу не встановлені.

Незважаючи на значний обсяг накопичених експериментальних даних, що належать до проблеми створення напівпровідникових сенсорних матеріалів, за ними не можна зробити будь-яких висновків, які дозволили б однозначно передбачити природу модифікатора, оптимального для успішного селективного детектування того чи іншого газу. У той же час в області гетерогенного каталізу накопичений не лише величезний масив фактичних знань, а й складено ряд концепцій, які охоплюють закономірності хімічної взаємодії поверхні твердого тіла й молекул газів. Необхідно ще раз підкреслити різницю між каталізатором гетерогенного хімічного процесу і сенсорним матеріалом. Щоб каталітичний процес, що відбувається на поверхні матеріалу, приводив до вираженого сенсорного відгуку, необхідно, щоб реакція супроводжувалася зміною електронної густини в зоні провідності напівпровідника. Ця зміна може обумовлюватися як прямим перенесенням електронів від адсорбованих молекул в об'єм твердого тіла у ході реакції, так і ефектами викривлення енергетичних зон, пов'язаними з адсорбційними процесами на поверхні.

Насьогодні активно проводяться роботи з дослідження каталітичних і сенсорних матеріалів, обговорюється можливість розвитку формалізованих підходів до спрямованого модифікування нанокристалічного SnO_2 з метою створення сенсорних матеріалів, що мають селективний відгук відносно до різних газів.

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

2.7. Оборотність стану сенсорного матеріалу при циклічній зміні складу довкілля

Однією з найбільш важливих властивостей, які повинен мати сенсорний матеріал, є оборотність його стану при циклічній зміні складу довкілля. З урахуванням цього хімічну взаємодію поверхні нанорозмірного напівпровідникового оксидуз газовою фазою можна схематично представити у вигляді циклічного процесу (рис. 2.9). Складний механізм взаємодії включає в себе фізичну й хімічну адсорбцію молекул на поверхні оксиду. В атмосфері чистого повітря основними компонентами адсорбційного шару є молекули води, гідроксильні групи і хемосорбований кисень, який залежно від умов може бути присутнім у вигляді молекулярних (O_2) і атомарних (O^-, O^{2-}) іонів. Хемосорбція молекул кисню із повітря супроводжується локалізацією на них електронів зони провідності, що викликає викривлення енергетичних зон у тонкому шарі поблизу поверхні зерен матеріалу. Концентрація й тип частинок, хемосорбованих на поверхні оксиду, визначають величину провідності матеріалу. За наявності домішок у повітрі хемосорбований кисень може активно взаємодіяти з ними. Такі хімічні реакції проходять з електронним обміном між поверхнею й об'ємом напівпровідника та спричиняють збільшення або зменшення провідності, яке і вимірюється як сенсорний сигнал. Газоподібні продукти взаємодії тверде тіло – газ десорбуються з поверхні, а витрачені в ході взаємодії хемосорбовані форми кисню компенсуються у процесі дисоціативної адсорбції кисню на поверхні. Унаслідок цього провідність сенсорного матеріалу за відсутності домішок у повітрі повертається до свого вихідного стану.

У такому циклі роботи проявляється велика схожість сенсорних матеріалів і каталізаторів гетерогенних реакцій, активні центри яких теж залучені в замкнений каталітичний цикл. Основна відмінність сенсорних матеріалів від каталізаторів полягає в тому, що їхня взаємодія з компонентами газової фази має забезпечити насамперед максимальну зміну власних фундаментальних властивостей (електричних, оптичних, магнітних), а не виходу продукту реакції.

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет імені Бориса Грінченка

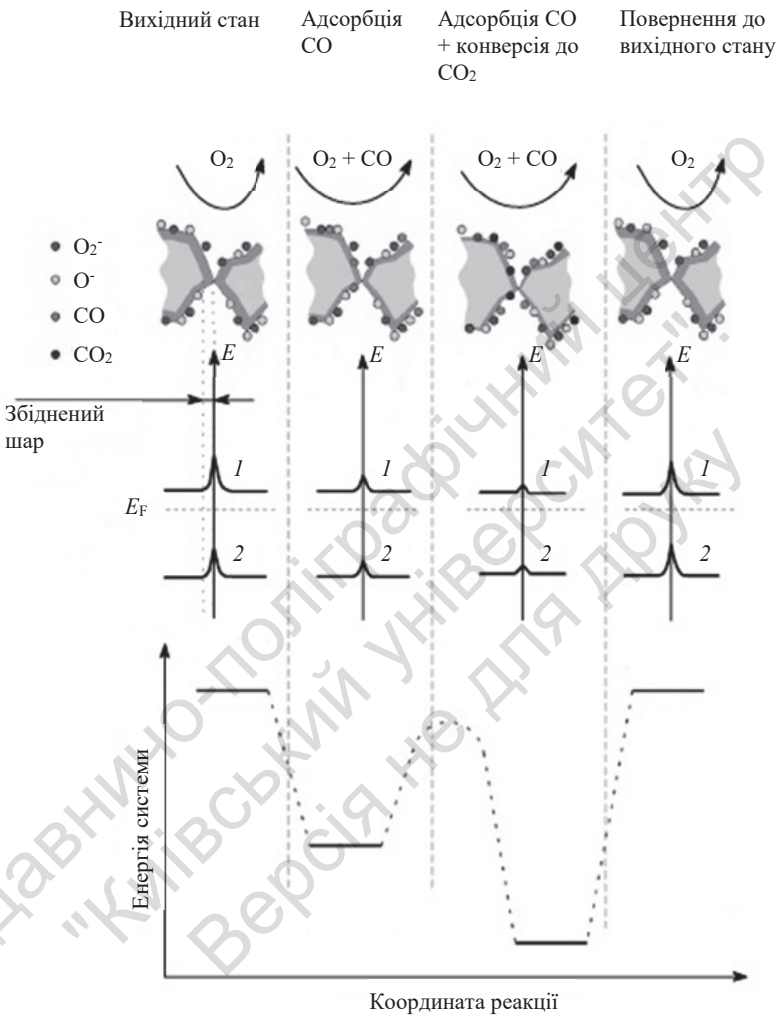


Рис. 2.9. Схема взаємодії CO з поверхнею нанокристалічного SnO_2, що супроводжується зміною ступеня викривлення зони провідності (1) і валентної зони (2) напівпровідника, його електропровідності та виникненням сенсорного відгуку

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

2.8. Хімічна взаємодія поверхні оксидів металів із газами

2.8.1. Сорбція газів на поверхні оксидів

Взаємодію молекули газу з поверхнею твердого тіла можна описати схемою послідовних стадій – адсорбції, хімічної реакції та десорбції продуктів:

$$S_0 + R_{\text{газ}} \xrightarrow{\text{адсорбція}} R_{\text{адс}} / S_1 \qquad (2.1)$$

$$R_{\text{адс}} / S_1 \xrightarrow{\text{реакція}} R'_{\text{адс}} / S_2 \qquad (2.2)$$

$$R'_{\text{адс}} / S_2 \xrightarrow{\text{десорбція}} S_3 + R'_{\text{газ}} \qquad (2.3)$$

$$S_3 + R'_{\text{газ}} \xrightarrow{\text{регенерація}} S_0 \qquad (2.4)$$

де S_0 – поверхня твердого тіла у вихідному стані, $R_{\text{газ}}$ – вихідна молекула в газовій фазі, $R_{\text{адс}}$ – молекула газу, адсорбована на поверхні твердого тіла, S_1 – поверхня твердого тіла після хемосорбції молекули газу, $R'_{\text{адс}}$ – адсорбований продукт хімічної взаємодії між молекулою газу й поверхнею, S_2 – поверхня твердого тіла після хімічного перетворення адсорбованої молекули, $R'_{\text{газ}}$ – газоподібний продукт хімічної взаємодії, S_3 – поверхня твердого тіла після десорбції продуктів хімічної взаємодії. Цикл взаємодії як у випадку каталітичних матеріалів, так і у випадку сенсорного детектування газів, завершується регенерацією поверхні до вихідного стану S_0.

Адсорбція – перша стадія взаємодії тверде тіло – газ. Хемосорбцію молекул газів на поверхню оксидів прийнято розглядати з позицій теорії кислотно-основної взаємодії, висунутої Льюїсом. Активними центрами адсорбції на поверхні оксидів металів є координаційно-ненасичені атоми металів. Електронодефіцитні катіони виявляють властивості кислот Льюїса відносно до молекул більшості газів із надлишковою (стосовно катіонів) електронною густиною, що утворюється за рахунок електронних пар і неспарених електронів, що заповнюють вищі молекулярні орбіталі. Із цієї причини адсорбція газів на поверхні

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

SnO_2 відбувається внаслідок їхньої кислотно-основної взаємодії з катіонами металу, що супроводжується частковим перенесенням електронної густини. Аніони кисню, у свою чергу, стають центрами адсорбції тільки для сильних кислот Льюїса – катіонів металів, органічних молекул із вираженою бренстедівською кислотністю, катіонів, що виникли внаслідок гетеролітичної дисоціації адсорбованих на поверхні оксиду частинок або тих, що зазнали гетеролітичної дисоціації ще в газовій фазі.

Таким чином, збільшення або зменшення сили/концентрації кислотних і основних центрів адсорбції на поверхні SnO_2 при введенні модифікаторів можна використовувати для підвищення або зниження активності сорбційної взаємодії матеріалу сенсора з молекулами того чи іншого газу. Подібне модифікування поверхні проводять із метою створення каталізаторів хімічних реакцій або хімічних газових сенсорів.

Із використанням сучасних методів дослідження кислотних властивостей поверхні матеріалів, таких як ІЧ-спектроскопія зондових молекул, їхня програмована термодесорбція та мікрокалориметричні методики, можна успішно визначати кислотність модифікованих матеріалів. Прогнозування ж ефекту зниження або збільшення кислотності поверхні оксидного матеріалу внаслідок модифікування оксидним компонентом залишається невирішеним завданням. Важливо підкреслити, що кислотність індивідуального катіона металу на поверхні оксиду визначається набором параметрів – типом і ступенем окиснення атома, кількістю вакансій в аніонному оточенні й деякими іншими, що відрізняються для окисненої та відновленої поверхонь. Реакційна активність (зокрема, кислотність) поверхні оксиду тісно пов'язана з об'ємними властивостями фаз. За цих причин класифікація простих оксидів різних металів за кислотністю їхньої поверхні на підставі кількісних даних, що визначають властивості об'ємних оксидних фаз, можливо, може стати відправною точкою для створення нових сенсорних матеріалів.

Відомі методи кількісної оцінки Льюїсівської кислотності поверхні оксидів пов'язані з використанням електронегативності – фундаментальної хімічної характеристики атомів, що утво-

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

рюють оксидне з'єднання. У літературі також обговорюється використання таких об'ємних параметрів, як частковий електричний заряд на атомах металу (q_M) і кисню (q_O), що створюють оксид, кореляції між силою зв'язку метал – кисень і реакційною здатністю оксидних матеріалів, потенціалом Маделунга, поляризованістю катіонів та ін.

2.8.2. Оптична основність

Один із сучасних підходів до кількісного ранжирування різних оксидів металів за їхньою Льюїсівською кислотністю спирається на концепцію так званої оптичної основності (**Λ**), а також шкалу електронегативності катіонів Чжана. Оптична основність кількісно характеризує зміщення характерних смуг УФ-спектра поглинання оксиду в довгохвильову область. Характерні смуги відповідають переходам $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ зондових іонів (Tl^+, Pb^{2+} або Bi^{3+}), вбудованих в оксидну матрицю для інструментального вимірювання кислотності в обсязі оксиду. Зсув зумовлено розширенням зовнішніх електронних орбіталей зондових катіонів через екрануючу дію електронної густини оточуючих їх аніонів кисню, яка по суті і є кислотно-основною взаємодією. Такий ефект, названий нефелоксетичним, найбільш повно описаний на прикладі комплексних сполук d-елементів. Вимірюючи зсув зазначених енергетичних рівнів зондових катіонів при вбудовуванні їх у оксидну матрицю, можна оцінити силу відповідної кислотно-основної взаємодії. Відповідно до цієї концепції, висловленої Даффі, Льюїсівська кислотність катіонів, що утворюють оксид, обернено пропорційна їхній оптичній основності. Оптична основність складних оксидних систем (**Λ**) є адитивною величиною:

$$\Lambda = X_{AO_{a/2}} \Lambda_{AO_{a/2}} + X_{BO_{b/2}} \Lambda_{BO_{b/2}} + \ldots.. \qquad (2.5)$$

де $\Lambda_{AO_{a/2}}$, $\Lambda_{BO_{b/2}}$ … – оптичні основності оксидів $AO_{a/2}$, $BO_{b/2}$…; $X_{AO_{a/2}}$, $X_{BO_{b/2}}$... – частки атомів кисню від кожного оксиду в системі.

Використовуючи принцип адитивності, можна розрахувати об'ємну величину, що характеризує кислотність катіонів в об'ємі

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

складної оксидної сполуки, виходячи з відомих значень оптичної основності простих оксидів.

Здійснити прямий вимір оптичної основності спектральними методами для оксидів виявилося неможливо, зважаючи на сильного поглинання УФ-випромінювання. Тому для більшості катіонів, що перебувають у різному електронному стані та в різному координаційній оточенні, значення оптичної основності були знайдені розрахунковим шляхом. Розрахунок здійснювали з використанням так званого іонно-ковалентного параметра (Ionic Covalent Parameter (ICP)), одночасно описує ступінь іонного й ковалентного вкладів у формування зв'язку метал – кисень в оксидній сполуці

$$\mathrm{IPC} = \lg\left(\frac{Z}{r_i^2}\right) - A\chi_i + B \qquad (2.6)$$

де Z – формальний заряд катіона, r_i – іонний радіус, χ_i – електронегативність за шкалою Чжана, коефіцієнти A і B підбирають таким чином, щоб ICP катіона Au^+ дорівнював нулю.

Еталонним катіоном був обраний катіон Au^+ у зв'язку з його надзвичайно низькою кислотністю й нестабільністю з'єднань навіть із дуже сильними основами.

Виявлений таким чином кількісний зв'язок кислотності Льюїса із фундаментальними параметрами речовини можна використовувати для передбачення реакційної здатності не лише індивідуальних оксидів, але й композитних матеріалів на їхній основі. Застосовність цього підходу до кількісної оцінки Льюїсівської кислотності оксидних матеріалів успішно продемонстрована на прикладі робіт в області гетерогенного каталізу.

Відомі й інші кореляції між оптичною основністю й електронегативністю, зокрема

$$\Lambda = \frac{0{,}75}{\chi_M - 0{,}25} \qquad (2.7)$$

де χ_M – електронегативність катіона металу за шкалою Полінга.

Ще один тип кореляцій пов'язаний із так званою електронною поляризованістю атома кисню ($\alpha_{O^{2-}}$), що входить до складу оксиду.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

$$\Lambda = 1{,}67\left(1 - \frac{1}{\alpha_{O^{2-}}}\right) \tag{2.8}$$

Поляризованість атома кисню, що відображає здатність електронів, задіяних у хімічному зв'язку, зміщуватися від ядра за наявності зовнішнього електричного поля, розраховується виходячи зі значення молярної поляризовності простого оксиду

$$\alpha_m(A_iB_j) = i\alpha_A + i\alpha_B \tag{2.9}$$

де A – катіон, B – аніон, $\boldsymbol{i}$ та $\boldsymbol{j}$ – їхні стехіометричні коефіцієнти. Значення молярної поляризованості оксиду може бути розраховане за формулою Лоренца – Лоренца (Клаузіуса – Мозотті)

$$\alpha_m = \frac{3V_m}{4\pi N} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \tag{2.10}$$

де V_m – молекулярний об'єм, N – число Авогадро, n – показник заломлення.

Наведені співвідношення отримані на основі експериментальних даних із вимірювання оптичної основності оксидних стекол і можуть застосовуватись лише обмежено. Одна з причин цього – розрахунок кислотності Льюїса з використанням електронегативностей за Полінгом для індивідуальних іонів без урахування структурних особливостей оксидних сполук. Отримані таким чином значення придатні тільки для сполук з іонним типом зв'язку метал-кисень. Результати розрахунку з використанням молярної поляризованості також справедливі тільки для іонних оксидів, а для сполук із помітним внеском ковалентної складової у зв'язок елемент-кисень (оксидів d-металів і сполук неметалів із киснем) принцип адитивності поляризованостей атома (2.9) не виконується.

Оптична основність характеризує Льюїсівську кислотність в об'ємі твердого тіла, тоді як при аналізі взаємодії поверхні з газовою фазою важлива реальна Льюїсівська кислотність катіонів на поверхні, які безпосередньо взаємодіють із молекулами газів. Для оксидних систем із вираженою анізотропною кристалічною структурою, наприклад шаруватою, об'ємне значення оптичної основності може використовуватися для передбачення реакцій-

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

ної здатності поверхні. Для оксидів зі щільною кристалічною структурою (наприклад, для NiO або Co_3O_4) процеси, пов'язані з реконструкцією поверхні, можуть істотно впливати на її кислотність. У цьому випадку варто користуватися так званим "поверхневим" значенням оптичної основності ($\mathbf{\Lambda_s}$). Наприклад, для оксиду нікелю можна визначити значення $\mathbf{\Lambda_s}$, виходячи з розрахованої за формулою (2.8) електронної поляризованості атомів кисню на поверхні кристалу. Рівняння (2.8) з урахуванням поправки, обчисленої на підставі поляризованості поверхневих атомів кисню,

$$\Lambda_s = \Lambda_b + 0{,}12 \qquad (2.11)$$

де Λ_b – об'ємна оптична основність, може застосовуватися і до інших оксидів зі щільною структурою, наприклад таких, як $A1_2O_3$, MgO.

Описаний вище підхід дозволяє кількісно прогнозувати Льюїсівську кислотність поверхні, виходячи з хімічного складу та кристалічної будови оксидних матеріалів. Проте одним із його обмежень залишається неможливість урахувати морфологію поверхні, яка часто обумовлена хімічною передісторією матеріалу, зокрема методом синтезу.

2.8.3. Концепція електронегативності Сандерсона

Оцінити кислотно-основні властивості поверхонь оксидів можна на основі шкали електронегативностей елементів, розробленої Сандерсоном. Згідно із Сандерсоном, іонний і ковалентний типи хімічного зв'язку між атомами різної природи, що утворюють сполуку, не доповнюють один одного, а є взаємозалежними компонентами. Наприклад, якщо в одного з двох взаємодіючих атомів підвищується ступінь окиснення, то іонна складова хімічного зв'язку збільшується, а ковалентна зменшується. Це обумовлено перерозподілом електронної густини між атомами: їм надається заряд, що врівноважує різницю їхніх електронегативностей. Таким чином, хімічна сполука загалом набуває значення електронегативності, що є середнім геометричним електронегативностей атомів, що її утворюють.

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет" Версія не для друку

Концепція Сандерсона дозволяє розрахувати часткові заряди на атомах, які відображають внесок іонної складової в хімічний зв'язок, безпосередньо з величин електронегативностей катіонів

$$q_M = \frac{\left[(\chi_M)^x (\chi_{Ch})^y\right]^{1/(x+y)} - \chi_M}{(\chi_M)^{1/2,08}} \qquad (2.12)$$

де $q_м$ – частковий заряд на катіоні, $\chi_М$ – електронегативність катіона, χ_{Ch}. – електронегативність халькогеніду (для кисню $\chi = 3,61$), x, y – стехіометричні коефіцієнти сполуки.

Величини, що входять у рівняння (2.12) натепер визначені для великої кількості катіонів у різних формальних ступенях окиснення. Це дозволяє ранжувати відповідні оксиди за їхньою Льюїсівською кислотністю, яка визначається як різниця між формальним ступенем окиснення катіона та його подвоєним частковим зарядом $q_м$. Завдяки своїй простоті метод розрахунку ступеня іонності зв'язку та часткових зарядів на атомах, що утворюють тверді сполуки з кристалічною решіткою, широко застосовується для порівняння реакційних здібностей однотипних матеріалів, найчастіше цеолітів, що використовуються як каталізатори.

Принцип урівнювання електронегативностей Сандерсона згодом був істотно доповнений, так що став можливий розрахунок часткових зарядів на атомах у структурі твердого тіла на підставі параметрів кристалічної решітки, координат атомів і сандерсонівських електронегативностей елементів. Для цього був адаптований метод, заснований на теорії функціонала густини, яким можна розрахувати розподіл часткових зарядів на атомах і оцінити їхню кислотність. При цьому виявляються відмінності у структурно нееквівалентних атомах одного й того самого елемента, які можуть виконувати роль різних активних центрів адсорбції на поверхні матеріалів.

Поверхні оксидів металів, крім Льюїсівської, притаманний також і Бренстедівський тип кислотності, що характеризується здатністю віддавати протони при взаємодії з основами. Цей тип кислотності виникає внаслідок дисоціативної адсорбції молекул води (практично завжди присутньої на поверхні оксидів) з утво-

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

ренням гідроксильних груп. Сила таких кислотних центрів визначається енергією депротонування, яку можна кількісно оцінити за допомогою квантово-хімічних розрахунків. Ще більш простий розрахунок із використанням електронегативностей Сандерсона часто застосовують для каталізаторів, на прикладі яких були показані лінійні кореляції між силою Бренстедівських кислотних центрів і величинами часткових електричних зарядів на атомах – як аніонів кисню, так і катіонів,

$$pK_{a\mathrm{O}} = -42{,}2q_{\mathrm{O}} - 19{,}8 \qquad (2.13)$$

де pK_a – теоретична константа кислотності.

2.8.4. Реакції газів на поверхні оксидів

Оксидні матеріали знайшли застосування в гетерогенному каталізі, зокрема вони служать інертними носіями для каталізаторів кислотно-основних перетворень газових молекул (реакцій поліконденсації, етерифікації, полімеризації й ін.). Найбільш широко оксидні матеріали використовують як каталізатори окиснення (як часткового, так і повного) органічних молекул на повітрі. Ураховуючи, що сенсорні процеси взаємодії тверде тіло – газ протікають головним чином в атмосфері повітря, саме окиснювально-відновні реакції на поверхні напівпровідникових оксидів металів, зокрема нанокристалічного SnO_2, за участю молекул газів вносять визначальний внесок у формування сенсорного відгуку.

В окисненні адсорбованих молекул на поверхні оксидів беруть участь два типи частинок – різні форми хемосорбованого кисню, у тому числі й гідратовані (OH-групи), і аніони, що займають позиції у кристалічній решітці оксиду SnO_2. Хемосорбований кисень у вигляді молекулярних або атомарних іонів є високо реакційноздатною електрофільною частинкою, що легко взаємодіють практично з усіма адсорбованими молекулами. Гратковий кисень вважається менш реакційноздатною нуклеофільною формою окисника.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

2.8.5. Сучасні підходи до прогнозування активності поверхні оксидних матеріалів в окисно-відновних реакціях із молекулами газів на основі даних про хімічний склад і будову оксидів

Окиснення молекул, адсорбованих на ідеалізованій поверхні оксиду, яка представлена катіонами металів M^{n+} і аніонами кисню O^{2-}, які займають позиції у вузлах кристалічної решітки, обумовлено лабільністю нуклеофільних аніонів, які можуть атакувати адсорбовані молекули з розривом у них хімічних зв'язків і утворенням нових зв'язків. При цьому адсорбція молекул газів, що перебігає з частковим переносом електронної густини на катіон металу на поверхні, приводить до активації цих молекул: у них з'являються додаткові центри з частковим позитивним зарядом, які в подальшому можуть стати центрами нуклеофільної атаки з боку граткових аніонів O^{2-}. По суті процес активації адсорбованих молекул є кислотно-основною хемосорбційною взаємодією, і саме тому якісний і кількісний склад кінцевих продуктів окиснювально-відновної взаємодії тверде тіло – газ може визначатися кислотністю поверхні. Описаний механізм окиснення на поверхні оксидів металів, спочатку запропонований Марсом і Ван Кревеленом, згодом був підтверджений для великого числа оксидних систем за допомогою кінетичних і прямих методів дослідження будови поверхні. Унаслідок цього процесу поверхня оксиду переходить у так званий відновлений стан, що характеризується великою кількістю кисневих вакансій і катіонів металів, ступені окиснення яких нижче ступенів окиснення катіонів в об'ємі матеріалу.

Якщо газове середовище містить кисень, відбувається повторне окиснення поверхні – адсорбція молекулярного кисню, його дисоціація та вбудовування аніонів у позиції кисневих вакансій відповідно до рівнянь

$$O_{2газ} \rightarrow O_{2(адс)} \tag{2.14}$$

$$O_{2(адс)} + e^{-} \rightarrow O^{-}_{2(адс)} \tag{2.15}$$

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

$$O^-_{2(адс)} + e^- \rightarrow 2O^-_{(адс)} \quad (2.16)$$

$$O^-_{(адс)} + e^- \rightarrow O^{2-}_{(адс)} \quad (2.17)$$

$$O^{2-}_{(адс)} \rightarrow O^{2-}_{(крист)} \quad (2.18)$$

де $O_{2(газ)}$ – молекула кисню в газовій фазі; $O_{2(адс)}$ – адсорбована молекула кисню; $O_2^-{}_{(адс)}$, $O^-{}_{(адс)}$, $O^{2-}{}_{(адс)}$ – відповідно молекулярна іонізована, атомарна іонізована і двічі іонізована атомарна форми кисню, хемосорбованого на поверхні оксиду; $O^{2-}{}_{(крист)}$ – аніон кисню, що займає позицію у кристалічній ґратці структури матеріалу.

Можливість проходження цього хімічного циклу обумовлює широке застосування оксидних матеріалів у гетерогенному каталізі окиснення, головним чином органічних речовин. Подібна окисно-відновна взаємодія має безпосереднє відношення і до сенсорних матеріалів. У разі матеріалів на основі SnO_2, як це випливає з рівнянь (2.14)–(2.18), вона може супроводжуватися набагато більш вираженою зміною електронної густини в зоні провідності, ніж у випадку адсорбційної взаємодії з газовою фазою (за своєю природою кислотно-основною). Із цієї причини є важливою класифікація оксидів металів, здатних виступати модифікаторами поверхні нанокристалічного SnO_2, за їхньою активністю в окисно-відновних взаємодіях із молекулами газів.

Спроби класифікації оксидів металів за реакційною здатністю у взаємодії з молекулами газів за механізмом Марса – Ван Кревелена залежно як від їхнього хімічного складу та структури, так і від природи окиснюваних молекул, робилися не раз. Одним із прикладів може бути класифікація на основі параметрів, які визначають швидкості послідовних процесів активації адсорбованої молекули, її реакції з лабільною формою граткового аніону O^{2-} і подальшої регенерації активного центру – компенсації втраченої поверхнею частинки O^{2-} у ході дисоціативної адсорбції кисню. При цьому перший процес залежить виключно від кислотності поверхні оксиду, яка визначається електронегативністю катіонів у приповерхневих рівнях криста-

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет імені Бориса Грінченка

лічної решітки оксиду. Активність процесу окиснення активованої молекули

$$M^{n+} - O^{(2-x)-} + R \rightarrow M^{(n-x)+} + RO^{2-} \qquad (2.19)$$

залежить від сили зв'язку метал – кисень, значення якої в об'ємі можна оцінити, виходячи зі стандартної ентальпії утворення оксиду. Швидкість регенерації центру окиснення на поверхні за реакцією

$$M^{(n-x)+} + \frac{x}{4}O_2 \rightarrow M^{n+} + \frac{x}{2}O^{2-} \qquad (2.20)$$

визначається кислотністю поверхні й енергією зв'язку метал – кисень.

На жаль, такий підхід до прогнозування окисно-відновної активності поверхні оксидів із позицій термодинаміки не дозволив виявити кореляції з реальною каталітичною активністю оксидних сполук навіть у дуже простих перетвореннях. Причиною невдачі цієї, на перший погляд багатообіцяючої, концепції стало досить багато додаткових факторів, що впливають на гетерогенні окисно-відновні реакції, урахувати які в запропонованій схемі окиснення неможливо.

Відповідно з рівняннями (2.14)–(2.18), на поверхні оксидів можлива поява електрофільних хемосорбованих аніонів – O_2^-, O^{2-} і O^-, причому вони можуть формуватися в ході оборотної адсорбції молекулярного кисню на поверхні оксиду незалежно від окисно-відновних процесів, що реалізуються в межах механізму Марса – Ван Кревелена. Це може призвести до перебігу на поверхні окисних реакцій, що не підкоряються цьому механізму.

Відомо кілька форм кисню, здатних брати участь в окисно-відновних реакціях. Розглянемо іонізовані форми O_2^-, O_2^{2-}, O^- і O^{2-}, виключивши з аналізу радикали й озоноподібні частинки (у літературі немає повідомлень про їхню участь у процесах на поверхні оксидів). Відповідно до діаграми, представленої на рис. 2.10, чим більше заряд іонізованої форми кисню, тим менш вигідно з погляду енергетики її існування в газовій фазі.

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

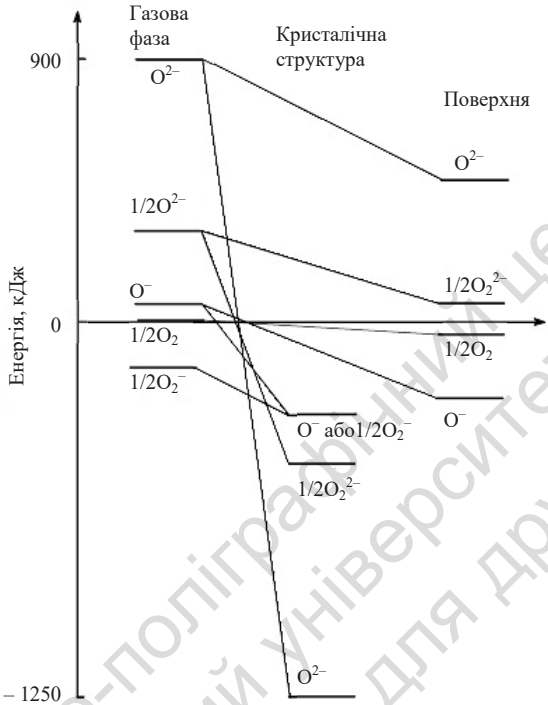


Рис. 2.10. Енергетична діаграма різних форм кисню в газовій фазі, твердому тілі й на поверхні оксиду МО

Єдиною іонізованою формою кисню в газовій фазі, енергетично більш вигідною порівняно з електронейтральною, є O_2^-. Унаслідок електростатичної взаємодії O_2^- з іонами на поверхні оксиду можлива додаткова стабілізація частинки. Аніон O^{2-} може бути стабілізований на поверхні тільки в позиції кисневої вакансії. Чисельні значення енергії, наведені на діаграмі, є приблизними, оскільки точне положення іонізованих атомів кисню, адсорбованих на поверхні, а також їхнє оточення важко передбачити.

Можна виділити ***три основні групи оксидів за типом домінуючих на їхній поверхні адсорбованих аніонів***. Для цього методом йодометричного титрування визначають зміну ступеню

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет "Розсіяне для друку"

окиснення катіонів у складі оксиду при адсорбції кисню на його поверхні. Додатковий позитивний заряд, отриманий катіонами в ході адсорбції, співвідноситься з негативним зарядом, отриманим адсорбованими на поверхні частинками кисню. Відповідно до методики експерименту, можна визначити кількість кисню, адсорбованого на поверхні, і, таким чином, оцінити питомий негативний заряд, що, у свою чергу, дозволяє виділити домінуючу форму хемосорбованих іонізованих частинок на поверхні – O^-, O_2^- або O^{2-}.

До першої групи віднесені оксиди з p-типом провідності – NiO, MnO, CoO, Co_3O_4. У них метали порівняно легко переходять у більш високі ступені окиснення, а тому легше віддають свою електронну густину адсорбованим формам кисню з більшою електронегативністю. На поверхні оксидів цієї групи при кімнатній температурі й надлишку кисню швидко формується велика кількість електрофільних аніонів O^- і O_2^-. Із підвищенням температури швидкість процесу дисоціативної адсорбції кисню зростає, спостерігається формування адсорбованих частинок O^{2-}, частка яких збільшується. Формується при цьому на поверхні негативний заряд і обумовлена ним електростатична взаємодія іонів приводять до дифузії катіонів металу з об'єму до поверхні та їхньому залученню до формування нових кристалографічних площин за участю адсорбованих аніонів O^{2-}.

До другої групи входять оксиди металів, також здатні віддавати електронну густину адсорбованим молекулам кисню, що виникає головним чином за рахунок нестехіометрії з кисню, – ZnO, TiO_2, V_2O_5, SnO_2. Основна відмінність цієї групи оксидів від першої полягає в порівняно невеликій кількості центрів на поверхні, через які може реалізуватися перенесення електронної густини до адсорбованих молекул кисню. У разі нестехіометричних напівпровідників важливу роль відіграють поверхневі кисневі вакансії. Вони можуть бути центрами оборотної адсорбції кисню з утворенням аніонів O^{2-}, які починають формувати міцні хімічні зв'язки з катіонним оточенням вакансії тільки при термічній обробці (> 700 °C) і надлишку кисню. Із цієї причини природа та структурні особливості дефектів на поверхні подібних

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

матеріалів, до числа яких належить і нанокристалічний SnO_2, можуть мати вирішальне значення при взаємодії з молекулами газів, що перебігає в умовах сенсорних вимірювань при істотно більш низьких температурах.

До третьої групи оксидів належать сполуки, що не здатні віддавати електронну густину адсорбованим молекулам кисню; а тому на стехіометричній поверхні таких оксидів не утворюються стійкі адсорбовані електрофільні іонізовані форми кисню. Утворені на відновленій поверхні електрофільні частинки переходять у нуклеофільну форму O^{2-} і займають кисневі вакансії у кристалографічних позиціях. У цю групу входять молібдати, вольфрамати, ванадати й інші оксиди перехідних металів у вищих ступенях окиснення. Реакції окиснення молекул газів на поверхнях цих оксидів можуть бути досить строго описані механізмом Марса – Ван Кревелена. Такі сполуки часто застосовують як каталізатори неповного (часткового) окиснення вуглеводнів та інших класів органічних сполук.

У розглянутій класифікації не представлені оксиди неперехідних металів, у яких катіони можуть перебувати в одному ступені окиснення, а тому не мають електронодонорної активності. Щоб використовувати подібні оксиди як каталізатори окиснення, необхідні додаткові зусилля зі створення дефектів у їхній кристалічній структурі і, відповідно, кисневих вакансій на поверхні – центрів адсорбції та формування активних електрофільних форм кисню.

Натепер вважається, що електрофільні форми адсорбованого кисню на поверхні оксидів більш реакційноздатні та більш рухливі, ніж нуклеофільні граткові аніони O^{2-}. Крім того, вони ж можуть бути центрами адсорбції й активації молекул на поверхні. З урахуванням цього оксиди першої групи й матеріали на їхній основі найчастіше використовують як каталізатори повного та неселективного окиснення адсорбованих молекул. Відзначається також роль адсорбованої електрофільної частинки O^{-} в селективному окисненні.

Розроблені зараз якісні концепції, що є основою сучасних підходів до дизайну оксидних матеріалів із метою досягнен-

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

ня певної реакційної здатності, включають у себе критерії вибору хімічного складу об'ємного оксидного матеріалу, а також методи модифікування його поверхні або кристалічної структури з метою варіювання активності граткових атомів кисню в окисно-відновних процесах.

2.9. Вплив модифікаторів на сенсорні властивості нанокристалічного діоксиду олова

Модифікування поверхні SnO_2 проводять із метою збільшення частки адсорбційних центрів певного типу для забезпечення більш селективної взаємодії з газовою фазою. Уведення модифікатора у структуру нанокристалічного оксиду металу впливає на його склад, мікроструктуру, стан поверхні, електричні властивості й реакційну здатність.

Розглянемо вплив модифікатора на природу і концентрацію хемосорбованого кисню на поверхні діоксиду олова. Кисень присутній у повітрі у високій концентрації, що змінюється (~20,5 об.%). Адсорбований на поверхні напівпровідникових оксидів кисень, з одного боку, визначає величину бар'єру Шоттки на межах кристалічних зерен, а з іншого – бере участь у реакціях на поверхні. Залежність сигналу сенсора від парціального тиску детектованого газу загалом має ступеневий характер, причому переважаючий тип частинок хемосорбованого кисню впливає на значення показника ступеня. Таким чином, параметри, що описують взаємодію матеріалу сенсора з киснем виключно важливі для розробки високочутливих газових сенсорів.

Дослідженню взаємодії SnO_2 з киснем присвячено велику кількість експериментальних робіт і модельних розрахунків. У температурному інтервалі 100–500 °C, що відповідає діапазону робочих температур газових сенсорів резистивного типу, тиск насиченої пари кисню над твердим SnO_2 складає біля ~ 10^{-28}–10^{-26} атм, тому провідність нанокристалічних матеріалів на повітрі визначається не концентрацією кисневих вакансій у структурі оксиду, а наявністю різних форм адсорбованого кис-

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

ню на поверхні зерен. При взаємодії кисню повітря з поверхнею напівпровідникових оксидів із провідністю n-типу в зазначеному температурному інтервалі утворюються молекулярні й атомні хемосорбовані форми кисню – $O_2^-{}_{(адс)}$, $O^-{}_{(адс)}$ або $O^{2-}{}_{(адс)}$. За сукупністю результатів дослідження такої взаємодії методами термопрограмованої десорбції кисню, ІЧ-спектроскопії, електронного парамагнітного резонансу показано, що за температур < 150 °С переважають молекулярні іони O_2^-, а вище цієї температури передбачається утворення одноатомних іонів O^- і O^{2-}. Загалом процес хемосорбції кисню на поверхні напівпровідникового оксиду з n-типом провідності може бути представлений так:

$$\frac{\beta}{2}O_{2(\text{газ})} + \alpha e + D \leftrightarrow O^{-\alpha}_{\beta(\text{адс})} \qquad (2.21)$$

де $O_{2(газ)}$ – молекула кисню в газовій фазі; e – електрон, який може досягти поверхні, тобто володіє енергією, достатньою для подолання бар'єру, створеного негативно зарядженою поверхнею (позначимо концентрацію таких електронів $n_s = [e]$); D – вільний поверхневий центр для хемосорбції кисню; $O^{-\alpha}_{\beta(адс)}$ – хемосорбована частинка кисню: α = 1 і 2 для одно- і двократно заряджених частинок відповідно, β = 1 і 2 для атомних і молекулярних форм відповідно.

На початковому етапі адсорбції за відсутності заряду поверхні лімітуючим є хімічний фактор – енергії активації адсорбції й дисоціації. При виникненні поверхневого заряду обмеження вносить утворений потенціальний бар'єр, який перешкоджає руху електронів з об'єму до поверхні. Енергія активації десорбції в ході процесу не змінюється, якщо поверхня досить велика, щоб виключити взаємодію між адсорбованими частинками. Енергії активації адсорбції та десорбції включені у відповідні константи $k_{(адс)}$ і $k_{(дес)}$.

Використовуючи закон діючих мас, із рівняння (2.21) можна отримати

$$k_{(адс)}\left[S\right]n_s^{\alpha}P_{O_2}^{\beta/2} = k_{(дес)}\left[O^{-\alpha}_{\beta(адс)}\right] \qquad (2.22)$$

де [S] – загальна концентрація місць на поверхні оксиду, доступних для адсорбції кисню.

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет. Версія не для друку

Існує така залежність концентрації електронів (n_s) від парціального тиску кисню в газовій фазі:

$$\lg n_s = \mathrm{const}_1 + \lg\left(1 - \frac{n_s}{n_b}\right) - m \lg p_{O_2} \qquad (2.23)$$

де n_b – концентрація носіїв заряду в об'ємі матеріалу, m = 1, 0,5 і 0,25 відповідно для O_2^-, O^-, O^{2-}.

Якщо сенсорний елемент є пористим шаром – товсту плівку, утворену кристалітами малого розміру, – електропровідність елемента пропорційна n_s.

$$\sigma = n_s \qquad (2.24)$$

Таким чином, рівняння (2.23) можна перетворити до виду

$$\lg \sigma = \mathrm{const}_2 + \lg\left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right) - m \lg p_{O_2} \qquad (2.25)$$

де σ – провідність матеріалу при заданому парціальному тиску кисню; σ_0 – провідність матеріалу при $p_{O_2} \to 0$.

Таким чином, прийнявши, що σ_0 дорівнює провідності матеріалу, наприклад у чистому аргоні, можна експериментально визначити значення

$$\lg\left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right)$$

при будь-якому парціальному тиску кисню в газовому середовищі. Використовуючи лінійну залежність провідності від парціального тиску кисню в координатах

$$\left[\lg \sigma - \lg\left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right)\right] = f\left(\lg p_{O_2}\right)$$

можна оцінити переважаючу форму хемосорбованого кисню.

При 200 °С хемосорбція кисню на поверхні немодифікованого SnO_2 перебігає переважно з утворенням молекулярної форми $O_2^-{}_{(адс)}$ ($m \approx 1$). Підвищення температури приводить до зростання долі одноатомної форми $O^-{}_{(адс)}$, на що вказує зменшення коефіцієнта m. Зі збільшенням розмірів кристалітів цей ефект стає більш значним.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

При 200 °С уведення модифікаторів у SnO_2 помітно не впливає на переважаючу форму хемосорбованого кисню: хемосорбция перебігає переважно з утворенням молекулярної форми $O^-_{2(адс)}$ незалежно від типу модифікатора ($m \approx 1$). При більш високих температурах (300–350 °С) значення m зменшується, що свідчить про зростання частки одноатомної форми $O^-_{(адс)}$. Вплив природи модифікатора на тип переважаючої форми хемосорбованого кисню посилюється в ряду оксидів таких елементів:

$$Fe < In < La < Ru < Ni < Pd < Pt,$$

що узгоджується зі збільшенням оптичної основності (зменшенням Льюїсівської кислотності) катіонів-модифікаторів (рис. 2.11). Таким чином, описані вище підходи можуть бути використані для якісного передбачення впливу модифікаторів на окиснювальні властивості поверхні SnO_2.

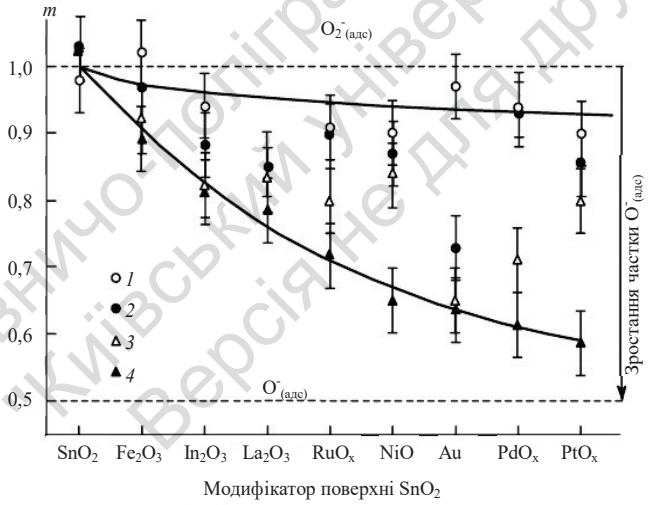


Рис. 2.11. Кореляція між розрахованими значеннями коефіцієнта *m* у рівнянні (2.25) для чистого й модифікованого SnO_2 і кислотністю катіона-модифікатора M^{n+}. Т, °С: 1 – 200, 2 – 250, 3 – 300, 4 – 350; оксиди по вісі абсцис поставлені в порядку зростання кислотності катіону

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

Більше інформації про окисно-відновну активність матеріалів і її природу можна отримати, використовуючи метод термопрограмованого відновлення матеріалу воднем (ТПВ-H_2). На температурних залежностях поглинання водню матеріалами на основі SnO_2 (рис. 2.12) присутні два виражені максимуми, перший із яких міститься в низькотемпературному інтервалі (100–350 °C), а другий, більш виражений, – у високотемпературному (380–660 °C).

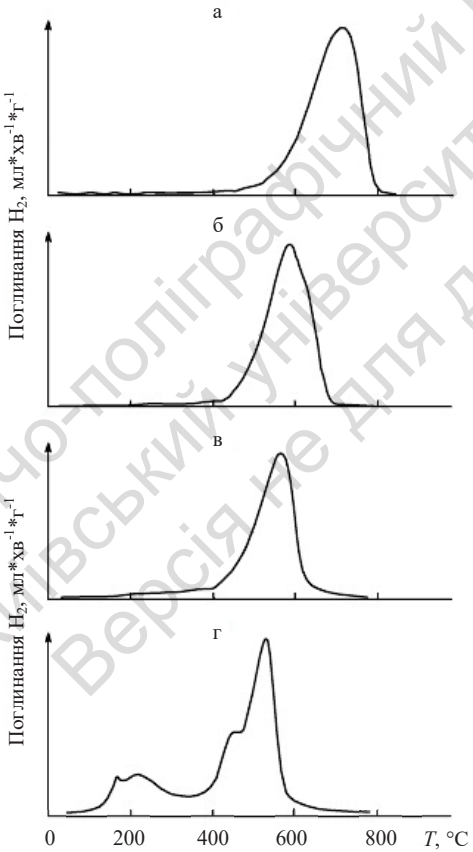


Рис. 2.12. Криві термопрограмованого відновлення воднем поверхні нанокристалічного SnO_2 з різними розмірами кристалічних зерен: а – монокристал; розмір зерна, нм: б – 22, в – 9, г – 4

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Високотемпературний максимум поглинання водню відповідає відновленню матеріалу до металевого олова; низькотемпературний максимум відображає процес відновлення поверхні – поглинання водню різними хемосорбованими формами кисню або гратковим киснем.

Відзначимо, що на кристалографічній поверхні SnO_2 (011) можуть існувати два типи атомів кисню, що займають позиції в решітці кристалічної структури, – три- і двокоординований (містковий) кисень. Процес відновлення поверхні виражається у збільшенні кількості граткових кисневих вакансій у позиціях місткового кисню. Відповідно, частина катіонів олова в ступені окиснення +4 з шістьма атомами кисню в координаційному оточенні у приповерхневому шарі переходить у катіони зі ступенем окиснення +2 із чотирма атомами кисню в координаційній сфері. Наявність в області більш низьких температур плеча у високотемпературному піці поглинання водню відображає частковий перехід діоксиду олова в форму SnO_2, за яким слідує повне відновлення до металічного олова. Відновлення до проміжного стану забезпечується великою часткою в загальному числі атомів кисню в решітці поверхневих аніонів O^{2-}, втрата яких при відновленні компенсується транспортом іонів з об'єму зерен матеріалу. Зі збільшенням розмірів кристалітів SnO_2 частка поверхневих атомів кисню різко скорочується, про що свідчить зменшення низькотемпературного максимуму поглинання водню. У той же час плече високотемпературного піку практично зникає і стає коротшим, що говорить про паралельний перебіг процесів відновлення оксидної матриці до SnO й металічного олова. Крім того, для матеріалів із розміром кристалічного зерна > 20 нм спостерігається плече високотемпературного максимуму поглинання водню в області більш високих температур. Можна припустити, що це викликано появою внаслідок часткового переходу матеріалу в металічний стан у приповерхневому шарі додаткових дифузійних бар'єрів, що перешкоджають переміщенню аніонів кисню з об'єму матеріалу до його поверхні.

Для матеріалів, модифікованих рутенієм, платиною й особливо паладієм, спостерігається зсув високотемператур-

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

ного максимуму поглинання водню в низькотемпературну область (рис. 2.13). Це може бути обумовлено каталітичною активністю кластерів благородних металів у нанокристалічній матриці SnO_2.

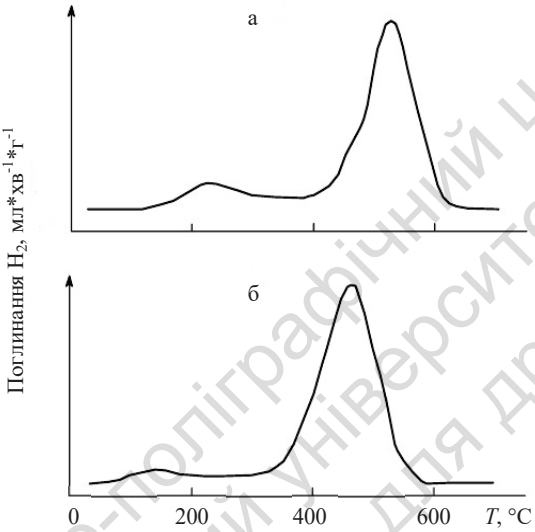


Рис. 2.13. Зсув максимумів поглинання водню в ході ТПВ-H_2 при модифікуванні нанокристалічного SnO_2 каталітичними кластерами паладію; зразок: а – немодифікований, б – модифікований

Найбільш вірогідним механізмом цього процесу є спільний спілловер водню і кисню кристалічної решітки SnO_2 через кластери паладію або PdO_x. У випадку молекул H_2 явище спілловера полягає у їхній дисоціації на кластерах паладію й міграції до хемосорбованих на поверхні часткам кисню, де і відбувається взаємодія. Частинки хемосорбованого кисню з'являються на поверхні кластерів паладію внаслідок того, що молекулярний кисень повітря може адсорбуватися на ній і потім дисоціювати. Такий механізм взаємодії з газовою фазою реалізується для систем Rh–TiO_2, Rh–Al_2O_3, Rh–CeO_2, Rh–SiO_2, Pd–Al_2O_3, Pd–Mn_2O_3. Крім того, методом ізотопного обміну кисню виявлено, що при

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

модифікуванні нанокристалічного діоксиду олова паладієм реалізується багатостадійний механізм гетерообміну, що включає дисоціацію молекули O_2 на поверхні кластерів паладію, спілловер атомарного кисню з кластерів на поверхню SnO_2 і подальше вбудовування атомарних форм кисню в регулярні позиції кристалічної структури матеріалу. Варто зазначити, що перехід хемосорбованих на поверхні паладію форм кисню в гратку SnO_2 – оборотний процес, який протікає у зворотному напрямі за сприятливих умов (цей ефект можна назвати "зворотним спіловером").

Високотемпературний пік поглинання водню для всіх матеріалів з'являється при близьких температурах (~ 420 °C), що відповідає енергетичному бар'єру окиснення за механізмом Марса – Ван Кревелена.

Концентрація кисню, адсорбованого на поверхні SnO_2 із зернами розміром 4 нм, оцінена із даних ТПВ-H_2 у припущенні взаємодії

$$O^-_{2(\text{адс})} + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + e \qquad (2.26)$$

складає ~ 10^{-5}моль · м$^{-2}$, або 5 · 10^{-2} моношару. Згідно з обмеженням Вейца, це значення відповідає верхній межі щільності покриття поверхні напівпровідника зарядженими частинками в умовах рівноважної іоносорбції.

У більшості випадків модифікування поверхні діоксиду олова приводить до зменшення кількості водню, що поглинається при низьких температурах. Це побічно свідчить про збільшення частки одноатомної форми хемосорбованого кисню O^- на поверхні. Справді, порівнюючи реакції (2.26) і

$$O^-_{2(\text{адс})} + H_2 \rightarrow H_2O + e \qquad (2.27)$$

для поверхонь з однаковими негативними зарядами, зумовленими наявністю хемосорбованих частинок кисню, можна зробити висновок, що в останньому випадку повинно спостерігатися менше поглинання водню.

Додаткова інформація про концентрацію найбільш рухливих і реакційноздатних форм кисню на поверхні SnO_2 може бути залучена з даних ТПВ-H_2 для матеріалів, підданих попередній обробці в атмосфері азоту, що не містить кисню. Хімічна інертність молекулярного азоту дозволяє унеможливити відновлення

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

поверхні SnO_2. У той же час близькі значення розмірів і поляризованість молекул азоту й кисню забезпечують можливість їхньої конкуренції за місця адсорбції на поверхні діоксиду олова. Попередня обробка нанокристалічного SnO_2, отриманого відпалом гелю β-$SnO_2 \cdot nH_2O$ при 300 °C (SnO_2 – 300), в азоті призводить до зменшення максимумів поглинання водню в області як низьких, так і високих температур (рис. 2.14).

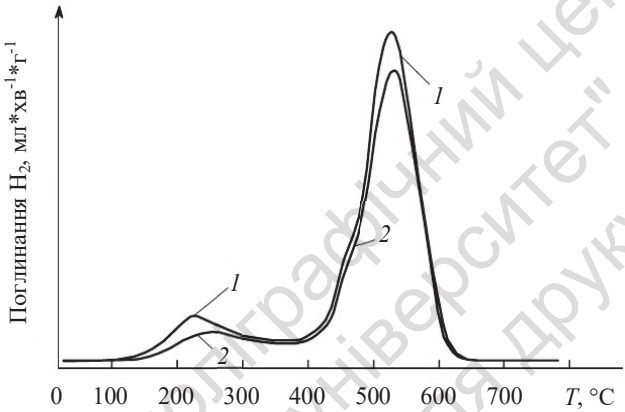


Рис. 2.14. Вплив попередньої обробки поверхні нанокристалічного SnO_2 з розміром зерна 4 нм на форму кривої термопрограмованого відновлення воднем. Попередня обробка на повітрі (1) і в потоці N_2 (2)

Це вказує на десорбцію найбільш рухливих форм кисню з поверхні SnO_2, які частково компенсуються надходженням аніонів O^{2-} з об'єму. З урахуванням відмінності профілів ТПВ-H_2 можна оцінити концентрацію таких форм кисню на поверхні чистого й модифікованого діоксиду олова. Максимальна концентрація рухомих форм кисню виявлена для діоксиду олова, модифікованого Pd і Cr_2O_3 (рис. 2.15). В обох випадках це може бути обумовлено підвищенням ступеня окиснення модифікатора: частковим окисненням кластерів паладію до PdO_x і утворенням груп Cr=O з переходом катіона хрому на поверхні в більш високу ступінь окиснення Cr^{4+}. Відповідно, від цих матеріалів можна чекати найбільшої активності та сенсорної чутливості у процесах окиснення газових молекул на поверхні.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

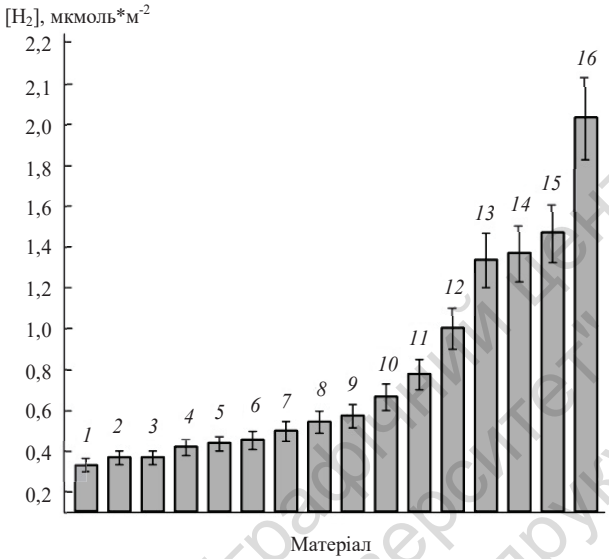


Рис. 2.15. Діаграма поглинання водню хемосорбованими частинками кисню на поверхні сенсорних матеріалів на основі хімічно модифікованого нанокристалічного SnO_2, побудована за даними ТПВ-H_2. Матеріал: 1 – NiO–Au-350/SnO_2, 2 – Pt-500/SnO_2, 3 – SnO_2-500, 4 – Pt-500/ SnO_2, 5–Au-300/SnO_2, 6 – MoO_3-500/SnO_2, 7 – SnO_2-V_2O_5-500/ SnO_2, 8 – SnO_2-Cr_2O_3-300/ SnO_2, 9 – SnO_2-700, 10 – RuO_x-300/SnO_2, 11 – PdO_x-300/SnO_2, 12 – SnO_2-300, 13 – Fe_2O_3-500/SnO_2, 14 – Ru-700/SnO_2, 15 – Cr_2O_3-500/SnO_2, 16 – PdO_x-500/SnO_2

2.10. Класифікація газів

Попередній вибір модифікатора для створення селективного чутливого матеріалу може здійснюватися на підставі аналізу властивостей молекул детектованого газу. Для класифікації як параметрів молекул детектованих газів можуть використовуватися потенціал іонізації, спорідненість до електрона, спорідненість до протону (рис. 2.16). Основою класифікації є розподіл газів на окисники та відновники. До окисників можуть належати

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

гази, що є акцепторами електронної густини; їхня адсорбція призводить до зменшення концентрації носіїв заряду у приповерхневому шарі напівпровідникового оксиду з n-типом провідності. У цю групу можуть включатися гази, молекули яких мають високу спорідненість до електрона та високим потенціалом іонізації (група I на рис. 2.16): кисень, діоксид азоту, озон, хлор.

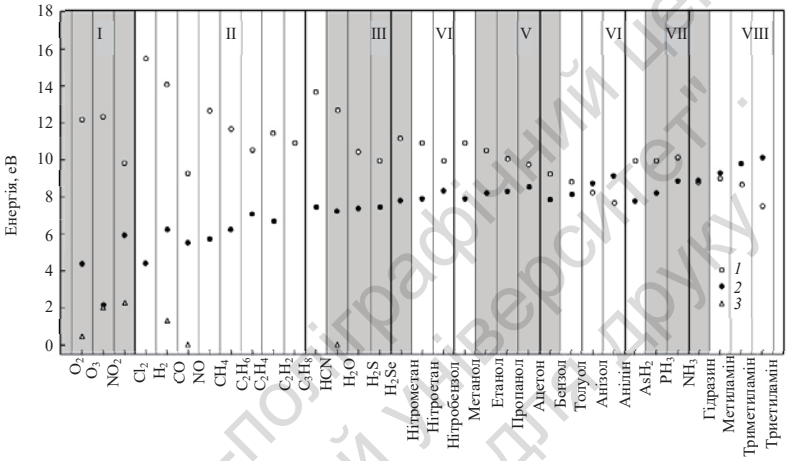


Рис. 2.16. Енергетичні характеристики молекул у газовій фазі. 1 – потенціал іонізації, 2 – спорідненість до протона, 3 – спорідненість до електрона

До відновників належать гази, які окиснюються при взаємодії з поверхнею сенсорного матеріалу. За такої взаємодії з поверхнею напівпровідникового оксиду з n-типом провідності концентрація носіїв заряду у приповерхневому шарі напівпровідника підвищується. Механізм хімічної взаємодії газів-відновників, а отже, і механізм сенсорного відгуку, значною мірою залежать від відновлювальної здатності газу. Основою механізму окиснення газів, які не мають виражених електронодонорних властивостей, молекули яких мають досить низьку спорідненість до протона, таких як CO, H_2, насичені вуглеводні (група II на рис. 2.16), є взаємодія з хемосорбованими формами кисню на

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

поверхні матеріалу. При адсорбції на поверхні чутливого матеріалу молекул типових кислот (група III) або основ (групи VII, VIII), крім реакції окиснення, можлива додаткова взаємодія за донорно-акцепторним механізмом. Процеси за участю складних органічних молекул (групи IV–VI) можуть відбуватися різними шляхами залежно від концентрації на поверхні напівпровідника основних і кислотних адсорбційних центрів різної сили.

Типові представники різних груп – NO_2 (група I), CO (група II), NH_3 (група VII), H_2S (група III), ацетон (група V) – використані для перевірки працездатності концепції спрямованого модифікування діоксиду олова з метою підвищення сенсорної чутливості.

2.11. Сенсорні властивості модифікованого діоксиду олова щодо простих газів-відновників на прикладі CO

Коректне порівняння сенсорних властивостей напівпровідникових металооксидних матеріалів із позицій хімічного матеріалознавства – найчастіше досить складне завдання. Передісторія матеріалів однакового хімічного складу може істотно впливати на хімічну активність їхньої поверхні, а отже, і на сенсорні характеристики. Зокрема, уведення просочуванням у структуру сенсорних матеріалів на основі нанокристалічного SnO_2, синтезованого золь-гель-методом, модифікаторів – металів платинової групи – супроводжується утворенням частково окиснених металічних кластерів цих металів на поверхні нанокристалічних зерен SnO_2. У модифікований золотом матеріал Au–SnO_2, куди Au вводили методом аніонної адсорбції, цей компонент розподіляється по поверхні у вигляді металевих сегрегацій. Компоненти-модифікатори можуть міститися у структурі сенсорних матеріалів у вигляді оксидних сегрегацій на поверхні зерен, а також можуть входити в структуру SnO_2, утворюючи твердий розчин. Залежно від умов термічної обробки матеріалу та вмісту в ньому модифікатора останній може міститися в обох формах (у вигляді сегрегацій на поверхні і твердого

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

розчину) одночасно. Крім того, температура термічної обробки матеріалу, отриманого золь-гель-методом, має визначальне значення для формування морфології та мікроструктури його поверхні й тому часто істотно впливає на сенсорні властивості. У цьому зв'язку, крім хімічного складу матеріалів на основі модифікованого нанокристалічного SnO_2, у тих випадках, коли це важливо, вказується температура синтезу.

Механізм взаємодії CO з поверхнею оксидів металів у першу чергу залежить від температури. Молекула CO може бути як донором, так і акцептором електронів, і взаємодіяти з кислотними поверхневими центрами – координаційно-ненасиченими катіонами металів, кислотами Льюїса, а також з іонами кисню, які є основами Бренстедівського або Льюїсівського типу.

Структура молекулярних орбіталей CO така, що перенесення електронної густини можливе як від молекули CO на вільні орбіталі металу (σ-донор), так і назад – з d-орбіталей металу на вільні розрихлювальні орбіталі CO (π-акцептор). При підвищених температурах CO на поверхні оксиду реагує з адсорбованим або гратковим киснем. Кінцевим продуктом окиснення є CO_2.

Матеріали на основі модифікованого SnO_2 демонструють різну температурну залежність сенсорного відгуку (сигналу) до CO (рис. 2.17, 2.18). Діоксид олова, модифікований паладієм, має максимальний сенсорний сигнал при низькій температурі виміру (200 °C), який зменшується з ростом цієї температури. Для всіх інших матеріалів спостерігається збільшення сигналу у присутності CO із зростанням температури вимірювання. Це вказує на відмінність механізмів формування сенсорного сигналу.

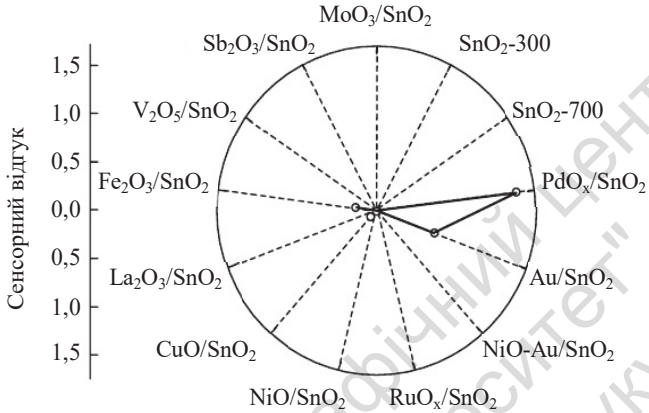
Окиснення монооксиду вуглецю хемосорбованим киснем – основний процес, що відповідає за формування сенсорного сигналу діоксиду олова

$$\frac{\beta}{2}CO_{(газ)} + O^{-\alpha}_{\beta(адс)} \rightarrow \beta CO_{2(газ)} + \alpha e \qquad (2.28)$$

де $\beta CO_{(газ)}$ – молекула CO в газовій фазі, $O_{\beta}^{\alpha-}{}_{(адс)}$ – частка хемосорбованого кисню, e – електрон, який переходить у зону провідності внаслідок реакції, $CO_{2(газ)}$ – молекула продукту реакції, десорбована з поверхні матеріалу в газову фазу.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

а



б

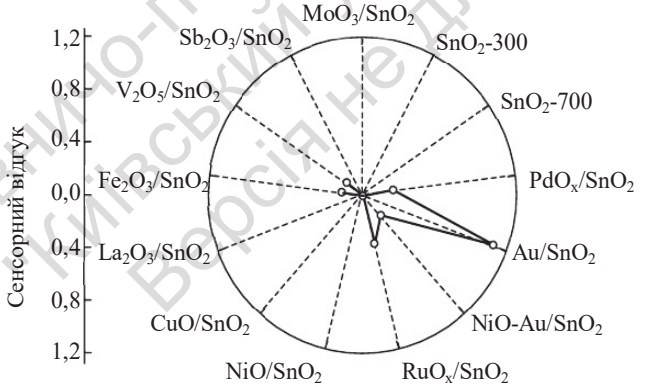


Рис. 2.17. Сенсорний відгук нанокристалічних матеріалів на основі SnO_2 до CO при температурах сенсора 200 °C (*а*), 250 °C (*б*). Вміст CO в повітрі – 40 млн$^{-1}$, відносна вологість – 30 %

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

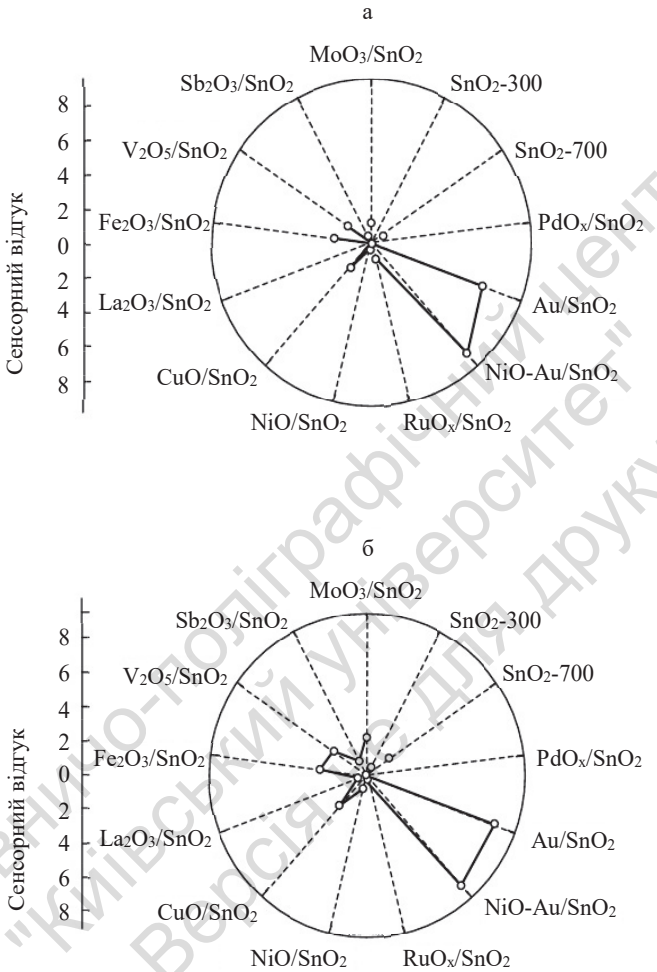


Рис. 2.18. Сенсорний відгук нанокристалічних матеріалів на основі SnO_2 до CO при температурах сенсора 300 °C (*а*) і 350 °C (*б*). Вміст CO в повітрі – 40 млн$^{-1}$, відносна вологість – 30 %

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Низькотемпературна чутливість матеріалу, модифікованого паладієм, корелює з наявністю описаних вище активних форм хемосорбованого кисню. Мабуть, при 200 °С окиснення СО відбувається за механізмом Ілі – Ріділа, відповідно до якого молекули СО газової фази окиснюються атомарними частинками кисню, що містяться на поверхні твердого тіла.

Для реалізації такого механізму необхідне зближення реагуючих частинок, яке можна представити як удар молекули газової фази в поверхневий активний центр. Найменшу енергію активації такий процес матиме, якщо окисною частинкою розглядати іон $O_{(адс)}^{-}$, адсорбований на поверхні PdO(100), причому наявність кисневої вакансії у структурі PdO в безпосередній близькості від частки-окиснювача приводить до додаткового зниження енергії активації.

При такому механізмі окиснення необхідна регенерація центрів окиснення – заповнення утворених унаслідок відновлення адсорбційних центрів або граткових кисневих вакансій на поверхні частково окиснених кластерів паладію. При низьких температурах цей процес може частково відбуватися за рахунок явища так званого зворотного спіловеру – перенесення вже наявних на поверхні матриці SnO_2 адсорбованих електрофільних форм кисню на кластери паладію. Саме цим процесом, що приводить до зміни концентрації адсорбованих частинок кисню на поверхні напівпровідника, може обумовлюватися відносно невеликий, проте надійно фіксований сенсорний відгук на СО. При підвищенні температури відбувається реокиснення поверхні PdO_x за рахунок дисоціації молекулярного кисню, що адсорбується з газової фази. Це приводить до повної локалізації процесів окиснення СО на каталітичних кластерах. Окиснення перебігає без зміни концентрації носіїв заряду в зоні провідності напівпровідникової оксидної матриці, тому відгук на СО різко знижується.

Посилення сенсорного відгуку з підвищенням робочої температури для інших матеріалів на основі модифікованого SnO_2 дає підставу зробити висновок, що адсорбовані молекули СО окиснюються на поверхні матриці SnO_2. При цьому частинками-окиснювачів можуть виступати як місткові іони O^{2-}, що містяться в термінальних позиціях кристалічної решітки, так і адсорбо-

Видавничо-поліграфічний центр Київського університету Версія не для друку

вані електрофільні форми кисню. Різке зростання сенсорного відгуку при досягненні робочої температури 300 °C корелює зі збільшенням серед адсорбованих форм кисню на оксидній поверхні частки електрофільних атомарних частинок $O^-_{(адс)}$, які набагато більш активно взаємодіють з адсорбованими молекулами CO. Оскільки сенсорний сигнал зростає при температурі, значно меншій, ніж необхідно для подолання активаційного бар'єру окиснення за механізмом Марса – Ван Кревелена (~ 420 °C), участь граткового кисню в окисненні CO є другорядним.

У цьому зв'язку роль каталітичних кластерів золота у випадку матеріалів, що показали найбільший сенсорний відгук відносно до CO, може бути двоякою. За даними ІЧ-спектроскопії на поверхні кластерів золота відбувається взаємодія $O_{2(адс)}^-$ із молекулою CO, однак інтенсивність відповідного максимуму поглинання у спектрах практично не змінюється при варіаціях робочої температури, яка дуже впливає на хімічне перетворення CO на поверхні. Інша роль металевих кластерів золота може полягати в електронному ефекті – додаткової активації хемосорбованих форм кисню в області трифазної межі поділу Au-SnO_2-газ. Незважаючи на те, що ця особлива форма адсорбованого кисню не є домінуючою на поверхні, вона надзвичайно реакційноздатна. Більш точні дані щодо цієї форми адсорбованого кисню й механізму окиснення CO на поверхні стали доступні лише останнім часом для системи Au/TiO_2. Систему Au/TiO_2 широко застосовують як низькотемпературний каталізатор окиснення молекул летких органічних сполук.

2.12. Механізм чутливості сенсорів, що створені на основі наноматеріалів

При переході від мікрокристалічних матеріалів до нанорозмірних структур механізм чутливості сенсорів ще більше ускладнюється оскільки розмір зерен напівпровідникового матеріалу має суттєвий вплив на загальний електричний опір сенсорів і їхню чутливість. Це свідчить про важливу роль морфології матеріалу в механізмі роботи адсорбційно-напівпровідникових сенсорів.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

Одна з найбільш відомих моделей впливу розміру частинок напівпровідникового оксидного матеріалу на чутливість сенсору була запропонована й розроблена Ямазоє та співавторами. В основу моделі покладено той факт, що у приповерхневому шарі частинок напівпровідника, що містяться в повітрі, утворюється електрон-дефіцитний шар, товщину якого прийнято позначати як **L** (рис. 2.19). Цей шар утворюється за рахунок того, що кисень, який хемосорбується на поверхні частинок, стягує на себе електрони провідності із зони провідності напівпровідника для утворення відповідних поверхневих іонів (O^{2-}, O^{-} тощо). Відбувається перерозподіл електронної густини, яка зміщується із приповерхневої зони частинок напівпровідника на його поверхню, де розташовані хемосорбовані атоми кисню, при цьому у приповерхневому шарі утворюється електрон-дефіцитна ділянка, заряджена позитивно. Ця ділянка отримала назву **шару просторового заряду.** Товщина шару просторового заряду **L** визначається дебаївським радіусом екранування й кількістю хемосорбованого на поверхні частинок кисню. Другим параметром, що фігурує в моделі, є діаметр частинок напівпровідника – **D**. Відповідно до моделі, електричний опір SnO_2 в повітрі та його чутливість до газів відновників, зокрема H_2, повинні залежати від співвідношення **D** і **L**.

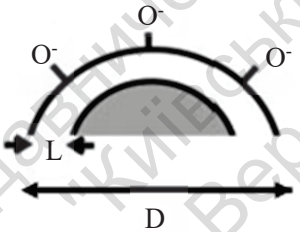


Рис. 2.19. Схема утворення шару просторового заряду на поверхні наночастинки

Якщо діаметр **D** частинок оксиду зменшується до значень, порівняних із 2**L,** уся частинка міститься у стані нестачі електронів. Із цього випливає, що чутливість матеріалу до газу-відновника залежатиме від розміру **D.** У випадку тонких плівок SnO_2 у повітрі, було повідомлено, що **L** дорівнює 3 нм. Таким чином, теоретично розрахований критичний розмір частинок SnO_2 повинен дорівнювати 6 нм. Варто зазначити, що при сталому значенні **D** чутливість зростає зі зростанням **L**, яка у свою чергу може регулюватись уведенням різних легуючих домішок.

Видавничо-поліграфічний центр
Київський університет
Версія не для друку

У моделі, що описує залежність чутливості від розміру зерен варто розглянути три випадки взаємодії між частинками напівпровідника:

1. Зерна оксиду можуть зв'язуватись між собою як окремі частинки, що мають свою межу поділу, як показано на рис. 2.20 (а). При цьому електрони провідності рухаються крізь потенціальний бар'єр на межі поділу, висота якого визначається оточуючою атмосферою (рис. 2.20, б). У цьому випадку чутливість сенсора в принципі є незалежною від розміру частинок. Ця ситуація відповідає випадку, коли електричний опір і чутливість сенсорного матеріалу визначаються природою контактів між частинками.

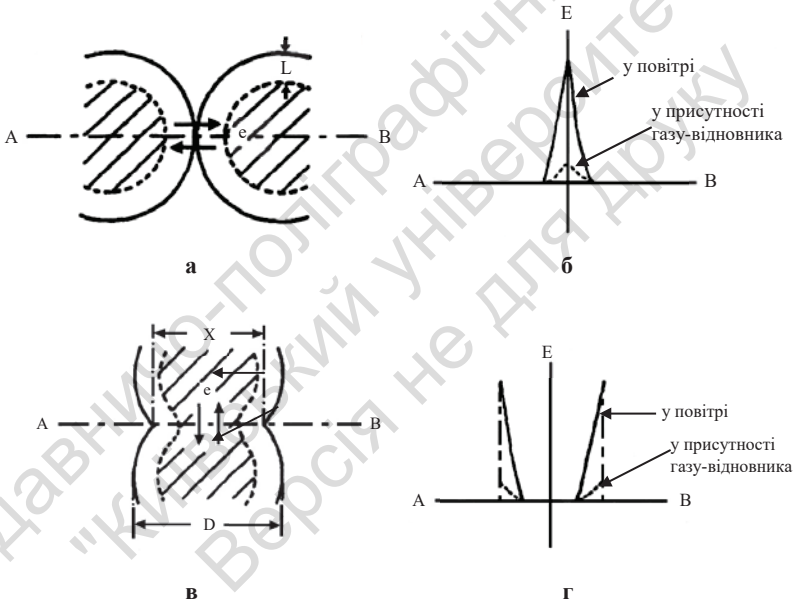


Рис. 2.20. Моделі взаємодії між частинками зерен напівпровідника та відповідні профілі потенційних бар'єрів на межі поділу між частинками: а – поверхня поділу між частинками; б – потенційний бар'єр між частинками; в – перешийок між частинками (X – товщина перешийка); г – потенціальний бар'єр, що виникає при розтягненні частинок

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

При зменшенні розмірів частинок до значень десятків нанометрів, вони можуть зв'язуватися за допомогою так званих "перешийків" (рис. 2.20, в). При цьому електрони провідності рухаються через канали, які з'єднують частинки. Ширина таких перешийків повинна збільшуватися за рахунок сил поверхневої енергії (рис. 2.20, г). Очевидно, що в цьому випадку чутливість пов'язана з розміром зерен через розмір перешийків. Цей випадок відповідає такому стану, коли електричний опір наноматеріалу та, відповідно, його сенсорна чутливість визначаються природою перешийків між наночастинками. Знайдено, що товщина перешийків **X** пропорційна діаметру частинок **D і**з коефіцієнтом пропорційності 0,8 ± 0,1.

3. При зменшенні частинок до розмірів, що відповідають 2L, тобто, близько 6 нм, шар просторового заряду згідно із запропонованою моделлю повинен охоплювати повністю весь внутрішній об'єм частинок. При цьому, електричний опір матеріалу в повітрі (R_0) повинен різко зростати, що, у свою чергу, приведе до значного зростання чутливості, адже остання визначається як співвідношення $R_0/R_г$. Цей випадок відповідає ситуації, коли електричний опір сенсорного наноматеріалу та його чутливість залежать, головним чином, від загального об'ємного опору наночастинок. При цьому роль поверхні поділу між наночастинками та природи перешийків між ними є порівняно незначною. Таким чином, при створенні чутливих сенсорів важливою задачею є досягнення певного співвідношення між розміром частинок (**D**) і глибиною шару просторового заряду (**L**). На рис. 2.21 показано три випадки запропонованої моделі впливу розміру частинок сенсорного матеріалу на механізм провідності:

а) зерна дуже великі, тоді загальний опір (а відповідно й чутливість) визначаються поверхнею розділу на межі між різними частинками;

б) розмір частинок зменшується, наближаючись до товщини шару просторового заряду, тоді загальний опір визначається перешийками між частинками;

в) розмір частинки відповідає 2L, тоді загальний об'єм частинок складається лише з приповерхневого зарядженого шару **L**, і опір визначається провідністю частинок загалом.

Видавничо-поліграфічний центр Київського університету Версія не для друку

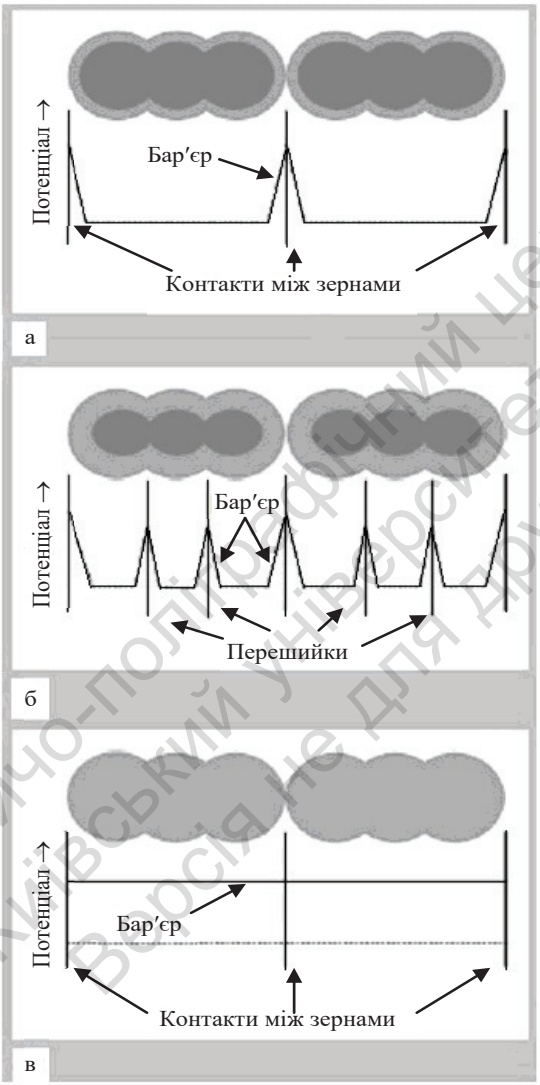


Рис. 2.21. Модель впливу розміру частинок сенсорного матеріалу на механізм провідності

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Запропонована модель частково знайшла підтвердження в експериментальних даних. Справді, як бачимо з рис. 2.21 (а, б), чутливість сенсора до 800 ppm CO і H_2 збільшується при зменшенні розміру частинок SnO_2 з добавками оксидів металів. Як показано експериментально, така чітка кореляція між розміром зерен діоксиду олова та чутливістю відповідних сенсорів спостерігається тільки для таких газів, як H_2, CO, C_4H_{10}, тобто таких, для яких процес каталітичного окиснення відбувається лише за рахунок хемосорбованого кисню на газочутливому шарі сенсора. Для C_2H_5OH, NO, NO_2, важлива роль належить ефекту кислотно-основної взаємодії, тому залежність від розміру зерен не є такою вираженою.

Таким чином, для пояснення механізму чутливості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів відомо кілька теоретичних підходів, серед яких розгляд гетерогенно-каталітичних процесів на поверхні газочутливого шару сенсора є найбільш загальноприйнятим для мікрокристалічних сенсорних матеріалів. При переході до нанорозмірних систем, механізм чутливості ускладнюється, що потребує врахування впливу розміру частинок на механізм провідності сенсорного наноматеріалу, що було пояснено на прикладі моделі Ямазоє. Між тим, розроблена модель потребує додаткового експериментального підтвердження для малих концентрацій водню. Крім того, експериментальні дані, що підтверджують розглянутий теоретичний підхід у випадку нанорозмірного SnO_2, модифікованого добавками 3d-металів, є недостатніми. Варто зазначити, що в літературі наведені експериментальні дані, які ілюструють співвідношення товщини шару просторового заряду (L) і розміру наночастинок (D) як функцію від розміру частинок SnO_2 при фіксованому значенні концентрації добавок металів, у той час як вплив різних концентрацій добавок металів на чутливість сенсорів до газів-відновників вивчена недостатньо.

Питання для контролю та самоперевірки

1. Яке рівняння виражає взаємозв'язок між ступенем заповнення поверхні хемосорбованим киснем і концентрацією електронів, що беруть участь у формуванні провідності?

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

2. Як впливає морфологія наноматеріалів на їхні газочутливі властивості?

3. Які методи одержання напівпровідникових наноматеріалів Ви знаєте?

4. У чому суть золь-гель синтезу нанорозмірних матеріалів?

5. Які основні параметри необхідно чітко контролювати при застосуванні золь-гель методу на стадії утворення золю із прекурсорів?

6. Які методи сушіння гелю Ви знаєте?

7. Які Вам відомі модифікатори для сенсорних матеріалів на основі діоксиду олова?

8. Які власні властивості модифікаторів, зокрема діоксиду церію, є корисними для формування сенсорів?

9. Як відбувається процес формування провідності сенсорів, що створені на основі церієвмісних наноматеріалів?

10. Який механізм дії може реалізовуватися в адсорбційно-напівпровідникових сенсорах, створених на основі наноматеріалів?

11. Які існують сучасні підходи до прогнозування активності поверхні оксидних матеріалів в окисно-відновних реакціях із молекулами газів на основі даних про хімічний склад і будову оксидів?

12. Яка основна відмінність сенсорних матеріалів від каталізаторів?

13. Що є причиною невисокої селективності адсорбційно-напівпровідникових сенсорів?

14. Назвіть приклади модифікаторів для сенсорних наноматеріалів на основі діоксиду олова для створення газових сенсорів.

15. Що є необхідною умовою виникнення сенсорного відгуку?

16. Опишіть схематично взаємодію молекул газу з поверхнею газочутливого шару сенсора.

17. Що є активним центром адсорбції на поверхні оксиду?

18. Що таке оптична основність? Записати вираз для оптичної основності складних оксидних систем.

19. Які кислотні центри присутні на поверхні оксидів металів?

20. Назвіть три основні групи оксидів за типом домінуючих на їхній поверхні адсорбованих аніонів.

21. За якою залежністю можна оцінити превалюючу форму хемосорбованого кисню?

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

РОЗДІЛ 3

ОДЕРЖАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ОЛОВА ТА СТВОРЕННЯ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

3.1. Синтез золь-гель методом нанорозмірного SnO_2 для газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів

3.1.1. Золь-гель синтез нанорозмірного SnO_2 з використанням SnC_2O_4 як прекурсора

Мета роботи: ознайомитись із золь-гель синтезом на прикладі одержання сенсорного нанорозмірного матеріалу на основі SnO_2.

Золь-гель синтез нанорозмірних оксидних матеріалів, зазвичай, проводять у водних розчинах, використовуючи різні прекурсори.

Хід роботи:

1. На аналітичних вагах зважити наважку SnC_2O_4 (3 г). Перенести наважку в мірний стакан і поступово додавати 10 мл 35 % розчину перекису водню у воді при постійному перемішуванні.
2. Через 2 год одержаний золь швидко нагріти для розкладання надлишку пероксиду водню та випаровування води.
3. Одержаний прозорий гель на водній основі сушити при 90 °C протягом 24 год до перетворення в напівпрозорий ксерогель жовтуватого кольору.
4. Отриманий продукт подрібнити, перенести на спеціальну керамічну підкладку та прожарити в пічці за встановленим температурним режимом до 600 °C. Одержаний дрібнодисперсний SnO_2 має бути практично білого кольору.
5. Запропонувати якими фізико-хімічними методами можна дослідити структуру й морфологію одержаного діоксиду олова.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

3.1.2. Синтез нанорозмірних частинок сенсорного матеріалу на основі SnO_2 золь-гель методом із використанням етиленгліколю

Мета роботи: ознайомитись із золь-гель технологією на прикладі синтезу нанорозмірних частинок сенсорного матеріалу на основі SnO_2.

Золь-гель синтез нанорозмірних оксидних матеріалів, що базується на процесах гідролізу та конденсації, можна проводити не лише у водних розчинах, але використовувати й органічні розчинники. Зокрема, для одержання нанорозмірних матеріалів на основі діоксиду олова або золь-гель методом як розчинник використовують етиленгліколь, який у той же час виступає в ролі гідролітичного агента, хімічно реагуючи з хлоридом олова (IV) (і з $SbCl_3$ або без нього) з утворенням HCl і відповідного гліколяту олова (IV) (рис. 3.1, стадія I). При підвищенні температури відбувається полімеризація гліколяту з утворенням тривимірної сітки (рис. 3.1, стадії II, III), у якій молекули етиленгліколю виступають містками між атомами олова. Тобто, етиленгліколь виконує структуро-формуючу функцію.

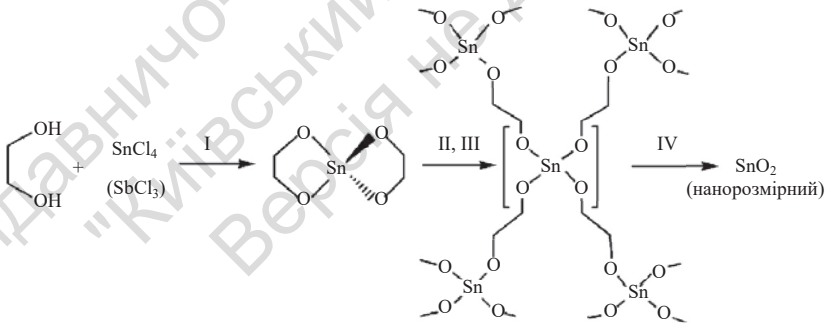


Рис. 3.1. Схема синтезу наноматеріалу золь-гель методом: I – розчинення $SnCl_4$ (або суміші $SnCl_4$ та $SbCl_3$) в етиленгліколі при 80 °C; II та III – випаровування розчину на піщаній бані та висушування у сушильній шафі; IV – термічна обробка при 600 °C

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

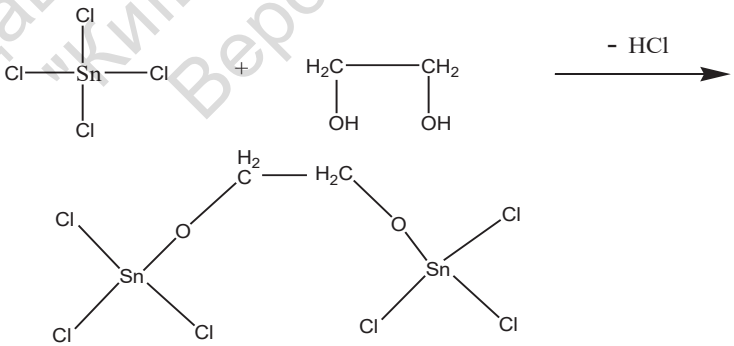
Окрім цього, етиленгліколь також запобігає агломерації частинок при термічній обробці ксерогелю, оскільки біметиленові лінкери досить стійкі й повністю випалюються зі складу матеріалу лише при температурі близько 450 °С. Отже, на ранніх стадіях процесу, коли температура підвищується й частинки оксиду тільки починають утворюватись, молекули етиленгліколю частково запобігають процесу агрегації наночастинок.

Важливо зазначити, що при використанні етиленгліколю замість води, за рахунок ковалентного структурування, гель набуває значної стабільності та не коагулює під впливом іонів Cl^- (на відміну від класичних гелів на основі SnO_2). Це дає можливість уникати довготривалої стадії відмивання гелю від іонів Cl^-, яку зазвичай проводять при використанні методу співосадження з води. Окрім цього, золь-гель метод має значну перевагу в тому, що кінцевий матеріал утворюється у вигляді крихкого порошку, який не потребує додаткового довготривалого перемелювання, як у випадку методу співосадження, що значно скорочує загальний час процесу одержання сенсорних матеріалів.

Хід роботи:

1. На аналітичних вагах зважити наважку $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (1,5 г або 3 г). Перенести наважку в мірний стакан і додати 15 (або 30) мл етиленгліколю.

2. Розчинити наважку $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ в заданому об'ємі етиленгліколю при перемішуванні й нагріванні до 80 °С. Взаємодія $SnCl_4$ з етиленгліколем відбувається відповідно до такої схеми:



Видавничо-поліграфічний центр
"Київський університет"
Версія не для друку

3. Отриманий розчин перенести в керамічну чашку, помістити на нагріту до 180 °С піщану баню та випаровувати до втрати приблизно 80 % розчинника (за об'ємом) для отримання темно-бурого в'язкого гелю (рис. 3.2, а).

4. Для утворення ксерогелю (рис. 3.2, б) чашку з отриманим гелем помістити в нагріту сушильну шафу та витримати при температурі 140 °С.

5. Отриманий продукт подрібнити, перенести на спеціальну керамічну підкладку та прожарити в пічці за встановленим температурним режимом до 600 °С. Одержаний дрібнодисперсний SnO_2 має бути практично білого кольору.

6. Проаналізувати переваги й недоліки різних методів одержання оксидних наноматеріалів і запропонувати якими фізико-хімічними методами можна дослідити структуру та морфологію одержаного діоксиду олова.

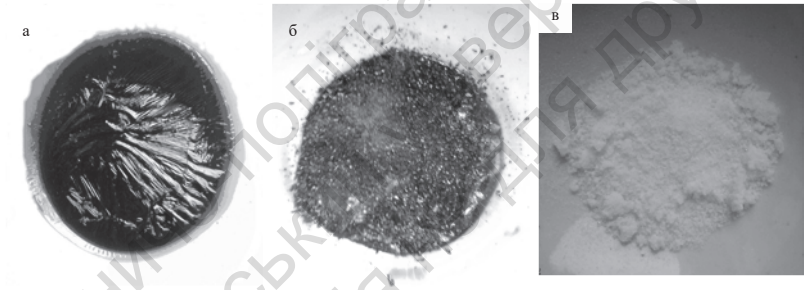


Рис. 3.2. Зовнішній вид продуктів, що утворюються в ході золь-гель синтезу нанорозмірного SnO_2: а) гель; б) ксерогель; в) наноматеріал

3.2. Дослідження термічних умов розкладу ксерогелю, одержаного в ході синтезу нанорозмірного SnO_2, методом диференціального термічного аналізу

Мета роботи: методом ДТА-ДТГ вивчити умови термічної обробки ксерогелю для визначення оптимальних термічних умов формування нанорозмірного сенсорного матеріалу на основі SnO_2.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Дослідження температурних режимів формування нанорозмірного діоксиду олова із ксерогелю та встановлення оптимальних температур, часу термічної обробки ксерогелю та величини лінійної швидкості його нагрівання є надзвичайно важливим для одержання сенсорного нанорозмірного матеріалу з відтворювальними сенсорними характеристиками, зокрема величинами електричного опору сенсорів на повітрі. При високій швидкості нагрівання може не досягатися необхідна повнота проходження процесів формування наноматеріалів. У той же час, повільне нагрівання може призводити до збільшення загального часу дії високої температури на зразок і привести до агрегації наночастинок. Тому умови синтезу наноматеріалу та його формування здебільшого впливають на морфологію матеріалу та на його сенсорні властивості.

Метод диференціального термічного аналізу (ДТА) оснований на вимірюванні теплових ефектів, що супроводжують нагрівання або охолодження досліджуваної речовини залежно від температури. Термічні градієнти існують у будь-якій речовині, що занурена в середовище, температура якого не є сталою. Якщо в речовині відбуваються фізичні або хімічні перетворення, то термічні градієнти відрізняються від тих, які були до відповідних перетворень. Після завершення реакції структура теплового ефекту відновлюється.

Для визначення теплових ефектів зразок нагрівають одночасно з інертним еталоном із постійною швидкістю (рис. 3.3).

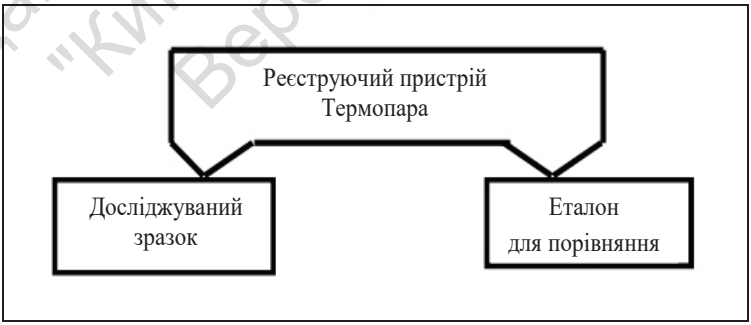


Рис. 3.3. Схема контролю теплових ефектів

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

Вказана залежність має вигляд кривої, що називається термограмою. Аналіз термограми дозволяє визначати температуру, теплоту і швидкість різного роду переходів. Переходи, що спостерігаються, можна розділити на три основні групи: ендотермічні, що супроводжуються поглинанням тепла; екзотермічні, що супроводжуються виділенням тепла і так звані переходи другого роду, що відбуваються без зміни ентальпії, питомої теплоємності і ΔT залежно від зміни температури. Гіпотетична крива ДТА показана на рис. 3.4. Піки, що відповідають ендотермічним реакціям, розташовані під основною лінією, а піки, що відповідають екзотермічним реакціям – над нею.

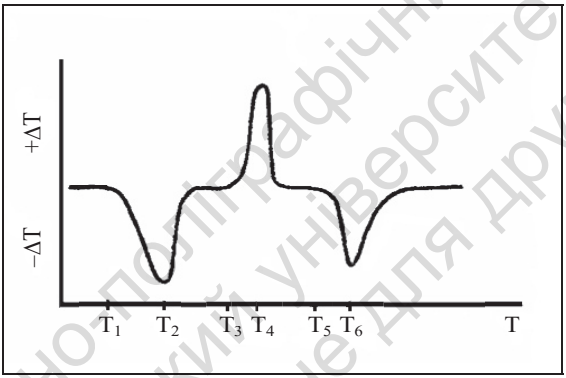


Рис. 3.4. Гіпотетична крива ДТА

Методика роботи. Диференціальний термічний аналіз проводять на дериватографі Q-1500 D системи "F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey" (Угорщина).

Описання приладу. Дериватограф дозволяє одночасно визначати зміну маси (ТГ), швидкість зміни маси (ДТГ), зміну тепловмісту (ДТА) і зміну температури зразків, причому температура печі підвищується з рівномірною швидкістю. На рис. 3.5 зображена дериватограма з кривими ТГ (1), Т (2), ДТА (3), ДТГ (4).

На рис. 3.6. представлено зовнішній вигляд дериватографа. У лівій частині дериватографа встановлені аналітичні ваги (1) із повітряним демпфером, а в правій його частині – три гальванометри (2). Ці чотири прилади вимірюють по суті термічні, вагові

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

й теплові ефекти досліджуваного зразка; криві, що відтворюють вказані зміни, записуються на чотириканальному самописці.

До ваг прикріплена фарфорова трубка (3), яка, виступаючи з основних габаритів печі (4), входить у піч для прожарювання. Платиновий тигель із досліджуваним зразком стоїть на кінці фарфорової трубки. Піч (5) для прожарювання спирається на основу та переміщується підйомним механізмом (6), який є всередині основи. Основа забезпечує теплоізоляцію між корпусом приладів і піччю. Основу дериватографа змонтовано на столі (7).

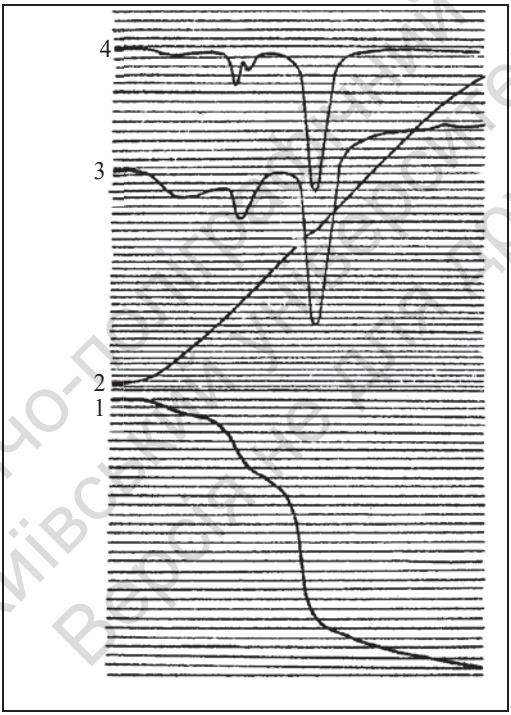


Рис. 3.5. Криві зміни маси (1), швидкості зміни маси (4), зміни тепловмісту (3) і температури (2)

Корпус приладів закріплено на допоміжному столі, усередині якого розташовано електродвигун для приводу реєструючого барабану, попереджувальний дзвоник і зумер, що сигналізують

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

про неправильне включення, вмикачі освітлювальних ламп і регулятори світла. Прилад живиться стабілізованим струмом через регулятор напруги.

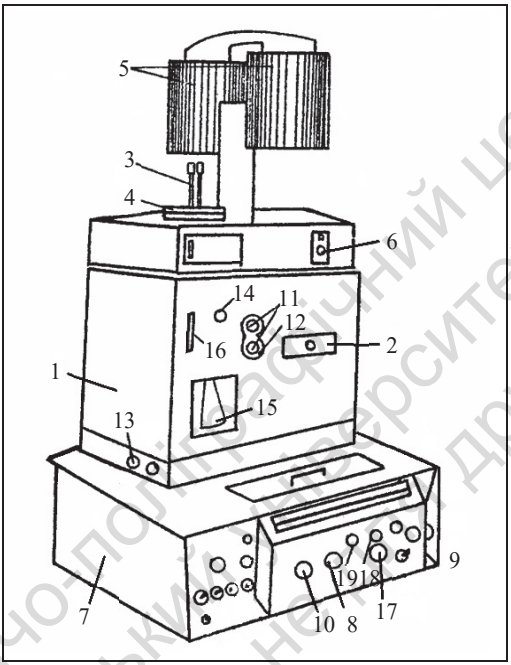


Рис. 3.6. Зовнішній вигляд дериватографа

Чутливість гальванометрів ДТГ, ДТА і Т можна змінити перемикачами, відповідно (8, 9, 10), максимальна чутливість реалізується в положенні I/I.

Корпус приладів розташовується безпосередньо під основою печі прожарювання, на допоміжному столі, і розділяється перегородкою на дві частини. У лівій частині розташовані ваги, у правій – гальванометри. Перегородка захищає ваги від повітряних потоків і від нагрівання, викликаного розташованими у правій частині освітлювальними лампами.

Основна чутливість аналітичних ваг, що оснащені повітряним демпфером і пристроєм автоматичного додавання гирьок, складає

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

0,2 мг, тобто стрілка ваг переміщується від позначки 0 до 100 під дією 20 мг навантаження. За допомогою механізму додавання гирьок (11) на ліве коромисло можна покласти всього 10 г.

Важливо, щоб зменшення маси, що виникає внаслідок розкладання речовини, сприймалося вагами в межах єдиного перемикання і щоб повна крива ТГ повністю записувалась на папері цього розміру. Зміна маси може бути дуже різною залежно від наважки та від типу процесу розкладання. Тому чутливість ваг повинна піддаватися регулюванню в широких межах. Гирьки, що додаються диском (12), знижують чутливість ваг із початкової величини 20 мг до 50, 100, 200, 500, 1000 або 2000 мг (повне відхилення). Ваги аретуються ручкою (13). У незначній мірі рівноважне положення ваг для встановлення нульової точки можна змінити за допомогою стержня з вилкоподібним кінцем (14).

Крива швидкості зміни маси досліджуваного зразка (ДТГ) реєструється шляхом зміни сили струму, індукованого в котушці, що підвішена до ваг.

Температура приладу вимірюється гальванометром, що сполучений із платино-платинородієвою термопарою, що міститься у фарфоровій трубці з двома отворами.

Із метою запису кривої ДТА термопара інертної речовини сполучається назустріч термопарі досліджуваного зразка.

Термопара інертної речовини також розташована у фарфоровій трубці з двома отворами, але остання прикріплюється не до ваг, а до основи печі. Противага дозволяє установку по вертикалі фарфорової трубки, що спирається на коромисло ваг, і одночасно врівноважує котушку.

Піч прожарювання призначена для забезпечення одночасного та рівномірного підвищення температури досліджуваної й інертної речовини. Основа є теплоізоляцією між піччю і корпусом приладів. Піч (5, рис. 3.6) складається з двох, в електричному відношенні незалежних одна від одної, половин. Після вимірювання піч, що піднімається з основи за допомогою двигуна, повертається під кутом 180° навколо своєї осі кріплення та призупиняється обмеженнями, унаслідок чого після охолодження основи можна приступити до подальшого вимірювання в холодній частині.

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

Крім фарфорових трубок, що тримають тиглі, у простір печі входять ще дві фарфорові трубки, що дозволяють відкачувати газоподібні продукти розкладу та підводити будь-який газ. Фарфорові трубки фіксуються зажимними гвинтами всередині основи.

Прилад оснащений програмним реєструючим пристроєм (рис. 3.7). Програмний реєструючий пристрій складається з двох основних частин: блоку живлення (1) і блоку управління (2). Настройка програмного реєструючого блока на нагрівання згідно з програмою проводиться таким чином. Потрібна швидкість розігрівання й діапазон розігрівання підбирається поворотом до певного положення ручки (3). Цим автоматично настроюється початкова напруга, що необхідна для швидкості розігрівання та підвищення напруги із заданої програми.

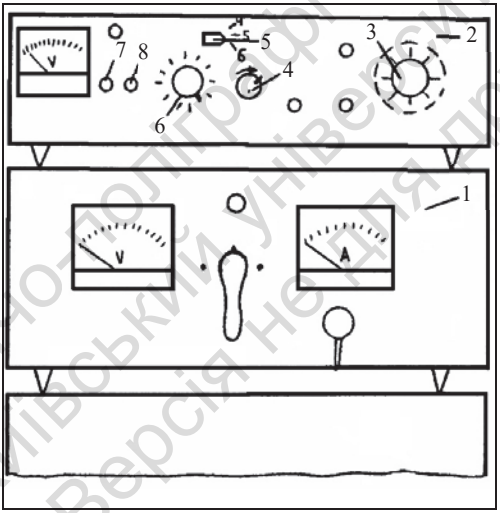


Рис. 3.7. Програмний реєструючий пристрій

Перед включенням нагріву варто перевірити чи розташована ручка (4) у нульовому положенні, а ручка (5) у положенні "Zero". Потім ручку (5) встановлюють у положення "Forw", якщо проводиться розігрівання, і в положення "Beckw", якщо проводиться охолодження.

Якщо потрібно витримати певну температуру сталою, то ручку (6) варто встановити на підібрану величину (у %). Якщо

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

витримка температури сталою не потрібна, то диск (6) слід встановити на 100 %. Включення розігрівання здійснюється натисненням кнопки (7), але це дозволяється лише в тому випадку, коли прилад повністю підготовлений до вимірювання, оскільки після натиснення кнопки піч одразу ж нагрівається. Після закінчення нагрівання вимикання здійснюється кнопкою (8), а ручку (5) переводять у положення "Zero" і в цьому положенні ручку (4) повертають до крайнього положення в напрямі за "годинниковою стрілкою".

Хід роботи:

Оскільки крива ТГ використовується для кількісної оцінки, тому попередньо необхідно точно встановити наважку речовини.

Тигель ставлять на кінець фарфорової трубки (3, рис. 3.6). Противагу (15, рис. 3.6), що належить до нього, поміщають на чашку ваг. Потім повертанням ручки (13, рис. 3.6) світловий сигнал встановлюють на нульову поділку. У всьому іншому зважування проводять за звичайними правилами зважування на аналітичних вагах.

Наважка вибирається з урахуванням декількох аспектів. Пробу зразка треба взяти в такій кількості, щоб вона заповнювала звужену частину тигля. У протилежному випадку одержуються абсолютно ненадійні результати ДТА. Наважку варто підбирати й до швидкості нагрівання. При швидкому нагріванні навіть при невеликій кількості речовини одержується відносно велика крива ДТА. При повільному нагріванні краще працювати з більшою наважкою.

Кількість досліджуваної речовини залежить від величини зміни тепловмісту тієї реакції, що перебігає. При невеликій зміні тепловмісту для досягнення відповідного ефекту ДТА потрібна більша, а при значній зміні – менша кількість речовини. Знаючи приблизну зміну маси, наважку підбирають так, щоб зниження маси (крива втрата маси ТГ) обов'язково було меншою 20, 50, 100, 200, 500, 1000 і 2000 мг, але по можливості наближалось до нього.

Потім встановлюються чутливості ваг і гальванометрів. Правильний вибір чутливостей при вимірюванні є надзвичайно важливим. Якщо чутливість вибирають занадто високою, то на

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

дериватограмі буде видно лише частину кривої. Тому така дериватограма буде непотрібною та непридатною для кількісної оцінки. Навпаки, при низькій чутливості криві одержуються малими за величиною, і, таким чином, точність оцінки знижується.

Чутливість ваг при дослідженні речовини відомого складу повинна дорівнювати або бути більшою за величину наважки. Чутливість встановлюється диском (12, рис. 3.6). При дослідженні невідомої речовини варто провести орієнтовне вимірювання, на основі якого розраховують правильну чутливість і відповідну до неї кількість речовини для подальшого вимірювання.

Вибір межі вимірювання гальванометра Т проводиться без будь-яких труднощів, оскільки межа вимірювання визначена програмою нагрівання, обумовленою типом дослідження. Регулятор чутливості Т варто поставити в положення 125, 250, 500, 1000, 1500 відповідно до максимальної температури, яка очікується після закінчення вимірювань.

При виборі чутливості ДТА-ДТГ варто врахувати, що ці дві криві показують швидкість зміни й тому залежать не лише від абсолютного значення зміни тепловмісту або маси, але і від швидкості реакції. Збільшення швидкості підвищення температури прискорює процес, тобто при швидкому нагріванні піки на кривих ДТА і ДТГ одержуються більш високими.

При вимірюванні абсолютно невідомої речовини необхідно проводити орієнтовне вимірювання, на основі якого перед подальшим вимірюванням можна правильно встановити чутливість. Перед початком роботи світлові сигнали в кожному випадку варто встановити на відповідне місце на передній панелі. Вихідну точку вибрати за очікуваним зміщенням світлового сигналу. Перестановка початкової точки не впливає на форму кривої, тобто криві зміщуються лише паралельно одна одній.

Світловий показник гальванометра Т перед кожним вимірюванням повинен вказувати поділку шкали, що відповідає оточуючій температурі. Температура визначається за термометром (16, рис. 3.6). Світловий сигнал Т встановлюється на шкалі, на яку попередньо було поставлено регулятор чутливості (17, рис. 3.6) гальванометра. За допомогою горизонтального диска, розташованого під дзеркалом гальванометра, світловий сигнал

Видавничо-поліграфічний центр Київський університет Версія не для друку

можна встановити лише з приблизною точністю. Потенціометр дозволяє точно вивести світловий сигнал річкою (18, рис. 3.6). Встановивши сигнал, очікують деякий час, тобто поки світловий сигнал гальванометра вже не змінюватиме своє положення.

Світловий сигнал гальванометра ДТА є сенс розташувати на середину температурної шкали. При цьому можна реєструвати як ендотермічні, так і екзотермічні перетворення. Установка проводиться з одного боку горизонтальним диском (2, рис. 3.6) і, з другого боку – ручкою потенціометра (19, рис. 3.6), що сполучена з гальванометром.

Сигнал ДТГ встановлюється на 30–40 мм від першого кінця температурної шкали. Якщо очікується збільшення маси, то початкову точку відповідно до цього треба змістити вліво ручкою потенціометра регулювання гальванометра ДТГ (19, рис. 3.6).

Визначення теплових ефектів. Для оцінки теплового ефекту необхідно правильно обмежувати пік відносно до базисної лінії. Це легко зробити, якщо крива ДТА після ефекту є прямим продовженням кривої до ефекту (рис. 3.8, а).

Якщо крива ДТА після ефекту не є прямим продовженням кривої до ефекту, то обмежують площу піка так, як це показано на рис. 3.8, б. Як бачимо з рис. 3.8 (б) точки M і N одержуються внаслідок перетину кривої бісектрисами кутів, утворених прямими продовженнями базисної лінії AB і ДЕ і сторін піка BC і СД. Вимірювання площі обмеженого піку може проводитися за допомогою планіметра, спеціальної палетки, дискового інтегратора.

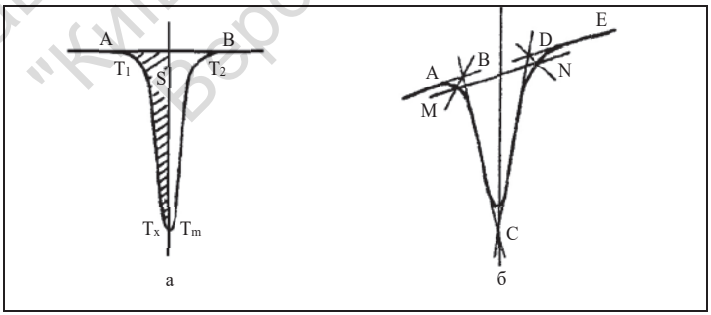


Рис. 3.8. Обмеження піків плавлення

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

Дані з ДТА-ДТГ дослідженню ксерогелю, одержаного в ході золь-гель синтезу, заносять у табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Дані ДТА-ДТГ дослідження розкладу ксерогелю

Наважка зразка, мг	Температури максимумів, °С	ΔТ, °С	Зміна маси, мг (%)	Відповідний процес до Δm (реакція)

Порівняти одержані дані ДТА-ДТГ із літературними даними (для формування нанорозмірного SnO_2 з ксерогелю). Запропонувати, які швидкості формування ксерогелю є кращими для одержання частинок меншого розміру (висновок обґрунтувати).

3.3. Визначення розмірів часточок напівпровідникового діоксиду олова, одержаного золь-гель методом, за даними трансмісійної електронної мікроскопії

Вивчення морфології наносистем є невід'ємною частиною створення нових матеріалів із необхідними функціональними властивостями.

Мета роботи. Ознайомитися з комп'ютерною програмою KAPPA Image Base та визначити середній розмір частинок наноматеріалу на основі SnO_2, синтезованого золь-гель методом, за ТЕМ мікрофотографіями, наданими викладачем.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Хід роботи.

1. При запуску програми KAPPA Image Base із запропонованих утиліт вибрати KAPPA Metreo.

2. Завантажити графічний файл (bmp., jpg.,tif.) мікрофотографії (File=> Open document).

3. У меню вибрати масштаб і встановити його відповідно до збільшення вказаного на знімку ТЕМ (меню Calibration).

4. Перевірити збіг із масштабом, вказаним на знімку, для цього використати інструмент Measure Distance, що розташований на панелі інструментів ліворуч, застосувавши його до масштабу рисунка (або Viev=> Scale).

5. Вибрати розмірність одиниць вимірювання.

6. Провести вимірювання розміру частинок за допомогою Measure Distance.

7. Отримані результати відобразити в Measurment=>Results. Для розрахунку середнього розміру частинок наноматеріалу й побудови гістограми розподілу за розмірами вибрати 500–1000 частинок.

8. Отримані дані обробити в програмі Exel або Origin і побудувати гістограму розподілу частинок за розмірами (див. рис. 3.9).

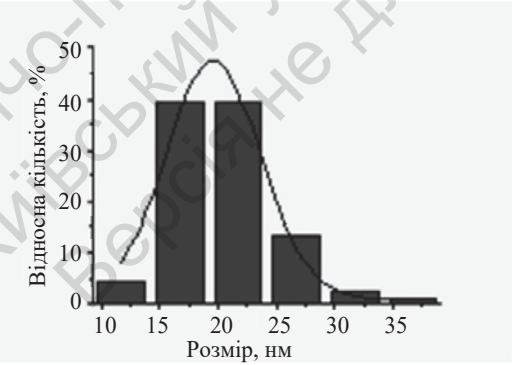


Рис. 3.9. Гістограма розподілу частинок наноматеріалу за розмірами

9. Описати мікрофотографії нанорозмірного матеріалу, гістограму розподілу його за розмірами та визначити середній розмір наночастинок.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

3.4. Первинне тестування керамічних плат для виготовлення товстоплівкових адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі нанорозмірних матеріалів

Для зручності встановлення робочого температурного режиму (потужності) адсорбційно-напівпровідникових сенсорів у межах однієї партії при дослідженні їхніх характеристик необхідно, щоб електричний опір нагрівача сенсорів був приблизно однаковим. Зовнішній вигляд плати сенсорів наведено на рис. 3.10.

Сенсорна плата – це керамічна пластина розміром 1,8·1,8,·0,3 мм, на якій з одного боку розташований нагрівач у вигляді меандру (рис. 3.10, а), а з іншого – два вимірювальні контакти сенсора (рис. 3.10, б).

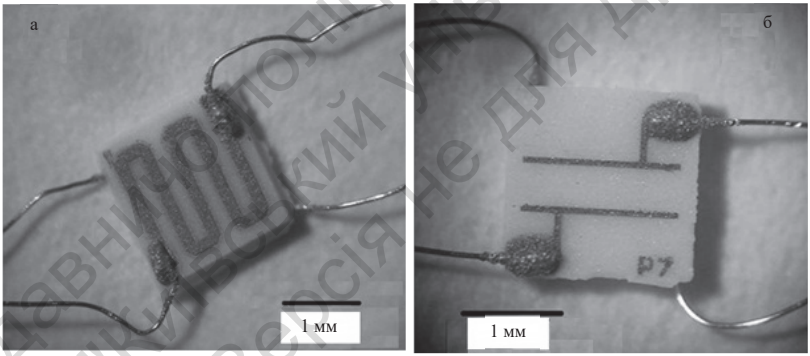


Рис. 3.10. Зовнішній вигляд плати сенсорів:
а – нагрівач сенсора; б – вимірювальні контакти сенсора

Первинне тестування керамічних плат для виготовлення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів зводиться до сортування їх залежно від величини електричного опору їхнього нагрівача.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"
Версія не для друку

3.4.1. Хімічна обробка керамічних плат сенсорів

Хід роботи: Для хімічної обробки керамічних плат сенсорів приготувати розчин HNO_3:$H_2O_{дист}$ і в цьому розчині прокип'ятити плати (під витяжкою). Після цього керамічні плати декілька разів промити та прокип'ятити в дистильованій воді й висушити в сушильній шафі.

Після висушування керамічні плати сенсорів охолодити й обробити спиртом. Зберігати в чистому бюксі.

3.4.2. Первинне тестування керамічних плат сенсорів

Хід роботи:

1. Промити в етанолі відібрану кількість керамічних плат (занурити їх у бюкс з етанолом на 30 хв).
2. Просушити керамічні плати на фільтрувальному папері, вийнявши їх пінцетом із бюкса з етанолом.
3. Увімкнути в елетромережу омметр.
4. Виміряти електричний опір керамічних плат (за допомогою тестера перевірити параметри опору нагрівача R_H кожної плати).
5. Розподілити сенсорні плати по бюксах з однаковим електричним опором.

3.4.3. Вибраковування керамічних плат сенсорів

Хід роботи:

Якщо після перевірки параметрів опору нагрівача R_H кожної плати за допомогою тестера з'явилося, що опір нагрівача міститься в певних межах (7 Ом < R_H < 10 Ом), то керамічна плата сенсора може використовуватися для подальшої роботи при створенні сенсора. Керамічні плати потрібно замочити в дистильованій воді. Потім під мікроскопом тонкою голкою акуратно видалити чутливий шар сенсора і струмовідводи, якщо вони вже непридатні для подальшого приготування. Ретельно протерти кожну керамічну плату томпоном, що змочений у дистильованій воді. Висушити керамічні плати на повітрі.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"
Версія не для друку

3.5. Виготовлення адсорбційно-напівпровідникових газочутливих сенсорів на основі нанорозмірного SnO_2, отриманого золь-гель методом, і модифікування їх каталітично-активними добавками

Провівши первинне тестування керамічних плат можна розпочинати виготовлення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів.

Хід роботи:

1. Приготувати допоміжний зв'язувальний матеріал (карбоксиметилцелюлозу – КМЦ) для виготовлення газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів: на аналітичних вагах зважити потрібну кількість КМЦ (0,375 г). Змішати наважку КМЦ із дистильованою водою (12,5 мл) у термостійкому стакані (на 50 мл) і залишити на деякий час (1 год) для набухання. Потім продовжити розчиняти КМЦ на водяній бані протягом 15 хв. Охолодити стакан із розчином у водяній бані, процідити розчин через марлю в чистий бюкс та поставити його в холодильну шафу.

2. Промити в етанолі відібрану кількість керамічних плат (занурити їх у бюкс з етанолом на 30 хв).

3. Просушити керамічні плати на фільтрувальному папері, вийнявши їх пінцетом із бюкса з етанолом.

4. Помістити в керамічну ступку приблизно 0,02 г нанорозмірного діоксиду олова й додати невелику кількість колоїдного розчину КМЦ. Суміш перетерти пестиком до отримання сметаноподібної пасти.

5. На промите та висушене скельце під мікроскопом помістити керамічну плату сенсора притримуючи її пінцетом (вимірювальні електроди на платі мають бути зверху). За допомогою мікрошпателя акуратно нанести рівномірний шар одержаної пасти.

6. Керамічні плати з нанесеним газочутливим шаром нанорозмірного діоксиду олова висушити на повітрі при кімнатній температурі протягом 1 год, а потім просушити їх у сушильній шафі при 90 °С протягом 1 год.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

7. У маленьку чашу Петрі залити водний розчин $CoCl_2$ (рис. 3.11), який використовується як каталізатор для модифікування нанорозмірного діоксиду олова.

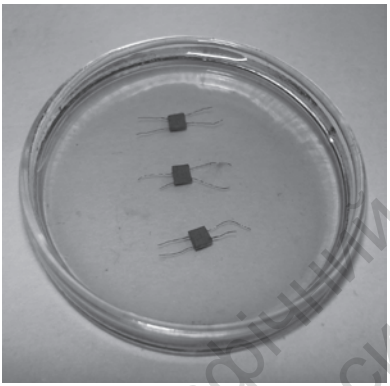


Рис. 3.11. Керамічна плата з нанесеним сенсорним матеріалом, занурена в розчин $CoCl_2$ певної концентрації

8. Висушені керамічні плати з нанесеним нанорозмірним діоксидом олова занурити в чашу Петрі з розчином $CoCl_2$ на 10 хв. Потім вийняти їх і півгодини просушити на повітрі за кімнатної температури, а потім півгодини просушити в сушильній шафі при 90 °С. Процедуру занурення плат у розчин солі та висушування здійснити двічі.

9. Висушені керамічні плати після просочення їх розчином каталітично активної добавки помістити на керамічний човник, який потім поставити в піч GERO для спікання за спеціальною температурною програмою.

10. Після охолодження провести первинний візуальний контроль якості напівпровідникового шару, нанесеного на плати. Керамічні плати з напівпровідниковим чутливим шаром розпаяти під мікроскопом у спеціальний цоколь (рис. 3.12), який дає можливість підключити сенсор до спеціального електричного стенду й нагріти його до робочих температур.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

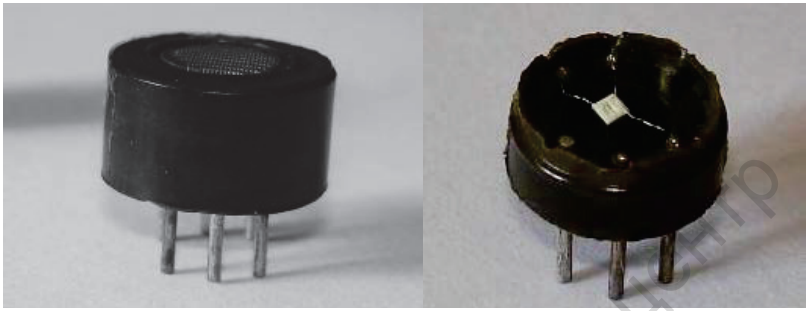


Рис. 3.12. Зовнішній вигляд сенсора в цоколі

3.6. Первинне тестування сенсорів, одержаних на основі нанорозмірного діоксиду олова

Первинне тестування сенсорів дозволяє на першому етапі дослідження виготовлених сенсорів оцінити значення величин їхнього електричного опору в атмосфері повітря та початкову чутливість до певних газів. Це є необхідним для розбракування тих сенсорів, які не відповідають певним критеріям їхнього відбору, а саме: електричний опір сенсора має бути в межах від 100 до 5000 кОм, зміна електричного опору сенсора у присутності аналізованого газу чутливість має бути не меншою, ніж удвічі.

Первинне тестування сенсорів проводиться на спеціальному електричному стенді (рис. 3.13).

Для визначення робочої потужності нагрівача сенсора вимірюють падіння напруги на резисторі 2 нагрівача (Uн), опір якого відомий (R = 1 Ом), і розраховують величину сили струму нагрівача (Iн): $I_{н} = \frac{U_{н}}{R}$. Потужність нагрівача визначають за формулою (3.1):

$$N_{н} = U_{н} \cdot I_{н} \tag{3.1}$$

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

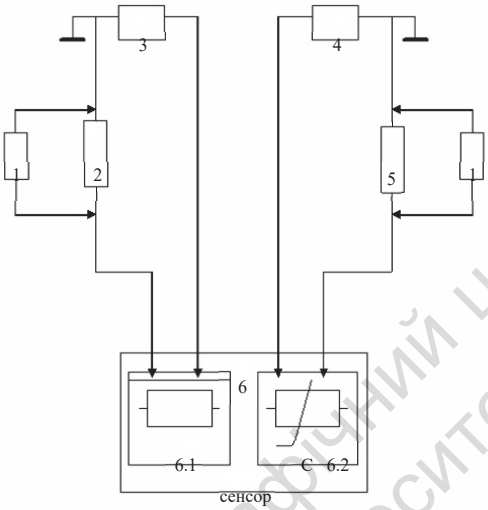


Рис. 3.13. Електрична схема стенду для дослідження параметрів сенсора: 1 – вольтметри; 2 – резистор для реєстрації струму через нагрівач сенсора; 3 – блок живлення нагрівача сенсора; 4 – блок живлення чутливого шару сенсора; 5 – навантажувальний резистор, $R_{нав}$; 6 – напівпровідниковий сенсор (6.1 – нагрівач сенсора; 6.2 – чутливий шар сенсора)

Для визначення величини електричного опору сенсора вимірюють падіння напруги (сигнал сенсора) на навантажувальному резисторі 5, опір якого відомий ($R_{нав}$ =1 кОм); згідно із законом Ома для послідовного з'єднання провідників, розраховують опір чутливого шару сенсора:

$$R_{сенсора} = R_{нав}\left(U_{дж.с} - U_{вим}\right)/U_{вим}, \qquad (3.2)$$

де $U_{дж.с.}$ – напруга джерела струму, В; $U_{вим}$ – напруга на навантажувальному резисторі 5; $R_{нав}$ – опір навантажувального резистора 5, кОм.

Чутливість (γ) сенсора визначається за формулою (3.3):

$$\gamma = R_0 / R_г, \qquad (3.3)$$

де R_0 – електричний опір сенсора у повітрі (кОм), $R_г$ – електричний опір сенсора в газо-повітряній суміші (кОм).

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Хід роботи:

1. Встановити сенсор в електричний стенд.
2. Встановити на сенсорі робочий температурний режим (0,35 Вт).
3. Встановити напругу джерела струму $U_{дж.с.}$ = 4,0 В.
4. Прогріти сенсор у вибраному режимі протягом ~ 40 хв.
5. Встановити витрату повітря на виході з балона із чистим повітрям на рівні 0,4 л/хв.
6. Встановити витрату повітряно-спиртової суміші на виході з генератора спирту на рівні 0,4 л/хв.
7. Подати в камеру на сенсор чисте повітря протягом ~ 20 хв до встановлення стабільності величини $U_{вим}$. Зафіксувати сталу величину $U_{вим}$ за допомогою вольтметра.
8. Подати в камеру на сенсор повітряно-спиртову суміш протягом ~ 10 хв до встановлення стабільного значення $U_{вим}$. Зафіксувати сталу величину $U_{вим}$ за допомогою вольтметра.
9. Виміри п.п. 7 і 8 повторити тричі.
10. Розрахувати середні значення сигналів сенсорів.
11. Розрахувати величини R_0 і $R_г$ за формулою (2).
12. Визначити зміну опору сенсора у присутності газо-повітряної суміші сенсора γ за формулою (3.3).

Усі отримані й розраховані дані занести в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Електричні параметри первинного тестування сенсорів

№ сенсора	$U_н$, В	$I_н$, А	$N_н$, Вт	U_0, В	$U_г$, В	R_0, кОм	$R_г$, кОм	γ

Сенсори, значення електричного опору яких в атмосфері повітря й чутливості до газу-аналіту не відповідають критеріям відбору, розбракувати.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

3.7. Визначення чутливості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів за різних потужностей нагрівача сенсора

Оптимальний температурний режим роботи сенсора – це потужність його нагрівача, за якої досягається найвища чутливість сенсора до аналізованого газу.

Дослідження чутливості сенсорів проводять у спеціальному електричному стенді (рис. 3.13).

Хід роботи:

1. Встановити сенсор в камеру електричного стенда.
2. Встановити на сенсорі потужність нагрівача: від 0,30 до 0,45 Вт.
3. Встановити напругу джерела струму $U_{дж.с.}$ = 4,0 В.
4. Прогріти сенсор у вибраному режимі протягом ~ 40 хв.
5. За допомогою ротаметру встановити витрату повітряно-водяної суміші на виході з генератора спирту на рівні 0,4 л/хв.
6. За допомогою ротаметру встановити витрату повітряно-спиртової суміші на виході з генератора спирту на рівні 0,4 л/хв.
7. Подати в камеру з сенсором повітряно-водяну суміш протягом ~ 20 хв до встановлення сталої величини сигналу сенсора $U_{вим}$. Зафіксувати сталу величину $U_{вим}$ у повітрі (U_0) за допомогою вольтметра.
8. Подати в камеру із сенсором повітряно-спиртову суміш протягом ~ 10 хв до встановлення сталої величини сигналу сенсора $U_{вим}$. Зафіксувати сталу величину $U_{вим}$ в аналізованій суміші ($U_г$) за допомогою вольтметра.
9. Вимірювання згідно з п.п. 7 і 8 повторити тричі. Результати вимірювань занести в табл. 3.3.
10. Розрахувати середні значення сигналів сенсорів у повітряно-водяній суміші (U_0) і повітряно-спиртовій суміші ($U_г$).
11. Розрахувати середні величини опору сенсора в повітряно-водяній суміші (R_0) і повітряно-спиртовій суміші ($R_г$) за формулою (3.2).
12. Визначити середнє значення чутливості сенсора γ за формулою (3.3).

Усі дані й отримані результати занести в табл. 3.3.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Таблиця 3.3

Величини електричного опору сенсорів і їхньої чутливості за різних потужностей нагрівача сенсора

№ сенсора	$U_н$, В	$I_н$, А	$N_н$, Вт	U_0, В	U_0, В, середнє	$U_г$, В	$U_г$, В, середнє	R_0, кОм, середнє	$R_г$, кОм, середнє	γ, середнє

Зробити висновок про оптимальний температурний режим роботи сенсора.

3.8. Вивчення швидкодії адсорбційно-напівпровідникових сенсорів

Швидкодія сенсора (*час відгуку сенсора* ($t_{0,9}$)) – це проміжок часу, за який величина електричного опору (або вихідного сигналу) сенсора досягає 90 % від сталого його значення (А) при зміні довкілля з повітря на аналізований газ (рис. 3.14). Швидкодія визначається із залежності величини сигналу сенсора від часу при послідовній подачі на нього аналізованого газу та повітря (рис. 3.14).

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

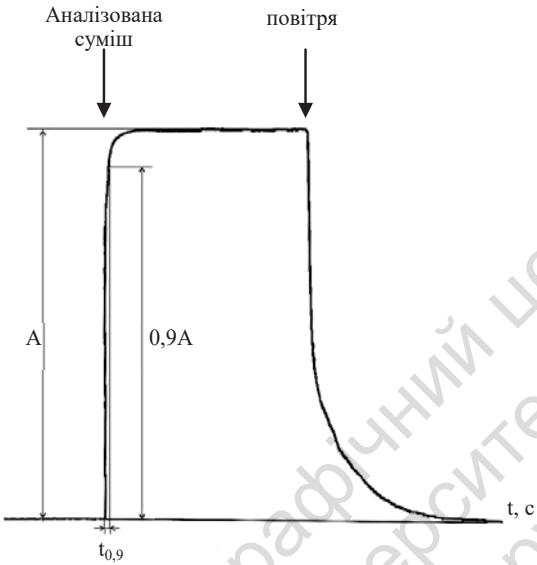


Рис. 3.14. Залежність зміни величини сигналу сенсора від часу для визначення швидкодії сенсора

Хід роботи:

1. Встановити сенсор в електричний стенд.

2. Встановити на сенсорі оптимальний робочий температурний режим.

3. Встановити напругу джерела струму $U_{дж.с.}$ = 4,0 В.

4. Прогріти сенсор у стенді у вибраному режимі протягом ~ 40 хв.

5. За допомогою ротаметру встановити витрату повітря на виході із балона з чистим повітрям на рівні 0,4 л/хв.

6. Встановити витрату газової суміші (аналізований газ – повітря) на виході з балона під тиском на рівні 0,4 л/хв.

7. Подати в камеру на сенсор чисте повітря протягом ~ 20 хв до встановлення стабільності величини $U_{вим}$. Зафіксувати сталу величину $U_{вим}$ за допомогою вольтметра.

8. Подати в камеру на сенсор газову суміш (аналізований газ – повітря) і фіксувати величину $U_{вим}$ за допомогою вольтметра через кожні 10 с протягом ~ 10 хв до встановлення сталого значення $U_{вим.}$

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

9. З отриманих даних побудувати залежність у координатах: $U_{вим}$ – час.

10. Обрахувати швидкодію сенсора (величину $t_{0,9}$) згідно з рис. 3.14.

Зробити висновок щодо швидкодії сенсора.

3.9. Визначення залежності чутливості сенсорів від концентрації аналізованого газу в повітрі (НСХП)

НСХП – це номінальна статична характеристика перетворення концентрації аналізованого газу у певний електричний сигнал сенсора. Номінальна статична характеристика перетворення показує діапазон вимірювання концентрації аналізованого газу за допомогою сенсора.

Для визначення номінальної статичної характеристики перетворення досліджують зміну величини електричного опору сенсора у присутності різних концентрацій певного газу в повітрі.

Визначення НСХП проводиться на спеціальному електричному стенді (рис. 3.13). Для оцінки зміни величиги електричного опору сенсора у присутності водню використовують чисте повітря та воднево-повітряну суміш із концентрацією водню 1000 ppm, 500 ppm, 250 ppm, 125 ppm і 40 ppm у балонах під тиском.

Хід роботи:

1. Встановити сенсор в електричний стенд.
2. Встановити на сенсорі робочий температурний режим (0,35 Вт).
3. Встановити напругу джерела струму $U_{дж.с.} = 4{,}0$ В.
4. Прогріти сенсор у вибраному режимі протягом ~ 40 хв.
5. Встановити витрату повітря на виході із балона з чистим повітрям на рівні 0,4 л/хв.
6. Встановити витрату воднево-повітряної суміші з концентрацією 1000 ppm H_2 на виході з балона на рівні 0,4 л/хв.
7. Подати в камеру на сенсор чисте повітря протягом ~ 20 хв до встановлення стабільності величини $U_{вим}$. Зафіксувати сталу величину $U_{вим}$ за допомогою вольтметра.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

8. Подати в камеру на сенсор воднево-повітряну суміш протягом ~ 10 хв до встановлення стабільного значення $U_{вим}$. Зафіксувати сталу величину $U_{вим}$ за допомогою вольтметра.

9. Виміри п.п. 7 і 8 повторити тричі.

10. Розрахувати середні значення сигналів сенсорів.

11. Розрахувати величини R_0 і $R_г$ за формулою (3.2).

12. Послідовно повторити операції за пунктами 5–11 щодо воднево-повітряної суміші з концентраціями 500 ppm, 250 ppm, 125 ppm та 40 ppm H_2.

Усі отримані та розраховані дані занести в табл. 3.4.

Побудувати залежність $\gamma = f$ (концентрації H_2) і пояснити її.

Таблиця 3.4

Чутливість сенсорів при різних концентраціях аналізованого газу в повітрі

№ сенсора	$U_н$, В	$I_н$, А	$N_н$, Вт	U_0, В	$U_г$, В	R_0, кОм	$R_г$, кОм	γ
1000 ppm H_2								
500 ppm H_2								
250 ppm H_2								
125 ppm H_2								
40 ppm H_2								

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Суздалев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздалев. – М. : Мир, 2009.
2. Головин Ю. И. Введение в нанотехнологию / Ю. И. Головин. – М. : Машиностроение-1, 2003.
3. Сергеев Г.Б. Нанохимия / Г. Б. Сергеев. – М. : Изд-во МГУ, 2003.
4. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М. : Техносфера, 2005.
5. Yamazoe N. Effects of additives on semiconductor gas sensors / N. Yamazoe, Y. Kurokowa, T. Seiyama // Sensors and Actuators B-Chemical. – 1993. – № 4. – P. 283–289.
6. Xu C. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO_2-based elements / C. Xu, J. Tamaki, N. Miura et al // Sensors and Actuators B-Chemical. – 1991. – № 3. – P. 147–155.
7. Yamazoe N. Some basic aspects of semiconductor gas sensors / N. Yamazoe, N. Miura // Chem. Sens. Technol. – 1992. – № 4. – P. 30.
8. Shukla S. Theoretical model for nanocrystallite size dependent gas sensitivity enhancement in nanocrystalline tin oxide sensor / S. Shukla, S. Seal // Sensor Letters. – 2004. – № 2(1). – P. 73–77.
9. Barsan N. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO_2 gas sensors: a status report / N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Gopel // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. – 1999. – № 365 (4). – P. 287–304.
10. Шабанова Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н. А. Шабанова, В. Д. Попов, В. Д. Саркисов. – М. : Академкнига, 2006.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

ЗМІСТ

Вступ 3

Розділ 1. Адсорбційно-напівпровідникові сенсори газів 6
1.1. Класифікація сенсорів.....7
1.2. Основні типи сенсорів 9
1.3. Основні характеристики сенсорів.....12
1.4. Галузі застосування адсорбційно-напівпровідникових газових сенсорів 16
1.5. Переваги використання адсорбційно-напівпровідникових сенсорів 19
1.6. Способи виготовлення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів 20
1.6.1. Будова товстоплівкових адсорбційно-напівпровідникових сенсорів газів.....22
1.6.2. Технологія створення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів 24
1.7. Напівпровідникові матеріали.....25
1.8. Склад газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів.....26
1.8.1. Вимоги до напівпровідникових матеріалів 26
1.8.2. Матеріали для створення газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів 27
1.8.3. Використання SnO_2 як сенсорного матеріалу.....28
1.9. Методи одержання напівпровідникових оксидних сенсорних матеріалів 32
1.9.1. Метод співосадження.....32
1.9.2. Термічний розклад сполук-прекурсорів 34
1.10. Методи введення каталітично-активних добавок до складу напівпровідникового матеріалу 35
1.11. Хімічний склад газочутливого шару сенсорів на основі SnO_2 36
1.11.1. Легуючі добавки до діоксиду олова.....36
1.11.2. Каталітично-активні добавки та їхній вплив на властивості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі діоксиду олова 38

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

1.12. Каталітичні перетворення в чутливому шарі адсорбційно-напівпровідникових сенсорів і механізм їхньої дії 40
Питання для контролю та самоперевірки 47

Розділ 2. Наноматеріали та методи їхнього одержання. Застосування наноматеріалів у сенсориці 49
2.1. Взаємозв'язок між ступенем заповнення поверхні хемосорбованим киснем і концентрацією електронів, що беруть участь у формуванні провідності.....49
2.2. Наноматеріали газочутливого шару напівпровідникових сенсорів 51
2.2.1. Одержання наноматеріалів для газочутливого шару напівпровідникових сенсорів на основі SnO_2.....51
2.2.2. Золь-гель метод.....52
2.3. Вплив морфології на сенсорні властивості матеріалів 58
2.4. Вплив складу газочутливого шару сенсора на його характеристики 60
2.5. Хімічна модифікація нанокристалічного діоксиду олова для створення селективних газових сенсорів 62
2.5.1. Модифікатори для сенсорних наноматеріалів на основі діоксиду олова.....63
2.5.2. Уведення каталітично-активних добавок до напівпровідникових оксидних матеріалів 65
2.5.3. Застосування діоксиду церію в напівпровідникових сенсорах.....66
2.5.4. Формування провідності церієвмісних наноматеріалів 68
2.6. Особливості створення адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі нанорозмірних матеріалів і механізм їхньої дії.....71
2.7. Оборотність стану сенсорного матеріалу при циклічній зміні складу довкілля.....73
2.8. Хімічна взаємодія поверхні оксидів металів із газами 75
2.8.1.Сорбція газів на поверхні оксидів.....75
2.8.2. Оптична основність.....77
2.8.3. Концепція електронегативності Сандерсона.....80
2.8.4. Реакції газів на поверхні оксидів 82

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

2.8.5. Сучасні підходи до прогнозування активності поверхні оксидних матеріалів в окисно-відновних реакціях із молекулами газів на основі даних про хімічний склад і будову оксидів 83
2.9. Вплив модифікаторів на сенсорні властивості нанокристалічного діоксиду олова 89
2.10. Класифікація газів 98
2.11. Сенсорні властивості модифікованого діоксиду олова щодо простих газів-відновників на прикладі CO 100
2.12. Механізм чутливості сенсорів, що створені на основі наноматеріалів 105
Питання для контролю та самоперевірки 110

Розділ 3. Одержання наноматеріалів на основі діоксиду олова та створення газових сенсорів на їхній основі....112
3.1. Синтез золь-гель методом нанорозмірного SnO_2 для газочутливого шару адсорбційно-напівпровідникових сенсорів 112
3.1.1. Золь-гель синтез нанорозмірного SnO_2 з використанням SnC_2O_4 як прекурсора 112
3.1.2. Синтез нанорозмірних частинок сенсорного матеріалу на основі SnO_2 золь-гель методом із використанням етиленгліколю....113
3.2. Дослідження термічних умов розкладу ксерогелю, одержаного в ході синтезу нанорозмірного SnO_2, методом диференціального термічного аналізу 115
3.3. Визначення розмірів часточок напівпровідникового діоксиду олова, одержаного золь-гель методом, за даними трансмісійної електронної мікроскопії 125
3.4. Первинне тестування керамічних плат для виготовлення товстоплівкових адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі нанорозмірних матеріалів....127
3.4.1. Хімічна обробка керамічних плат сенсорів....128
3.4.2. Первинне тестування керамічних плат сенсорів....128
3.4.3. Вибраковування керамічних плат сенсорів....128
3.5. Виготовлення адсорбційно-напівпровідникових газочутливих сенсорів на основі нанорозмірного SnO_2, отриманого золь-гель методом, і модифікування їх каталітично-активними добавками....129

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

3.6. Первинне тестування сенсорів, одержаних на основі нанорозмірного діоксиду олова 131
3.7. Визначення чутливості адсорбційно-напівпровідникових сенсорів за різних потужностей нагрівача сенсора 134
3.8. Вивчення швидкодії адсорбційно-напівпровідникових сенсорів 135
3.9. Вивчення залежності чутливості сенсорів від концентрації аналізованого газу в повітрі (НСХП).....137

Список рекомендованої літератури 139

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Версія не для друку

Навчальне видання

ОЛЕКСЕНКО Людмила Петрівна
МАКСИМОВИЧ Неллі Петрівна
МАТУШКО Ігор Павлович
ФЕДОРЕНКО Георгій Васильович

ГАЗОВІ СЕНСОРИ ТА ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ У СЕНСОРИЦІ

Навчальний посібник

Редактор *О. В. Грицаюк*

Оригінал-макет виготовлено ВПЦ "Київський університет"

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет" Версія не для друку

Формат 60x84$^{1/16}$. Ум. друк. арк. 8,4. Наклад 100. Зам. № 219-9340.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний. Друк офсетний. Вид. № Х5.
Підписано до друку 19.06.19

Видавець і виготовлювач
ВПЦ "Київський університет",
Б-р Т. Шевченка 14, м. Київ, 01601
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 72; тел./факс (38044) 239 31 28
e-mail:vpc_div.chief@univ.net.ua; redaktor@univ.net.ua
http: vpc.univ.kiev.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02