

## КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД СПЕКТРОСКОПИИ ИМПЕДАНСА С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЗОВ-ИНДИКАТОРОВ

© 2016 г. Е.В. АБРАШОВА, В.А. МОШНИКОВ

Санкт-Петербургский государственный электротехнический  
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)  
e-mail: katabr@mail.ru

Сетчатые газочувствительные наноструктуры, полученные методом золь-гель с адсорбционно-десорбционным механизмом модуляции сечения канала протекания тока представляют большой практический интерес для применения в газочувствительных сенсорах [1-4].

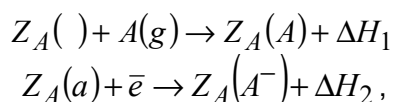
При использовании газочувствительного слоя в виде перколяционного кластера вблизи порога протекания взаимодействие с газом реагентом может вызвать резкое изменение сопротивления между электродами. Из-за снятия блокирования путей протекания тока и из-за уменьшения длины канала протекания. Изменение длины путей протекания тока приводит к индуктивному характеру аналитического отклика спектроскопии импеданса в области низких частот [5, 6].

Развитие физико-химических представлений в данной работе включает более углубленное рассмотрение исследования структур новым комбинированным методом спектроскопии импеданса с помощью реперных газов различной природы взаимодействия газовых молекул с пористой сетчатой структурой. При этом обнаружены новые данные, выходящие за рамки устоявшихся приближений [7]. В процессе исследования газочувствительных свойств пленок на основе диоксида олова, полученных с помощью золь – гель технологии, было выявлено аномальное поведение пленочных структур в момент подачи восстанавливающего газа.

В работе было предложено исследовать тонкие пленки составов  $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$  и  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$  комбинированным методом спектроскопии импеданса с применением газов индикаторов. В качестве газов индикаторов были выбраны этанол и ацетон.

Исследования показали, что для состава на основе оксидов олова и кремния при воздействии газов реагентов активное сопротивление уменьшалось (рис. 1). При воздействии тех же газов реагентов на полную систему оксидов цинка, олова и кремния – активное сопротивление увеличивалось (рис. 2). Такое поведение характеристик можно объяснить конкурирующим влиянием процессов сорбции и десорбции на поверхности материала.

На рис. 3 изображена временная зависимость изменения сопротивления слоя при подаче газа. В начальный момент времени на поверхности присутствуют атомы кислорода, их взаимодействие с поверхностью можно описать реакциями [8, 9]:



где А – сенсibiliзирующий газ (кислород), Г – восстанавливающий газ, В – продукт реакции.

На зависимости можно выделить 3 основных участка. I – участок обусловлен сорбцией атомов кислорода, а затем и газа- анализатора на поверхность слоя и характеризуется ростом сопротивления:

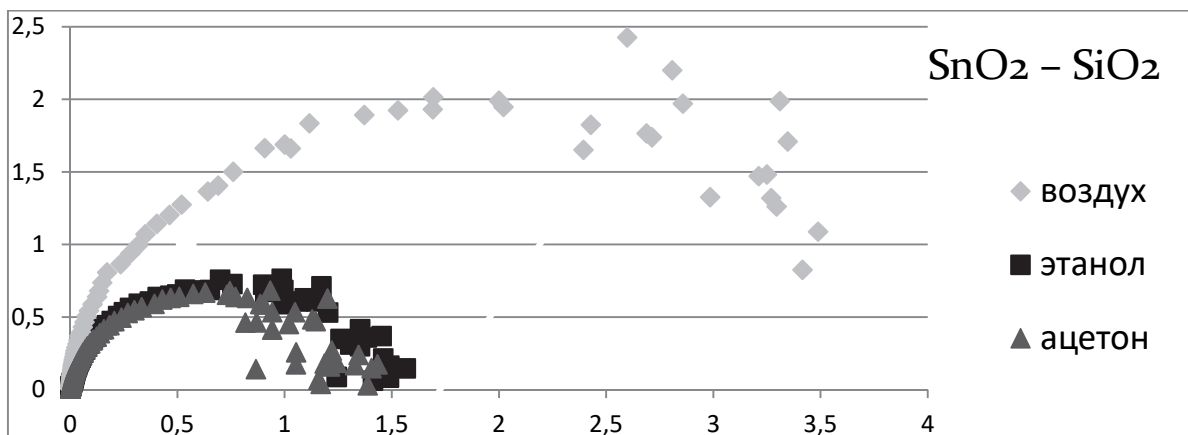
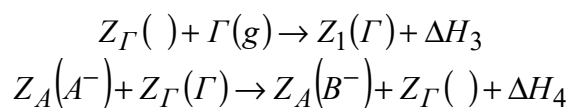


Рис. 1. Диаграмма Найквиста для системы оксидов SnO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> при подаче в качестве газов – индикаторов воздуха, этанола и ацетона.

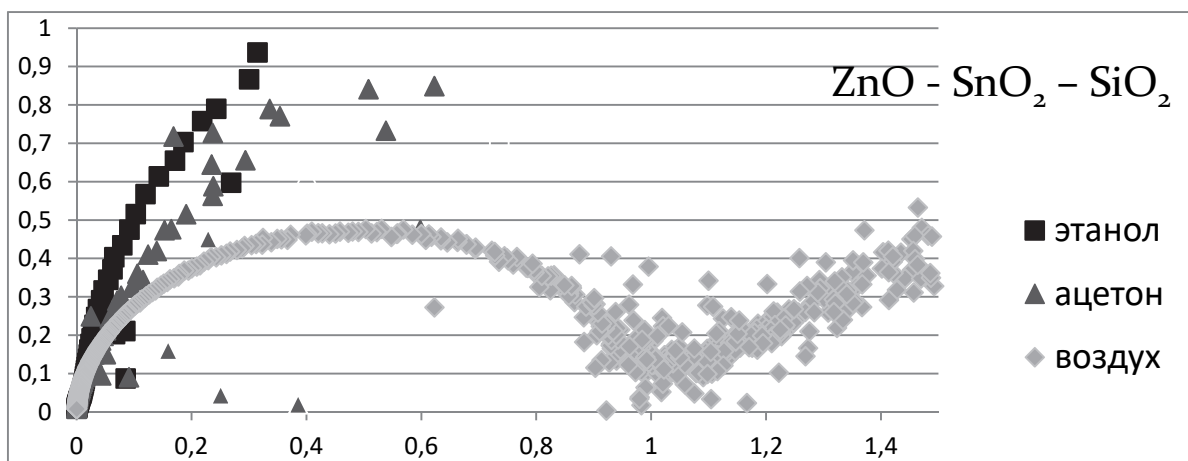
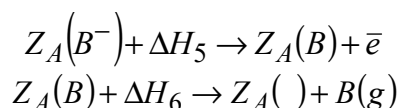


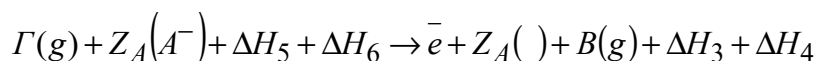
Рис. 2. Диаграмма Найквиста для системы оксидов ZnO - SnO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> при подаче в качестве газов – индикаторов воздуха, этанола и ацетона.

При этом рост ограничен количеством центров сорбции и началом процессов химических реакций, протекающих на поверхности, и удалением их продуктов, при которых в материал возвращается электрон и сопротивление уменьшается – участком II:



Участок III – имеет место после отключения подачи газа.

Таким образом, суммарную реакцию процессов на поверхности можно представить в виде:



При этом участки I и II обусловлены конкурирующими процессами, протекание которых зависит от температуры и состояния поверхности.

В случае проводимого опыта при уменьшении сопротивления анализируемой пленки преобладающим являлся процесс десорбции продуктов реакции, а в случае

увеличения сопротивления – реакции взаимодействия и , соответственно, десорбции их продуктов были угнетены.

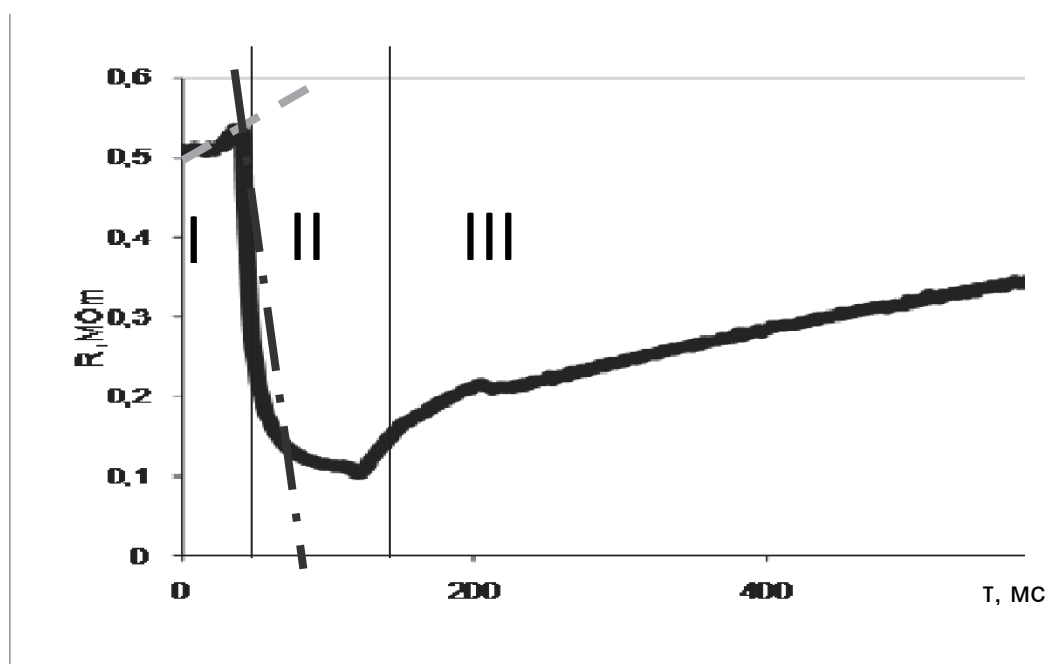


Рис. 3. Экспериментальная зависимость изменения сопротивления при подаче газа, поясняющая конкурирующее влияние процессов сорбции и десорбции.

Этот факт подтверждает блокирующее действие атомов Zn на рост кислородных мостиков [10, 11], а также подтверждает возможность управлять не только пористостью материала, но и энергетическим состоянием поверхности.

Анализ аномального характера поведения аналитического отклика позволил развить модель. Согласно предложенной модели, молекулы газа – реагента при взаимодействии с заряженным кислородом приобретают отрицательный заряд за счет того, что электрон, захваченный молекулой кислорода, не уходит из приповерхностной области, так как удерживается молекулой являющейся одним из продуктов реакции восстанавливающего газа с кислородом.

Для десорбции такой молекулы потребуется большая энергия, чем для десорбции нейтральной молекулы из-за локализации электрона на приповерхностном энергетическом уровне адчастицы. Процесс поглощения энергии протекает в течение некоторого времени. При этом молекула остается на поверхности слоя.

Одновременно с этим продолжают идти процессы адсорбции кислорода из газовой фазы. Затем, из-за того что концентрация газа в реакционной камере увеличивается, влияние процесса замедленной десорбции становится менее заметным и зависимость сопротивления от времени приобретает вид в соответствии с классическими представлениями.

В разработанной методике на основе использования спектроскопии импеданса при воздействии реперными газами есть возможность проверки гипотезы путем варьирования энергетических параметров процессов.

При этом по результатам исследований можно сделать важный вывод: комбинированный метод спектроскопии импеданса при вариации температуры и газиндикатора позволяет выявить особенности энергетических характеристик материалов с фрактальной структурой по изменению их аналитического отклика вплоть до смены его характера.

Работа выполнена в рамках госзадания (проектная часть) № 16.2112.2014/К .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование Лабораторный практикум / Под ред. В.А. Мошникова и О.А. Александровой./ СПб., Изд. СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2015, 248 с.
2. Грачева И.Е., Мошников В.А., Абрашова Е.В. Обобщение результатов анализа поверхностной фрактальности золь-гель пористых иерархических структур// Материаловедение/, 2013г, т. 2, с. 21-32.
3. Ponomareva A.A., Moshnikov V.A., Suchaneck G. Sol-gel deposited SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites for gas sensing applications. Chapter 11 in: Handbook of Functional Nanomaterials. Volume 2 -Characterization and Reliability/ed. M. Aliofkhazraei. Hauppauge (NY): Nova Science Publishers, 2013. P. 265-293.
4. Мошников В.А., Абрашова Е.В., Сливак Ю.М., Бобков А.А. Устройство для концентрирования примесей в газе // Патент на полезную модель № 160482, зарегистрировано в Гос.реестре полезных моделей РФ 25 февраля 2016.
5. Налимова С.С. Анализ газочувствительных наноструктур с варьируемым типом и концентрацией адсорбционных центров: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина). Санкт-Петербург, 2013.
6. Abrashova E.V., Gracheva I.E., Moshnikov V.A. Functional nanomaterials based on metal oxides with hierarchical structure (Функциональные наноматериалы на основе металлооксидов с иерархической структурой) // Journal of Physics: Conference Series 461 (2013) 012019 doi:10.1088/1742-6596/461/1/012019.
7. Абрашова Е.В. Золь-гель синтез и анализ нанопористых фрактальных композиций на основе системы ZnO-SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> для газочувствительных элементов : Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина). Санкт-Петербург, 2016, 16 с.
8. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях // М.: Наука, 1991. – 327 с
9. Давыдов С.Ю., Мошников В.А., Томаев В.В. Адсорбционные явления в поликристаллических полупроводниковых сенсорах: Учеб. пособие / СПбГЭТУ, СПб, 1998. – 56 с.
10. Abrashova E.V., Moshnikov V.A., Maraeva E.V., Kononova I.E., Vorob'ev D.M. Synthesis and study of transparent multicomponent metal oxide for use in multisensor system // Journal of Physics: Conference Series 735 (2016) 012008.
11. Абрашова Е.В. Изменение морфологических и структурных свойств тонких пленок на основе системы SnO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub>, полученным золь-гель методом при модификации их оксидом цинка// Известия ЛЭТИ, 2014г, №4, с. 3-7.