НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Химический факультет МГУ
Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов
www.lssm.inorg.chem.msu.ru

Гаськов А.М.

СОДЕРЖАНИЕ

1. НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ОКСИДЫ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

2. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ - КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

ASTM виды запахов (146)

Анис	Ваниль
Миндаль	Апельсин
Прелая солома	Роза
Табак	Сено
Скошенная трава	Банан
Дыня	Патока
Мята	Сосна
Эфирный	Груша
Камфара	Шоколад
Хмель	Керосин
Корица	Аммиачный

Предел чувствительности запаха человека

Вещество	Предельная концентрация
Сероводород	1,1 ppb
Амил меркаптан,	0,3 ppb
Бензил меркаптан,	0,19 ppb
Этил меркаптан	0,19 ppb
Алил меркаптан	0,05 ppb
Диметил сульфид	0,1 ppb
Метил меркаптан	1,1 ppb
Пропил меркаптан	0,075 ppb
Бутил меркаптан	0,08 ppb
Тио фенол	0,062 ppb

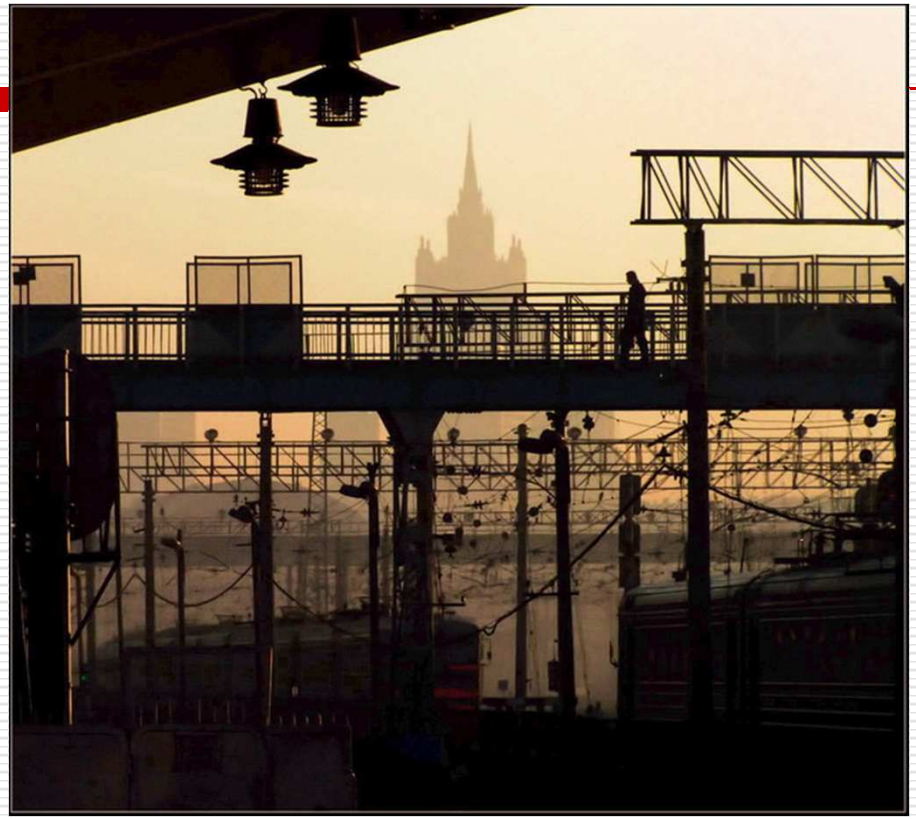
МИР ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Мониторинг окружающей среды

Медицина

Продукты питания

Жилье



Безопасность

Системы оповещения

Борьба с терроризмом

Добыча и транспорт газа

Спорт

Научные исследования

Транспорт

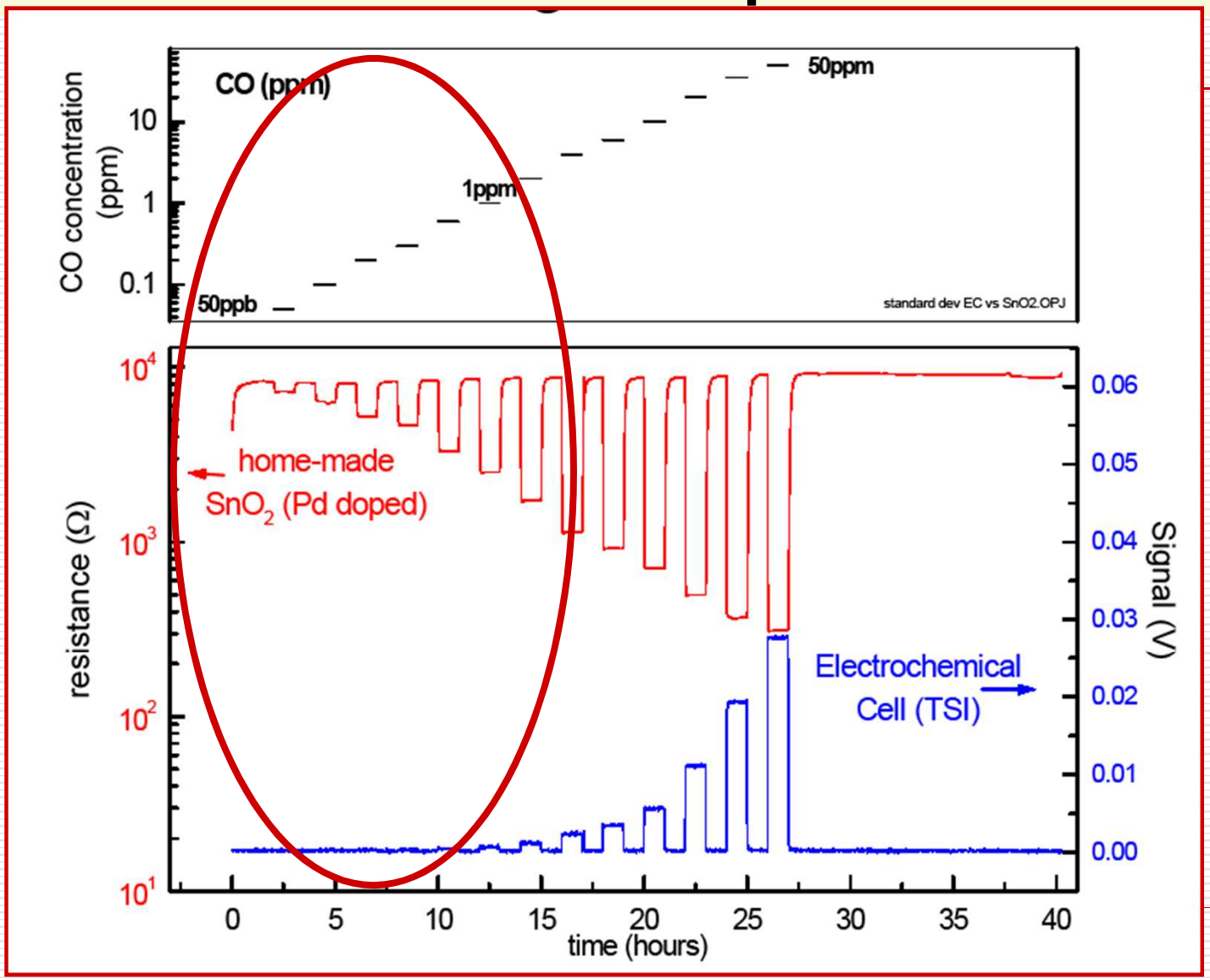
Авиация

Поезда

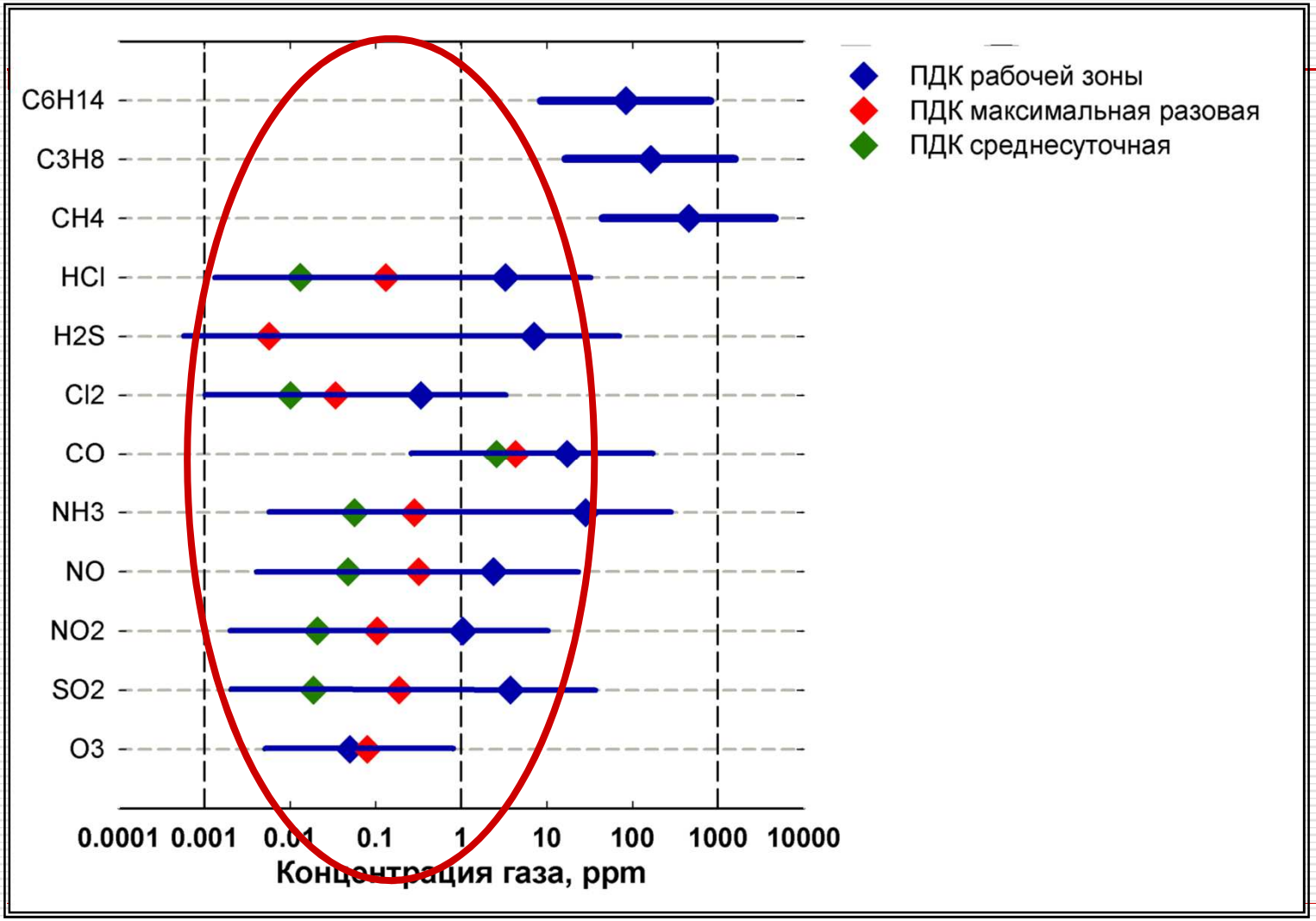
автомобили

Производство материалов

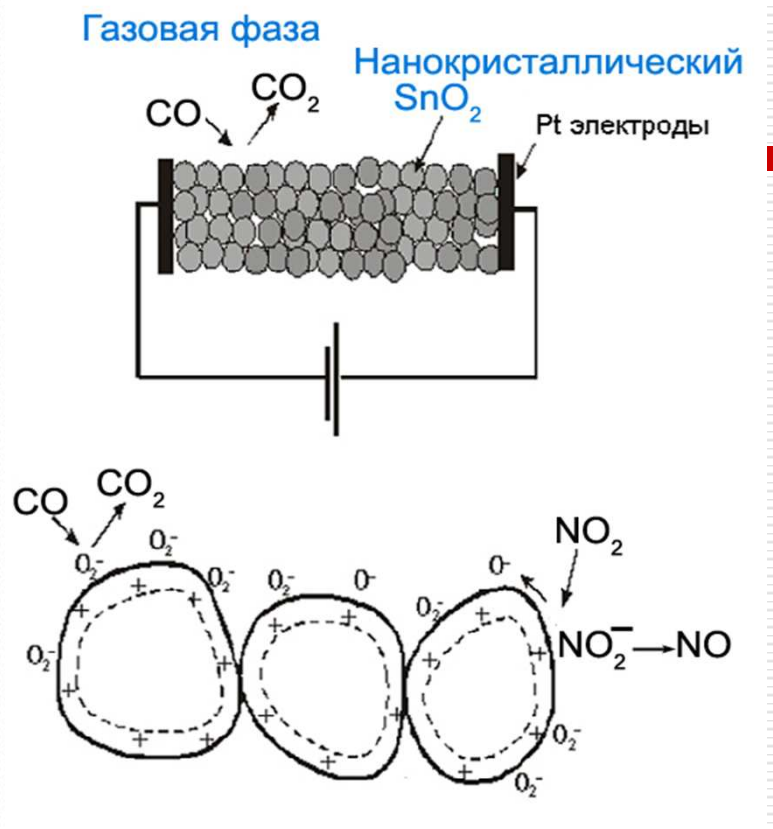
Полупроводниковые / Электрохимические сенсоры.

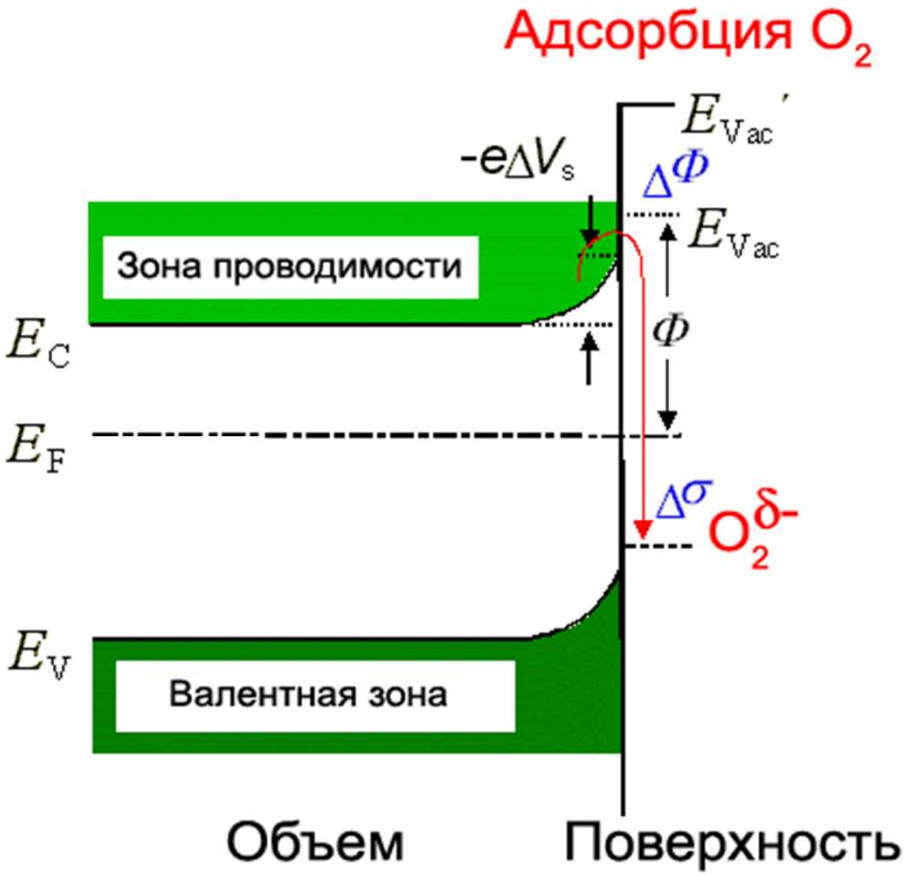


Предельно допустимые концентрации



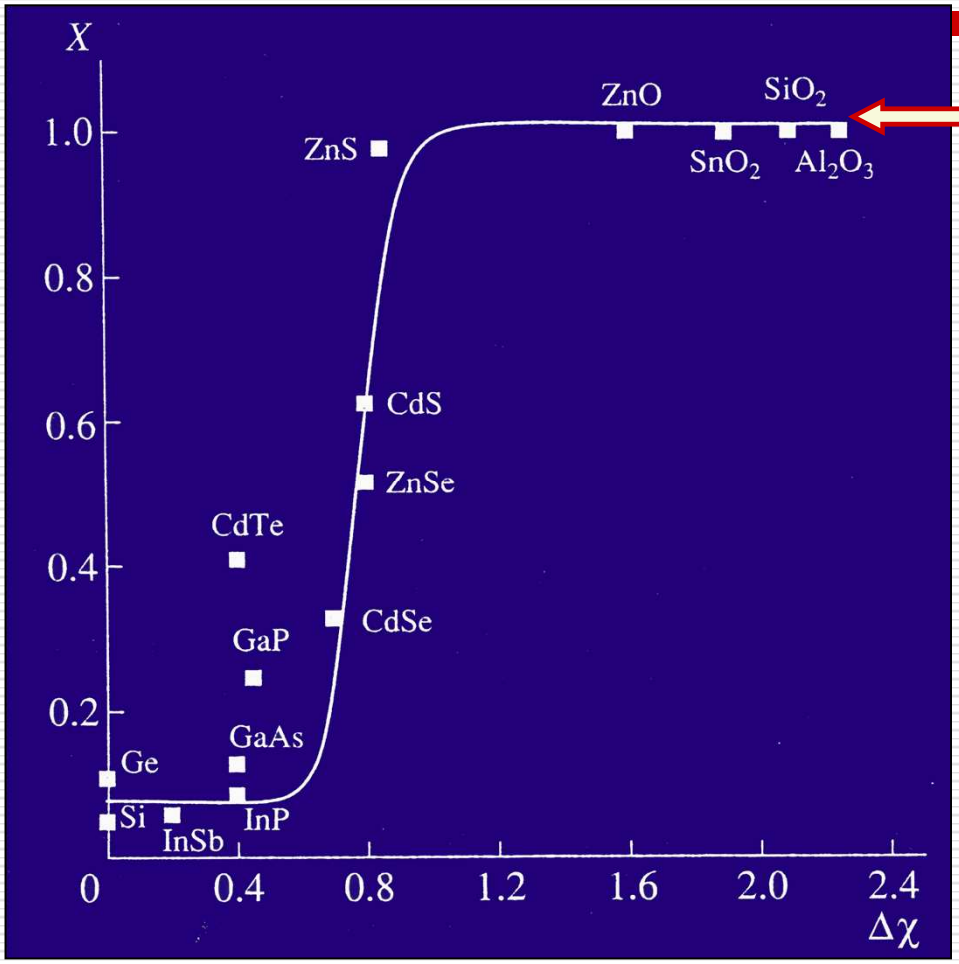
Механизм газовой чувствительности полупроводников





- ✓ адсорбция
- ✓ реакции на поверхности
- ✓ электронный транспорт
- ✓ кислородный транспорт

Относительная газовая чувствительность полупроводниковых материалов



Оксиды металлов

1. Полупроводники (n-type) Eg >3.0 ev
2. Оптическая прозрачность
3. Легкость окисления /восстановления
4. Амфотерные кислотно-основные свойства
5. Стабильность на воздухе

Преимущества наноматериалов :

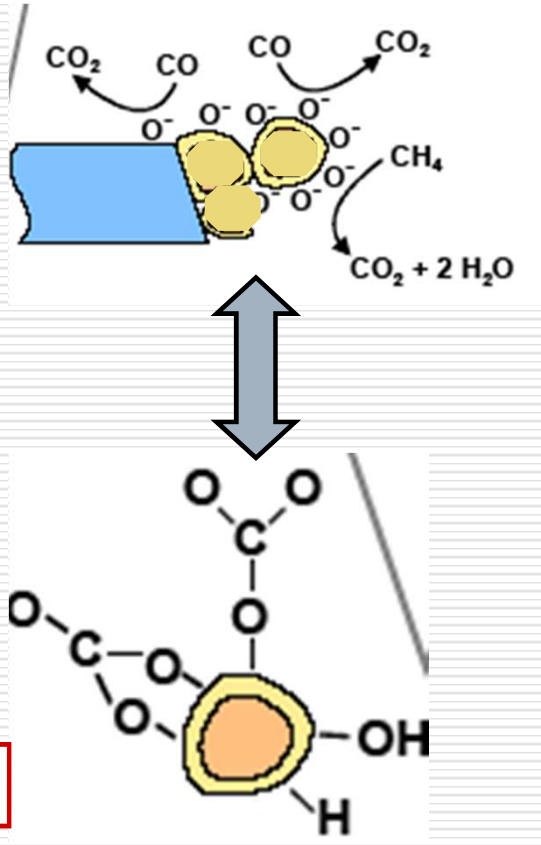
максимальный полезный объем

большая удельная поверхность

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{8\pi n e^2}}$$

$$L_D \approx 3 - 50 нм$$

$$L_D \approx \frac{D}{2}$$



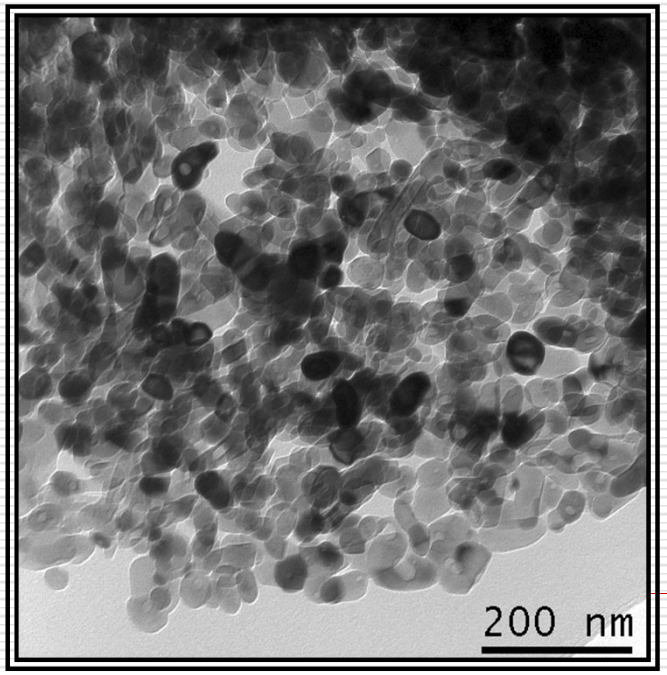
Хемосорбция CO

Параметры синтеза

- Состав и концентрация исходных растворов
- pH конца осаждения
- Температура осаждения
- Температура и длительность отжига

Способы синтеза SnO_2

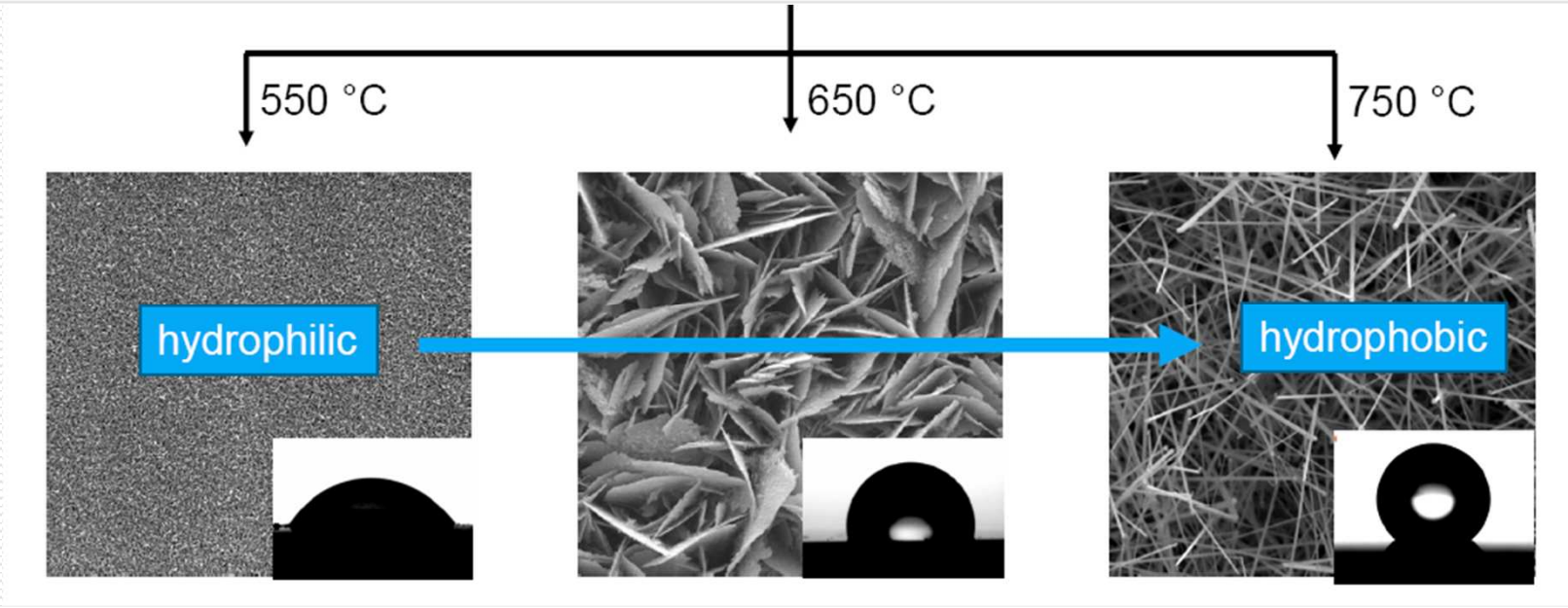
- Осаждение геля SnO_2*xH_2O; основание NH_3*H_2O
- Осаждение геля SnO_2*xH_2O; основание $N_2H_4*H_2O$
- Осаждение геля SnO_2*xH_2O; основание NH_3*H_2O + ПАВ
- Криохимическая сушка золя SnO_2*xH_2O



Параметры микроструктуры SnO_2

- Размер частиц: 3 – 34 нм
- Удельная площадь поверхности: 5 – 180 $м^2/г$

Влияние температуры синтеза (размера кристаллитов) на природу центров



Мотивации

для исследований материалов

Селективность

Чувствительность на уровне ppp-ppt

Снижение рабочих температур до комнатной

Быстродействие

Точность анализа (мониторинг воздуха)

Подходы к повышению селективности

МАТЕРИАЛЫ

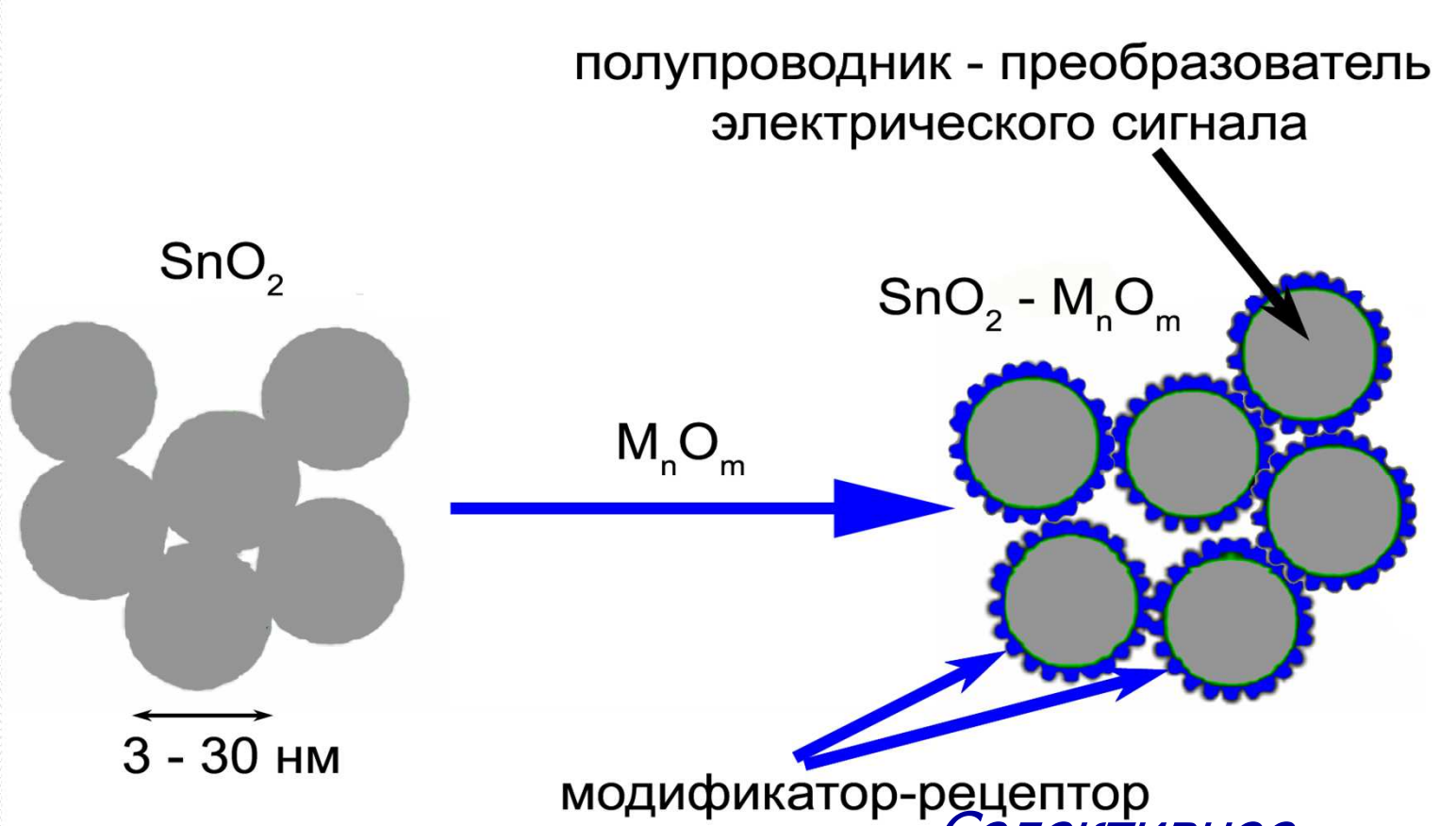
- Варьирование типа и числа адсорбционных центров при модификации поверхности катализаторами
- Использование мембран – активных и пассивных фильтров
- Модификация поверхности органическими рецепторами

ДЕТЕКТОР

- Комбинирование сенсора и предконцентратора
- Использование хроматографической колонки
- Создание мультисенсорных систем - «электронного носа»
- Комбинирование разных типов сенсоров

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ

химическое модифицирование поверхности полупроводниковых оксидов металлов



Неселективное взаимодействие

Селективное взаимодействие

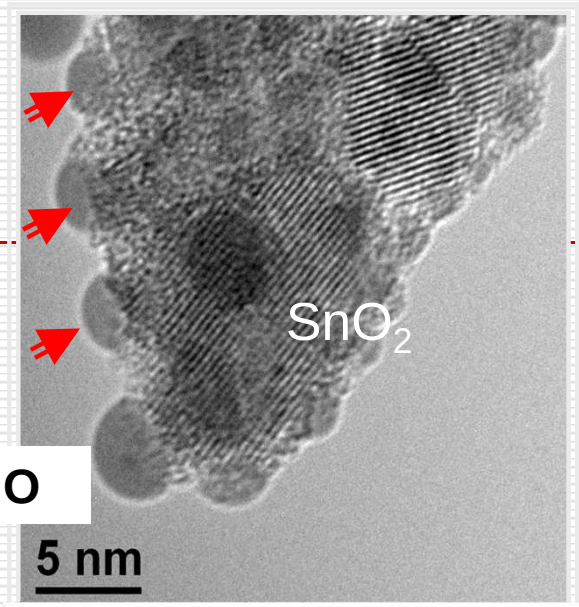
МОДИФИКАТОРЫ

- Кластеры благородных металлов и их оксидов

Pt, Pd, Ru, Au

Кластеры оксидных катализаторов

Fe_2O_3, La_2O_3, MoO_3, CuO, NiO, V_2O_5



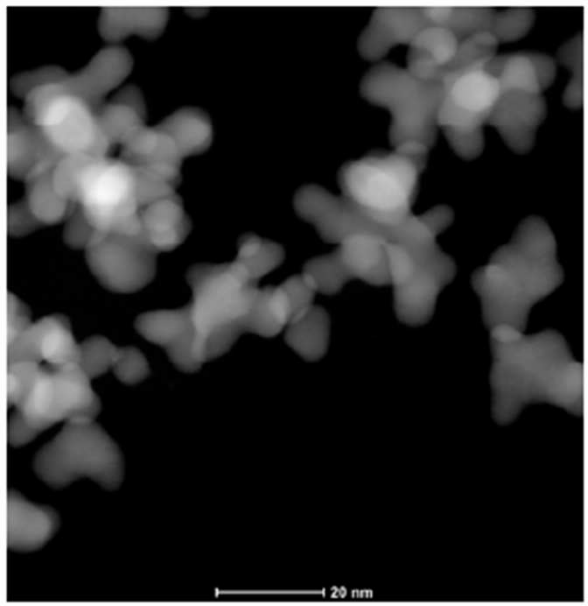
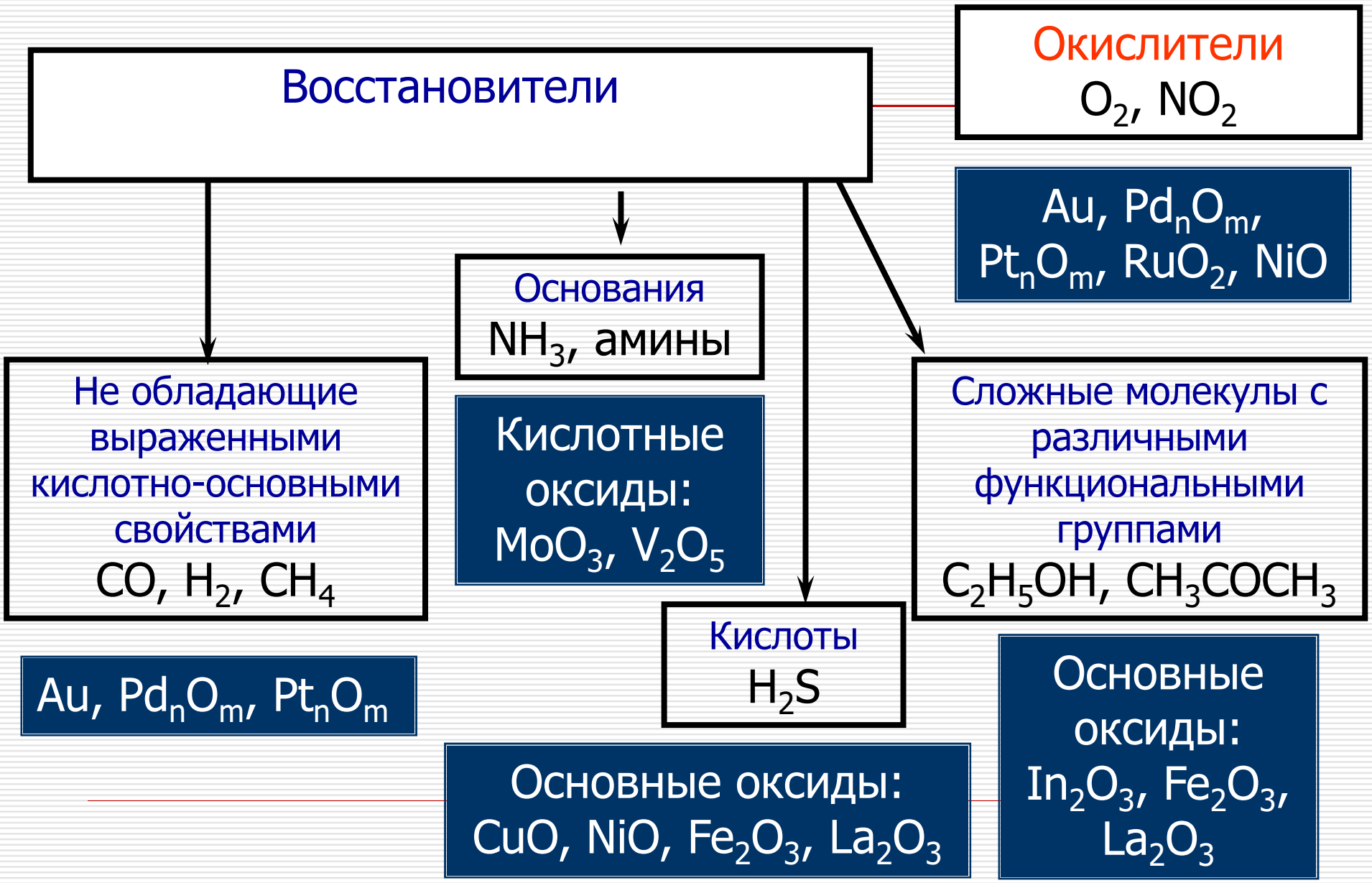


Fig. 3. Low magnification HAADF-STEM image of the Au particles.

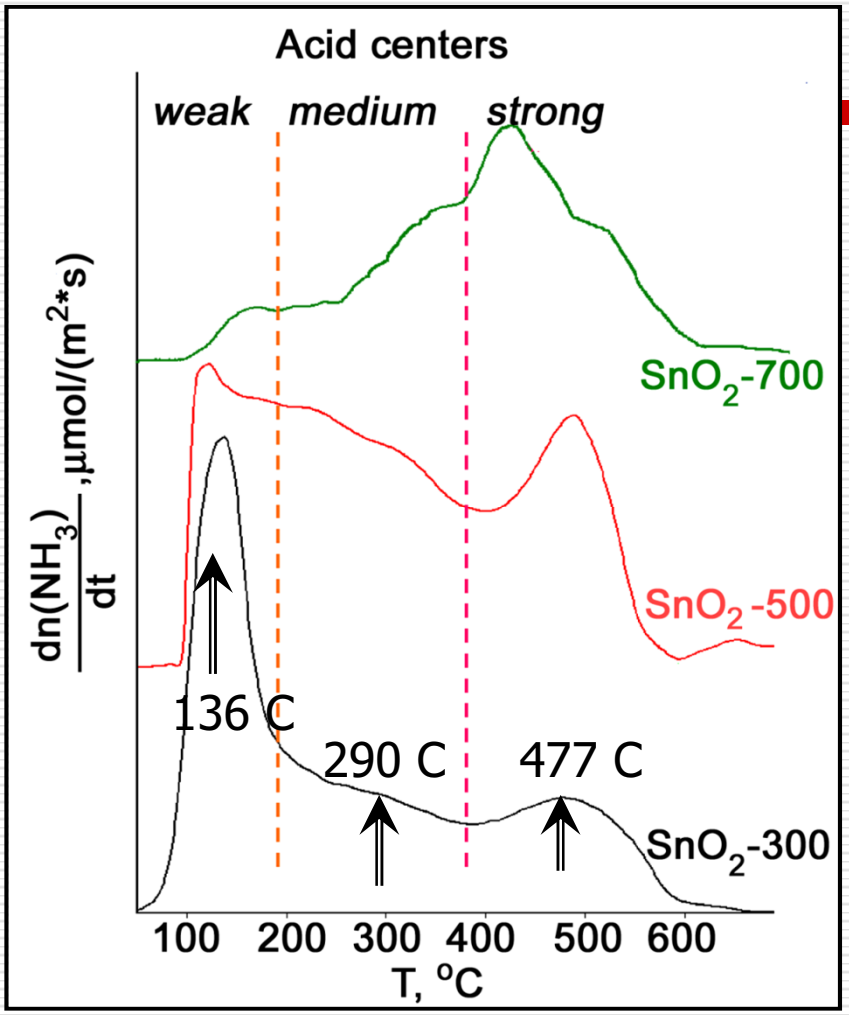
Выбор модификаторов для повышения специфичности взаимодействия с газами

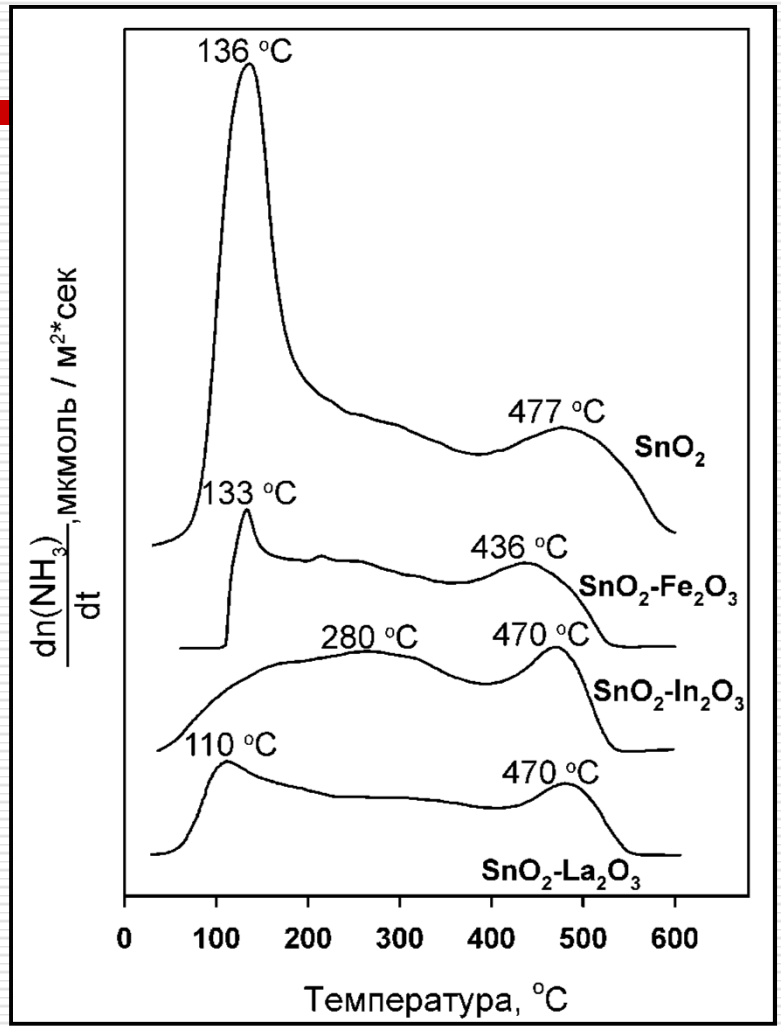


МЕТОД

термопрограммируемой десорбции (ТПД) и термопрограммируемого восстановления (ТПВ) зондовых молекул H2, NH3

Кислотные центры





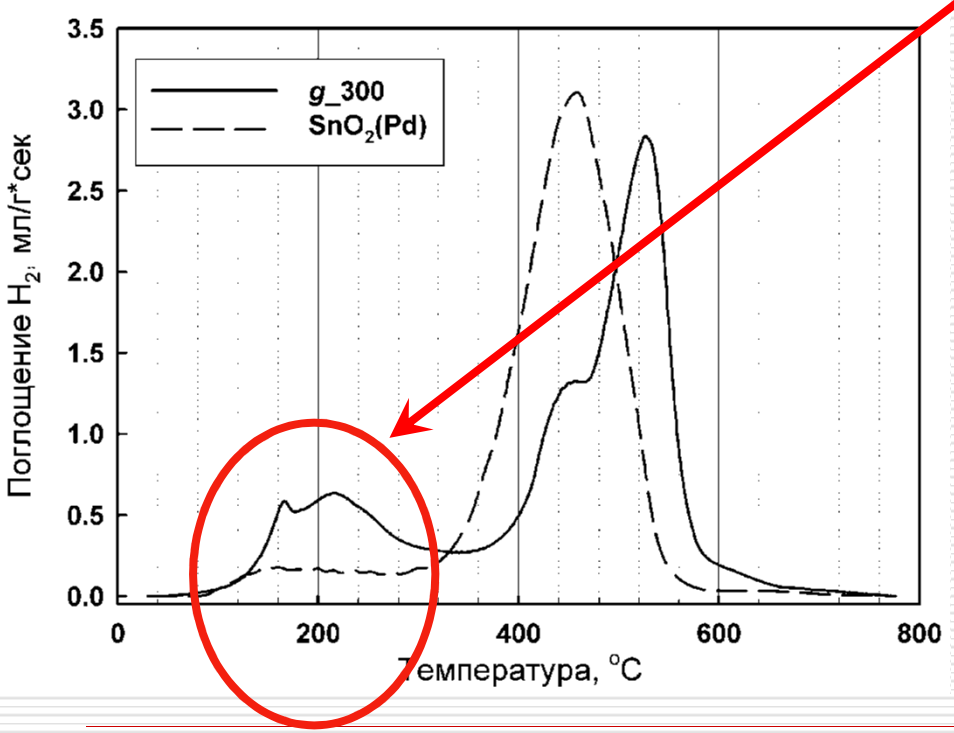
Активность материалов в реакции восстановления водородом

$SnO_2 + H_2 = SnO + H_2O$

$SnO + H_2 = Sn + H_2O$

$O_{2\,(ads)} + 2H_2 = 2H_2O$

$OH_{(ads)} + ½\ H_2 = H_2O$



Материал	Поглощение H_2 мкмоль/м^2
SnO_2	36
SnO_2 – Au	44
SnO_2 – NiO	38
SnO_2 – Fe_2O_3	32
SnO_2 – Pd_nO_m	18
SnO_2 – Pt_nO_m	12
SnO_2 – La_2O_3	6

Методы анализа

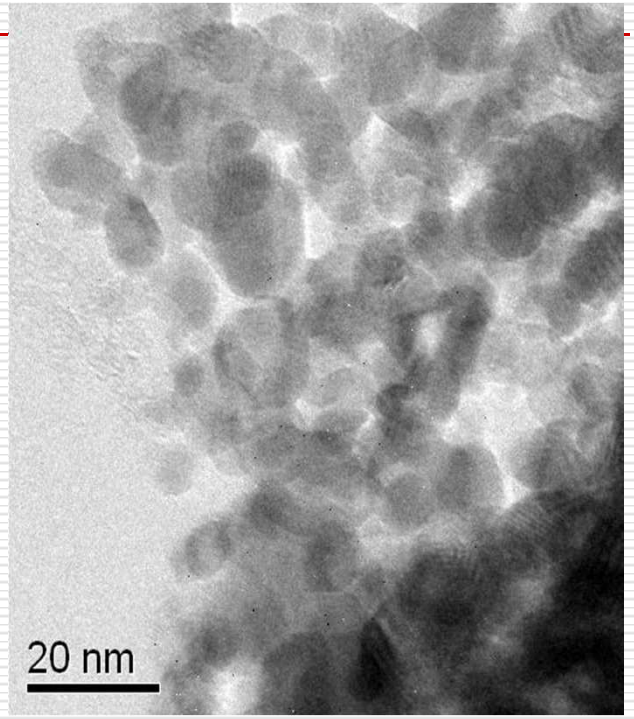
Частица SnO_2 диаметром 5 нм

$V = 65\ 10^{-21}\ cm^3$

$M = 4.5\ 10^{-19}\ g$

A = 5400 atoms (Sn+O)

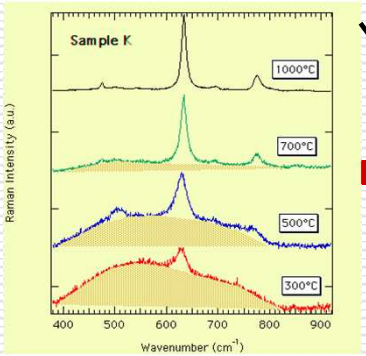
A (surf.) = 1800
A (bulk) = 3600

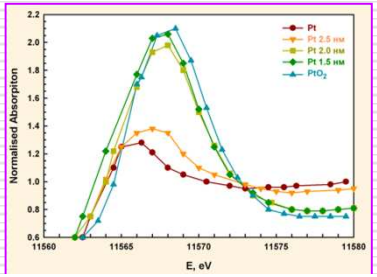


Методы анализа

1. Ограничение по плотности энергии
2. Ограничение по количеству атомов
3. Ограничение по глубине анализируемого слоя (1-10nm)
4. Ограничение по локальности
5. Контроль атмосферы

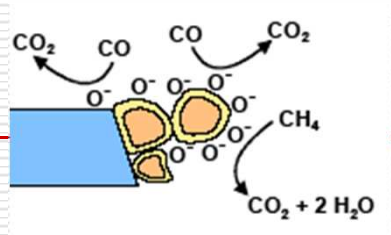
ИК, КР спектроскопия

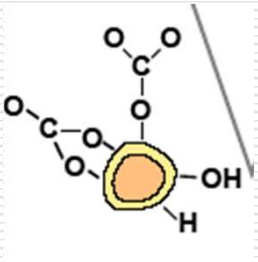


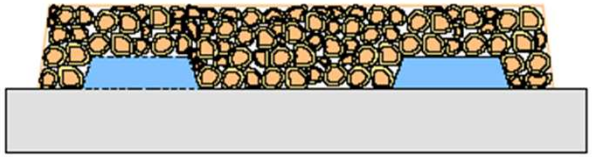


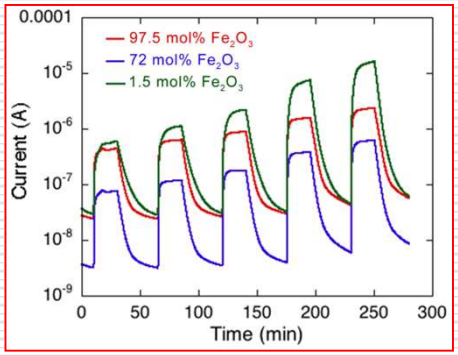
Синхротронные методы – XANES, XAS

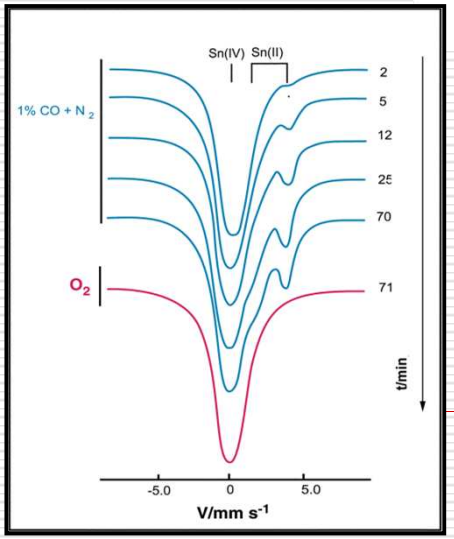
Газовая хроматография, хромато масс-спектрометрия



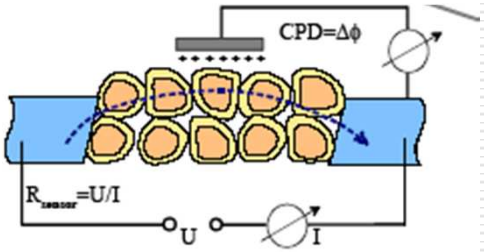




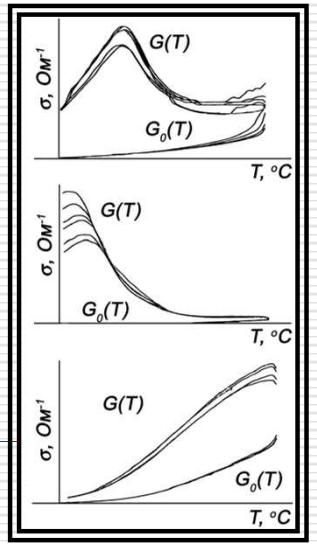




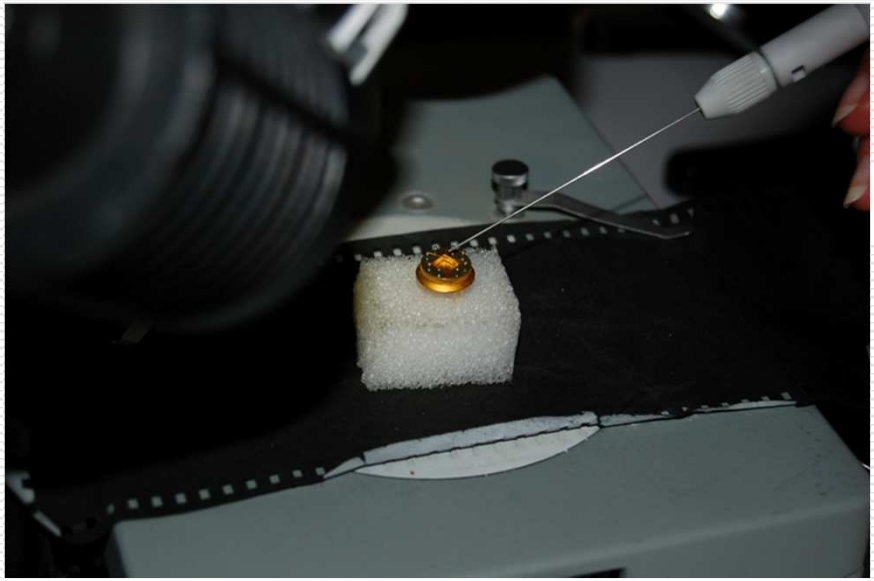
РФЭС, ОЭС, мессбауэровская спектроскопия

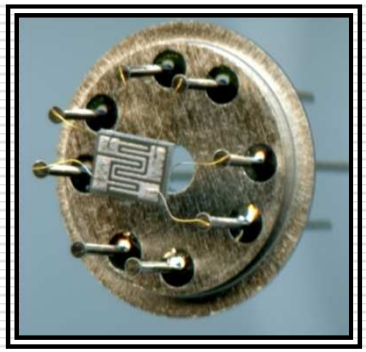


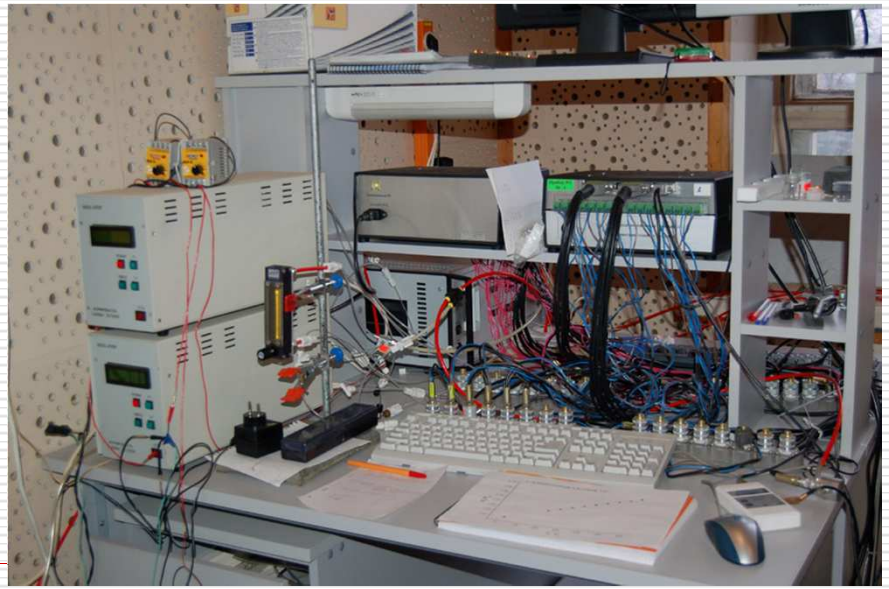
In situ измерение электрофизических свойств



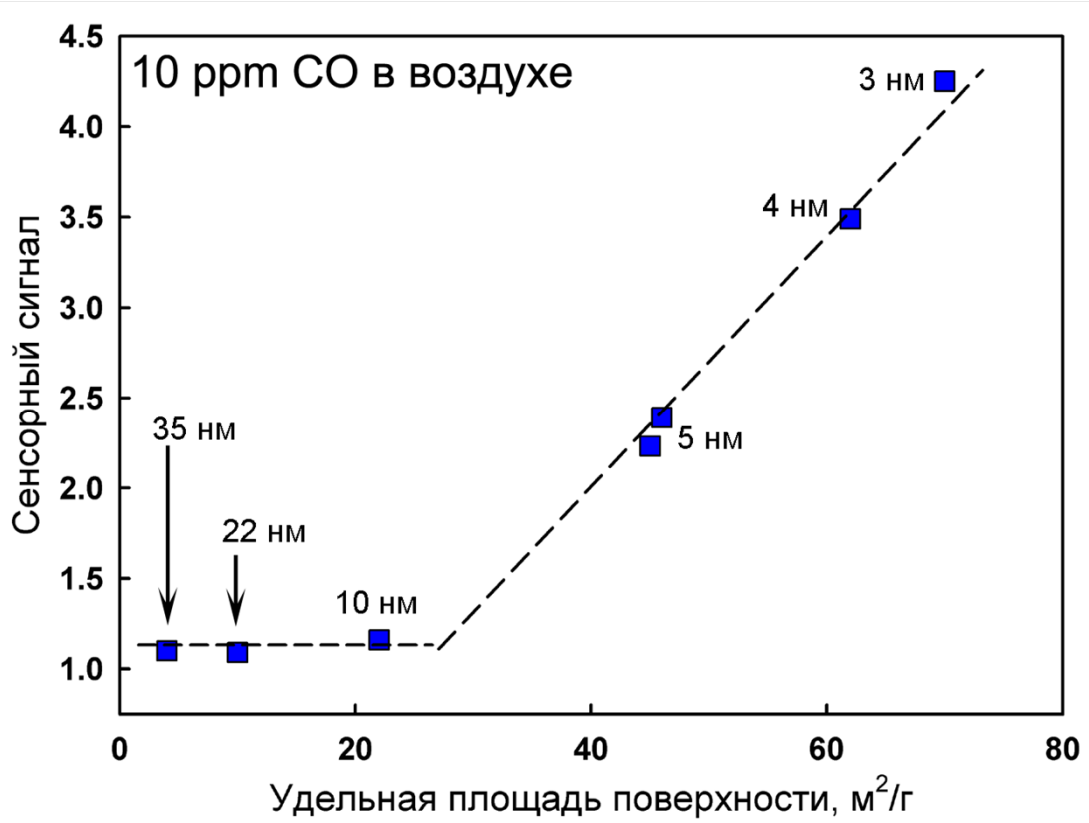
Микроэлектронный чип

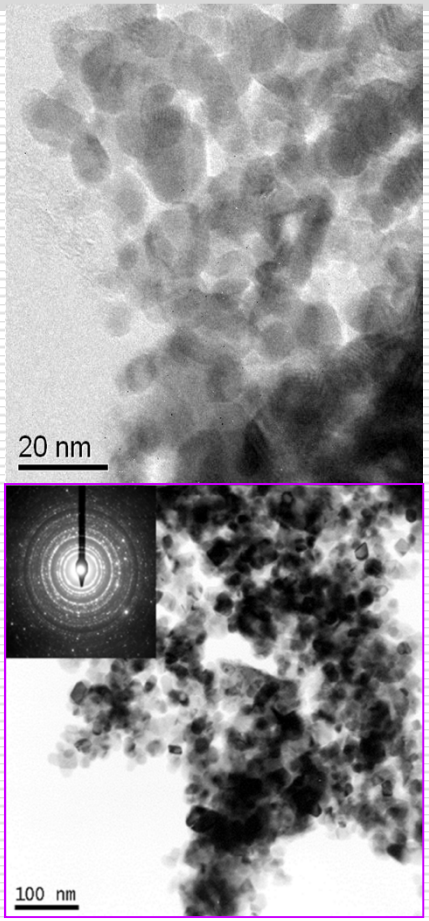




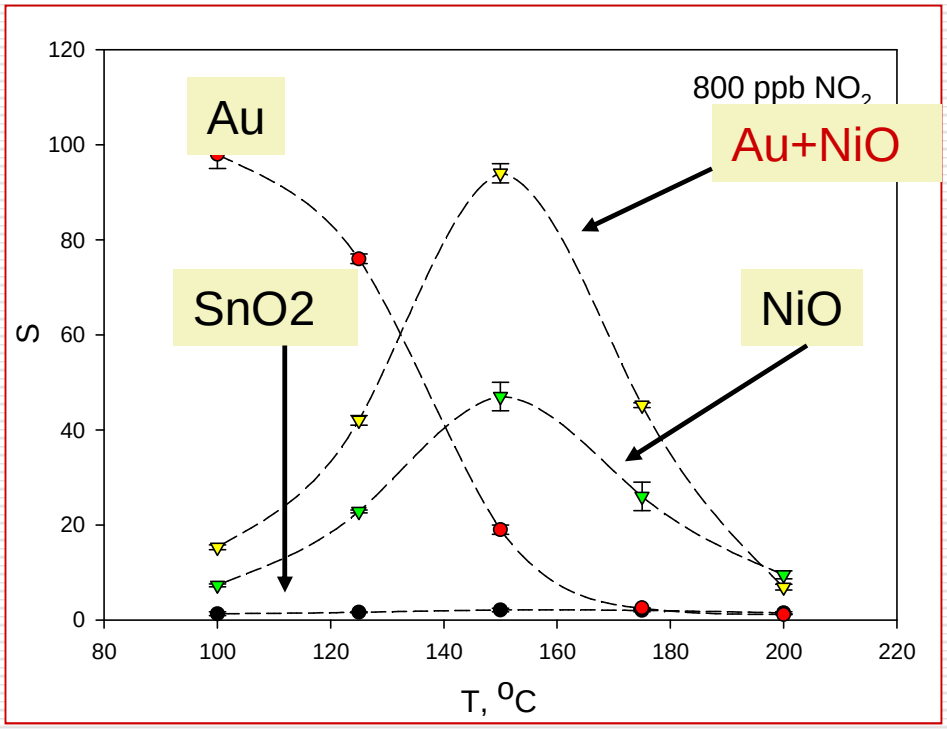


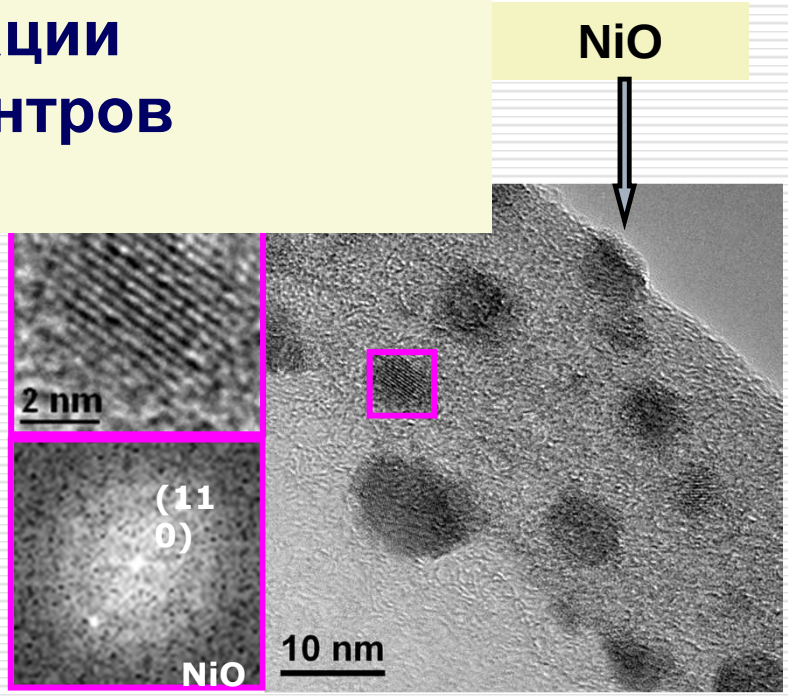
Величина удельной поверхности и сенсорный сигнал

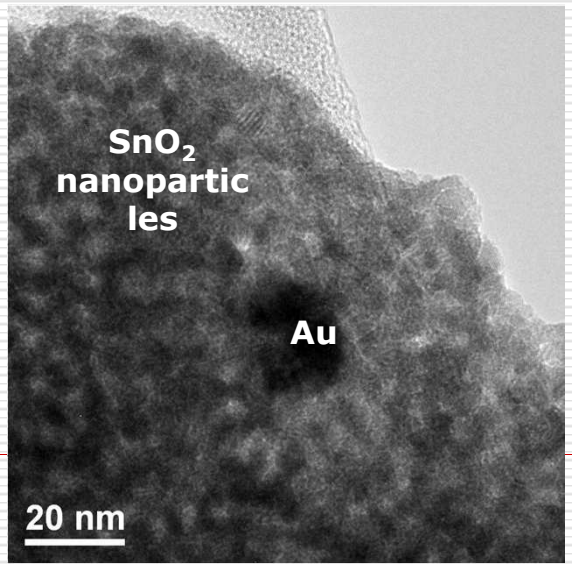




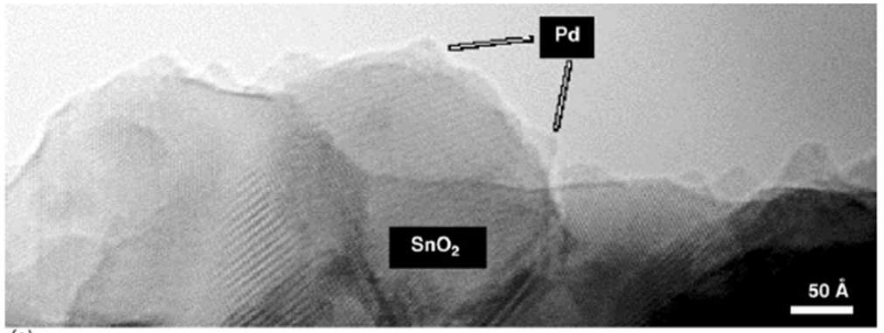
Сенсорный сигнал зависит от величины поверхности (S) и концентрации специфических активных центров адсорбции (N_{ads}).







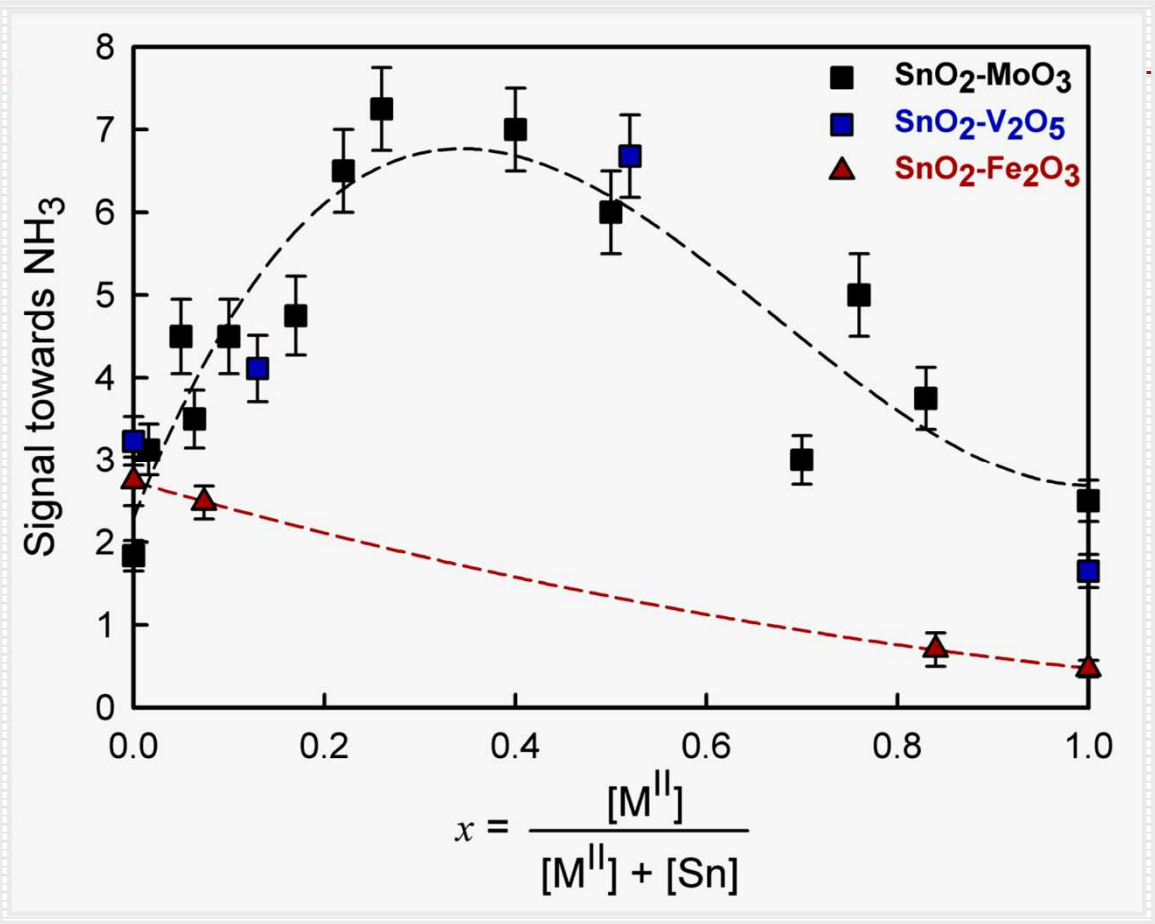
Сенсорный сигнал зависит от размера кластера катализатора



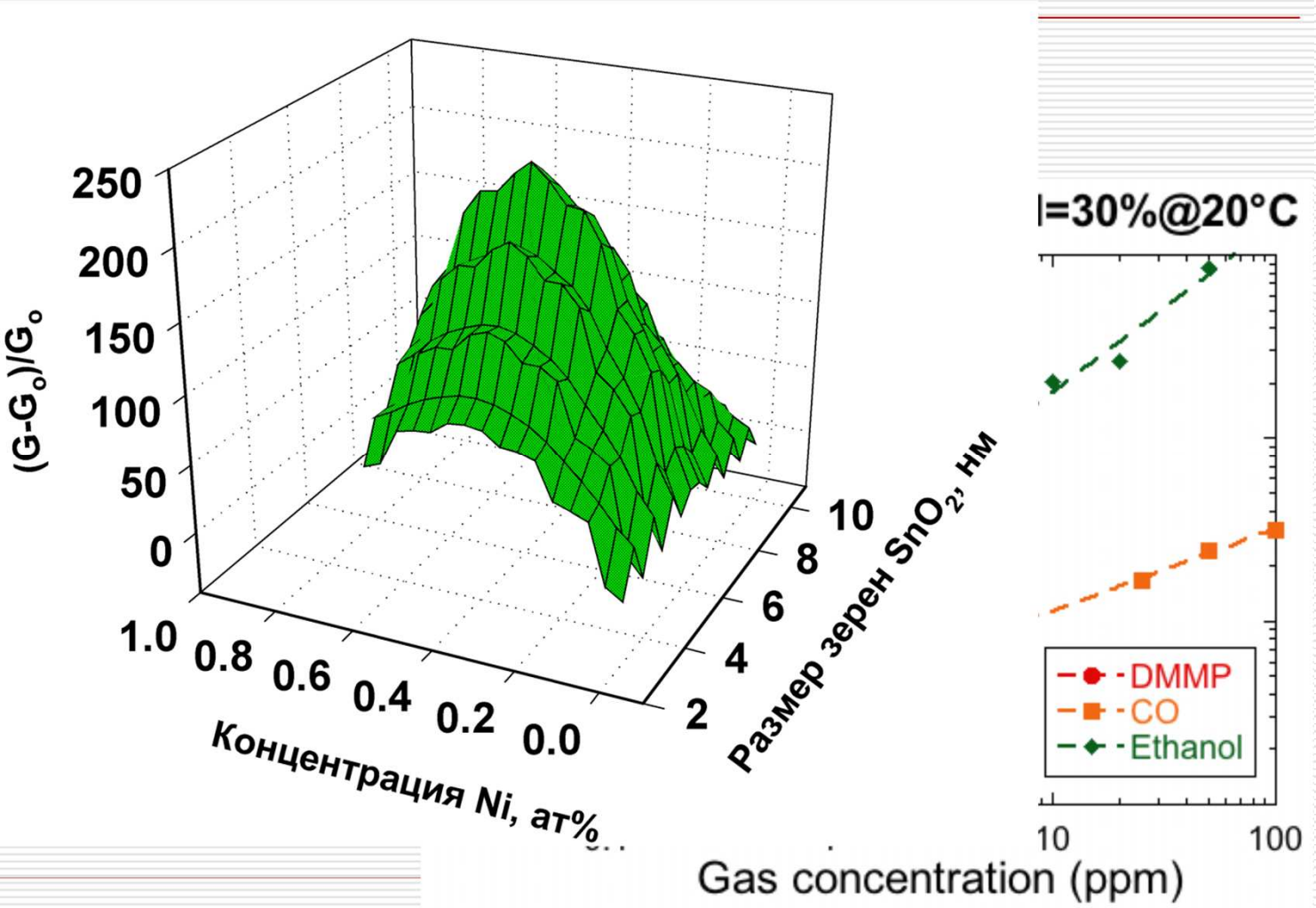
(a)

Сигнал SnO_2 к CO падает с ростом размера кластера Pd

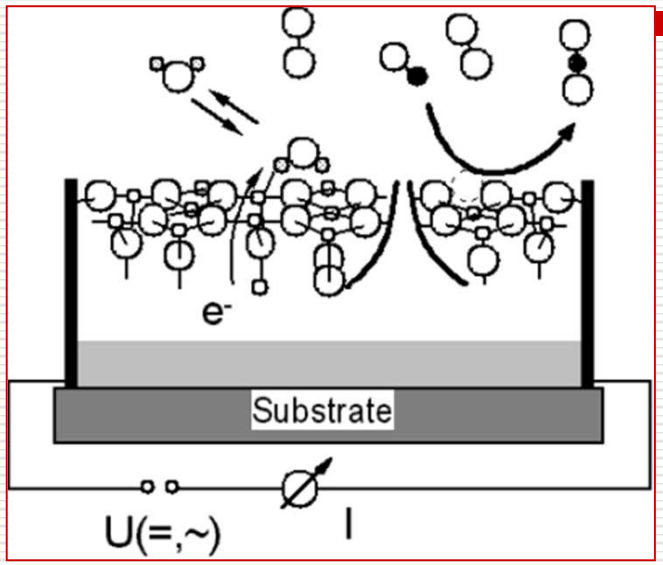
Химия поверхности и сенсорный сигнал: NH_3

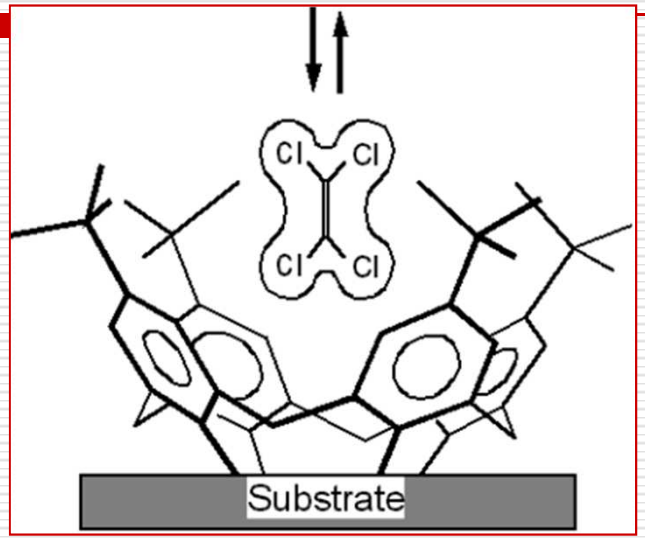


Определение оптимальной структуры и состава сенсорных материалов



Органические и биологические рецепторы





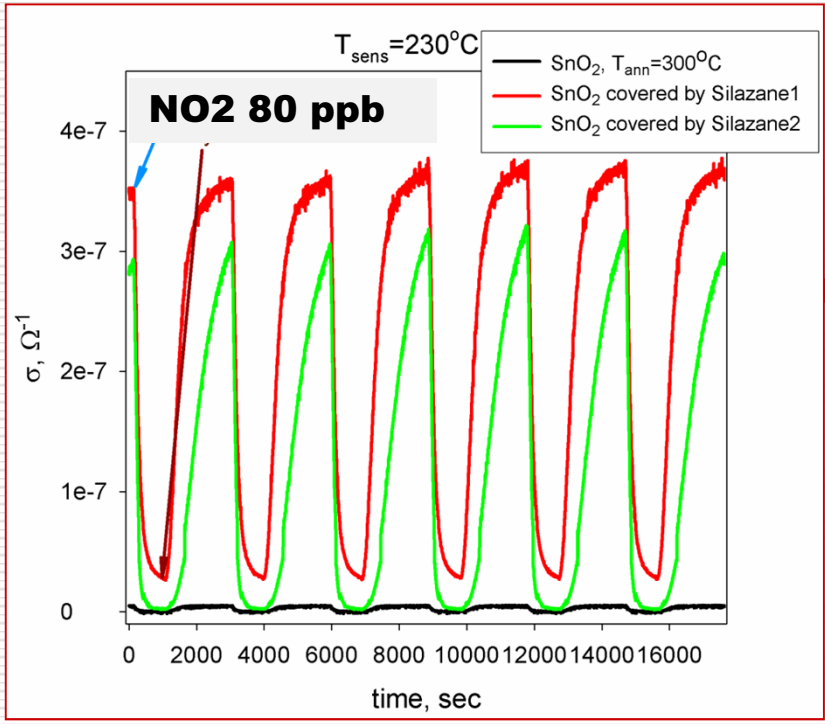
Хемосорбция
Реакции на поверхности

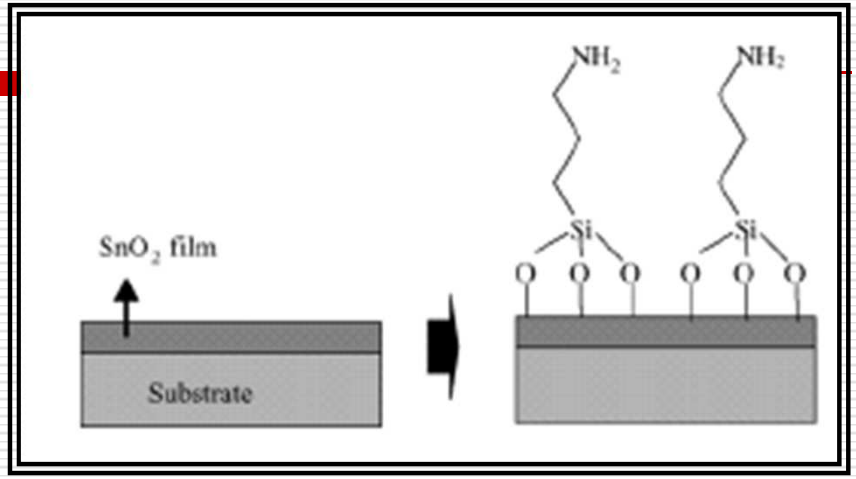
Комплексообразование
Системы «гость-хозяин»

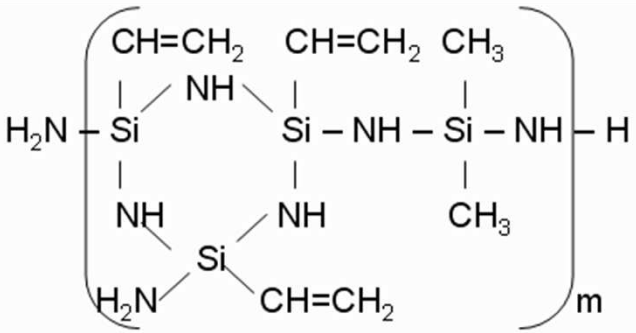
⇩

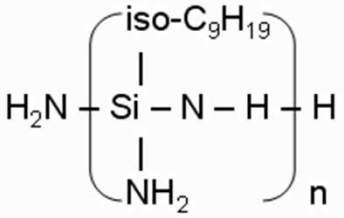
Молекулярное
распознавание

Органические рецепторы







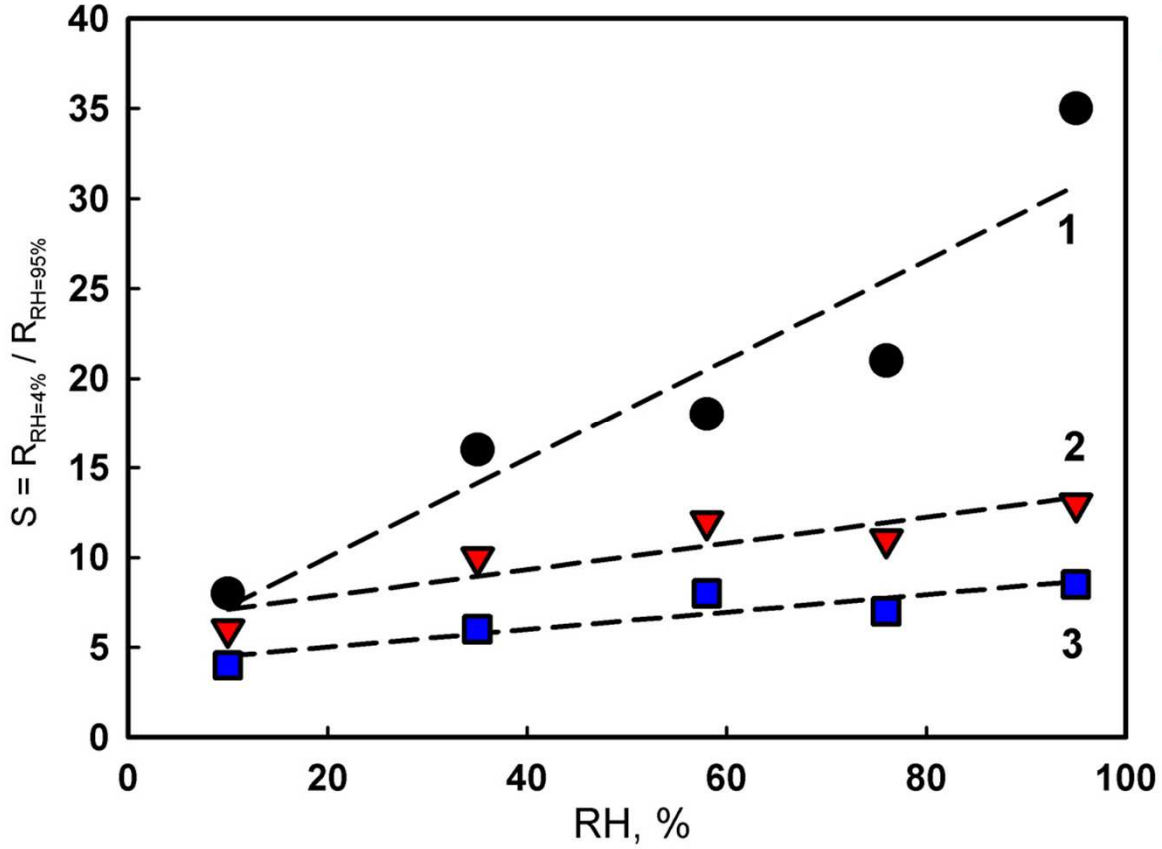


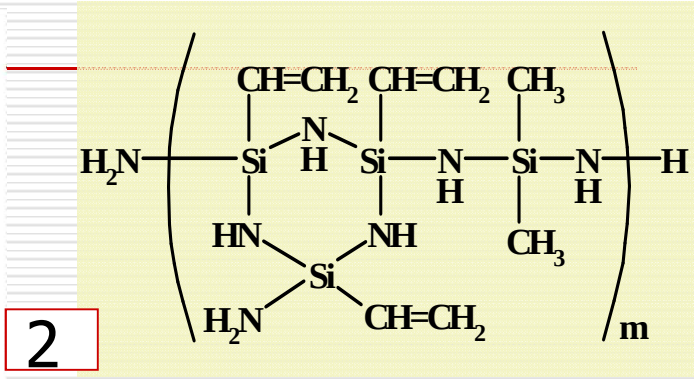
iso-C_9H_{19} = -$CH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_4CH_3$

Silazane1
polyvinyldimethylsilazane

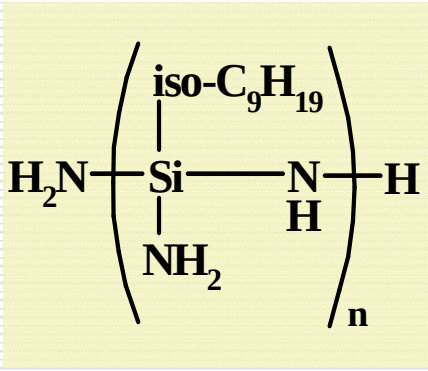
Silazane2
iso-nonylsilazane

Чувствительность к влажности





2



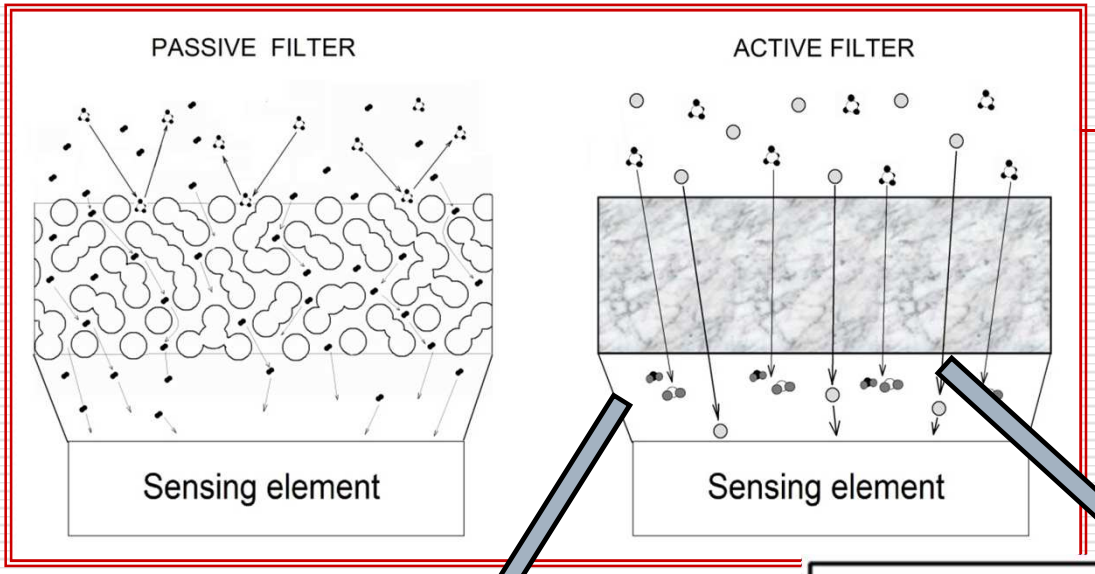
3

Fig.1. Structures of organosilicon modificators:

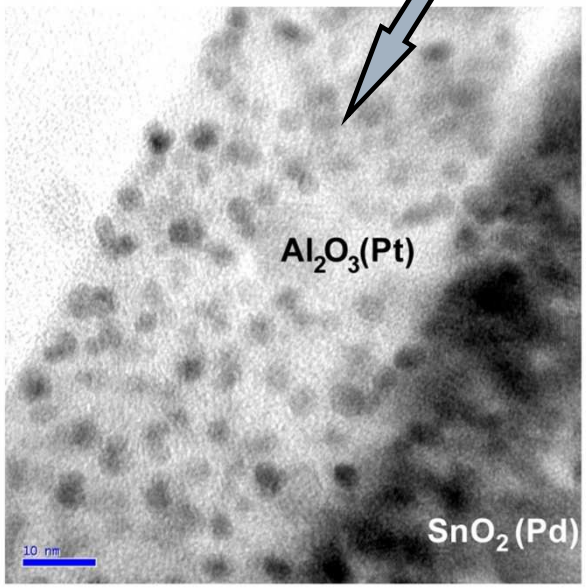
(a) polyvinyldimethylsilazane (*Silazane1*),

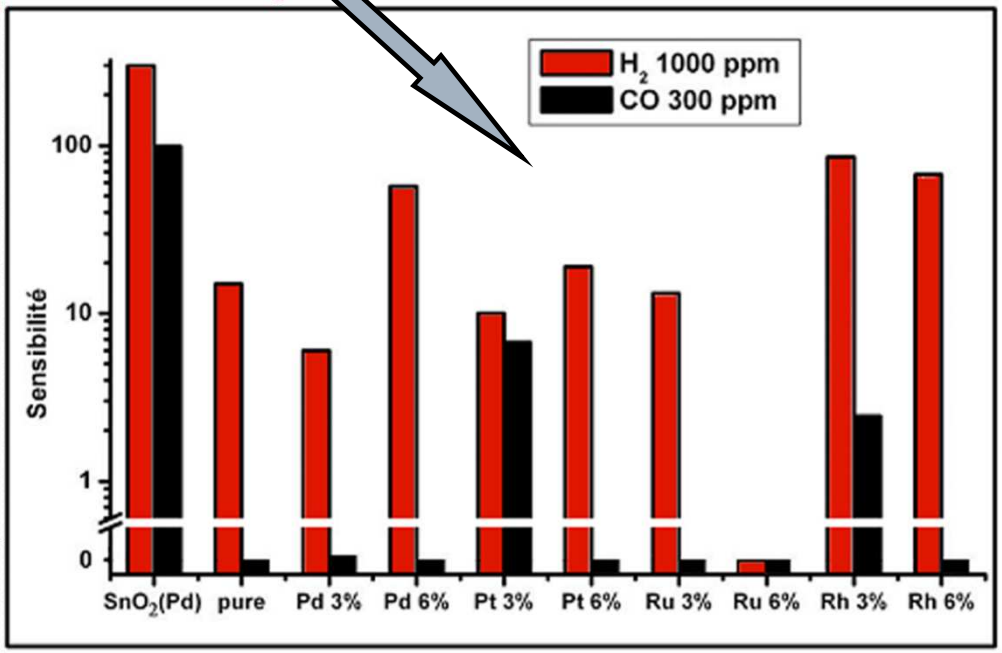
(b) (b) *iso*-nonylsilazane (*Silazane2*).

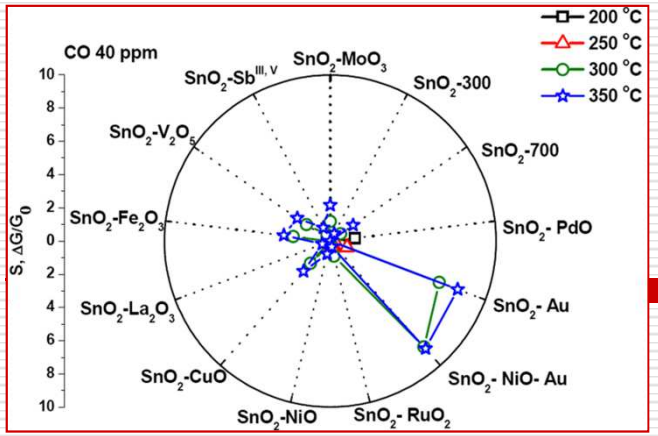
Селективность - Al_2O_3 фильтры

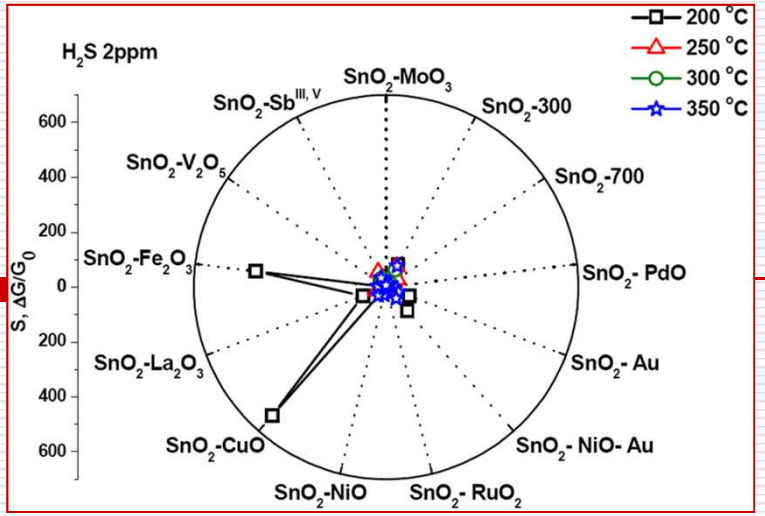


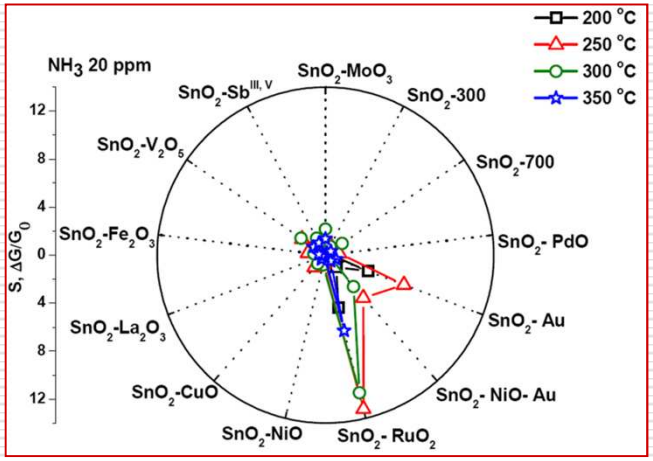
Селективное определение H_2 в присутствие CO

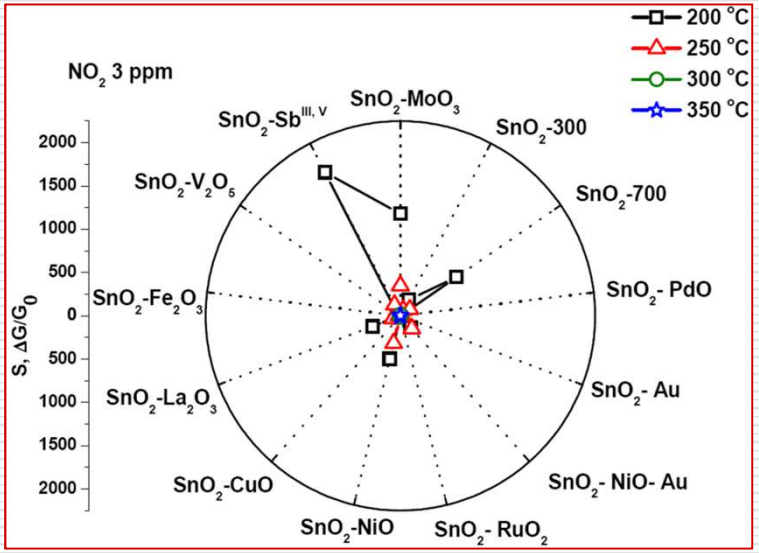


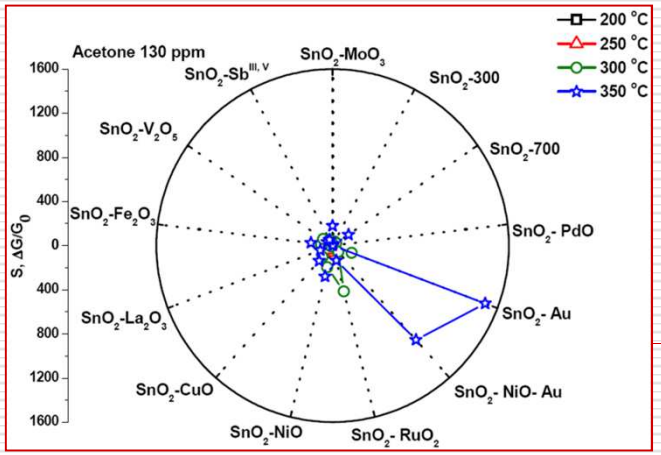






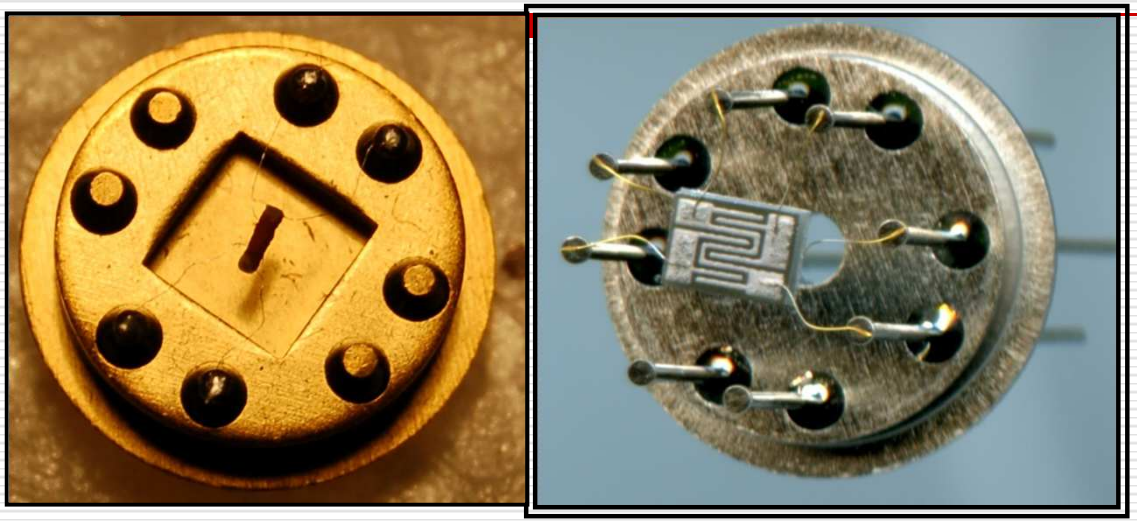




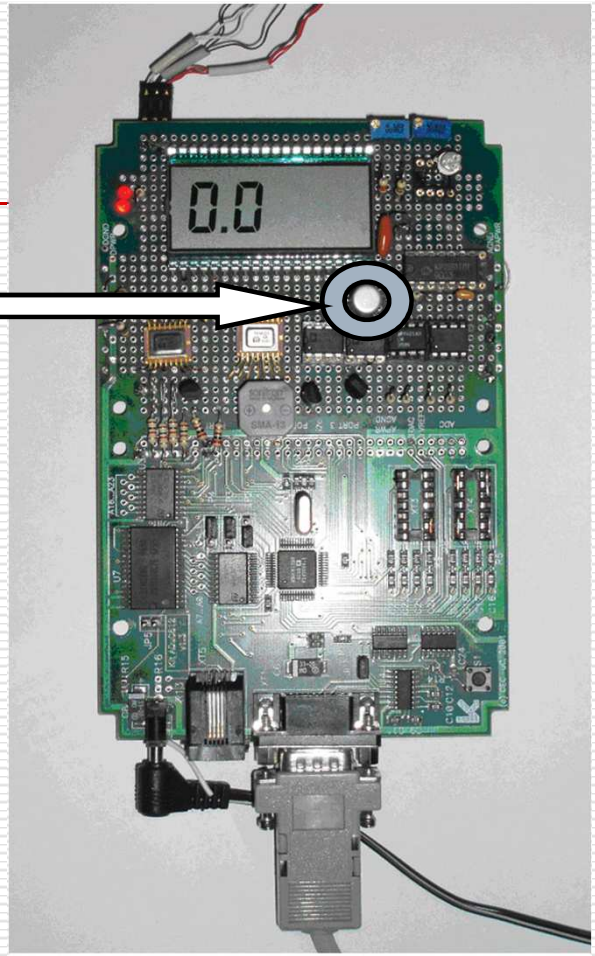


Селективность материалов

Сенсор



5 мм

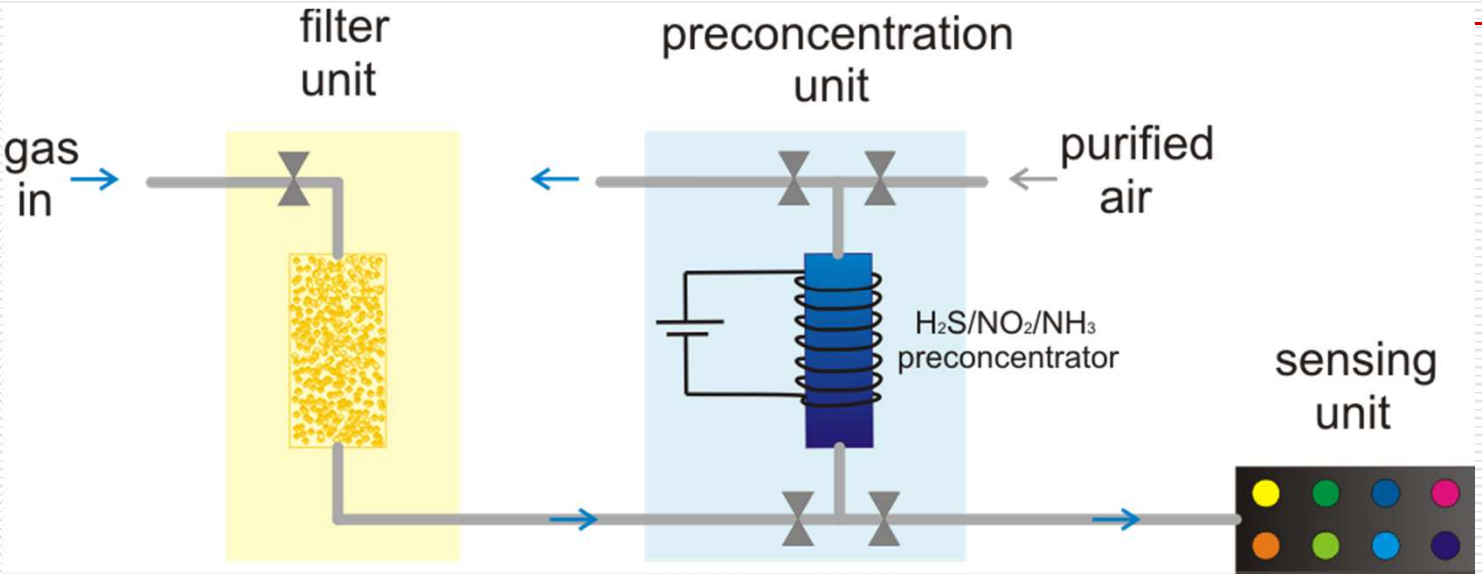


100 мм

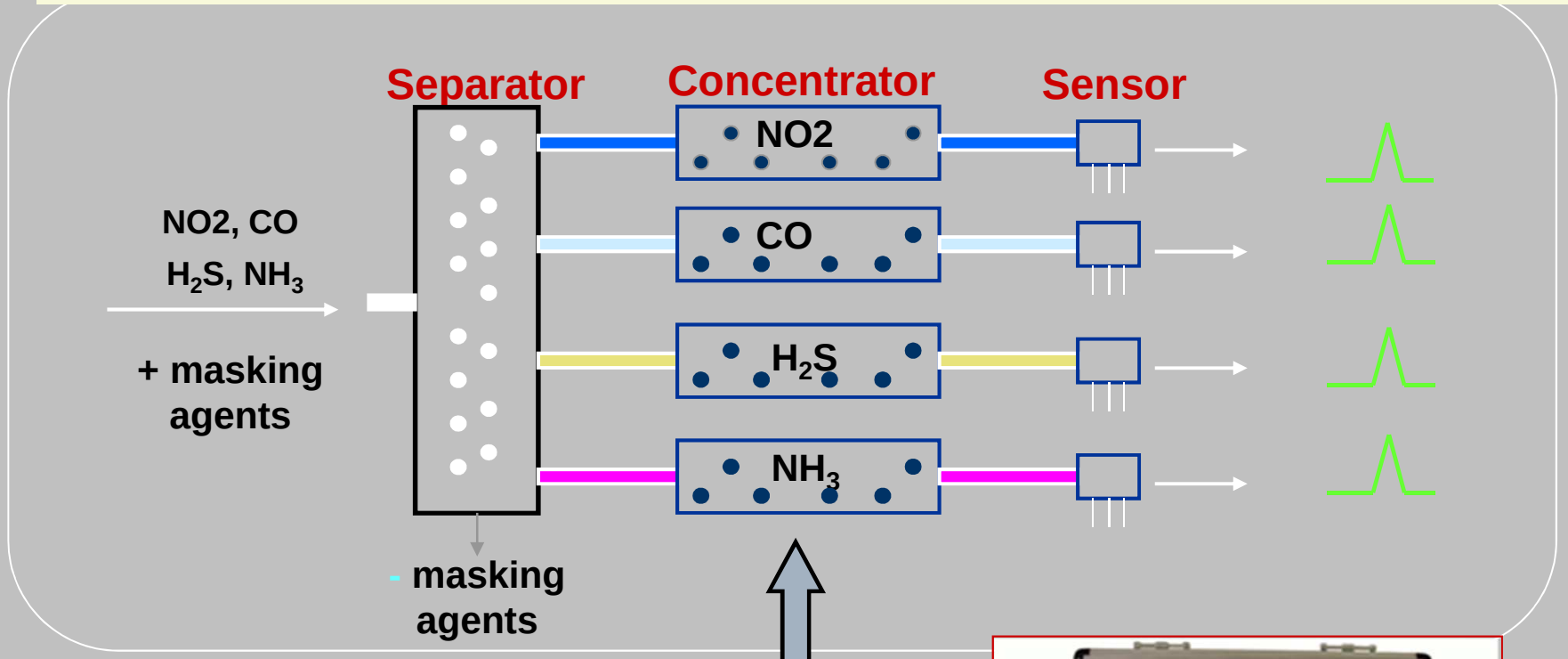
Детектор

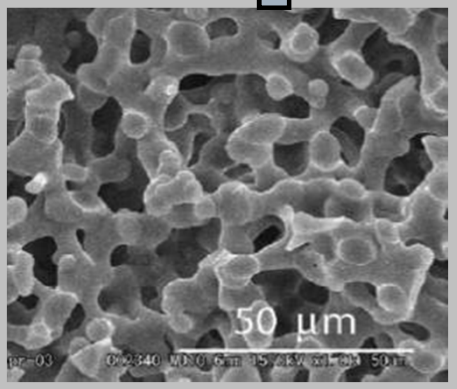
Анализ выдыхаемой смеси

Многоканальный анализатор с предварительным концентрированием

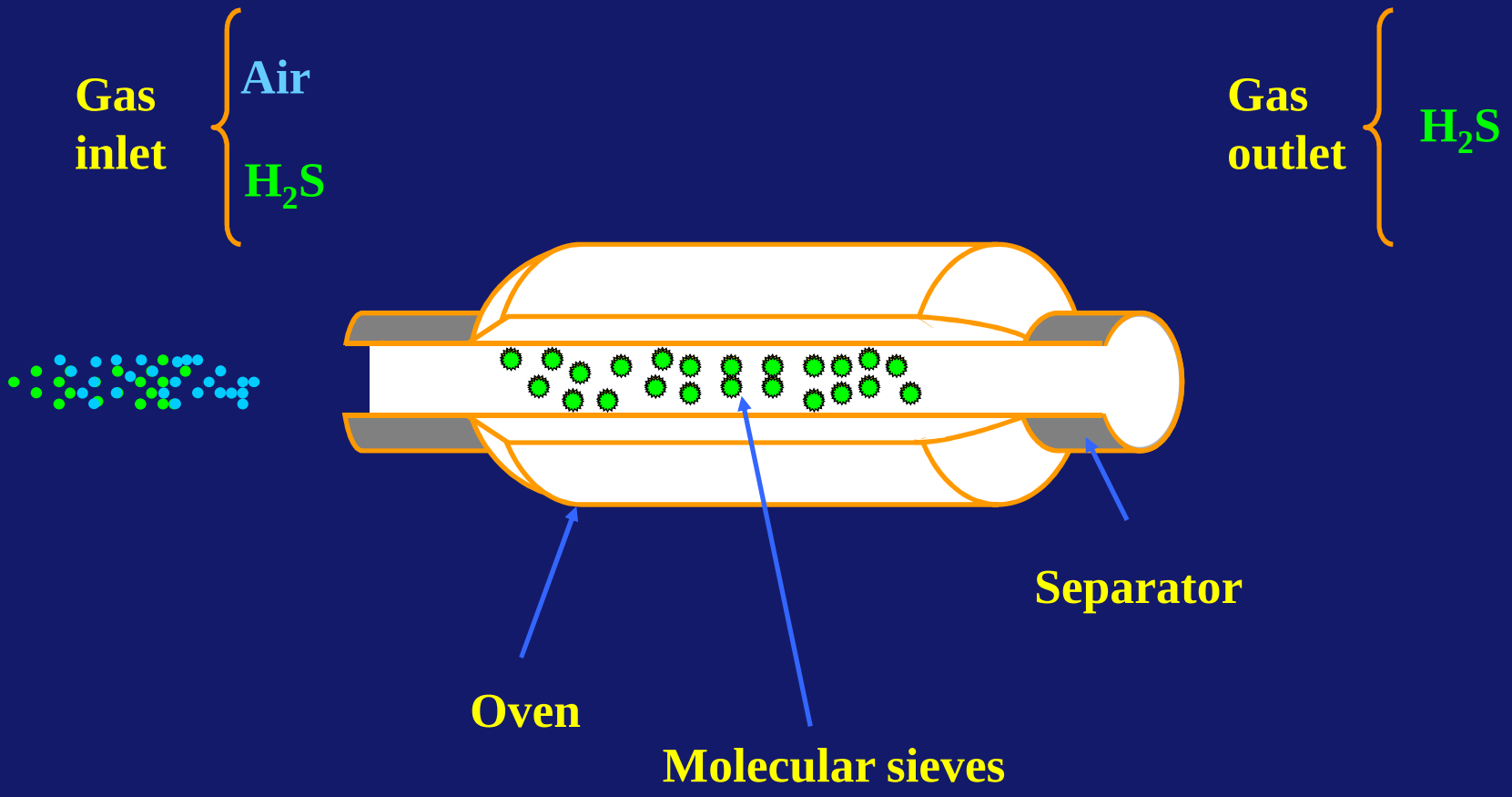


МНОГОКАНАЛЬНЫЙ ДЕТЕКТОР С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

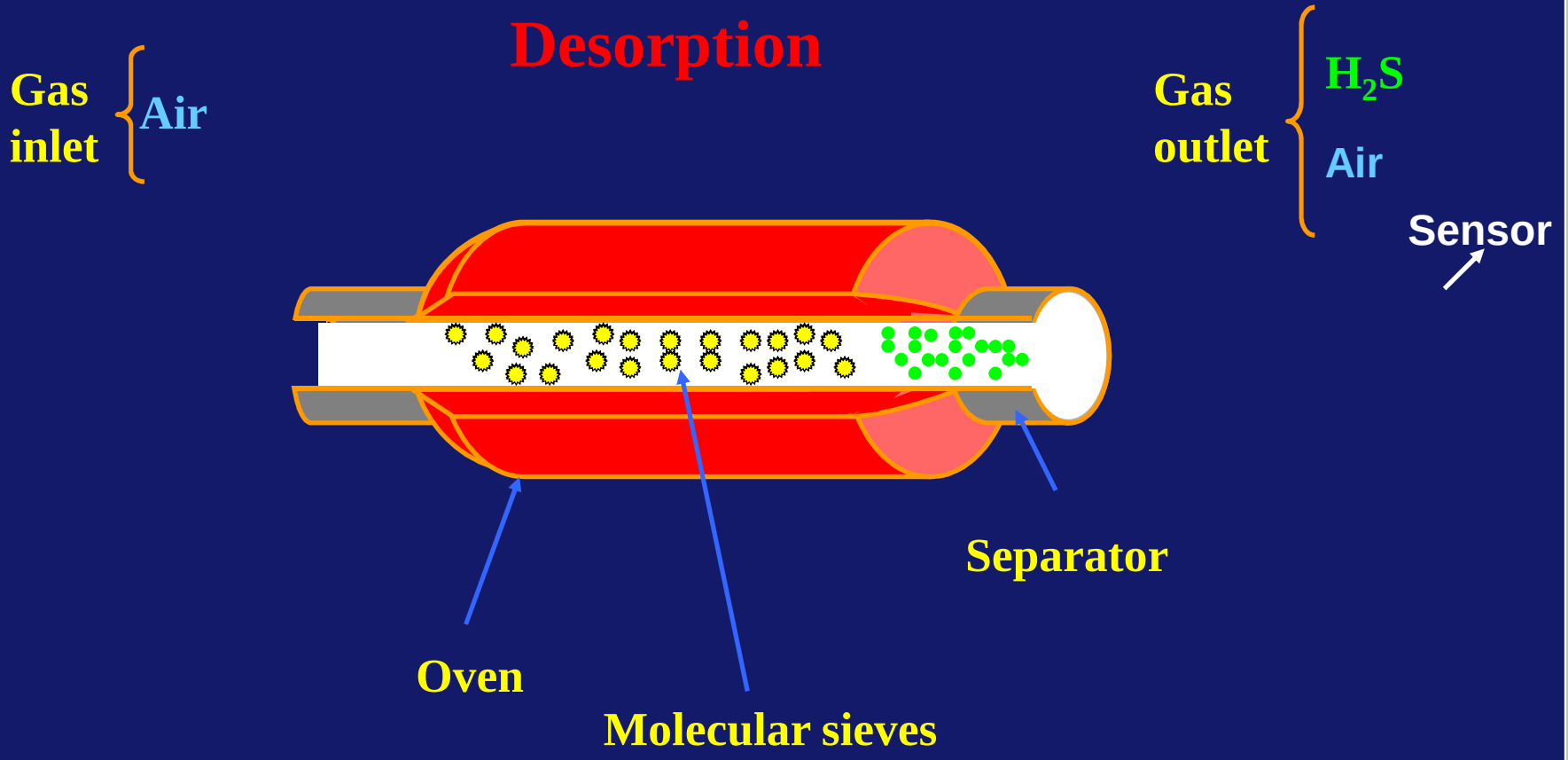




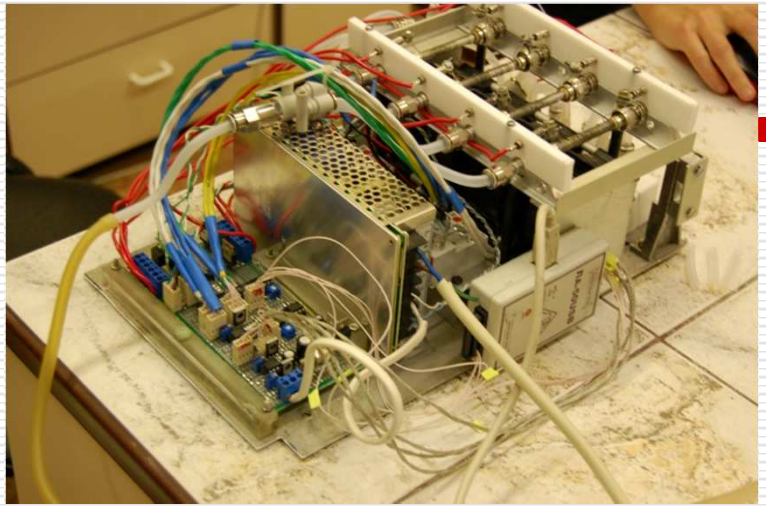
PRE-CONCENTRATION : PRINCIPLE OF OPERATION



PRE-CONCENTRATION : PRINCIPLE OF OPERATION



ФОКСИ-Лаб



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 62707

ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗАТОР (ВАРИАНТЫ)

Патентообладатель(ли): *ООО "Газоаналитические системы" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2006141409

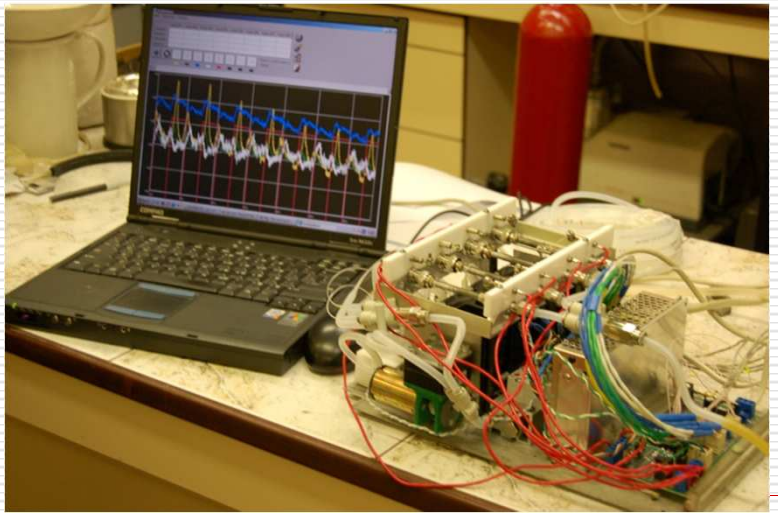
Приоритет полезной модели **23 ноября 2006 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации ***27 апреля 2007 г.***

Срок действия патента истекает **23 ноября 2011 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов



ПРЕДКОНЦЕНТРИРОВАНИЕ

H2S detection

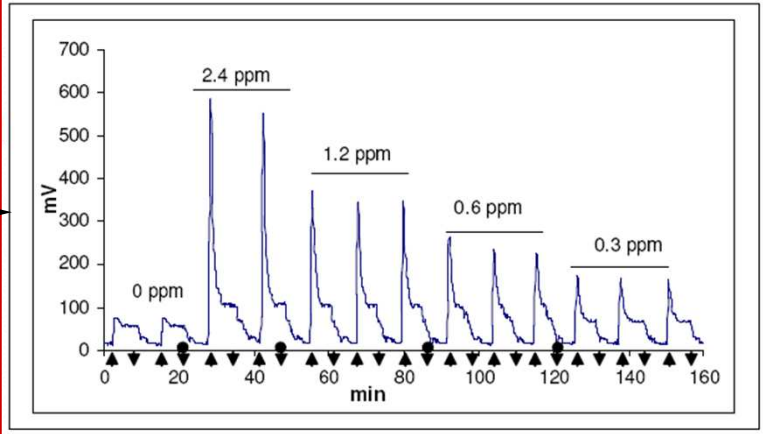
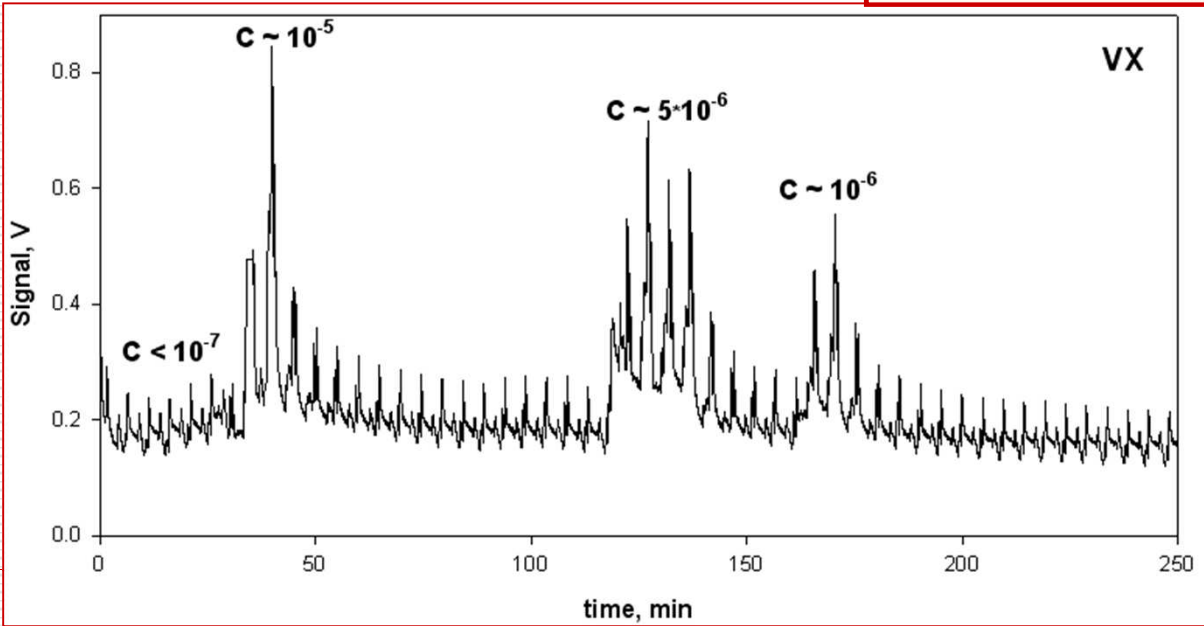
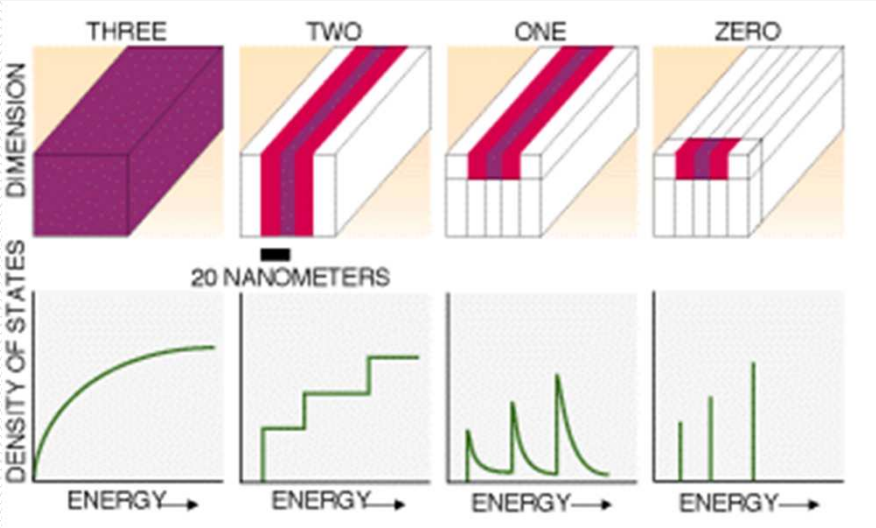


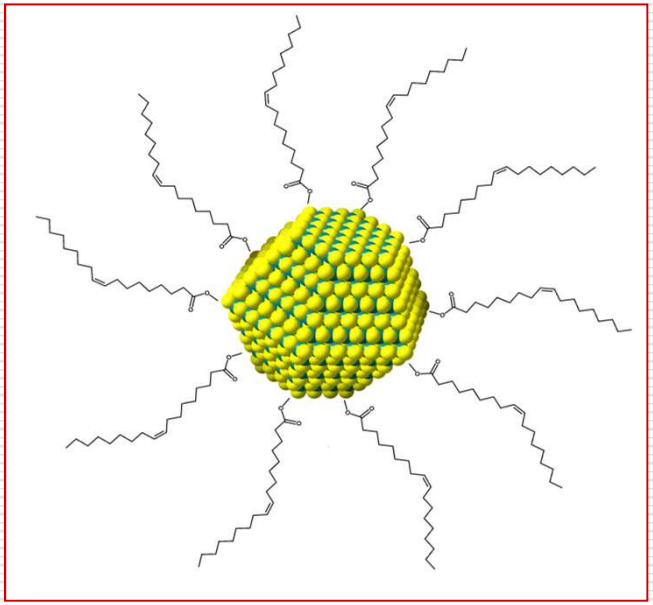
Figure 2. Detection of H_2S in different concentrations by combined concentrator-sensor system. (▲ - start of heating; ▼ end of heating, • moment of changing of H_2S concentration)



VX detection

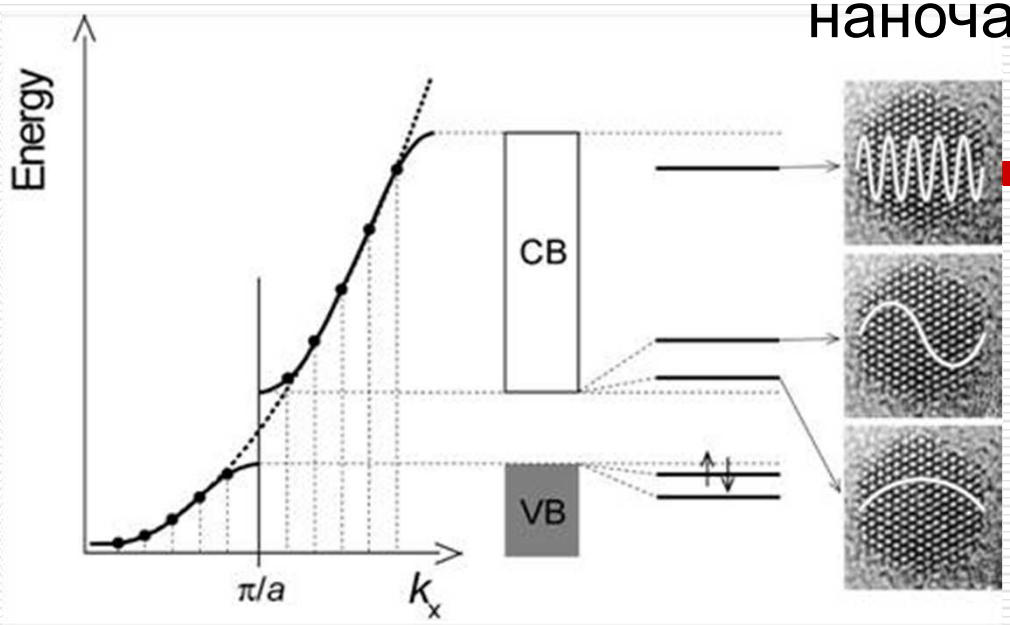
Квантовые точки
нульмерные наноматериалы
свойства зависят от размеров кристалла





Задача: получить монодисперсные нанокристаллы

Зависимость энергетического спектра от радиуса наночастицы



$$E \approx E_{(CdSe\ bulk)} + \frac{h^2 n^2}{2m_{e+h} R^2} - 1.8\frac{e^2}{\varepsilon \cdot R}$$

Квантовая поправка

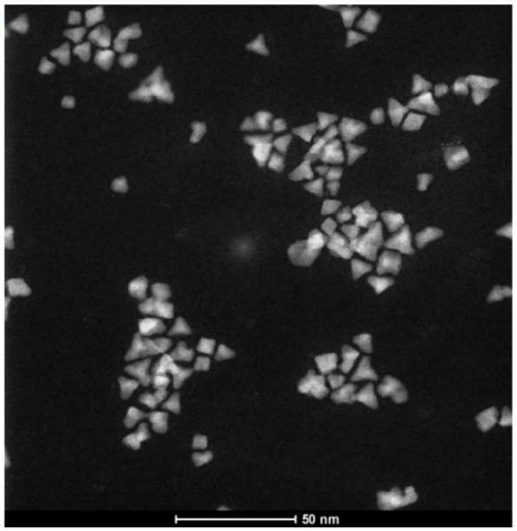
Электростатическая поправка

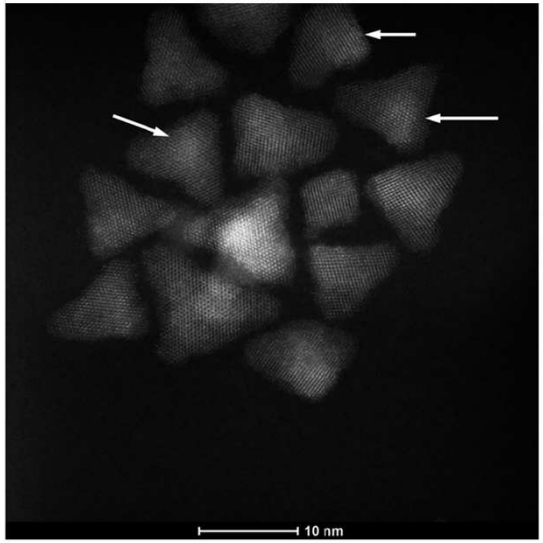
Для CdSe:

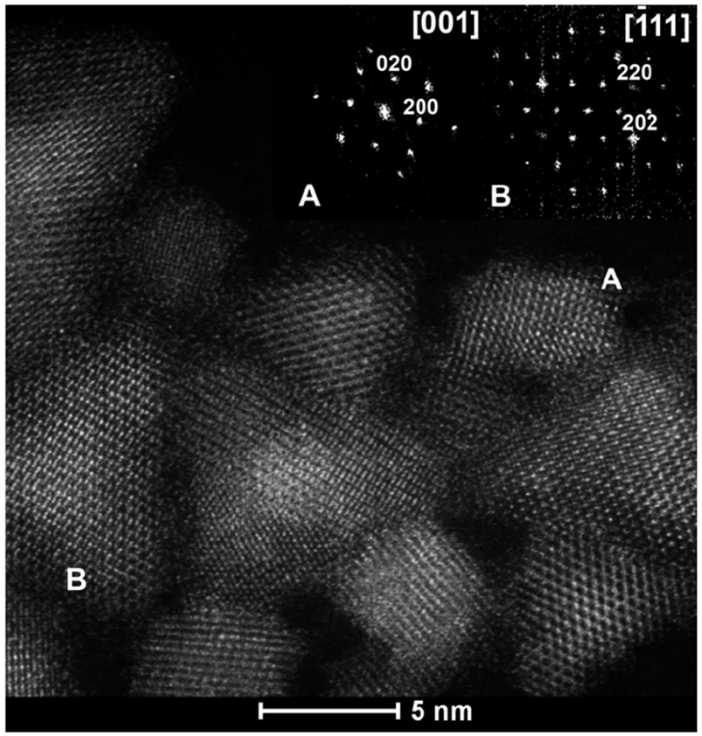
$$E_{VB} = E_{VB}^{bulk} - \frac{38}{R^{1.6}} \qquad E_{CB} = E_{CB}^{bulk} + \frac{8}{R^{0.6}} \qquad E_{BG}^{PE} = E_{CB} + E_{VB} + E_{bulk}^{CdSe}$$

Энергия связи экситона ~ $\frac{1}{R^{0.72}}$

Коллоидные квантовые точки под электронным микроскопом



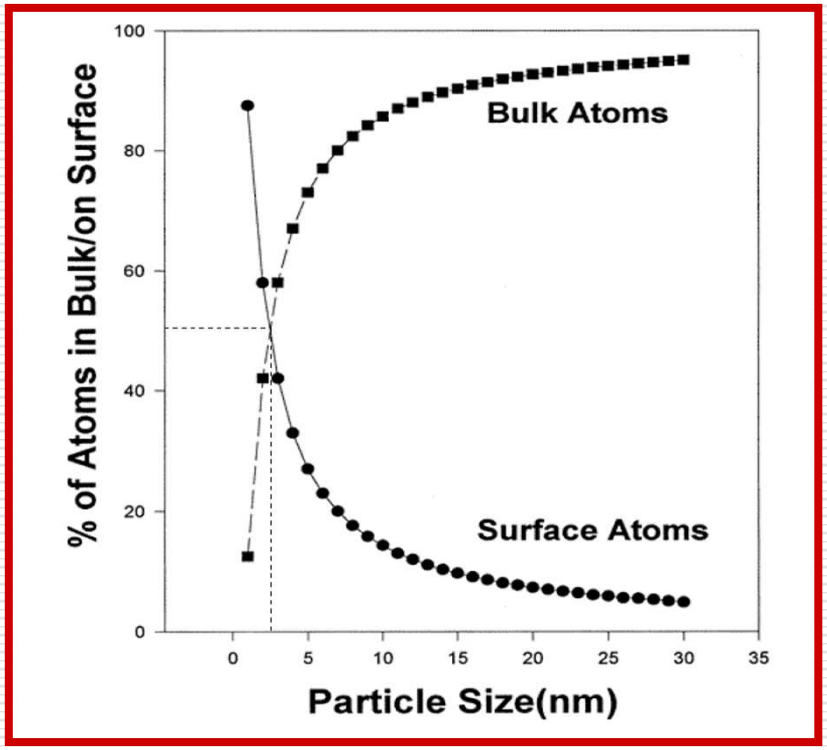




Люминесценция синтезированных образцов КТ CdSe при их возбуждении УФ-излучением с длиной около 365 нм

Уменьшение размера

Для кристалла CdTe диаметром 2 нм более 50% атомов на поверхности

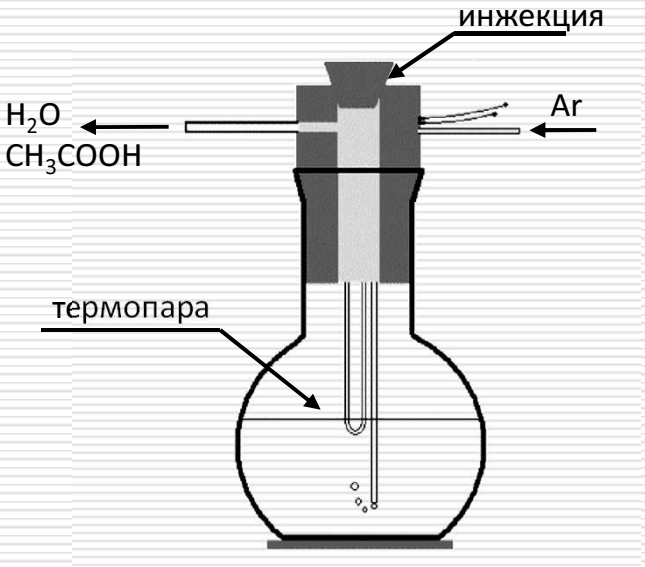


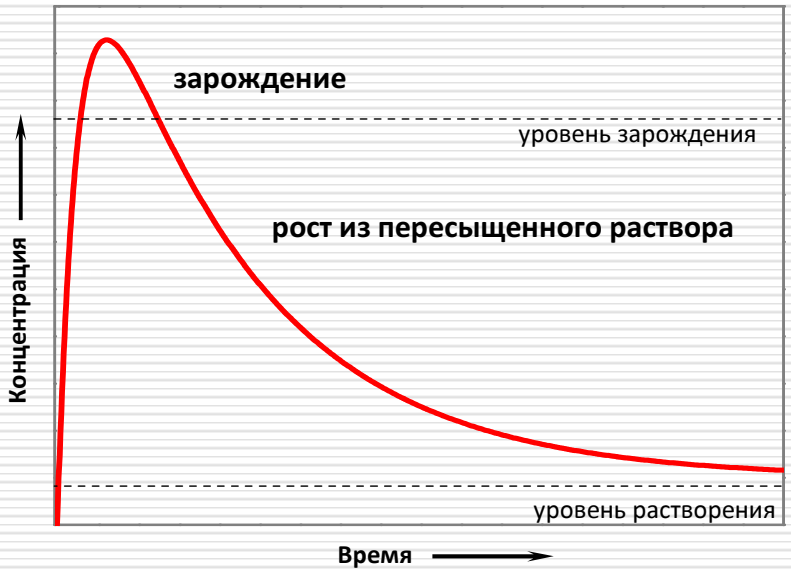
$$Cd(OAc)_2 \cdot + 2C_{17}H_{33}COOH \rightarrow Cd(C_{17}H_{33}COO)_2$$

$$Cd(C_{17}H_{33}COO)_2 + (C_8H_{17})_3PSe \rightarrow (CdSe)_n$$

$$(CdSe)_n + Cd(C_{17}H_{33}COO)_2 + (C_8H_{17})_3PS \rightarrow (CdSe)_n(CdS)_m$$

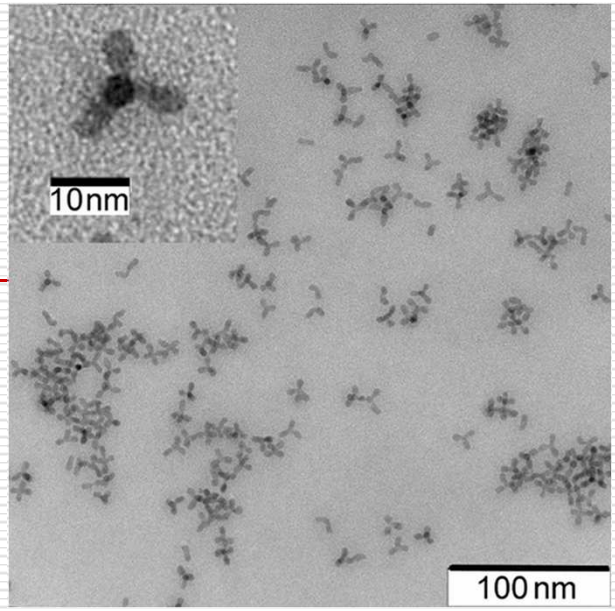
зарождение → рост → окончание синтеза → выделение

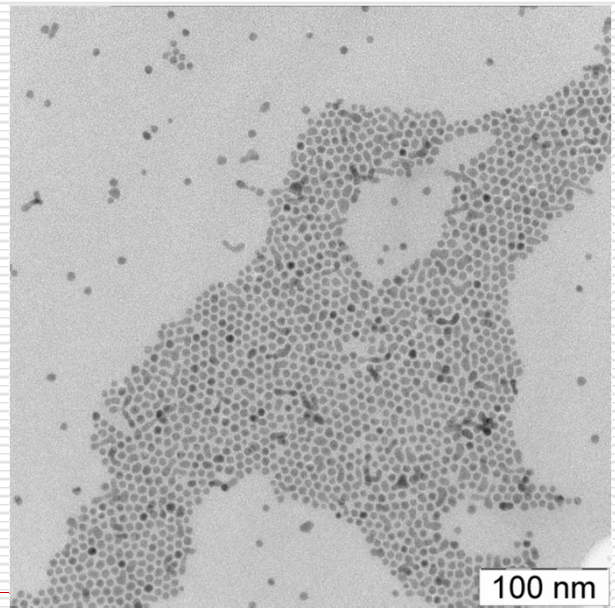




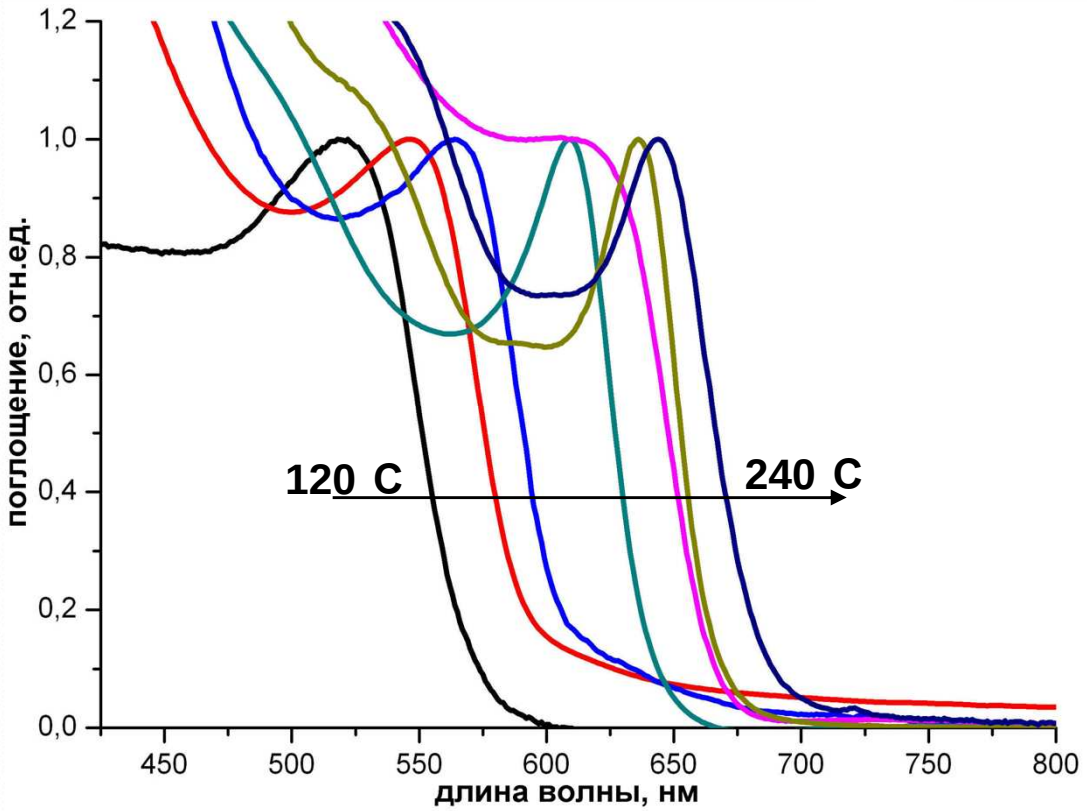
Неопределенность вклада поверхностной энергии

- влияние размера
- влияние морфологии
- влияние рельефа
- влияние адсорбированных молекул

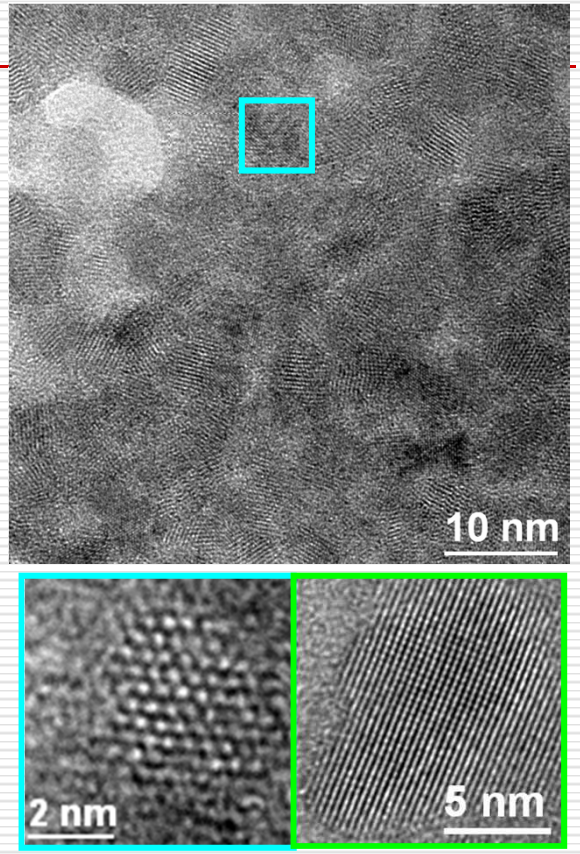




CdTe – зависимость размера и совершенства кристаллов от температуры



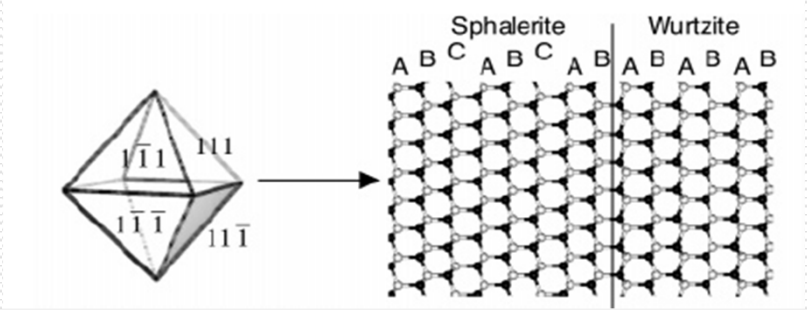
спектроскопия поглощения

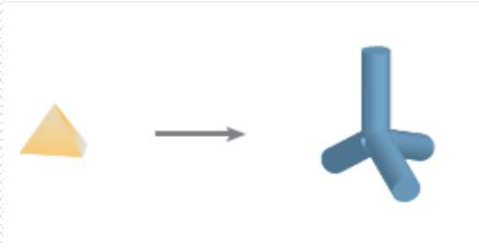


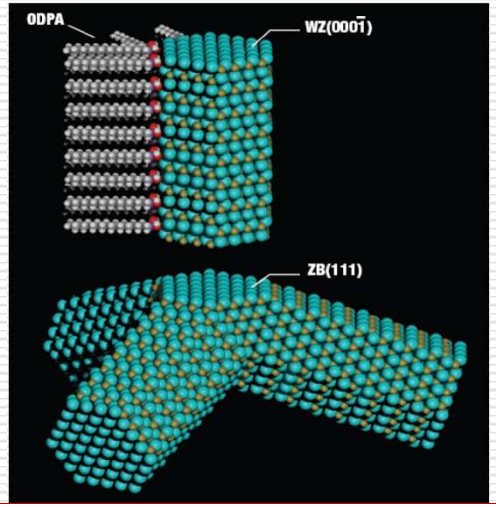
HRTEM

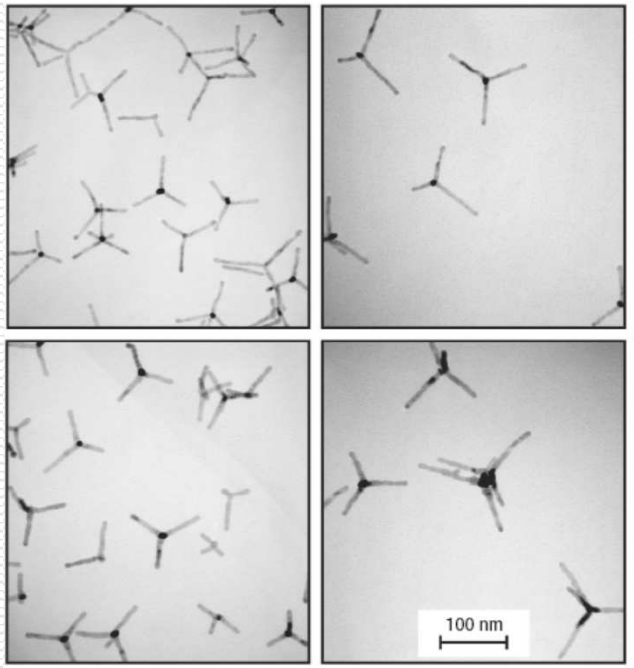
Размер	**~ 3,0–4,2 нм**
Дисперсия	**~ 5-7%**
Концентрация	**~ 10^{17} штук**
Выход	**~ 45%**

Нанотетраподы



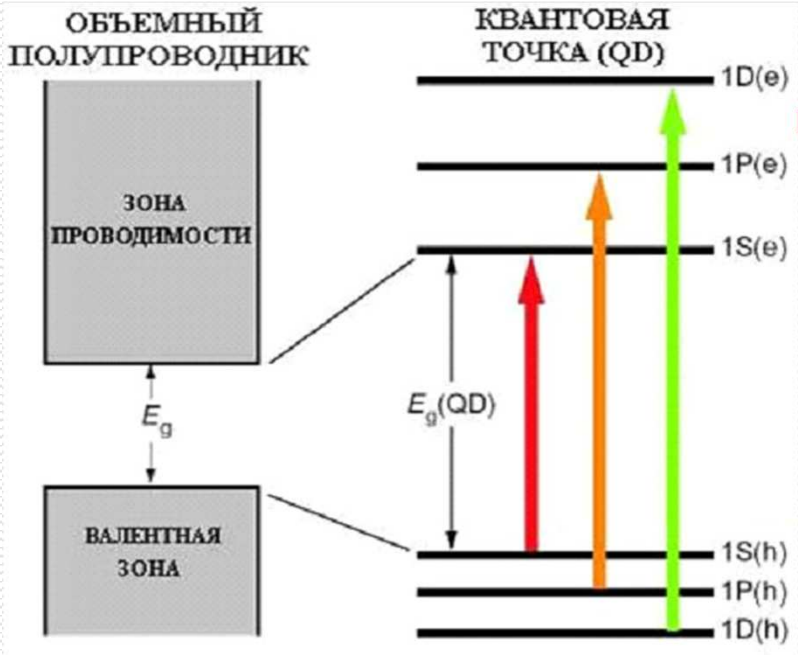


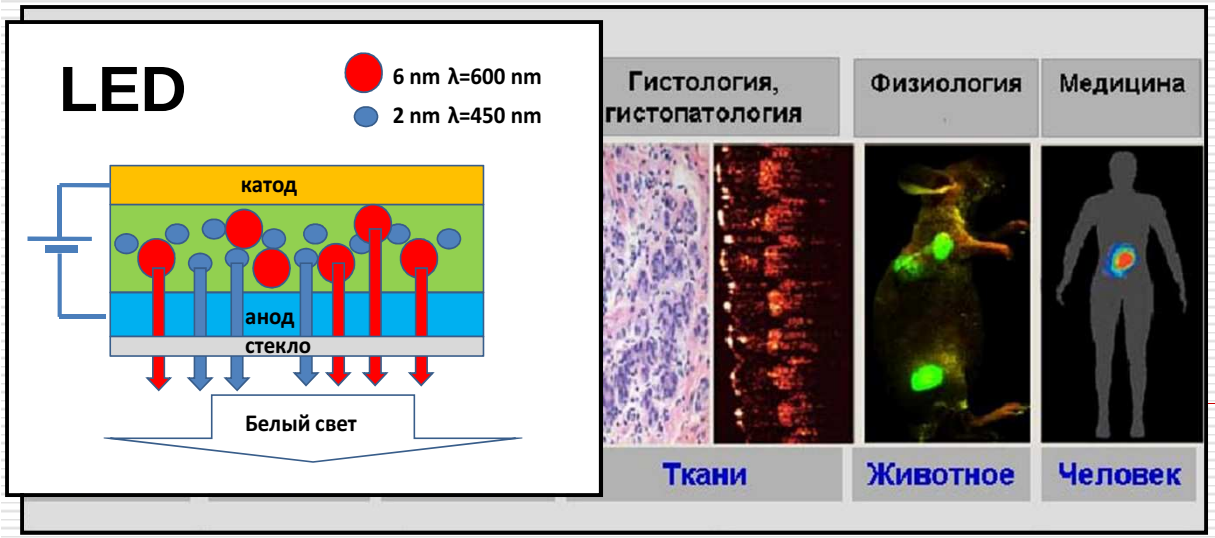




- Ядро - сфалерит
- Лучи - вюрцит

Коллоидные квантовые точки - Применение





СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ !!!