



ПОЛУПРОВОДНИКИ:

ОТ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ДО ГАЗОВЫХ сенсоров

Гаськов А.М.

*Лаборатория химии и физики полупроводниковых и
сенсорных материалов*

gaskov@inorg.chem.msu.ru

ПОЛУПРОВОДНИКИ

1953 – Ge

*Brattain and
Bardeen*

1954 – ZnO

Heiland

1957 – ZnO

Bielanski

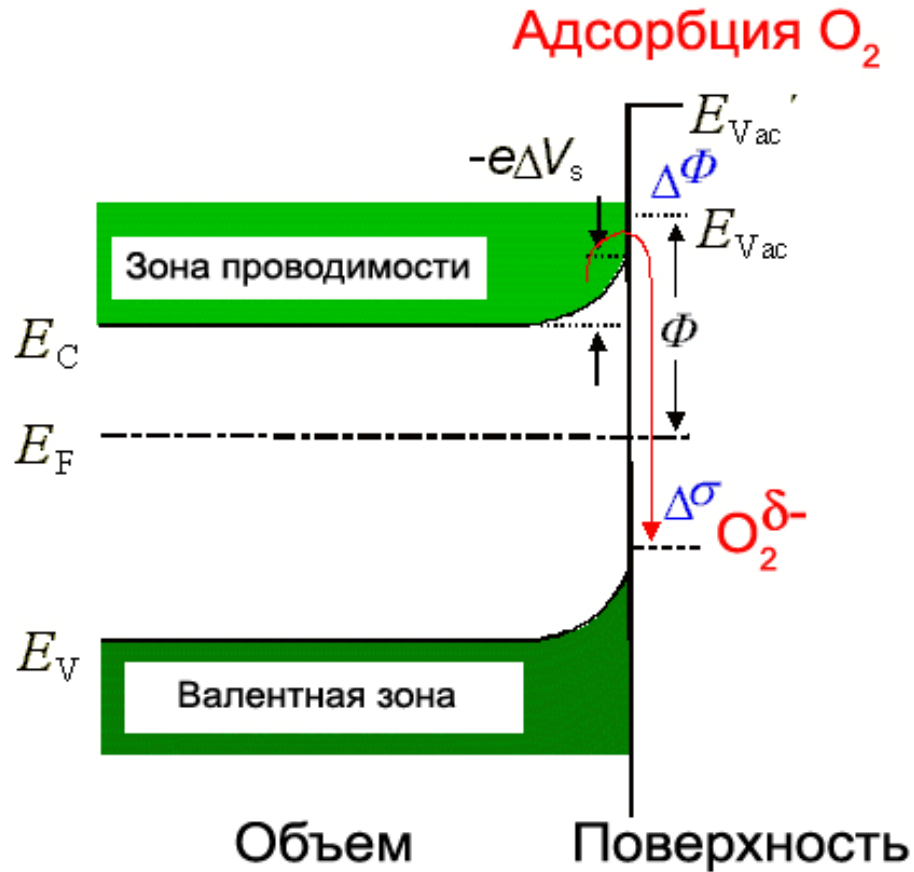
1962 – ZnO

Seiyama

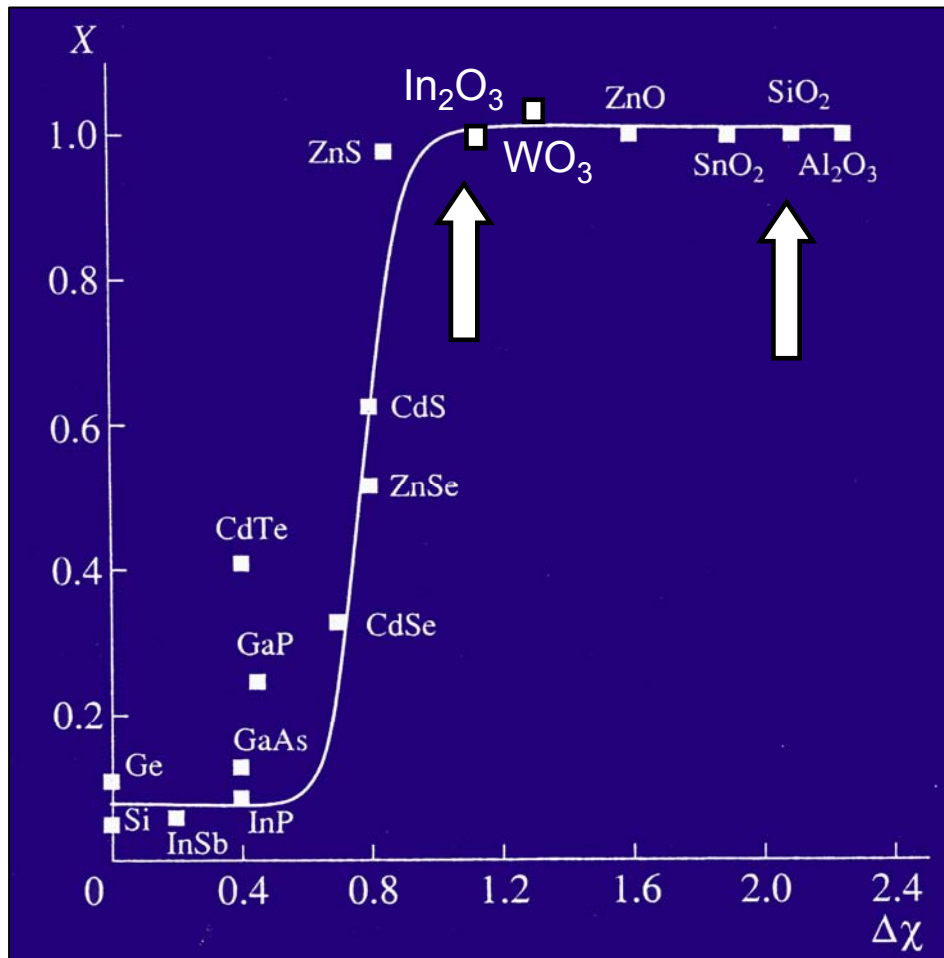


ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ

Механизм газовой чувствительности полупроводников



Относительная газовая чувствительность полупроводниковых материалов



Оксиды металлов

ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , WO_3

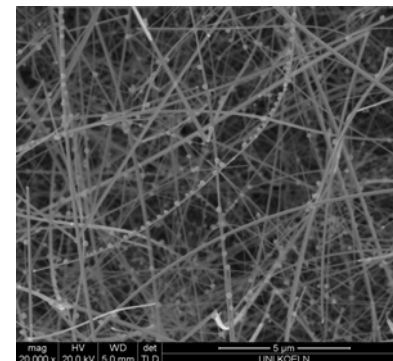
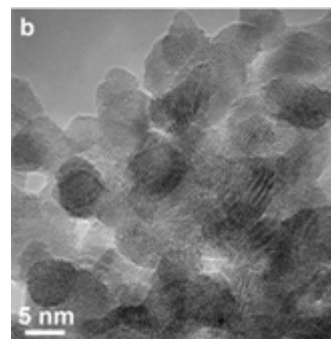
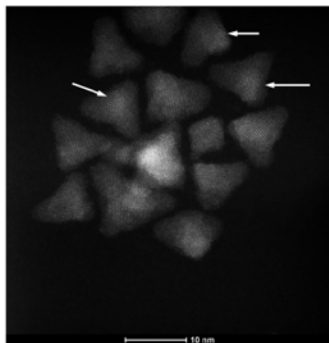
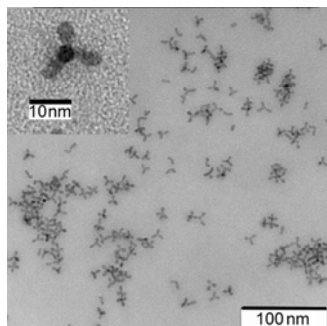
1. Полупроводники (n-type) E_g : 2.5 - 3.5 eV
2. Реакции окисления /восстановления на поверхности
3. Амфотерные кислотнo-основные свойства
4. Стабильность на воздухе

Актуальные проблемы газовых сенсоров

1. Уменьшение энергопотребления
2. Повышение чувствительности при детектировании следовых концентраций
3. Селективность: детектирование опасных веществ в газовой смеси
4. Быстродействие
5. Стабильность

*Лаборатория химии и физики
полупроводниковых и сенсорных
материалов (1993-2014)*

ХИМИЯ



ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ

Фундаментальные исследования :

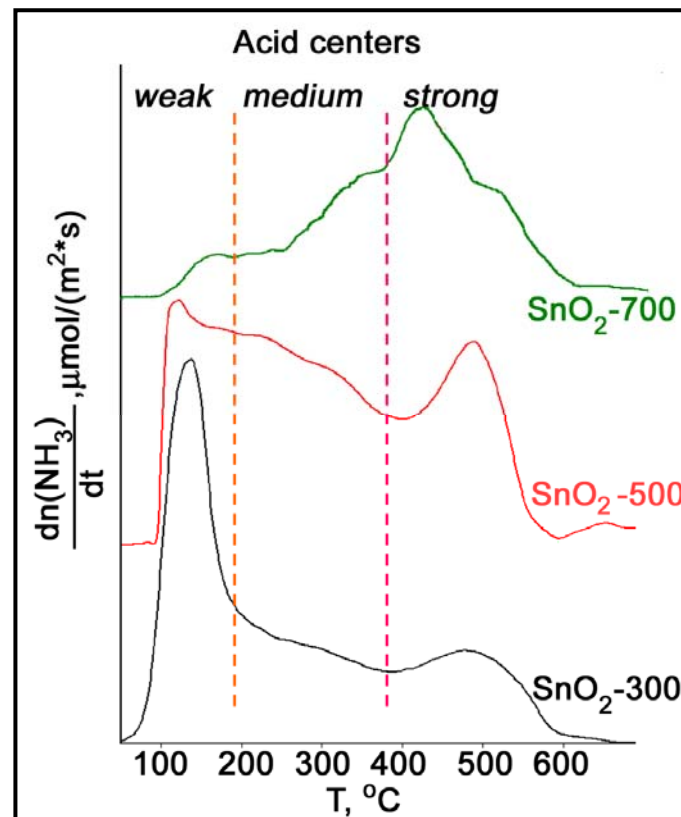
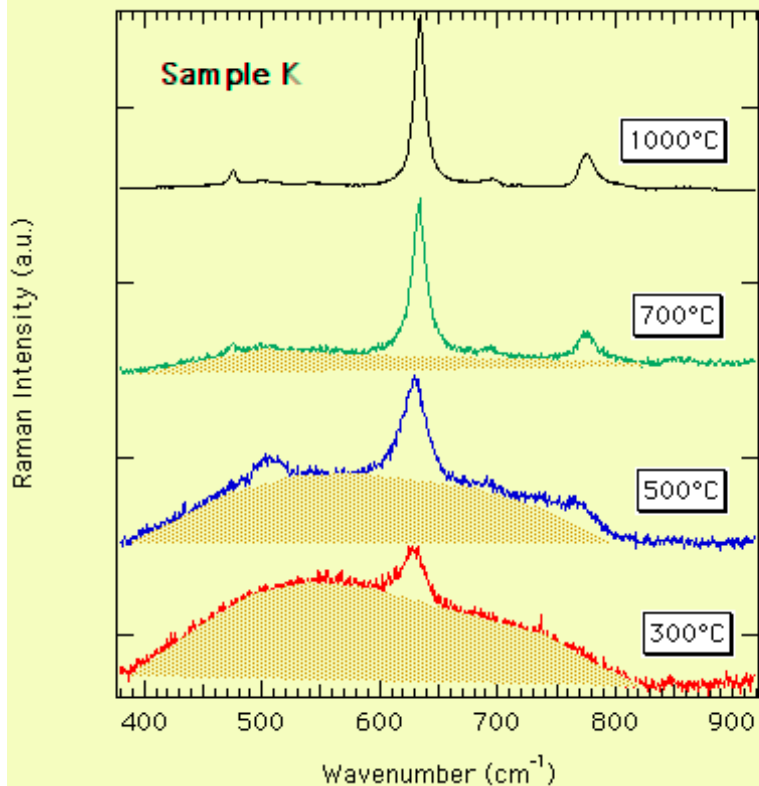
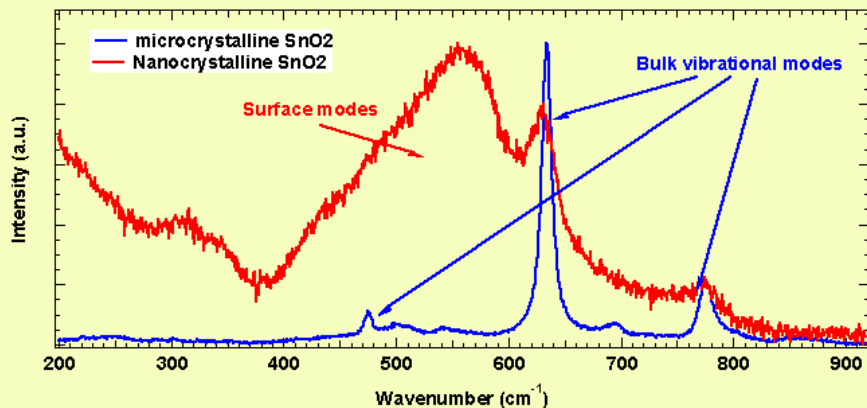
- 1. Синтез нанокристаллов и пленок полупроводниковых оксидов с контролируемым размером кристаллитов*
- 2. Исследование поверхности : природы и концентрации адсорбционных центров на поверхности, электронного состояния модификатора (in situ).*
- 3. Модификация поверхности каталитическими кластерами, органическими макроциклическими рецепторами*
- 4. Синтез сенсibilизированных материалов : нанокристаллические оксиды + квантовые точки*
- 5. Электрофизические исследования в контролируемой атмосфере, механизм формирования сенсорного сигнала .*
- 6. Сенсорный сигнал в условиях светового облучения*

Методы синтеза нанокристаллических полупроводников.

1. Пиролиз аэрозолей органических и неорганических соединений
2. Лазерное испарение
3. Магнетронное испарение
4. Химическое осаждение из водных и органических растворов
5. CVD метод
6. ПЖК

- Тонкие пленки
- Порошки
- Квантовые точки
- Гетероструктуры
- Нитевидные кристаллы

Влияние размера нанокристаллов



Structural characterization of nanocrystalline SnO₂ by X-ray and Raman spectroscopy, J. of Solid State Chemistry. 1998, vol 135, p 78-85.

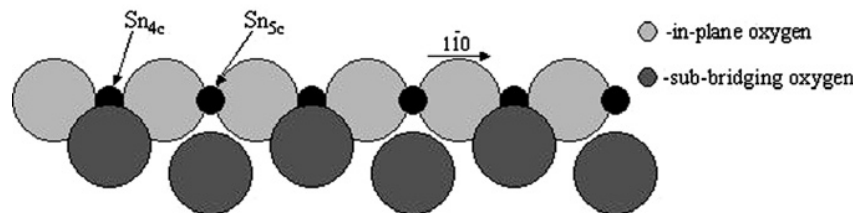
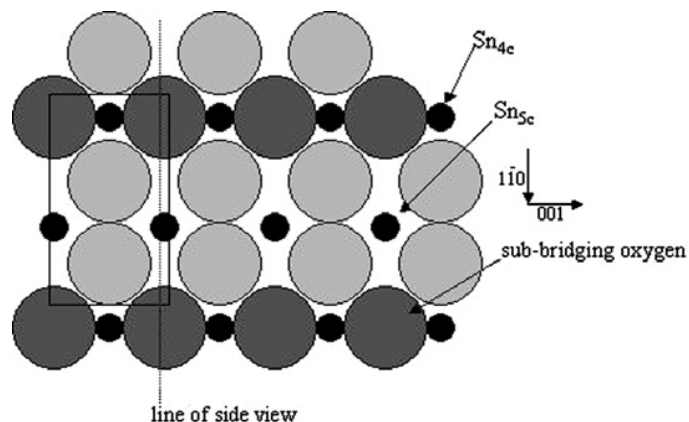
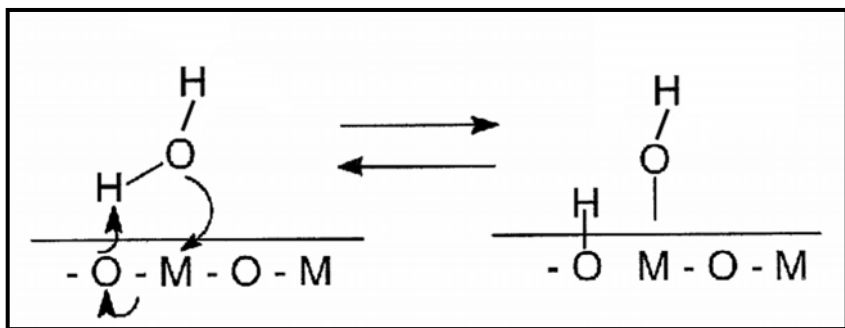
Адсорбционные центры:

Кислотные и основные центры
Льюиса

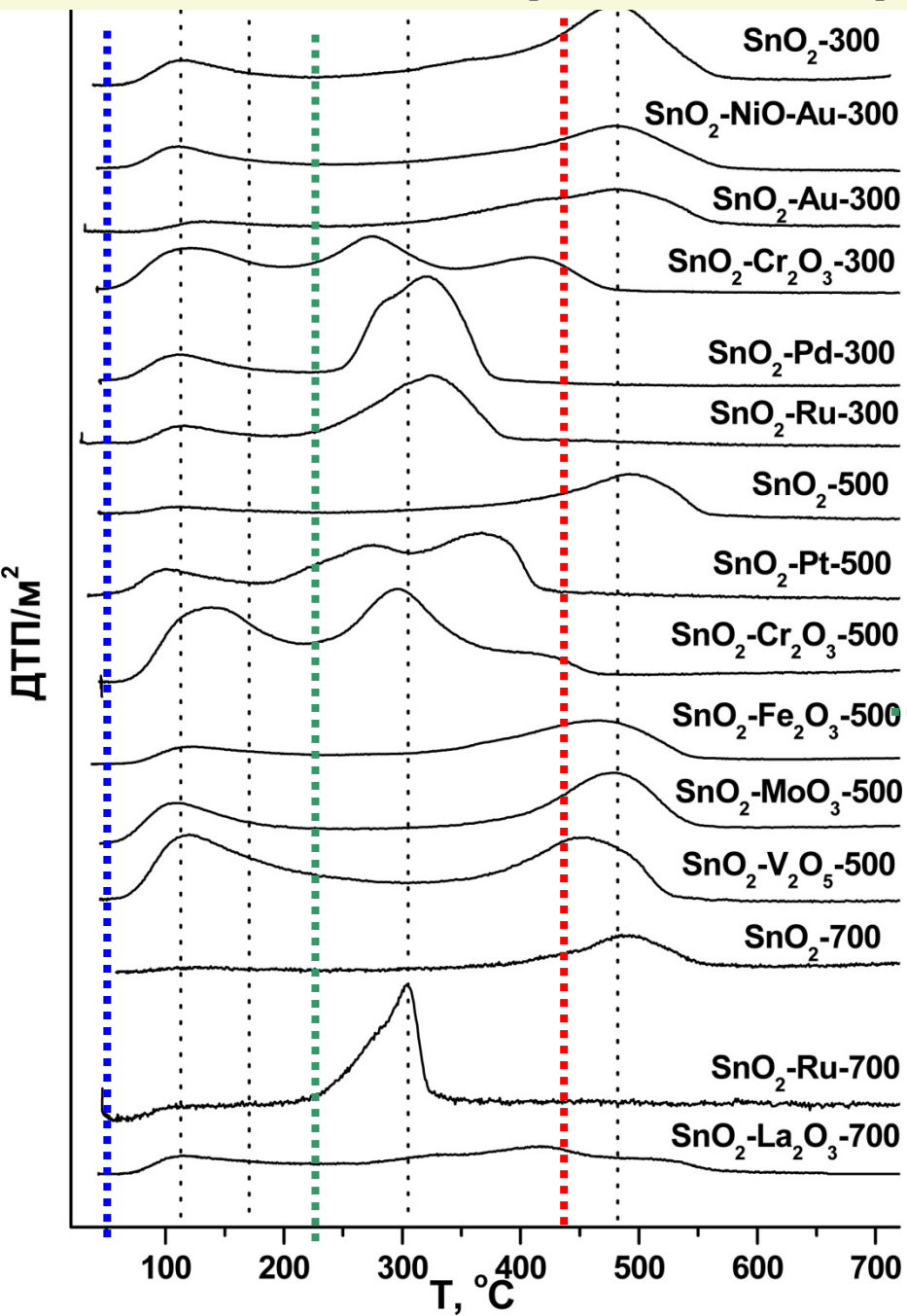
B: - O^{2-} , O^{n-}_{ads}

A: - Sn_{4c} , Sn_{5c}

Brønsted кислотные центры –
гидроксильные группы



Кислотные центры на поверхности материалов (ТПД- NH_3)

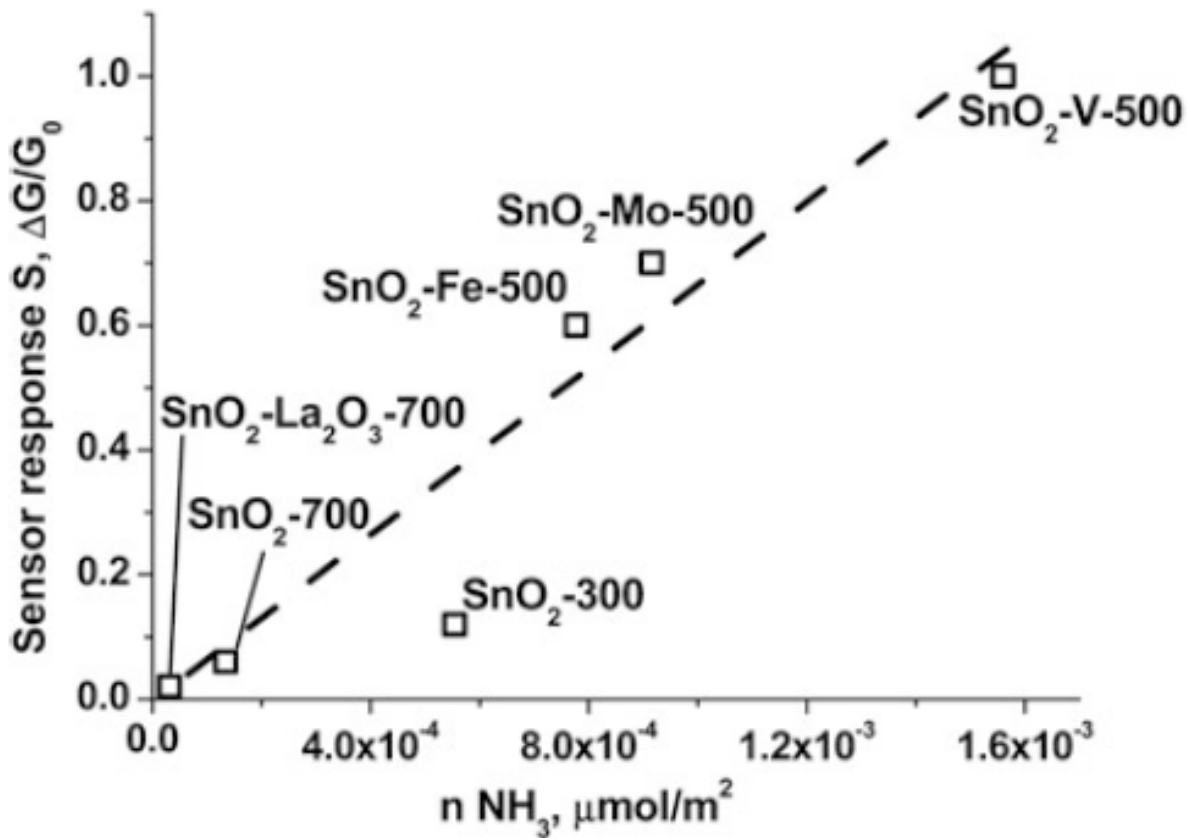


Десорбция NH_3 с центров
бренстедовской кислотности

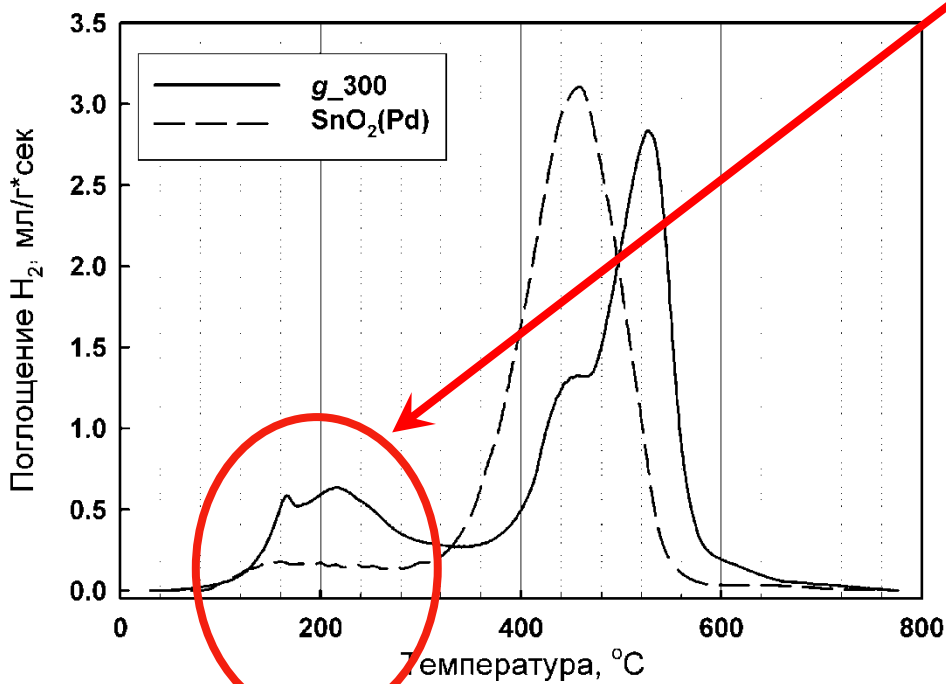
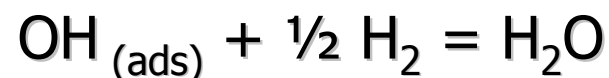
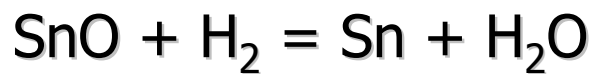
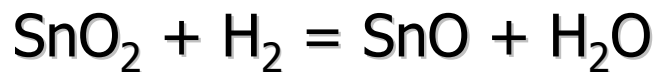
Десорбция NH_3 с центров
люисовской кислотности

Десорбция продуктов окисления
 NH_3 хемосорбированными
формами кислорода

Зависимость сенсорного сигнала на NH_3 от концентрации кислотных центров на поверхности

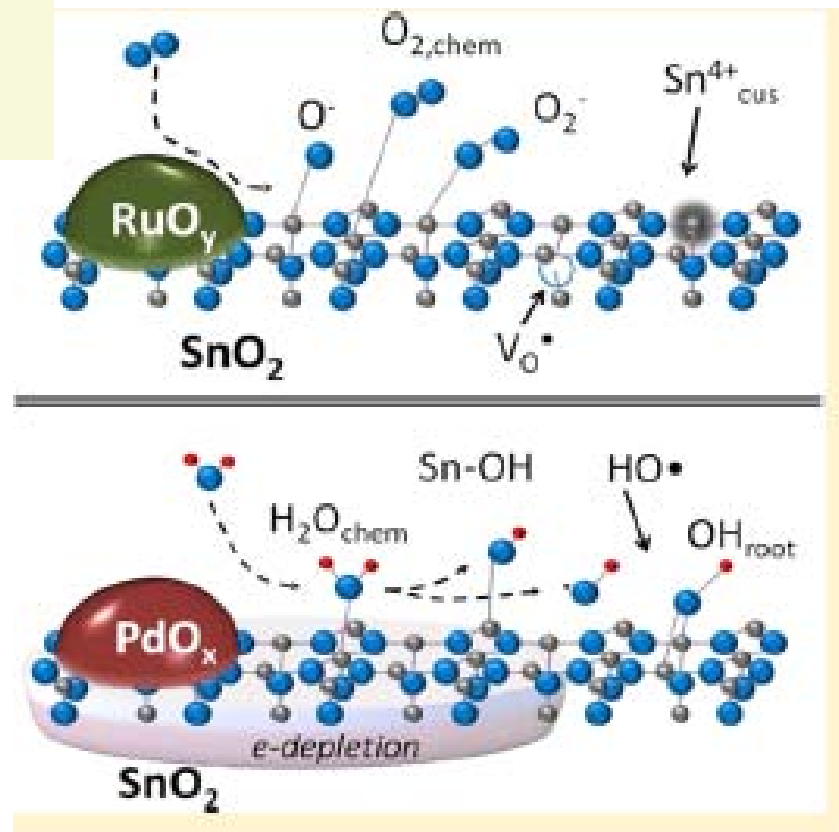
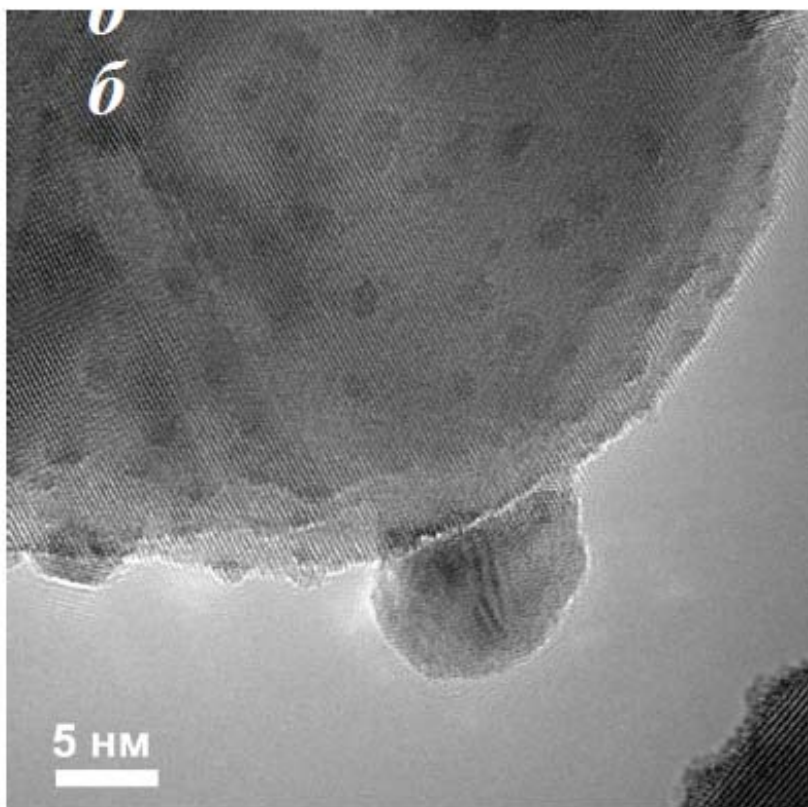


Активность материалов в реакциях окисления - восстановления



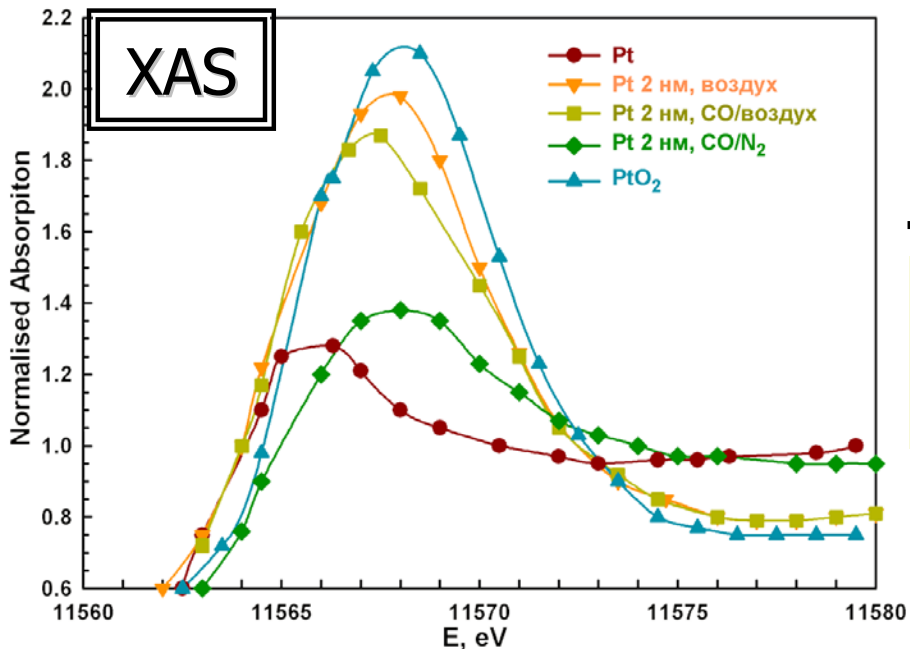
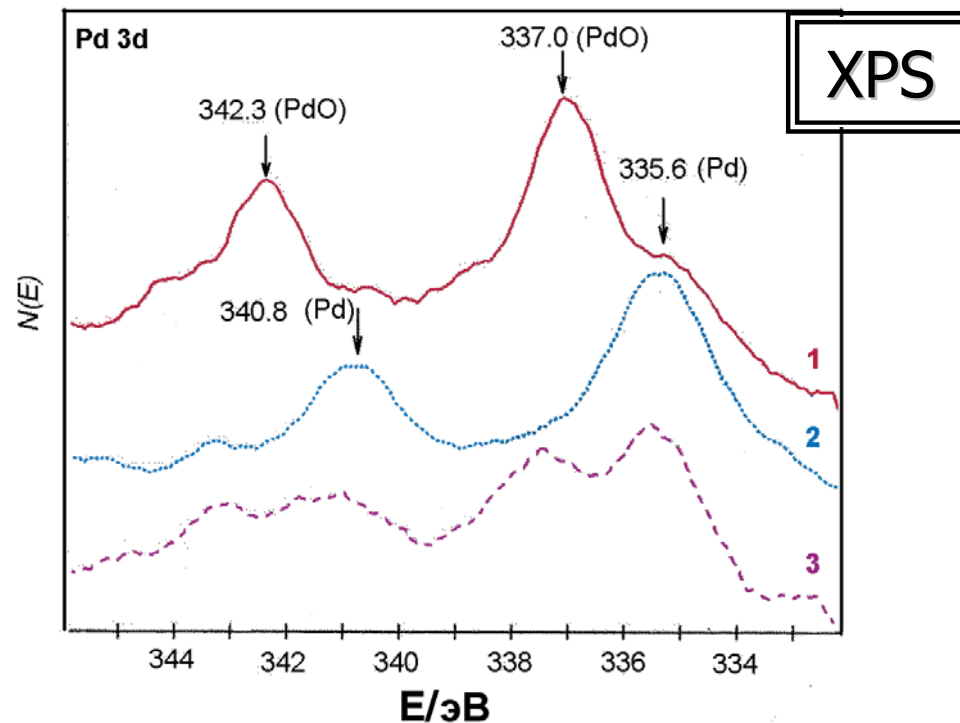
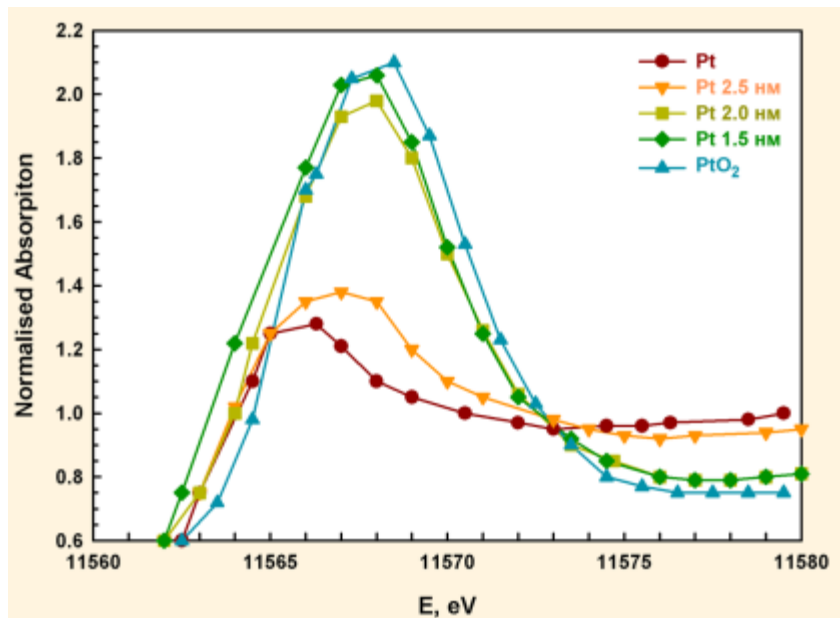
Материал	Поглощение H_2 мкмоль/ м^2
SnO_2	36
$\text{SnO}_2 - \text{Au}$	44
$\text{SnO}_2 - \text{NiO}$	38
$\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	32
$\text{SnO}_2 - \text{Pd}_n\text{O}_m$	18
$\text{SnO}_2 - \text{Pt}_n\text{O}_m$	12
$\text{SnO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$	6

Влияние модификаторов на реакционную способность



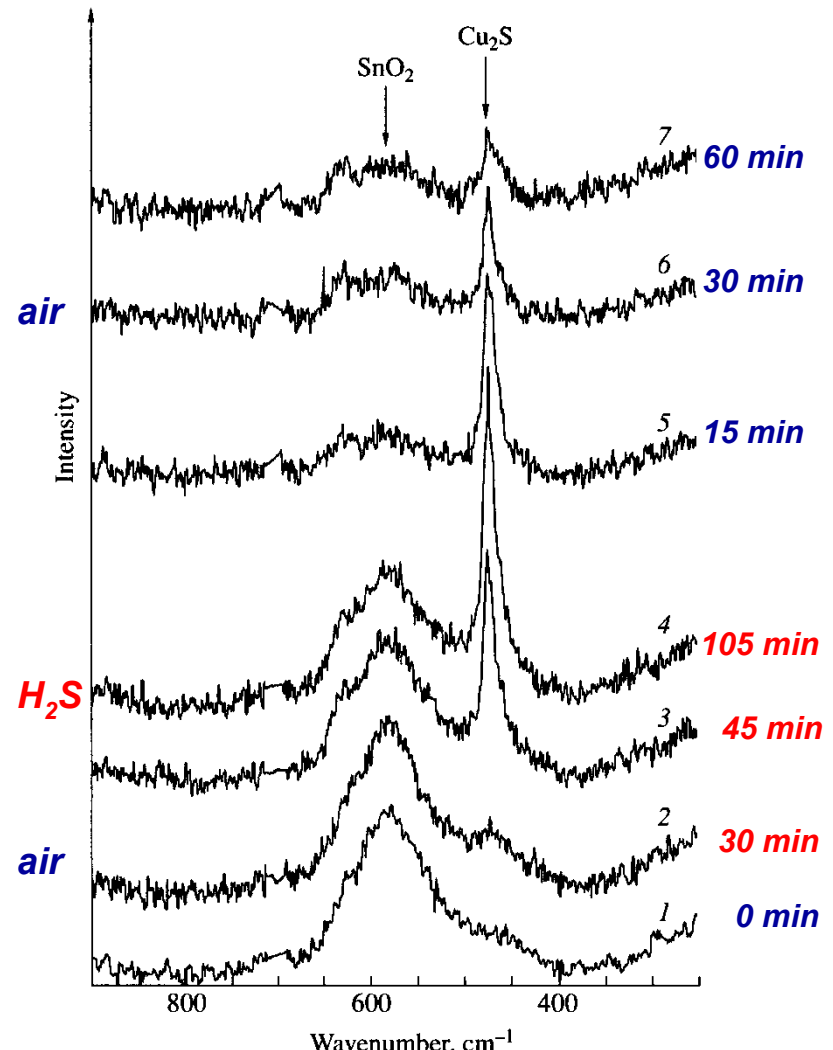
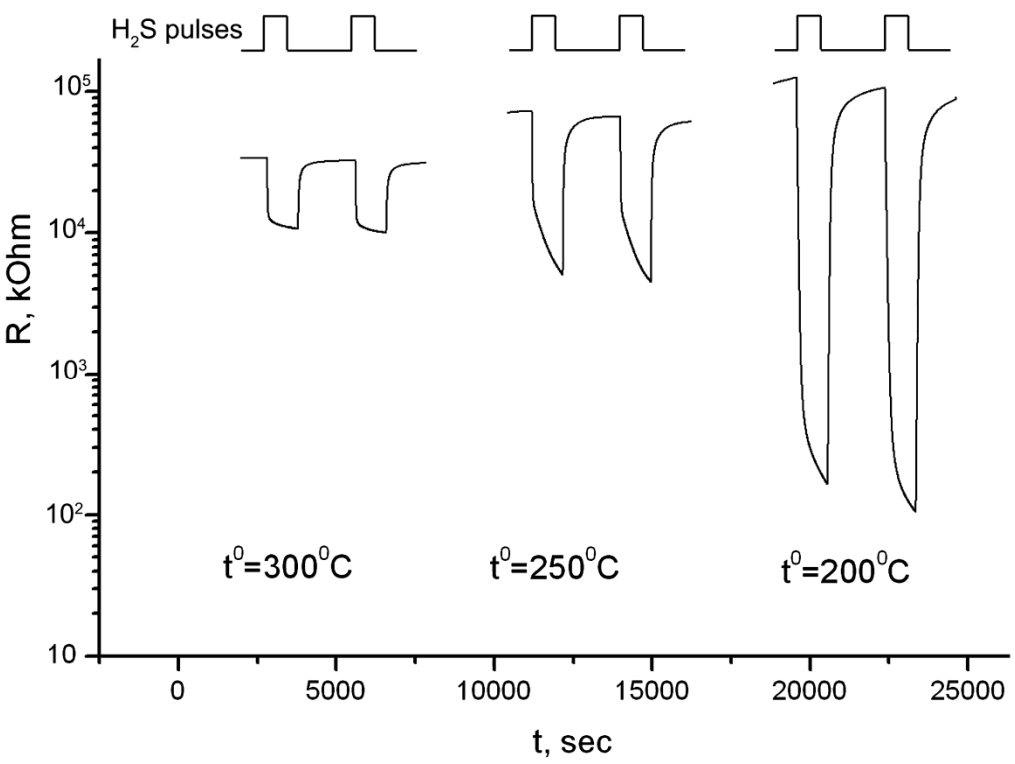
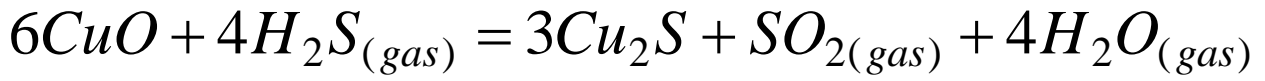
Active sites on nanocrystalline tin dioxide surface: Effect of Pd and Ru oxide clusters. *J. of Phys. Chem.* 2014. vol. 118, p. 21541

Электронное состояние кластеров модификаторов



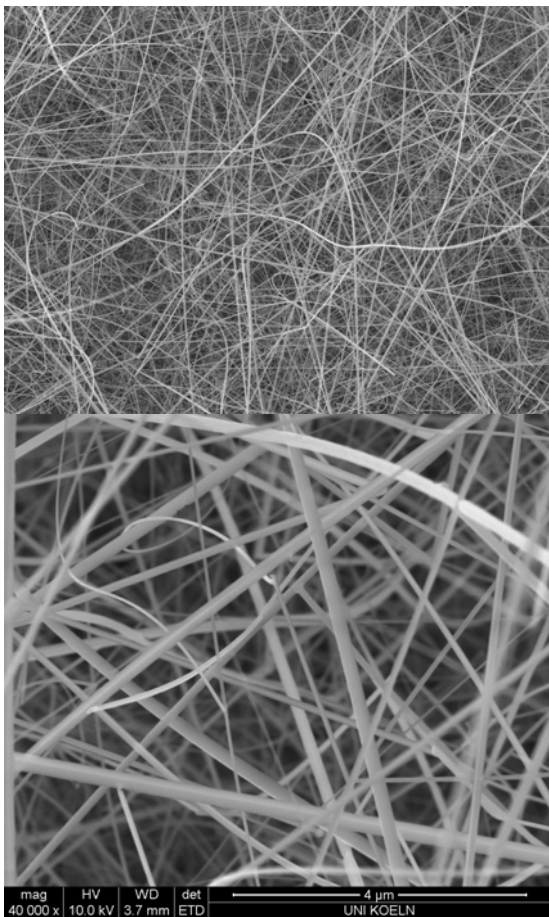
Role of Pt aggregates in Pt/SnO₂ thin films used as gas sensors. J. of Electrochem. Soc. 2000. vol.147.p. 3131-3138

Сенсорные свойства SnO₂/(CuO, NiO) по отношению к H₂S



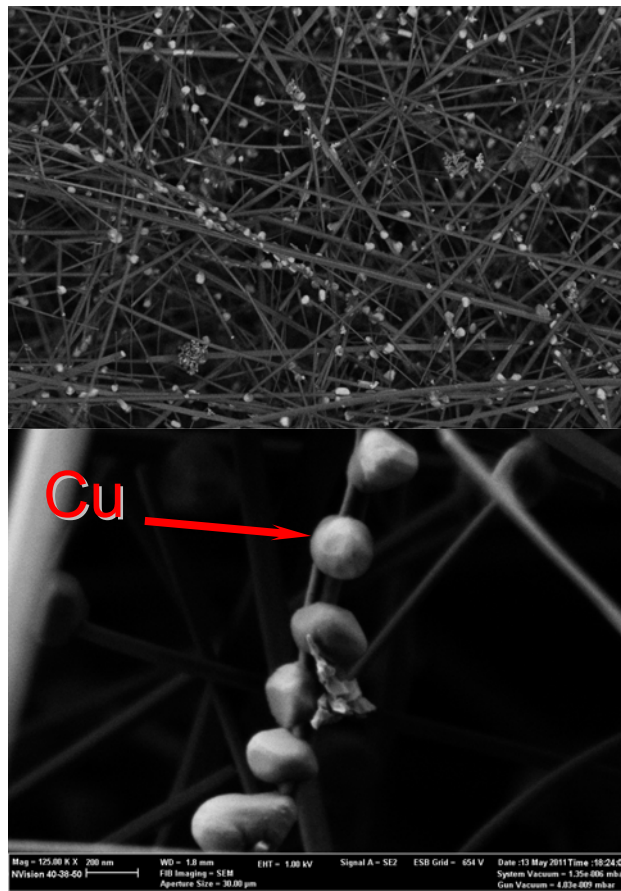
Copper and Nickel doping effect on interaction of SnO₂ thin films with H₂S. *J. Mater, Chem.* 1997. vol.7, p.1174-1176

Нитевидные гетероструктуры n-SnO₂ /p-CuO



SnO₂

$R = 1.5 \cdot 10^6 \text{ Ом}$



SnO₂/Cu

$R = 50 \text{ Ом}$

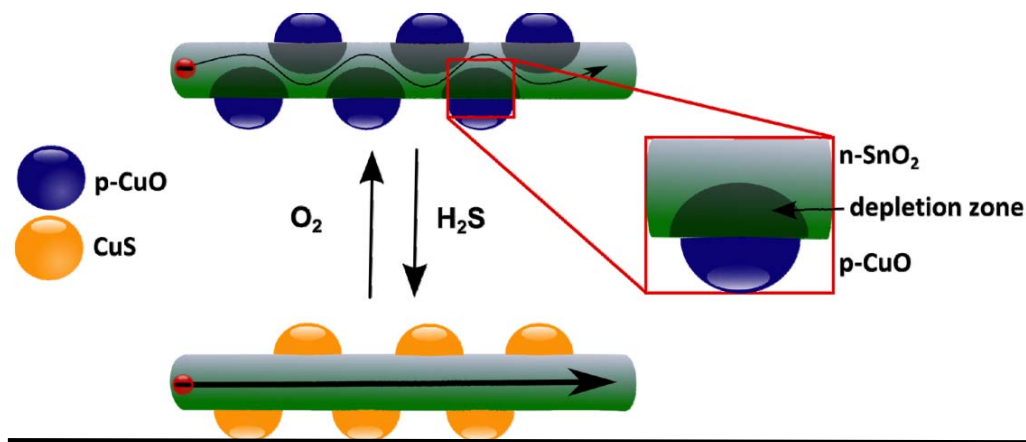
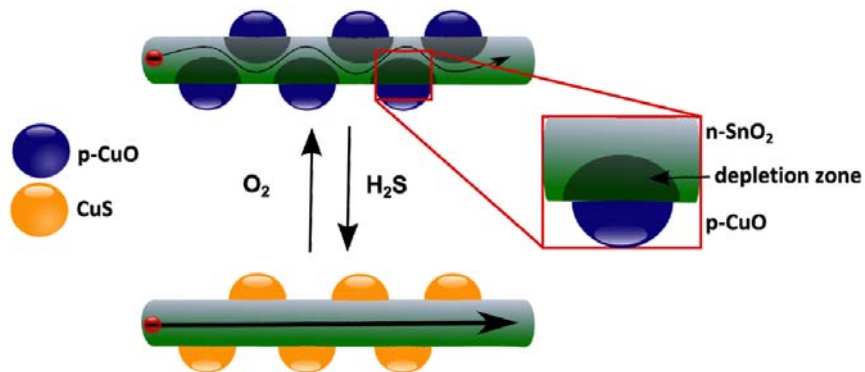
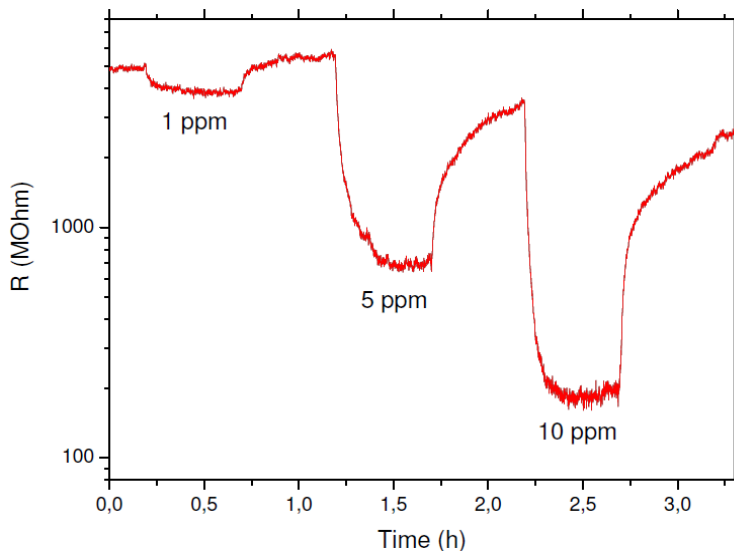
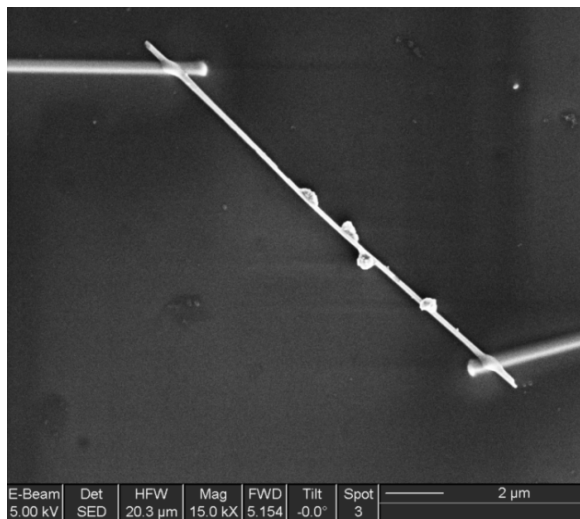


SnO₂/CuO

после окисления

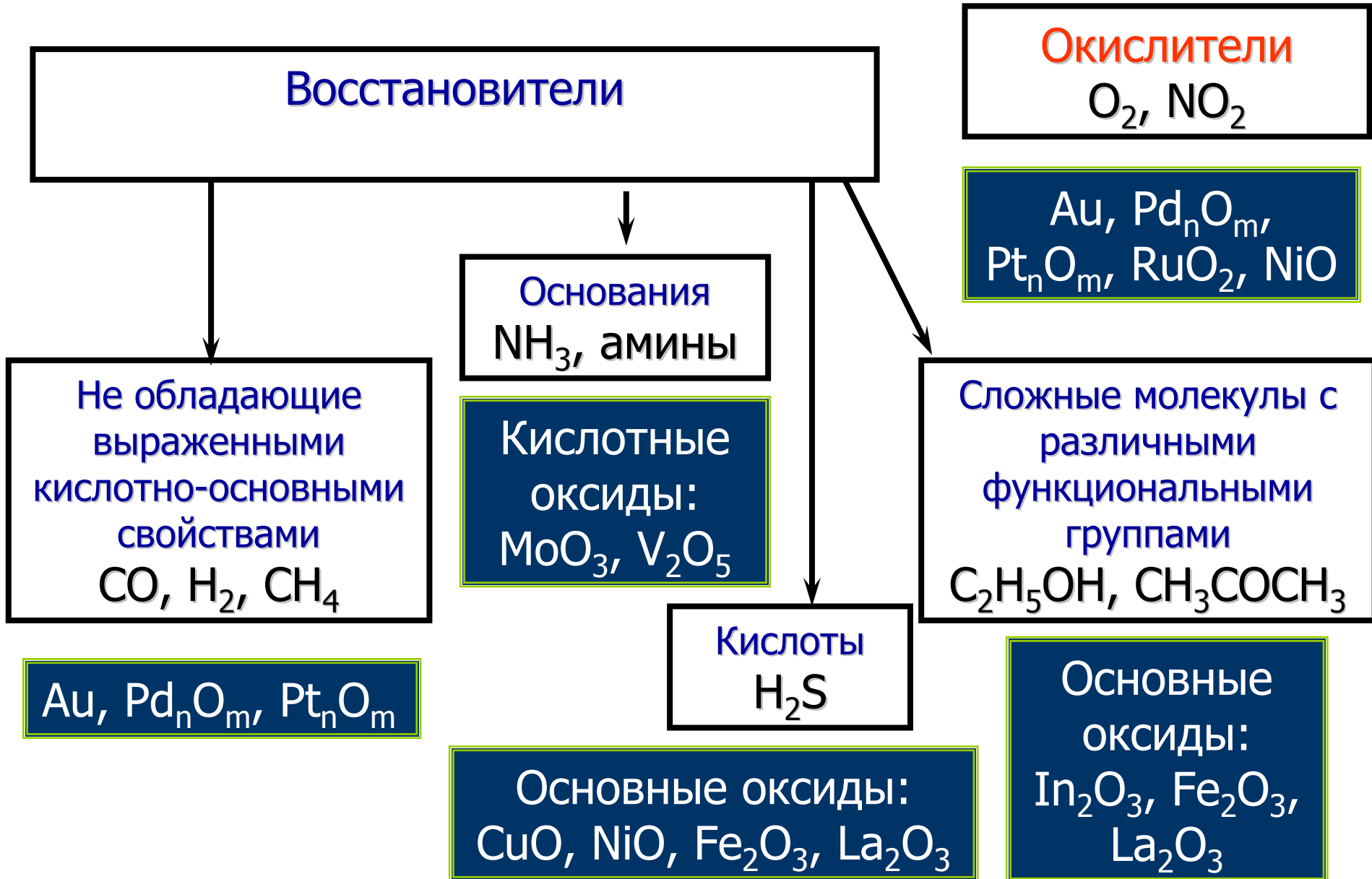
$R > 2 \cdot 10^9 \text{ Ом}$

Сенсоры на одном нитевидном кристалле $n\text{-SnO}_2$ / $p\text{-CuO}$

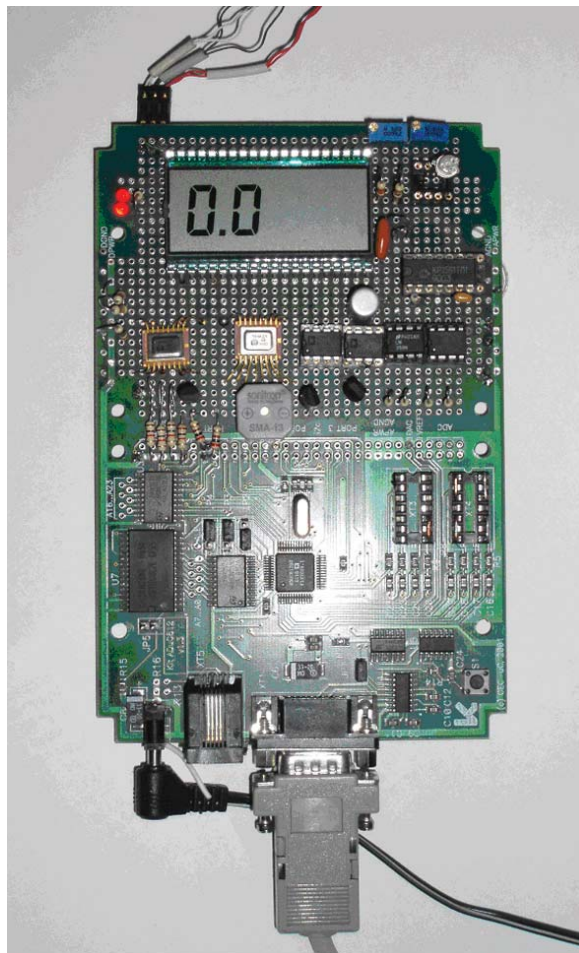


*Heterostructure $p\text{-CuO}$ (nanoparticle)/ $n\text{-SnO}_2$ (nanowire) device for selective H_2S detection. **Sens. & Act. 2013. vol.181.p.130-135***

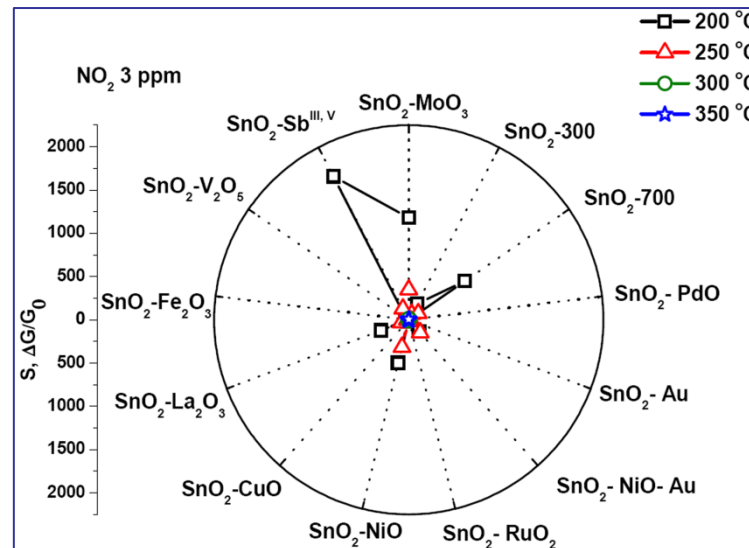
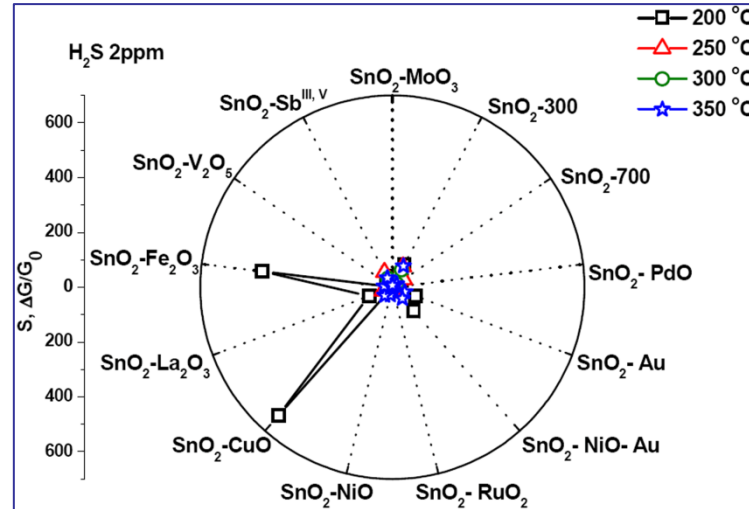
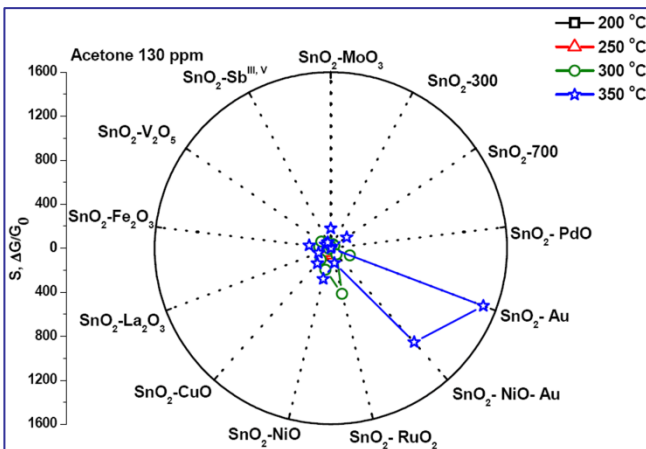
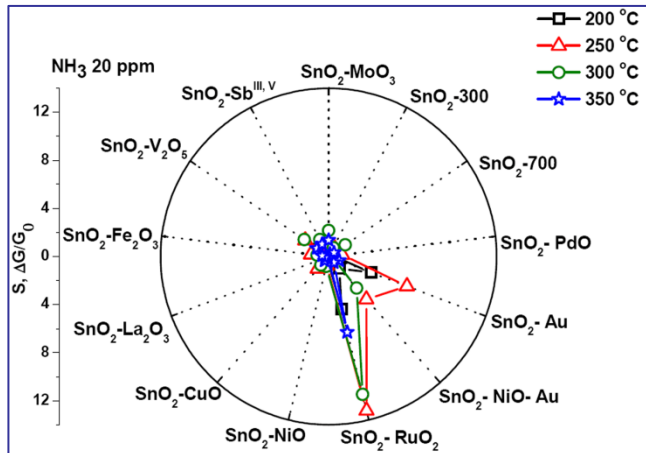
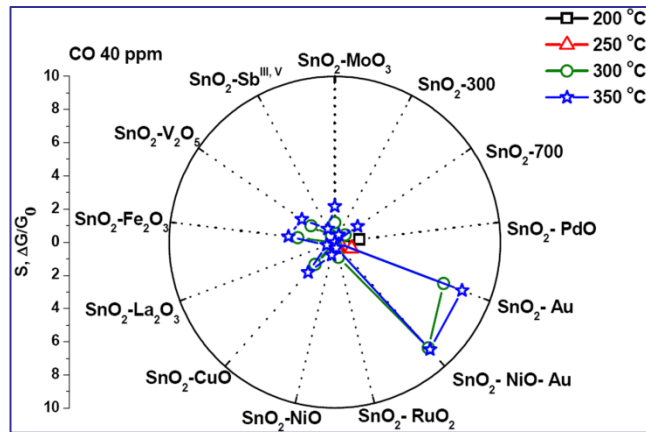
Выбор модификаторов для повышения специфичности взаимодействия с газами



Полупроводниковые газовые сенсоры на микроэлектронных чипах



Банк данных сенсорных материалов



Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров. **Успехи химии 2013 т.82 917-941**

Krivetskiy V., Rumyantseva M., Gaskov A. Design, synthesis and application of metal oxide based sensing elements: A chemical principles approach. **In: Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors, Integrated Analytical Systems. Springer Science+Business Media, New York, 2013, p. 69-116.**

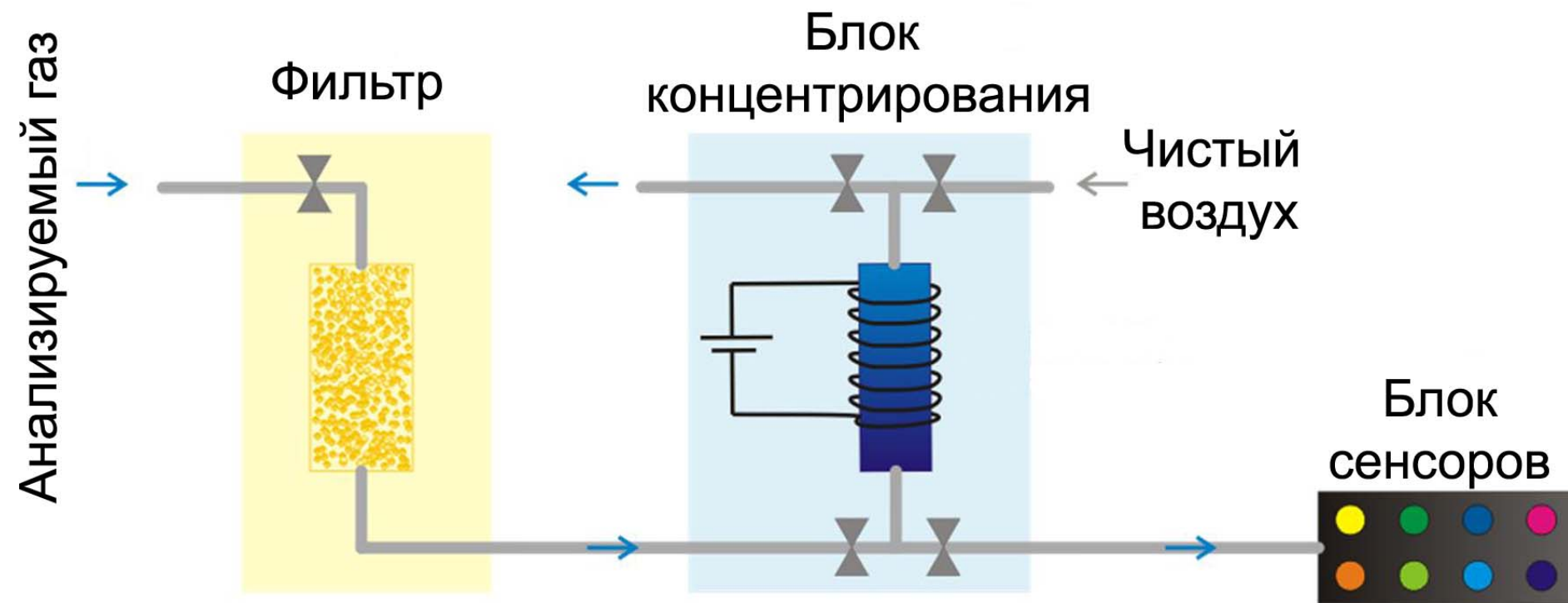
Патент РФ «RU 2 343 470 C1» от 03.05.2007, Гаськов А.М., Румянцева М.Н., Коваленко В.В. Чувствительный элемент газового датчика.

Патент РФ «RU 2 464 554 C1» от 16.06.2011, Гаськов А.М., Румянцева М.Н. Газовый сенсор для индикации оксидов углерода и азота.

Координированный проект с 7 Рамочной программой научных исследований ЕС и России «**Surface ionization and novel concepts in nano-MOX gas sensors with increased Selectivity, Sensitivity and Stability for detection of low concentrations of toxic and explosive agents CP-FP 247768 S3/02.527.11.0008.**»

Гос.контракт ФЦНТП № 02.513.11.3208 по теме «**Создание твердотельных сенсоров, на основе монокристаллических нанонитей полупроводников**»

Комбинирование сенсора и предконцентратора



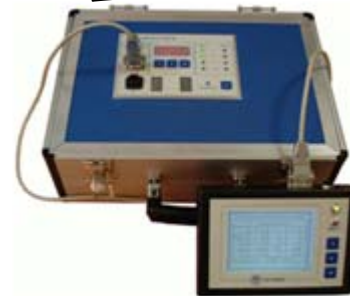
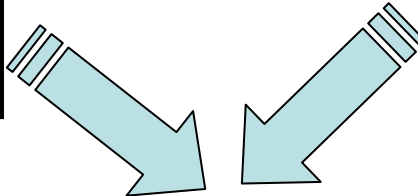
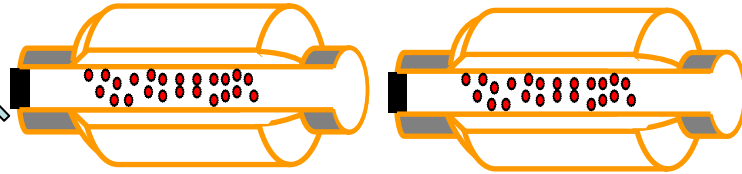
Совместные работы с лабораторией кинетики и катализа

Адаптация для решения конкретной задачи

Синтез и модификация чувствительного материала сенсора

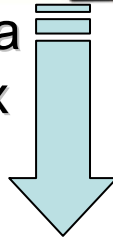


Синтез материала концентратора/катализатора

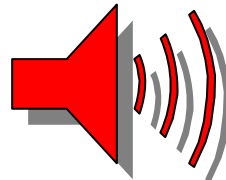


Оптимизация режима работы

Интеграция в систему мониторинга и раннего обнаружения токсичных веществ в воздухе



Для создания действующих приборов организовано ООО Газоаналитические системы



ПРЕДКОНЦЕНТРИРОВАНИЕ

Детектирование H_2S

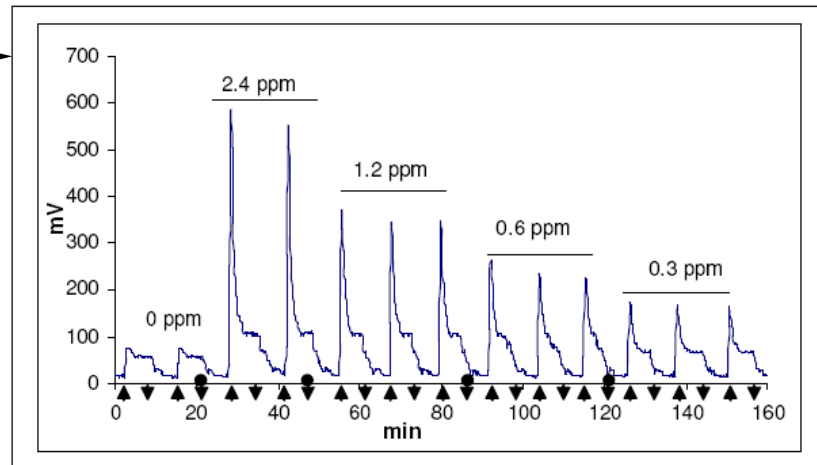
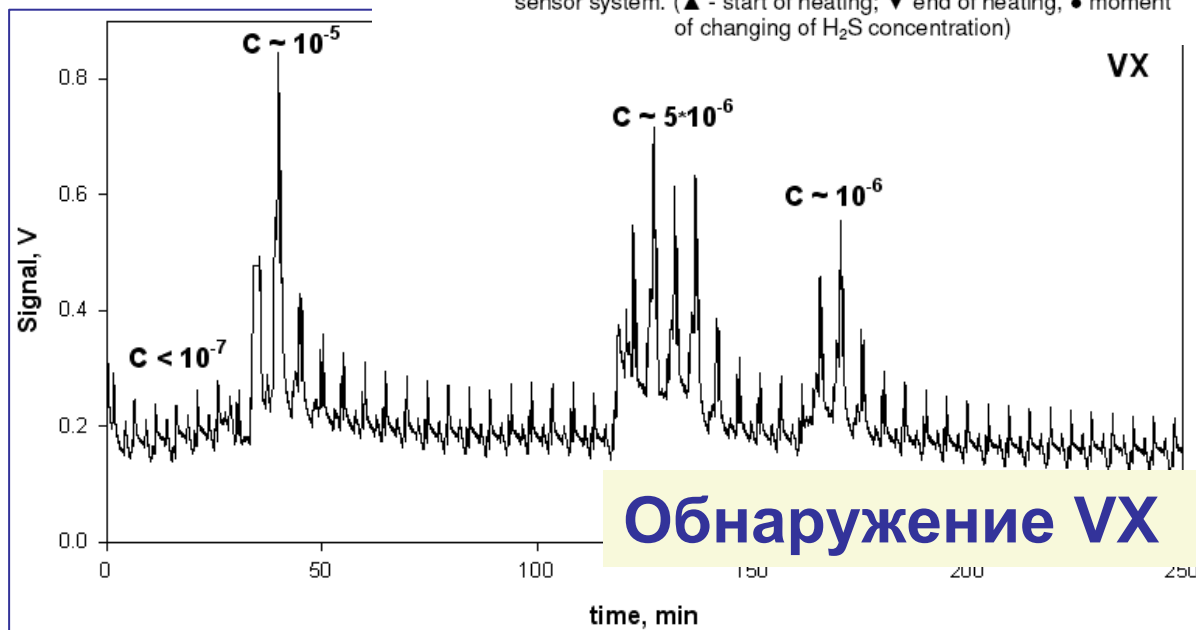
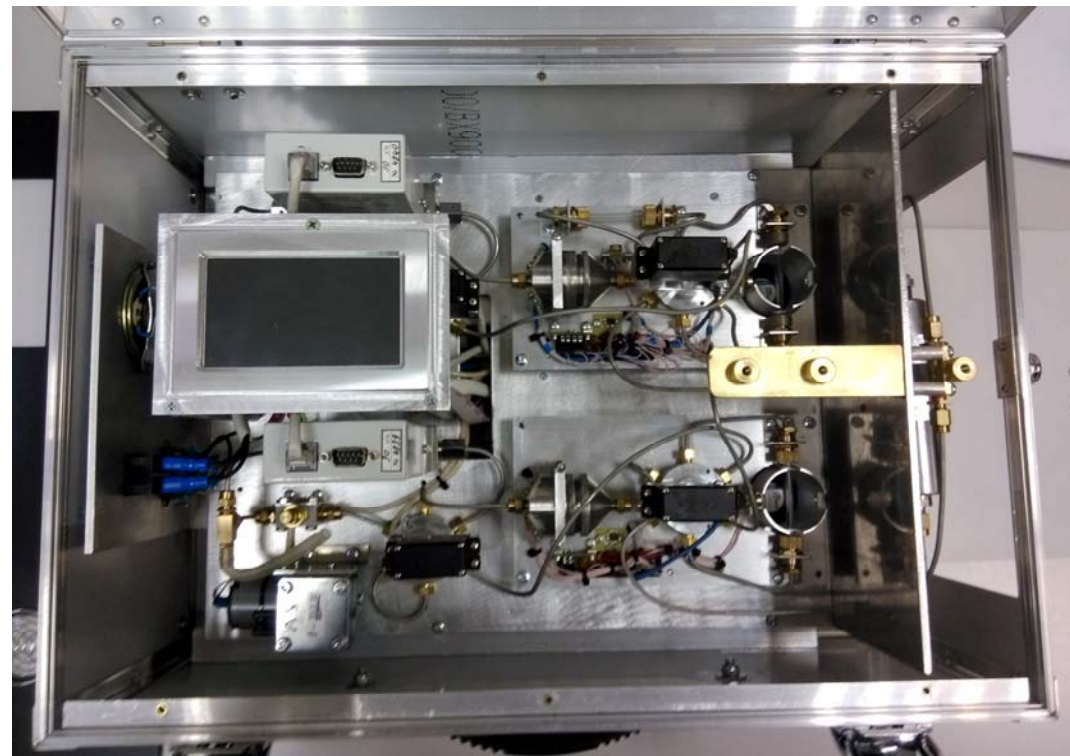


Figure 2. Detection of H_2S in different concentrations by combined concentrator-sensor system. (\blacktriangle - start of heating; \blacktriangledown - end of heating, \bullet - moment of changing of H_2S concentration)



Фокси-Лаб (НДМГ)



Проект программы «Наука для Мира» (**Science for Peace**) НАТО «**Химические детекторы опасных газов на основе мультисенсорных матриц и предконцентраторов**» SFP№ 982166) Участники : ЕС- Франция, Италия, Испания, Португалия, РФ - МГУ имени М.В.Ломоносова (2006-2008гг)

Проект программы МНТЦ «**Газовые сенсоры с предварительным концентрированием на химически модифицированных материалах**» Участники : ЕС- Франция, Германия РФ - МГУ имени М.В.Ломоносова, Институт общей и неорганической химии РАН РАН, Научно-технический Центр Измерительных газочувствительных датчиков. (2005-2007гг)

Гос. контракт ФЦНТП № 02.513.11.3338 по теме: "**Разработка наноструктурированных материалов концентраторов и сенсоров для систем детектирования опасных химических веществ**"

Гос.контракт № 118.001.14.1.по теме «**Создание опытного образца анализатора для детектирования компонентов ракетного топлива в воздухе.**» ФМБА РФ

Грант РФФИ 14-19-120 **Разработка систем мониторинга воздуха**

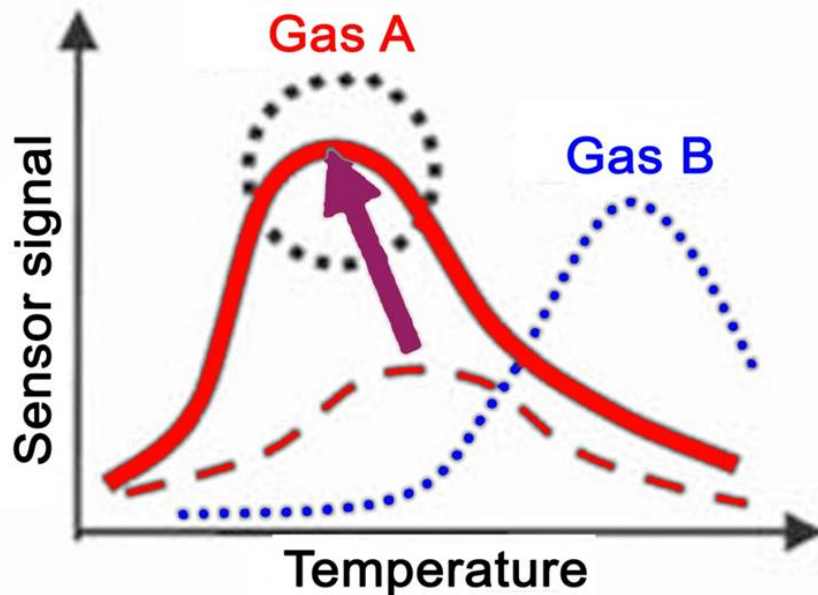
Снижение энергопотребления сенсоров

Нагрев

Повышение проводимости

Активация реакций на поверхности

Десорбция продуктов реакции

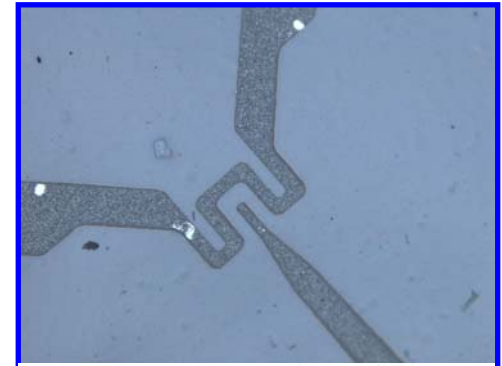


Пути уменьшения энергопотребления

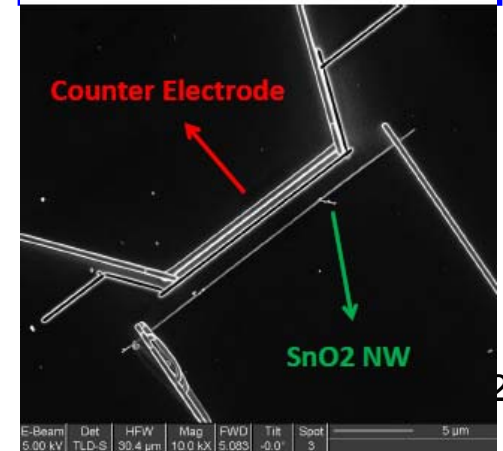
Пористые диэлектрические подложки
→ *уменьшить потери тепла*



размер чувствительного слоя
→ *уменьшить потери тепла*



Нитевидные нанокристаллы
→ *саморазогрев*

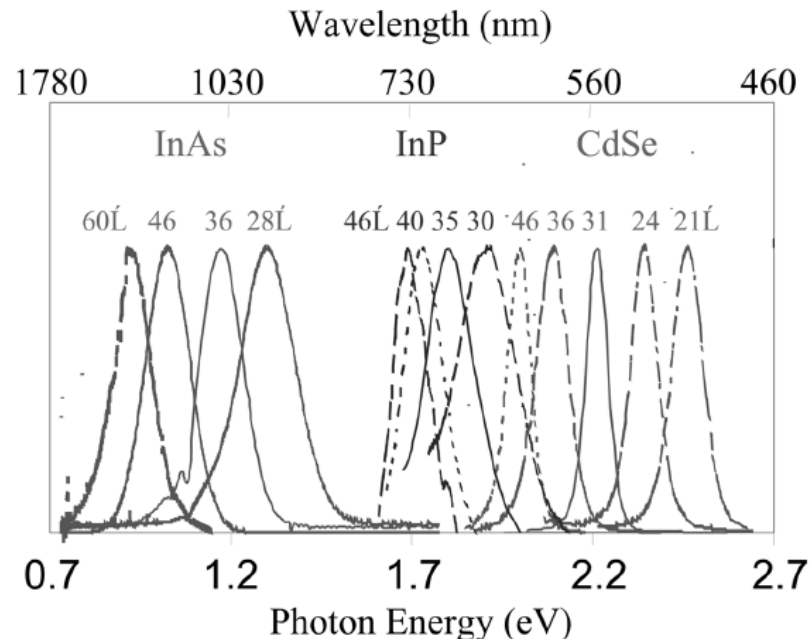


Новая идея - создать новые материалы с чувствительностью при комнатной температуре, отказаться от нагрева

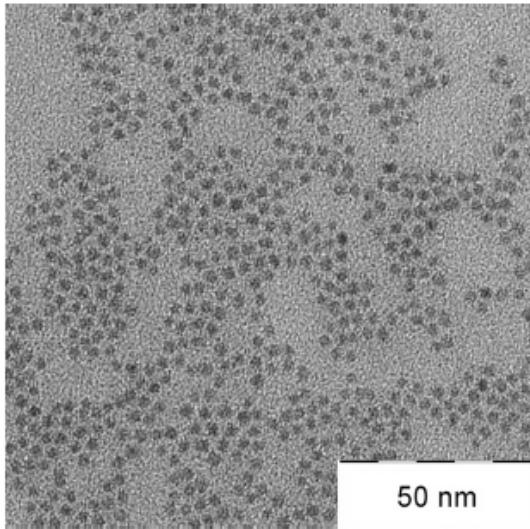


Использовать **СВЕТ** для активации процессов на поверхности при комнатной температуре

ПРОБЛЕМА – Обеспечить фоточувствительность широкозонных оксидов в видимом диапазоне спектра **2.5 - 1.5 эВ (400-800 нм)**

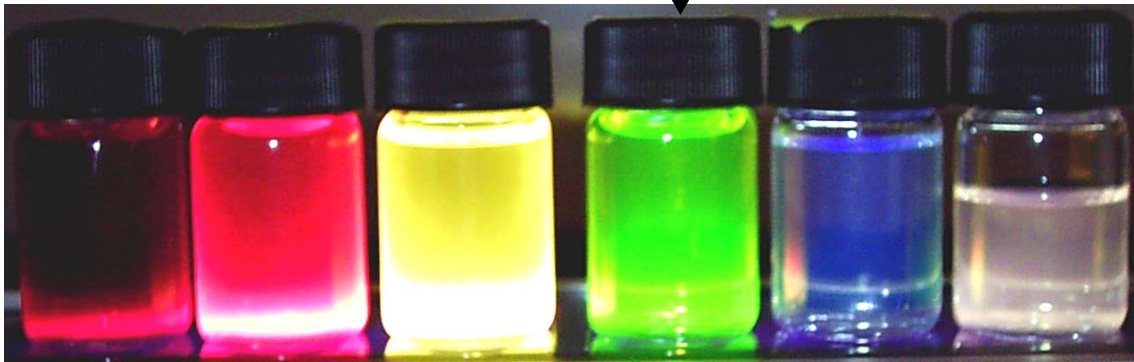
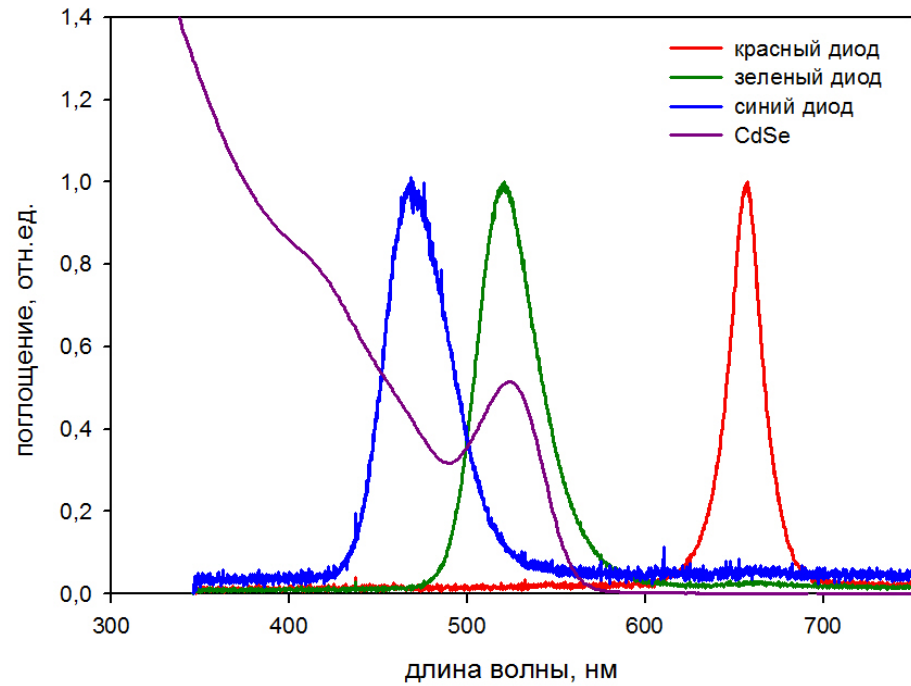


Коллоидные квантовые точки CdSe

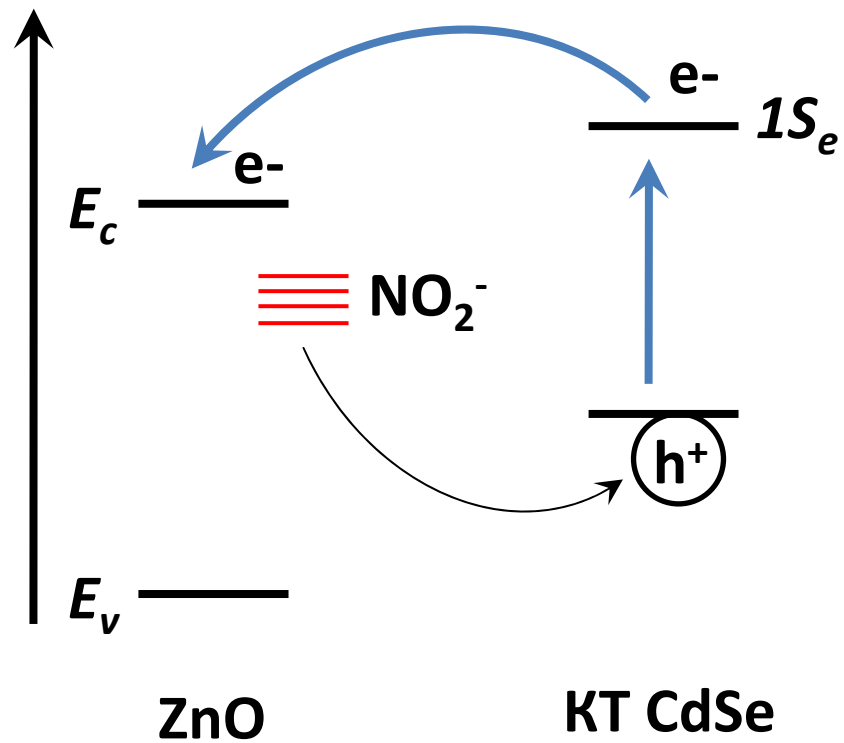


CdSe 2.8 nm

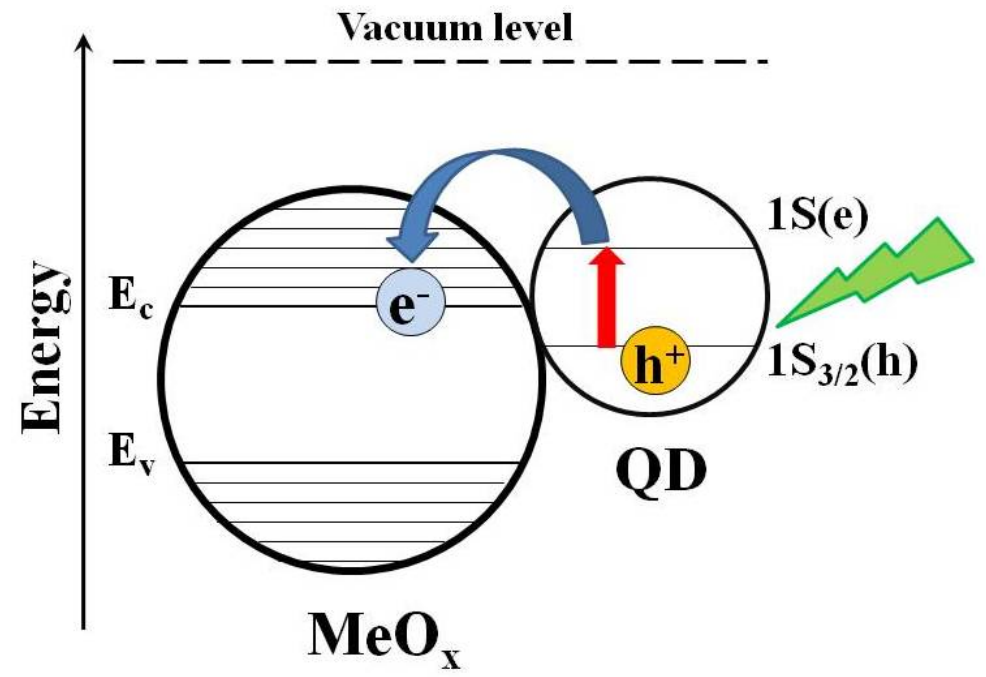
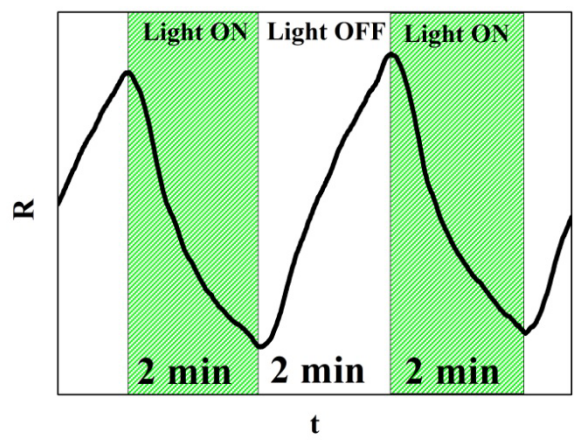
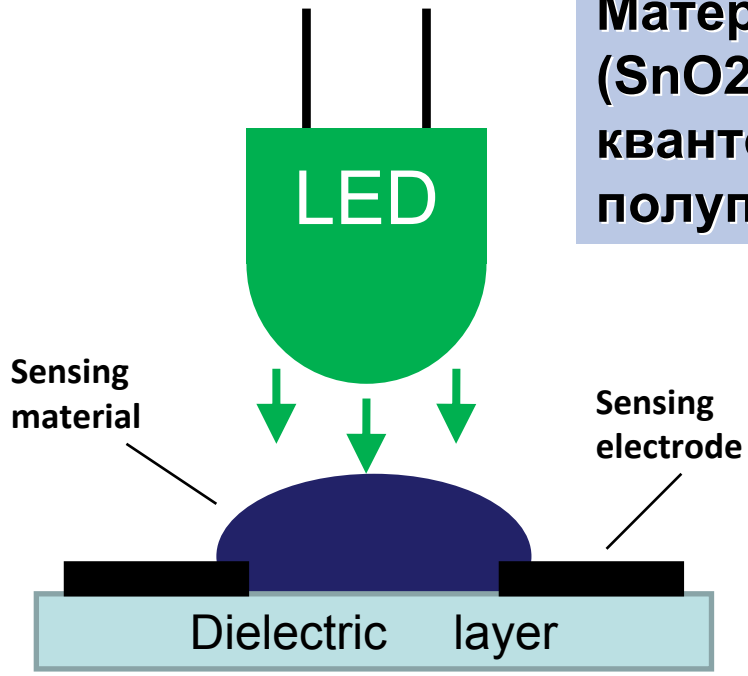
535 nm



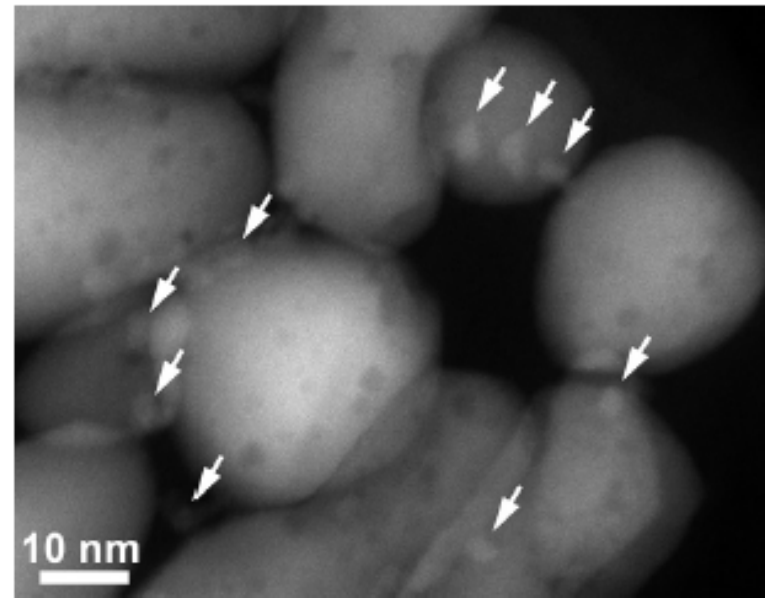
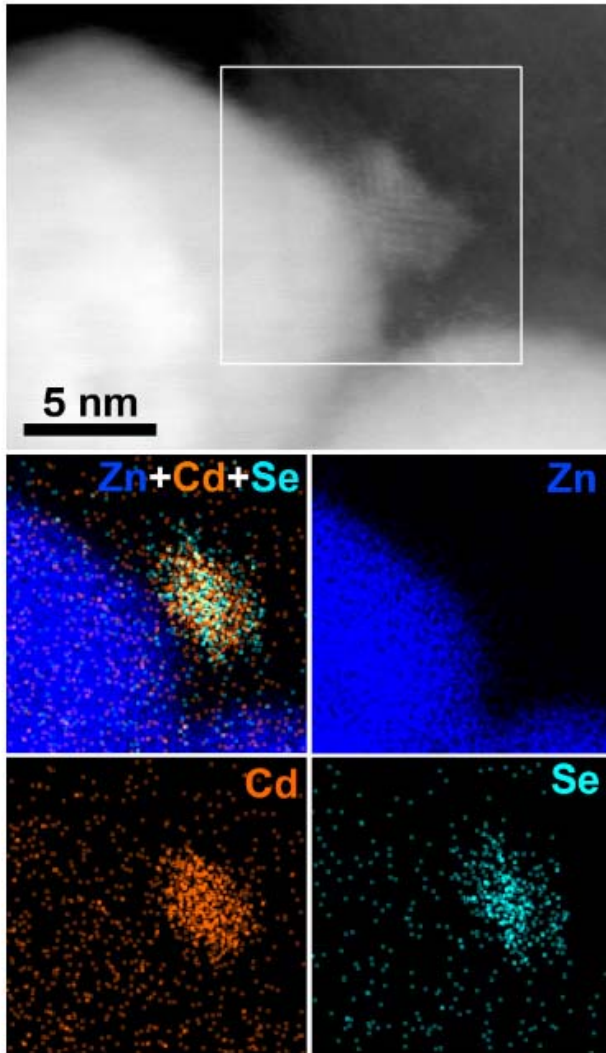
Зонная диаграмма гетероперехода ZnO - CdSe



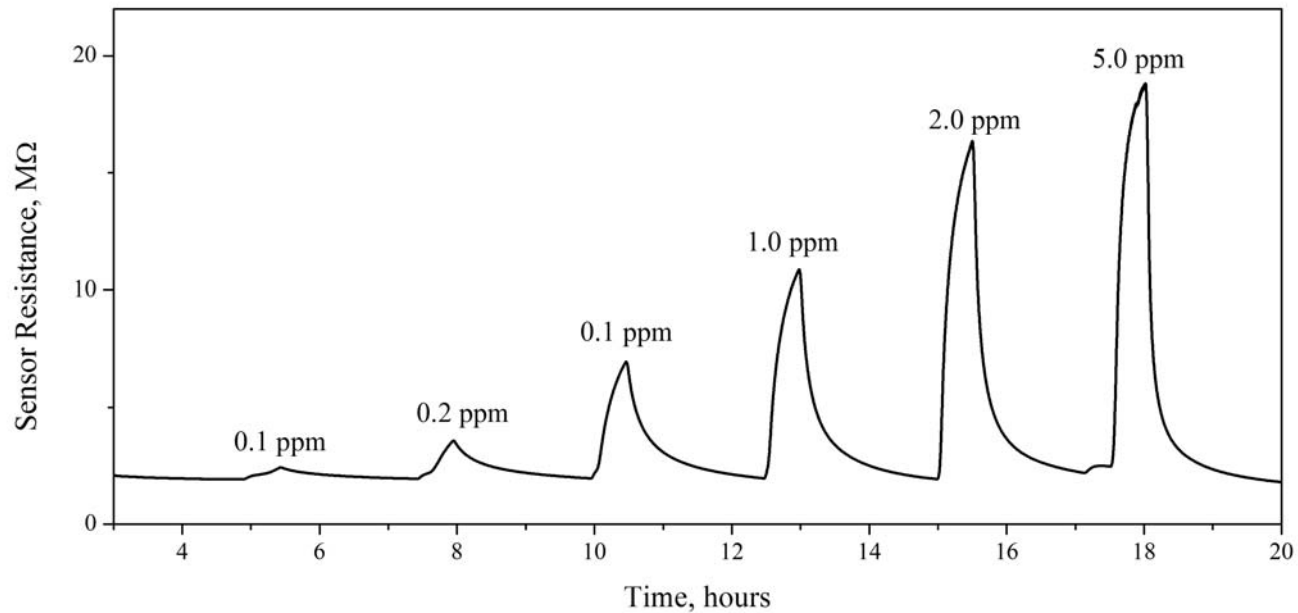
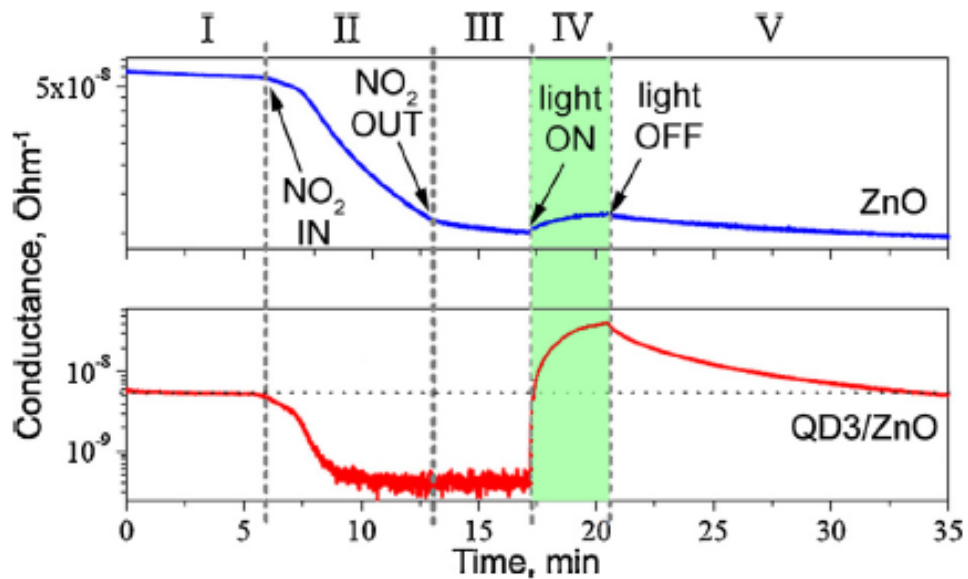
Материал на основе широкозонных оксидов (SnO_2 , ZnO , In_2O_3), сенсibilизированных КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ узкозонных полупроводников CdSe , InP .



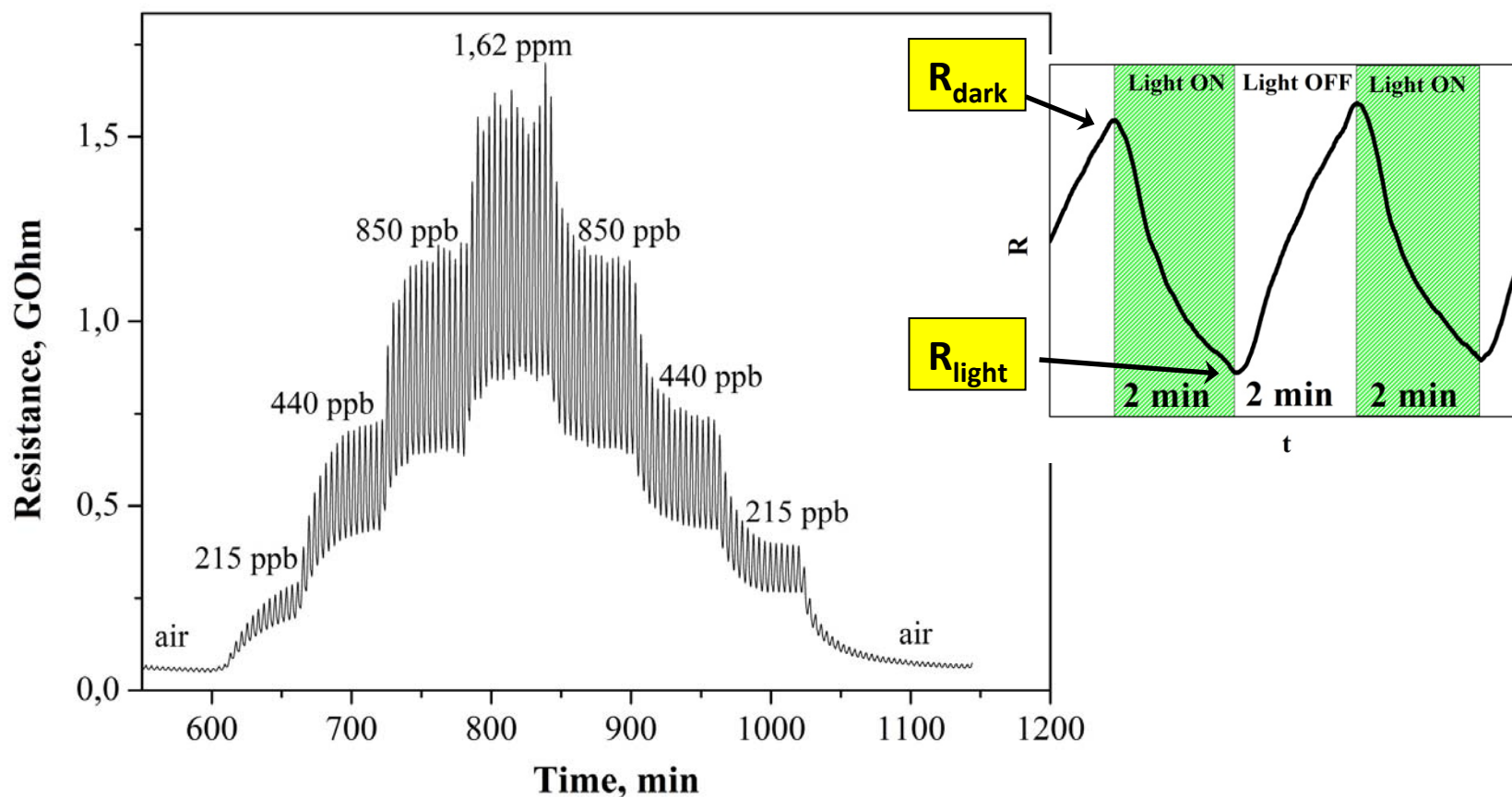
Наноккомпозит ZnO/CdSe (QD)



Детектирование NO_2 в воздухе



Сенсорный сигнал ZnO/QD_CdSe при детектировании NO₂ при комнатной температуре и периодическом включении света



VISIBLE LIGHT ACTIVATED ROOM TEMPERATURE GAS SENSORS BASED ON NANOCRYSTALLINE ZnO SENSITIZED WITH CdSe QUANTUM DOTS. // Sens. Actuators B 205 (2014) 305

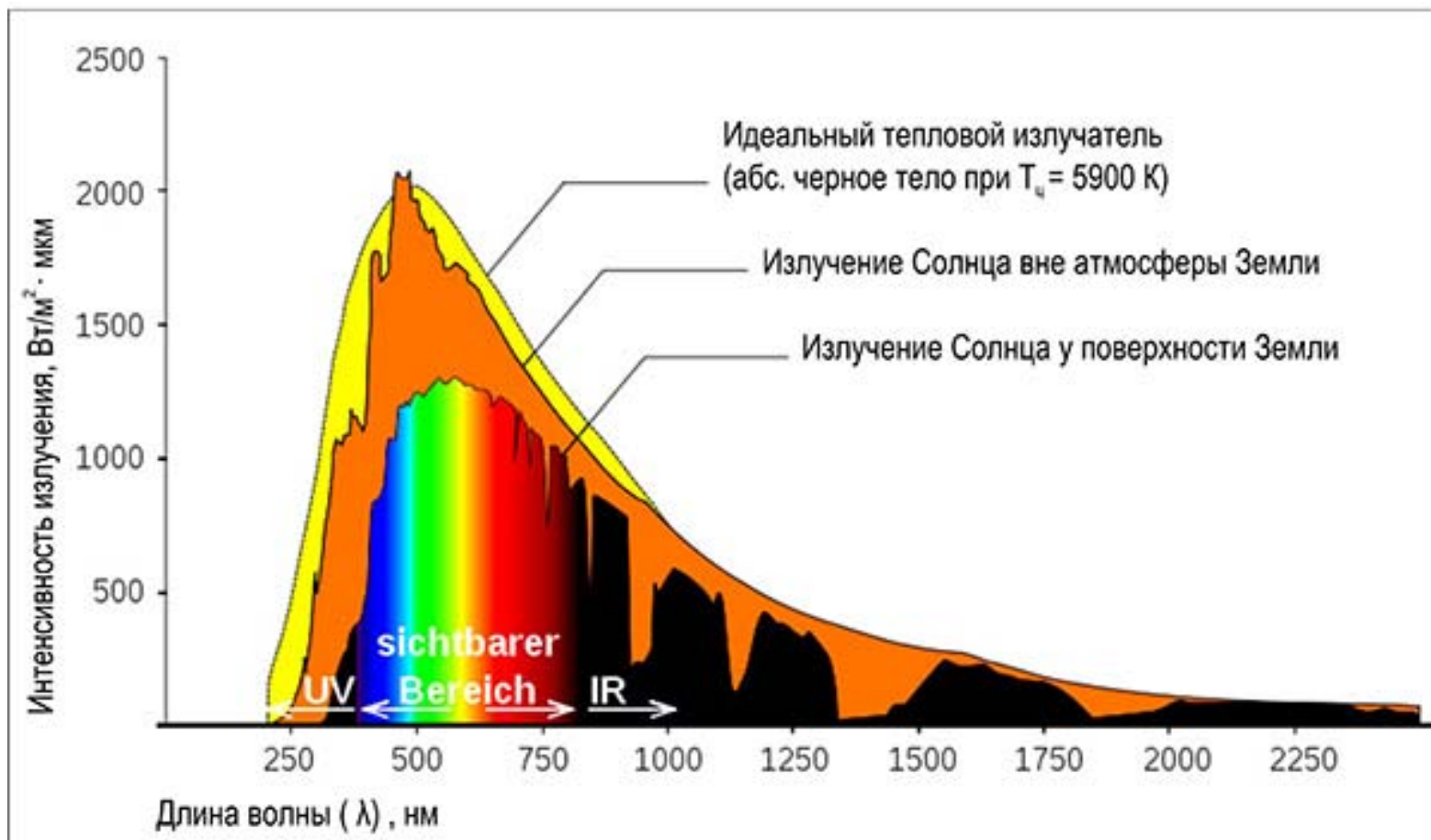
Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов

<http://www.lssm.inorg.chem.msu.ru>

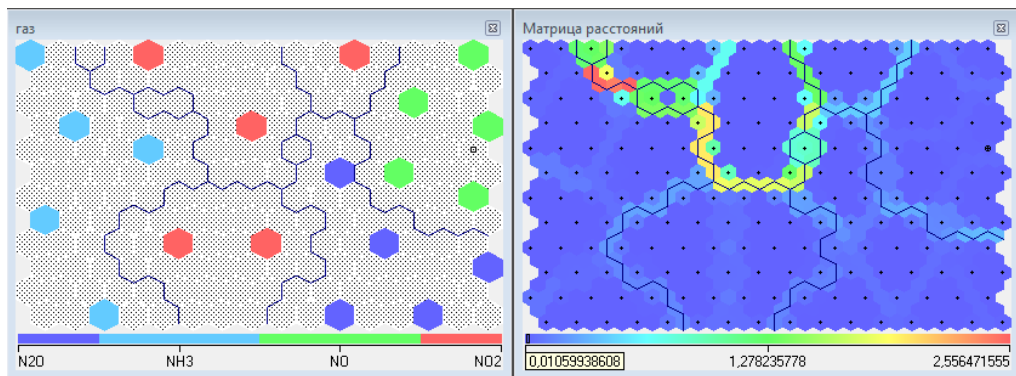


**СПАСИБО
ЗА ВНИМАНИЕ!**

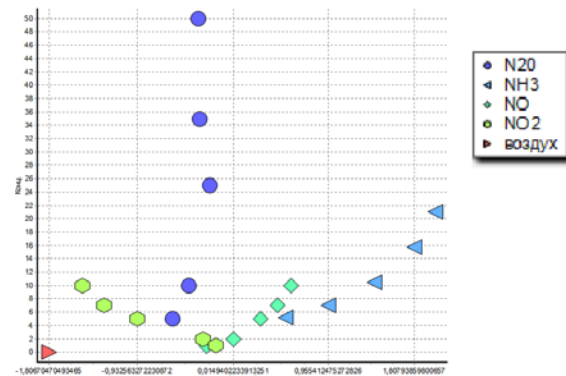




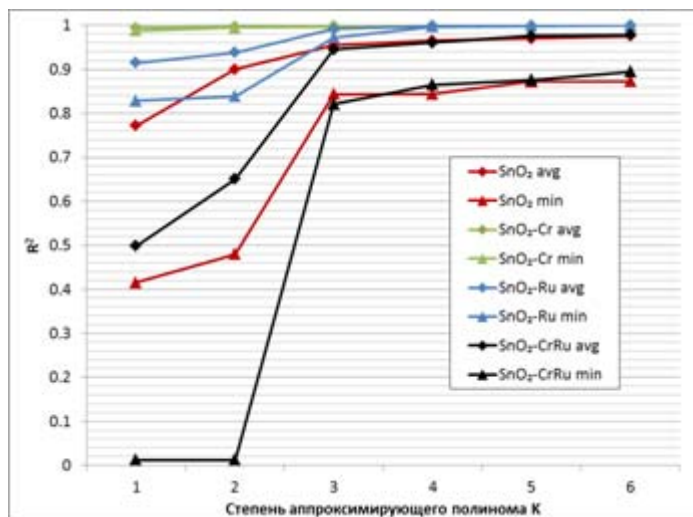
Применение адаптивных методов для идентификации газа и определения его концентрации



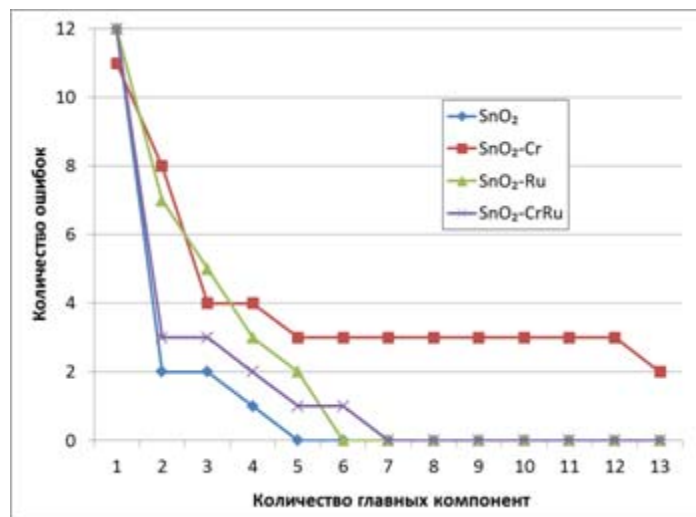
Самоорганизующаяся карта Кохонена (идентификация)



Факторный анализ (определение концентрации)

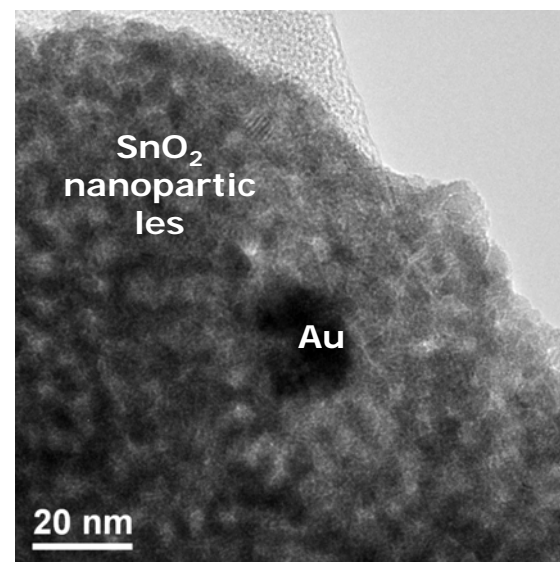
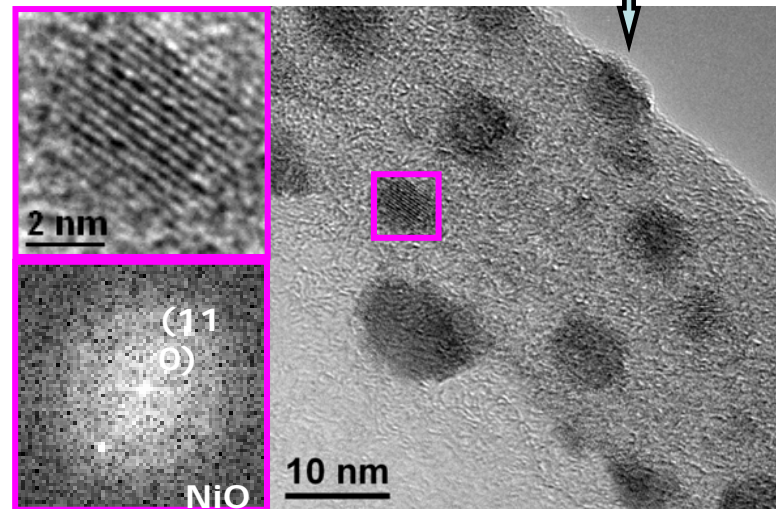
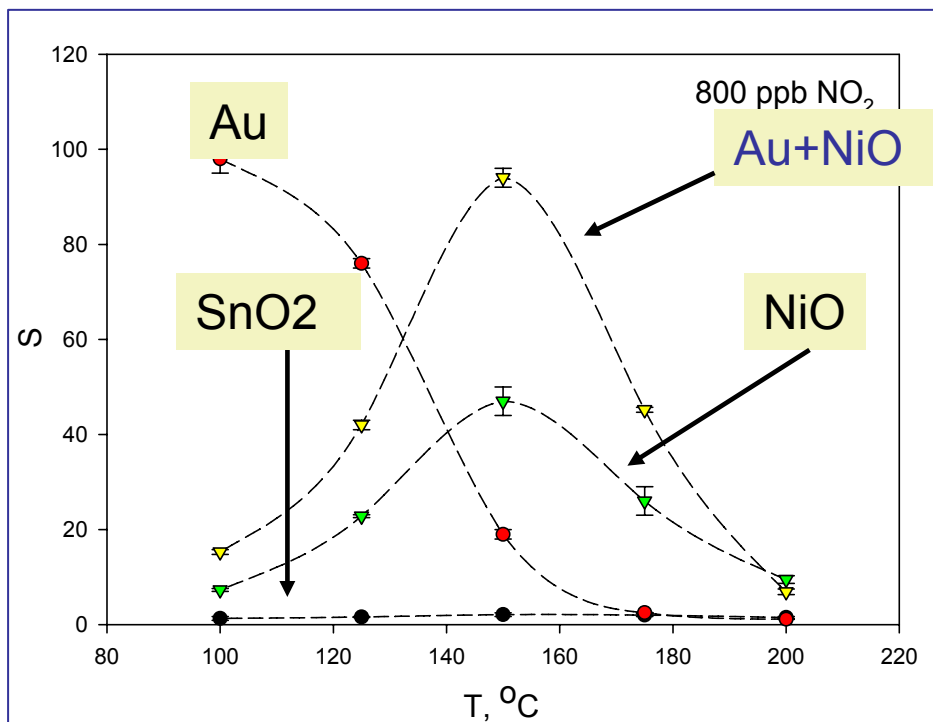


Полиномиальная аппроксимация (определение концентрации)

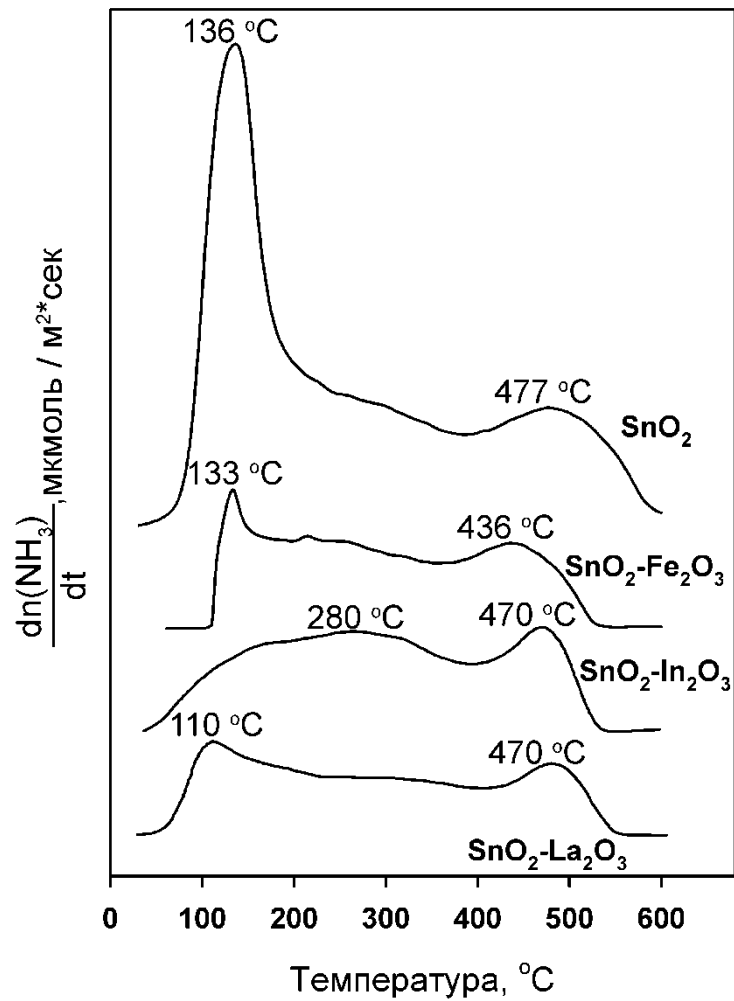
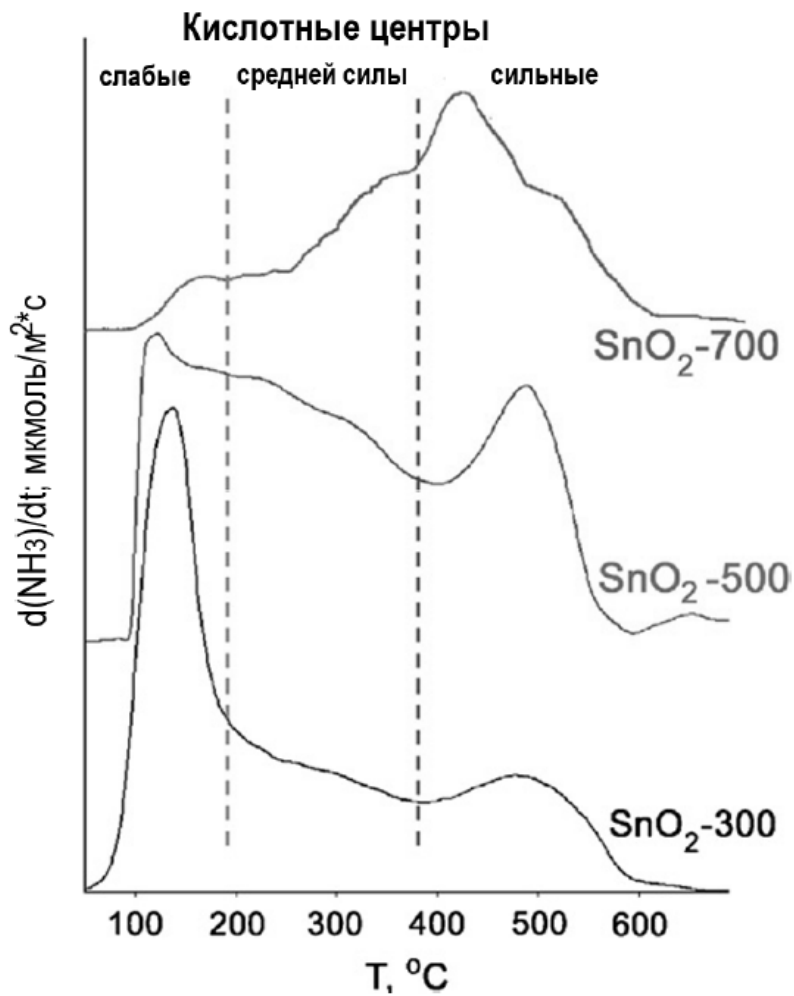


Проецирование на латентные структуры (идентификация)

Сенсорный сигнал (**S**) зависит от концентрации активных центров адсорбции (**N_{ads}**).



Кислотные центры на поверхности



Мотивации для уменьшения энергопотребления

1. Совмещение сенсора с телефоном
2. Разработка переносных, автономных детекторов
3. Пожарные извещатели

