

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения,
технологии и управления качеством

**АНАЛИЗ ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ СЕНСОРА ГАЗА
НА ОСНОВЕ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА ОЛОВА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ ДИПЛОМНОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 421 группы направления 22.03.01
«Материаловедение и технологии новых материалов»
факультета нано - и биомедицинских технологий

Тимошенко Владислава Александровича

Научный руководитель

доцент, к.ф.-м.н.
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.В. Синёв
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

профессор, д.ф.-м.н.
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

С.Б. Вениг
инициалы, фамилия

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время пленки на основе диоксида олова применяются во многих областях промышленности. Известно, что диоксид олова является одним из наиболее широко используемых материалов для полупроводниковых сенсоров газа.

Существующие полупроводниковые сенсоры газа хорошо зарекомендовали себя для анализа однокомпонентных смесей. Однако намного больший интерес представляет задача распознавания многокомпонентных смесей. Данную задачу можно решить, используя матрицу сенсоров, различающихся чувствительностью к различным компонентам смеси. Другим подходом позволяющим получать дополнительную информацию о составе окружающей среды является использование принципа виртуального сенсора. Под этим понимается получение дополнительной информации путем обработки исходного сигнала, например вычисление времени срабатывания сенсора, анализ концентрационных и температурных зависимостей отклика. Такой подход позволяет удешевить технологию формирования газочувствительных сенсоров за счет снижения количества необходимых чувствительных элементов.

Создание дешевых, компактных электронных устройств с низким энергопотреблением, позволяющих регистрировать и классифицировать наличие химических веществ и состав их смесей в воздухе, привело бы к решению ряда проблем, относящихся к защите окружающей среды, управлению технологическими процессами, контролю физиологического состояния человека, контролю качества продуктов питания и других.

Целью данной выпускной квалификационной работы является исследование влияния рабочей температуры сенсора и концентрации примеси в окружающей среде на проводимость пленки диоксида олова.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Провести аналитический обзор литературы по темам: получение пленок диоксида олова, методы диагностики плазмы, свойства пленок, принцип

распознавания газов на основе анализа концентрационной зависимости отклика газовых сенсоров;

2. Автоматизировать процесс измерения ВАХ зонда Ленгмюра;
3. Сформировать газочувствительные слои диоксида олова;
4. Провести стабилизирующий отжиг образцов;
5. Охарактеризовать полученные образцы;
6. Исследовать влияние рабочей температуры сенсора и концентрации примеси в окружающей среде на проводимость пленки диоксида олова.

Выпускная квалификационная работа бакалавра состоит из введения, 4 глав, заключения и списка используемой литературы (27 наименований). Объем работы составляет 67 страниц, содержит 1 таблицу и 57 рисунков.

В первой главе «Получение пленок диоксида олова» приведены литературные данные о процессе формирования тонких пленок, охарактеризован исследуемый материал – диоксид олова, приведены основные методы формирования газочувствительных пленок диоксида олова.

Тонкие пленки SnO_2 могут быть получены различными способами, такими как химического осаждения из паровой фазы, напыления, золь-гель процесс, пиролиз. В данной работе был использован метод высокочастотного магнетронного распыления [1].

Во второй главе «Распознавание газов» ставится задача об определениях параметров анализируемой многокомпонентной газовой смеси.

На основе анализа экспериментальных данных (чувствительности активного слоя сенсора) можно определить характерные параметры анализируемой многокомпонентной газовой смеси или запаха. Человек (нос млекопитающего) воспринимает многокомпонентную смесь как запах. Человеку знакомо понятие «запах» и «интенсивность запаха», то есть «сила запаха» и он их различает. То есть, если разбавить многокомпонентную газовую смесь чистым воздухом, то это должно изменить интенсивность запаха, но не менять восприятие самого запаха. Для однозначной идентификации многокомпонентной газовой смеси (запаха) необходимо

определить относительное содержание каждого компонента в смеси, а так же величину энергии десорбции и положение донорного уровня. Таким образом, каждому запаху соответствует набор уникальных коэффициентов, которые зависят только от сорта газов составляющих запах, а так же от их относительного содержания в смеси [3].

В третьей главе «Формирование сенсоров газа на основе диоксида олова» описана автоматизация процесса измерения ВАХ зонда Ленгмюра, формирование газочувствительных слоев диоксида олова с последующим стабилизирующим отжигом, приведены результаты исследования морфологии полученных пленок диоксида олова.

Формирование газочувствительных образцов производилось на кремниевых подложках. Напыление пленок диоксида олова осуществлялось в установке PVD600 методом высокочастотного магнетронного распыления стехиометрической мишени. Время напыления составляло 60 минут.

Полученные образцы кремния с пленками диоксида олова анализировались с помощью сканирующего электронного микроскопа. Толщина пленки составила 287 нм.

Образцы проходили стабилизирующий отжиг в атмосфере кислорода при температуре 800°C в течение 3 часов. Далее на образцы наносились параллельные контактные площадки. Напыление производилось путем термического распыления нихрома с помощью электронного пучка. В качестве маски для формирования межэлектродного зазора была использована проволока диаметром 100 мкм.

В четвертой главе «Газочувствительность полученных образцов» описаны оборудование и методики эксперимента для исследования газочувствительных свойств полученных образцов. Представлены результаты измерения газочувствительности.

Исследование полученных образцов на газочувствительность осуществлялось с помощью автоматизированного измерительного комплекса.

В качестве исследуемых газов в эксперименте использовались пары ацетона и этанола. Исходные газы составлялись путем борбатирования сухим воздухом водных растворов этанола и ацетона. Температура термостата, в котором находились барбатыры поддерживалась постоянной 28°C. Рабочая температура сенсора изменялась в диапазоне от 150 °С до 420 °С. При каждой температуре производилось измерение концентрационной зависимости отклика, концентрация смеси изменялась от 2,5% до 90%. Время экспозиции сенсора при каждой концентрации составляло 10 минут. Затем сенсор продувался чистым воздухом в течение того же времени. Суммарный поток воздуха и газов оставался постоянным на уровне 100 мл/мин. Для измерения сопротивления к образцу прикладывалось напряжение 60 В.

По полученным результатам были построены графики зависимости отклика сенсора от концентрации паров при различных температурах для этанола (рисунок 1) и ацетона (рисунок 2).

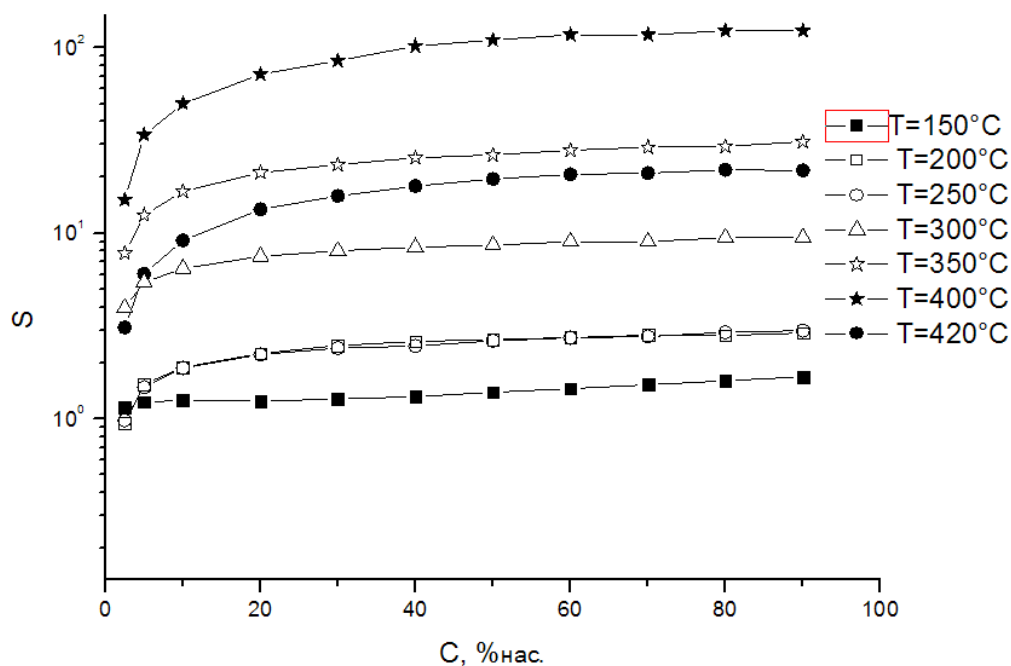


Рисунок 1 – Зависимость отклика сенсора от концентрации паров этанола при различных температурах

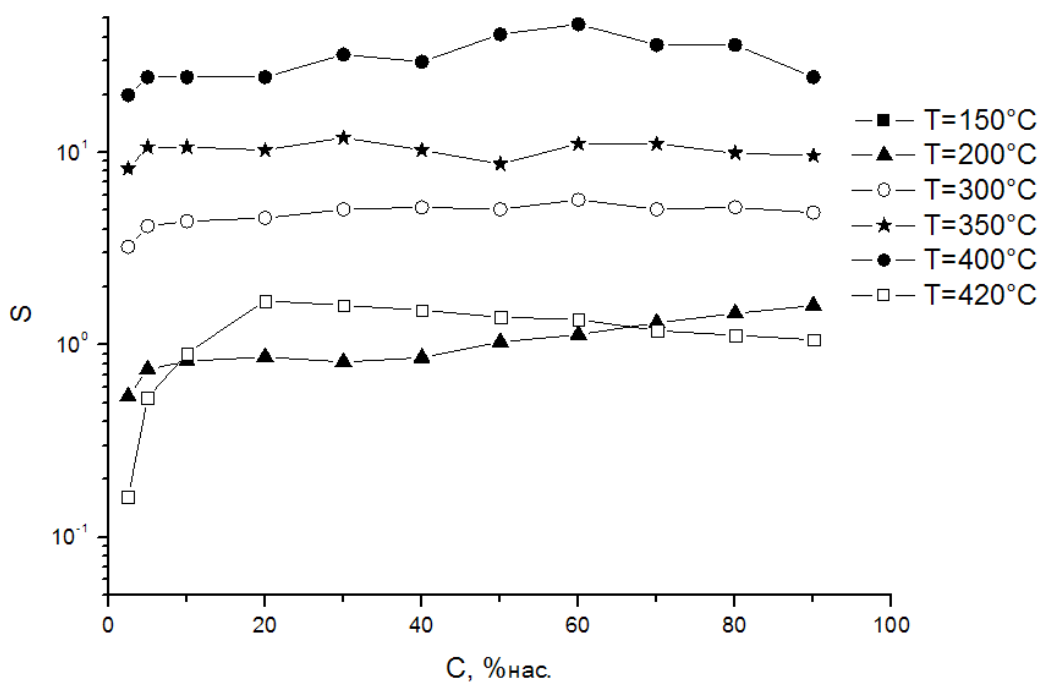


Рисунок 2 – Зависимость отклика сенсора от концентрации паров ацетона при различных температурах

Из зависимостей видно, что с увеличением концентрации, отклик увеличивается во всем температурном диапазоне. Наблюдается сублинейный ход кривой, при концентрациях выше 50% можно говорить о насыщении, то есть отклик начинает слабо зависеть от концентрации.

Построена зависимость времени срабатывания сигнала сенсора от температуры при воздействии паров этанола, ацетона и смеси (рисунок 3). Время срабатывания определялось как время, за которое сигнал выходил на уровень 90% от своего стационарного значения.

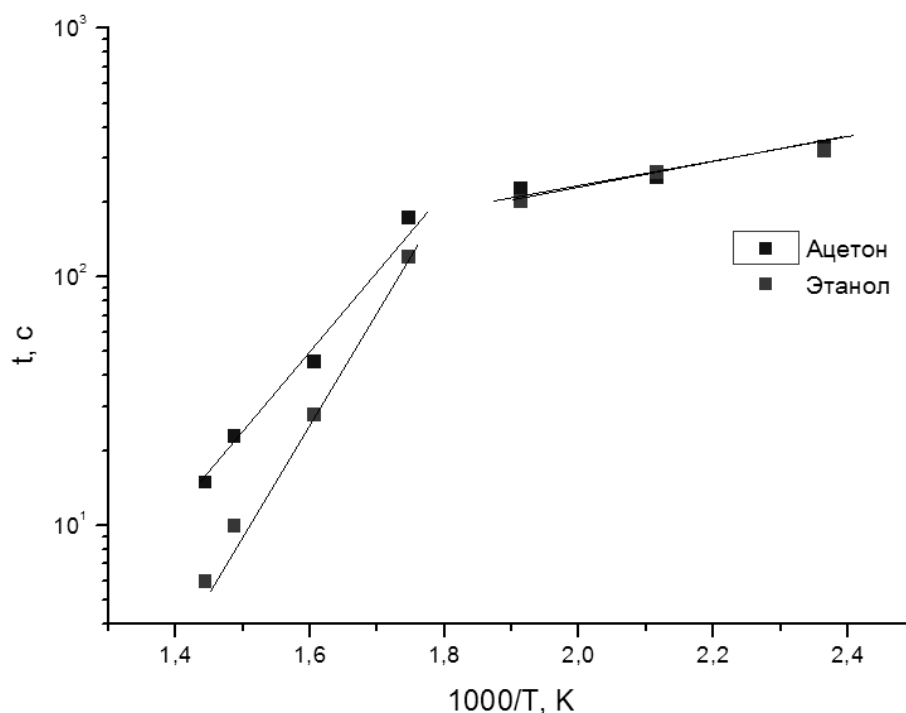


Рисунок 3 – Зависимость времени срабатывания сигнала сенсора от температуры при воздействии паров этанола, ацетона и их смеси

Из графика видно, что при увеличении температуры уменьшается время срабатывания сигнала сенсора. Так же видно, что есть 2 наклона прямых, что видимо, связано со сменой формы адсорбции кислорода. При температурах выше 300°C начинает возрастать концентрация частиц O^- , которые обладают большей химической активностью.

Так же были построены зависимости времени срабатывания сигнала сенсора от концентрации паров этанола и ацетона (рисунок 4). Расчеты проведены для температуры 300°C.

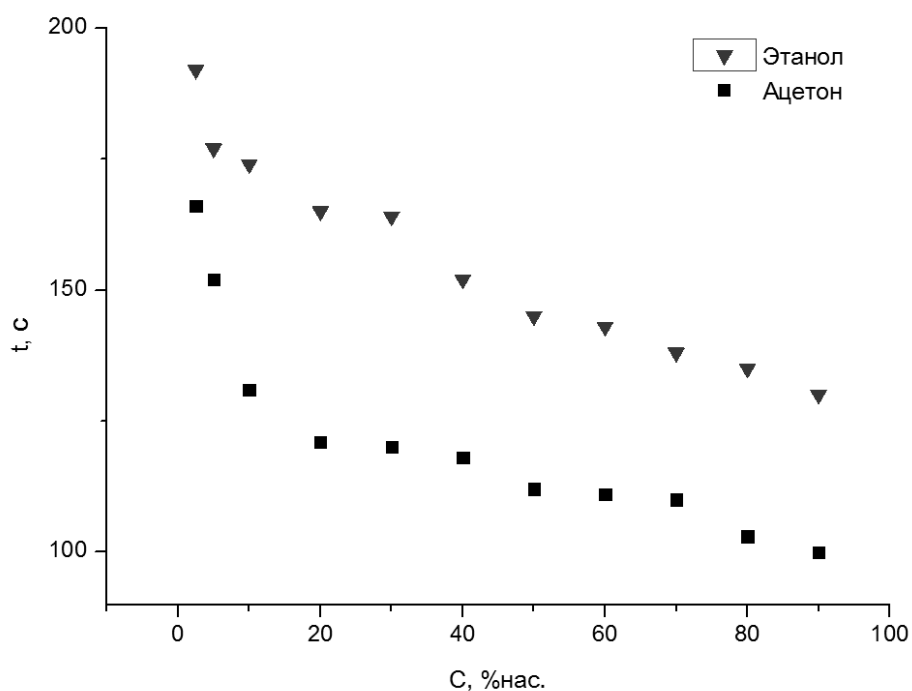


Рисунок 4 – Зависимость времени срабатывания сигнала сенсора от концентрации паров этанола, ацетона и их смеси

Из графика видно, что время срабатывания уменьшается с ростом концентрации.

Обработав графики в координатах $y(x)$, где $x = C^{-1}$, $y = (1/S(S+1))^{-1}$ при различных температурах путем линейной аппроксимации по параметрам аппроксимации были вычислены энергия залегания донорного уровня E_d и энергия активации десорбции W_D . Были построены графики зависимости E_d и W_D от температуры для паров этанола и ацетона (рисунок 5).

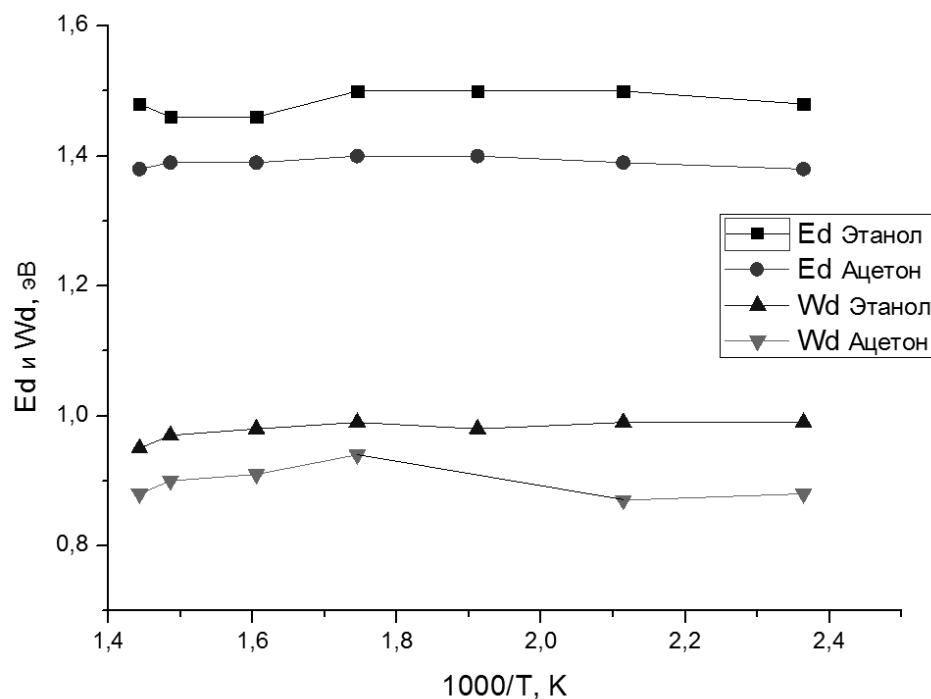


Рисунок 5 – Зависимость E_d и W_D от температуры для паров этанола и ацетона

Из зависимости видно, что энергия залегания донорного уровня E_d и энергия активации десорбции W_D слабо зависят от температуры. Так же видно, что эти параметры для ацетона и этанола различаются. Значение энергии десорбции является уникальной характеристикой природы компонента, которая не зависит ни от рабочей температуры, ни от концентрации паровоздушной смеси. Так как каждой паровоздушной смеси соответствует набор этих уникальных коэффициентов, которые зависят от сорта газов составляющих смесь, а так же от их относительного содержания в смеси, то зная эти коэффициенты, можно определить состав паровоздушной смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы проведен литературный обзор по темам: получение пленок диоксида олова, методы диагностики плазмы, принцип распознавания газов на основе анализа концентрационной зависимости отклика газовых сенсоров. Также была произведена автоматизация процесса измерения ВАХ зонда Ленгмюра. Были сформированы газочувствительные структуры на основе диоксида олова. Полученные структуры были изучены и охарактеризованы. Отжиг пленок диоксида олова в атмосфере кислорода при температуре 800°C в течение 180 мин. приводит к увеличению кратности изменения сопротивления сенсора при воздействии паров этанола в 20 раз по сравнению с сенсором не прошедшим отжиг.

Для исследования влияния рабочей температуры сенсора и концентрации примеси в окружающей среде на проводимость пленки диоксида олова, был проведен анализ газов путем концентрационных зависимостей сигнала сенсора при различных температурах. Выявлено, что увеличение рабочей температуры приводит к уменьшению времени срабатывания сенсора. Так же увеличение концентрации примеси приводит к уменьшению времени срабатывания сенсора. Так же было выявлено и экспериментально доказано, что энергия залегания донорного уровня E_d и энергия активации десорбции W_D слабо зависят от температуры.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Симаков, В.В. Формирование пленок диоксида олова с вертикально ориентированными нанопорами / В.В. Симаков, И.В. Синев, А.В. Смирнов, С.Д. Сякина, А.И. Гребенников, В.В. Кисин // Нанотехника. 2011. № 3. С. 45-46.

2 Зонд Ленгмюра [Электронный ресурс] // Академик [Электронный ресурс]. URL: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1500943> (дата обращения: 04.02.2016). Загл. с экрана. Яз. Русс.

3 Kisin, V. Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO₂ sensors / V. Simakov, O. Yakusheva, A. Voroshilov, A. Grebennikov, N. Kucherenko, V. Kisin // Sensors and Actuators B: Chemical. 2009. T. 137. № 2. P. 456-461.