

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

**ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ СВЕТОДИОДОМ
НА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК
ДИОКСИДА ОЛОВА К ПАРАМ ВОДЫ И ЭТАНОЛА
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 421 группы
направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета nano - и биомедицинских технологий Саратовского национального
исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского
Осыко Ирины Дмитриевны

Научный руководитель
профессор, д.т.н., доцент

должность, уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

В.В. Симаков

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковый химический газовый сенсор – это электронный прибор, предназначенный для контроля состава окружающей среды. Для полупроводниковых химических сенсоров характерны низкая стоимость, малые габариты, высокая, зачастую недостижимая в других методах анализа, чувствительность к присутствию в окружающей атмосфере примесей, надежность работы и т.д. Однако, полупроводниковые газовые сенсоры, как правило, работают при температурах порядка 300°C [1], поскольку при повышенных температурах на поверхности активного слоя сенсора образуются химически активные формы кислорода (O^- , O^{2-}). Кроме того, повышенная рабочая температура позволяет снизить времена отклика сенсора на воздействие газовых проб, а также время его восстановления за счет термической активации процессов обмена зарядом между объемом материала активного слоя и поверхностными центрами, индуцированными адсорбированными частицами газов. Однако, полупроводниковые сенсоры, работающие при повышенных температурах, имеют ограниченное применение при детектировании и анализе взрывоопасных газов и биообъектов, в портативных устройствах и автономных системах, интегральных микросхемах. Следует отметить, что при повышенных температурах наблюдается дрейф базовой линии активных слоев газовых сенсоров и систем на их основе вследствие активации процессов перекристаллизации зерен активных слоев, генерации электроактивных дефектов на поверхности активных слоев (например, вакансий кислорода) и их дрейфа в объеме материала и т.д. Поэтому снижение рабочей температуры сенсоров газа является актуальной научно-технической задачей, решение которой позволяет существенно снизить энергопотребление и расширить сферу областей применения химических газовых сенсоров.

Для снижения рабочей температуры полупроводниковых газовых сенсоров существует несколько подходов. Например, использование в качестве активных слоев сенсоров наноструктурированных материалов позволяет увеличить

удельную площадь поверхности слоев и, следовательно, увеличивает количество частиц газа, которые могут адсорбироваться на поверхности активного слоя [2]. Применение поверхностной функционализации катализаторов повышает чувствительность устройства за счет увеличения концентрации химически активных форм кислорода и кислородных вакансий на поверхности и в объеме металлооксидного слоя, увеличивает скорость обмена зарядом между адсорбированными частицами детектируемого газа и объемом материала газочувствительного слоя [3]. Кроме того, освещение газочувствительного слоя в ультрафиолетовом диапазоне позволяет снизить время восстановления сигнала сенсора газа и увеличить отклик к газам-окислителям для полупроводников n-типа, и к газам-восстановителям – для материалов p-типа проводимости [4].

Целью данной работы является исследование влияния освещения на проводимость тонких пленок диоксида олова и чувствительность газовых сенсоров на их основе к парам этанола и воды при комнатной температуре.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследовать зависимость времен отклика и восстановления проводимости от интенсивности и времени освещения;
- исследовать зависимость фоточувствительности от интенсивности и времени освещения;
- исследовать зависимость газочувствительности от интенсивности освещения при напуске паров воды и этанола;
- исследовать зависимость газочувствительности от концентрации паров воды и этанола в условиях освещения.

Методология и методы проведенных исследований основаны на передовом опыте ведущих отечественных и зарубежных исследователей в области газовой сенсорики. Представленные в работе результаты экспериментальных исследований проводились с использованием стандартных методов измерений электрофизических характеристик высокоомных структур с помощью потенциометрической схемы.

В работе проведены экспериментальные и теоретические исследования влияния освещения на газочувствительные свойства сенсоров на основе тонких пленок диоксида олова, в ходе которых была обнаружена чувствительность сенсоров к парам воды и этанола при комнатной температуре. Экспериментально обнаружен эффект влияния освещения на динамику отклика газового сенсора к ступенчатому воздействию газовых проб, содержащих примеси газов-восстановителей (пары этанола и воды) в воздухе.

Достоверность результатов проведенных исследований подтверждается достаточным объемом экспериментальных данных, их комплексным анализом и статистической обработкой, а также сравнением экспериментальных результатов с данными других исследователей. Результаты работы представлены и обсуждены на Всероссийских конференциях «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (г. Саратов, 2015 г.), «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (г. Уфа, 2015 г.).

Дипломная работа состоит из введения, литературного обзора, методического и экспериментального разделов, общих выводов, списка используемых источников. Работа изложена на 84 страницах машинописного текста и включает 48 рисунков, 2 таблицы, список использованных источников, содержащий 66 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности темы, формулировку цели и задач исследований, раскрывает научно-практическую значимость работы.

Первая глава посвящена аналитическому обзору и систематическому анализу литературных данных о влиянии освещения на электрофизические и газочувствительные свойства полупроводниковых структур на основе оксидов металлов. Отмечено, что увеличение проводимости металлооксидных полупроводниковых пленок под действием ультрафиолетового излучения при комнатной температуре объясняется увеличением концентрации электронов в зоне проводимости, десорбцией кислорода с поверхности пленки и, в некоторых случаях, фотовосстановлением. Кроме того, многими авторами

наблюдался эффект увеличения отклика сенсоров к газам-окислителям при ультрафиолетовом освещении, а также уменьшения времени восстановления сенсоров газа на основе металлооксидных пленок. Это объясняется тем, что ультрафиолетовое освещение способствует десорбции окисляющих частиц, таких как молекулы NO_2 и O_2 . После выключения ультрафиолетового освещения проводимость металлооксидных пленок уменьшается до некоторого значения, которое отличается от первоначального уровня. Это объясняется разделением носителей заряда встроенными электрическими полями вблизи поверхности, которое уменьшает вероятность рекомбинации фотоносителей. Исходное значение сопротивления может быть восстановлено путем нагрева активного слоя сенсора, который активирует процессы надбарьерного переноса носителей заряда в область их рекомбинации. Величина проводимости металлооксидных пленок в атмосфере сухого воздуха возрастает при увеличении интенсивности ультрафиолетового освещения вследствие генерации носителей заряда под действием освещения.

Во второй главе представлены результаты экспериментальных исследований газочувствительных свойств тонких пленок диоксида олова при комнатной температуре. Приведены результаты исследований влияния концентрации паров воды и этанола на газочувствительность полупроводникового сенсора при комнатной температуре. Установлено, что при ступенчатом напуске газовых проб, содержащих пары воды и этанола, проводимость тонкой пленки диоксида олова увеличивается, а при продувке измерительной камеры чистым осушенным воздухом проводимость активного слоя сенсора восстанавливается до начального уровня.

Газочувствительность сенсора к анализируемой газовой пробе S_{gas} определялась как отношение проводимости активного слоя сенсора в газовой пробе G к его проводимости G_0 в атмосфере чистого осушенного воздуха:

$$S_{gas} = \frac{G}{G_0}. \quad (1)$$

С увеличением концентрации паров воды или этанола газочувствительность монотонно увеличивалась (рисунок 1). В области низких концентраций анализируемых газов газочувствительность сенсора имеет тенденцию к насыщению. Это может быть связано с захватом уровня Ферми поверхностным акцепторным уровнем, который индуцируется адсорбированными частицами кислорода.

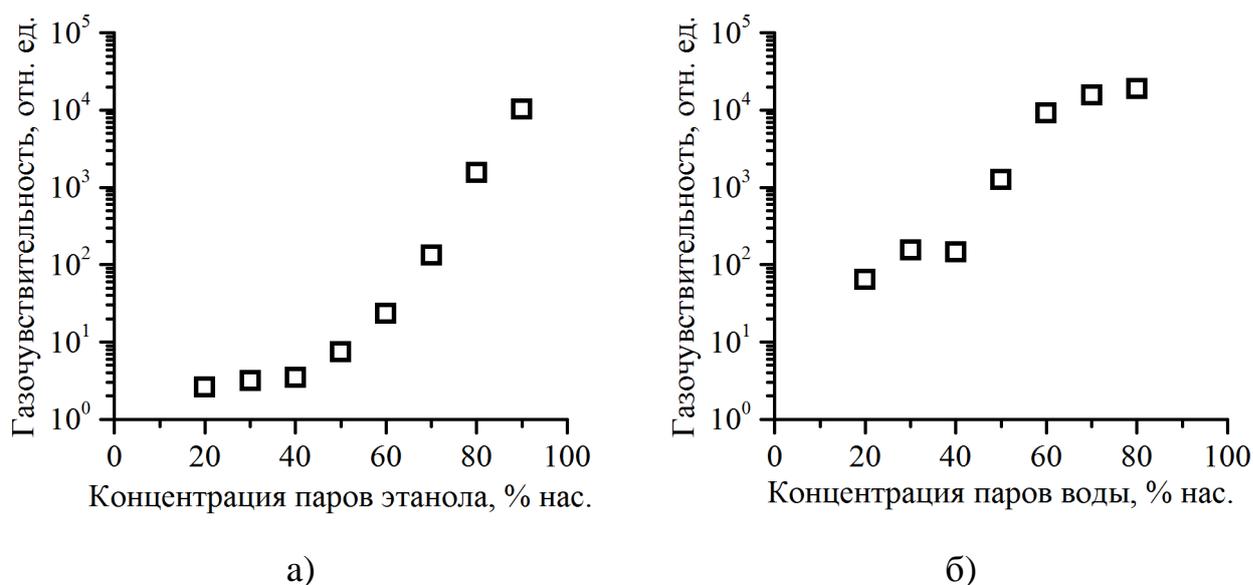


Рисунок 1 – Концентрационная зависимость чувствительности газового сенсора к парам этанола (а) и воды (б)

Третья глава посвящена характеристике коммерческих светодиодов марки DFL-5AP4SC-400, которые были использованы в работе для освещения поверхности активного слоя газового сенсора. С помощью анализа результатов измерения вольтамперных характеристик светодиодов был определен рабочий диапазон величин токов через светодиод, которые использовались для освещения активного слоя газового сенсора. Результаты измерения спектральной характеристики светодиода (рисунок 2, а) позволили определить длину волны и полосу излучения. Длина волны при максимальной интенсивности излучения составляла 403 нм. Полоса излучения светодиода определялась как полуширина спектральной характеристики и составляла 6 нм. Из результатов измерений спектральных характеристик светодиодов

установлено, что интенсивность излучения монотонно возрастает с увеличением тока через светодиод (рисунок 2, б).

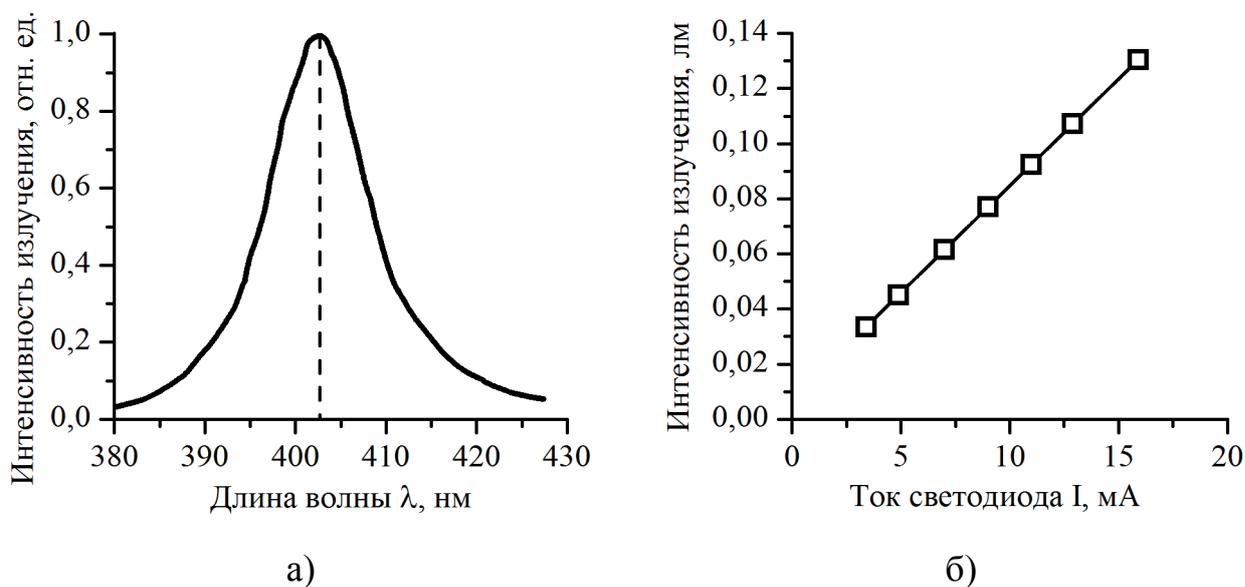


Рисунок 2 – Спектральная характеристика светодиода марки DFL-5AP4SC-400

(а) и зависимость максимальной интенсивности излучения

от тока через светодиод (б): маркеры – экспериментальные данные; сплошная линия – аппроксимация линейной функцией

В четвертой главе представлены результаты исследований влияния длительности и интенсивности освещения светодиодом на динамику изменения и стационарный уровень проводимости тонких пленок диоксида олова при комнатной температуре. Рассмотрены и проанализированы механизмы и особенности примесной фотопроводимости, математические модели, описывающие нарастание проводимости полупроводника при освещении до стационарного значения и релаксацию проводимости после выключения освещения. В атмосфере чистого осушенного воздуха при освещении тонкой пленки диоксида олова светодиодом марки DFL-5AP4SC-400с длиной волны излучения в полосе 397...409 нм наблюдалось увеличение ее проводимости (рисунок 3, а). После выключения освещения проводимость пленки восстанавливалась до стационарного значения в отсутствие освещения. Возможно, при освещении проводимость сенсора увеличивается за счет десорбции кислорода с поверхности активного слоя сенсора и/или вследствие

выброса носителей заряда с заполненных ловушек в объеме материала (глубоких доноров). При выключении светодиода наблюдалось восстановление проводимости, обусловленное захватом неравновесных носителей заряда на акцепторных центрах, индуцированных адсорбированными частицами кислорода и/или на объемных глубоких донорных центрах (ловушках).

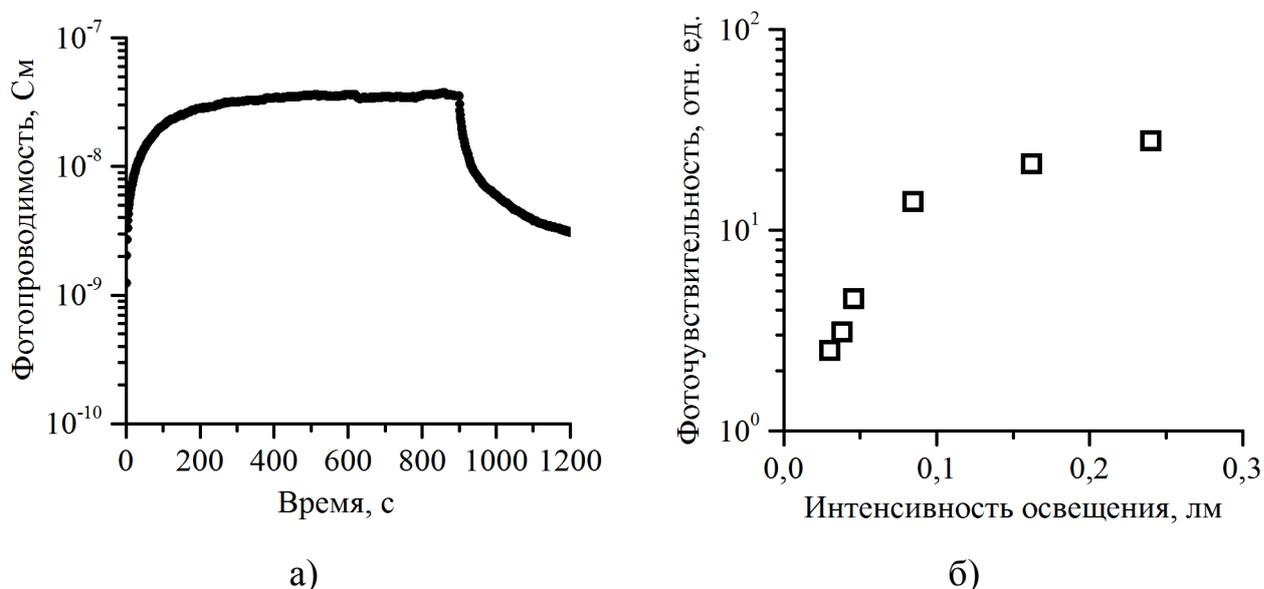


Рисунок 3 – Динамика изменения фотопроводимости тонкой пленки SnO_2 при освещении светодиодом в атмосфере осушенного воздуха (а) и зависимость ее фоточувствительности от интенсивности освещения (б)

В атмосфере осушенного воздуха увеличение интенсивности освещения тонкой пленки SnO_2 приводило к увеличению стационарного уровня ее проводимости. Фоточувствительность тонкой пленки диоксида олова определялась как отношение стационарной проводимости в условиях освещения G_{ph} к проводимости без освещения G_{dark} :

$$S_p = \frac{G_{ph}}{G_{dark}}. \quad (2)$$

При увеличении интенсивности освещения фоточувствительность тонкой пленки диоксида олова в атмосфере чистого осушенного воздуха возрастала (рисунок 3, б). В области малых интенсивностей (менее 0,05 лм) фоточувствительность линейно увеличивалась с ростом интенсивности освещения, а при интенсивностях освещения свыше 0,1 лм

фоточувствительность тонкой пленки диоксида олова имела тенденцию к насыщению.

При освещении активного слоя сенсора ступенчатое воздействие паров воды или этанола приводит к немонотонному изменению его проводимости, т.е., динамика изменения проводимости при напуске газовой пробы, содержащей газ-восстановитель, имеет двойственный характер: сначала проводимость активного слоя сенсора уменьшается, а затем увеличивается (рисунок 4). При этом время восстановления проводимости активного слоя сенсора уменьшается по сравнению с условиями в отсутствие освещения. Следует отметить, что результаты исследований, представленные во второй главе, показывают, что в отсутствие освещения проводимость активного слоя сенсора при напуске газовых проб, содержащих газ-восстановитель (пары воды или этанола), монотонно увеличивается до своего стационарного значения.

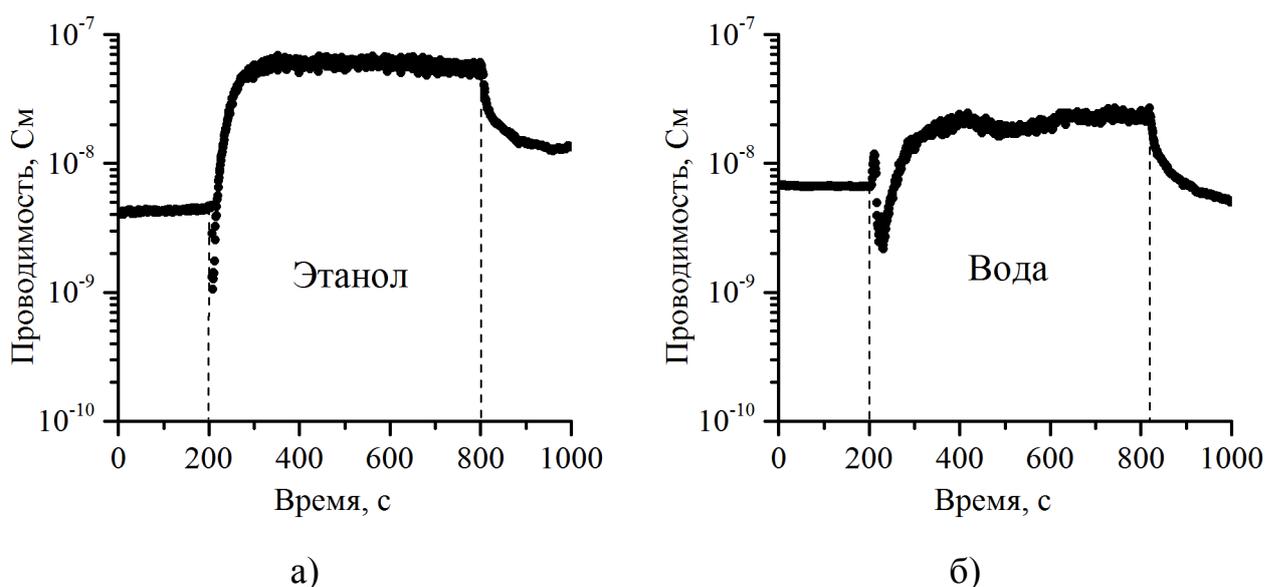


Рисунок 4 – Динамика изменения проводимости активного слоя газового сенсора при ступенчатом воздействии паров этанола (а) и воды (б) в условиях освещения с интенсивностью 0,02 лм

Немонотонный характер изменения проводимости может быть связан со смещением уровня Ферми при освещении активного слоя сенсора в атмосфере осушенного воздуха. Возможно, частицы газ-восстановителей индуцируют при адсорбции уровни как донорного, так и акцепторного типа, причем глубина

залегания уровней акцепторного типа меньше чем донорного типа. Поэтому при адсорбции газа-восстановителя сначала заполняются уровни акцепторного типа, что приводит к уменьшению проводимости и снижению уровня Ферми. Затем, когда уровень Ферми опускается ниже поверхностного донорного уровня, происходит ионизация этого уровня, т.е., выброс электрона в зону проводимости, и проводимость увеличивается.

Увеличение интенсивности освещения снижает чувствительность сенсора газа к парам воды и этанола (рисунок 5), что может быть связано с увеличением базового уровня проводимости сенсора газа при освещении.

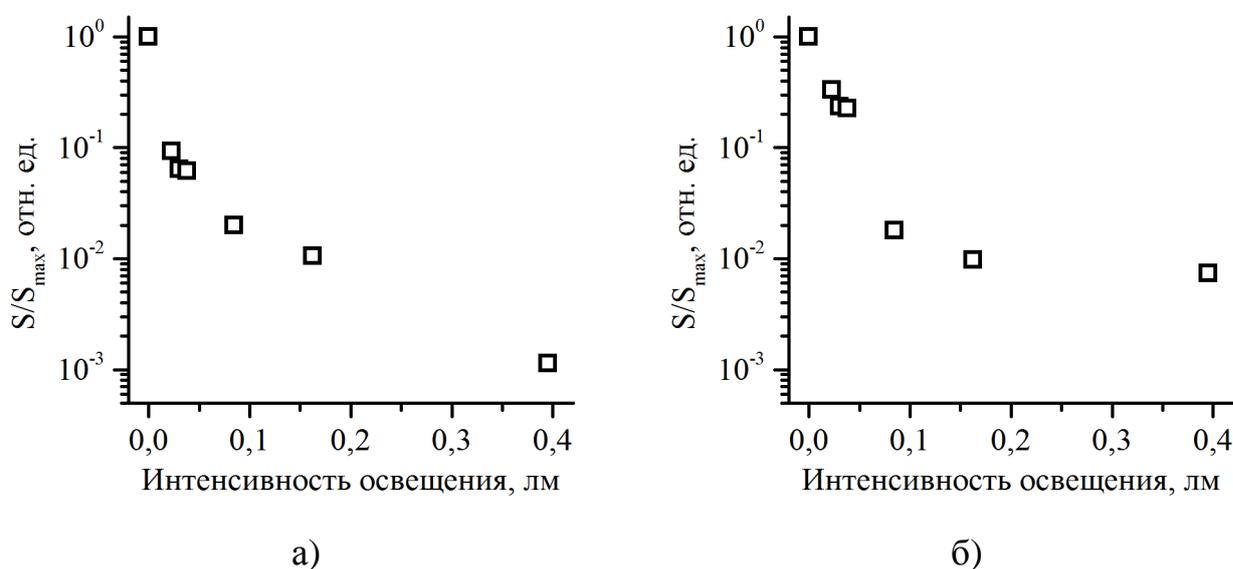


Рисунок 5 –Зависимость относительной чувствительности сенсора газа к насыщенным парам этанола (а) и воды (б) от интенсивности освещения

В пятой главе на основе анализа принципа действия полупроводниковых газовых сенсоров сформулирована математическая модель процессов фото- и газочувствительности тонких пленок широкозонных полупроводников. При построении математических моделей использовался принцип детального равновесия процессов обмена зарядом в полупроводниковой тонкой пленке, материал которой содержит ловушки (глубокие объемные доноры) и находится в атмосфере газа-окислителя (например, кислорода), а также в смеси газов: газа-окислителя и газа-восстановителя. Предложенная модель учитывает

баланс адсорбционно-десорбционного потоков, а также условие электронейтральности образца в целом.

На основе построенной в приближении полностью обедненных зерен модели фото- и газочувствительности тонких пленок широкозонных материалов предложено описание процессов, определяющих основные характеристики газовых сенсоров, в аналитическом виде получены соотношения, связывающие газочувствительность активных слоев сенсоров со свойствами адсорбируемых газов, основными параметрами слоев и режимов работы, как в условиях освещения, так и при отсутствии освещения.

Модель, построенная в приближении полностью обедненного зерна (концентрация свободных носителей заряда намного меньше, чем концентрация объемных доноров), позволяет получить выражение, описывающее рабочие характеристики тонкопленочных газовых сенсоров при воздействии многокомпонентных газовых смесей в аналитическом виде:

$$(N_D - n) = n_S \cdot \frac{n}{n + n_a^*}, \quad (3)$$

где N_D – концентрация объемных полностью ионизованных доноров, см^{-3} ; n – концентрация свободных электронов, см^{-3} ; $n_S = (N_S \cdot S)/V$ – количество центров адсорбции на поверхности зерна S , отнесенное к его объему V ; N_S – количество центров адсорбции на единице поверхности зерна, см^{-2} ; n_a^* – параметр, имеющий размерность концентрации носителей заряда и зависящий от парциального давления газа-окислителя, а также от интенсивности освещения:

$$n_a^* = \left(1 + \frac{\nu \cdot \exp\left(-\frac{Q_a}{kT}\right)}{\alpha_a \cdot P_a} \right) \cdot \left(n_a + \frac{\sigma_i \cdot I}{\sigma_a \cdot \nu_{th}} \right), \quad (4)$$

здесь ν – характерная частота фонона; Q_a – энергия десорбции частиц газа-окислителя с центра адсорбции; P_a – парциальное давление газа-окислителя; α_a – кинетический коэффициент изотермы Лэнгмюра:

$$\alpha_a = \frac{\kappa_a s_0}{\sqrt{2\pi m_a k T_g}}, \quad (5)$$

здесь κ_a – коэффициенты прилипания; s_0 – эффективная площадь центра адсорбции, m_a и m_d – масса частицы газа; T_g – температура газовой смеси; n_a – характеризуют концентрацию свободных электронов в объеме зерна, когда уровень Ферми приближается к положению локального уровня, создаваемого адсорбированной частицей на поверхности зерна:

$$n_a = g_a \cdot N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (6)$$

здесь g_a – фактор вырождения акцепторного уровня; N_c – эффективная плотность состояний у дна зоны проводимости; E_a – глубина залегания (относительно дна зоны проводимости) локализованных поверхностных акцепторных уровней, соответственно; T – температура активного слоя сенсора; v_{th} – тепловая скорость электронов; σ_i – сечение фотоионизации электрона; σ_a – сечения захвата электронов на поверхностных акцепторных уровнях; I – световой поток, фотонов/(см²·с).

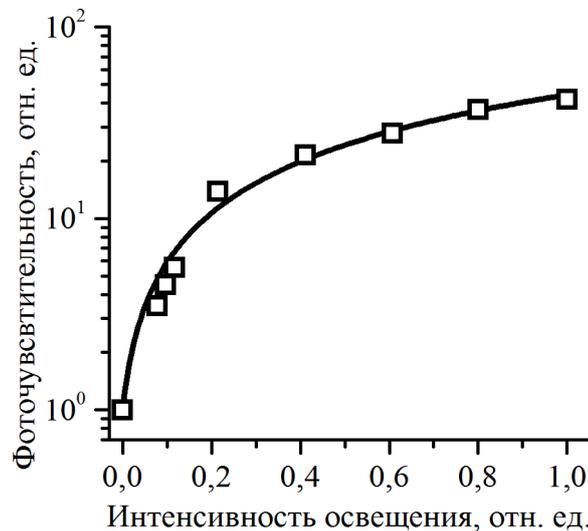


Рисунок 6 – Зависимость фоточувствительности S_p тонкой пленки диоксида олова в атмосфере чистого осушенного воздуха от интенсивности освещения: маркеры – экспериментальные данные; сплошная линия – результаты расчетов

Проведенный сравнительный анализ результатов измерений и численного эксперимента на основе предложенной модели показал, что экспериментальные

результаты по влиянию интенсивности освещения на фоточувствительность газочувствительного полупроводникового материала удовлетворительно описываются предложенной моделью (рисунок б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены экспериментальные и теоретические исследования влияния освещения на проводимость тонких пленок диоксида олова и чувствительность газовых сенсоров на их основе к парам этанола и воды при комнатной температуре.

1) Обнаружено, что при освещении тонких пленок диоксида олова излучением с энергией фотонов, меньшей ширины запрещенной зоны, наблюдалось обратимое увеличение проводимости. Обратимый характер изменения проводимости тонких пленок диоксида олова указывает на отсутствие радиационных дефектов в материале после освещения и может быть связан с процессами выброса электронов с акцепторных уровней кислорода, адсорбированного на поверхности, либо с уровнями ловушек в объеме материала слоя.

2) Проведено исследование влияния интенсивности освещения активного слоя сенсора на стационарное значение его фотопроводимости. Установлено, что с увеличением интенсивности освещения тонкой пленки диоксида олова в атмосфере чистого осушенного воздуха ее фоточувствительность увеличивается. Установлено, что зависимость фотопроводимости от интенсивности освещения носит сублинейный характер.

3) Экспериментально показано, что при комнатной температуре экспозиция тонких пленок диоксида олова в атмосфере паров этанола и воды приводит к увеличению их проводимости. Газочувствительность сенсоров на основе тонких пленок диоксида олова к насыщенным парам этанола составляла ~ 11000, к насыщенным парам воды ~ 19000.

4) Установлено, что освещение тонких пленок диоксида олова светодиодом с полосой излучения 397...409 нм снижает их чувствительность к парам этанола и воды, причем с увеличением интенсивности освещения

газочувствительность уменьшается. Это может быть связано с понижением концентрации адсорбированного кислорода на поверхности тонких пленок диоксида олова при их освещении и увеличением базового уровня проводимости в атмосфере чистого осушенного воздуха.

5) Обнаружено, что освещение тонких пленок диоксида олова в атмосфере насыщенных паров воды и этанола приводит к уменьшению времени восстановления проводимости после экспозиции сенсора в газовых пробах. Поэтому освещение рекомендуется использовать в импульсном режиме в момент продувки измерительной камеры после экспозиции в газовых пробах.

6) Отмечен необычный эффект влияния освещения на проводимость тонких пленок диоксида олова – снижение проводимости при напуске паров этанола и воды, после которого наблюдается возрастание проводимости, т.е., динамика изменения проводимости при напуске газовых проб имеет двойственный характер.

7) Предложена математическая модель, описывающая зависимость проводимости тонкой пленки диоксида олова от интенсивности освещения, учитывающая адсорбцию/десорбцию частиц из окружающей среды на поверхности активного слоя газового сенсора. Показано, что предложенная модель адекватно описывает зависимость проводимости тонкой пленки диоксида олова в атмосфере чистого осушенного воздуха от интенсивности освещения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Ao, D. UV irradiation effects on hydrogen sensors based on SnO₂ thin films fabricated by the photochemical deposition/ D. Ao, M. Ichimura // Solid State Electronics. 2012. Vol. 69, No. 3. P. 1-3.

2 Karakuscu, A. SiC foams decorated with SnO₂ nanostructures for room temperature gas sensing/ A. Karakuscu, A. Ponzoni, E. Comini, et al. // International journal of Applied Ceramic Technology. 2014. Vol.11, No.5. P. 851-857.

3 Saboor, F.H. Enhanced NO₂ gas sensing performance of bare and Pd-loaded SnO₂ thick film sensors under UV-light irradiation at room temperature/ F.H. Saboor,

T. Ueda, K. Kamadab, et. al. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2016. V. 223. P. 429-439.

4 Guo, C. UV response, and room-temperature ethanol sensitivity of undoped and Pt-doped coral-like SnO₂/ C. Guo, Z. Lin, W. Song, et al. // Journal of Nanoparticle Research. 2013. Vol. 15.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

1 Синёв, И. В. Чувствительность наноструктурированных пленок SnO₂ к парам этанола при комнатной температуре/ И. В. Синёв, О. С. Махди, И. Д. Осыко, В. В. Симаков, А. И. Гребенников, В. В. Кисин // Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика: тез. докл. X Всерос. конф. молодых ученых. 2015. С.154-155.

2 Симаков, В. В. Влияние освещения светодиодом на чувствительность тонких пленок диоксида олова к парам воды и этанола при комнатной температуре/ В. В. Симаков, О. С. Махди, И. Д. Осыко, И. В. Синёв, А. И. Гребенников, В. В. Кисин // Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика: тез. докл. X Всерос. конф. молодых ученых. 2015. С.152-153.

3 Симаков, В. В. Влияние интенсивности освещения на поведение отклика газочувствительных тонких пленок SnO₂ на ступенчатое воздействие газовых проб при комнатной температуре/ В. В. Симаков, О. С. Махди, И. Д. Осыко, И. В. Синёв, А. И. Гребенников, В. В. Кисин //Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники: сб. тез. докл. III Всерос. научной молодежной конф. 2015. С.91-92.