

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

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ СЕНСОР МЕТАНА
НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 421 группы
направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
факультета nano- и биомедицинских технологий

Кузевановой Анастасии Алексеевны

Научный руководитель,

доцент, к.ф.-м.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

И.В. Синёв

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,

профессор, д.ф.-м.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2017

ВВЕДЕНИЕ

Газовый сенсор – это датчик, предназначенный для измерения и контроля состава окружающей среды. Основными аспектами применения являются обеспечение безопасности жизнедеятельности людей и оптимизация технологических процессов, где конечный результат зависит от окружающей среды. Можно выделить несколько областей применения газовых сенсоров таких, как промышленность (нефтеперерабатывающая, химическая, пищевая отрасли промышленности, шахты, научно-исследовательские лаборатории), безопасность в жилых и офисных помещениях, автомобилях и т.д.

Выделяют три типа газовых сенсоров, которые в настоящее время широко используются, основанных на:

- твердых электролитах (электрохимические датчики);
- каталитическом сгорании (пеллесторах);
- модуляции сопротивления полупроводниковых оксидов [1].

В качестве активных слоев в полупроводниковых газовых датчиках используются различные материалы, синтезированные в виде пористой керамики и осажденные в виде толстых или тонких пленках [1 – 3].

Для практического использования газовый датчик должен удовлетворять многим требованиям, которые зависят от целей, местоположения и условий работы датчика. Среди требований, в первую очередь, важны чувствительность, селективность, скорость реакции, а также надежность (дрейф базовой линии, стабильность) датчика.

Возможность легко комбинировать в одном устройстве функции чувствительного элемента, преобразователя сигналов и управляющей электроники заметно упрощает конструкцию датчика. Чувствительный элемент этих датчиков характеризуется высоким отношением поверхности к объему и размещается на нагретую диэлектрическую подложку между двумя металлическими электродами. В качестве чувствительного элемента используется полупроводниковый материал.

Полупроводниковые датчики газа обладают рядом преимуществ по сравнению с другими видами датчиков. Они обладают высокой чувствительностью, хорошей точностью, стабильностью, прочностью, быстро реагируют на изменения в окружающей среде, низкой стоимостью и обслуживанием, а также мобильностью [4, 5].

На рынке потребительских товаров существует огромное множество различных импортных и отечественных производителей газовых сенсоров. Наиболее известные зарубежные производители – FIC Inc. (Япония), Figaro Engineering Inc. (США), AppliedSensor (Германия). К сожалению, в России производство газовых сенсоров не так сильно развито, как за рубежом. Тематика газовых сенсоров развивается следующими научно-исследовательскими группами: НИЦ «Курчатовский институт», МГУ имени М. В. Ломоносова, ВГТУ, СГУ имени Н. Г. Чернышевского, НовГУ имени Ярослава Мудрого, ПГУ, СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и т. д.

В лаборатории технологии материалов и покрытий СГУ существует задача оценки возможности организации мелкосерийного производства полупроводниковых сенсоров газа на метан. Для решения этой задачи необходимо рассмотреть существующие на рынке сенсоры газа, определить их параметры и изучить их устройство.

Целью данной работы является произвести оценку возможности серийного производства полупроводниковых сенсоров метана.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. изучить принцип действия полупроводниковых сенсоров газа;
2. изучить конструкцию газовых сенсоров;
3. определить основные характеристики сенсора газа TGS2611;
4. предложить технологию изготовления полупроводниковых сенсоров газа на базе лаборатории материалов и покрытий СГУ.

Бакалаврская работа состоит из введения, четырех разделов: первые два раздела – литературный обзор по выбранной тематике, последующие два

раздела – исследовательская часть работы, заключения и списка использованных источников.

Объем бакалаврской работы составляет 57 страниц, в котором 28 рисунков, 63 формулы и 6 таблиц.

Литературный обзор составлен по 30 информационным источникам.

Основное содержание работы

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

Первая глава посвящена аналитическому обзору и систематическому анализу литературных данных о полупроводниковых материалах, используемых в сенсорах газа, микроструктуре и механизмах проводимости материалов. Наиболее используемым материалом является диоксид олова (SnO_2), так как он является стабильным оксидом среди всех оксидных полупроводников n-типа. Существует два механизма проводимости диоксида олова в зависимости от микроструктуры пленки диоксида олова. Первый механизм предполагает, что пленка содержит микрокристаллы SnO_2 , которые при наличии кислорода в газовой смеси разделяются двумя областями пространственного заряда (ОПЗ), обедненных электронами. При этом обмен электронами между зернами SnO_2 осуществляется за счет термоэлектронной эмиссии. Другой вариант микроструктуры пленки, при котором зерна SnO_2 соединяются между собой узкими перешейками или мостиками проводимости из того же вещества. В этом случае при наличии электрического поля обмен носителями заряда между микрокристаллами SnO_2 осуществляется за счет дрейфа электронов вдоль мостика [6].

Во второй главе описаны виды сенсоров метана, предъявляемые требования к таким сенсорам и приведены два наиболее крупных предприятия по производству полупроводниковых сенсоров газа.

В третьей главе представлены экспериментальные данные исследования полупроводникового сенсора газа TGS2611. Были определены материалы, из которых изготовлен сенсор, и основные характеристики.

Сенсор газа состоит из подложки, чувствительного слоя и контактов. Материалом подложки служит поликор, размеры подложки составили 1,42 мм × 1,28 мм × 0,21 мм (длина × ширина × толщина). Чувствительный слой состоит из 66% кислорода (O), 33% олова (Sn) и 1% примеси. На подложку нанесены 4 контактные площадки. Материалом контактов является золото (Au). Его содержание в материале составляет порядка 90%. Размер контактных площадок составил 0,53 мм × 0,56 мм (длина × ширина), диаметр закрепления 0,34 мм. Контактная проволочка изготовлена из платины (Pt). Ее диаметр 0,036 мм.

Основными характеристиками сенсора газа являются: дрейф базовой линии, определение времени готовности сенсора, отклик сенсора на различные пробные газы. Для каждой характеристики была сформулирована своя методика определения.

На рисунке 1 изображен график зависимости сопротивления от времени при тепловом дрейфе базовой линии сенсора.

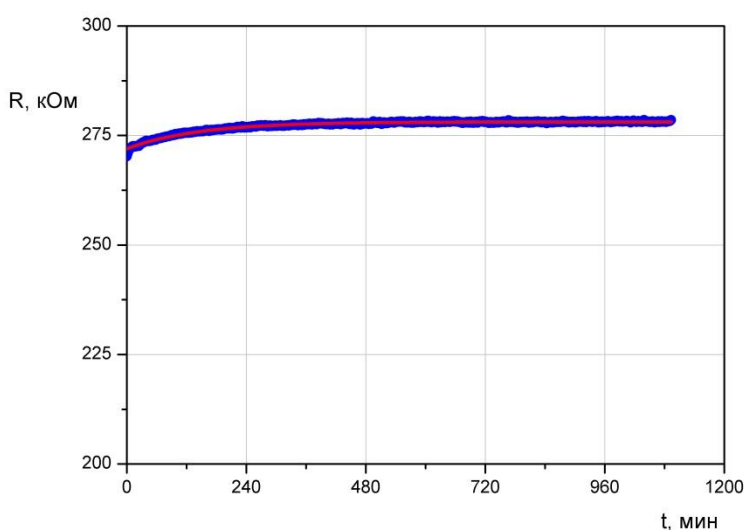


Рисунок 1 – График зависимости сопротивления от времени при дрейфе базовой линии

Из графика видно, что существует долговременный дрейф, который выражается в увеличении сопротивления с течением времени. Была проведена экспоненциальная аппроксимация (сплошная линия на графике), которая хорошо описывает экспериментальные данные ($R^2 = 0.98$), которая описывается экспоненциальным законом вида:

$$R(t) = R_0 + \Delta R \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \quad (1)$$

где $R_0 = 271,962$ кОм – сопротивление сенсора при $t = 0$; $\Delta R = 6,16$ кОм – изменение сопротивления; $\tau = 143,36$ мин – характерное время дрейфа.

Таким образом, для снижения влияния дрейфа на результаты измерений, требуется выдержка датчика при заданной температуре не менее 3τ перед началом измерения.

На рисунке 2 представлен график зависимости отклика сенсора газа при различной концентрации паров этанола в окружающей среде.

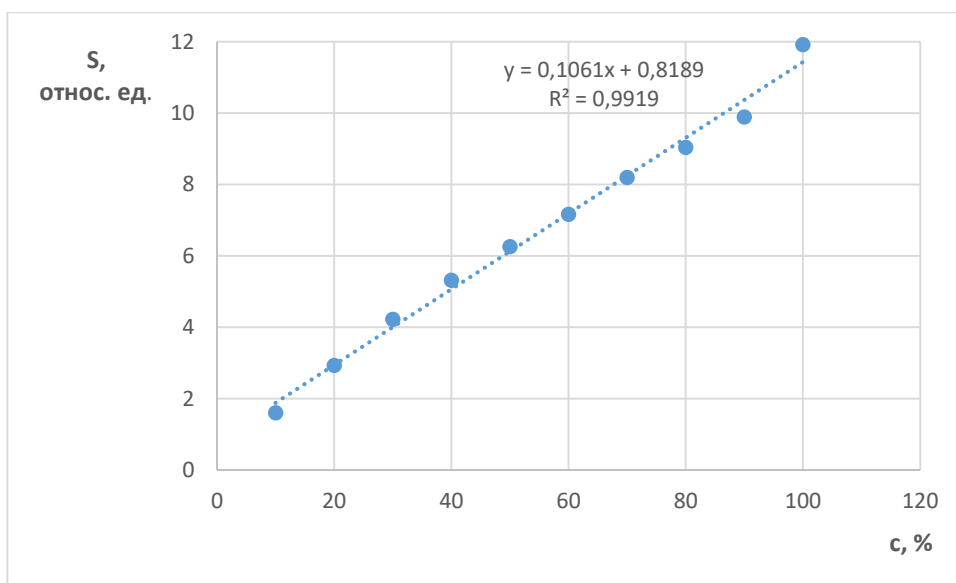


Рисунок 2 – График зависимости отклика сенсора на различную концентрацию паров этанола в окружающей среде

Из графика видно, что чувствительность сенсора, при увеличении концентрации паров этанола в воздухе, увеличивается и описывается линейным законом.

На рисунке 3 представлен график зависимости отклика сенсора при различной концентрации паров воды в окружающей среде.

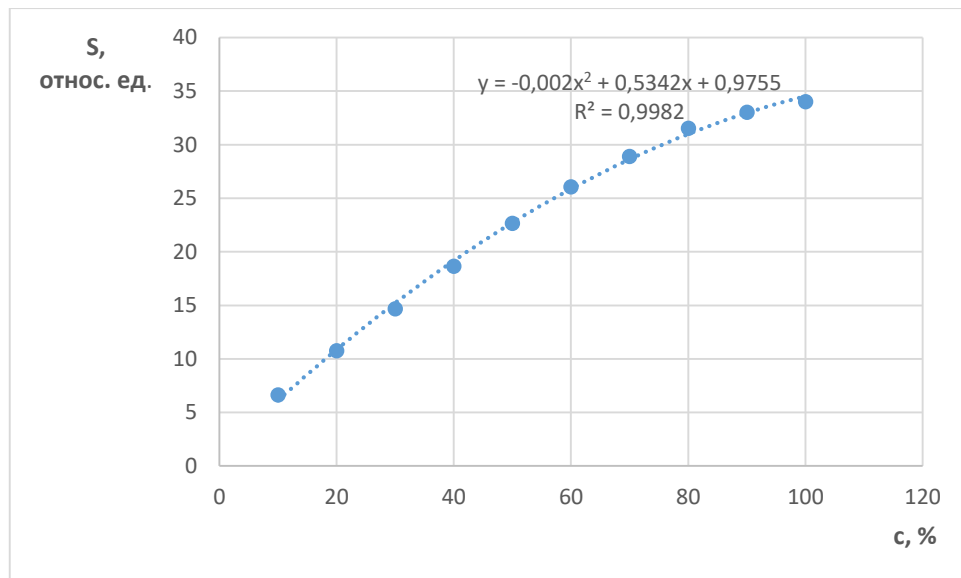


Рисунок 3 – График зависимости отклика сенсора при различной концентрации влажного воздуха

Зависимость отклика от концентрации паров воды в воздухе описывается полиномиальным законом. Увеличение концентрации влажного воздуха приводит к сублинейному увеличению отклика сенсора.

В четвертой главе была предложена технология производства полупроводниковых сенсоров газа на базе лаборатории технологии материалов и покрытий СГУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из литературного обзора можно сделать несколько основных выводов:

1. для определения концентрации горючих и взрывоопасных веществ в окружающей среде наиболее чаще употребляемыми сенсорами являются сенсоры термокаталитического и полупроводникового типов;

2. для полупроводниковых сенсоров важна микроструктура пленки сенсора – двухмерная микроструктуры с размером зерна около 15 нм является наиболее стабильной при продолжительном нагреве, а сопротивление не будет зависеть от теплового дрейфа;

3. в полупроводниковых сенсорах газа существует два механизма проводимости в зависимости от микроструктуры пленки диоксида олова – обмен электронами, происходящий за счет термоэлектронной эмиссии и за счет дрейфа вдоль мостиков проводимости;

4. для увеличения селективности сенсоров в конструкцию датчика встраивают фильтры, для минимального энергопотребления уменьшают площадь активного слоя сенсора или используют тонкие диэлектрические мембраны между подложкой и активным слоем сенсора;

5. наиболее крупным зарубежным производителем полупроводниковых сенсоров метана является японская фирма Figaro.

Проведя исследование полупроводникового сенсора газа TGS2611, экспериментально определили основные его характеристики. Характерное время дрейфа базовой линии сенсора составило 143 минуты, время готовности после включения нагревательного элемента – 3 минуты. Концентрационные зависимости отклика активного слоя сенсора на пробные газы (пары воды и этанола) показали, что при увеличении концентрации пробных газов в атмосфере отклик сенсора будет увеличиваться, причем на пары этанола – линейно, а на влажный воздух – сублинейно.

Была предложена технология производства полупроводникового сенсора газа. Основой сенсора является поликоровая подложка. На нее через маску термическим методом напыляются золотые контактные площадки, с

обратной стороны – платиновый нагреватель. Чувствительный слой диоксида олова (SnO_2) наносится золь-гель методом. Переходные контакты, состоящие из платиновых проволочек, закрепляются на контактных площадках термокомпрессионной сваркой. Корпусирование датчика также производится термокомпрессионной сваркой.

Таким образом, была оценена возможность производства полупроводниковых сенсоров газа в лаборатории технологии материалов и покрытий СГУ и предложена технология изготовления таких сенсоров в соответствии с возможностями лаборатории. Основные операции по изготовлению сенсоров (напыление нагревателя и контактов, нанесение активного слоя и тестирование получившегося образца) возможно провести в условиях лаборатории, тогда такие операции, как лазерной скрайбирование, создание отверстий для контактов, корпусирование, необходимо выполнить кооперацией.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Semancik, S. The growth of thin, epitaxial SnO₂ films for gas sensing applications / S. Semancik, R. E. Cavicchi // Thin Solid Films. 1991. Т. 206. №. 1 – 2. С. 81–87.

2 Ivanovskaya, M. The features of thin film and ceramic sensors at the detection of CO and NO₂ / M. Ivanovskaya, P. Bogdanov [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. 2000. Т. 68. №. 1. С. 344–350.

3 Schierbaum, K. D. Comparison of ceramic, thick-film and thin-film chemical sensors based upon SnO₂ / K. D. Schierbaum, U. Weimar // Sensors and Actuators B: Chemical. 1992. Т. 7. №. 1 – 3. С. 709–716.

4 Moseley, P. T. Solid state gas sensors / P. T. Moseley // Measurement Science and technology. 1997. Т. 8. №. 3. С. 223

5 Korotcenkov, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? / G. Korotcenkov // Materials Science and Engineering: B. 2007. Т. 139. №. 1. С. 1–23.

6 Анисимов, О. В. Электрические и газочувствительные свойства резистивного тонкопленочного сенсора на основе диоксида олова / Анисимов О. В., Гаман В. И. [и др.] // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. №. 6. С. 724–729.