

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

**СТИМУЛИРОВАННАЯ ОПТИЧЕСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ
ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТАЛ-ОКСИДНЫХ ПЛЁНОК
ДИОКСИДА ОЛОВА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 421 группы,
направления подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии
материалов», профиля «Материаловедение и технология новых материалов»,
факультета нано- и биомедицинских технологий,
Суханова Валерия Александровича

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

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

В.В. Симаков

инициалы, фамилия

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

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2017

ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение токсичных, горючих и веществ, процессов нефтяной переработки имеет важное значение для контроля состояния окружающей среды и технологических процессов. Мониторинг состава окружающей среды может быть выполнен с помощью метода газовой хроматографии, Фурье-спектроскопии, хемилюминесцентных детекторов, масс-спектрометрии, газовых датчиков и других методов. Однако анализ окружающей среды с помощью полупроводниковых газовых сенсоров имеет существенные преимущества по сравнению с другими методами. Это обусловлено тем, что полупроводниковые сенсоры имеют невысокую стоимость, миниатюрны, надежны и способны работать в широком диапазоне температур. В настоящее время ведутся интенсивные исследования материалов для формирования сенсорных структур на основе полупроводниковых оксидов металлов (рисунок 1).

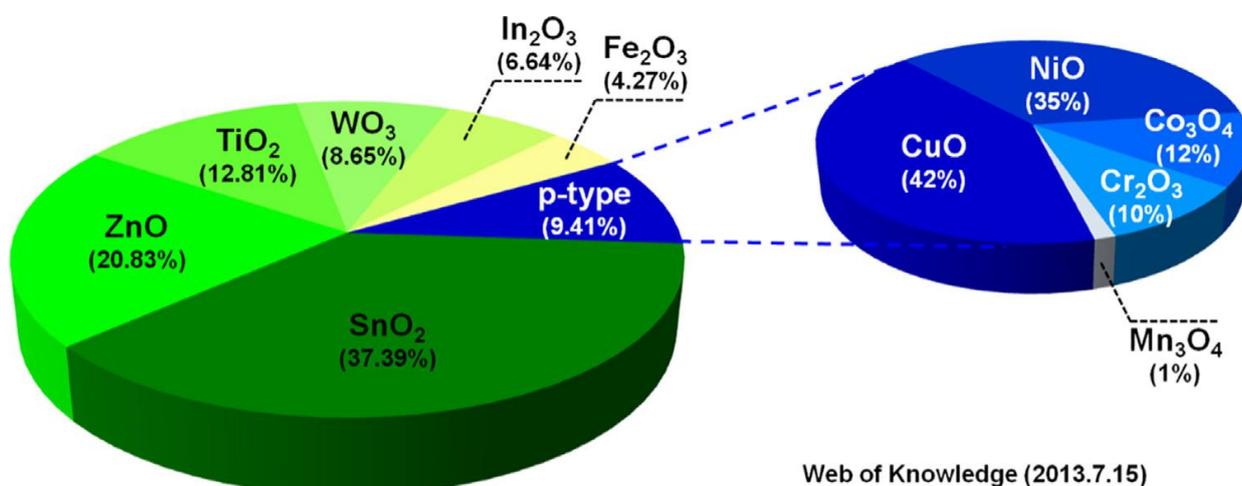


Рисунок 1 – Количество публикаций в процентном соотношении на 2013 год об использовании метал-оксидных пленок в качестве газовых сенсоров [1]

Кроме того, существует принципиальная возможность производства газочувствительных полупроводниковых сенсорных структур методами групповых технологий, что позволяет использовать матрицы сенсоров для обнаружения широкого спектра примесей газа. Однако разработка технологии формирования сенсорных матриц сопряжена с необходимостью

выполнения дорогостоящих операций таких как: фотолитография, ионное травление и т.д. Поэтому, исследование процессов, протекающих на поверхности полупроводниковых газочувствительных структур, а также влияния конструкционных и эксплуатационных параметров, в том числе и освещения, на рабочие характеристики газовых сенсоров являются **актуальными**.

Цель выпускной квалификационной работы заключалась в построение математической модели процессов сорбции газов на поверхности поликристаллических полупроводниковых пленок, изучение влияния состава окружающей среды и освещения на их проводимость, выяснение зависимости рабочих характеристик сенсоров на основе тонких пленок от их конструкционных параметров и параметров их эксплуатации.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

- Разработка математической модели процесса адсорбции газов на поверхности тонкой полупроводниковой пленки, объединяющей современное понимание отдельных процессов в их взаимосвязи, выделение явлений, играющих ключевую роль, определение диапазона оптимальных параметров для получения высокочувствительных структур.
- Изучение влияния размера зерна и концентрации объемных доноров в поликристаллических слоях на сорбцию газов различной природы (газов-окислителей и газов-восстановителей), определение оптимальных с точки зрения высокой газочувствительности параметров этих слоев.
- Исследование зависимости характеристик газовых сенсоров от конструкционных (размера зерна активного слоя сенсора), эксплуатационных (рабочей температуры, интенсивности освещения) параметров и состава окружающей среды для обоснования выбора рабочего режима.

Для решения поставленных задач в работе выполнен обзор литературы, разработана модель адсорбции газов на поверхности зерна сферической формы, выполнен ряд расчетов, экспериментов и проведено обсуждение.

Практическая значимость результатов работы заключается в разработке математической модели сорбции газов различного типа (газы-восстановители и/или газы-окислители) на поверхности зерен сферической формы на основе, которой возможен выбор конструкционных параметров и режима работы газовых сенсоров.

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит введения, 5 глав, выводов, списка литературы, состоящего из 50 использованных источников. Работа изложена на 80 страницах машинописного текста и содержит 57 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы работы, сформулированы цель и задачи исследований, научно-практическое значение полученных результатов.

В первой главе представлен детальный анализ научно-технической литературы по теме исследования: влиянию внешних воздействий на электрическую проводимость тонких пленок диоксида олова. Рассмотрены фото- и газочувствительные свойства тонких пленок диоксида олова, а так же модели адсорбции газов на поверхности металлоксидных полупроводниковых слоев.

Во второй главе представлены основные положения разработанной модели газочувствительности полупроводниковых металлоксидных тонких пленок. Диоксид олова является полупроводником *n*-типа, проводимость которого возрастает в присутствии восстанавливающих газов (например, угарного газа) и уменьшается при взаимодействии с окисляющим газом (например, кислород) [2]. Отклик сенсора на основе SnO₂ обусловлен локализацией носителей заряда на поверхностных уровнях, индуцированных

частицами адсорбированного газа. Например, кислород, адсорбировавшись на поверхности диоксида олова, индуцирует энергетический уровень акцепторного типа, на котором могут локализоваться электроны из объема зерна активного слоя сенсора. При локализации электронов на акцепторном уровне кислорода на поверхности зерна образуется отрицательный заряд, а в приповерхностной области положительный заряд, обусловленный некомпенсированным зарядом объемных доноров. Таким образом, вблизи поверхности формируется обедненная основными носителями заряда область или область пространственного заряда (ОПЗ). На поверхности диоксида олова адсорбция кислорода может проходить в различных формах: молекулярной или атомарной. Форма адсорбированного кислорода зависит от рабочей температуры сенсора. При температуре ниже 175°C наблюдается адсорбция молекулярного кислорода, при более высоких температурах атомарного [3].

Описано влияние концентрации адсорбированных частиц кислорода на поверхности сферического зерна на проводимость полупроводниковых поликристаллических слоев.

Распределение потенциала в объеме зерна сферической формы определяется решением уравнения Пуассона [4]:

$$\Delta \varphi = -\frac{q}{\epsilon} N_A \exp\left(-\frac{q\varphi}{kT}\right) - \frac{q}{\epsilon} N_A \exp\left(-\frac{q\varphi}{kT}\right) \quad (1)$$

– потенциальная энергия электрона, нормированная на тепловую энергию;

где r – расстояние до центра сферического зерна;

$$\varphi = \frac{q}{\epsilon} N_A \exp\left(-\frac{q\varphi}{kT}\right) \quad (2)$$

– потенциальная энергия электрона в поле отрицательного заряда адсорбированных частиц кислорода;

– температура активного слоя сенсора;

– постоянная Больцмана;

– заряд электрона;

– длина Дебая:

$$\frac{e^2 N_D}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3)$$

– концентрация мелких, полностью ионизованных доноров в объеме зерна;

– диэлектрическая проницаемость материала активного слоя;

– диэлектрическая постоянная.

В силу сферической симметрии распределение потенциала, в центре зерна электрическое поле равно нулю:

$$\frac{e N_D r^2}{2 \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (4)$$

В соответствии с теоремой Гаусса, электрическое поле на поверхности зерна определяется плотностью поверхностного заряда :

$$\frac{e N_D r}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (5)$$

Плотность поверхностного заряда зависит от степени заполнения поверхности ионизированными частицами адсорбированных газов:

$$(6)$$

где N_A и N_D – количество адсорбированных акцепторо- и донороподобных частиц в заряженной форме на единице поверхности зерна, соответственно.

При освещении активного слоя сенсора длиной волны в области примесного поглощения локализованными акцепторноподобными центрами, ввиду принципа детального равновесия, скорость выброса электронов с этих уровней из-за теплового и оптического возбуждения равна скорости ионизации этих уровней вследствие перехода электронов из зоны проводимости:

$$(7)$$

где v_{th} – тепловая скорость электронов;

– сечение захвата электронов локализованным акцепторным центром;

– параметр акцепторного центра, соответствующей концентрации электронов в зоне проводимости, когда уровень Ферми совпадает с положением локализованного акцепторного центра :

$$\text{—————} \quad (8)$$

– плотность состояний вблизи дна зоны проводимости ;

– количество адсорбированных акцепторноподобных частиц в заряженной нейтральной форме на единице поверхности зерна;

$$(9)$$

– общее количество адсорбированных акцепторноподобных частиц на единице поверхности зерна;

– сечение фотоионизации локализованного акцепторного центра;

– световой поток;

– концентрация электронов вблизи поверхности зерна:

$$(10)$$

где — потенциал на поверхности зерна.

Донороподобные частицы не поглощают фотоны при освещении и принцип детального равновесия определяется соотношением:

$$(11)$$

где — параметр акцепторного центра, соответствующей концентрации электронов в зоне проводимости, когда уровень Ферми совпадает с положением локализованного донорного центра :

$$\text{—————} \quad (12)$$

– количество адсорбированных донорноподобных частиц в нейтральной форме на единице поверхности зерна;

$$(13)$$

– общее количество адсорбированных донорноподобных частиц на единице поверхности зерна.

Распределение электрического потенциала в объеме определяет зависимость концентрации электронов от расстояния до центра зерна. Средняя концентрация электронов в зерне:

$$- \quad \text{---} \quad (14)$$

где V – объем зерна;

r – радиус зерна.

Удельная проводимость отдельного зерна активного слоя сенсора определяется средней концентрацией электронов в объеме зерна и потенциальным барьером между соседними зернами:

$$(15)$$

где μ – подвижность носителей заряда в объеме зерна:

$$(16)$$

где μ_0 – подвижность электронов в случае отсутствия потенциального барьера между зернами (плоские зоны).

На основе сформулированной модели фото и газочувствительности поликристаллических полупроводниковых слоев был выполнен анализ влияния размеров сферического зерна на проводимость поликристаллических полупроводниковых металлоксидных пленок.

На рисунке 2 приведено распределение потенциала в объеме зерна при различных концентрациях мелких доноров.

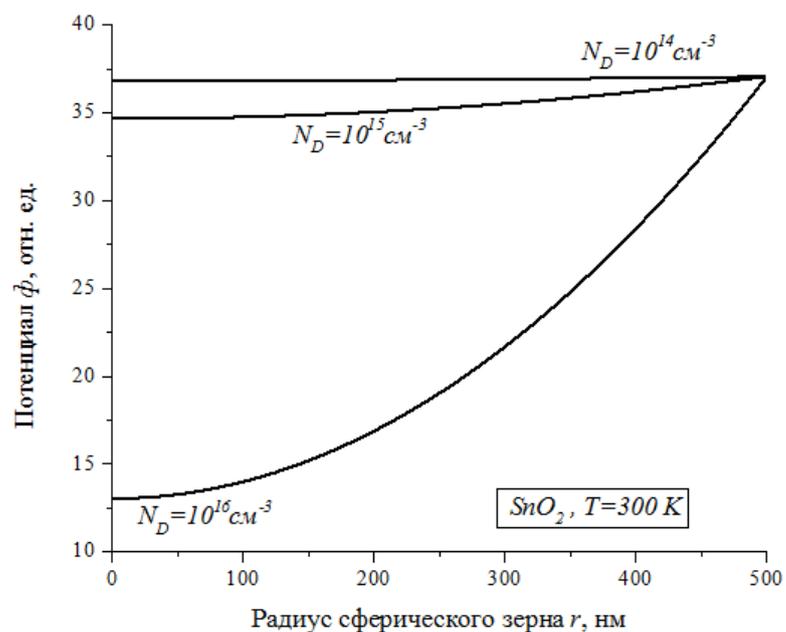


Рисунок 2 – Зависимость приведенного электростатического потенциала от радиуса зерна

Из графика видно, что потенциал растет по мере приближения к поверхности зерна. Уменьшение концентрации доноров приводит к увеличению потенциала в центре зерна и уменьшению изгиба зон (рисунок 2).

На рисунке 3 представлены результаты расчета зависимости поверхностного потенциала при различной глубине залегания акцепторного уровня газа-окислителя. С увеличением глубины залегания акцепторного уровня уменьшается нормированный поверхностный потенциал.

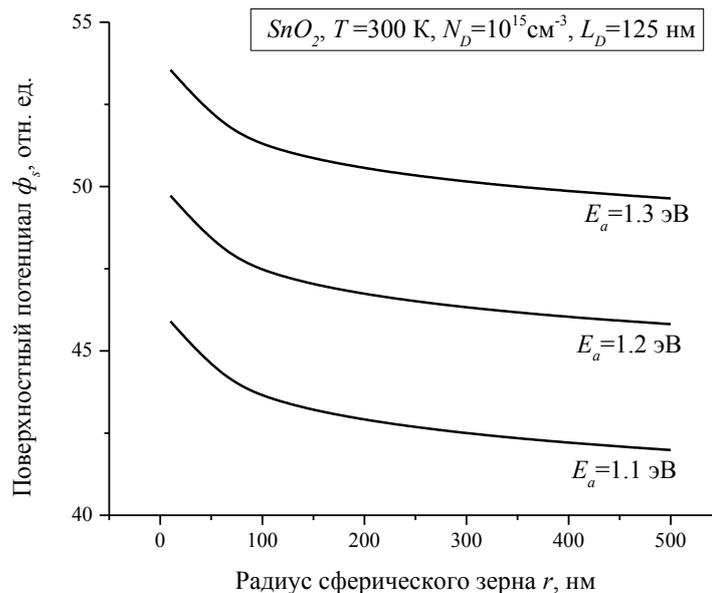


Рисунок 3 – Зависимость потенциала на поверхности зерна от его размера

Увеличение размера зерна приводит к росту проводимости (рисунок 4). Это может быть связано с образованием в центре зерна области с повышенной концентрацией носителей заряда (электронов).

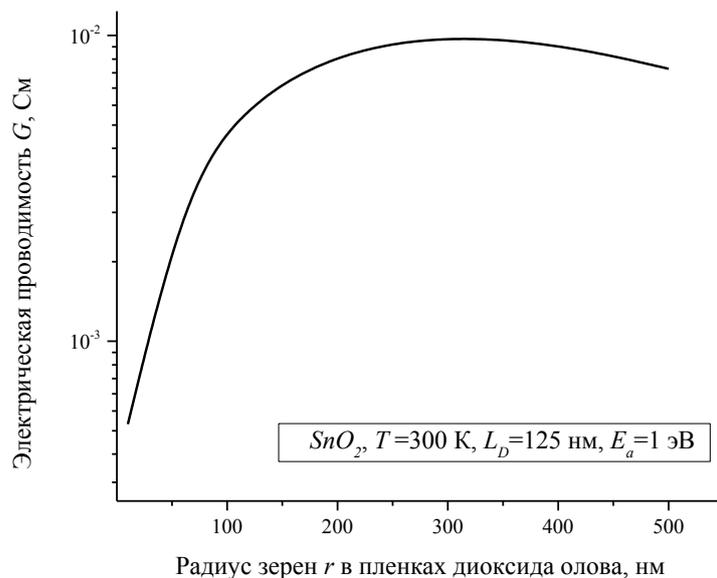


Рисунок 4 – Зависимость проводимости сенсора от размера зерна

На рисунке 5 представлена зависимость газочувствительности сенсора газа на основе поликристаллической полупроводниковой пленки от концентрации газа-восстановителя (степени заполнения центров адсорбции газом донорного типа). Концентрационная зависимость газочувствительности (рисунок 5) носит сублинейный характер с тенденцией к насыщению. Следует отметить, что уменьшение размеров зерна газочувствительность увеличивается во всем диапазоне концентраций газа-восстановителя.

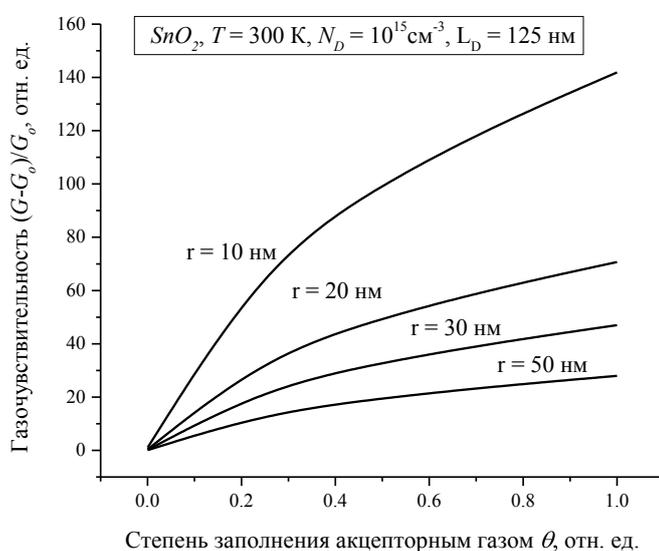


Рисунок 5 – Зависимость газочувствительности от степени заполнения акцепторным газом при различных размерах.

Такое поведение концентрационной зависимости может быть связано с тем, что при больших радиусах зерен, когда радиус зерна больше чем длина Дебая в объеме зерна образуется область с не модулируемой концентрацией электронов. Присутствие газа-окислителя в окружающей атмосфере незначительно влияет на проводимость зерна в целом и газочувствительность таких слоев уменьшается. Поэтому с технологической точки зрения для формирования сенсоров газа, которые имеют высокую чувствительность к газу-окислителю, необходимо формировать активные слои сенсора с малыми размерами зерен.

В главе 3 представлены результаты исследований электрических свойств полупроводниковым светоизлучающим диодам. Вольтамперная характеристика светодиодов аппроксимировалась выражением вида [5,6]:

$$\text{---} \quad (17)$$

– ток насыщения (при увеличении приложенного обратного напряжения к светоизлучающему диоду, ток достигает стационарного значения);

– напряжение на светодиоде;

– коэффициент неидеальности диода, который зависит от материала, из которого изготовлен светодиод.

Предложена методика определения энергии светоизлучательного перехода и длины волны светодиодов на основе анализа их вольтамперных характеристик. На основе анализа вольтамперных характеристик (рисунки 8 – 10) были определены энергии светоизлучательных переходов E_g и длины электромагнитных волн, излучаемые фотодиодами. Для синего полупроводникового светоизлучающего диода: $E_g = 2.89 \text{ эВ}$, $\lambda = 429 \text{ нм}$, красного: $E_g = 3.04 \text{ эВ}$, $\lambda = 653 \text{ нм}$, ультрафиолетового: $E_g = 3.14 \text{ эВ}$, $\lambda = 396 \text{ нм}$.

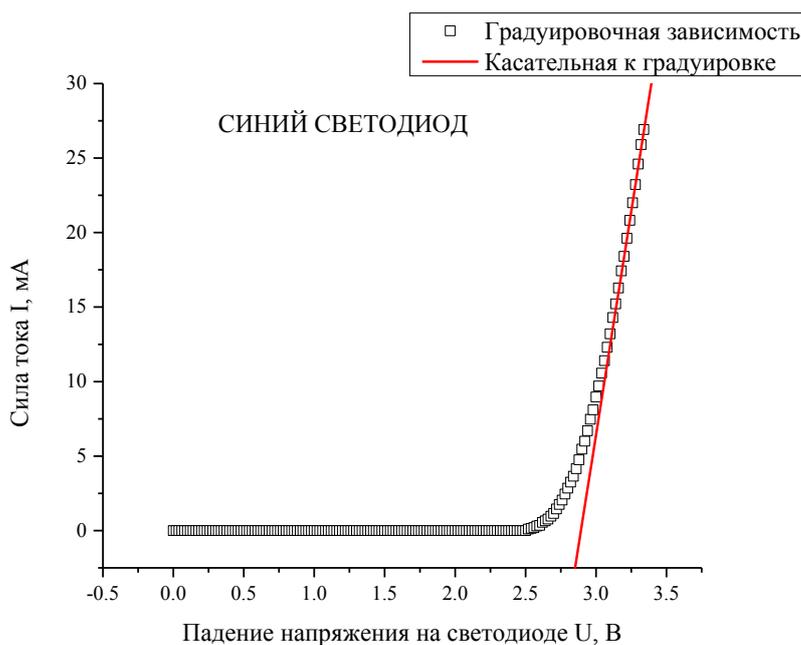


Рисунок 8 – Вольтамперная характеристика синего светодиода

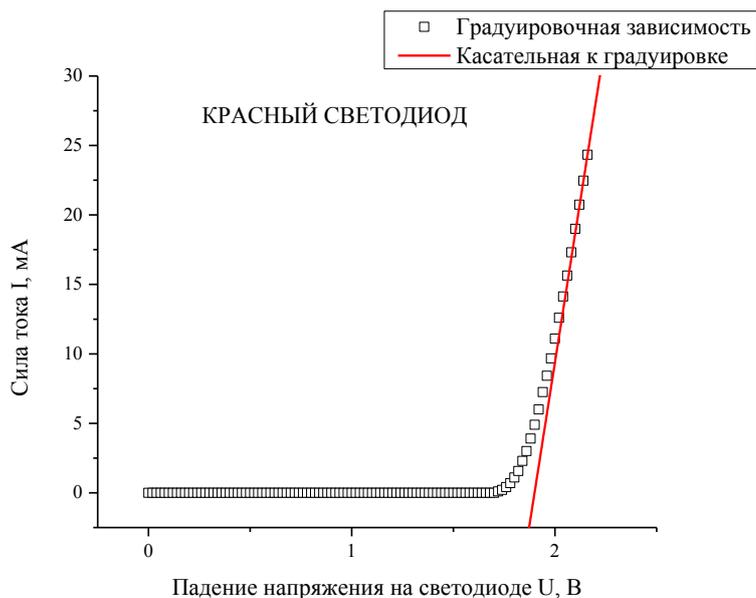


Рисунок 9 – Вольтамперная характеристика красного светодиода

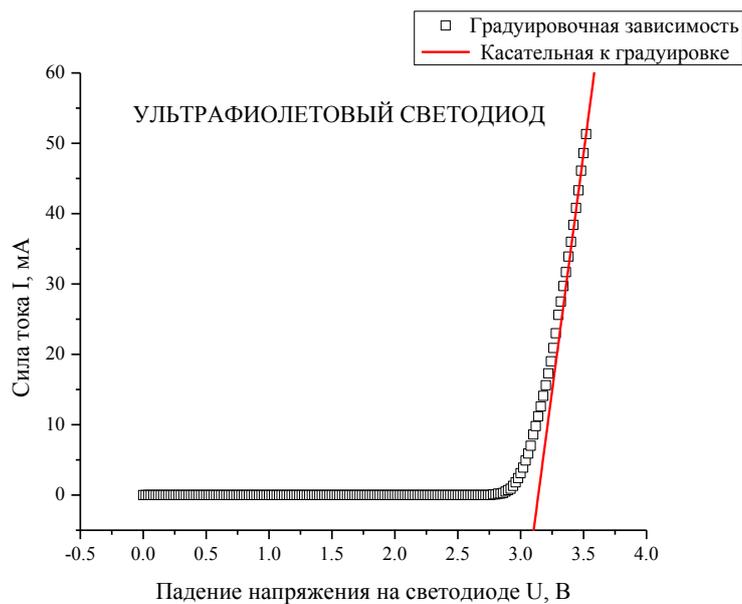


Рисунок 10 – Вольтамперная характеристика ультрафиолетового светодиода

На основе анализа вольтамперных характеристик был установлен диапазон режимов эксплуатации светодиодов – максимальный рабочий ток через светодиод. Для ультрафиолетового светодиода максимальный рабочий ток составлял 30 мА.

Глава 4 посвящена исследованию фоточувствительности металлоксидных тонких пленок. Рассмотрены процессы генерации неравновесных носителей заряда. Представлены результаты изменения проводимости тонкой пленки диоксида олова под действием освещения. В качестве источника освещения был выбран ультрафиолетовый светодиод.

Фоточувствительность слоя диоксида олова определялась как относительное изменение проводимости в условиях освещения:

$$\frac{G_{ph} - G_{dark}}{G_{dark}} \quad (18)$$

– проводимость фоточувствительного слоя сенсора под воздействием излучения;

– темновая проводимость.

На рисунке 11 представлено зависимость фоточувствительности тонкой пленки диоксида олова от тока через полупроводниковый излучательной диод с длиной волны 396 нм.

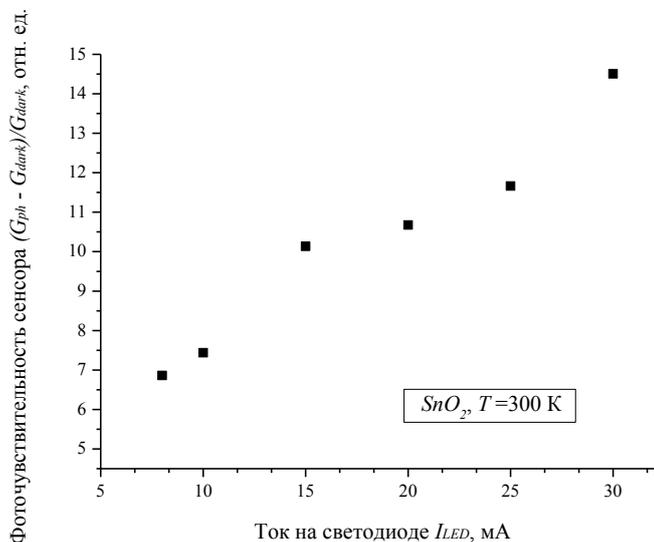


Рисунок 11 – Зависимость фоточувствительности датчика диоксида олова от тока через светодиод

Зависимость носит нелинейный характер и максимальная фоточувствительность сенсора = 14.51 достигается при токе через светодиод $I = 30$ мА.

В заключении выпускной квалификационной работы представлены основные выводы по результатам моделирования процессов адсорбции газов на поверхности поликристаллических полупроводниковых слоев. Обсуждается влияние размера зерна и концентрации объемных доноров в поликристаллических слоях на газочувствительность поликристаллических слоев к газам-окислителям и газам-восстановителям. Определены оптимальные с точки зрения высокой газочувствительности параметры этих слоев. Описаны результаты влияния на характеристики газовых сенсоров конструкционных (размера зерна активного слоя сенсора), эксплуатационных (рабочей температуры, интенсивности освещения) параметров и состава окружающей среды.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Kim, H-J. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview H-J. Kim // *Sensor and Actuators B: Chemical*. 2014. Vol. 192, p. 607-627.
- 2 Lee, J-H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview J-H. Lee // *Sensor and Actuators B: Chemical*. 2009. Vol. 140, p. 319-336.
- 3 Kadhim, H. Hydrogen gas sensors based on nanocrystalline SnO₂ thin film grown on bare Si substrates / H. Kadhim // *The author(s)*. 2015. P 20-25.
- 4 Fink, J. Numerical Analysis of Oxygen Adsorption on SnO₂ Surface Using Slab Geometry J. Fink // *Advances in Condensed Matter Physics*. 2014. Vol. 2014, p. 1-7.
- 5 Шуберт, Ф.Е. Светодиоды / Ф.Е. Шуберт. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2008. 358 с.
- 6 Schubert, E. F. *Light-Emitting Diodes* / E. F. Schubert. NY. : Cambridge University Press, 2003. 478 p.