

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

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ
ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 421 группы
направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий
Щербаковой Евгении Александровны

Научный руководитель

профессор, д.т.н., доцент
должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

В.В. Симаков
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

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

подпись, дата

С.Б. Вениг
инициалы, фамилия

Введение. Полупроводниковые газовые сенсоры являются сенсорами резистивного типа, у которых сопротивление активного слоя изменяется в присутствии различных газов в окружающей атмосфере. Поэтому анализируемый газ можно обнаружить, регистрируя изменение сопротивления активного слоя сенсора. В идеале анализируемый газ должен вызывать обратимое изменение сопротивления активного слоя сенсора. Особенностью полупроводниковых материалов активных слоев является их газочувствительность к широкому спектру анализируемых газов органической и неорганической природы. Однако, одной из проблем полупроводниковых сенсоров газа резистивного типа является то, что они работают при повышенных температурах в диапазоне от 300 до 900°C, что ограничивает возможность их применения в интегральных схемах и комплексах, которые, как правило, работают при комнатной температуре. В настоящее время, существует задача создания газовых сенсоров, которые работают при комнатной температуре, например, для обнаружения взрывоопасных газов.

Перспективными материалами для изготовления химических газовых сенсоров могут служить полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$, том числе и оксиды металлов, например, диоксид олова. Полупроводниковые сенсоры на основе оксидов металлов имеют широкий спектр применения, начиная от оборудования для обеспечения безопасности, например, сенсоры, реагирующие на утечку бытового газа, дыма при пожаре и т.п. до мониторинга качества окружающей атмосферы. С помощью таких сенсоров возможно проводить мониторинг различных газов в окружающей среде, например, таких как угарный газ, оксиды азота, сернистые газы [1].

Целью работы является исследование газочувствительных свойств тонких пленок диоксида олова к парам воды и этанола при комнатной температуре.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1) Рассмотреть механизм газочувствительности поликристаллических полупроводниковых пленок, а также изучить влияние адсорбции на проводимость тонких пленок диоксида олова.

2) Рассмотреть модель блокировки и деблокировки центров адсорбции на реальной поверхности твердого тела. На основе модели провести расчеты зависимости степени заполнения центров адсорбции частицами адсорбата от содержания анализируемого газа в пробе при различном значении скоростей блокировки и разной концентрации блокировочных центров на поверхности адсорбента.

3) Исследовать влияние паров воды и этанола различной концентрации на проводимость тонких пленок диоксида олова при комнатной температуре и определить концентрационную зависимость чувствительность датчика к парам воды и этанола.

4) Исследовать газочувствительность тонких пленок диоксида олова при напуске паров воды и этанола различной концентрации в условиях освещения различной интенсивности.

5) Выяснить, возможность распознавания газовых проб, содержащих различное количество паров воды и этанола в воздухе. Определить чувствительность расстояния Евклида-Махаланобиса во всем исследованном диапазоне концентраций паров воды и этанола.

В работе проведены исследования газочувствительных свойств тонких пленок диоксида олова, в ходе которых была обнаружена чувствительность к парам воды и этанола при комнатной температуре в темноте и при освещении.

Достоверность результатов проведенных исследований подтверждается достаточным объемом экспериментальных данных, их комплексным анализом и статистической обработкой.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментального раздела, общих выводов, списка используемых источников. Работа изложена на 82 страницах машинописного текста и

включает 55 рисунков, список использованных источников, содержащий 54 наименования.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования.

Первая глава посвящена литературному обзору и анализу моделей газочувствительности при комнатной температуре. Было установлено, что поликристаллические слои оксидов металлов с характерными размерами зерен порядка нескольких нанометров при комнатной температуре проявляют газочувствительные свойства, если (i) при комнатной температуре в материале присутствуют неравновесные вакансии кислорода, которые играют роль доноров; (ii) размеры кристаллитов, сравнимые с длиной экранирования Дебая. Из анализа данных научно-технических источников установлено, что газочувствительность тонких пленок полупроводниковых материалов зависит от концентрации вакансий кислорода в материале, которые играют роль доноров в материале n-типа проводимости, а также концентрации адсорбционных центров на поверхности активного слоя сенсора [1].

Во второй главе представлена модель блокировки и деблокировки центров адсорбции. Установлено, что при увеличении скорости блокировки и концентрации блокировочных центров степень заполнения центров адсорбции частицами адсорбата возрастает [2]. При увеличении концентрации блокировочных центров и постоянной скорости блокировки степень заполнения центров адсорбции частицами адсорбата уменьшается. Увеличение скорости блокировки при постоянной концентрации блокировочных центров степень заполнения центров адсорбции частицами адсорбата уменьшается. Результаты анализа влияния процессов блокировки и деблокировки на степень заполнения поверхностных центров частицами из газовой фазы показали, что проводимость полупроводниковых слоев

определяется не только их параметрами эксплуатации, но и предысторией образцов.

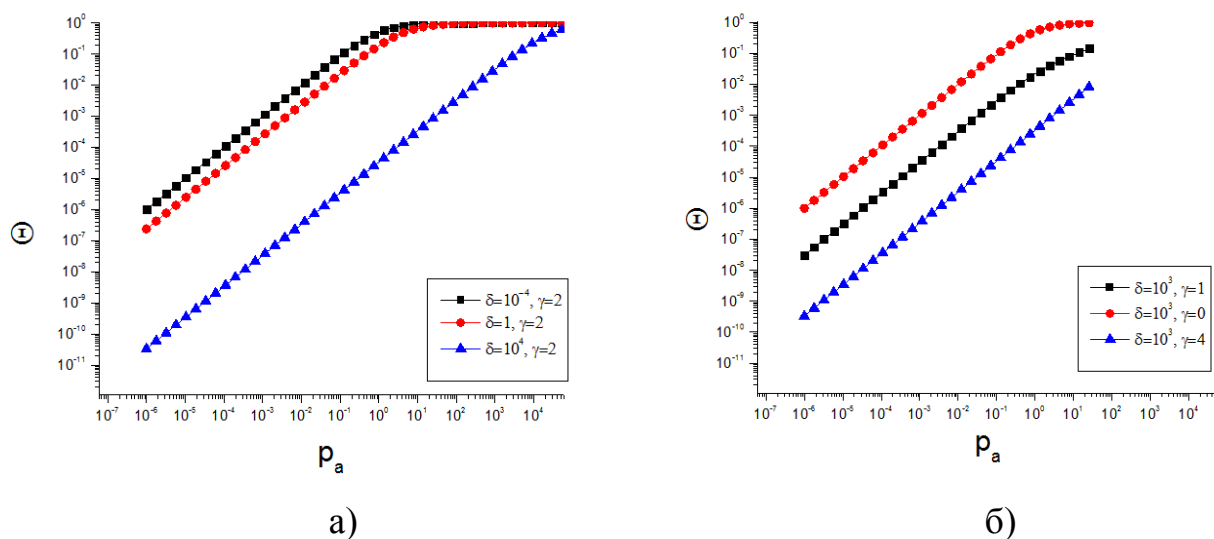


Рисунок 1 – Зависимость степени заполнения центров адсорбции

частицами адсорбата от нормированного давления газа при фиксированном значении концентрации блокировочных центров (а) и скоростей блокировки (б)

В третьей главе приведены результаты исследований влияния концентрации паров воды и этанола на газочувствительные свойства полупроводникового сенсора при комнатной температуре. Выяснено, что при напуске газовых проб, содержащих пары воды и этанола, проводимость тонкой пленки диоксида олова увеличивается, а при продувке измерительной камеры очищенным воздухом проводимость образца восстанавливается до начального значения (рисунок 2). Экспериментально показано, что увеличение концентрации анализируемого газа в пробе приводит к увеличению проводимости тонкой пленки диоксида олова (рисунок 3 а).

Газочувствительность (S) пленки диоксида олова к анализируемым газам определялась как относительное изменение проводимости образца в газовой пробе:

$$\text{---} \quad (1)$$

где S – проводимость тонкой пленки диоксида олова в анализируемой пробе,

– проводимость тонкой пленки диоксида олова в атмосфере чистого воздуха.

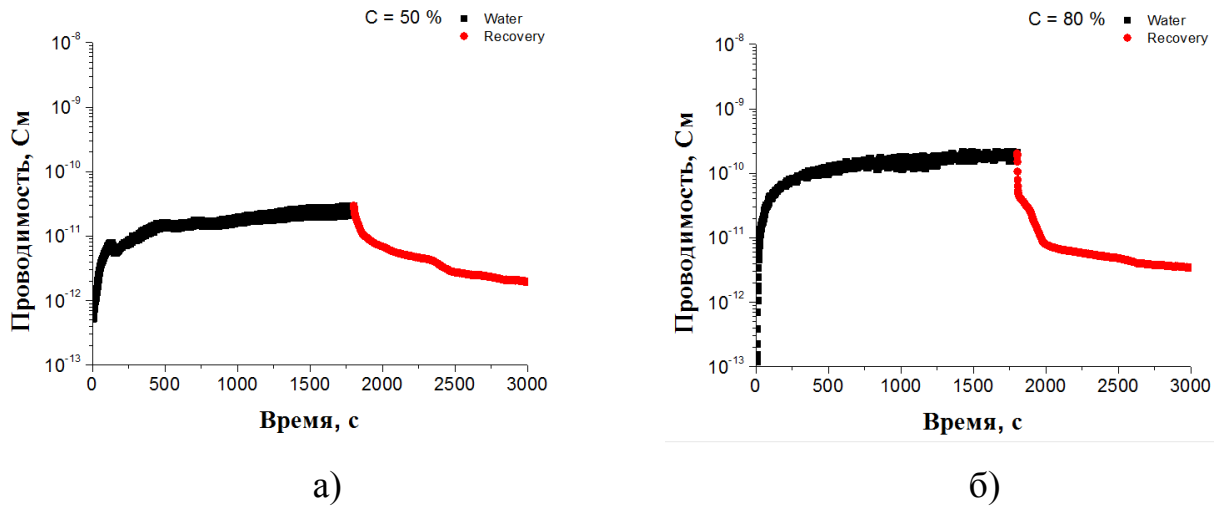


Рисунок 2 – Динамика изменения проводимости газового датчика при напуске 50% паров воды (а) и 80% паров воды (б)

На рисунке 3 б представлен график зависимости газочувствительности сенсора от концентрации паров воды. Концентрационная зависимость газочувствительности носит нелинейный характер и наблюдается тенденция к насыщению в области высоких концентраций паров воды.

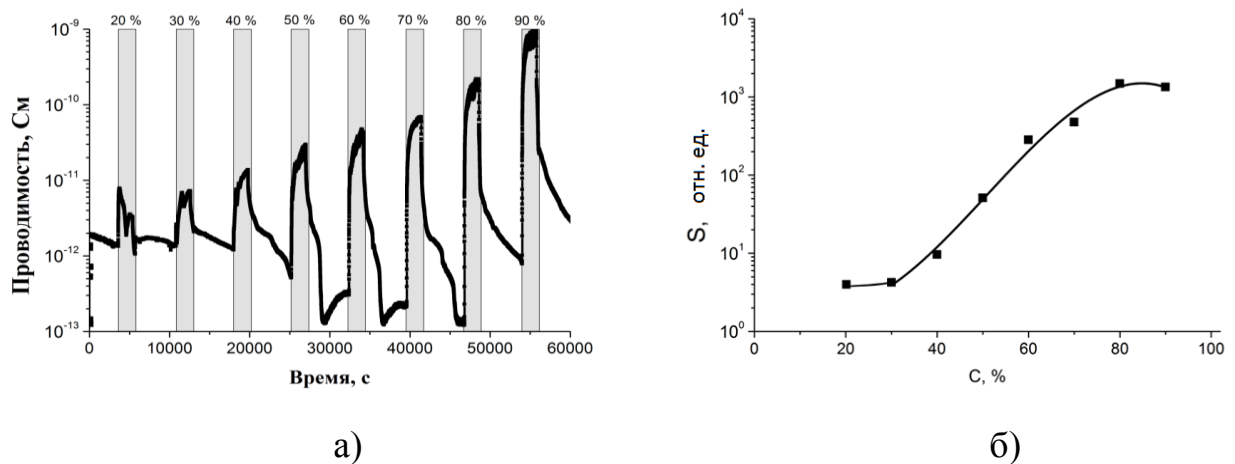


Рисунок 3 – Динамика изменения проводимости (а) и концентрационная зависимость чувствительности (б) тонкой пленки диоксида олова к парам воды при комнатной температуре

Измерения проводимости сенсора при напуске газовых проб проводились в условиях освещения газочувствительного слоя светодиодом с полосой излучения 397...409 нм различной интенсивностью. Интенсивность

регулировалась с помощью тока светодиода, который изменялся от 2 до 50 мА. Зависимости проводимости тонкой пленки диоксида олова от времени при напуске насыщенных паров воды и этанола в условиях освещения с различной интенсивностью представлены на рисунках 4-5.

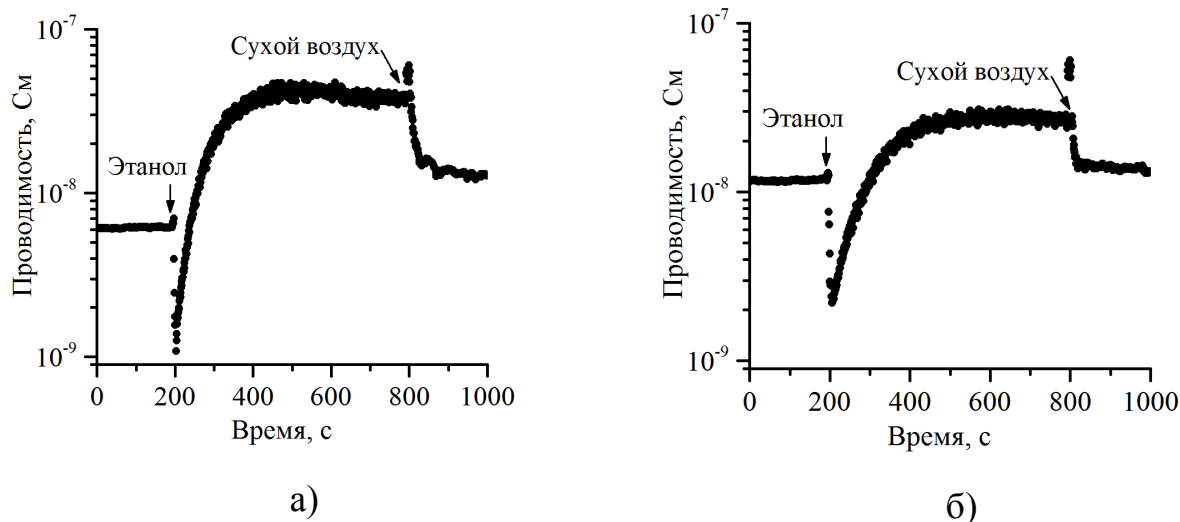


Рисунок 4 – Динамика изменения проводимости тонкой пленки диоксида олова при напуске насыщенных паров этанола в условиях освещения:

а) 0,04 лм; б) 0,08 лм

На данных графиках видно, что при напуске паров этанола некоторое время проводимость тонкой пленки диоксида олова уменьшается, затем начинает увеличиваться. Это может быть связано с тем, что адсорбированные частицы этанола индуцируют глубокие поверхностные уровни акцепторного и донорного типа. Если при освещении уровень Ферми в объеме материала образца находится выше чем акцепторный уровень этанола, то электроны могут локализоваться из объема полупроводника на этом акцепторном уровне и проводимость образца уменьшается, что приводит к изменению положения уровня Ферми: уровень смещается вниз. Как только уровень Ферми смещается ниже акцепторного уровня этанола, вероятность локализации электрона на этом уровне уменьшается и проводимость увеличивается за счет ионизации донорного уровня этанола.

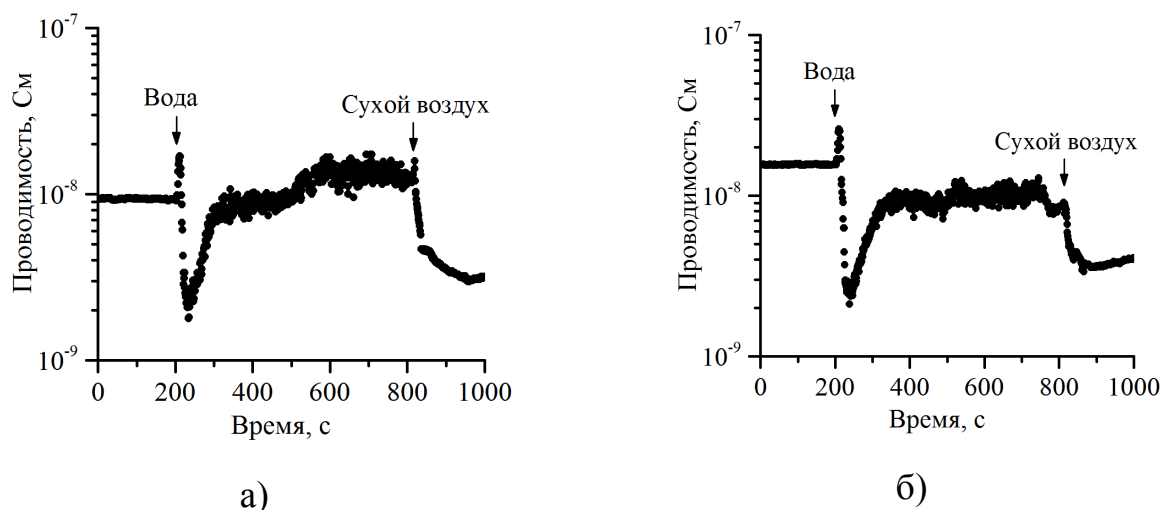


Рисунок 5 – Динамика изменения проводимости тонкой пленки диоксида олова при напуске насыщенных паров воды в условиях освещения:

а) 0,04 лм; б) 0,08 лм

В четвертой главе проведен анализ экспериментальных данных сигнала сенсоров газа на основе тонких пленок диоксида олова с помощью метода главных компонент [3].

Для количественной оценки распознавательной способности сенсорных систем использовалось расстояние Евклида-Махаланобиса:

$$\frac{\|x - \mu\|_{\Sigma^{-1}}}{\sqrt{\lambda_{\min}(\Sigma)}} \quad (2)$$

где x и μ – вектора сигналов сенсоров на воздействие газовой пробы, относящихся к разным классам;

μ – среднее выборочное классов;

Σ ; Σ – ковариационные матрицы;

I – единичная матрица.

На рисунке 6 представлены проекции сигналов сенсоров на подпространство трех главных компонент. Было установлено, что разброс данных у класса «воздух» существенно выше, чем у класса «пары воды» и «этанол». Расстояние Евклида-Махаланобиса между классами воды и воздуха составило 1,9 в темноте и 1,2 при освещении светодиоидом, а, следовательно, показана возможность распознавания пробы, содержащей пары воды.

Расстояние Евклида-Махаланобиса между классами «воздух» и «этанол» в темноте составило 4,4, а при освещении увеличивалось до 4,6.

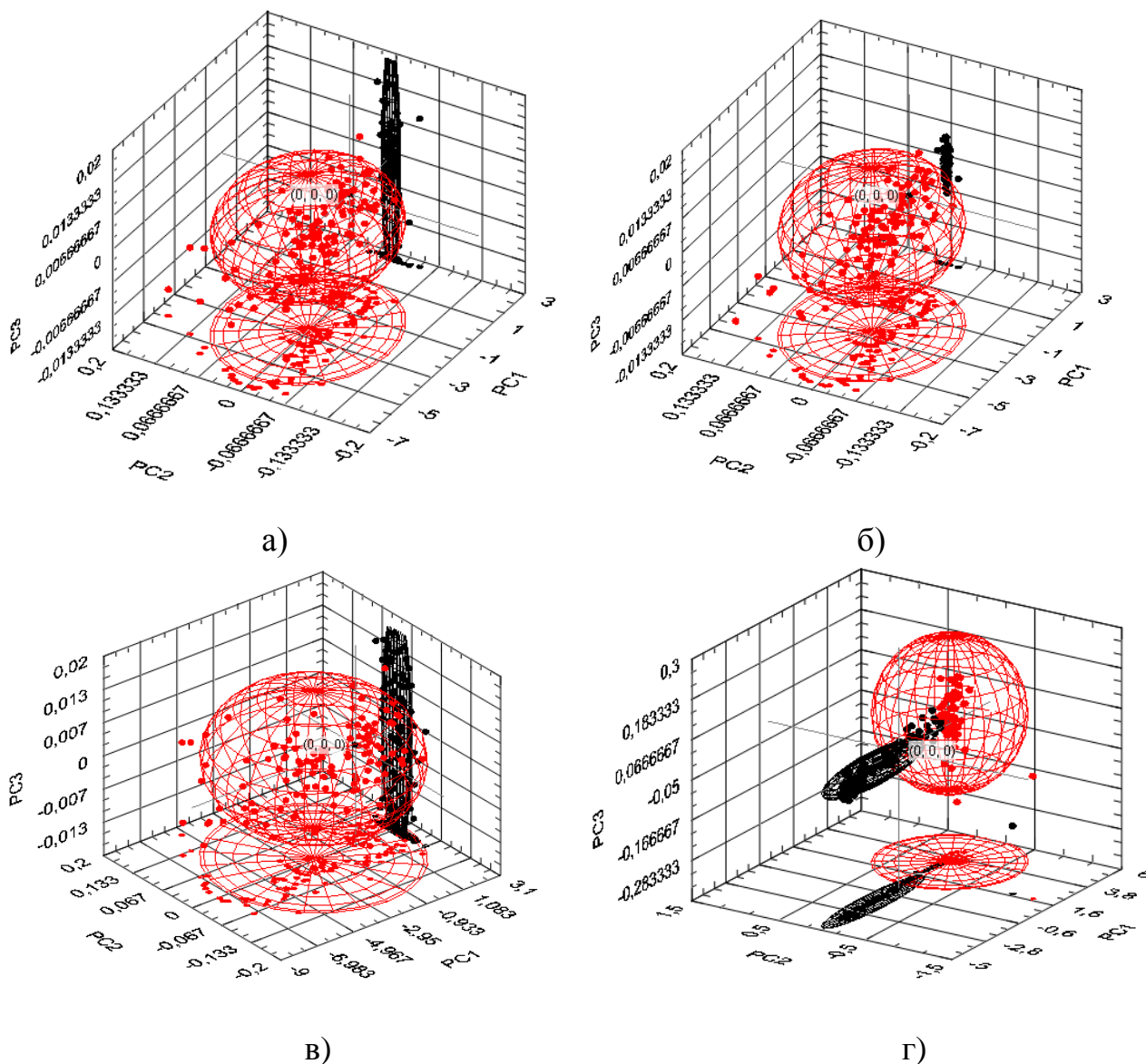


Рисунок 6 – Проекция исходных данных на подпространство трех главных компонент при напуске паров этанола (а, б) и паров воды (в, г):

а, в – в темноте; б, г – в условиях освещения

(красные маркеры – воздух; черные маркеры – анализируемая проба)

На рисунке 7 представлены проекции полученных данных классов «воздух», «пары воды» и «этанол» на подпространство трех главных компонент.

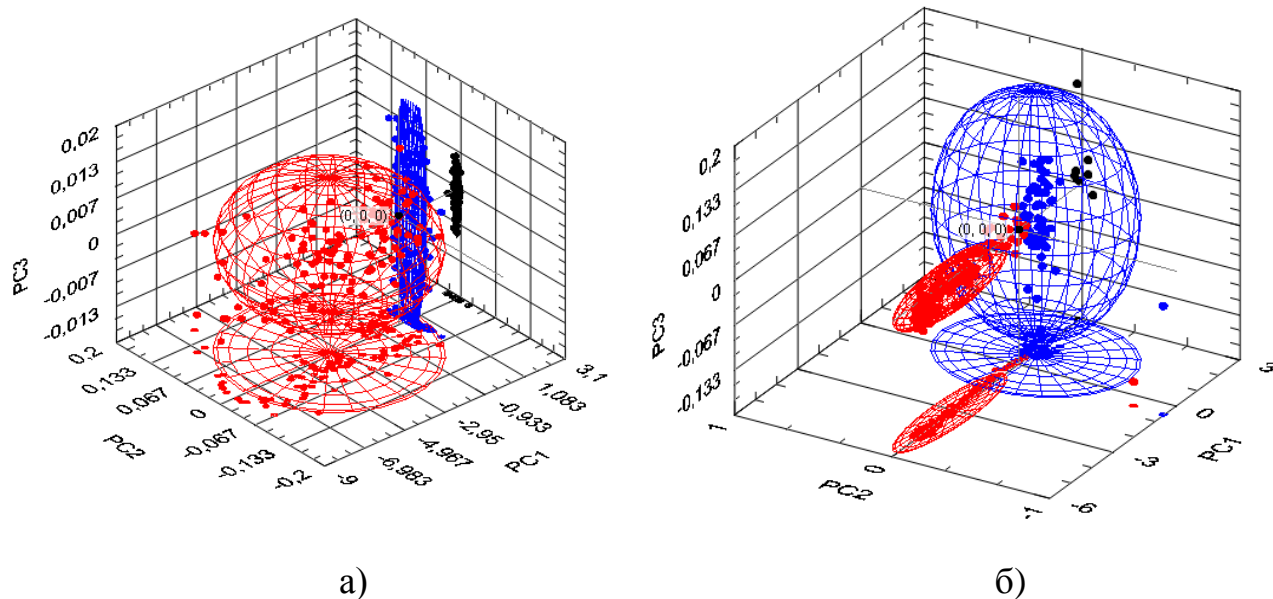


Рисунок 8 – Проекция исходных данных на подпространство трех главных компонент при напуске паров этанола в темноте (а) и при освещении (б)

Было установлено, что разброс данных у класса «воздух» существенно выше, а у класса «пары воды» и «этанол». Расстояние Евклида-Махаланобиса между классами «пары воды» и «этанол» составило 5,5 в темноте и 1,8 при освещении светодиодом, а, следовательно, показана возможность распознавания пробы, содержащей пары воды или этанола

Была проведена классификация сигналов сенсоров в газовых пробах и на воздухе по методу k-ближайших соседей и методу эллипсоидов (рисунок 9). Сравнительный анализ полученных данных показал, что при помощи метода эллипсоида было верно классифицировано 75% данных в классе «воздух», 32,5% в классе «пары воды» и 81% в классе «этанол», что существенно меньше, чем в методе k-ближайших соседей (95% и 100%). Следовательно, метод k-ближайших соседей наиболее эффективен при распознавании паровоздушных газовых смесей, содержащих пары этанола и воды. Показана большая эффективность метода k-ближайших соседей в условиях освещения, по сравнению с методом эллипсоида.

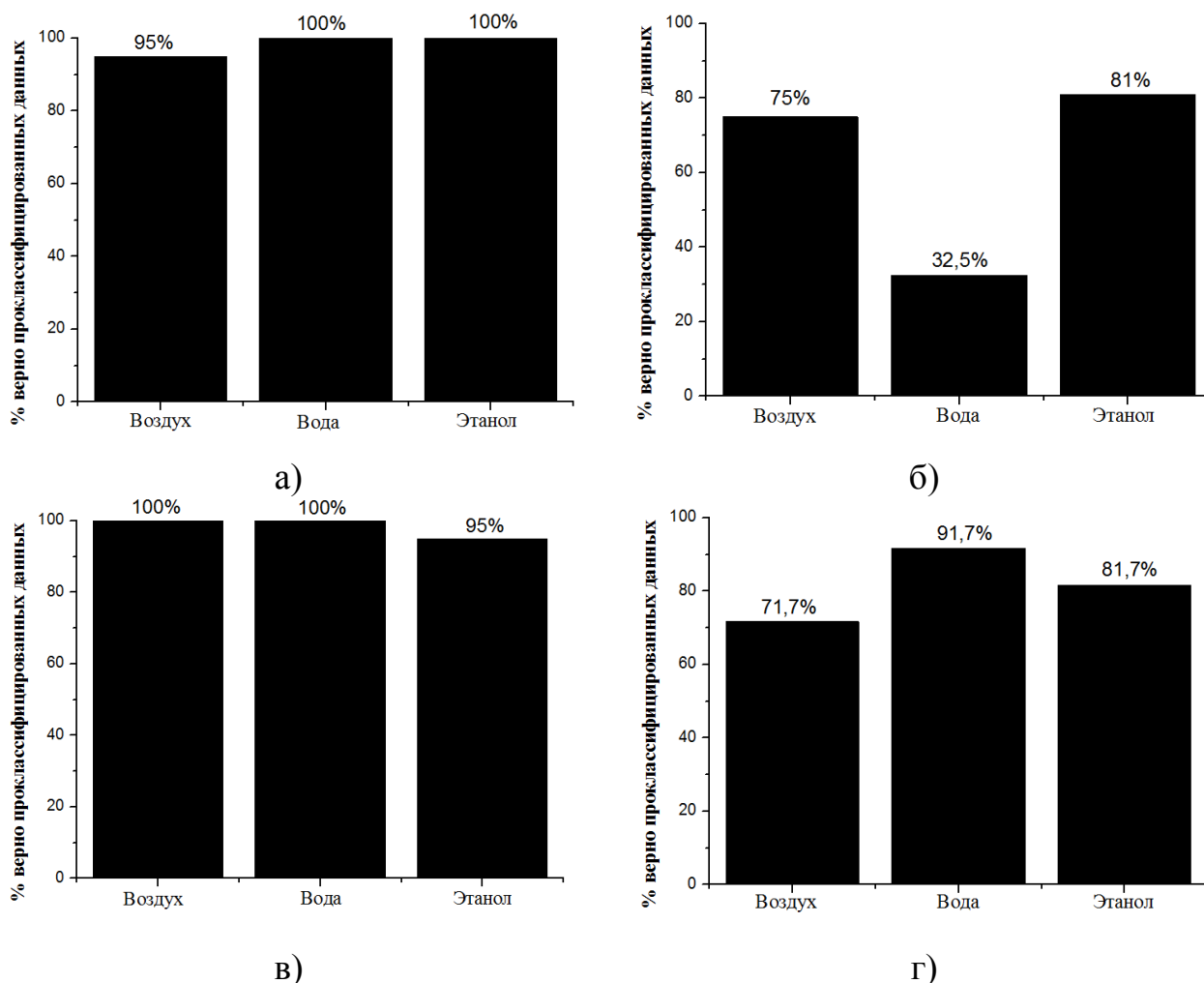


Рисунок 9 – Классификация данных по методам

а) метод k-ближайших соседей б) метод эллипсоида классов «этанол»
«воздух» и «пары воды» в темноте и классификация данных по методам
а) метод k-ближайших соседей б) метод эллипсоида классов «этанол»,
«воздух» и «пары воды» при освещении

На основании правила Кайзера [4] был проведен отбор компонент по их значимости: отбирались компоненты, соответствующие собственным значениям, которые больше среднего из всех собственных значений. Учитывая относительный вклад каждой компоненты, выяснялось количество значимых компонент. Был сделан вывод, что для распознавания сорта газа в анализируемых газовых пробах необходимо использовать не менее 6 сигналов сенсоров.

На рисунке 10 а представлены зависимости расстояния Евклида-Махаланобиса от концентрации паров воды в газовой пробе. Расстояние Евклида-Махаланобиса (2) определялось как расстояние между классами «воздух» и «пары воды» с различной концентрации. Из рисунка 10 а следует, что с увеличением концентрации паров воды в газовой пробе величина расстояния Евклида-Махаланобиса увеличивается. Кроме того, расстояние Евклида-Махаланобиса между классами «воздух» и «пары воды» увеличивается при освещении активного слоя сенсора во всем исследованном диапазоне концентраций паров воды.

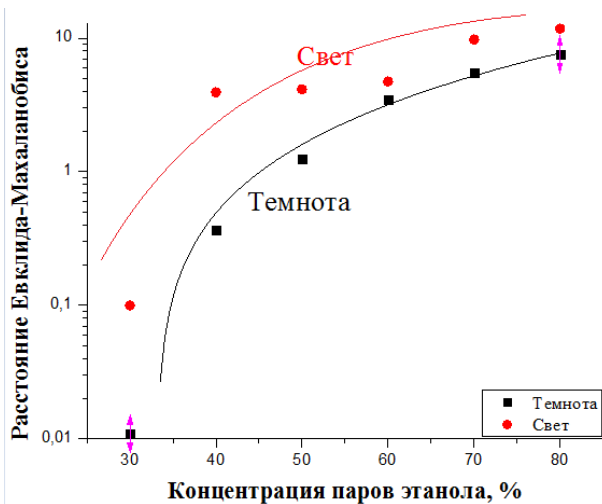
Проведена оценка чувствительности () расстояния Евклида-Махаланобиса в соответствии с соотношением:

$$\text{---} \quad (3)$$

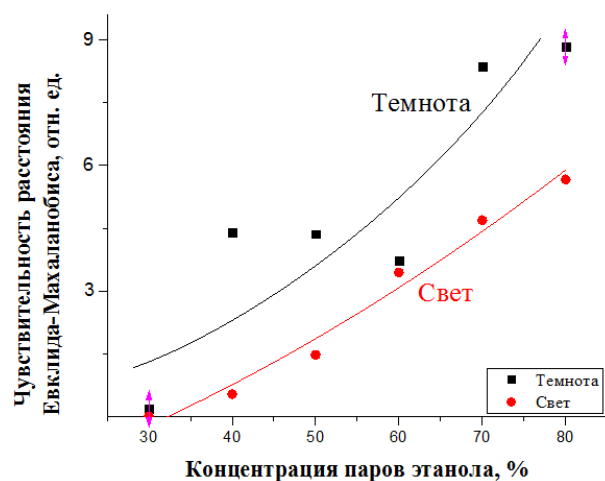
где — расстояние Евклида-Махаланобиса между классами «воздух» и «анализируемая проба»;

— концентрация примесного газа в анализируемой пробе (%нас.).

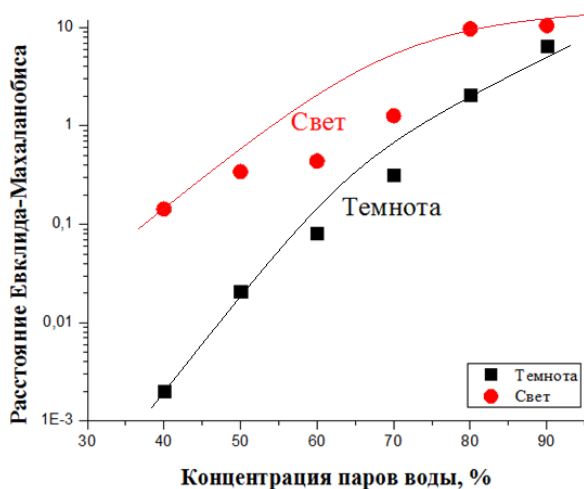
На рисунке 10 б представлена концентрационная зависимость чувствительность расстояния Евклида-Махаланобиса. Следует отметить, что зависимость носит нелинейный характер, причем при освещении расстояние Евклида-Махаланобиса изменяется менее существенно, чем в темноте, при изменении концентрации паров воды. Кроме того, чувствительность расстояния Евклида-Махаланобиса меньше в темноте, чем при освещении, что свидетельствует об увеличении распознавательной способности сенсоров при их освещении. Однако, в условиях освещения расстояние Евклида-Махаланобиса изменялось менее значимо, чем в темноте, это означает, что отличить концентрации анализируемых газов между собой сложнее, чем в темноте.



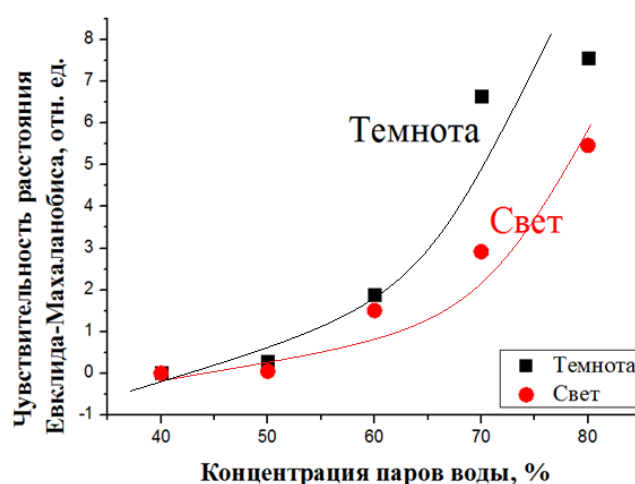
а)



б)



в)



г)

Рисунок 10 – Зависимость расстояния Евклида-Махаланобиса от концентрации паров воды и этанола при освещении и в темноте (а, в) и зависимость чувствительности расстояния Евклида-Махаланобиса от концентрации паров воды и этанола (б, г)

Заключение. В данной работе были рассмотрены физические принципы работы полупроводниковых химических сенсоров.

Экспериментально показано, что при комнатных температурах экспозиция тонких пленок диоксида олова в атмосфере насыщенных паров этанола или воды приводит к увеличению их проводимости. Установлено, что сенсоры газа на основе тонких пленок диоксида олова обладают

чувствительностью к парам воды и этанола. Чувствительность к парам воды составляла ~ 1000 , а к парам этанола ~ 40 .

Экспериментально установлено, что освещение в диапазоне длин волн 398...402 нм приводит к увеличению проводимости тонкой пленки диоксида олова. Представлены результаты исследований влияния освещения на динамику изменения проводимости газового сенсора на основе тонкой пленки диоксида олова.

Экспериментально обнаружена инверсия характера отклика сенсора газа к экспозиции паров воды и этанола в условиях освещения при комнатной температуре. При напуске паров воды или этанола наблюдалось начальное уменьшение проводимости сенсора газа на основе тонкой пленки диоксида олова, а затем проводимость сенсора увеличивалась. Отмеченные особенности изменения проводимости сенсора могут быть связаны с донорно-акцепторным действием гидроксильных групп, которые образуются на поверхности диоксида олова при адсорбции паров воды или окисления этанола за счет взаимодействия с адсорбированными частицами кислорода.

При помощи метода главных компонент показано, что существует возможность отличить атмосферу сухого воздуха от газовой пробы, содержащей пары воды или этанола. Расстояние Евклида-Махаланобиса между классами «воздух», «пары воды» и «этанол» составило ~ 5 . Следует отметить, что показана возможность распознавания газовых проб, имеющих различное содержание паров воды и этанола в воздухе. В условиях освещения расстояние Евклида-Махаланобиса между классами «воздух», «пары воды» и «этанол» уменьшалось и составило $\sim 1,2$.

Определена чувствительность расстояния Евклида-Махаланобиса во всем исследованном диапазоне концентраций паров воды и этанола. Установлено, что чувствительность расстояния Евклида-Махаланобиса в темноте меньше, чем при освещении, что свидетельствует о большей распознавательной способности сенсорных систем. Однако при освещении чувствительность расстояния Евклида-Махаланобиса изменяется менее значительно, чем в темноте,

поэтому при освещении распознавать газовые пробы содержащие различное количество паров воды или этанола существенно сложнее, чем при отсутствии освещения.

Список использованных источников

1 Kuang, Q. Enhancing the photon- and gas-sensing properties of a single SnO₂ nanowire based nanodevice by nanoparticle surface functionalization / Q. Kuang, C. S. Lao, Z. Li, et al. // J. Phys. Chem. 2008. Vol. 112. P. 11539-11544.

2 Wolkenstein, T. Electronic Processes on Semiconductor Surfaces During Chemisorption, Springer, New York, 1991. 460 p.

3 Мельников, П. В. Метод главных компонент и его использование в классификации данных / П. В. Мельников. М. : Гос. изд-во тех.-теор. лит-ры, 2015. 115 с.

4 Поляк, Б. Т. Метод главных компонент: робастные версии / Б. Т. Поляк // Телемех. 2007. 506 с.