

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

**ГАЗО- И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК
ДИОКСИДА ОЛОВА**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

магистранта 2 курса 203 группы
по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
профиль подготовки «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных
материалов»,
факультета нано- и биомедицинских технологий

Осыко Ирины Дмитриевны

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

Саратов 2018

Введение. В настоящее время наблюдается повышенный спрос на газовые сенсоры в связи с их широким применением в различных отраслях науки и техники. Среди химических газовых сенсоров наибольшее распространение получили полупроводниковые сенсоры на основе оксидов металлов. Для таких сенсоров характерны низкая стоимость, высокая чувствительность к присутствию в окружающей атмосфере примесей различных газов, малые габариты, высокая надежность работы и т.д. Механизм газочувствительности сенсоров газа на основе полупроводниковых оксидов металла основан на изменении проводимости при адсорбции на их поверхности частиц из окружающей среды.

Полупроводниковые газовые сенсоры, как правило, работают при повышенных температурах порядка 300 °С, которые обеспечивают присутствие на поверхности активного слоя сенсора химически активных форм кислорода

Кроме того, повышенные рабочие температуры позволяют уменьшать 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. Поэтому снижение рабочей температуры сенсоров газа является актуальной научно-технической задачей, решение которой позволит существенно снизить энергопотребление и расширить спектр областей применения полупроводниковых химических газовых сенсоров. Известно, что освещение газочувствительного слоя на основе широкозонных полупроводниковых материалов в ультрафиолетовом и видимом диапазоне позволяет снизить рабочую температуру сенсоров, а также уменьшить время восстановления сигнала и увеличить отклик к газам-окислителям для

полупроводников n-типа, а к газам-восстановителям – для материалов p-типа проводимости за счет фотогенерации носителей заряда [1].

Для полупроводниковых химических газовых сенсоров характерна также проблема низкой селективности, обусловленная тем, что адсорбция частиц различной природы вызывает однотипные изменения электрофизических характеристик активного слоя сенсора. Использование освещения открывает перспективы улучшения селективности полупроводниковых газовых сенсоров на основе оксидов металлов, т.к. такие сенсоры в условиях освещения могут демонстрировать аномальное поведение отклика на присутствие в атмосфере различных примесей [2].

Целью выпускной квалификационной работы является исследование электрофизических, газо- и фоточувствительных свойств сенсоров газа на основе тонких пленок диоксида олова при комнатной температуре.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1) аналитический обзор научно-технической литературы по теме выпускной квалификационной работы;

2) экспериментальные исследования влияния паров воды и этанола на проводимость сенсоров газа на основе тонких пленок диоксида олова при комнатной температуре;

3) экспериментальные исследования влияния освещения светодиодом на проводимость и газочувствительность сенсоров газа на основе тонких пленок диоксида олова к парам воды и этанола при комнатной температуре;

4) разработка модели совместной адсорбции нескольких газов-окислителей на энергетически неоднородной поверхности зерна широкозонного полупроводника в условиях его освещения;

5) исследование влияния паров воды и этанола на вольт-амперные характеристики тонких пленок диоксида олова при комнатной температуре;

6) разработка математической модели газочувствительного поликристаллического образца, учитывающей процессы инжекции носителей

заряда из контактов и захват носителей заряда на поверхностных уровнях акцепторного типа на границах зерен.

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

Достоверность результатов проведенных исследований подтверждается достаточным объемом экспериментальных данных, их комплексным анализом и статистической обработкой. Результаты магистерской работы опубликованы в 15 научных работах, в том числе в 2 статьях в журналах из перечня ВАК, обсуждены на 8 Всероссийских и международных конференциях.

Магистерская работа состоит из введения, четырех глав, включая литературный обзор, выводов, заключения и списка цитируемой научно-технической литературы (114 источников, из них 89 на английском языке). Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, иллюстрирована 64 рисунками и содержит 4 таблицы.

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 металлооксидных полупроводников, а также об условиях появления аномального отклика сенсоров газа на основе указанных материалов. Отмечено, что увеличение проводимости металлооксидных полупроводниковых пленок под действием ультрафиолетового излучения при комнатной температуре обусловлено увеличением концентрации носителей заряда за счет фотостимулированных примесных и/или собственных переходов. Рядом авторов наблюдался эффект увеличения отклика к газам-окислителям для полупроводников n-типа, к газам-восстановителям – для материалов p-типа

проводимости при ультрафиолетовом освещении, а также уменьшения времени восстановления сенсоров газа на основе металлооксидных пленок.

Установлено, что сенсоры газа на основе металлооксидных полупроводников могут демонстрировать аномальное поведение отклика к анализируемым газам при изменении внешних условий – концентрации газа в атмосфере, рабочей температуры, влажности воздуха. Многие авторы связывают появление аномального отклика с формированием поверхностного инверсионного слоя в результате адсорбции кислорода на поверхности полупроводника. Кроме того, причиной аномального поведения отклика сенсоров может быть конкурентная адсорбция молекул газа и частиц кислорода и их химическое взаимодействие на поверхности активного слоя сенсора.

Во второй главе представлены результаты экспериментальных исследований фото- и газочувствительных свойств тонких пленок диоксида олова при комнатной температуре.

Газочувствительные свойства сенсоров оценивались по величине отклика на воздействие газовой пробы, содержащей пары воды или этанола, который определялся, как отношение проводимости активного слоя сенсора в газовой пробе к его проводимости в атмосфере чистого осушенного воздуха . Установлено, что при напуске газовых проб, содержащих пары воды или этанола, проводимость тонких пленок диоксида олова увеличивается, а при продувке измерительной камеры чистым осушенным воздухом проводимость активного слоя сенсора восстанавливается до начального уровня (рисунок 1, а). С увеличением концентрации паров воды или этанола отклик сенсоров увеличивался (рисунок 1, б).

Показано, что освещение сенсоров в атмосфере сухого воздуха приводит к увеличению проводимости, после выключения светодиода происходит спад проводимости (рисунок 2, а). Увеличение проводимости сенсоров в условиях освещения может быть связано с ростом скорости выброса электронов с акцепторных уровней кислорода, адсорбированного на поверхности тонкой пленки, либо с уровнем ловушек в объеме материала слоя.

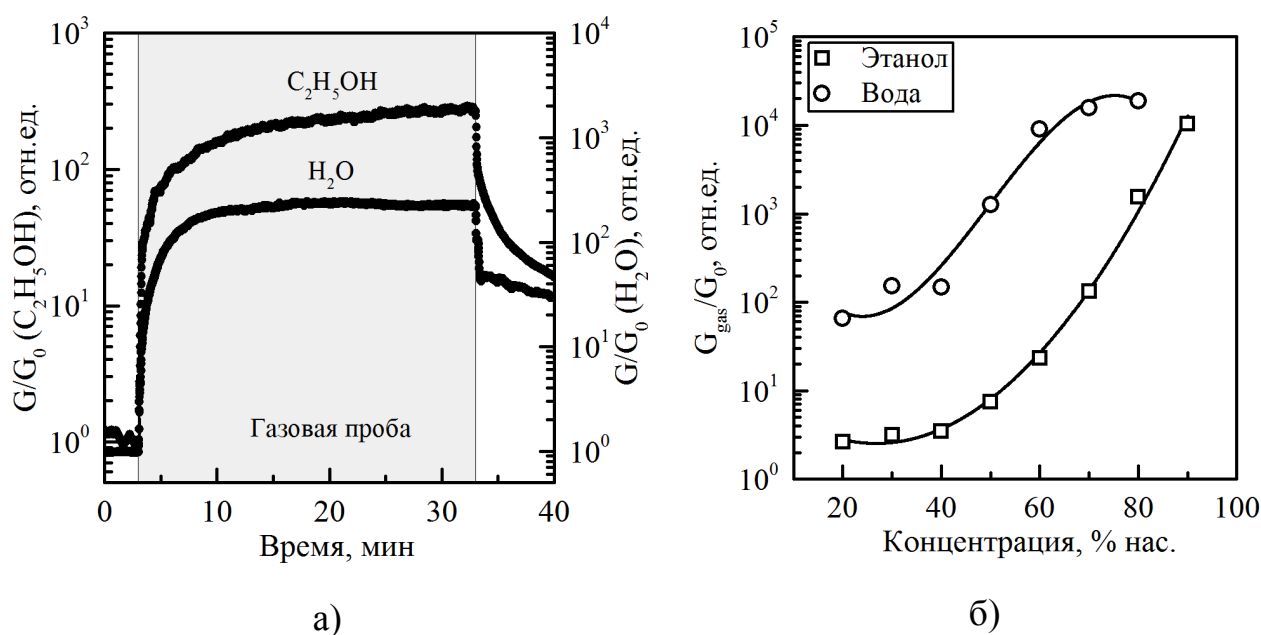


Рисунок 1 – Динамика изменения проводимости при напуске паров воды (70 % нас.) и этанола (100 % нас.) (а) и концентрационные зависимости отклика тонких пленок диоксида олова (б)

Фоточувствительность сенсоров определялась, как отношение стационарного значения проводимости активного слоя сенсора при освещении к его проводимости в темноте. С увеличением интенсивности освещения фоточувствительность сенсоров увеличивается, и наблюдалась тенденция к выходу на уровень насыщения (рисунок 2, б).

Проведено исследование влияния сопротивления тонких пленок диоксида олова на их газо- и фоточувствительные свойства. Обнаружено, что образцы с низким сопротивлением проявляют слабые газо- и фоточувствительные свойства, в отличие от образцов с высоким сопротивлением, что, по-видимому, связано с низкой концентрацией доноров в объеме поликристаллических образцов.

Обнаружено anomalous поведение отклика сенсора к парам воды и этанола в условиях освещения (рисунок 3). Освещение сенсора в атмосфере паров воды, как и освещение в атмосфере сухого воздуха приводило к обратимому увеличению проводимости (рисунок 3, а). А при ступенчатых

напусках паров воды в условиях освещения проводимость сенсора уменьшалась (рисунок 3, б), т.е. адсорбция молекул воды оказывала акцепторное действие на проводимость активного слоя сенсора газа. Предложена гипотеза, объясняющая подобное поведение, основанная на модели нескольких типов центров адсорбции на поверхности тонкой пленки диоксида олова [3].

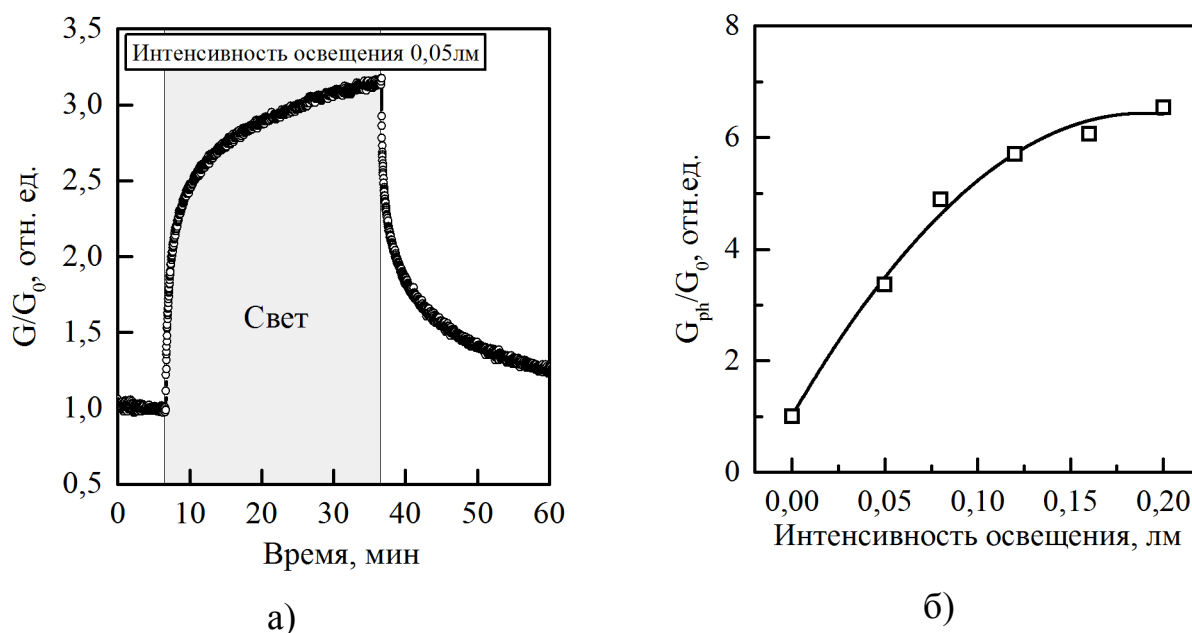


Рисунок 2 – Динамика изменения проводимости в условиях освещения с интенсивностью 0,05 лм (а) и зависимость фоточувствительности тонких пленок диоксида олова от интенсивности освещения (б)

Третья глава посвящена моделированию совместной адсорбции нескольких газов-окислителей на энергетически неоднородной поверхности зерна широкозонного полупроводника в условиях его освещения. Предложенная модель учитывает детальное равновесие процессов обмена зарядом между примесными объемными, локализованными поверхностными уровнями и материалом полупроводника.

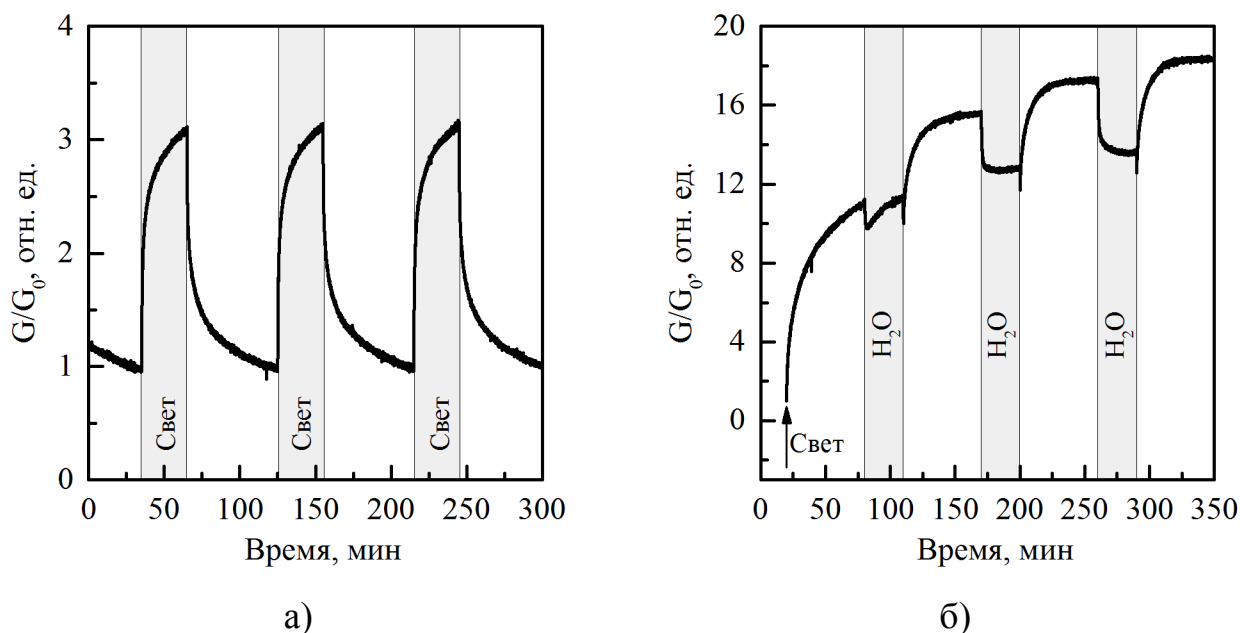


Рисунок 3 – Динамика изменения проводимости тонких пленок диоксида олова при освещении в атмосфере паров воды (а) и при напусках паров воды в условиях освещения (б): интенсивность освещения 0,08 лм, концентрация паров воды 90 % нас.

Результаты расчетов по предложенной модели показывают, что напуск паров воды в условиях освещения может приводить как к уменьшению проводимости пленки диоксида олова, так и к увеличению ее проводимости (рисунок 4, а), что подтверждает экспериментальные результаты.

На люкс-амперных характеристиках диоксида олова можно выделить две области (рисунок 4, а). При низких интенсивностях освещения проводимость в парах воды выше, чем в атмосфере сухого воздуха. Следовательно, напуск паров воды в условиях освещения с малой интенсивностью приведет к увеличению проводимости пленки диоксида олова (нормальный отклик n-типа на воздействие паров воды). В области высоких интенсивностей освещения уровень проводимости в парах воды ниже, чем в атмосфере сухого воздуха. Поэтому напуск паров воды при высокой интенсивности освещения приведет к уменьшению проводимости пленки диоксида олова (аномальный отклик р-типа на воздействие паров воды). Таким образом, тип отклика на воздействие

газовой пробы, содержащей пары воды, в условиях освещения зависит от величины светового потока.

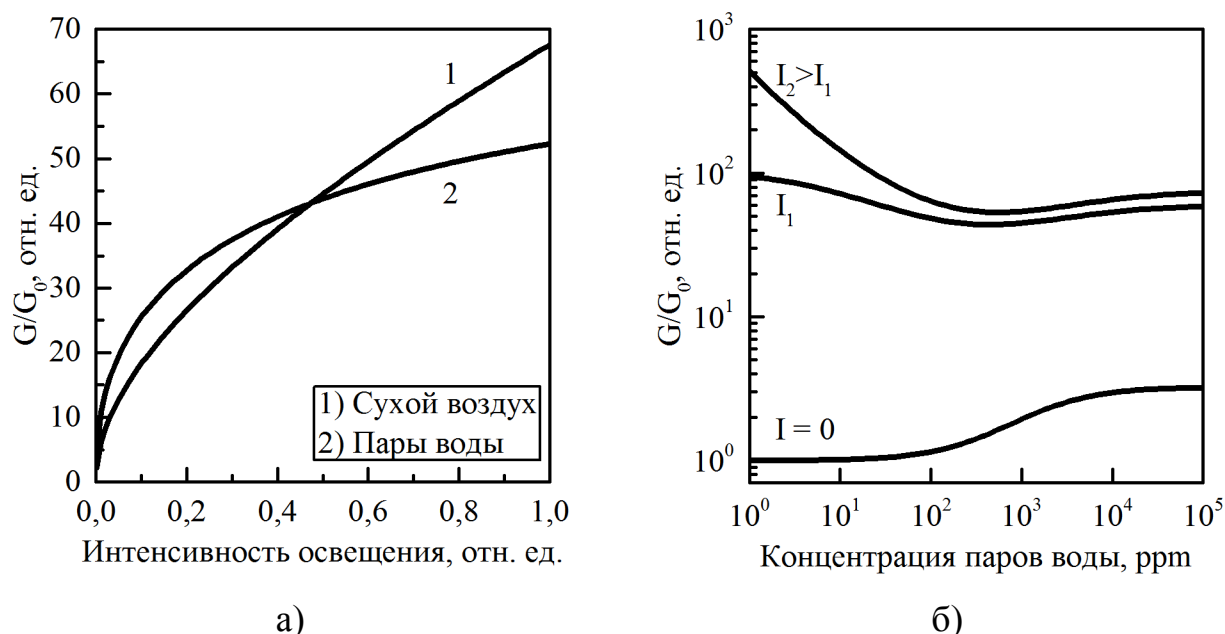


Рисунок 4 – Люкс-амперные характеристики в атмосфере сухого воздуха и в парах воды с концентрацией ppm (а) и концентрационные зависимости отклика пленки диоксида олова к парам воды (б)

Зависимости отклика пленки диоксида олова от концентрации паров воды в условиях освещения (и) имеют немонотонный характер (рисунок 4, б). При малых концентрациях ($<10^3$ ppm) с увеличением концентрации паров воды отклик пленки диоксида олова уменьшается, а в области высоких концентраций ($>10^3$ ppm) отклик увеличивается с ростом концентрации паров воды и выходит на уровень насыщения, который определяется максимальным заполнением центров адсорбции молекулами воды.

В четвертой главе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований электрофизических свойств поликристаллических полупроводников.

Проведено измерение вольт-амперных характеристик тонких пленок диоксида олова в атмосфере паров воды и этанола (рисунок 5, а), а также в условиях освещения с различной интенсивностью в атмосфере сухого воздуха.

Предложена модель газочувствительного поликристаллического образца, учитывающая процессы инжекции носителей заряда из контактов и захват носителей заряда на поверхностных уровнях акцепторного типа на границах зерен. Результаты проведенных расчетов показали, что вольт-амперные характеристики поликристаллических газочувствительных структур носят нелинейный характер (рисунок 5, б).

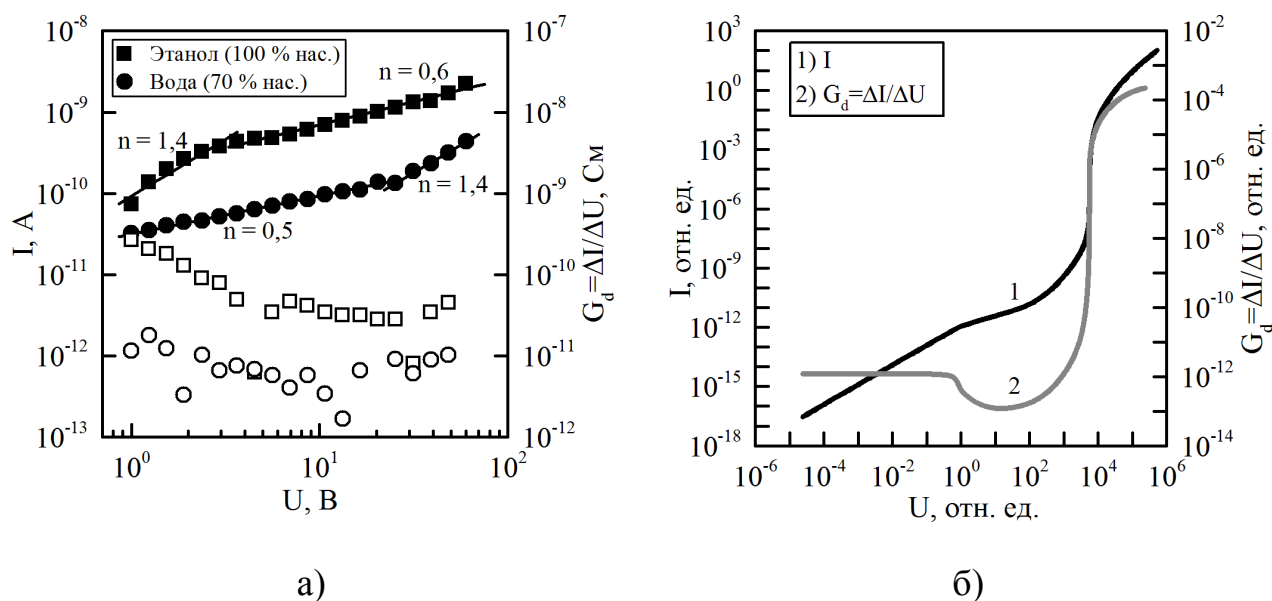


Рисунок 5 – Вольт-амперные характеристики (заполненные маркеры) и зависимости дифференциальной проводимости (незаполненные маркеры) тонких пленок диоксида олова: а) экспериментальные данные; б) результаты расчетов

При малых напряжениях вольт-амперные характеристики линейны и подчиняются закону Ома. После линейного участка наблюдается сублинейный, на котором увеличение тока при увеличении напряжения меньше, чем в линейной области. Это может быть связано с заполнением ловушек на границе зерен электронами из объема. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к сверхлинейному росту тока и резкому увеличению дифференциальной проводимости, что может быть связано с инжекцией носителей заряда из области контактов.

Проведены измерения циклических вольт-амперных характеристик тонких пленок диоксида олова в атмосфере паров воды и этанола (рисунок 6). Обнаружено, что при увеличении количества циклов измерения вольт-амперных характеристик сенсора в атмосфере паров воды проводимость образца необратимо уменьшается, что может свидетельствовать о протекании электрохимических реакций окисления-восстановления. Показано, что путем анализа вольт-амперных характеристик в атмосфере анализируемых газов можно повысить селективность сенсоров на основе тонких пленок диоксида олова.

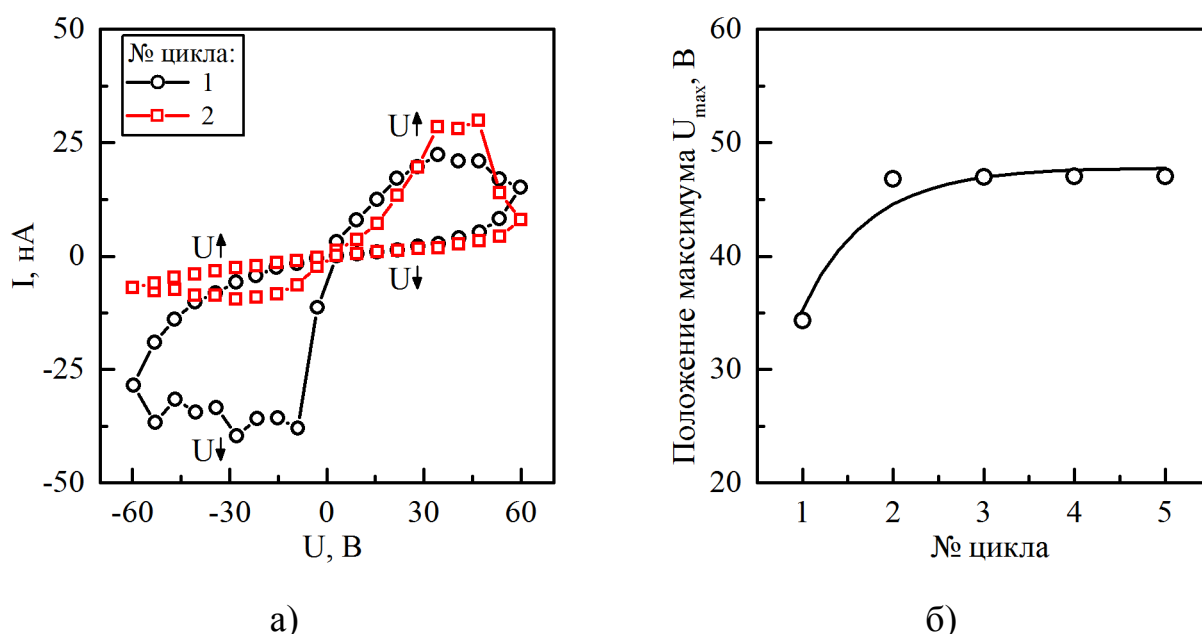


Рисунок 6 – Циклические вольт-амперные характеристики сенсора газа на основе тонкой пленки диоксида олова в атмосфере паров воды с концентрацией 70 % нас. (а) и зависимость положения максимума от номера цикла (б)

Заключение. В работе представлены экспериментальные и теоретические результаты исследований электрофизических, фото- и газочувствительных свойств тонких пленок диоксида олова к парам воды и этанола при комнатной температуре.

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были получены следующие результаты:

1) Установлено, что присутствие в окружающей атмосфере паров воды или этанола приводит к увеличению проводимости, что может быть связано с нейтрализацией частиц кислорода, адсорбированного на поверхности тонкой пленки, частицами примесных газов из анализируемой пробы.

2) Обнаружено, что при освещении тонких пленок диоксида олова излучением с энергией фотонов, меньшей ширины запрещенной зоны, наблюдается обратимое увеличение проводимости, что может быть связано с процессами выброса электронов с акцепторных уровней кислорода, адсорбированного на поверхности тонких пленок, либо с глубоких уровней ловушек в объеме материала активного слоя сенсора.

3) Проведено исследование влияния интенсивности освещения светодиодом с полосой излучения 397...409 нм активного слоя сенсора на стационарное значение его фотопроводимости. Установлено, что с увеличением интенсивности освещения в атмосфере чистого осушенного воздуха фоточувствительность тонкой пленки диоксида олова увеличивается по сублинейному закону. Тенденция к насыщению фоточувствительности при увеличении интенсивности освещения может быть связана с истощением концентрации носителей заряда, локализованных на глубоких примесных уровнях.

4) Установлено, что освещение тонких пленок диоксида олова снижает их чувствительность к парам этанола и воды, что может быть связано с уменьшением концентрации адсорбированного кислорода на поверхности тонких пленок диоксида олова при их освещении и увеличением базового уровня проводимости в атмосфере чистого осушенного воздуха.

5) Обнаружено аномальное поведение отклика сенсоров на основе тонких пленок диоксида олова к парам воды и этанола в условиях освещения. При напуске паров воды в темноте проводимость сенсора увеличивалась, а в условиях освещения напуск паров воды приводил к уменьшению его проводимости.

б) Предложена математическая модель совместной адсорбции нескольких газов-окислителей на энергетически неоднородной поверхности зерна широкозонного полупроводника в условиях его освещения. Модель учитывает детальное равновесие процессов обмена зарядом между примесными объемными, локализованными поверхностными уровнями и материалом полупроводника, а также обмен частицами газа в нейтральной форме между центрами адсорбции и газовой фазой.

7) Результаты проведенных расчетов по предложенной модели показали, что напуск паров воды в условиях освещения может приводить как к уменьшению проводимости пленки диоксида олова (при низкой интенсивности освещения), так и к увеличению ее проводимости (при высокой интенсивности освещения). Такое поведение может быть связано с изменением положения уровня Ферми, которое определяется интенсивностью освещения. Если в условиях освещения уровень Ферми лежит выше акцепторного уровня, индуцированного адсорбированными молекулами воды, носители заряда из объема зерна локализуются на этом акцепторном уровне, и проводимость активного слоя сенсора уменьшается (аномальный отклик).

8) Проведены исследования вольт-амперных характеристик тонких пленок диоксида олова в атмосфере паров воды и этанола, а также в условиях освещения в атмосфере сухого воздуха. Вольт-амперные характеристики в атмосфере паров воды и этанола имеют нелинейный характер. При малых напряжениях на вольт-амперной характеристике диоксида олова в атмосфере паров этанола наблюдается сверхлинейный участок, при высоких напряжениях – сублинейный участок. Вольт-амперная характеристика диоксида олова в парах воды при малых значениях напряжения носит сублинейный характер, при высоких напряжениях наблюдается сверхлинейный участок. Вольт-амперные характеристики, измеренные в атмосфере сухого воздуха в условиях освещения, линейны.

9) Предложена модель газочувствительного поликристаллического образца, учитывающая процессы инжекции носителей заряда из контактов и

захват носителей заряда на поверхностных уровнях акцепторного типа на границах зерен. Результаты проведенных расчетов показали, что вольт-амперные характеристики поликристаллических газочувствительных структур носят нелинейный характер.

Список публикаций по теме магистерской работы

1 Симаков, В. В. Влияние освещения на газочувствительность тонких пленок диоксида олова к парам этанола при комнатной температуре / В. В. Симаков, И. В. Синёв, А. В. Смирнов и др. // Нано- и микросистемная техника. 2017. № 1. С. 34-40.

2 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 др. // Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники: сборник тезисов докладов III Всероссийской научной молодежной конференции. 2015. С. 91-92.

3 Симаков, В. В. Влияние паров воды и освещения на проводимость тонких пленок диоксида олова при комнатной температуре / В. В. Симаков, И. В. Синёв, А. В. Смирнов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвузовский сборник научных трудов. 2017. Вып. 9. С. 449-454.

4 Синёв, И. В. Чувствительность наноструктурированных пленок SnO₂ к парам этанола при комнатной температуре / И. В. Синёв, О. С. Махди, И. Д. Осыко и др. // Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тезисы докладов X Всероссийской конференции молодых ученых. 2015. С. 154-155.

5 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 др. // Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тезисы докладов X Всероссийской конференции молодых ученых. 2015. С. 152-153.

6 Осыко, И. Д. Влияние интенсивности внешнего излучения на проводимость тонких пленок диоксида олова / И. Д. Осыко, В. В. Симаков, И. В. Синёв, А. В. Смирнов // Математические методы в технике и технологиях»: сборник трудов XXIX Международной научной конференции. 2016. С. 125-127.

7 Осыко, И. Д. Фотопроводимость газочувствительных тонких пленок диоксида олова / И. Д. Осыко, О. С. Махди, В. В. Симаков и др. // Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тезисы докладов XI Всероссийской конференции молодых ученых. 2016. С. 150-151.

8 Осыко, И. Газочувствительные свойства тонких пленок диоксида олова / И. Осыко, В. Симаков. LAP LAMBERT Academic Publisher. 2016. 117 с. ISBN: 978-3-659-97146-4.

9 Симаков В. В. Влияние интенсивности освещения на проводимость тонких пленок диоксида олова / В. В. Симаков, О. С. Махди, И. Д. Осыко и др. // Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники: сборник тезисов докладов IV Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием. 2016. С. 155-156.

10 Симаков, В. В. Влияние освещения на проводимость наноструктурированных пленок диоксида олова при комнатной температуре / В. В. Симаков, И. Д. Осыко, И. В. Синёв и др. // "Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика": тезисы докладов XII Всероссийской конференции молодых ученых. 2017. С. 197-198.

11 Осыко, И. Д. Влияние интенсивности освещения на газочувствительность тонких пленок диоксида олова к парам воды и этанола при комнатной температуре / И. Д. Осыко, И. В. Синёв, А. В. Смирнов // Всероссийская молодежная научно-техническая конференция, посвященная 85-летию КНИТУ-КАИ, 25-28 апреля 2017 г.: Материалы конференции. Сборник докладов. 2017. С. 185-188.

12 Симаков, В. В. Влияние паров воды на проводимость тонкой пленки диоксида олова в условиях освещения при комнатной температуре /

В. В. Симаков, И. Д. Осыко, В. А. Суханов, И. В. Синёв // Нано- и биомедицинские технологии. Управление качеством. Проблемы и перспективы. Сборник научных статей. 2018. Вып. 2. С. 114-118.

13 Симаков, В. В. Влияние освещения на время отклика сенсора газа на основе тонкой пленки диоксида олова к парам этанола при комнатной температуре / В. В. Симаков, И. Д. Осыко, И. В. Синёв, А. И. Гребенников, А. В. Смирнов, В. В. Кисин // Актуальные проблемы микро- и нанoeлектроники: сборник тезисов докладов V Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием (г. Уфа, 28 – 31 мая 2018 г.). 2018. С. 125-126.

14 Суханов, В. А. Вольтамперные характеристики газочувствительных структур на основе поликристаллических пленок диоксида олова / В. А. Суханов, И. Д. Осыко, В. В. Симаков // Актуальные проблемы микро- и нанoeлектроники: сборник тезисов докладов V Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием (г. Уфа, 28 – 31 мая 2018 г.). 2018. С. 129-130.

15 Симаков, В. В. Влияние измерительного напряжения на отклик сенсора газа на основе тонкой пленки диоксида олова к парам воды и этанола при комнатной температуре / В. В. Симаков, И. Д. Осыко, В. А. Суханов, И. В. Синев, А. В. Смирнов // Актуальные проблемы микро- и нанoeлектроники: сборник тезисов докладов V Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием (г. Уфа, 28 – 31 мая 2018 г.). 2018. С. 161-162.