

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
Высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗОВ-ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ
НА ПРОВОДИМОСТЬ СЕНСОРОВ ГАЗА НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК
ДИОКСИДА ОЛОВА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 421 группы
направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
профиль «Материаловедение и технология новых материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Халиловой Адимы Ербулатовны

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

должность, уч. степень, уч. звание

личная подпись, дата

В.В. Симаков

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

личная подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2019

Введение. Metalлооксидные газовые сенсоры чувствительны к широкому спектру анализируемых окислительных и восстановительных газов в результате изменения проводимости материала активного слоя сенсора из-за адсорбции на его поверхности частиц из газовой фазы. Кроме того, металлоксидные сенсоры являются недорогими, широко применимыми для обнаружения и сигнализации химических веществ и их смесей в окружающей среде. Такие сенсоры применяются как компоненты электронных устройств. В этих устройствах для формирования многомерного выходного сигнала могут быть сгруппированы несколько оксидов металла с разными профилями чувствительности, что позволяет анализировать различные смеси газов. Электронные устройства, на основе тонких пленок диоксида олова нашли применения в широком круге областей деятельности от контроля качества продуктов питания, до обнаружения газовых смесей и запахов [1].

Целью выпускной квалификационной работы являлось исследование влияния содержания газов-восстановителей в воздухе на газочувствительные характеристики сенсоров газа на основе пленок диоксида олова.

На основе поставленной цели в работе были поставлены и решены следующие задачи:

- изучить теоретический материал по механизмам газочувствительности полупроводниковых пленок диоксида олова;
- провести экспериментальные исследования для выяснения влияния концентрации газов-восстановителей на проводимость сенсоров газа на основе пленок диоксида олова;
- провести анализ концентрационных зависимостей чувствительности к газам-восстановителям полупроводниковой пленки диоксида олова;
- анализ результатов, полученных в ходе определения проводимости, с помощью метода главных компонент.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментального раздела, заключения, списка используемых

источников. Работа изложена на 40 страницах и включает 23 рисунка, список использованных источников, содержащий 25 наименования.

Во введении устанавливается цель и задачи исследования, рассматривается актуальность работы.

Первая глава посвящена литературному обзору и анализу моделей газочувствительности. Из анализа данных научно-технических источников установлено, что газочувствительность 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 [2].

Во второй главе приведены результаты исследований влияния концентрации реагирующих газовых смесей на проводимость пленок диоксида олова к парам изопропилового спирта и ацетона. Выяснено, что при напуске газовых проб, содержащих пары изопропилового спирта и ацетона, проводимость пленки диоксида олова увеличивается. Экспериментально показано, что увеличение концентрации анализируемого газа в пробе приводит к увеличению проводимости пленки диоксида олова (рисунок 1, 2).

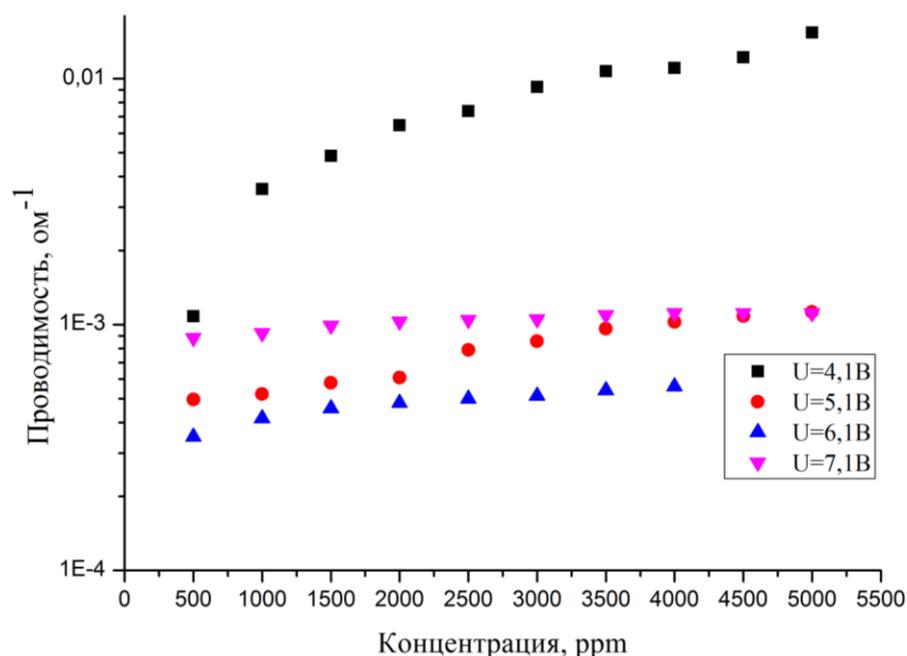


Рисунок 1 – График зависимости проводимости от концентрации при напуске паров изопропилового спирта

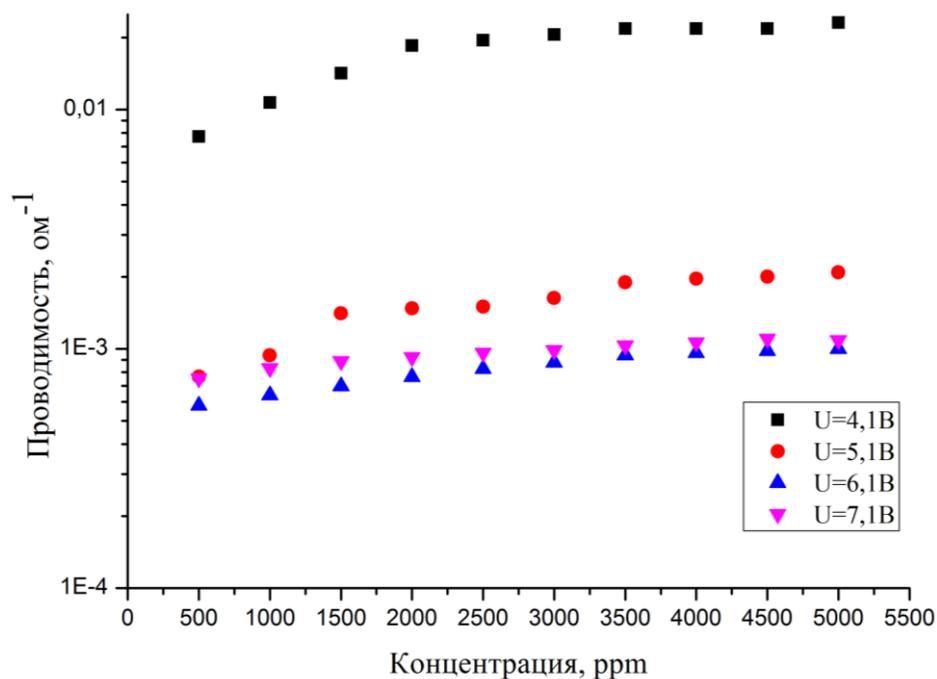


Рисунок 2 – График зависимости проводимости от концентрации при напуске паров ацетона

На рисунках 3 и 4 представлены зависимости проводимости поверхности диоксида олова от концентрации смеси паров изопропилового спирта () и ацетона (), взятых в соотношении приведенных в таблице 1. Измерения проводились при напряжении 4,1 В.

Таблица 1 – Соотношение паров изопропилового спирта и ацетона

	V,мл										
	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2	0
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20

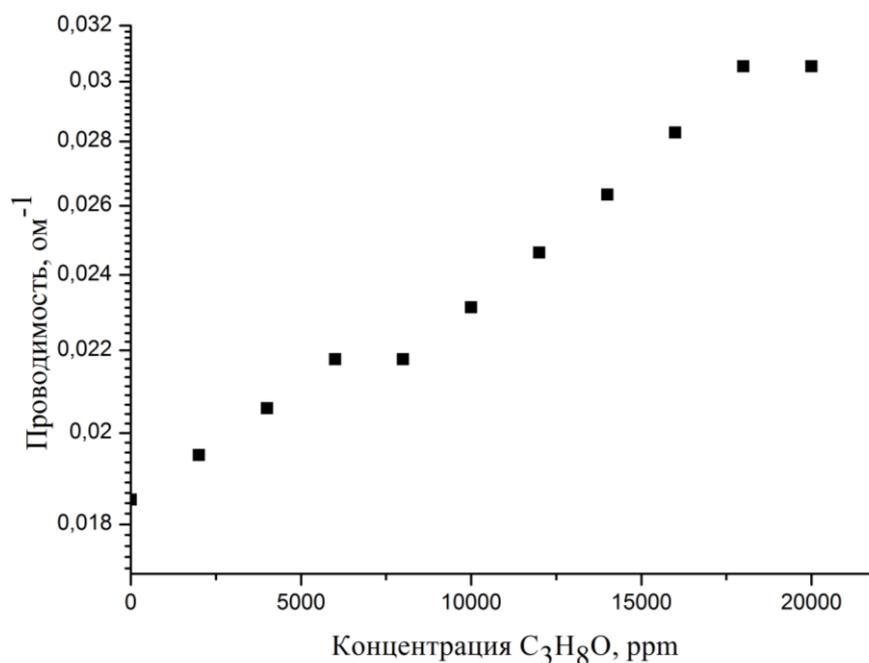


Рисунок 3 – График зависимости проводимости от концентрации при напуске
 изопрпилового спирта и ацетона

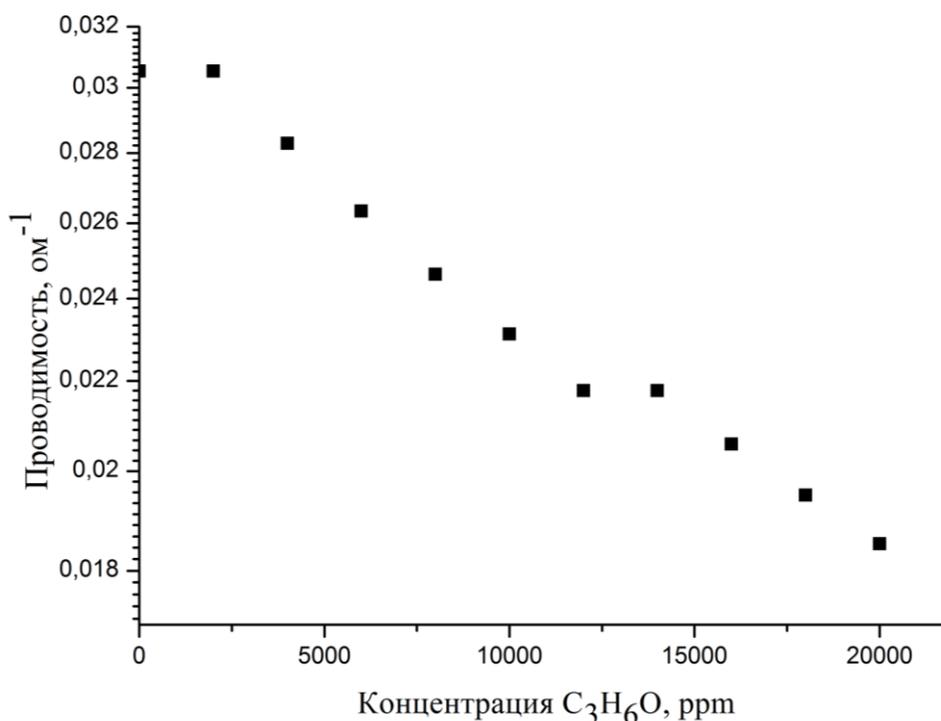


Рисунок 4 – График зависимости проводимости от концентрации при напуске
 изопрпилового спирта и ацетона

При напуске газовой пробы, содержащей смесь паров изопрпилового спирта и ацетона, наблюдалось увеличение проводимости активного слоя сенсора газа при увеличении концентрации изопрпилового спирта.

На рисунках 5, 6, 7 и 8 представлены зависимости проводимости поверхности диоксида олова от концентрации смеси паров изопропилового спирта () и ацетона (), взятых в соотношении приведенных в таблице 2. Концентрация ацетона была постоянной и при каждом новом измерении изменялась от 2 до 10 мл., с шагом в 2 мл. Измерения проводились при напряжениях 4,1 В, 5,1 В, 6,1 В, 7,1 В.

Таблица 2 – Соотношение паров изопропилового спирта и ацетона

V,мл										
2-10										
2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	

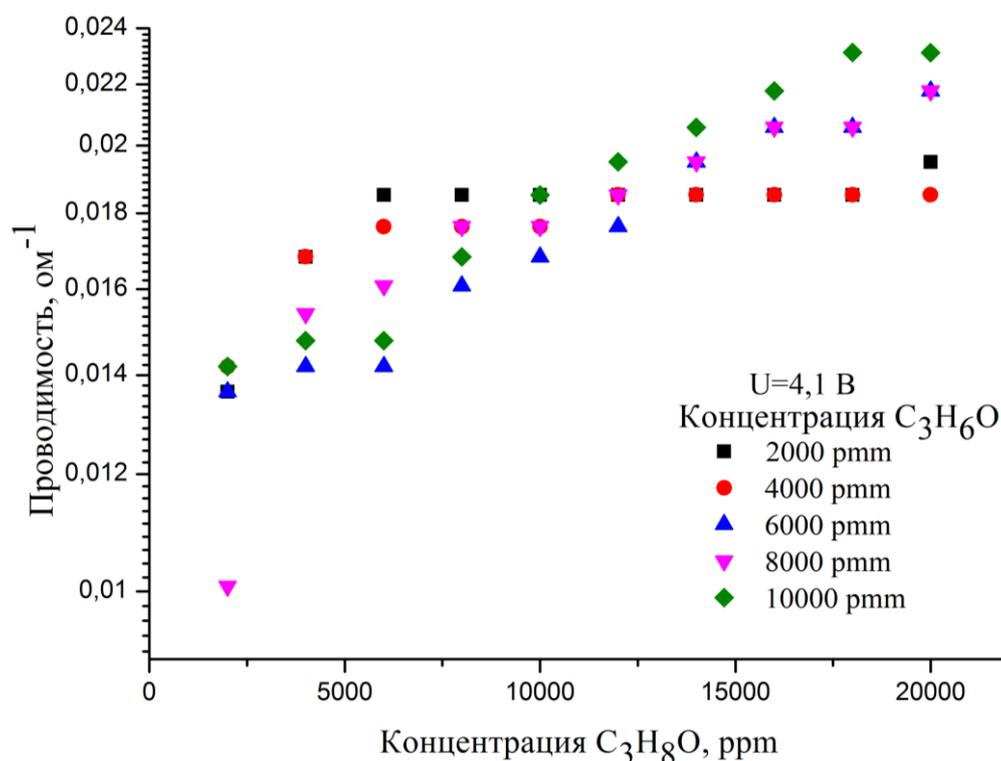


Рисунок 5 – График зависимости проводимости от концентрации при напуске смеси паров изопропилового спирта и ацетона

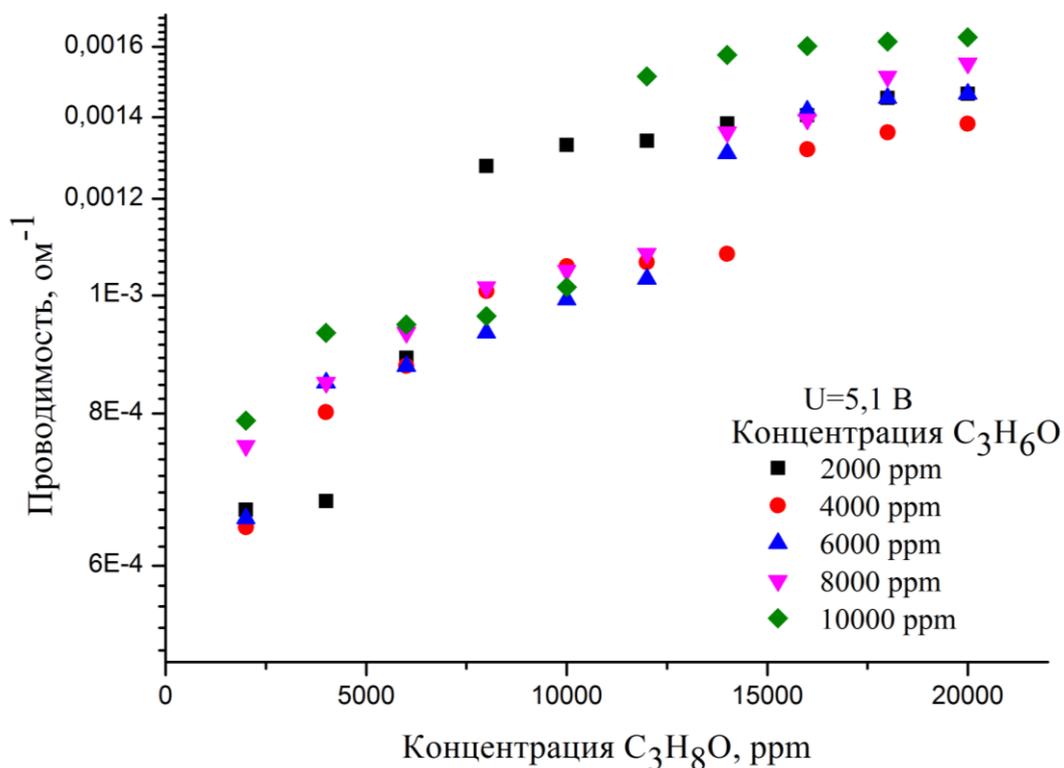


Рисунок 6 – График зависимости проводимости от концентрации при напуске смеси паров изопропилового спирта и ацетона

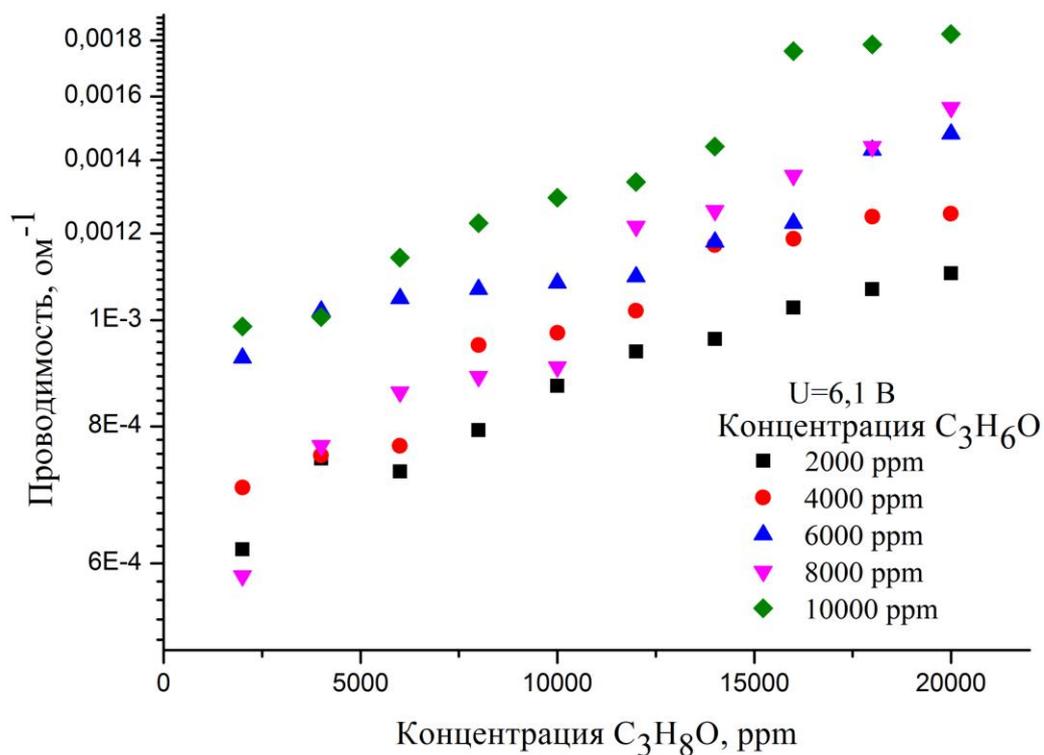


Рисунок 7 – График зависимости проводимости от концентрации при напуске смеси паров изопропилового спирта и ацетона

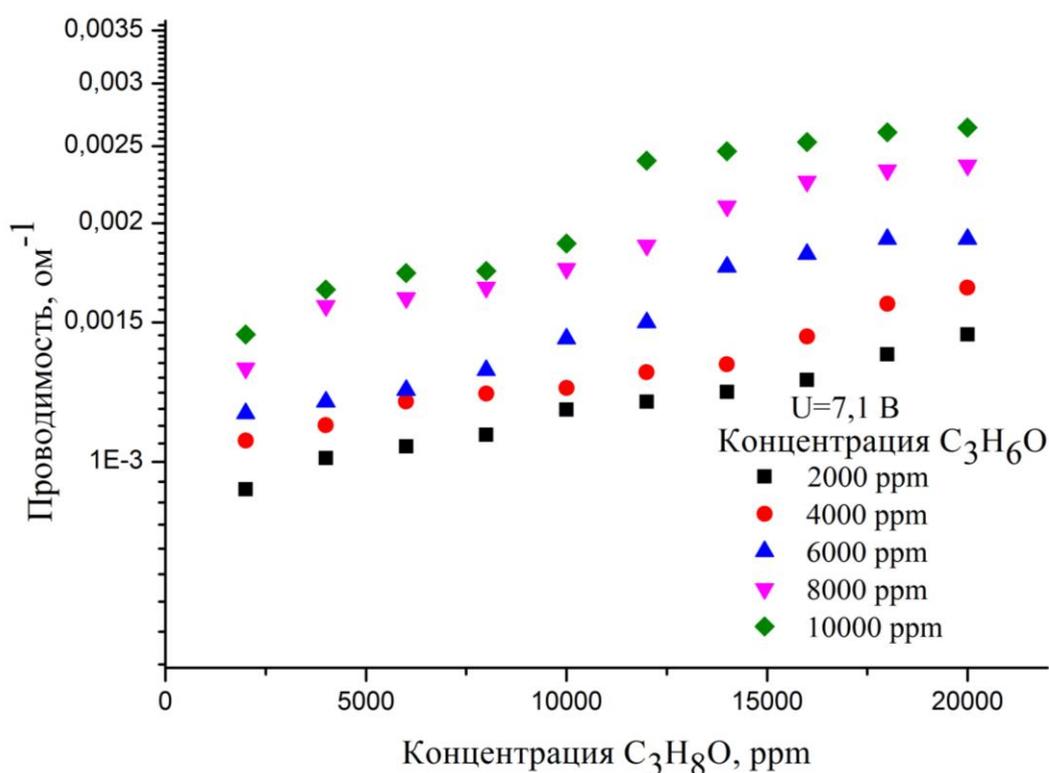


Рисунок 8 – График зависимости проводимости от концентрации при напуске смеси паров изопропилового спирта и ацетона

При напуске смеси насыщенных паров изопропилового спирта и ацетона с увеличением концентрации, увеличивалась проводимость сенсора на основе тонкой пленки диоксида олова из-за уменьшения концентрации адсорбированного кислорода. Отклик датчика выражается через изменение его сопротивления в зависимости от концентрации газа, а его скорость зависит от модели датчика и конкретного газа примеси.

В третьей главе проведен анализ экспериментальных данных сигнала сенсоров газа на основе тонких пленок диоксида олова с помощью метода главных компонент [3-4].

Концентрация ацетона была постоянной и при каждом новом измерении изменялась от 2000 до 10000 ppm с шагом 2000 ppm, Концентрация изопропилового спирта, при каждом измерении изменялась от 2000 ppm до 20000 ppm, с шагом в 2000 ppm. Измерения проводились при напряжениях 4,1 В, 5,1 В, 6,1 В, 7,1 В. На рисунке 9 представлена проекция исходных данных на подпространство главных компонент.

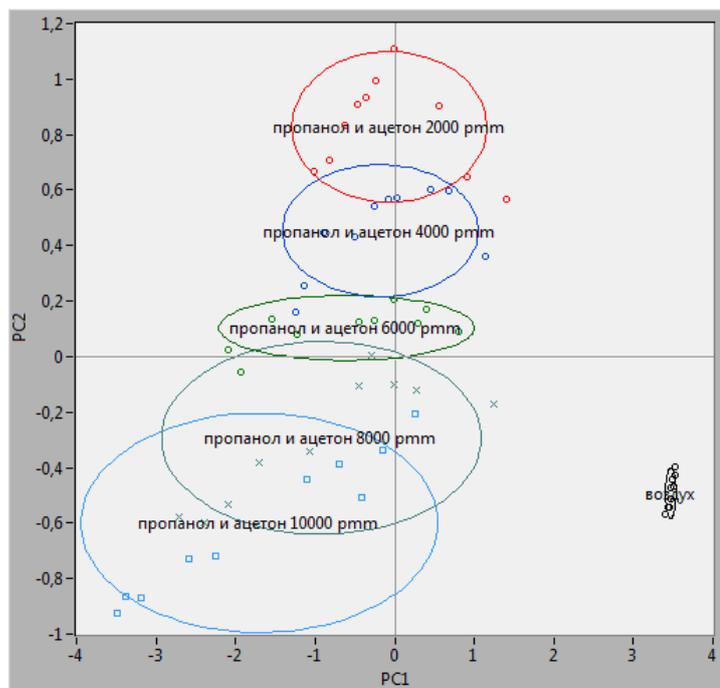


Рисунок 9 – Проекция исходных данных на подпространство главных компонент (PC1, PC2)

На рисунке 10 показаны проекции исходных данных на подпространство главных компонент в трехмерном пространстве.

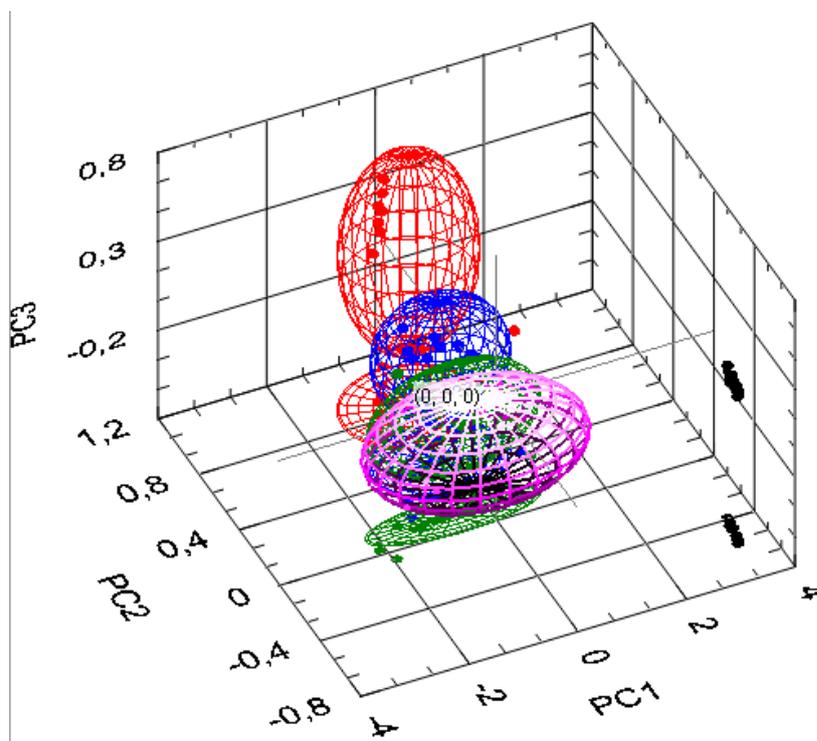


Рисунок 10 – Проекция исходных данных на подпространство главных компонент (PC1, PC2, PC3)

В таблице 3 приведены значения изменения расстояний Евклида-Махаланобиса между классом воздуха и классами смеси изопропилового спирта и ацетона при разных концентрациях.

Таблица 3 – Расстояние Евклида-Махаланобиса между классами

	Воздух	2000рmm	4000рmm	6000рmm	8000рmm	10000рmm
Воздух	0,000	9,590	9,843	8,973	8,078	9,237
2000рmm	9,590	0,000	0,224	0,769	1,434	2,328
4000рmm	9,843	0,224	0,000	0,174	0,775	1,224
6000рmm	8,973	0,769	0,174	0,000	0,406	0,551
8000рmm	8,078	1,434	0,775	0,406	0,000	0,2000
10000рmm	9,237	2,328	1,224	0,551	0,2000	0,000

На рисунке 11 представлено изменение расстояния Евклида-Махаланобиса между классом воздуха и классами смеси изопропилового спирта и ацетона при разных концентрациях.

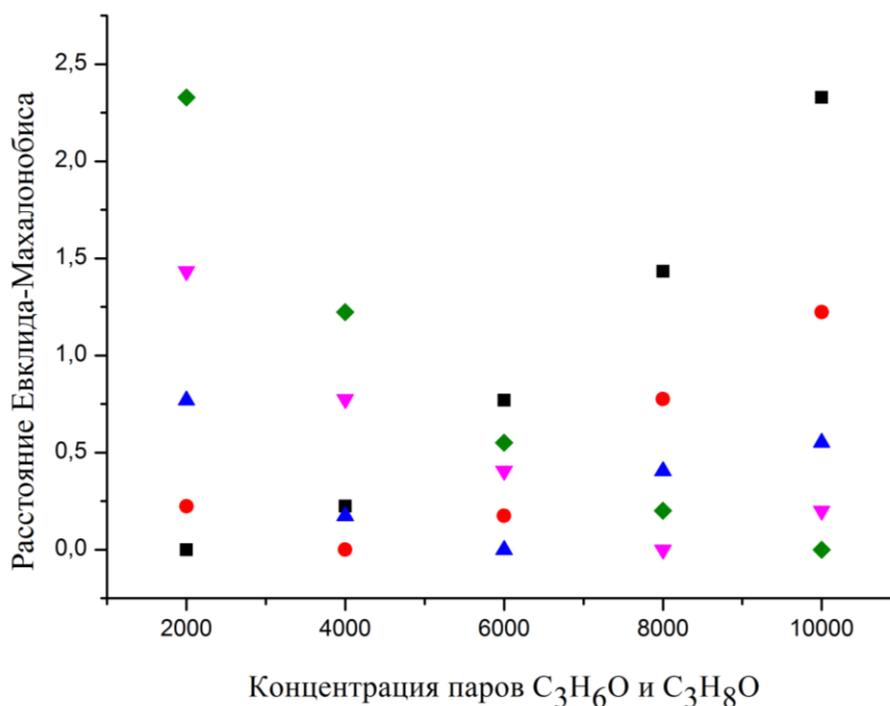


Рисунок 11 – Изменение расстояния Евклида-Махаланобиса между классом воздуха и классами смеси изопропилового спирта и ацетона при разных концентрациях

С увеличением концентрации изопропилового спирта и ацетона разброс данных увеличивался. Между классом воздух и классами смеси изопропилового спирта и ацетона с увеличением концентрации расстояние возрастает. Полученные результаты свидетельствуют о большем несходстве классов, это означает, что можно точно отличить данные классы проводимости при напуске паров изопропилового спирта и ацетона при концентрациях выше 6000 ppm между собой. Следует отметить, что в данных классах проводимости при напуске паров изопропилового спирта и ацетона при концентрациях ниже 4000 ppm расстояние Евклида-Махаланобиса принимало значение $\sim 0,224$ и менее. Следовательно, отличить эти классы между собой будет проблематично.

На рисунке 12 представлен относительный вклад каждой компоненты по Кайзеру.

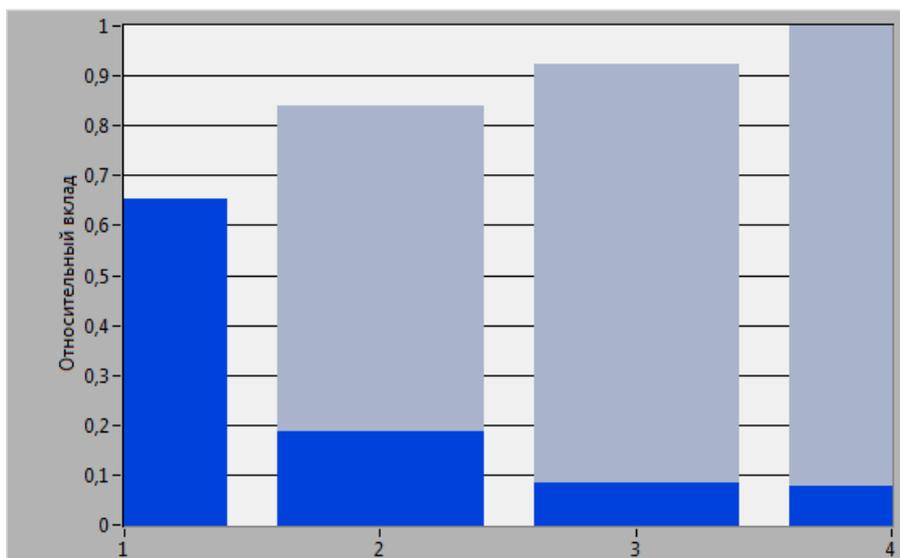


Рисунок 12 – Относительный вклад каждой компоненты по Кайзеру

Исходя из полученных результатов, был проведен отбор компонент по значимости по правилу Кайзера: отбирались компоненты, соответствующие собственным значениям, которые больше среднего из всех собственных значений. Учитывая относительный вклад каждой компоненты, было выяснено, что количество значимых компонент равно двум. То есть для распознавания газа разной концентрации необходимо 2 сенсора.

На рисунке 13 представлены проекции переменных на оси главных компонент.

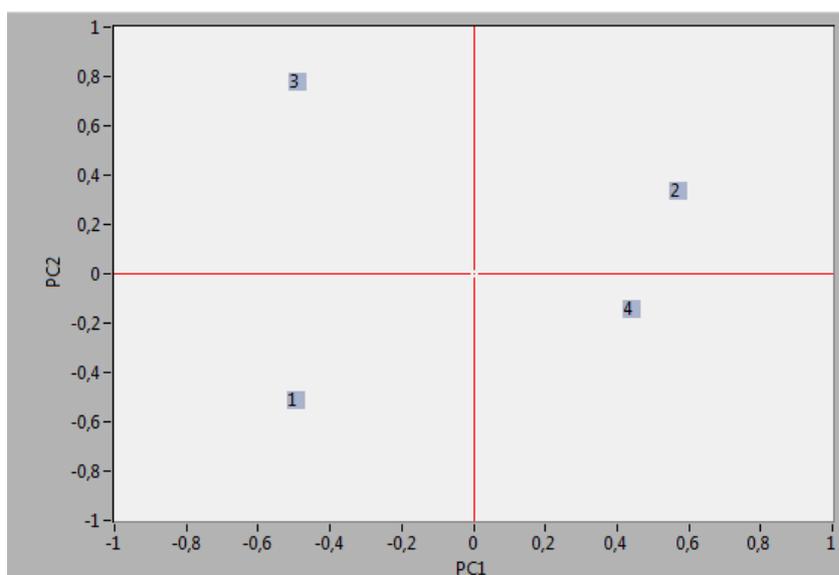


Рисунок 13 – Проекция переменных на оси главных компонент

Проанализировав проекции переменных на оси главных компонент, было выяснено, что сенсоры 1, 2, 3 и 4 не коррелируют между собой, поэтому они не могут быть заменены. Следовательно, при уровне объясненной вариации компонент 0,99 количество значимых компонент составляет 2.

Была проведена классификация по методу k-ближайших соседей (kNN). В основе этого метода лежит оценка сходства объектов. Этот метод является одним из наиболее простейших алгоритмов классификации данных. Суть его состоит в том, что объект, подвергающийся классификации, относится к тому классу объектов, который включает в себя наиболее близкие к нему объекты обучающей выборки. Для повышения точности метода объект относят к классу, к которому принадлежат большинство из соседних объектов. Данные, классифицированные по методу k-ближайших соседей, представлены на рисунке 14.

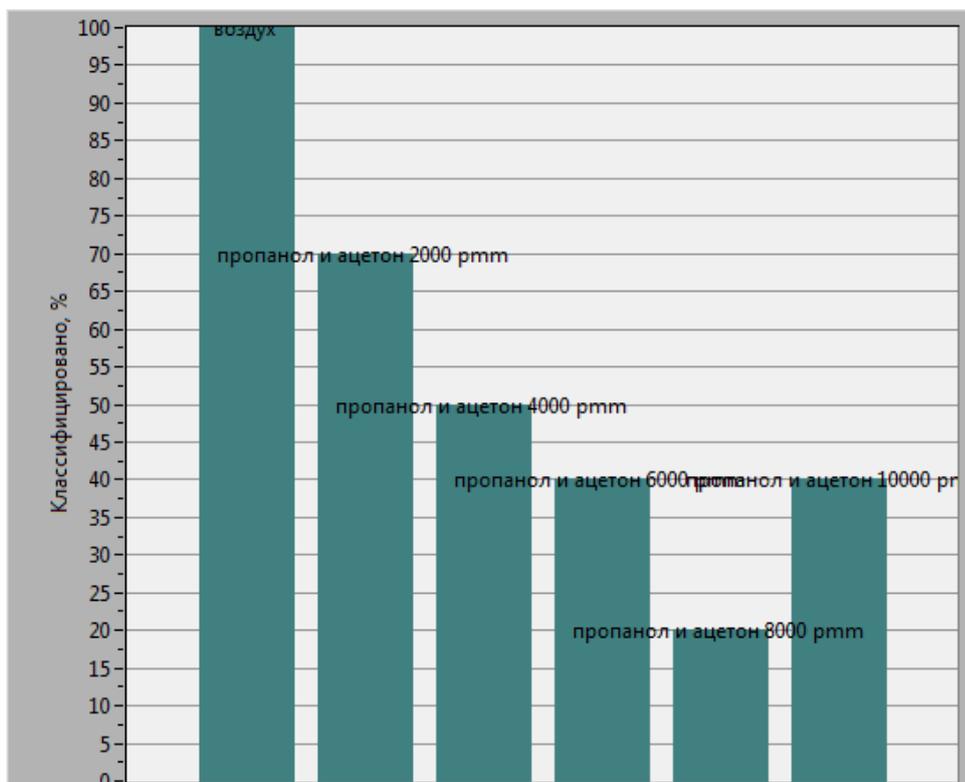


Рисунок 14 – Классификация по методу k-ближайших соседей

На рисунке 14 показано, что в классах с концентрацией паров изопропилового спирта и ацетона при концентрации 2000 ppm верно проклассифицировано ~ 70% значений. В классах с концентрацией 4000 ppm

верно проклассифицировано ~ 50% значений, с концентрацией 6000 ppm верно проклассифицировано ~ 40% значений, с концентрацией 8000 ppm верно проклассифицировано ~ 20% значений, а с концентрацией 10000 ppm верно проклассифицировано ~ 40% значений.

Также данные были проклассифицированы методом эллипсоида, что представлено на рисунке 15.

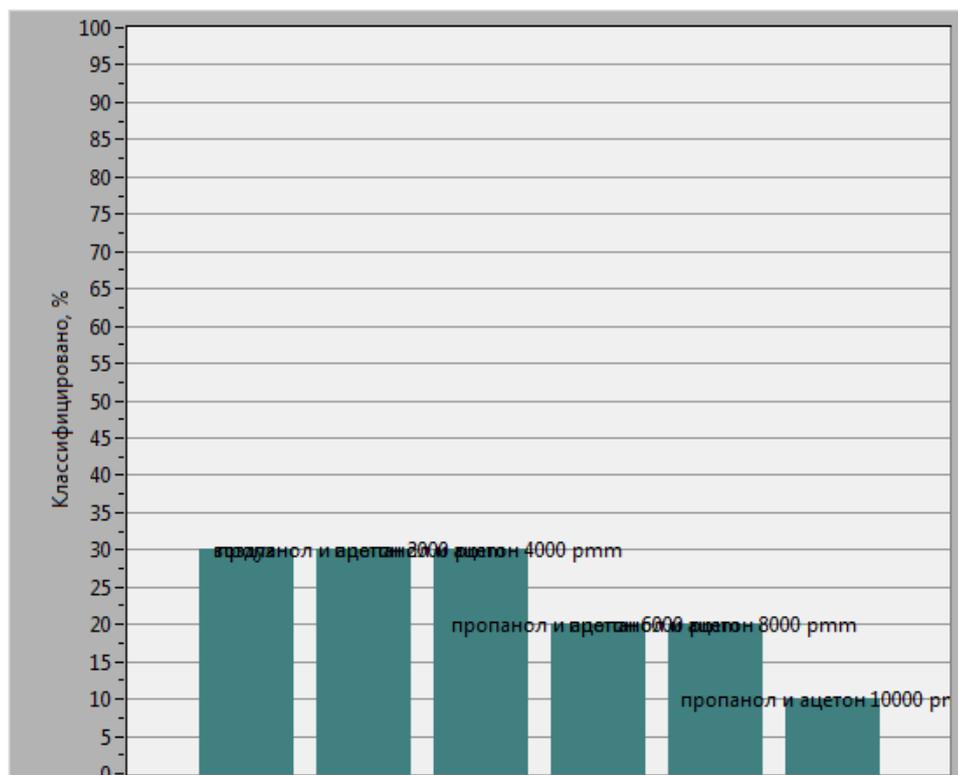


Рисунок 15 – Классификация по методу эллипсоида

На рисунке 15 представлен график, на котором видно, что верно проклассифицировано не более 30% данных. Такой результат может быть связан с тем, что при построении эллипсоиды пересекаются, что затрудняет классификацию именно в области низких концентраций паров изопропилового спирта и ацетона.

Заключение. В работе были изучены газочувствительные свойства полупроводникового материала диоксида олова при воздействии газовых проб, содержащих пары изопропилового спирта и ацетона в воздухе, при различной рабочей температуре. Показано, что во всем исследованном диапазоне рабочих

температур, газовый сенсор на основе пленки диоксида олова обладал газочувствительными свойствами к парам изопропилового спирта и ацетона.

Установлено, что с повышением концентрации изопропилового спирта и ацетона в воздухе проводимость диоксида олова увеличивается. Это может быть связано с тем, что молекулы исследуемых веществ химически взаимодействуют с адсорбированным на поверхности полупроводниковой пленки кислородом в отрицательно заряженной форме. Это приводит к тому, что при взаимодействии молекул изопропилового спирта и ацетона с адсорбированным кислородом, локализованный электрон, на поверхностном акцепторном уровне кислорода, переходит в объем материала активного слоя сенсора и как следствие, проводимость сенсора увеличивается.

При помощи метода главных компонент показано, что существует возможность отличить атмосферу сухого воздуха от газовой пробы, содержащей пары изопропилового спирта и ацетона. Расстояние Евклида-Махаланобиса между классами «воздух», «пары изопропилового спирта и ацетона» ~ 2.4. Следует отметить, что показана возможность распознавания газовых проб, имеющих различное содержание паров изопропилового спирта и ацетона в воздухе.

Список использованных источников

- 1 Gopel, W. Nanocomposites based on metal oxides as materials for gas sensors / W. Gopel, K. D.Schierbaum // Ibid. - 1995. - Vol. 26. - P. 1–12.
- 2 Гусев, В. Г. Электроника / В. Г. Гусев, Ю. М. Гусев. – М. : Высшая школа, 1991. - 622 с.
- 3 Рао, С. Р. Линейные статистические методы и их применения / С. Р. Рао. – М. : Наука, 1968. - 548 с
- 4 Гантмахер, Ф. Р. Теория матриц / Ф. Р. Гантмахер. – М. : Наука, 1966. - 576 с.