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

Кафедра материаловедения, технологии и управления качеством

ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

магистранта 2 курса 203 группы

направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов» факультета нано- и биомедицинских технологий

Суханова Валерия Александровича

Научный руководитель

профессор, д.т.н., доцент должность, уч. ст., уч. зв.

уч. 3в.

подпись, дата

В.В. Симаков инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.ф-м.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

С.Б. Вениг инициалы, фамилия

Саратов 2019

Введение. Актуальность. В настоящее время, газочувствительные бытовой сфере, промышленности, технологии играют важную роль В здравоохранении и других отраслях науки и промышленности [1-4]. Газовое зондирование окружающей среды базируется на обнаружении газообразных преобразовании В электрический сигнал частиц И ИХ химического взаимодействия с поверхностью активного слоя сенсора. Например, одной из областей применения газовых сенсоров является непрерывный контроль промышленных выбросов в окружающую среду [5, 6], обнаружение токсичных, легковоспламеняющихся или взрывоопасных газов в шахтах или обнаружение загрязнителей воздуха в помещениях [7]. Другое применение – в медицинской диагностике, такой как определение концентрации паров ацетона в выдохе человека [8-10]. Мониторинг состава окружающей среды может быть выполнен метода газовой хроматографии, Фурье-спектроскопии, И с помощью хемилюминесцентных детекторов, масс-спектрометрии, газовых датчиков и других методов. Среди широкого разнообразия газочувствительных материалов полупроводниковые оксиды металлов отличаются высокой чувствительностью за счет значительного изменения проводимости при адсорбции на их различной В высокой поверхности газов природы. дополнение к чувствительности, полупроводниковые оксиды металлов (например, диоксид олова) имеют малую стоимость, надежны и способны работать в широком диапазоне температур. Поэтому сенсоры на их основе становятся одними из наиболее перспективных и проверенных материалов для изготовления активных слоев газовых сенсоров.

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 переноса заряда в поликристаллических полупроводниковых газочувствительных структур, а также влияния конструкционных и эксплуатационных параметров, на рабочие характеристики газовых сенсоров являются актуальными.

Целью магистерской работы являлось разработка математической модели переноса заряда в диффузионно-дрейфовом приближении в газочувствительной структуре на основе поликристаллической пленки диоксида олова, с учетом наличия на межзеренной границе поверхностных состояний акцепторного и/ или донорного типа, позволяющей определить распределение концентрации электронов, а также исследовать влияние энергии залегания акцепторов на вольтамперные характеристики.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- Разработка математической модели, описывающая распределение концентрации электронов в поликристаллическом образце диоксида олова протекании него электрического Особенностью при через тока. представленной модели является учет наличия в образце примесных и/или донорных состояний. акцепторных индуцированных соответствующим типом газа.
- 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.
- Моделирование влияние глубины залегания акцепторов, размера зерна и концентрации объемных доноров в поликристаллических слоях на вольтамперные характеристики газочувствительной структуры на основе поликристаллической пленки диоксида олова.
- Исследование зависимости характеристик газовых сенсоров от конструкционных (размера зерна активного слоя сенсора),

эксплуатационных (рабочей температуры, рабочего давления исследуемого газа) параметров и состава окружающей среды для обоснования выбора рабочего режима.

 Экспериментальное исследование влияния паров воды и этанола на вольтамперные характеристики газочувствительной структуры на основе поликристаллической пленки диоксида олова.

Для решения поставленных задач в работе выполнен обзор научноисследовательской литературы исследования, разработана по теме модель переноса поликристаллических математическая заряда В газочувствительных образцах, учитывающая инжекцию носителей заряда из приконтактных областей, процессы захвата электронов на поверхностных акцепторного и/или донорного состояниях типа, индуцированных адсорбированными частицами газа, выполнен ряд расчетов, экспериментов и проведено обсуждение.

Практическая значимость результатов работы заключается в разработке математической модели переноса заряда и сорбции газов различного типа (газы-восстановители и/или газы-окислители) на поверхности поликристаллических газочувствительных образцов.

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка использованных источников, включающего 110 работ. Работа изложена на 64 страницах машинописного текста, содержит 26 рисунков и 1 таблицу.

Основное содержание работы

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

В первой главе представлен детальный литературный обзор по теме исследования: влиянию внешних воздействий на проводимость поликристаллических 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 сформулирована математическая модель переноса заряда в диффузионно-дрейфовом приближении в газочувствительной структуре на основе поликристаллической пленки диоксида олова, с учетом наличия на межзеренной границе поверхностных состояний акцепторного и/ или донорного типа.

Уравнение непрерывности для определения распределения концентрации электронов в газочувствительном образце в одномерном случае имеет вид [11]:

- - (1)

где – концентрация электронов в объеме зерна, — ;

– величина заряда электрона,

– плотность тока, — :

- (2)

где – удельная проводимость материала полупроводника, ——;

(3)

где – подвижность электронов, —;

– величина электрического поля, –;

коэффициент диффузии электронов, который связан с подвижностью
 соотношением Эйнштейна, — :

где – рабочая температура сенсора,

В стационарном случае — уравнение непрерывности запишется в виде:

где – объемная плотность заряда в пленке, — :

(7)

(6)

(5)

где – распределение концентрации мелких доноров в объеме пленки, — ;

– концентрация ионизированных доноров в объеме пленки, — :

(8)

где – распределение концентрации доноров, — ;

 вероятность ионизации акцепторов, которая определяется статистикой Ферми-Дирака:

(9)

где – параметр донорных центров, который численно равен концентрации электронов в зоне проводимости, когда уровень Ферми совпадает с донорным уровнем:

(10)

где – положение донорного уровня, относительно вакуумного уровня ;
 – энергия дна зоны проводимости ;

– плотность состояний вблизи дна зоны проводимости — ;

– концентрация ионизированных акцепторов в объеме пленки, — :

(11)

где – распределение концентрации акцепторов, — ;

вероятность ионизации акцепторов, которая определяется статистикой
 Ферми-Дирака:

(12)

где – параметр акцепторных центров, который численно равен концентрации электронов в зоне проводимости, когда уровень Ферми совпадает с акцепторным уровнем:

_____ (13)

где – положение акцепторного уровня, относительно вакуумного уровня; – диэлектрическая проницаемость материала зерна, ;

– диэлектрическая постоянная, – [13].

Напряжение, падающее на образце при протекании через него тока, может быть найдено как:

(14)

где – расстояние между металлическими контактами.

Результат нормировки представленной модели и преобразования выражении определяется одним нелинейным дифференциальным уравнением 2-го порядка, описывающем распределение концентрации электронов в образце:

(15)

Для решения краевой задачи были введены граничные условия для образца с длиной между симметричными металлическими контактами:

(16)

где – нормированная концентрация электронов на контактах.

При формулировке граничных условий необходимо учитывать природу контактов. Как правило, активные поликристаллические слои газовых сенсоров имеют металлические контакты [14-16], поэтому практический интерес представляют граничные условия при контакте металл/полупроводник, необходимо учесть реальную структуру контакта (рисунок 2). Следовательно, граничных условий столько же, сколько имеет образец металлических контактов.



Рисунок 2 – Зонная диаграмма металл/полупроводник/металл

Далее представлена линеаризация нелинейной краевой задачи: распределения концентрации электронов в газочувствительном образце на основе поликристаллической пленки диоксида олова и решение ее методом прогонки.

Третья глава посвящена теоретическому и экспериментальному анализу структур на основе тонких пленок диоксида олова. Представлены результаты расчетов по представленной модели в главе 2 (рисунок 3 и 4): проведен расчет распределения концентрации электронов в образце при различном значении потенциала на электродах, а так же вольтамперных характеристик и





a)

B, **б**) В, в) В, г)

Из представленных зависимостей видно, что заряд акцепторов растет при увеличении значения потенциала, приложенного к электродам, это может быть связано с захватом акцепторным уровнем инжектируемых в пленку электронов.



Рисунок 4 – Вольтамперные характеристики и дифференциальная проводимость, рассчитанные по модели для диоксида олова: . . а) глубина залегания акцепторного уровня , б) , в) под г) представлена аппроксимация ВАХ на различных участках степенной

функцией:

Исходя из анализа дифференциальной проводимости на вольтамперной характеристике можно выделить три участка: дифференциальная проводимость постоянна, тогда ток пропорционален напряжению (омическое поведение); на втором участке проводимость уменьшается, на вольтамперной характеристике это сублинейный участок, что может быть связано с захватом электронов акцепторным уровнем, расположенным на границе зерна; третий участок, когда проводимость возрастает, вольтамперной характеристике резко на ЭТО сверхлинейный участок, данная зависимость объясняется инжекцией электронов из приконтактных областей в активный слой сенсора.

Результаты моделирования опубликованы в сборнике тезисов докладов V Всероссийской научной молодежной конференции с международным участием (г. Уфа, 28 – 31 мая 2018 г.) [17].

Экспериментальное исследование вольтамперных характеристик: измерение проводилось в присутствии паров воды или этанола. Напряжение изменялось в интервале от до с шагом . Результаты исследований представлены на рисунке 5.



Рисунок 5 – Вольтамперные характеристики и дифференциальная проводимость поликристалических структур на основе : a) – при адсорбции на поверхности сенсора воды. б) – при адсорбции этанола

Видно, что вольтамперные характеристики в атмосфере паров воды или этанола носят нелинейный характер. В области малых напряжений (< 30 В) вольтамперная характеристика носит линейный характер , в области напряжений 35...50 В наблюдается сублинейная зависимость , что может быть связано с процессами захвата инжектированных в образец носителей заряда примесными уровнями на границах зерен, а в области высоких напряжений (> 50 В) наблюдается сверхлинейный рост тока с увеличением напряжения , что связано с инжекцией носителей заряда в объем образца.

Результаты данного исследования опубликованы в сборнике, посвященном 100-летию физико-математического образования в Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского [18].

В работе рассмотрена газочувствительности так же теория полупроводниковых металлоксидных тонких пленок. Известно, ЧТО проводимость пленок диоксида возрастает В присутствии газоввосстановителей (например, угарного газа) и уменьшается при взаимодействии газами-окислителями (например, кислородом) [19]. Ha рисунке 8 С газочувствительного образца представлена зонная диаграмма n-типа проводимости атмосфере кислорода. Зерна В имеют одинаковые геометрические размеры и последовательно соединены друг с другом перешейками. Кислород, адсорбировавшись на поверхности зерен SnO₂, оттягивает на себя электроны, при этом вблизи поверхности возникает область пространственного заряда. Форма адсорбированного кислорода (молекулярный или атомарный) зависит от рабочей температуры сенсора. При температуре более 175 °C наблюдается адсорбция молекулярного кислорода, при более низких атомарного [20, 21].



Рисунок 8 – Зонная диаграмма образца в атмосфере кислорода

Высота электрического потенциального барьера , возникающего в результате адсорбции частиц кислородосодержащего газа на поверхности сенсора, рассчитывается для сферических зерен SnO₂ путем решения уравнения Пуассона в сферических координатах [22]:

- ____ (17)

где – расстояние до центра сферического зерна;

- потенциальная энергия электрона, нормированная на тепловую энергию:

(18)

Решение уравнения (17) должно удовлетворять условию электронейтральности [22, 23]:

(19)

где – количество центров адсорбции, приходящееся на единицу поверхности сферического зерна [24];

– распределение концентрации электронов в сферическом зерне:

(20)

 заполнение зерна частицами газа-окислителя и восстановителя соответственно;

, – распределение Ферми-Дирака, определяющее количество ионизованных акцепторов и доноров соответственно:

(21)

где – концентрация электронов на поверхности зерна [25]:

(22)

где – величина потенциала на поверхности зерна;

- концентрация акцепторов и доноров соответственно:

(23)

где , – глубина залегания акцепторного и донорного уровня соответственно;

Удельная проводимость определяется по классической формуле с использованием полученных данных профиля распределения концентраций носителей заряда в зерне:

(24)

где – средняя концентрация электронов в зерне:

- (25)

где – объем сферического зерна:

(26)

Для удобства вычислений представим радиус зерна в длинах Дебая в уравнении (17), полученное выражение преобразуем в пакете аналитических вычислений Maple:

Замена в выражении (27) вида — позволит определить вид уравнения, описывающего распределение электрического поля в сферическом зерне:

В силу того, что зерно сферической формы граничные условия для уравнения (28) имеют вид:

(29)

где – величиная потенциала в центре зерна, определяемая из решения уравнения баланса заряда (19).

Программный алгоритм представленной модели адсорбции частиц газоввосстановителей и окислителей на поверхности зерна реализован в среде анализа и сбора данных LabView версии 8.5. Графические результаты

моделирования созданы в пакете научной визуализации и анализа данных OriginPro и представлены на рисунках 9-10.



Рисунок 9 – Результаты моделирования: а) влияние концентрации доноров на распределение электростатического потенциала в объеме зерна, б) зависимость поверхностного потенциала от радиуса зерна при различной глубине залегания акцепторов, в) расчет влияния размера зерна и концентрации доноров на среднюю концентрацию электронов в объеме зерна, г) изменение проводимости при заполнении зерна акцепторным газом при различном радиусе зерна



Рисунок 10 – Результаты моделирования: а) Влияния глубины залегания акцепторов на проводимость зерна, б) изменение проводимости при заполнении

поверхности донорно-акцепторным газом и различном радиусе зерна

Из построенных зависимостей видно, что потенциал растет по мере приближения к поверхности зерна, это может являться следствием того, что распределение концентрации носителей заряда не равномерно в зерне и их транспорт осуществляется только в окрестностях центров через перешейки. Уменьшение концентрации доноров приводит к увеличению потенциала в центре зерна т.е. происходит уменьшение изгиба зон, это может быть связано с уменьшением области пространственного заряда. С увеличением глубины залегания акцепторного уровня уменьшается нормированный поверхностный потенциал, увеличение радиуса зерен И концентрации полностью ионизованных доноров приводит к росту средней концентрации электронов. При заполнении поверхности зерна кислородосодержащим газом И уменьшении радиуса сферического зерна уменьшается удельная электрическая проводимость.

Исследование концентрационной зависимости газочувствительности (рисунок 26) носит сублинейный характер с тенденцией к насыщению.



Рисунок 26 – Зависимость газочувствительности от заполнения зерна донорным газом при различных: а) рабочей температуре сенсора, б) длине экранирования, в) размере зерен активного слоя сенсора, под г) представлена экспериментальная зависимость концентрации паров воды и этанола на газочувствительность тонкой поликристаллической пленки диоксида олова

Видно, что повышение рабочей температуры и уменьшение размеров зерна увеличивает газочувствительность во всем диапазоне концентраций газавосстановителя. Такое поведение концентрационной зависимости может быть вызвано тем, что при больших радиусах зерен, когда радиус зерна больше чем длина Дебая в объеме зерна образуется область с избыточной концентрацией электронов. Поэтому с технологической точки зрения для формирования высокочувствительных к газу-восстановителю сенсоров газа, необходимо формировать активные слои сенсора с малыми размерами зерен. В заключении представлены основные выводы моделирования процессов адсорбции донорно-акцепторных газов на поверхности активного слоя газочувствительного образца на основе поликристаллической пленки диоксида олова. Представлено описание влияния на вольтамперные характеристики глубины залегания акцепторов и адсорбции на поверхности сенсора этанола или воды. Описано влияние размера зерна и концентрации объемных доноров в поликристаллических слоях на сорбцию газов различной природы (газовокислителей и газов-восстановителей), продемонстрированы оптимальные с точки зрения высокой газочувствительности параметры этих слоев. Описаны результаты исследований зависимости характеристик газовых сенсоров от конструкционных (размера зерна активного слоя сенсора), эксплуатационных (рабочей температуры и напряжения) параметров и состава окружающей среды, обоснован выбор рабочего режима сенсора газа с учетом его приборного применения.

Список использованной литературы

Akimoto, H. Global Air Quality and Pollution / H. Akimoto // Science. - 2003.
 - Vol. 302. - P. 1716-1719.

2 Anker, J. Biosensing with plasmonic nanosensors / J. Anker // Nature Materials. - 2008. - Vol. 7. - P. 442-453.

3 Drummond, T. Electrochemical DNA sensors / T. Drummond // Nature Biotechnology. - 2003. - Vol. 21. - P. 1192-1199.

4 Wysocki, G. Spectroscopic trace-gas sensor with rapidly scanned wavelengths of a pulsed quantum cascade laser for in situ NO monitoring of industrial exhaust systems / G. Wysocki // Applied Physics. - 2005. - Vol. 80. - P. 617-625.

5 Smith, J. Facility monitoring of toxic industrial compounds in air using an automated, fieldable, miniature mass spectrometer / J. Smith // Analyst. - 2010. - is. 5. - P. 994-1003.

6 Meng, H. Synthesis and gas sensing properties of hierarchical mesomacroporous SnO_2 for detection of indoor air pollutants / H. Meng // Sensor and Actuators B: Chemical. - 2012. - Vol. 166-167. - P. 519-525.

7 Xie, Y. Synthesis and gas sensing properties of hierarchical mesomacroporous SnO₂ for detection of indoor air pollutants / Y. Xie // Sensor and Actuators B: Chemical. - 2015. - Vol. 211. - P. 255-262.

8 Shao, S. Highly crystalline and ordered nanoporous SnO_2 thin films with enhanced acetone sensing property at room temperature / S. Shao // Journal of Materials Chemistry C. - 2015. - is. 41. - P. 10819-10829.

9 Righettoni, M. Si:WO₃ Sensors for Highly Selective Detection of Acetone for Easy Diagnosis of Diabetes by Breath Analysis / M. Righettoni // Analytical Chemistry. - 2010. - Vol. 2010. - P. 3581-3587.

10 Oleksenko, L. P. Adsorption-semiconductor hydrogen sensors based on nanosized tin dioxide with cobalt oxide additives / L. P. Oleksenko // Sensor and Actuators B: Chemical. - 2012. - Vol. 227. - P. 39-44.

Roosbroeck, W. The Transport of Added Current Carriers in a Homogeneous
Semiconductor / W. Roosbroeck // PHYSICAL REVIEW. - 1953. - Vol. 91, - P. 282-289.

12 Moughli, H. The Monte Carlo Simulation Coupled With Poisson Equation Applied to the study of a Diode base of $Hg_{0.8}$ Cd_{0.2}Te / H. Moughli // Energy Procedia. - 2013. - Vol. 36, - P. 50-56.

13 Журбина, И. А. Оптическая генерация свободных носителей заряда в тонких пленках оксида олова / И. А. Журбина // Физика и техника полупроводников. - 2011. - Том. 2, вып. 2, - Р. 241-244.

14 Hossein-Babaei, F. Forming ohmic Ag/SnO₂ contacts / F. Hossein-Babaei // Sensor and Actuators B: Chemical. - 2015. - Vol. 141, - P. 141-144.

15 Barsan, N. 2 – Conduction mechanism in semiconducting metal oxide sensing films: impact on transduction / N. Barsan // A volume in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. - 2013. - P. 35-63.

Neri, G. Electrodes for Semiconductor Gas Sensors / G. Neri // MDPI. - 2017. -Vol. 17(4). - P. 1-19.

17 Суханов, В. А. Вольтамперные характеристики газочувствительных структур на основе поликристаллических пленок диоксида олова / В. А.

Суханов // Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники: Сборник тезисов докладов V Всероссийской научной молодежной конференции / Уфа. Башкир. гос. ун-т. - Уфа, 2018. - С. 129-130.

18 Симаков, В. В. Вольтамперные характеристики газочувствительных структур на основе поликристаллических пленок диоксида олова / В. В. Симаков // Нано- и биомедицинские технологии. Управление качеством. Проблемы и перспективы. Сборник научных статей. Выпуск 2 / Саратов. Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени. Н. Г. Чернышевского. - Саратов, 2018. - С. 118-121.

19 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.

20 Kadhim, H. Hydrogen gas sensors based on nanocrystalline SnO_2 thin film grown on bare Si substrates / H. Kadhim // The author(s). - 2015. - P. 20-25.

Miller, T. Nanostructured Tin Dioxide Materials for Gas Sensor Applications /
 V. T. Miller // American Scientific Publishers. - 2010. - P. 1-24.

Rothscild, A. The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors / A. Rothscild // Journal of applied physics. - 2004. - Vol. 95.
- P. 234-237.

Simakov, V. V. Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO₂ sensors / V. V. Simakov // Sensor and Actuators
B: Chemical. - 2008. - Vol. 137. - P. 456-461.

Malagu, C. Evidence of bandbending flattening in 10 nm polycrystalline SnO₂
/ C. Malagu // Sensor and Actuators B: Chemical. - 2004. - Vol. 103, - P. 50-54.

Bochenkov, V. E. Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures / V. E. Bochenkov // American Scientific Publishers. - 2010. - Vol. 3. - P. 31-52.