

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

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**РАСПОЗНАВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С
ПОМОЩЬЮ ВАРИАЦИИ РЕЖИМА РАБОТЫ ГАЗОВОГО СЕНСОРА
НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА
АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента 4 курса 421 группы
направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Корабель Максима Дмитриевича

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

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

В.В. Симаков

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой
профессор, д.ф. - .м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2020

Введение. При решении ряда задач, связанных с обеспечением безопасности персонала промышленных объектов, государственных учреждений, объектов городской инфраструктуры, а также защитой окружающей среды, возникает потребность в использовании электронных устройств, позволяющих проводить мониторинг, регистрировать и классифицировать наличие примесей различных химических веществ и их смесей в воздухе. В связи с этим возрос интерес к созданию газочувствительных сенсоров и автоматизированных комплексов мониторинга окружающей атмосферы на их основе.

Наибольшую заинтересованность в современном приборостроении вызывают металлооксидные материалы. Металлооксидные полупроводники обширно исследуются и используются в качестве материалов для газовых сенсоров, которые применяются для обнаружения в атмосфере различных вредных веществ, таких как угарный газ, аммиак, оксиды азота, сернистые газы и др. Сенсоры на основе металлооксидных полупроводников наиболее перспективный тип газочувствительных приборов. Подобные сенсоры обладают высокой чувствительностью к малым концентрациям газов, быстрым откликом, продолжительным сроком службы, простотой в эксплуатации, также обладают низкой себестоимостью и компактностью, благодаря чему нашли широкое применение [1].

Для детектирования вредных веществ в атмосфере широкое применение получили кондуктометрические сенсоры, основанные на изменении проводимости чувствительного слоя, нанесенного на поверхность полупроводника или металла, которая изменяется в результате хемосорбции на ней соединений из окружающей среды [2].

Диоксид олова (SnO_2) является наиболее часто используемым оксидом металла в сенсорах в качестве газочувствительного слоя.

При исследовании отклика сенсора на воздействие газовых проб разной концентрации, возможны различные вариации работы сенсора, что позволяет установить оптимальный режим, в котором будет достигаться наибольшая

чувствительность сенсора на пары разных веществ. Также может стоять задача распознавания присутствующих паров различных органических веществ в воздухе с последующим определением их концентрации в окружающей среде.

Целью работы являлось исследование чувствительности газового сенсора на основе пленки диоксида олова к парам органических веществ (ацетона, аммиака, 2-пропанола и этанола) с различной концентрацией и экспериментальное обоснование способа распознавания газовых смесей, основанного на вариации рабочего режима сенсора.

Исходя из выше поставленной цели, в ходе выполнения работы решались следующие задачи:

- рассмотреть основные механизмы газочувствительности полупроводниковых пленок и особенности влияния адсорбции газов на проводимость пленок диоксида олова в газовой смеси;
- исследовать влияние содержания паров органических веществ (ацетона, аммиака, 2-пропанола и этанола) в воздухе на проводимость активного слоя сенсора газа на основе пленки диоксида олова;
- провести анализ влияния режима работы сенсора газа на концентрационные зависимости его газочувствительности к парам органических веществ в воздухе;
- методом главных компонент провести анализ проводимости сенсора в атмосфере исследуемых паров с последующим распознаванием данных веществ при разных режимах работы сенсора.

Выпускная классифицированная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальных исследований, заключения, списка используемых источников. Работа занимает 46 страниц и включает в себя 19 рисунков, 7 таблиц, список использованных источников, состоящий из 37 наименований.

Основное содержание работы

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

Первая глава посвящена литературному обзору об основных принципах работы газовых сенсоров, механизмах газочувствительности и проводимости пленок диоксида олова при адсорбции на их поверхность частиц из газовой фазы. Установлено что, принцип действия датчиков на основе пленок диоксида олова заключается в изменении электропроводности полупроводниковой пленки вследствие адсорбции газа на ее поверхности [3]. В общем случае, можно считать, что в полупроводнике n-типа при взаимодействии с газом-восстановителем можно наблюдать увеличение проводимости, а при взаимодействии с газом-окислителем, наоборот, уменьшение. Это можно объяснить тем, что при взаимодействии молекул этих веществ с адсорбированным кислородом происходит удаление последнего с поверхности, так как ионы кислорода и газы-восстановители взаимодействуют друг с другом, при этом образуются дополнительные носители заряда. Полупроводник p-типа ведет себя противоположным образом и увеличивает свою проводимость при взаимодействии с окисляющим газом и уменьшается при наличии окислителя [4]. Таким образом, хеморезистивный сенсор способен реагировать на изменение внешних условий (к примеру, концентрацию газа) путем подачи электрического сигнала. Адсорбция из газовой фазы приводит к обмену зарядами между адсорбатом и материалом, что приводит к изменению концентрации свободных носителей заряда. И соответственно в результате электрическая проводимость слоя диоксида олова изменяется в зависимости от концентрации газа-примеси. Отклик датчика выражается через изменение его сопротивления в зависимости от концентрации газа, изменяющего адсорбцию кислорода на материале сенсора. Быстрота отклика зависит от модели датчика и конкретного газа-примеси.

Во второй главе рассмотрены явления при адсорбции атомов газа на поверхность полупроводникового газового сенсора. В реальных условиях работы газовых датчиков в воздушной среде, на их электрофизические и газочувствительные свойства оказывает влияние адсорбция молекул и атомов кислорода, молекул воды и гидроксильных групп. Влажность окружающей

среды является важным фактором, влияющим на чувствительность металлооксидных газовых датчиков. Длительное воздействие влажной среды приводит к постепенному образованию химически стабильных хемосорбированных ОН групп на поверхности [5], в результате чего происходит прогрессирующее ухудшение чувствительности газовых сенсоров. Установлено, что предварительная температурная обработка уменьшает влияние предыстории на температурную зависимость проводимости [6]. На рисунке 1 представлено, как для пленок диоксида олова с повышением температуры поверхностная плотность частиц H_2O , CO_2 и OH – групп уменьшается. Рост поверхностной плотности для частиц кислорода предположительно объясняется возникновением конкуренции между атомами кислорода и группами OH за центры адсорбции. С повышением температуры от 473 до 773 К плотность гидроксильных групп на поверхности уменьшается, а плотность центров адсорбции для атомов кислорода растет [7].

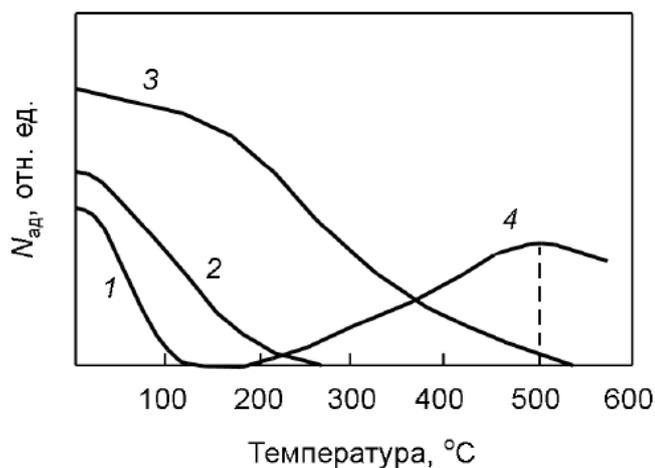
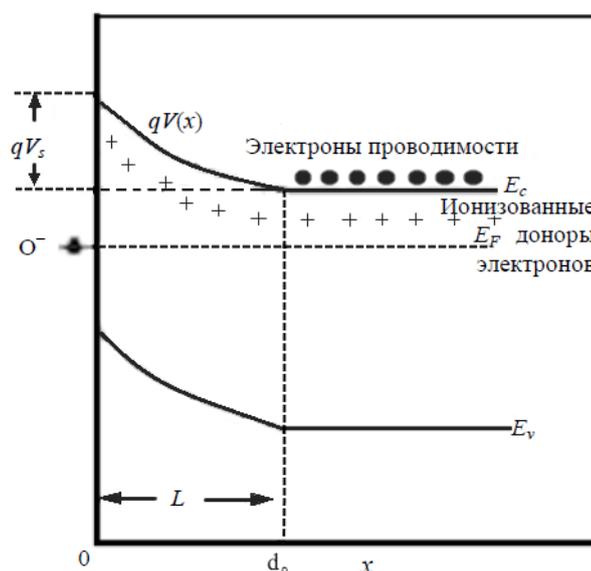


Рисунок 1 – Температурная зависимость $N_{\text{ад}}$ на поверхности SnO_2 для следующих частиц: 1 – H_2O , 2 – CO_2 , 3 – OH , 4 – O [7]

Также в данной главе было рассмотрено влияние адсорбции кислорода на поверхностный потенциал $\chi_{\text{св}}$. В кристалле SnO_2 , как и в других полупроводниковых металлических оксидах, электроны проводимости генерируются при ионизации кислородных вакансий (доноры), содержащие локализованные электроны, сравнительно слабо связанные с кристаллической

решеткой оксида. Электронные уровни таких доноров расположены вблизи зоны проводимости. За счет адсорбции частиц кислорода на поверхности диоксида олова возникают электронные поверхностные состояния (ПС) акцепторного типа, глубокие энергетические уровни которых располагаются в верхней половине запрещенной зоны. На рисунке 2 показано искривление энергетических зон вверх, вызванное отрицательным зарядом иона кислорода на поверхности. При этом в приповерхностном слое формируется область пространственного заряда (ОПЗ), обедненная основными носителями заряда – электронами.



E_c – дно зоны проводимости; E_F – уровень Ферми; E_v – энергетический уровень потолка валентной зоны; qV_s – изгиб зон; d_0 – ширина ОПЗ; L – положительно заряженная область частицы

Рисунок 2 – Энергетическая диаграмма частицы с поверхностным кислородным центром [8]

В третьей главе представлены результаты исследования зависимости чувствительности газового сенсора к парам органических веществ (2-пропанола, ацетона, этанола и водного раствора аммиака) при различных концентрациях. Измерения изменения проводимости выполнялось при напряжениях источника питания от 4 до 7В с шагом в 1В. По рассчитанным значениям чувствительностей газового сенсора, на рисунках 3-6 были

построены зависимости чувствительности газового сенсора, при разных концентрациях исследуемых паров органических веществ.

В связи тем, что поверхность энергетически не однородны, то есть центры адсорбции разные, полученные зависимости были аппроксимированы степенным уравнением, так называемым уравнением Фрейндлиха (формула 1) [9].

(1)

где a – количество адсорбированного вещества; p – давление адсорбтива; k и n – постоянные величины.

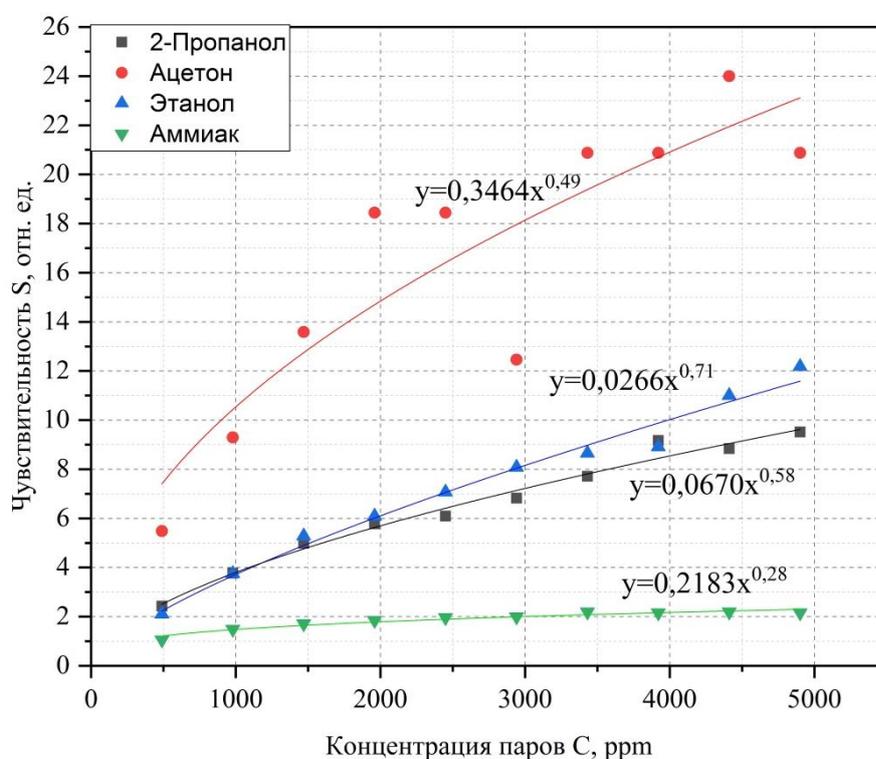


Рисунок 3 – Концентрационная зависимость чувствительности сенсора к парам исследуемых веществ при 4В с аппроксимирующей степенной зависимостью

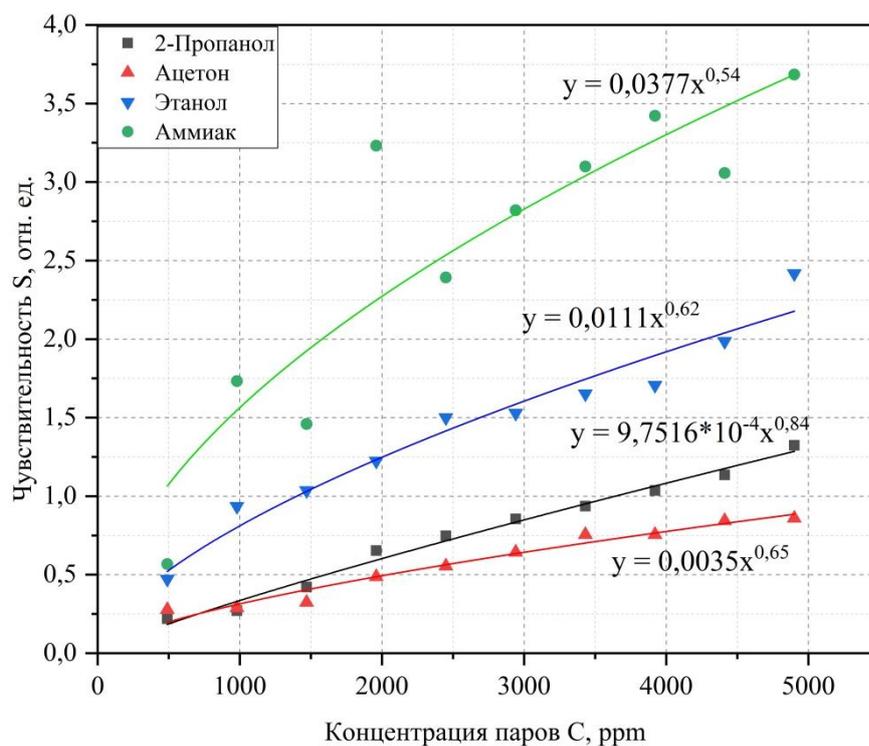


Рисунок 4 – Концентрационная зависимость чувствительности сенсора к парам исследуемых веществ при 5В с аппроксимирующей степенной зависимостью

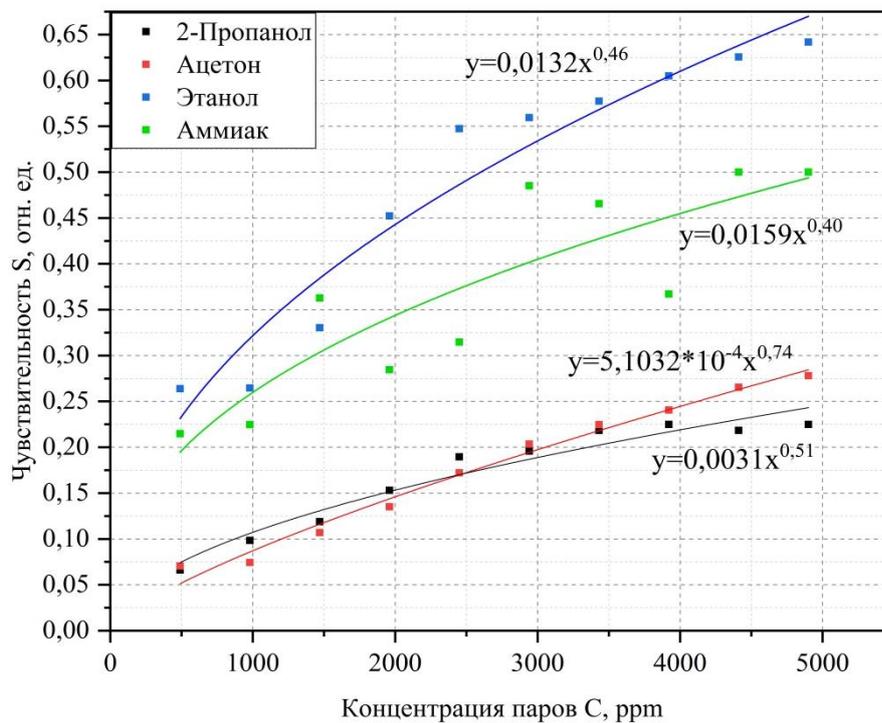


Рисунок 5 – Концентрационная зависимость чувствительности сенсора к парам исследуемых веществ при 6В с аппроксимирующей степенной зависимостью

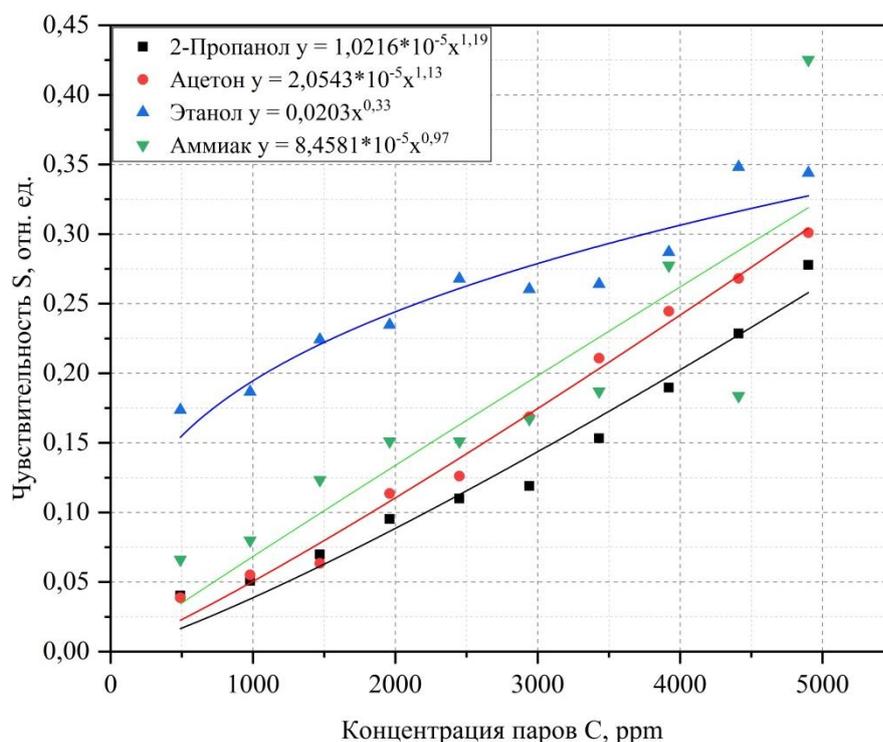


Рисунок 6 – Концентрационная зависимость чувствительности сенсора к парам исследуемых веществ при 7В с аппроксимирующей степенной зависимостью

На основании построенных зависимостей видно, что режим вариации работы газового сенсора влияет на вид чувствительности каждого газа по-разному и для каждого исследуемого вещества можно выделить свой наиболее лучший режим работы, с целью наилучшего детектирования того или иного вещества. Также было выявлено, что с повышением концентрации примесной добавки в паровоздушной смеси, газочувствительность сенсора увеличивалась по степенному закону вида $S \sim C^n$. На рисунке 7 было показано, что показатель степени n концентрационной зависимости чувствительности $S \sim C^n$ различен для разных газовых проб.

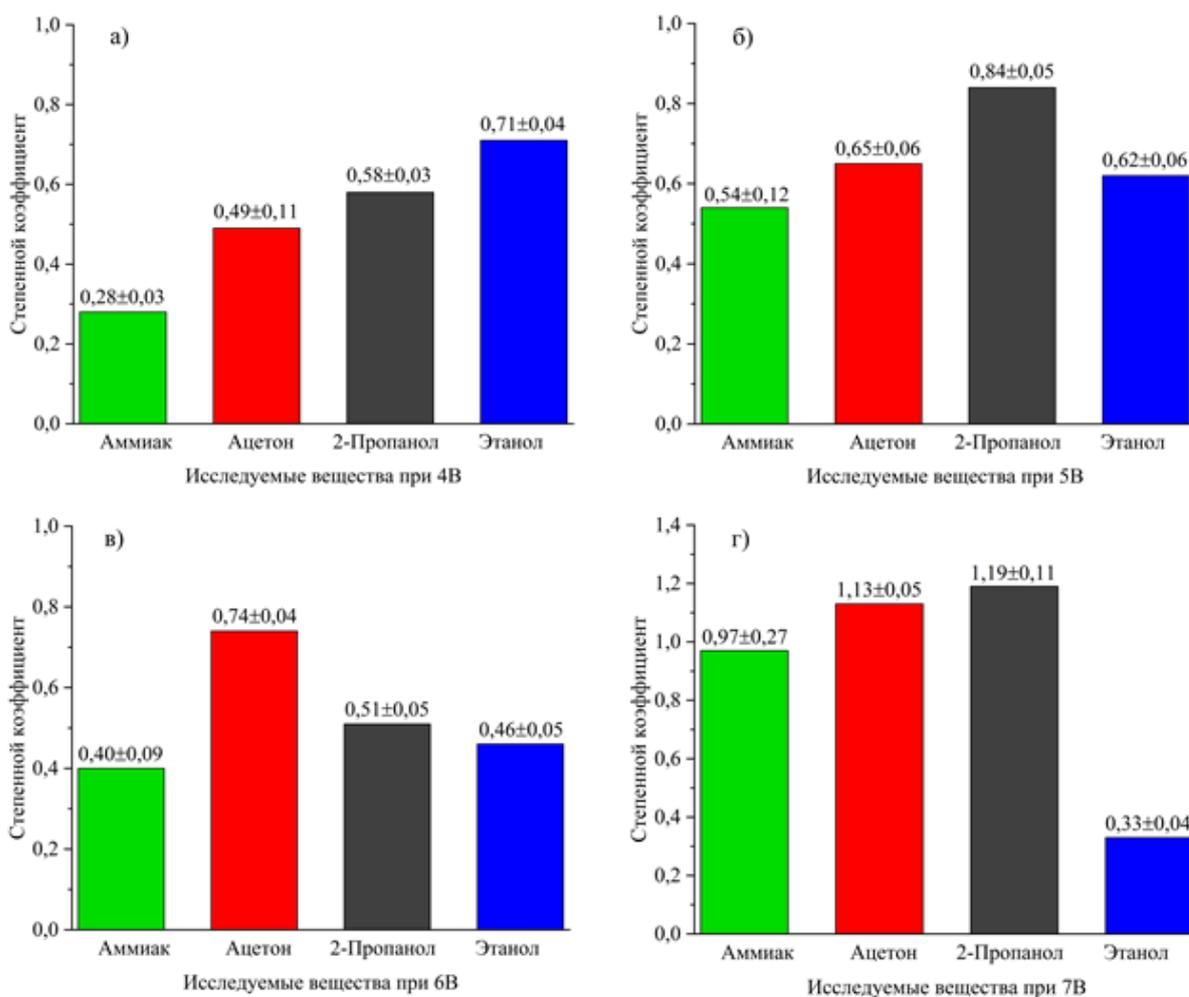


Рисунок 7 – Диаграммы степенных коэффициентов аппроксимации по уравнению Фрейндлиха полученных зависимостей чувствительностей газового сенсора в режиме работы: а) 4В; б) 5В; в) 6В; г) 7В

В четвертой главе с помощью метода главных компонент [10, 11] проведен анализ зависимости проводимости активного слоя сенсора газа на основе пленки диоксида олова, к парам исследуемых органических веществ.

На рисунке 8 представлено двухмерное и трехмерное проекции данных проводимостей сенсора на подпространство главных компонент, при разных вариациях рабочего режима сенсора на пары исследуемых органических веществ в воздухе.

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

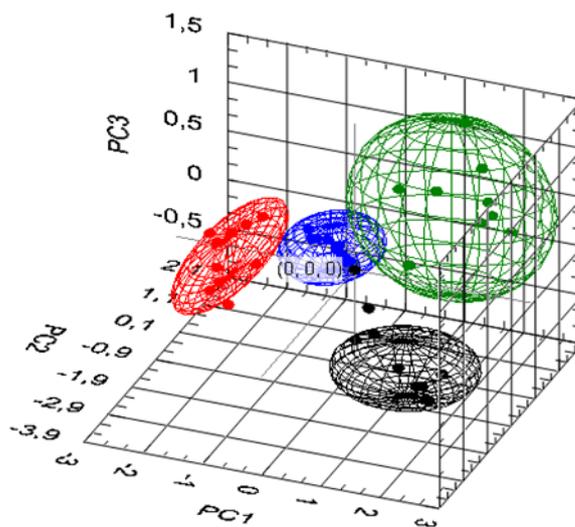
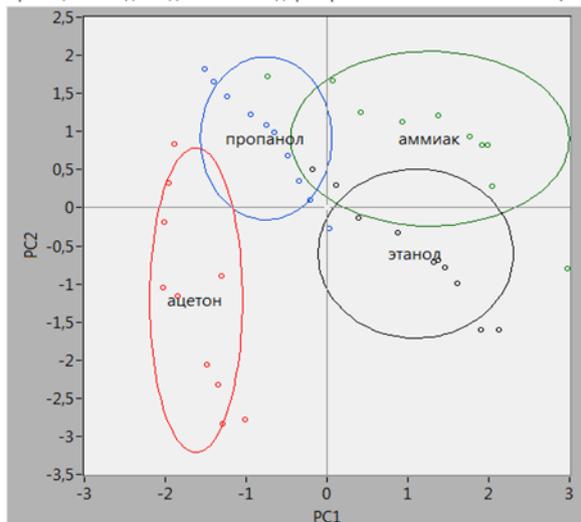


Рисунок 8 – Проекция данных проводимостей сенсора на подпространство главных компонент (PC1, PC2) и (PC1, PC2, PC3)

Из данных проекций хорошо наблюдается, что все классы данных проводимостей активного слоя сенсора к данным веществам, достаточно отличимые друг относительно друга, хоть и находятся в относительной близости, что также свидетельствуют расстояние Евклида-Махаланобиса между классами исследуемых веществ.

На рисунке 9 представлены результаты проведения классификации классов данных по двум методам, методом k-ближайших соседей (kNN) и методом эллипсоида (ND-ellipsoid).

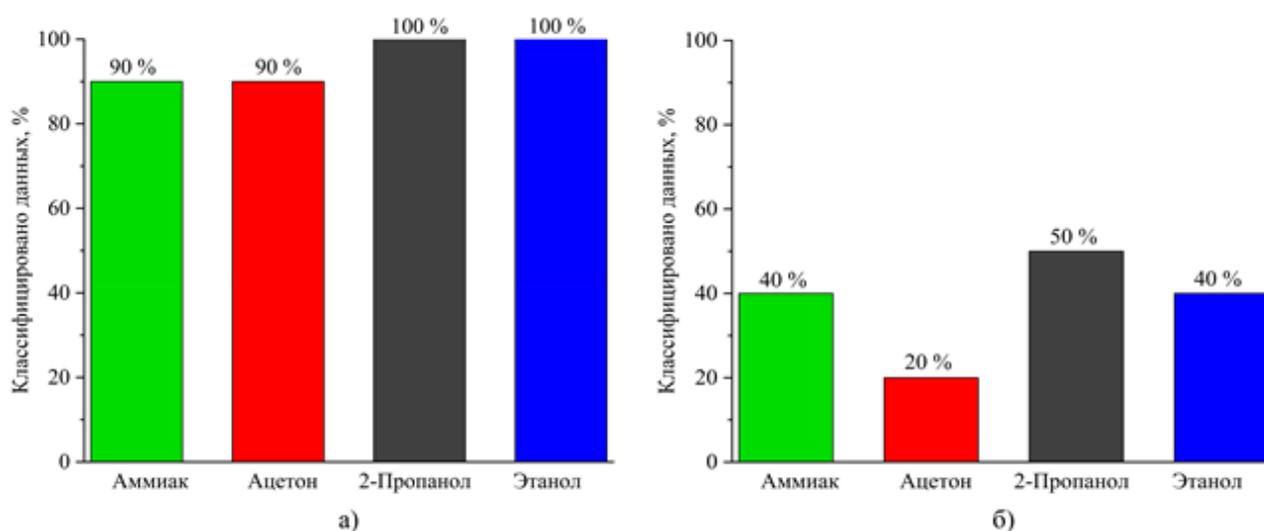


Рисунок 9 – Классификация данных методом k-ближайших соседей (а) и методом эллипсоидов (б)

В результате сравнения двух методов, видно, что при помощи метода k-ближайших соседей процент проклассифицированных данных классов анализируемых веществ выше (90-100%), чем методом эллипсоида (20-50%). Следовательно, метод k-ближайших соседей является более эффективным в применении для распознавания паровоздушных газовых смесей, чем метод эллипсоидов.

По правилу Кайзера [12] был проведен отбор компонент по значимости. Значимы те компоненты, которые превосходят среднее значение собственных значений. На рисунке 10 представлен относительный вклад каждой компоненты.

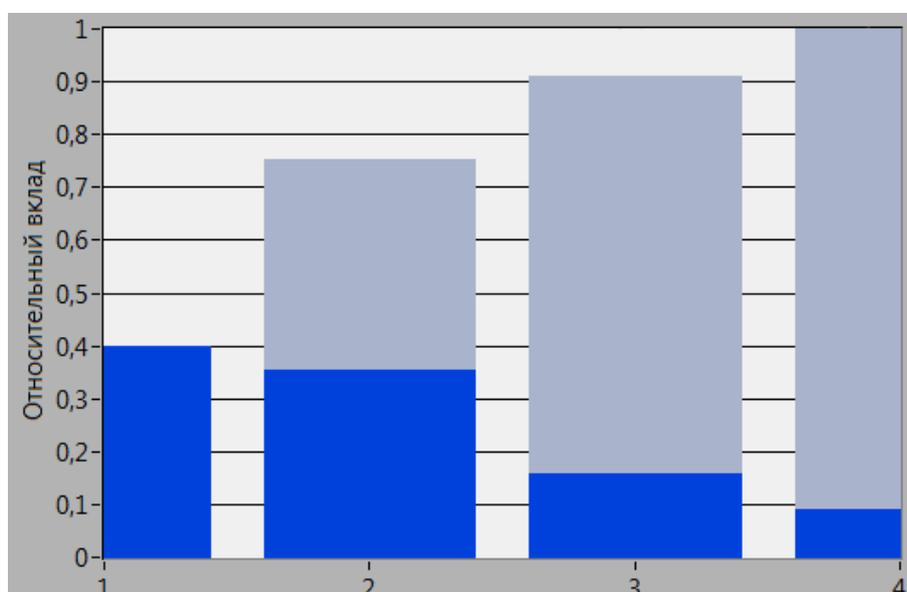


Рисунок 10 – Относительный вклад каждой компоненты по Кайзеру

Исходя из полученных результатов, учитывая вклад каждой компоненты, было установлено, что количество значимых компонент равняется двум. Следовательно, для распознавания анализируемых веществ в газовой пробе достаточно двух режимов работы газового сенсора.

Заключение. В данной работе были рассмотрены основные механизмы газочувствительности полупроводниковых пленок и особенности влияния адсорбции газов на проводимость пленок диоксида олова в газовой смеси.

В ходе проведения экспериментальных исследований установлено, что с повышением содержания примесной добавки (ацетона, аммиака, 2-пропанола и

этанола) в паровоздушной смеси, газочувствительность сенсора увеличивается по степенному закону вида $S \sim C^n$. Показано, что показатель степени n концентрационной зависимости чувствительности $S \sim C^n$ различен для разных газовых проб.

Экспериментально установлено, что режим работы газового сенсора влияет на характер концентрационной зависимости чувствительности сенсора газа к различным газовым пробам. Показано, что величина показателя степенного закона n для всех исследованных примесей зависит от режима работы газового сенсора и химической природы анализируемой пробы. Для каждого вида газовой пробы можно выделить свой оптимальный режим работы – с целью эффективного детектирования присутствие анализируемого вещества в газовой пробе. На основании этого был предложен способ классификации газовых проб, основанный на анализе показателя степенного закона n концентрационных зависимостей чувствительности сенсора газа к содержанию примесей паров органических веществ в воздухе.

С помощью метода главных компонент было показано, что все классы данных проводимостей активного слоя сенсора к исследуемым веществам, достаточно отличимые друг относительно друга, что также свидетельствуют расстояние Евклида-Махаланобиса между классами исследуемых веществ. Также была показана, что для распознавания анализируемых веществ в газовой пробе достаточно двух режимов работы газового сенсора.

Список использованных источников

1 Дрейзин, В. Э. Сравнительный анализ характеристик газочувствительных датчиков / В. Э. Дрейзин [и др.] // Датчики и системы. - 2011. - №3. - С. 68-78.

2 Кечкина, Н. И. Газоаналитические системы на основе твердотельных сенсоров / Н. И. Кечкина, И. Л. Зубков // ДПИ НГТУ им. Р. Е. Алексеева : Инженерный вестник Дона. - 2017. - № 2. - С. 45-55.

3 Электрические и газочувствительные свойства резистивного тонкопленочного сенсора на основе диоксида олова / О. В. Анисимов [и др.] // Физика и техника полупроводников. - 2006. - Т. 40, № 6. - С. 724-729.

4 Горшков, А. П. Физика поверхности полупроводников / А. П. Горшков, С. В. Тихов. - Н. Новгород : Изд-во нижегородского гос. ун-та, 2013. - 101 с.

5 Traversa, E. Ceramic Sensors for Humidity Detection: The State-of-the-art and Future Developments / E. Traversa // Sens. Actuat. B. - 1995. - V. 23. - P. 135-156.

6 Синёв, И. В. Температурная зависимость сопротивления тонкоплёночных резисторов на основе диоксида олова: дис. ... канд. ф.-м. наук : 05.27.01 : защищена 23.10.14 / Илья Владимирович Синёв ; науч. рук. В. В. Кисин ; Сарат. гос. ун-т. - Саратов, 2014. - 209 с.

7 Korotcenkov, G. Kinetics of gas response to reducing gases of films, deposited by spray pyrolysis / G. Korotcenkov, V. Brinzari, V. Golovanov // Sensors and Actuators. - 2004. - V. 98. - P. 41-45.

8 Yamazoe, N. Theory of power laws for semiconductor gas sensors, Sensors and Actuators / N. Yamazoe, K. Shimanoe. - 2008. - V. 128. - P. 566-573.

9 Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев - М. : Изд-во Химия, 1984. - 592 с.

10 Xiangyu, K. Principal Component Analysis Networks and Algorithms / K. Xiangyu, H. Changhua, D. Zhansheng. - New York : Springer, 2017. - 333 p.

11 Айвазян, С. А. Прикладная статистика. Классификация и снижение размерности / С. А. Айвазян, В.М. Бухштабер, И. С. Енюков, Л. Д. Мешалкин. - М. : Изд-во Финансы и статистика, 1989. - 607 с.

12 Поляк, Б. Т. Метод главных компонент: робастные версии / Б. Т. Поляк, М. В. Хлебников // Автоматика и телемеханика. - 2017. - № 3. - С. 130-148.