

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

Кафедра материаловедения, технологии  
и управления качеством

**СОЗДАНИЕ СЕНСОРА ГАЗА НА ОСНОВЕ НИТЕВИДНЫХ  
НАНОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ОЛОВА**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

студента магистратуры 2 курса 203 группы  
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»  
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»  
факультета нано- и биомедицинских технологий

Хумуд Гассан Бакер Хумуд

Научный руководитель

доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_

подпись, дата

И.В. Синёв

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2020

**Введение.** Полупроводниковые оксиды металлов являются многообещающими кандидатами для создания сенсоров газа из-за их высокой чувствительности ко многим целевым газам в сочетании с простыми методами изготовления, низкой стоимостью и высокой совместимостью с другими деталями и процессами. С 1962 года известно, что поглощение или десорбция газа на поверхности оксида металла изменяет проводимость материала, причем это явление впервые было продемонстрировано с использованием тонкопленочных слоев оксида цинка. На сегодняшний день ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>, CuO, CdO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub> наноструктуры были разработаны с различными размерами и конфигурациями датчиков. Было обнаружено, что как состояние поверхности, так и морфология оксидов металлов играют важную роль в газочувствительности. В зависимости от области применения и доступности методов изготовления были достигнуты различные морфология поверхности и конфигурации оксидов металлов; включая монокристаллы, тонкие пленки, толстые пленки и одномерные (1-D) наноструктуры. Из них одномерные наноструктуры в последние годы привлекают большое внимание из-за их потенциального применения в газовых сенсорах. 1-D наноструктуры особенно подходят для этого применения из-за их высокого отношения поверхности к объему, а также их хорошей химической и термической стабильности в различных рабочих условиях.

Целью выпускной квалификационной работы было освоение технологии синтеза газочувствительного материала на основе одномерных наноструктур SnO<sub>2</sub>.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Изучить методы формирования нитевидных нанокристаллов.
2. Проанализировать модели роста нитевидных нанокристаллов.
3. Освоить работу на установке для формирования нитевидных нанокристаллов.
4. Изучить влияние температуры на скорость испарения прекурсора.

5. Изучить влияние температуры в зоне осаждения на параметры полученных нитевидных нанокристаллов.

6. Сформировать сенсоры газа на основе нитевидных нанокристаллов диоксида олова.

7. Исследовать газочувствительность полученных сенсоров.

Выпускная квалификационная работа изложена на 64 страницах машинописного текста, включая 8 страниц библиографии, содержащей 75 записей. Работа содержит 29 рисунков и 2 таблицы.

Во введение рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

В первом разделе представлена аналитическая информация о полупроводниковых сенсорах газа. Подчеркнута и обоснована тенденция в научном изучении наноструктурированных слоев в качестве чувствительных слоев сенсоров.

Во втором разделе подробно рассмотрены методы синтеза нитевидных кристаллов. Приведены особенности синтеза, выделены основные технологические факторы определяющие свойства получаемых структур.

В третьем разделе представлены математические модели описывающие разные этапы формирования нитевидных нанокристаллов.

В четвертом разделе описано технологическое и измерительное оборудование, использованное при выполнении работы.

Пятый раздел посвящен созданию газочувствительного сенсора. Представлены условия проведения технологических экспериментов, результаты изучения морфологии полученных слоев нитевидных нанокристаллов, приведены результаты изучения газочувствительных свойств полученных сенсоров.

### **Основное содержание работы**

**Датчики газа на основе одномерных нанообъектов.** Благодаря превосходным и хорошо известным свойствам одномерных (1D) наноразмерных материалов, интерес к 1D наноструктурам, таким как нанопроволоки и

нанотрубки, для обнаружения газа значительно возрос в последние годы. По сравнению с объемными материалами, 1D наноструктуры имеют очевидные преимущества для обнаружения газа:

1 Высокое отношение площади поверхности к объему. Газовые датчики включают процесс отклика поверхности, поэтому высокое отношение площади поверхности к объему способствует адсорбции большего количества молекул газа на сенсорах и ускоряет накопление заряда, улучшая чувствительность и скорость отклика;

2 Высокое совершенство кристаллической структуры. Большинство одномерных наноструктур представляют собой монокристаллы, которые не имеют дефектов и границ зерен. Природа монокристалла благоприятна для изучения механизма газочувствительности;

3 Небольшие размеры. Размер нано / микромасштабных наноструктур 1D может эффективно уменьшить размер сенсора, улучшить уровень интеграции, уменьшить рассеиваемую мощность и снизить стоимость.

Сенсоры газа на основе 1D-наноструктур в зависимости от строения чувствительного слоя подразделяются на три группы: (а) на основе одиночных 1D-объектов, (б) на основе упорядоченного массива 1D-объектов и (в) на основе расположенных случайным образом 1D-объектов.

**Методы синтеза нитевидных нанокристаллов.** Нитевидные кристаллы (НК, усы) – монокристаллические, квазиодномерные объекты с поперечными размерами от сотен микрометров до десятков нанометров, обладают рядом уникальных свойств. НК представляют также и научный интерес как модельные объекты для изучения физико-химических процессов роста монокристаллов по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК). Практическое совершенствование НК представляет интерес для изучения структуры, особенно для гетеропереходов с химическими соединениями. Особый практический интерес к НК возникает в связи с перспективами применения интенсивно развивающихся нанотехнологий.

Форма поперечного сечения усов зависит от типа кристаллической ячейки данного соединения и может быть треугольной, квадратной, шестиугольной и т. д. Иногда усы имеют форму тонких трубок, лент, пластин или спиральных валиков.

Усы отличаются высокой однородностью и совершенством структуры и поверхности. В очень тонких (диаметром  $<1$  мкм) вискерах, как правило, нет дислокаций, у них очень совершенная поверхность. С увеличением размера кристаллов дислокации могут образовываться в процессе роста;

Основными методами формирования усов являются:

- осаждение из паровой фазы;
- кристаллизация из растворов и расплавов методами выращивания монокристаллов.

Рост вискера может происходить из газовой (паровой) фазы, раствора, расплава или твердой фазы. Рост из газовой фазы осуществляется путем конденсации паров или в результате разложения летучих веществ (хлоридов, силанов и т. д.).

Рост из газа или пара в системе «пар - жидкость - кристалл» происходит от вершины кристалла через промежуточную жидкую фазу, расположенную в верхней части кристалла в форме капли, содержащей перенасыщенный раствор кристаллизующегося вещества в растворитель. Кристаллизующееся вещество диффундирует в эту каплю, осаждается на границе раздела жидкость - кристалл, и капля остается наверху. Благодаря этому механизму усы растут в тех областях любого субстрата, в которых находится растворитель. В росте усов из растворов или твердой фазы винтовые дислокации играют существенную роль, в которой происходит преимущественный рост кристаллов. В этом случае кончик или основание антенн имеет незарастающую ступень, которая воспроизводится по мере поступления вещества.

**Математическая модель роста нитевидных нанокристаллов.** Модель диффузионного роста учитывает:

- прямое попадание материала в каплю со скоростью  $V$ ;

- десорбция из капли;
- диффузионный поток адатомов от подложки и боковых граней в каплю;
- рост неактивированной поверхности со скоростью  $V_s$ .

Кристаллы имеют форму цилиндра с постоянным радиусом  $R$  и длиной  $L$ , а капля – полусфера того же радиуса  $R$ . Скорость роста нитевидных кристаллов в стационарном режиме определяется по формуле (1)

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_s} \frac{dL}{dt} = \left( \frac{V - V_s}{\Omega_s} - \frac{2C_{eq}r_1}{r_1} \right) \pi R^2 + j_{diff}(L). \quad (1)$$

Первый член описывает адсорбцию на поверхности капли, десорбцию из капли и рост на поверхности. Второе слагаемое учитывает диффузионный поток в каплю с боковых граней.

Диффузионный поток состоит из двух компонентов (рисунок 1):

1. поток частиц, адсорбированных непосредственно на боковых стенках из газовой фазы;
2. поток частиц, адсорбированных на поверхности подложки, мигрирующих к основанию НК и поднимающихся до капли.

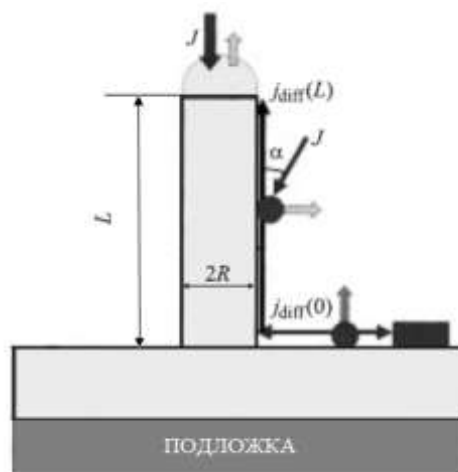


Рисунок 1 – Схема синтеза НК

Диффузионный поток к основанию НК зависит от радиуса, распределения  $NW$  по радиусам и характеристик активированной поверхности.

В режиме стационарного роста концентрация адатомов на боковой поверхности  $n_f$  подчиняется уравнениям диффузии (2, 3)

$$D_f \frac{d^2 n_f}{dz^2} + J \sin \alpha - \frac{n_f}{\tau_f} = 0, \quad (2)$$

$$D_S \Delta n_S + J - \frac{n_S}{\tau_S} = 0. \quad (3)$$

Адсорбция на боковых стенках имеет такую же вероятность, как и на поверхности капли; следовательно,  $\alpha \approx 90^\circ$ . если пренебречь зарождением на боковых гранях, то время жизни адатома на боковых стенках  $\tau_f$  определяется только десорбцией. Чтобы определить эффективное время жизни адатома на поверхности, необходимо принять во внимание:

- зародышеобразование на поверхности;
- диффузия к основаниям ННК;
- десорбция.

Для решения диффузионных уравнений необходимо установить граничные условия следующим образом (формула 4)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_S}{dr} \Big|_{r=R_W} = 0, \\ \frac{D_S dn_S}{dr} \Big|_{r=R} = - \frac{D_f dn_f}{dz} \Big|_{z=0}, \\ \sigma_S n_S(R) = \sigma_f n_f(0), \\ n_f(L) = 0. \end{array} \right. \quad (4)$$

Решая уравнения диффузии с граничными условиями, можно найти решение для концентрации адатомов на поверхности подложки и на боковых стенках. Выражение для скорости роста ННК в режиме диффузии – скорость роста в безразмерном виде (формула 5).

$$\frac{dL}{dH} = \varepsilon - \gamma + \frac{1}{R} \left[ \frac{\varepsilon_1}{\pi \langle R \rangle N_W \operatorname{ch} \left( \frac{L}{\lambda_f} \right)} + 2 \lambda_f \operatorname{th} \left( \frac{L}{\lambda_f} \right) \sin \alpha \right], \quad (5)$$

**Изучение влияния температуры зоны осаждения на параметры нитевидных нанокристаллов.** Для проверки влияния температуры зоны осаждения на параметры формируемых нитевидных нанокристаллов была проведена серия экспериментов. В типовом эксперименте 0,5 г оксида олова

(ч.д.а.) загружались в керамическую лодочку. Лодочка с прекурсором помещалась в центр печи. Кремниевые подложки очищали ацетоном и помещали в различные температурные зоны трубы. Трубу предварительно вакуумировали до давления менее  $10^{-4}$  мбар и затем продували смесью газов (Ar 100 мл/мин, O<sub>2</sub> 0,5 мл / мин). После этого печь нагревали до температуры 1000 °С и выдерживали в потоке Ar и O<sub>2</sub> при давлении 300 мбар в течение 1 ч (образец № 1 - № 6). На рисунке 2 показаны СЭМ-изображения поверхностей 6 подложек.

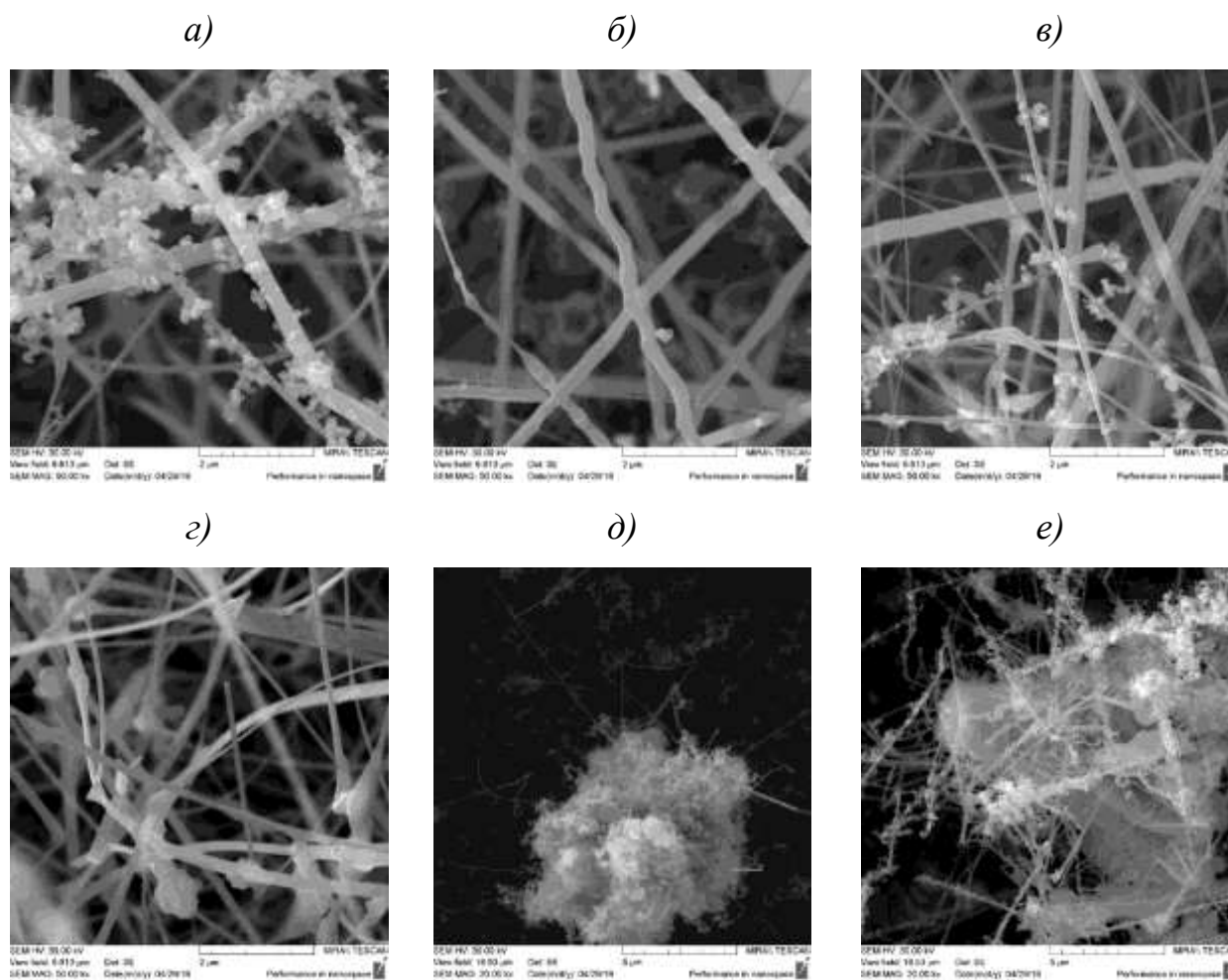


Рисунок 2 – СЭМ – изображения подложек с нановискерами, полученными при различных температурах

Диаметр сформированных нанокристаллов зависит от температуры в зоне осаждения. На рисунке 3 представлен график зависимости среднего диаметра нитей, образованных на подложках №1-№6, от температуры подложки.



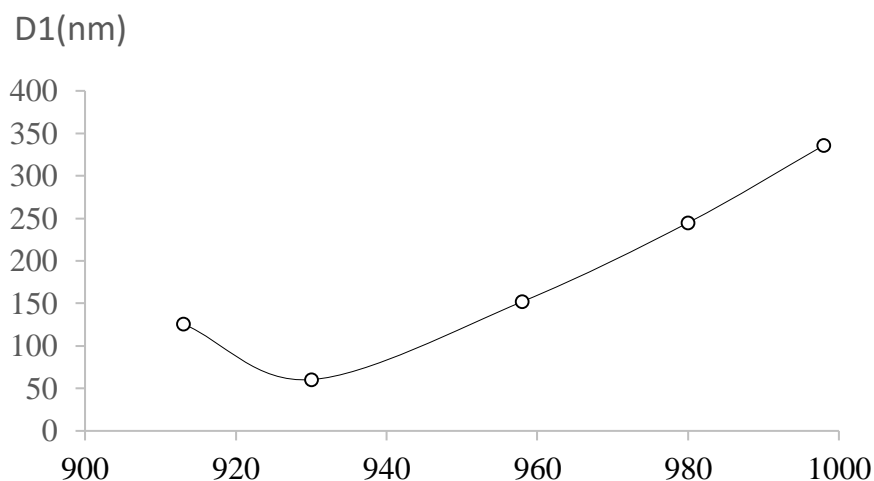


Рисунок 3 – График зависимости среднего диаметра ННК от температуры на подложке

### **Исследование газочувствительности сенсоров на основе ННК.**

Нановискеры, синтезированные описанным методом были перенесены с кремниевых подложек, на которых проводился их рост, на поликоровые подложки с предварительно сформированными электрическими контактами.

Эксперимент по исследованию газочувствительности проводился с использованием установки, описанной в соответствующей главе работы.

В качестве пробного газа использовались пары этанола. Измерения проводились при комнатной температуре. Измерительное напряжение не изменялось и составляло 10 В. Общий расход газа через измерительную камеру составлял 100 мл/мин. Время воздействия паров пробы составляло 5 мин, время продувки составляло 5 мин. Было осуществлено 15 напусков пробы с продувкой чистым воздухом, между напусками. Концентрация паров этанола составляла 1,5; 2 ;2,5; 3; 4; 6; 8; 11; 15; 20;27;36; 50; 66; 100 % от насыщенного пара. На рисунке 4 представлен характерный график, соответствующий одному напуску паров этанола.

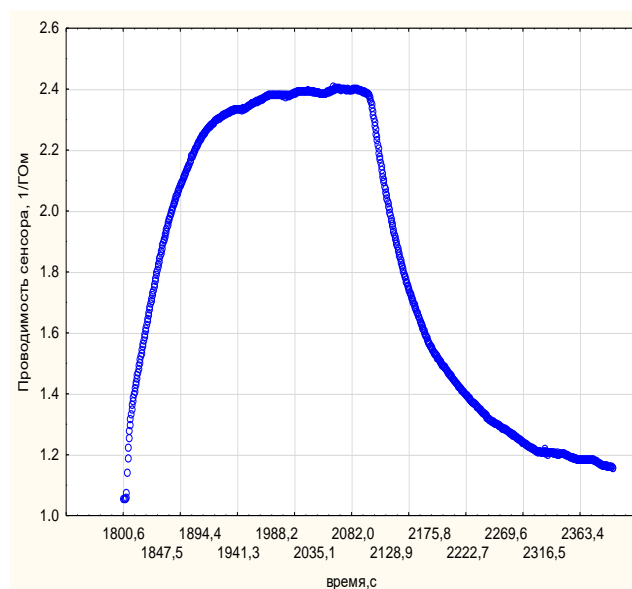


Рисунок 4 – Графики изменения проводимости сенсора при воздействии паров этанола

Из графиков видно, что воздействие паров этанола приводит к обратимому увеличению проводимости газочувствительного слоя. Продувка чистым воздухом приводит к снижению проводимости вплоть до исходного значения. Время срабатывания составляет менее 30 с, время восстановления менее 50 с. Увеличение концентрации паров этанола приводит к увеличению проводимости слоя.

Построен график концентрационной зависимости отклика сенсора газа на основе нитевидных нанокристаллов диоксида олова к парам этанола (рисунок 5). При не высоком парциальном давлении газа концентрационную зависимость можно описать эмпирическим законом Фрейндлиха. Так как этот закон имеет степенной вид, концентрационная зависимость была построена в логарифмическом масштабе. Данные были аппроксимированы степенным законом, на графике приведено полученное уравнение аппроксимирующей кривой.

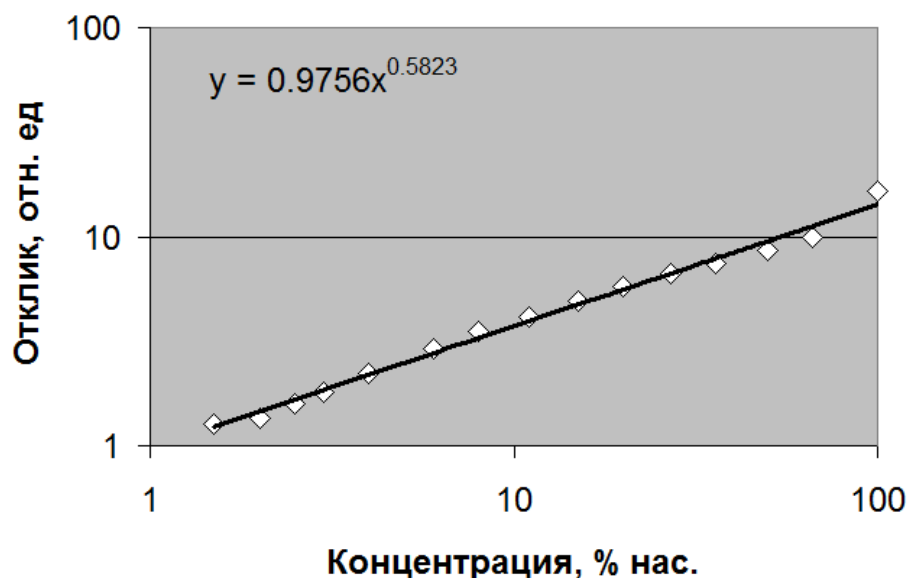


Рисунок 5 – Зависимость отклика от концентрации паров этанола в пробе

**Заключение.** В ходе работы был сделан обзор научной литературы по выбранной теме. Изучены механизмы образования нитевидных нанокристаллов. Выявлены основные факторы, влияющие на формирование ННК.

Анализ представленных в литературе математических моделей показал, что наиболее важными параметрами технологического процесса синтеза ННК являются: размер капли и угол контакта на начальной стадии роста; адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности капли; рост на поверхности, а также диффузионный поток в капле с боковых граней.

Была освоена работа с установкой для синтеза ННК. Проведены тестовые процессы получения ННК.

В соответствии с планом эксперимента были получены образцы покрытия, которые были сформированы при различных температурах. С помощью сканирующей электронной микроскопии было установлена зависимость среднего диаметра ННК от температуры в зоне осаждения.

Анализ результатов экспериментов показал, что формирование ННК происходит не во всем выбранном диапазоне технологических параметров. Можно сформировать покрытие, представляющее собой сетчатую структуру.

Структура сети образуется за счет адгезии ядер на поверхности подложек между собой.

Экспериментально показано, что при комнатной температуре воздействие паров этанола приводит к увеличению проводимости сенсора на основе полученных НК. Чувствительность к парам этанола пропорциональна концентрации этанола.