

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

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕНСОРОВ
ГАЗА НА ОСНОВЕ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ SnO_x**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 4091 группы
направления 22.03.01 «Материаловедения и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
института физики

Гайдашевой Анастасии Дмитриевны

Научный руководитель,
доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

И.В. Синёв

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2022

Введение. Хеморезистивные сенсоры газа нашли применение в некоторых сферах жизни: промышленность, системы обеспечения безопасности, медицина, научные исследования, мониторинг окружающей среды, а также в ряде других сфер [1, 2, 3]. Широкое внедрение газочувствительных сенсоров сдерживается некоторыми проблемами: селективность, чувствительность, стабильность сенсоров. Для решения указанных и других проблем датчиков проводятся исследования с целью создания миниатюрных полупроводниковых сенсоров с низким уровнем потребления энергии и высоким быстродействием, способных определять тип и концентрацию газа в окружающей среде. Большая доля производимых сенсоров газа основаны на полупроводниковых слоях из оксидов металлов, таких как ZnO, In₂O₃, WO₃ и других [4]. Для изготовления часто используется диоксид олова (SnO₂), так как он отличается высокой химической устойчивостью и достаточно хорошо изучен [5]. Перспективным является изготовление и использование тонких пленок из нитевидных нанокристаллов – одномерных наноструктур с поперечным размером кристаллов 10 нм – 100 нм. Большого внимания заслуживает проблема использования сенсоров газа в среде с заведомо неизвестным составом. Распознавание газовых смесей основано на анализе отклика множества сенсоров. Использование множества сенсоров усложняет и удорожает конструкцию. Поэтому формирование некоррелированного отклика за счет варьирования режима работы сенсора является актуальной задачей.

Цель выпускной квалификационной работы: исследование электрофизических свойств сенсоров газа на основе нитевидных нанокристаллов оксида олова, синтезированных при различных технологических условиях.

Задачи выпускной квалификационной работы:

- синтезировать нитевидные нанокристаллы (ННК) оксида олова при различных технологических условиях;

- сформировать сенсоры газа резистивного типа на основе полученных ННК;
- исследовать вольт-амперные характеристики (ВАХ) полученных сенсоров;
- исследовать температурные зависимости проводимости сенсоров;
- исследовать концентрационные зависимости проводимости сенсоров в парах пробы;
- определить параметры (теплота десорбции и энергетическое положение в запрещенной зоне) адсорбированных частиц этанола и пропанола.

Дипломная работа занимает 76 страниц, имеет 74 рисунка и 1 таблицу.

Обзор составлен по 37 информационным источникам.

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

Первый раздел представляет собой обоснование процесса электропроводности полупроводниковых сенсоров газа, применения оксида металлов для синтеза газочувствительных пленок. Описано влияние размера зерен на газочувствительные свойства датчиков газа. Обосновано применение наноматериалов, в частности, нитевидных нанокристаллов (ННК), для сенсоров газа.

Во втором разделе работы рассмотрены основные методы синтеза наноструктур. Особое внимание уделено синтезу ННК и механизмам их роста.

В третьем разделе работы показаны результаты экспериментального исследования электрофизических свойств датчиков газа, а также описан процесс их создания. Измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ), температурные зависимости проводимости, концентрационные зависимости проводимости к парам этанола и изопропанола датчиков газа.

Четвертый раздел представляет собой анализ результатов экспериментального исследования датчиков газа.

Основное содержание работы

Работа газового датчика оксида металла основана на изменении электропроводности или удельного сопротивления тонких пленок при воздействии газа-пробы. Молекулы газа, взаимодействующие с оксидами металлов, действуют либо как донор, либо как акцептор носителей заряда и изменяют удельное сопротивление оксида металла. Увеличение или уменьшение сопротивления тонкой пленки оксида металла зависит от типа основных носителей в полупроводниковой пленке и природы молекул газа (окисляющих или восстанавливающих) в окружающей атмосфере. Для материалов n-типа окисляющие газы (акцепторы) увеличивают сопротивление, а восстановительные газы (донорные) уменьшают. Захват электронов в адсорбированных молекулах и изгиб полосы зоны проводимости, вызванный этими заряженными молекулами, ответственны за изменение электропроводности газового датчика. Отрицательный заряд, захваченный в форме кислорода, вызывает изгиб полосы вверх и этим понижает проводимость [6]. Когда молекулы кислорода адсорбируются на поверхности оксидов металлов, они будут извлекать электроны из зоны проводимости E_c и захватывать электроны на поверхности. Это приведет к изгибу зоны и обедненной электронами области. Область, обедненная электронами, представляет собой так называемый слой пространственного заряда, толщина которого равна длине области изгиба полосы. Реакция кислорода с восстановительными газами может обратить выпрямить этот изгиб полосы, что приведет к увеличению проводимости.

Следовательно, каталитические процессы при взаимодействии с газами протекают на поверхности полупроводников с участием поверхностных состояний. Поэтому уменьшение размеров кристаллов приводит к увеличению доли участия поверхностных атомов в катализе, увеличению отклика или изменению энергетического порога реакции газа с поверхностью сенсора. Из рассмотренных ранее положений следует, что оптимизация чувствительных свойств датчиков газа достигается формированием наноструктурированных

материалов. Например, таких как нитевидные нанокристаллы, в которых соблюдается высокое отношение поверхности к объему. Нитевидные нанокристаллы – одномерные наноструктуры с поперечным размером 10-100 нм, при этом их длина в разы превосходит ширину. Нитевидные нанокристаллы обладают высокой прочностью, что обуславливается совершенством структуры и небольшим количеством объёмных и поверхностных дефектов. Увеличенное отношение поверхности к объему, концентрация носителя и повышенная каталитическая активность обеспечивают взаимодействие с большим количеством молекул газа. Одномерные наноматериалы из оксида металла обладают рядом положительных свойств: простота изготовления, открытая поверхность, высокая чувствительность к газу и долговременная стабильность [7].

В технологиях создания наноструктур используют несколько способов. Есть как минимум два принципиально разных подхода. Это подходы «сверху-вниз» и «снизу-вверх».

При помощи технологии «сверху-вниз» наноразмер зерен достигается путем измельчения крупных зерен, порошков твердого тела. К таким технологиям можно отнести фотолитографию, рентгенолитографию, механические методы воздействия (механосинтез). В процессах «снизу-вверх» реализуется укрупнение исходных элементов структуры до частиц наноразмера. Этот процесс в основном происходит путем каталитических химических реакций. К технологии «снизу-вверх» можно отнести:

- испарение в электрической дуге;
- лазерное испарение;
- химическое осаждение из газовой фазы (CVD);
- магнетронное распыление;
- золь-гель метод;
- другие [8].

Во многих технологиях сборки наноструктур из отдельных атомов лежит явление конденсации.

Наряду с методами сборки существует и несколько способов синтеза ННК и механизмов их роста. Это использование кристаллографической анизотропии вещества, замедление роста определенных граней при помощи поверхностно-активных веществ, рост по ПЖК, пространственное ограничение реакционной зоны, формирование самосборкой отдельных кластеров, механические деформации и другие [9].

Далее в работе описана экспериментальная часть работы. На 1 этапе были синтезированы ННК по методике:

1. Очистить поликоровую подложку ацетоном, высушить на центрифуге и установить в лодочку под наклоном.

2. В другую лодочку поместить необходимое количество прекурсора – 0,5 г порошка оксида олова.

3. В кварцевую трубку поместить обе лодочки и сдвинуть трубку так, чтобы лодочки оказались в центре печи при температуре 1000 °С.

4. Произвести откачку трубы до давления 10-3 мбар.

5. Установить рассчитанные потоки газовой смеси аргон и аргон-кислород.

6. При помощи натекателя поддерживать необходимое давление в трубе – 100 мбар.

7. После истечения времени роста (1 ч) кварцевая труба смещается так, чтобы лодочки оказались в холодной зоне. Охлаждение производится в течение 10 минут, после чего труба разгерметизируется и подложки вынимаются.

8. Повторить эксперимент 5 раз при различных концентрациях кислорода.

Выращенные ННК при помощи элемента Пельтье и замораживания капли дистиллированной воды были перенесены на подложку с напыленными контактами. Затем изучались электрофизические характеристики датчиков.

Для снятия концентрационной зависимости проводимости подложка помещалась на измерительный столик, электрический контакт осуществлялся двумя прижимными пластинами. Методика измерения такова:

1. Подача измерительного напряжения 10 В.

2. Установка температуры 300 °С, скорость нагрева 1 °С/мин.
3. Продув сухим воздухом 100 мл/мин в течение 5 минут
3. Установка расходов газа 90 мл/мин – сухой воздух, 10 мл/мин проба – пары этанола.
4. С задержкой 5 мин – установка расходов газа 100 мл/мин – сухой воздух, 0 мл/мин проба.
5. С задержкой 10 мин. Установка расходов газа 80 мл/мин – сухой воздух, 20 мл/мин проба.
6. С задержкой 5 мин – установка расходов газа 100 мл/мин – сухой воздух, 0 мл/мин проба.
- ...
17. С задержкой 10 мин. Установка расходов газа 20 мл/мин – сухой воздух, 80 мл/мин проба.
18. С задержкой 5 мин – установка расходов газа 100 мл/мин – сухой воздух, 0 мл/мин проба.
19. Установка температуры 25 °С, скорость остужения 1 °С/мин.
20. Конец.

Полученные данные записывались в Excel файл. После измерения данные обрабатывались: исключались промахи – отрицательные значения проводимости и сильно выбивающиеся тренда точки. Сопротивление пересчитывалось в проводимость как обратная величина. Образы измерялись по 4 раза согласно методике. Данные обработаны – по ним построены графики концентрационной зависимости проводимости.

Для изучения ВАХ была использована следующая методика:

1. Установка датчика на измерительном столике.
2. Нагрев столика с образцом до 330 °С.
3. Установка измерительного напряжения 1 В.
4. Повышение напряжения от 1 В до 60 В со скоростью развертки 0,1 В/с.
5. При достижении значения напряжения 60 В – выдержка датчика в течение 2 минут.

6. Понижение напряжения от 60 В до 1 В со скоростью развертки 0,1 В/с.
7. Изменение полярности приложенного напряжения.
8. Повторение пунктов 4 – 6.
9. Охлаждение измерительного столика до 30 °С.

Таким образом, были собраны следующие данные: отсчет времени с начала эксперимента, падение напряжения на нагрузочном резисторе U_n , общее напряжение U_0 . Данные были предварительно обработаны – устранены промахи измерений. При помощи закона Ома рассчитан ток и построены соответствующие графики ВАХ, которые затем анализировались.

Исследование температурной зависимости проводимости является методом выяснения физики внутренних процессов в материале [10]. Температурная зависимость проводимости была измерена для каждого из 5 датчиков при сухом воздухе по методике:

1. Подача измерительного напряжения 10 В.
2. Для измерений в сухом воздухе: установка расходов газа 100 мл/мин – сухой воздух.
3. Нагрев до 250 °С и выдержка в течение 20 мин.
4. Нагрев до 255 °С и выдержка в течение 20 мин.
5. Нагрев до 260 °С и выдержка в течение 20 мин.
6. Нагрев до 400 °С с шагом 5 °С, в каждой точке выдержка в течение 20 минут.
7. По достижении 400 °С и выдержке при заданной температуре – запуск процесса охлаждения.
8. Охлаждение до 250 °С с шагом 5 °С, в каждой точке выдержка в течение 20 минут.

Измерение образца в сухом воздухе проводилось по 1 разу для каждого датчика, общее время работы программы составляло 21 ч. Полученные данные были обработаны – удалены промахи установки, при которых регистрируется сопротивление только резистора; удалены промахи измерений. Снятое

сопротивление пересчитано в проводимость как обратная величина. Таким образом получены обрабатываемые и анализируемые в дальнейшем графики.

Результаты анализа полученных сведений приведены в заключении.

Заключение. В ходе работы были исследованы электрофизические свойства сенсоров газа на основе нитевидных нанокристаллов оксида олова, синтезированных при различных ростовых условиях. Для этого при 5 различных концентрациях кислорода в аргон-кислородной смеси синтезированы ННК. Полученные ННК перенесены на подложки с контактной системой. Таким образом, получено 5 сенсоров газа. Установлено, что ВАХ образцов №1 и №2 имеют линейный участок, после которого следует участок насыщения, что может быть обусловлено формированием области пространственного заряда в приэлектродной области. ВАХ образцов №3, №4 не имеют участка насыщения – до 60 В характеристика имеет линейный вид, что может обуславливаться недостаточной величиной электрического поля для формирования ОПЗ. Показано, что увеличение концентрации кислорода в ходе синтеза ННК повышает значения электропроводности. Установлено, что при повышении температуры проводимость растет практически во всем диапазоне измерений. Полученные графики перестроены в спрямляющих координатах, по которым найдены энергии активации процессов, обуславливающих электропроводность образцов. Показано, что увеличение концентрации кислорода в ходе синтеза ННК слабо влияет на энергию активации процессов, обуславливающих электропроводность датчиков. Исследованы концентрационные зависимости проводимости сенсоров газа в парах этанола и изопропанола. Показано, что при увеличении концентрации паров пробы, проводимость датчика уменьшается, а при продувке сухим воздухом увеличивается. Предположено, что в исследуемом диапазоне концентраций кислорода происходит изменение стехиометрического состава материала ННК. Таким образом установлено, что датчики на основе нитевидных нанокристаллов, синтезированных в условиях дефицита кислорода, имеют р-тип отклика. Также показано, что газочувствительность датчиков немонотонно

зависит от концентрации кислорода в ходе синтеза ННК; датчики проявляют различный отклик в парах этанола и изопропанола; наиболее селективный отклик проявляет датчик с ННК, синтезированными при концентрации 0,35 % O₂. Определены теплота десорбции частиц донорного газа и разность между положением энергетических уровней. Установлено, что средняя теплота десорбции в парах этанола и изопропанола различается, а также, что концентрация кислорода в ходе роста ННК влияет на указанные параметры.

В ходе выполнения практики были получены следующие результаты:

- синтезированы ННК при концентрациях кислорода в ходе синтеза от 0,3 % до 0,5 % с шагом 0,05 %;

- на основе синтезированных ННК получены датчики газа;

- по ВАХ установлено, что увеличение концентрации кислорода в ходе синтеза ННК повышает значения электропроводности датчиков;

- исследованы температурные зависимости проводимости сенсоров газа, по которым установлено, что при повышении температуры проводимость растет практически во всем диапазоне измерений;

- показано, что увеличение концентрации кислорода в ходе синтеза ННК слабо влияет на энергию активации процессов, обуславливающих электропроводность датчиков;

- сделано предположение, что в исследуемом диапазоне концентраций кислорода происходит изменение стехиометрического состава материала ННК;

- установлено, что датчики на основе нитевидных нанокристаллов, синтезированных в условиях дефицита кислорода, имеют р-тип отклика;

- из концентрационных зависимостей проводимости рассчитаны теплоты десорбции и разница положений энергетических уровней датчиков, показано что концентрация кислорода в ходе роста ННК влияет на указанные параметры.

Список использованных источников

1 Аверин, И. А. Автономный сенсор газа для систем безопасности: пути совершенствования их надежности / И. А. Аверин, [и др]. // Пензенский государственный университет. – 2016. – Т. 2. – С. 104-107.

2 Хиврин, М. В. Контроль параметров метано-воздушной смеси в дегазационном трубопроводе угольной шахты / М. В. Хиврин, С. С. Кубрин, А. Г. Собеневский // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 2. – С. 80-88.

3 Арутюнян, В. М. Медицинская диагностика с использованием микроэлектронных полупроводниковых газовых сенсоров / В. М. Арутюнян // Национальная академия наук армении: доклады. – 2019. – Т. 119, № 3. – С. 265-273.

4 Обвинцева, Л. А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде / Л. А. Обвинцева // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52, № 2. – С. 113-121.

5 Гаман, В. И. Физические основы работы сенсоров окислительных газов на основе металлооксидных полупроводников / В. И. Гаман, [и др]. // Известия высших учебных заведений. – 2011. – № 12. – С. 58-65.

6 Franke, M. E. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors : does the nanoscale matter? / M. E. Franke, T. J. Koplin, U. Simon // Small. – 2006. – Т. 2, № 1. – С. 36-50.

7 Землякова, С. Ю. Влияние размеров зерен на газочувствительность нанокристаллического диоксида олова / С. Ю. Землякова, А. И. Максимов // Изв. СПбГЭТУ ЛЭТИ. – 2007. – №. 1. – С. 16-21.

8 Звонарев, С. В. Функциональные и конструкционные наноматериалы : учебно-методическое пособие / С.В. Звонарев. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 132 с.

9 Simakov, V. V. Experimental investigation and modeling of temperature influence on vertical and radial growth rate of tin dioxide nanowires synthesized by catalyst-free thermal evaporation method / V. V. Simakov, [et al]. // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – V. 242. – С. 122502.

10 Harrison, P. G. Tin oxide surfaces. Part 20. Electrical properties of tin (IV) oxide gel: nature of the surface species controlling the electrical conductance in air as

a function of temperature / P. G. Harrison, M. J. Willett // Chem. soc., Faraday trans.
1. – 1989. – V. 85, № 8. – P. 1921 – 1932.