

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

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА
ОЛОВА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И
ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента магистратуры 2 курса 2291 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
института физики

Клычкова Никиты Александровича

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

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

В.В. Симаков

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Введение. Полупроводниковые сенсоры газа являются незаменимыми инструментами контроля состава окружающей среды. Полупроводниковые сенсоры газа используются в бытовых сигнализаторах, оповещающих об утечке горючих газов в офисных и промышленных помещениях, жилых домах, анализаторах для химчисток и предприятий, производящих изделия органической химии, промышленных, бытовых, медицинских тестерах, а также детекторах паров органических веществ [1].

Одним из перспективных направлений применения газочувствительных сенсоров является создание миниатюрных систем распознавания запахов типа “электронный нос”, способных выполнять химический анализ, распознавать и синтезировать запахи, проводить индивидуальную медицинскую диагностику [2].

Чувствительный слой датчика состоит, как правило, из тонких полупроводниковых плёнок оксидов металлов, поскольку адсорбция частиц газов окислителей и восстановителей на поверхности полупроводника создает локализованные состояния донорного или акцепторного типа, что приводит к обратимому изменению проводимости газочувствительного слоя. Модельным материалом для исследования газочувствительности является диоксид олова SnO_2 , ввиду таких уникальных свойств, как ширина запрещенной зоны (3.6 eV при 300 K), стабильность электрохимических свойств, а также высокая чувствительность к газам-восстановителям [3].

Целью выпускной квалификационной работы является формирование пленок на основе SnO_2 при помощи высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления и изучение влияния термообработки на их электрические и газочувствительные свойства.

Задачи работы:

1. сформировать пленки SnO_2 при помощи технологии ВЧ магнетронного распыления;
2. определить влияние температуры и времени отжига на электрофизические параметры пленок;

3. исследовать полученные слои на чувствительность к воздействию паров этанола, 2-пропанола и ацетона;

4. используя сигналы мультисенсорной системы осуществить распознавание типов и концентраций веществ методами эллипсоида и k-ближайших соседей;

5. сравнить эффективность методов распознавания, используя в качестве критерия расстояние Махаланобиса между классами данных.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментального раздела, общих выводов, списка используемых источников. Работа изложена на 102 страницах машинописного текста и включает 51 рисунок, 5 таблиц, список использованных источников, содержащий 113 наименований.

Научная новизна работы состоит в исследовании зависимости времени отжига на проводимость пленок SnO_2 , а также применении модели распознавания, использующей в качестве признаков классификации параметры адсорбционных центров диоксида олова.

Практическая значимость работы состоит в апробировании технологии формирования газочувствительных слоев SnO_2 , а также повышении качества классификации паров органических веществ.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования.

Первая глава посвящена литературному обзору физико-химических основ работы полупроводниковых газовых сенсоров на основе диоксида олова. Электрохимические процессы адсорбции из газовой фазы определяют газочувствительные свойства тонких металлооксидных пленок. При взаимодействии полупроводника с газовой средой происходит постепенное заполнение его поверхности атомами и молекулами соответствующих газов за счет процесса адсорбции, которая может происходить как в заряженной, так и в нейтральной форме.

При заряженной форме адсорбции частиц из газовой фазы, на поверхности широкозонных полупроводников образуются локализованные поверхностные состояния акцепторного, либо донорного типа. В пленках на основе SnO_2 доноры представляют собой однократно и дважды ионизированные кислородные вакансии с донорными уровнями, расположенными примерно на 0.03 эВ и 0.15 эВ ниже дна зоны проводимости.

Уровни энергии доноров и акцепторов, концентрации и рабочая температура определяют проводимость слоев SnO_2 . Кислород, являясь основным газом окислителем индуцирует локализованные акцепторные уровни в запрещенной зоне. В зависимости от температуры кислород, адсорбированный на поверхности пленки, может находиться в форме O_2^- , O^- и O^{2-} , при этом, установлено, что реакционная способность кислорода в форме ионов O^- выше, чем в форме O_2^- . При этом, адсорбция кислорода приводит к появлению в приповерхностном слое области пространственного заряда (ОПЗ), обедненной электронами.

Существует также множество газов-восстановителей, например, водород, угарный газ, углеводороды, спирты и т.д., которые способны индуцировать в запрещенной зоне полупроводникового материала энергетический уровень донорного типа [4]. В общем случае, хемосорбция газа-восстановителя, как правило, ведет к понижению потенциального барьера на поверхности полупроводника n- типа и увеличению проводимости.

Положение электрохимического потенциала однозначно определяет концентрацию свободных носителей заряда (электронов и дырок) на поверхности полупроводникового материала, поэтому заряд на поверхности широкозонного материала влияет на его проводимость. Общая проводимость в чувствительном элементе датчика определяется поверхностными реакциями, результирующими процессами переноса заряда с полупроводниковым материалом и механизмом переноса от одного электрода к другому через чувствительный слой.

В литературе описано несколько моделей проводимости пленки диоксида олова: образование двойных барьеров Шоттки на межзеренных границах поликристаллических образцов изменение эффективного сечения проводящего канала между зёрнами, модуляция концентрации свободных носителей заряда в объеме обедненного зёрна.

Во второй главе представлены результаты комплексного исследования электрических и газочувствительных свойств слоев SnO_2 , сформированных с помощью технологии ВЧ магнетронного распыления.

Для процесса распыления камера откачивалась до давления, соответствующего максимуму плотности зародышеобразования для формирования мелкодисперсных слоев. Слои SnO_2 , полученные методом ВЧ магнетронного распыления в аргоно-кислородном потоке дополнительно отжигались в кислородосодержащей среде.

На рисунке 1 (а) изображена зависимость проводимости слоев SnO_2 от температуры отжига., который производился в течение часа. На рисунке 1 (б) изображена зависимость проводимости слоев от времени отжига.

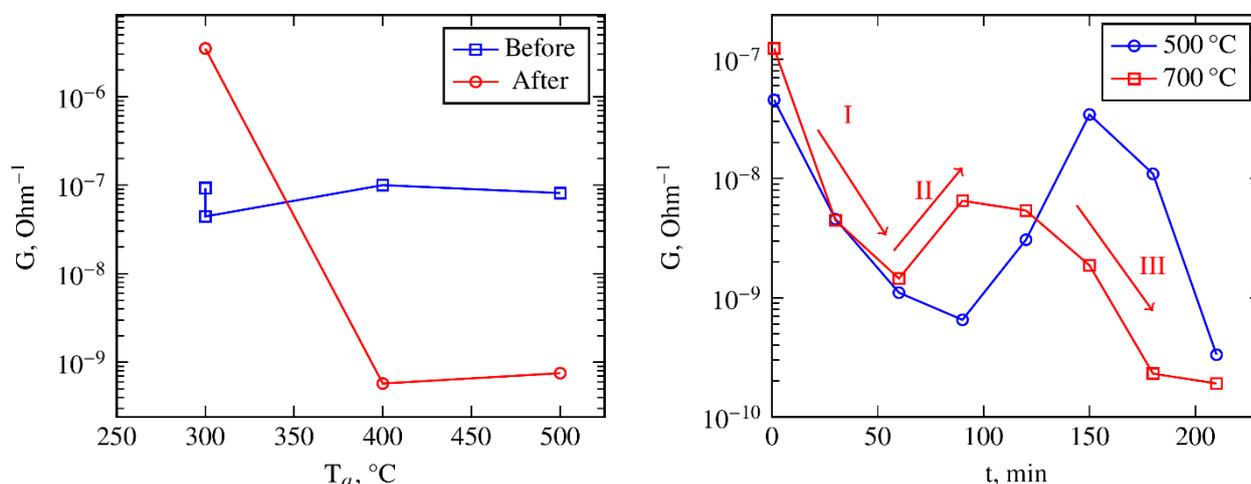


Рисунок 1 – Проводимость слоев при комнатной температуре до и после отжига при различных температурах в течение часа (а), влияние времени отжига на проводимость пленок при комнатной температуре (б).

Экспериментально показано, что при отжиге пленок SnO_2 происходит несколько наиболее вероятных, конкурирующих во времени процессов: образование межзерновых барьеров, обусловленное процессом

перекристаллизации, аггломерация зерен с образованием шунтирующих каналов, а также диффузия кислорода в объем зерна.

Установлено, что изменение температуры отжига приводит к перераспределению данных процессов во времени, что позволяет получать слои с заданными свойствами посредством вариации температуры и времени отжига. Установлено, что оптимальная рабочая температура сенсора, при которой достигается максимальная чувствительность к парам этанола лежит в диапазоне температур 330 – 350 °С. Также обнаружено, что для формирования газочувствительных слоев необходим отжиг в течение 1.5 ч при 500 °С (рисунок 2).

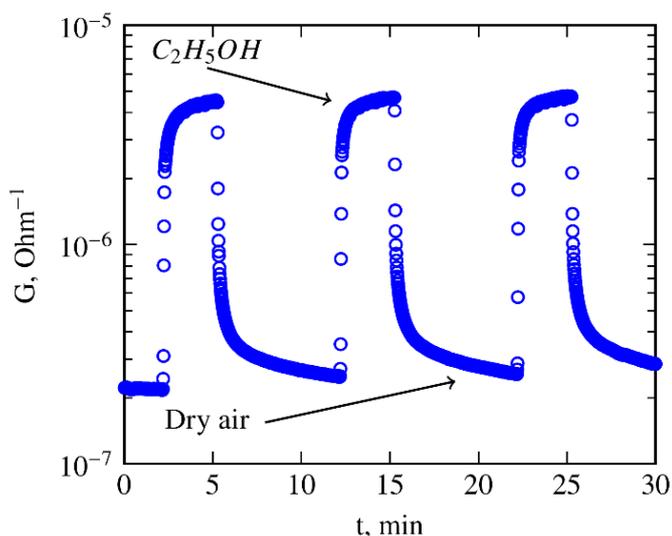


Рисунок 2 – Динамика изменения проводимости пленки, отожженной при 500 °С в течение 1.5 ч., при трехкратном воздействии этанола с концентрацией 100 г/м^3

Для прекращения структурно-фазовых изменений в пленке, а следовательно, формирования электрически стабильных, проводящих слоев SnO_2 необходим отжиг при 700 °С в течение 3.5 часов.

Исследована температурная зависимость проводимости. Температурная зависимость проводимости пленки в Аррениусовских координатах изображена на рисунке 3.

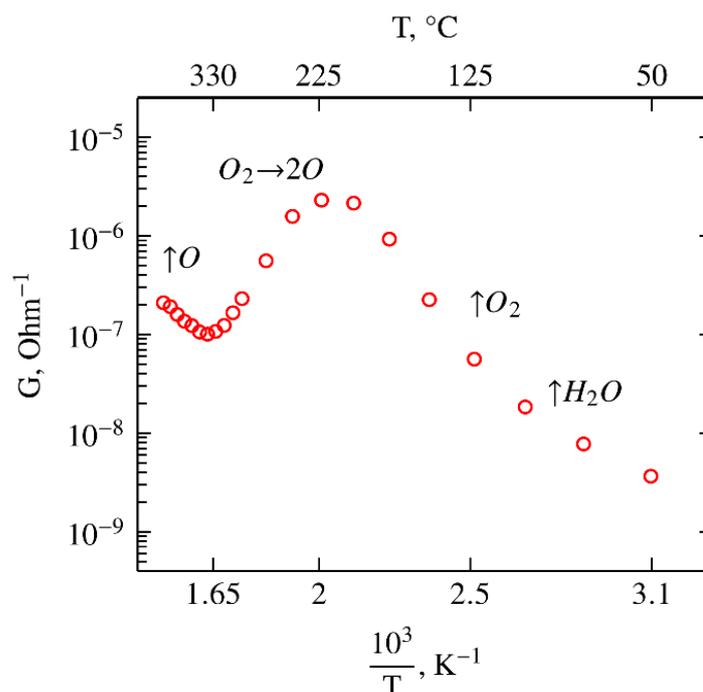


Рисунок 3 – Температурная зависимость проводимости слоя SnO₂

С помощью наклонов прямолинейных участков зависимости рассчитаны энергии активации, соответствующие различным процессам на поверхности слоя:

$$E_a = k \cdot \frac{\ln(R_1) - \ln(R_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (1)$$

где T_1, T_2, R_1, R_2 – значения температур и сопротивлений в двух произвольных точках на концах прямолинейного участка.

Энергии термоактивируемых процессов в пленке:

1. 0.4 эВ при $T < 125$ °С (десорбция молекул воды);
2. 0.78 эВ при 225 °С $> T > 125$ °С (десорбция молекулярного кислорода);
3. -0.84 эВ при 340 °С $> T > 250$ °С (диссоциативная адсорбция атомарного кислорода);
4. 0.43 эВ при 400 °С $> T > 340$ °С (десорбция атомарного кислорода).

Результат согласуется с экспериментальными данными, полученными в работах [Ошибка! Источник ссылки не найден.Ошибка! Источник ссылки не найден.,6].

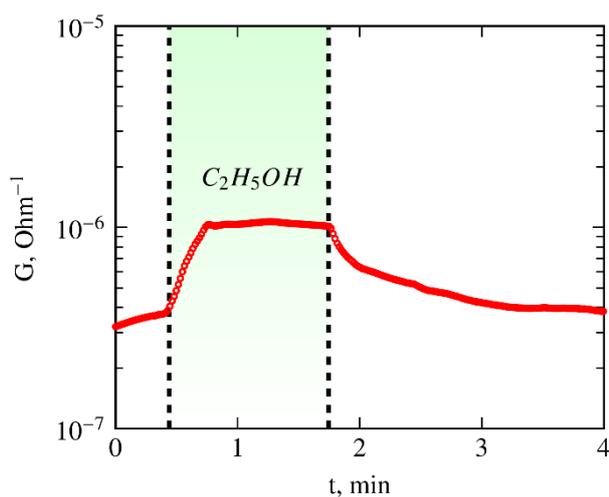
Исследована чувствительность пленок к парам органических веществ различной концентрации. Отклик сенсора S на воздействия газовых проб определялся как относительное изменение проводимости его активного слоя:

$$S = \frac{G - G_0}{G_0} \quad (2)$$

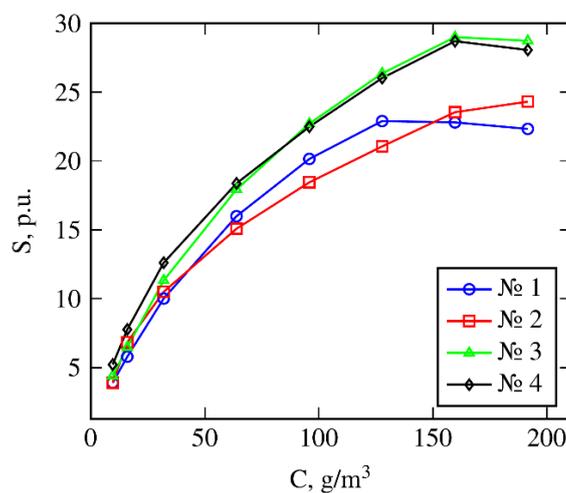
где G_0 – проводимость сенсора в очищенном воздухе;

G – стационарное значение проводимости сенсора при напуске газовой пробы в измерительную камеру.

Динамика изменения проводимости сенсора при напуске паров этанола с предельно допустимой концентрацией (ПДК) представлена на рисунке 4 (а). На рисунке 4 (б) представлена концентрационная зависимость чувствительности мультисенсорной системы к воздействию паров этанола.



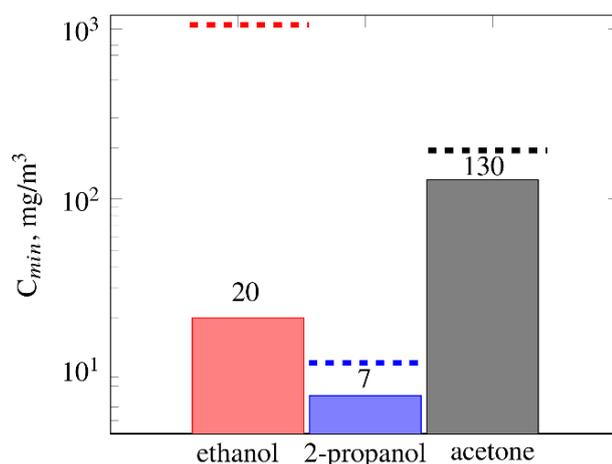
(а)



(б)

Рисунок 4 – Динамика изменения проводимости сенсора при воздействии ПДК паров этанола (1 г/м^3) (а) и концентрационная зависимость чувствительности пленок к парам этанола (б)

Рассчитаны пределы обнаружения сенсоров для исследуемых веществ. Сравнение значений предела обнаружения сенсоров с ПДК исследуемых веществ в воздухе рабочей зоны представлены на рисунке 5.



Пунктирной линией обозначены ПДК веществ в воздухе рабочей зоны
 Рисунок 5 – Предельно обнаруживаемые концентрации органических растворителей для полученных сенсоров

Установлено, что предельно обнаруживаемые концентрации органических растворителей для сенсоров ниже установленных ПДК.

В третьей главе произведена предварительная обработка сигналов сенсоров с помощью метода главных компонент. Осуществлено распознавание сортов и концентраций исследуемых веществ методами эллипсоида и k-ближайших соседей. Предложена альтернативная модель предварительной обработки данных, в которой в качестве признаков классификации выступают параметры адсорбционных центров диоксида олова.

Для количественной оценки распознавательной способности сенсорных систем использовалось расстояние Евклида-Махалонобиса [7]

$$p_{Mx}(\vec{x}, \vec{y}) = \sqrt{(\vec{x} - \langle \vec{x} \rangle)^T S^{-1} (\vec{y} - \langle \vec{y} \rangle)} \quad (3)$$

$$S = (C_x + E) \cdot (C_y + E)$$

где \vec{x} и \vec{y} – векторы сигналов сенсоров на воздействие газовых проб, относящихся к разным классам;

$\langle \vec{x} \rangle$ и $\langle \vec{y} \rangle$ – среднее выборочное классов;

C_x и C_y – ковариационные матрицы;

E – единичная матрица.

В качестве исходных данных использовались значения проводимости сенсоров при различных концентрациях веществ. Проекция исходных данных на подпространства главных компонент изображены на рисунке 6.

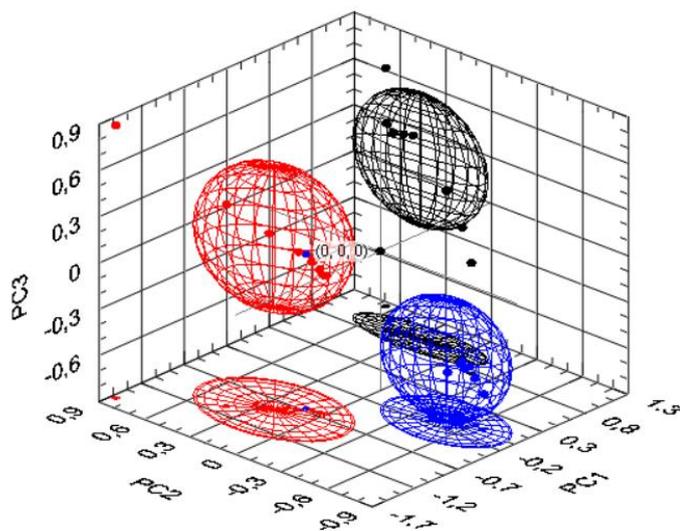
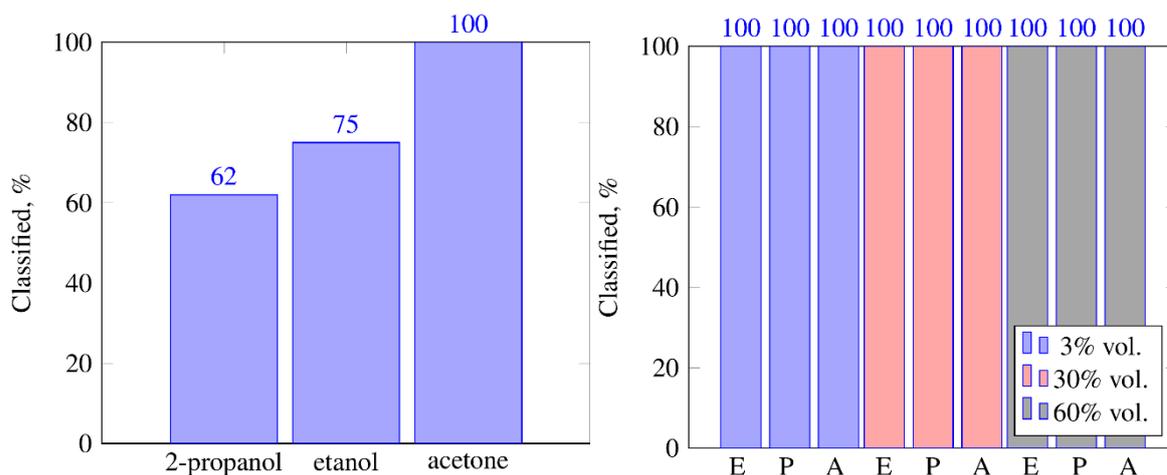


Рисунок 6 – Проекция исходных данных на подпространства главных компонент (PC1, PC2, PC3)

Таким образом, с помощью статистической обработки данных с использованием метода главных компонент, однозначно выделены области распознавания.

Произведена классификация сортов и концентраций исследуемых веществ методом эллипсоида и k-ближайших соседей. Установлено, что метод k-ближайших соседей наиболее эффективен при распознавании паровоздушных газовых смесей, содержащих пары этанола, 2-пропанола и ацетона. На рисунке 7 (а) представлена классификация сортов веществ, результат распознавания концентраций исследуемых веществ представлен на рисунке 7 (б).



Е – этанол, Р – 2-пропанол, А – ацетон

Рисунок 7 – Классификация сортов (а) и концентраций (б) веществ методом k-ближайших соседей

Метод k-ближайших соседей позволяет классифицировать до 100% концентраций веществ, а также однозначно распознавать пары ацетона.

С целью повышения качества классификации сорта примесного газа предложен альтернативный метод мультипараметрического распознавания газовых смесей, основанный на использовании в качестве признаков классификации физико-химических параметров анализируемых газов, не зависящих от их концентрации.

При использовании модели адсорбции Ленгмюра с присутствием в среде одного газа окислителя и одного газа восстановителя в условиях адсорбционно-десорбционного равновесия существует связь между чувствительностью пленки и концентрацией газа восстановителя [8]:

$$\frac{I}{S \cdot (S + 1)} \cdot \delta^2 \cdot e^{\left(-\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right)} = \frac{I}{\beta \cdot C} + 1. \quad (4)$$

где S – чувствительность образца;

$\Delta E = E_D - E_A$ – разница между энергией донорного уровня восстановительного газа и энергией акцепторного уровня адсорбированного кислорода;

$C = \frac{P_{gas}}{P_{ox}} \cdot 10^6$ – концентрация исследуемого газа в ppm (частиц на миллион),

где P_{ox} – парциальное давление кислорода;

β – коэффициент, определяемый типом газа-восстановителя.

Зависимость (83) можно выразить в спрямляющих координатах:

$$x^{-1} = S \cdot (S + 1), \quad (5)$$

$$y^{-1} = C. \quad (6)$$

В такой системе координат концентрационную зависимость можно аппроксимировать уравнением прямой $y = a + b \cdot x$, где в соответствии с (4):

$$\Delta E = -k \cdot T \cdot \ln\left(\frac{1}{a \cdot \delta^2}\right), \quad (7)$$

$$W_D = k \cdot T \cdot \ln\left(\frac{a \cdot \nu}{P_{ox} \cdot \alpha \cdot b}\right). \quad (8)$$

где α – коэффициент изотермы Ленгмюра;

ν – характерная частота фонона;

W_D – энергия десорбции частиц газа.

На рисунке 8 (а) представлены концентрационные зависимости к парам ацетона, этанола и 2-пропанола в спрямляющих координатах. Параметры ΔE и W_D , рассчитанные в рамках данной модели представлены на рисунке 8 (б).

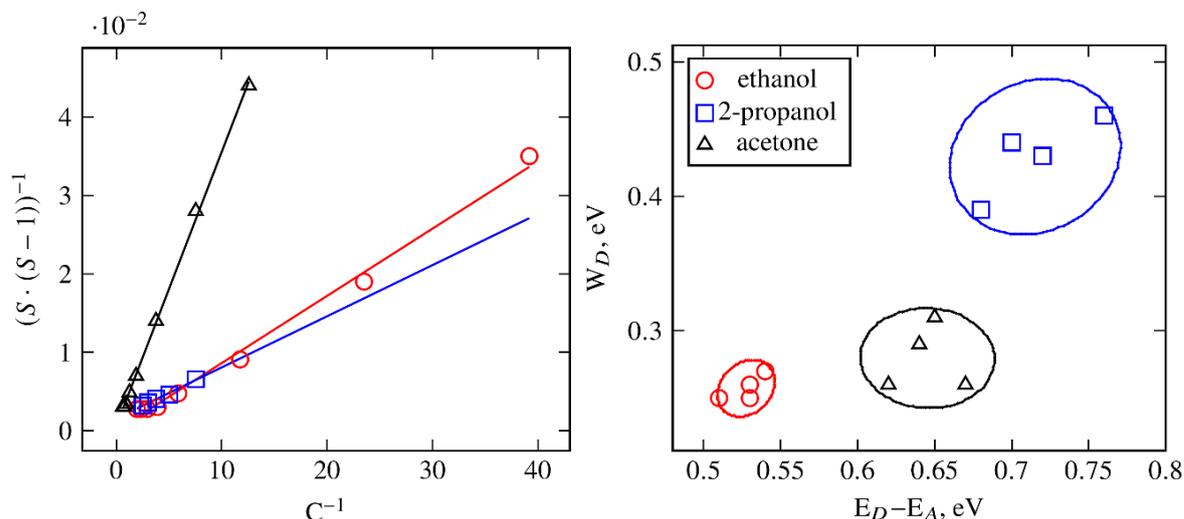


Рисунок 8 – Концентрационные зависимости в спрямляющих координатах (а), параметры адсорбционных центров ΔE и W_D примесных газов (б).

Результат классификации исследуемых веществ методом эллипсоидов и к-ближайших соседей представлен на рисунке 9.

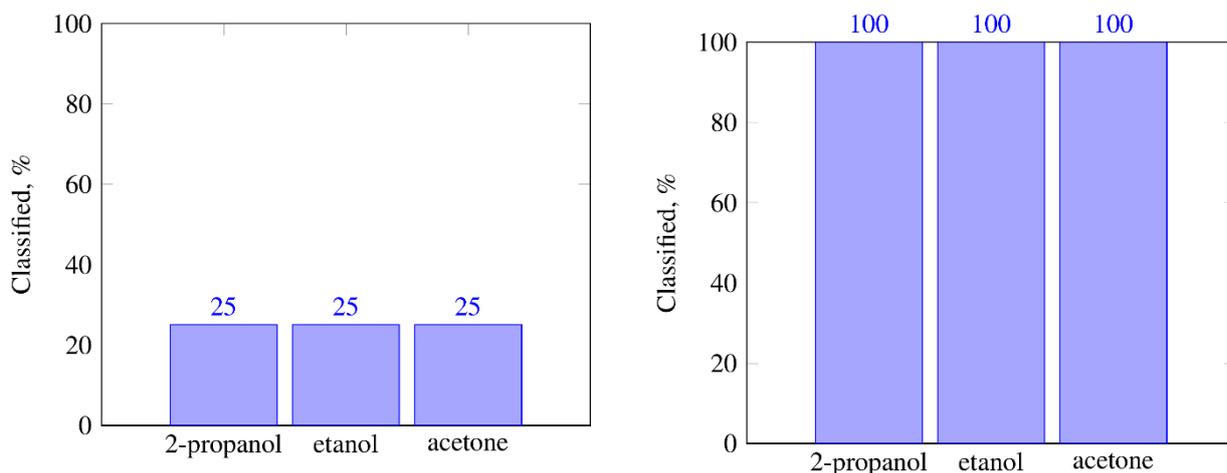


Рисунок 9 – Классификация веществ методом эллипсоидов (а) и k-ближайших соседей (б)

Установлено, что использование параметров адсорбционных центров в качестве признаков классификации приводит к увеличению относительного межкластерного расстояния, что указывает на повышение качества классификации сортов газов в анализируемых пробах. Использование метода k-ближайших соседей позволяет со 100% вероятностью определять сорт исследуемого вещества.

Заключение. В работе представлены экспериментальные и теоретические результаты исследований формирования тонких пленок на основе диоксида олова с помощью технологии реактивного ВЧ магнетронного распыления. Произведено исследование электрофизических, фото- и газочувствительных свойств пленок на основе диоксида олова. Установлена зависимость температуры и времени отжига на проводимость слоев SnO₂. Произведено распознавание сортов и концентраций анализируемых веществ методом эллипсоида и k-ближайших соседей. Произведено распознавание веществ с помощью альтернативной модели мультипараметрического распознавания, использующей в качестве признаков классификации параметры адсорбционных центров.

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были получены следующие результаты:

1. Апробирована технология формирования пленок SnO₂ с помощью метода ВЧ реактивного магнетронного распыления стехиометрической мишени SnO₂.

2. Установлено, что для придания пленкам, полученным с помощью метода магнетронного распыления газовой чувствительности, устранения долговременного дрейфа проводимости при повышенных температурах, а также формирования развитой поверхности необходим отжиг в кислородном потоке.

3. Определена зависимость температуры и времени отжига на проводимость пленок. Результаты объясняются в рамках теории диффузии кислородных вакансий в объем и/или на поверхность зерна.

4. С помощью исследования температурной зависимости проводимости установлена рабочая температура сенсора, при которой достигается максимальная чувствительность к парам этанола – 330 °С.

5. Обнаружено, что повышение температуры влияет на вид ВАХ пленок, что является следствием изменения механизма переноса заряда. При комнатных температурах происходит надбарьерный перенос электронов между зернами. При рабочих температурах происходит движение ионов по поверхности зерен.

6. Обнаружена фоточувствительность пленок в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Увеличение проводимости при освещении обусловлено собственным поглощением и генерацией электронно-дырочных пар. Установлено, что отжиг снижает фоточувствительность пленок за счет повышения их оптической прозрачности.

7. С помощью анализа концентрационных зависимостей чувствительности установлено, что сенсоры, получаемые по данной технологии, чувствительны к парам этанола, 2-пропанола и ацетона в широком диапазоне концентраций.

8. Установлено, что пределы обнаружения сенсоров для исследуемых веществ ниже установленных ПДК.

9. Показано, что с помощью статистической обработки сигналов мультисенсорной системы возможно уменьшение количества сенсоров для распознавания исследуемых веществ.

10. Показано, что использование модели, в которой в качестве признаков классификации используются параметры адсорбционных центров, приводит к увеличению относительного межкластерного расстояния, что приводит к повышению качества классификации сортов газов в анализируемых пробах относительно стандартных методов распознавания.

Полученные результаты позволяют утверждать, что цель работы достигнута, а поставленные задачи выполнены в полной мере.

Список использованных источников

1 Grundler, P. Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers / P. Grundler. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. – 273 p.

2 Righettoni, M. Microsensor arrays for breath analysis / M. Righettoni, [et al.] // Transactions of 14th International Meeting on Chemical Sensors. Nuremberg, Germany. – 2012. – P. 1261-1263.

3 Korotcenkov, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? / G. Korotcenkov // Materials Science and Engineering B. – 2007. – № 139. – P. 1-23.

4 Heiland, G. Physical and chemical aspects of oxidic semiconductor gas sensors / G. Heiland, D. Kohl, by edit T. Seiyama. // Chemical Sensor Technology. – Amsterdam: Elsevier, 1988. – V. 1. – P. 15-39.

5 Синёв, И. В. Температурная зависимость сопротивления тонкопленочных резисторов на основе диоксида олова: дис. канд. физ.-мат. наук: 05.27.01: защищена 23.10.2014: утв. 03.03.2015 / Синев Илья Владимирович; науч. рук. В. В. Кисин; Сар. гос. ун-т имени Н. Г. Чернышевского. – Саратов, 2014. – 209 с.

6 Kalinina, M. V. Temperature dependence of the resistivity for metal-oxide semiconductors based on tin dioxide / M. V. Kalinina, V. A. Moshnikov, P. A.

Tikhonov, V. V. Tomaev, S. V. Mikhailichenko // Glass physics and chemistry. – 2003. – V. 29, № 4. – P. 422-427.

7 Амелик, С. А. Обобщённое расстояние Евклида Махаланобиса и его свойства / С. А. Амелик, А. В. Захаров, В. М. Хачумов. – М. : ФИЦ ИУ РАН, 2006. – С. 40-44.

8 Simakov, V. Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO₂ sensors / V. Simakov, [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 137, № 2. – P. 456-461.