

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 ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ ВАРИАЦИИ
РЕЖИМА РАБОТЫ ХЕМОРЕЗИСТОРА НА ОСНОВЕ ПЛЕНКИ
ДИОКСИДА ОЛОВА**

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

Корабель Максима Дмитриевича

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

Саратов 2022

Введение. Высокую 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 другие. Сенсоры на основе металлооксидных полупроводников наиболее перспективный тип газочувствительных приборов [1, 2]. 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 [3].

В качестве объекта исследования был выбран газочувствительный сенсор на основе диоксида олова (SnO_2), так как он является наиболее часто используемым оксидом металла в сенсорах в качестве активного газочувствительного слоя. Подобные датчики наиболее простые, обладают относительной дешевизной, имеют малые размеры и достаточно высокую чувствительность [4, 5].

При исследовании отклика сенсора на воздействие газовых проб разной концентрации, возможны различные вариации рабочей температуры, что позволяет установить оптимальный режим, в котором будет достигаться наибольший отклик сенсора на пары разных веществ. Также может стоять задача распознавания присутствия паров различных органических веществ в окружающей среде с последующим определением их концентрации.

Целью работы являлось исследование чувствительности газового сенсора на основе металлооксидного слоя диоксида олова к парам органических веществ (ацетона, 2-пропанола, этанола и аммиака) различной концентрацией, при различных рабочих температурах газочувствительного слоя сенсора, измерительных напряжениях, а также проведение статистической обработки сигналов сенсора с целью выявления наилучшего способа распознавания сорта примесных газов в окружающей атмосфере.

В соответствии с поставленной выше целью, 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, 2-пропанола, этанола и аммиака) в воздухе на проводимость активного слоя сенсора газа на основе пленки диоксида олова;
- провести анализ влияния температуры газочувствительного слоя сенсора газа на концентрационные зависимости его газочувствительности к парам органических веществ в воздухе;
- провести исследования вольт-амперных характеристик газочувствительного слоя на воздухе и в насыщенных парах ацетона, 2-пропанола, этанола и аммиака, при разных рабочих температурах;
- установить влияние предварительной обработки сигналов на вероятность распознавания газовых смесей, содержащих пары органических веществ, только одним сенсором с помощью вариации режимов его работы.

Дипломная работа занимает 52 страницы, имеет 29 рисунков и 7 таблиц.

Обзор составлен по 44 информационным источникам.

Основное содержание работы.

В введении 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 [6]. 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 р-типа ведет себя противоположным образом и увеличивает свою проводимость при взаимодействии с окисляющим газом и уменьшается при наличии окислителя [7].

Также были 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 [8], в результате чего происходит прогрессирующее ухудшение чувствительности газовых сенсоров. Установлено, что предварительная температурная обработка уменьшает влияние предыстории на температурную зависимость проводимости [9]. На рисунке 1 представлено, как для пленок диоксида олова с повышением температуры поверхностная плотность частиц H_2O , O_2 и ОН – групп уменьшается. Рост поверхностной плотности для частиц кислорода предположительно объясняется возникновением конкуренции между атомами кислорода и группами ОН 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 [10].

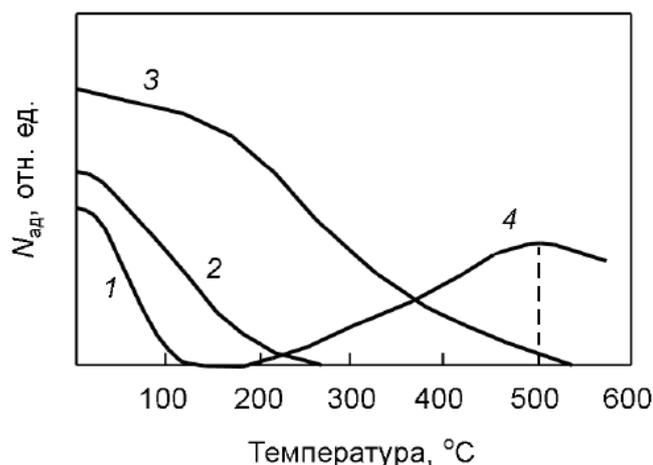


Рисунок 1 – Температурная зависимость $N_{ад}$ на поверхности SnO_2 для следующих частиц: 1 – H_2O , 2 – O_2 , 3 – OH , 4 – O [10]

Во второй главе рассматривается методика исследования температурной зависимости газочувствительных и электрофизических параметров газового сенсора на основе диоксида олова при изменяемом составе окружающей среды, которое проводилось на экспериментальной установке, состоящей из измерительной камеры, газочувствительного датчика, клапана для подачи газов в камеру и микроконтроллера для определения электрических величин (напряжение, сопротивление) на газочувствительном слое и нагревателе.

Контроль над ходом эксперимента производился с помощью информации, фиксируемой микроконтроллером и передаваемой на персональный компьютер, с использованием самописца, позволяющий отслеживать значения измеряемых величин в реальном времени с занесением их в текстовый файл для дальнейшей обработки.

Также в данной главе определяли температуру сенсора по температурному коэффициенту сопротивления (ТКС) нагревателя, физический смысл которого заключается в изменении сопротивления при изменении температуры. В нашем случае нагреватель изготовлен из Ni-Cr, ТКС которого составляет $0,00017 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Зависимость сопротивления нагревателя от температуры, отличной от стандартной (комнатной) выражается по формуле (1):

$$R_{\text{нагрев.}} = R_0[1 + \alpha \cdot (T - T_0)], \quad (1)$$

где $R_{\text{нагрев.}}$ – сопротивление нагревателя при температуре T ;

R_0 – сопротивление нагревателя при комнатной температуре T_0 ;

α – температурный коэффициент сопротивления.

Далее по известному значению сопротивления нагревателя при комнатной температуре, рассчитывалась температура нагревателя при разном подаваемом напряжении.

В третьей главе представлены исследования зависимости чувствительности газового сенсора, на основе пленки диоксида олова, от концентрации вводимых паров исследуемых веществ, которое проводилось при пяти различных значениях температуры на газочувствительном слое: 150°C , 152°C , 155°C , 158°C и 165°C .

В связи тем, что поверхность энергетически не однородны, то есть центры адсорбции разные, полученные зависимости были аппроксимированы степенным уравнением, так называемым уравнением Фрейндлиха (формула 2) [11].

$$a = kp^n, \quad (2)$$

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

На рисунках 2-5 представлены концентрационные зависимости чувствительности сенсора к парам исследуемых веществ при одинаковых температурах с аппроксимирующей степенной зависимостью.

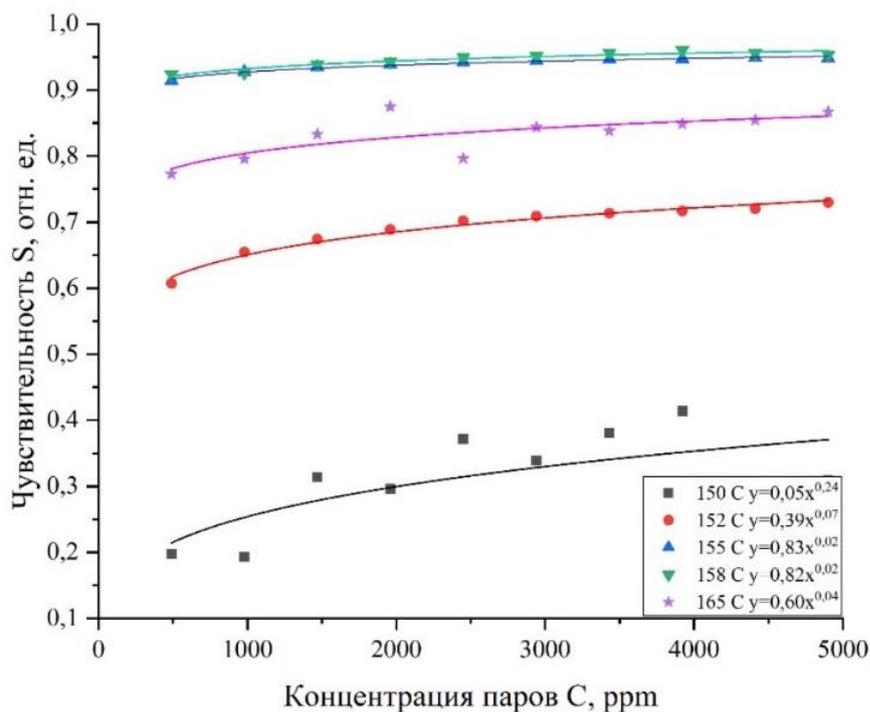


Рисунок 2 – Концентрационная зависимость чувствительности сенсора к парам ацетона при разных рабочих температурах с аппроксимирующей степенной зависимостью

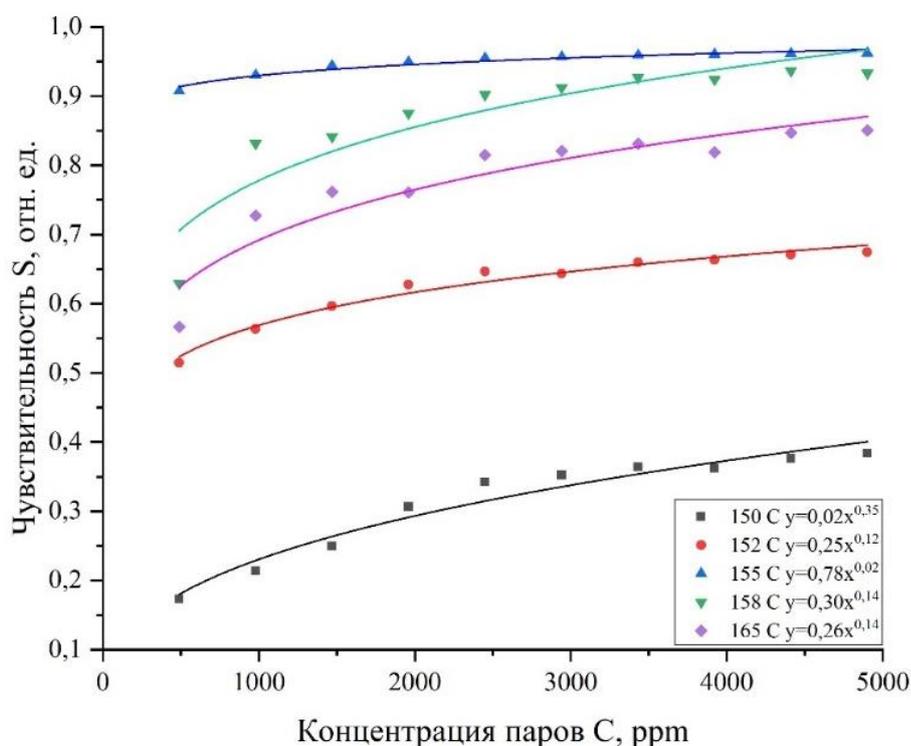


Рисунок 3 – Концентрационная зависимость чувствительности сенсора к парам 2-пропанола при разных рабочих температурах с аппроксимирующей степенной зависимостью

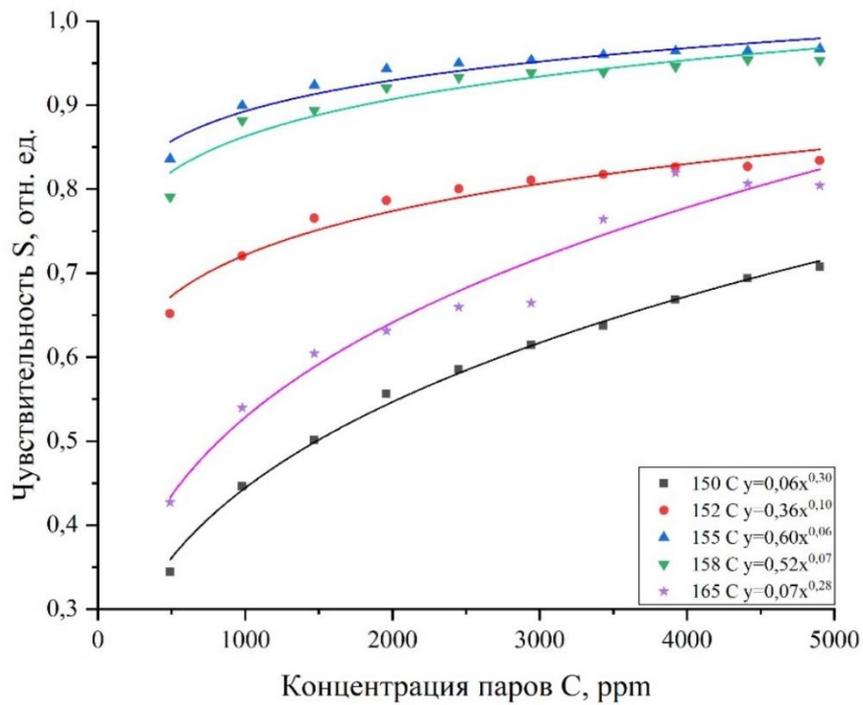


Рисунок 4 – Концентрационная зависимость чувствительности сенсора к парам этанола при разных рабочих температурах с аппроксимирующей степенной зависимостью

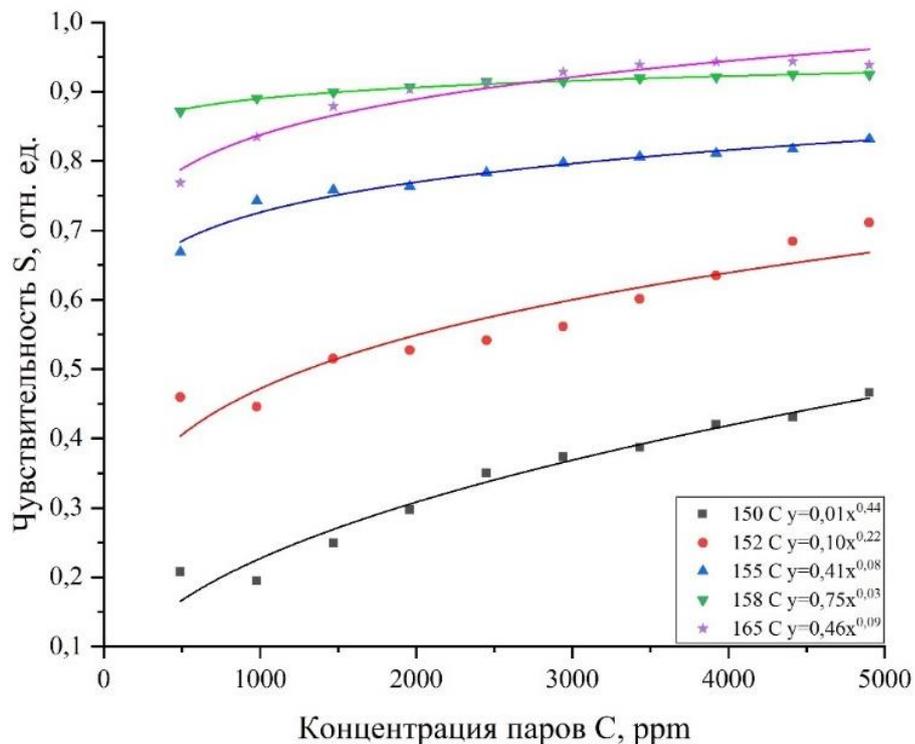


Рисунок 5 – Концентрационная зависимость чувствительности сенсора к парам водного раствора аммиака при разных рабочих температурах с аппроксимирующей степенной зависимостью

Из данных зависимостей наблюдается, что для всех исследованных рабочих температур газового сенсора к вводимым парам ацетона, 2-пропанола, этанола и аммиака при разных концентрациях, максимальная чувствительность с возрастающим характером для ацетона, 2-пропанола и этанола наблюдается при 155°C и 158°C, причем для ацетона и этанола они практически совпадают, а для аммиака максимальная чувствительность достигается при 155°C и 165°C, при том, что при 158°C зависимость практически линейная. Минимальная чувствительность для всех газов наблюдается при наименьшей температуре на газочувствительном сенсоре – 150°C, также с возрастающим характером.

Также в данной главе были исследованы вольт-амперная характеристика газочувствительного слоя сенсора газа. На рисунках 6-10 представлены вольт-амперные характеристики газового сенсора в зависимости от подаваемого рабочего напряжения на газочувствительном слое, с аппроксимирующей функцией

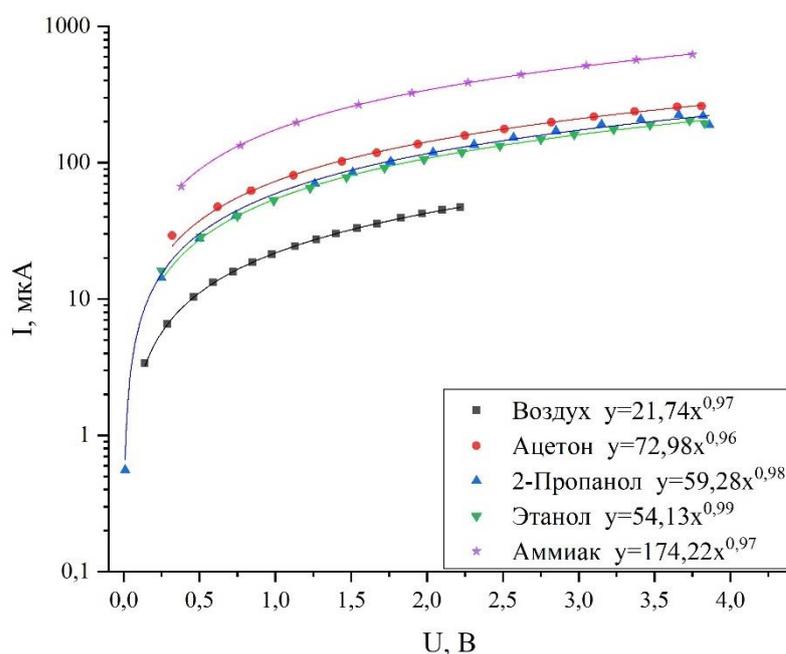


Рисунок 6 – Вольт-амперная характеристика газочувствительного слоя при 150°C

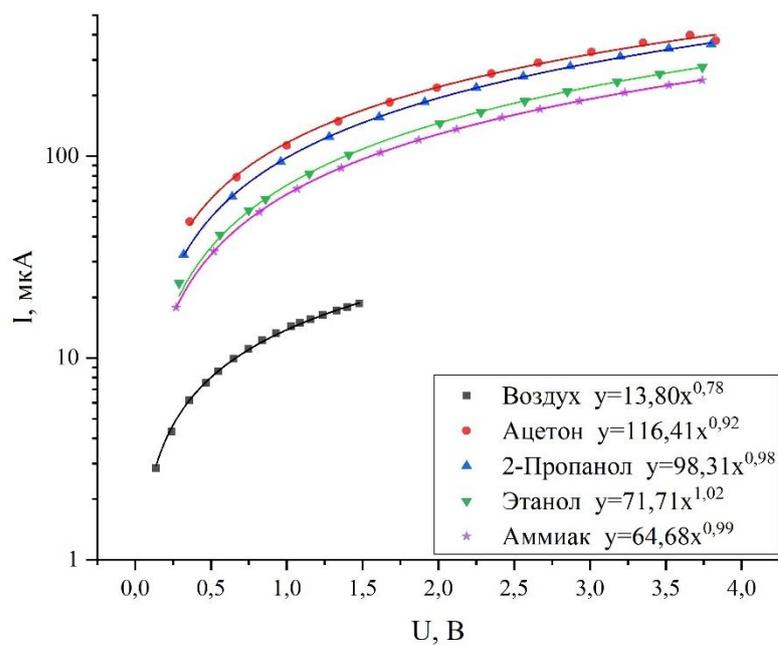


Рисунок 7 – Вольт-амперная характеристика газочувствительного слоя при 152°C

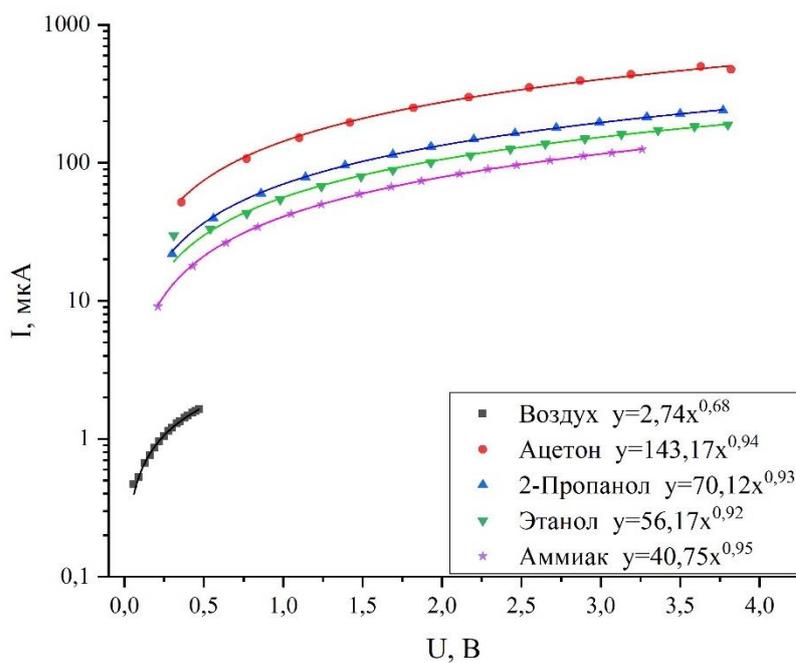


Рисунок 8 – Вольт-амперная характеристика газочувствительного слоя при 155°C

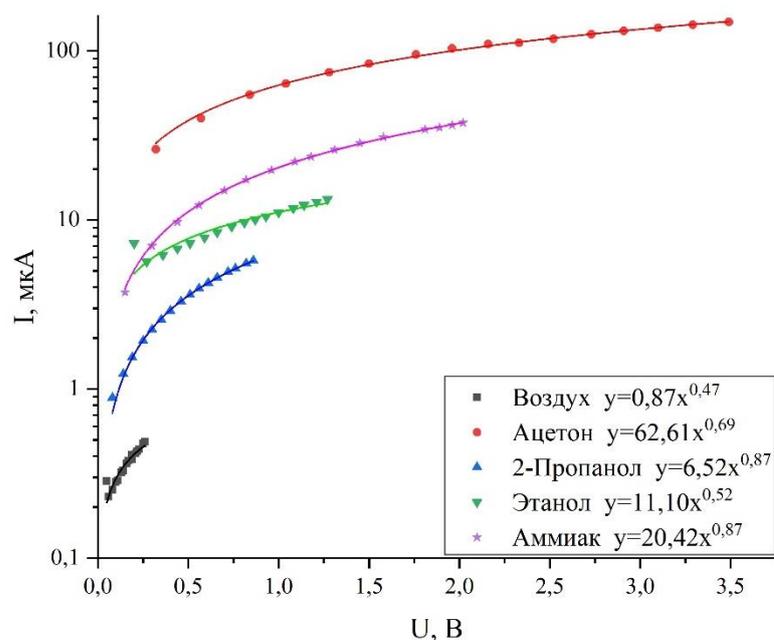


Рисунок 9 – Вольт-амперная характеристика газочувствительного слоя при 158°C

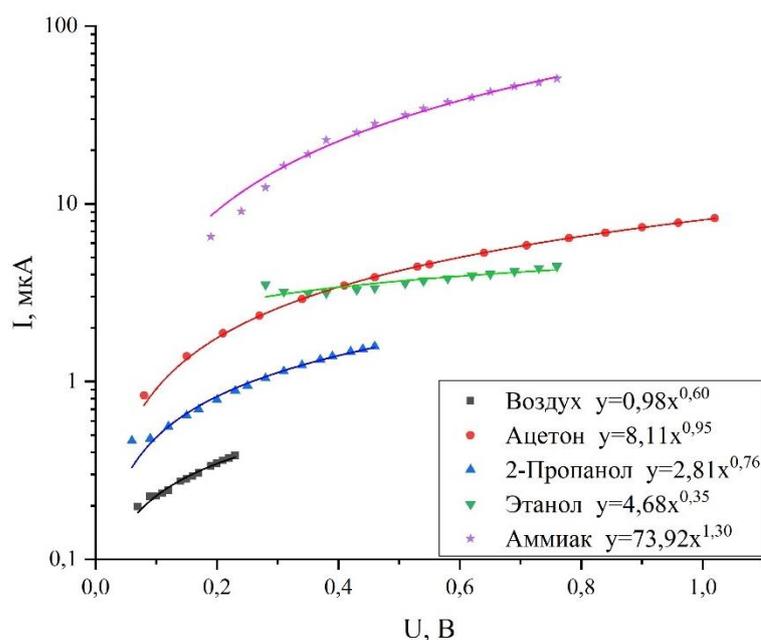


Рисунок 10 – Вольт-амперная характеристика газочувствительного слоя при 165°C

Экспериментально показано, что степенные показатели n в степенной зависимости $I = AU^n$, которую можно использовать для аппроксимации ВАХ, больше при изменении рабочего напряжения на газочувствительном слое, чем при изменении n для каждого из исследуемых веществ, вызванных изменением концентрации в газовой пробе. Следовательно, n зависит от сорта газа и может

использоваться для распознавания газовых смесей, также можно предположить, что более эффективно проводить распознавание возможно при изменении электрических параметров, чем концентрационных.

В четвертой главе были представлены результаты предварительной обработки сигналов с последующим распознаванием газовых смесей.

На рисунке 11 и 12 представлены двухмерное и трехмерное проекции данных чувствительности сенсора и данных вольт-амперных характеристик газового сенсора на подпространство главных компонент [12, 13], при разных вариациях рабочего режима сенсора на пары исследуемых органических веществ в воздухе.

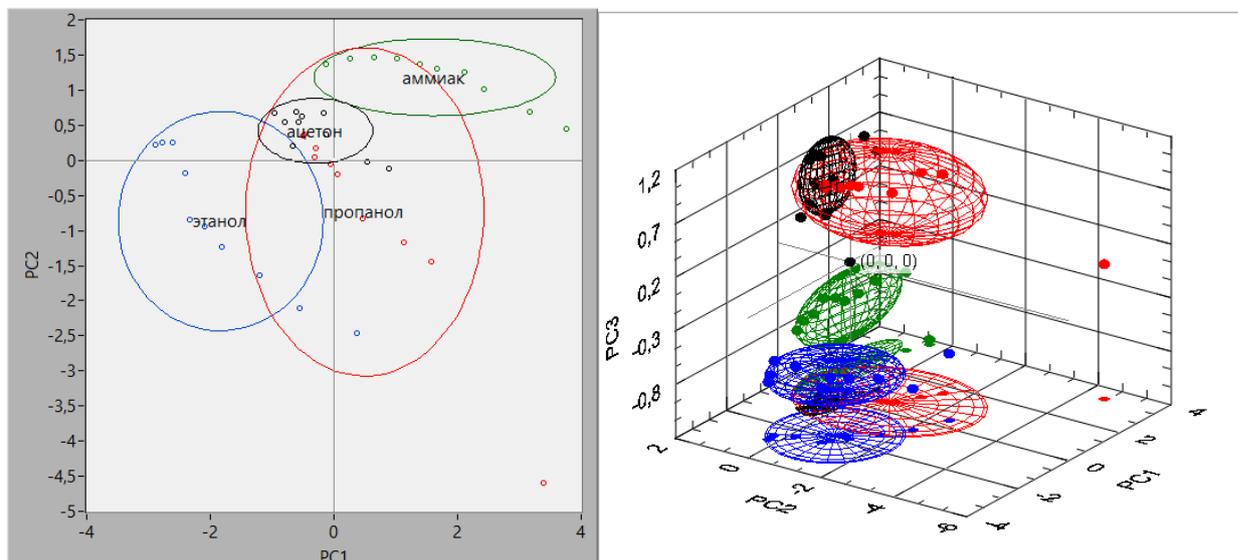


Рисунок 11 – Проекция данных чувствительности газового сенсора на подпространство главных компонент (PC1, PC2) и (PC1, PC2, PC3)

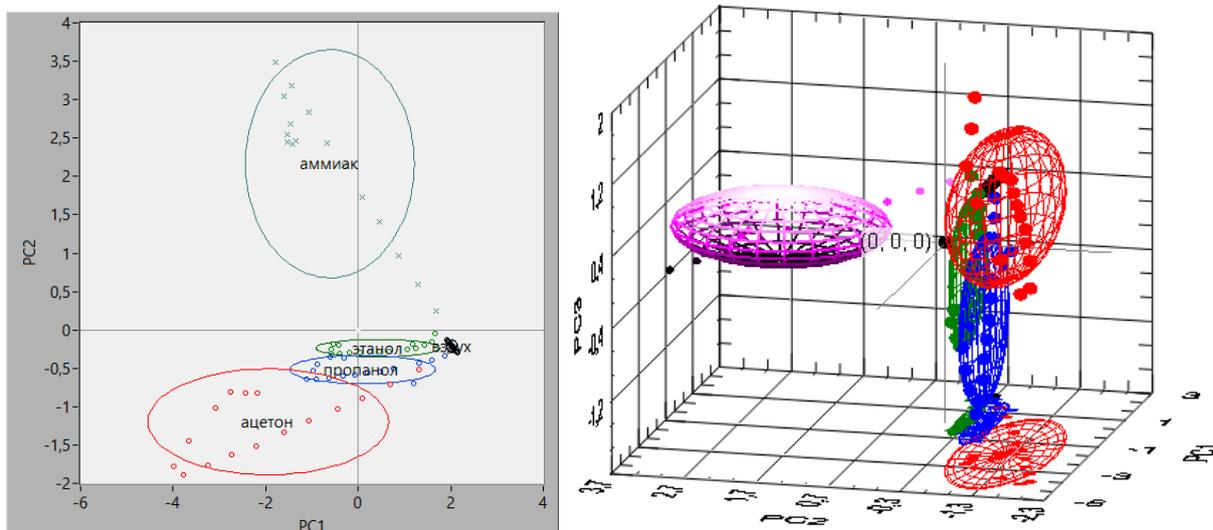


Рисунок 12 – Проекция данных вольт-амперных характеристик газового сенсора на подпространство главных компонент (PC1, PC2) и (PC1, PC2, PC3)

Также в данной главе был проведен сравнительный анализ классификации газовых проб методом ближайших соседей и методом эллипсоида.

Сравнивая результаты двух вариантов обработки и классификации данных, установлено, что наиболее эффективно разделяется по классам вариант с изменением рабочего напряжения на газочувствительном слое, чем при изменении концентрации в газовой пробе. Так как при вариации рабочего напряжения на газочувствительном слое, значение расстояния Евклида-Махаланобиса между классами данных исследуемых веществ получилось выше, в таком случае анализируемые классы данных веществ будут отличаться гораздо лучше.

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

Экспериментально установлено, что температура газового сенсора влияет на характер концентрационной зависимости чувствительности сенсора газа к различным газовым пробам. Показано, увеличение рабочей температуры по-разному влияет на чувствительность для каждого реагирующего вещества, соответственно существует оптимальное значение рабочей температуры, при

которой целесообразнее проводить распознавание определенных газовых смесей.

Проведены исследования вольт-амперных характеристик газочувствительного слоя на воздуха и в газовой пробе содержащей пары, ацетона, 2-пропанола, этанола и аммиака. Обнаружено, что вольт-амперные характеристики газового сенсора на основе пленки диоксида олова имеют нелинейный характер. Нелинейность ВАХ тонкопленочных газовых сенсоров может использоваться для распознавания примесей в газовой среде, содержащий один или несколько веществ.

Установлен предел обнаружения концентраций при разных рабочих температурах газового сенсора, для каждого исследуемого вещества он различен, поэтому целесообразно проводить обнаружение ацетона, этанола и аммиака при 150°C, а 2-пропанола при 158°C, так как в данных режимах работы предел обнаружения минимальный и не превышает ПДК.

Проводя обработку данных методом главных компонент, в результате сравнения результатов двух вариантов предварительной сигналов одного сенсора, установлено, что вероятность распознавания газовых проб, при вариации электрических параметров (измерительное напряжение), выше чем концентрационных (содержание газовой пробы в воздухе).

Список использованных источников

1 Nayral, C. Synthesis and use of a novel SnO₂ nanomaterial for gas sensing / C. Nayral, E. Viala, V. Colliere, P. Fau, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret // Appl. Surf. Sci. - 2000. - V. 164. - P. 219-226.

2 Cane, C. Detection of gases with arrays of micromachined tin oxide gas sensors / C. Cane, I. Gracia, A. Gotz, L. Fonseca, E. Lora-Tamayo, M.C. Horrillo, I. Sayago, J.I. Robla, J. Rodrigo, J. Gutierrez // Sens. Actuators. - 2000. - V. 65. - P. 244-246.

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

4 Cunningham, A. J. An Introduction to Bioanalytical Sensors Techniques in Analytical Chemistry / A. J. Cunningham // Wiley : Chichester. - 1996. - 156 p.

5 Kupriyanov, L. Y. Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies: Handbook of sensors and actuators 4 / L. Y. Kupriyanov // Amsterdam: Elsevier. - 1996. - 412 p.

6 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.

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

8 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.

9 Синёв, И. В. Температурная зависимость сопротивления тонкопленочных 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.

10 Korotcenkov, G. Kinetics of gas response to reducing gases of SnO₂ films, deposited by spray pyrolysis / G. Korotcenkov, V. Brinzari, V. Golovanov // Sensors and Actuators. - 2004. - V. 98. - P. 41-45.

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

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

13 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.