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

Кафедра материаловедения,
технологии и управления качеством

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ОЛОВА, СФОРМИРОВАННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

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
Шикунова Дмитрия Алексеевича

Научный руководитель		
профессор, д.т.н., доцент		В.В. Симаков
должность, уч. степень, уч. звание	подпись, дата	инициалы, фамилия
Зав. кафедрой		
д.ф.-м.н., профессор		С.Б. Вениг
должность, уч. степень, уч. звание	подпись, дата	инициалы, фамилия

Саратов 2022

Введение. Металлооксидные полупроводники широко исследуются и используются в качестве материалов для газовых сенсоров, которые находят применение для определения наличия в среде различных посторонних примесей, например, угарный газ, оксиды азота, сернистые газы, пары органических веществ. Среди газовых сенсоров наиболее распространены хеморезистивные полупроводниковые сенсоры на основе оксидов металлов, ярким представителем которых является диоксид олова SnO_2 [1-4].

Многие материалы, имеющие в своём составе лишь один компонент, проигрывают по характеристикам многосоставным материалам, т.н. композитам. Материалы для газовых сенсоров не являются исключением. Зачастую двусоставные металлооксидные материалы проявляют лучшие газочувствительные свойства, чем аналогичные материалы в отдельности. Также введение примесей может позволить изменить параметры сенсоров.

Целью магистерской работы являлось исследование влияния добавок примеси меди и цинка на газочувствительные свойства плёнки SnO_2.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1) Рассмотреть механизмы газочувствительности и особенности влияния адсорбции газов на проводимость полупроводниковых оксидов металлов.

2) Описать технологии получения газочувствительных полупроводниковых структур, в т.ч. композитных. Синтезировать золь-гель методом газочувствительные плёнки диоксида олова, а также композиты на их основе с добавками меди и цинка.

3) Изучить электрофизические характеристики полученных образцов. Проанализировать температурные зависимости сопротивления и вольт-амперные характеристики образцов.

4) Исследовать влияние добавок примеси меди и цинка на газочувствительность и динамику изменения проводимости полученных образцов на основе SnO_2 в парах органических веществ.

В работе проведены исследования полученных золь-гель методом композитных образцов на основе диоксида олова с добавками меди и цинка, в ходе которых установлено влияние вида и концентрации примеси на электрофизические и газочувствительные характеристики. Достоверность результатов проведённых исследований подтверждается достаточным объёмом экспериментальных данных, их комплексным анализом, а также литературными данными.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальных исследований, общих выводов и списка используемых источников. Работа изложена на 90 страницах машинописного текста и включает 67 рисунков, 1 таблицу, список использованных источников, содержащий 100 наименования.

Основное содержание работы

Во введении изложена актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи исследования.

Первая глава содержит аналитический обзор научно-технической литературы о физико-химических основах работы газовых сенсоров, а также факторов, влияющих на газочувствительные свойства сенсоров.

В общем случае, при взаимодействии полупроводников n-типа с газами-восстановителями наблюдается увеличение проводимости, что объясняется реакцией между этими газами с уже адсорбированным на поверхности полупроводника кислородом из окружающей среды. В ходе этой реакции происходит удаление кислорода с поверхности и образование дополнительных носителей заряда.

Результаты множества исследований показали, что газочувствительный процесс тесно связан с поверхностными реакциями, поэтому чувствительность металлооксидных сенсоров будет изменяться в зависимости от факторов, влияющих на такие реакции, а именно от специфических добавок, поверхностных модификаций и микроструктуры чувствительных слоёв, температуры и влажности.

Во второй главе рассмотрены методы получения газочувствительных металлооксидных структур.

Методы химического и физического осаждения из газовой фазы (CVD и PVD, соответственно) являются довольно распространёнными и применяются не только для получения плёночных структур, но и одномерных материалов. В работе [5] было проведено экспериментальное исследование и моделирование влияния температуры на вертикальный и радиальный рост нанонитей (NW) диоксида олова, синтезированных безкаталитическим методом термического испарения и осаждения.

Наиболее распространённой в промышленном (коммерческом) производстве и одной из самых простых в лабораторных условиях является золь-гель технология. Основное преимущество метода заключается в высокой степени гомогенизации (однородности) исходных компонентов. Это достигается благодаря растворению исходных веществ (солей, хлоридов и др.) в общем растворе. В общем случае, золь-гель метод получения металлооксидных наночастиц (МОНЧ) можно разделить на пять этапов: гидролиз, конденсация, старение, сушка и термическое разложение.

Технология получения газочувствительных плёнок состоит из следующих основных стадий: получение золя, образование геля, сушка и обжиг. При образовании геля формируется объёмная сетка частиц и раствор теряет текучесть. На стадии отжига соли металлов-допантов переходят в оксиды. Именно на этой стадии формируется наиболее подходящая (пористая) структура.

В третьей главе проведён обзор газочувствительных свойств композитных материалов на основе оксидом металлов.

В ходе анализа научно-технической литературы установлено, что структуры на основе SnO_2 с добавками меди демонстрируют высокий отклик на пары сероводорода H_2S, угарного газа CO и формальдегида CH_2O. Добавление меди в диапазоне 0-6% при создании газочувствительных плёнок приводит к уменьшению размеров кристаллитов и сужению ширины запрещённой зоны. В

структурах с присутствием агломератов CuO возникает p-n-гетеропереход между частицами SnO_2 и CuO.

Композиты SnO_2 с добавками цинка могут проявлять повышенную чувствительность к парам органических веществ по сравнению с чувствительностью отдельных компонентов. Зачастую наблюдается область с ярко выраженной пиковой чувствительностью композитных образцов в определённом температурном диапазоне. При низких концентрациях примеси цинка так же наблюдается уменьшение размеров кристаллитов.

В четвёртой главе представлено получение с помощью золь-гель технологии газочувствительных плёнок SnO_2, а также композитных образцов с добавками примесей меди и цинка.

Подготавливается два золя (олово/медь или олово/цинк). Изопропиловый спирт предварительно нагревался до 60°C смешивался с измельчёнными порошками двуводного хлорида олова (II), меди (II), цинка. Получение образцов с нужной концентрацией примеси осуществлялось путём добавления примесного золя в золь олова. Полученные растворы перемешивался с помощью магнитной мешалки в течение 20 минут до формирования золей. В процессе растворения прекурсоров солей, содержащих хлориды олова, меди и цинка, образовывались растворы их металлоорганических эфиров. Смешивание сформированных золей в необходимых объёмах для получения композитных образцов проводилось исходя из массовых долей меди, цинка и олова в золях. Полученные золи созревали на протяжении 24 часов при комнатной температуре.

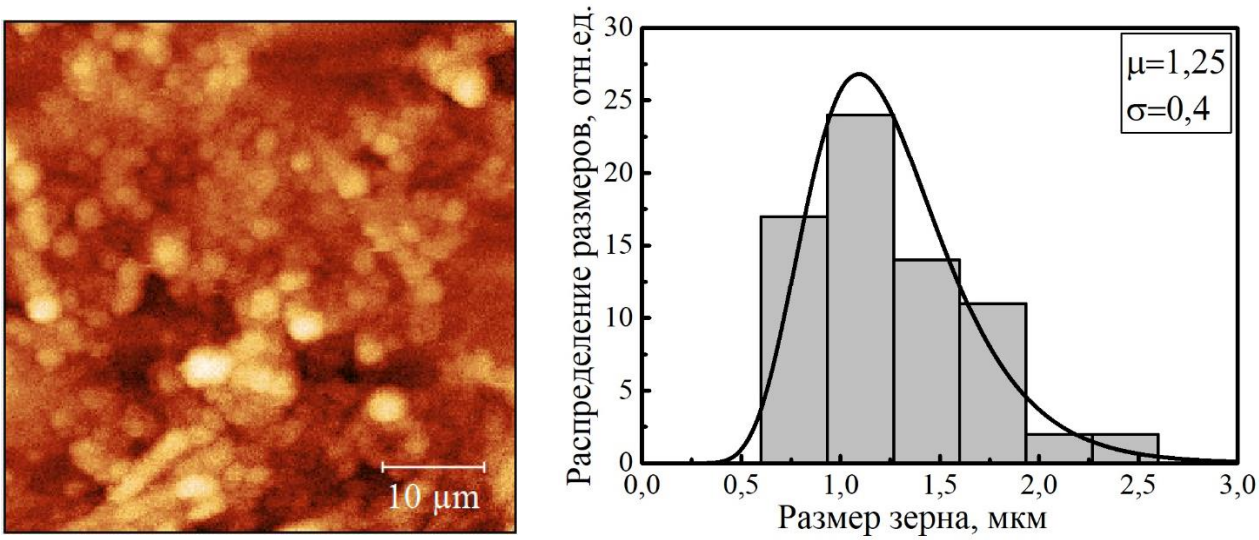
Полученный гель каждого образца наносился на поликоровую подложку методом центрифугирования. Перед нанесением подложку обезжиривали и очищали в ацетоне в течение 5 минут, а также промывали дистиллированной водой. Центрифугирование проводилось 30 секунд при 3000 об/мин. Последующий отжиг в атмосфере воздуха при 550°C в течение 1 часа проводился для удаления остаточных продуктов реакции золь-гель синтеза и формирования кристалличной структуры плёнки. Контактная система сенсора

формировалась методом термического испарения хрома с его последующим осаждением через маску на подложку с нанесённой и отожжённой плёнкой диоксида олова.

Таким образом, были получены следующие образцы: чистые плёнки диоксида олова и оксида цинка, а также образцы SnO_2 с содержанием массовых долей CuO 2%, 4%, 6% и 12%, а также ZnO в количестве 2%, 4% и 6%.

В пятой главе представлены электрофизические характеристики полученных образцов [6].

На рисунке 1 представлены результаты исследований АСМ образца SnO_2 (а). Распределение зёрен по размерам имело логнормальный характер (рисунок 3, б). Средний размер зёрен составлял 1,25±0,4 мкм.



а б

Рисунок 1 – Микрофотография плёнки SnO_2 (а) и распределение частиц по размерам (б)

Исследования электрофизических характеристик полученных образцов и их газочувствительных свойств проводились с использованием автоматизированного измерительного комплекса [7], состоящего из рабочей камеры; сенсора, расположенного на нагревательном элементе; мультиметра; компьютера; баллона с очищенным воздухом; регуляторов расхода газа; барботёра; электромагнитного клапана.

Установлено, что на температурной зависимости проводимости плёнки SnO_2 наблюдается локальный максимум в области 250°С. Энергия активации проводимости составляет ~1,64 эВ и была найдена путём аппроксимации кривой зависимости проводимости плёнки диоксида олова от температуры (рисунок 2) выражением типа аррениус (1) в диапазоне 100-200°С.

$$G(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{2kT}\right), \quad (1)$$

где A – предэкспоненциальная константа, независящая от температуры;

Q – энергии активации проводимости.

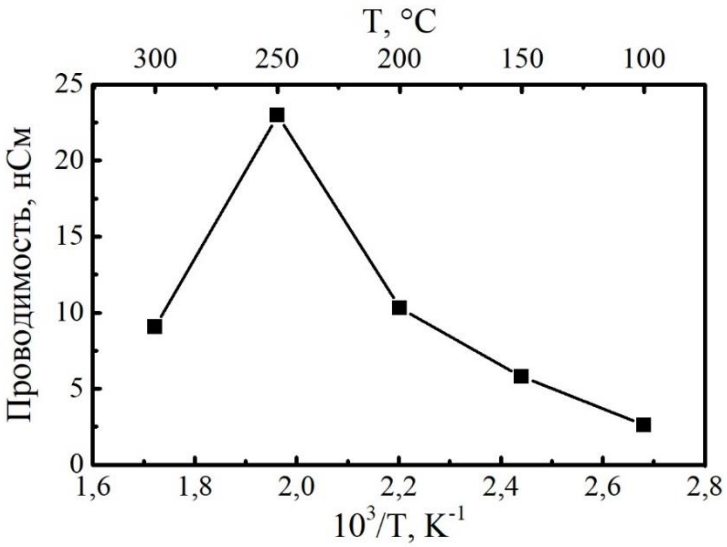
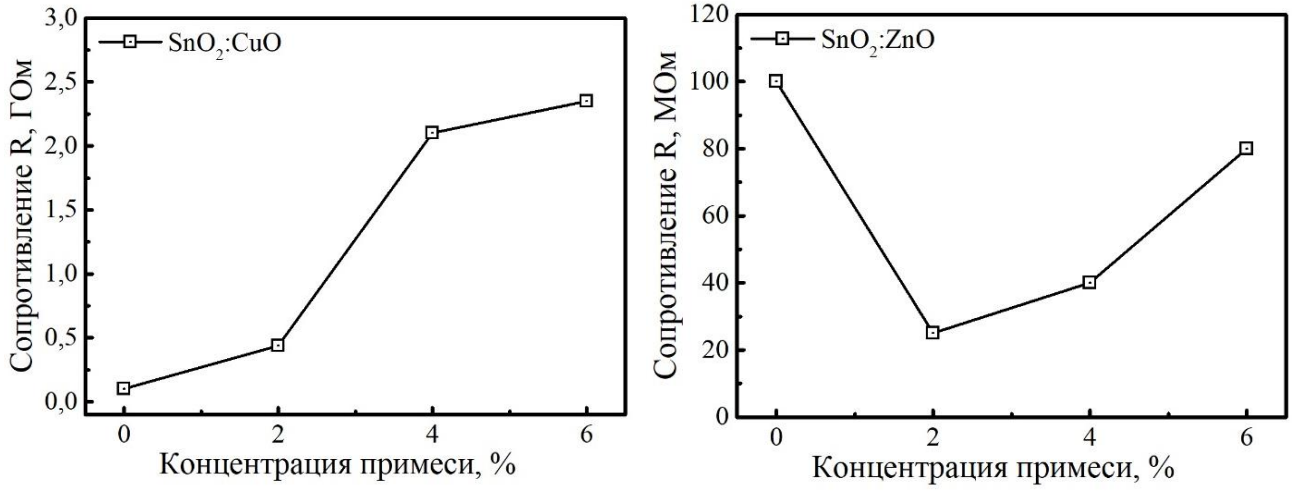


Рисунок 2 – Температурная зависимость проводимости плёнки SnO_2

Увеличение концентрации примеси меди и цинка приводило к уменьшению локального максимума в области 250°С. Установлено, что повышение содержания меди приводит к увеличению сопротивления образца. При добавлении 4% меди образцы становятся высокоомными. На рисунке 3 представлена зависимость сопротивления композитных образцов от концентрации примеси цинка 2-6% при 300°С.



а б

Рисунок 3 – Зависимости сопротивления плёнки SnO_2 от примеси CuO (а) и ZnO (б) при 300°C

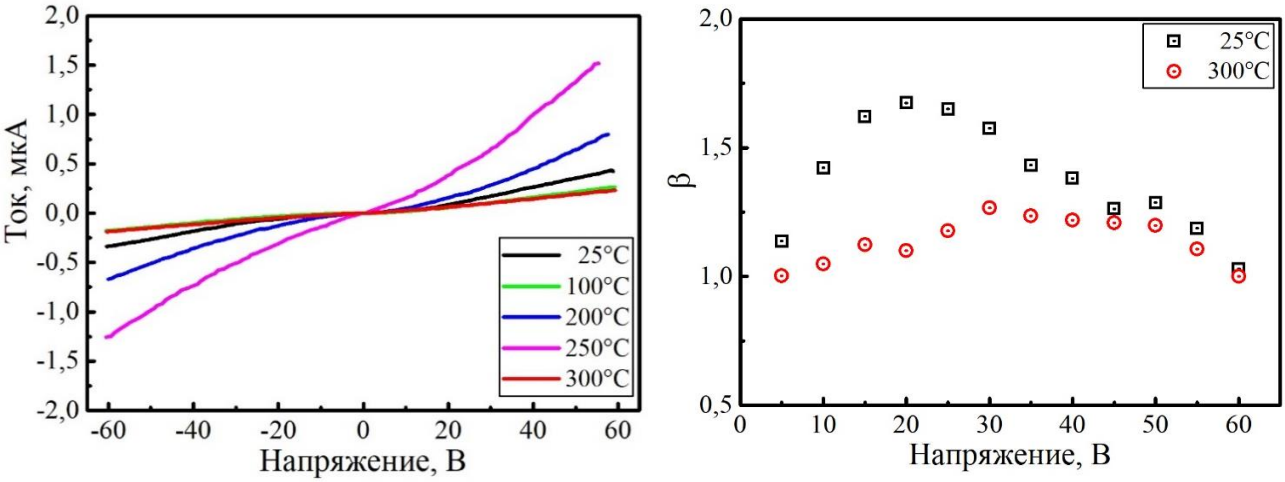
Таким образом, введение добавки оксида меди в образцы диоксида олова привело к монотонному увеличению сопротивления композитов, в то время как зависимость сопротивления композита от концентрации оксида цинка содержит минимум.

Вольт-амперные характеристики измерялись при ступенчатом изменении напряжения с шагом 1 В каждую 1 с в диапазоне –60...60 В. На рисунке 4 (а) представлены вольт-амперные характеристики плёнки SnO_2 при разных температурах. На рисунке 4 (б) представлены зависимости коэффициента нелинейности β от приложенного напряжения.

Коэффициент нелинейности ВАХ рассчитывается следующим образом:

$$\beta = \frac{U}{I} \cdot \frac{dI}{dU}. \quad (2)$$

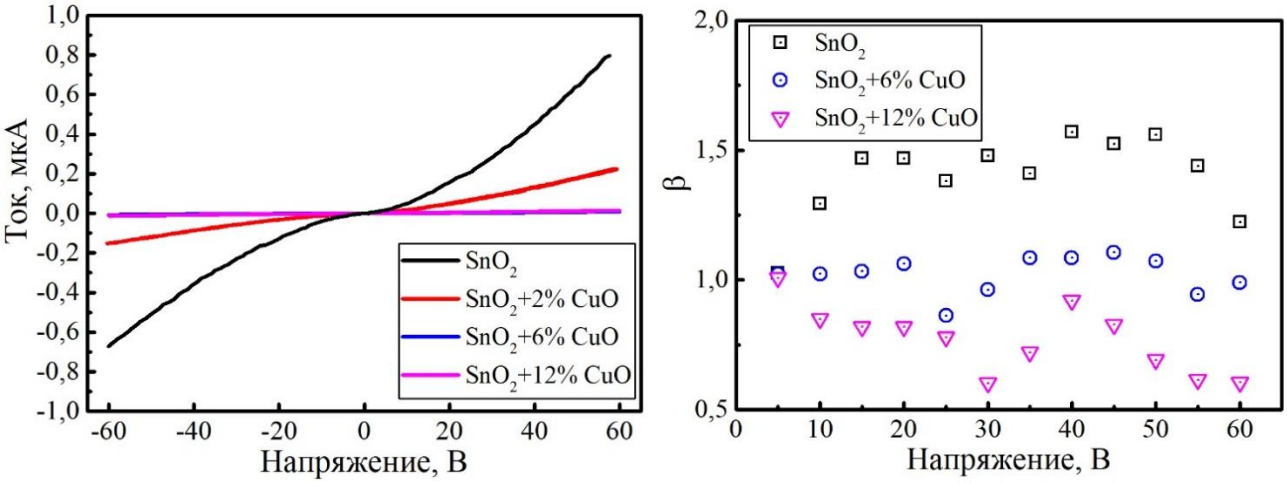
Установлено, что с повышением температуры вольт-амперные характеристики полученных образцов приобретают более монотонный характер зависимости во всём диапазоне напряжений.



а б

Рисунок 4 – Вольт-амперные характеристики плёнки SnO_2 при разных температурах (а) и зависимость коэффициента нелинейности от приложенного напряжения (б)

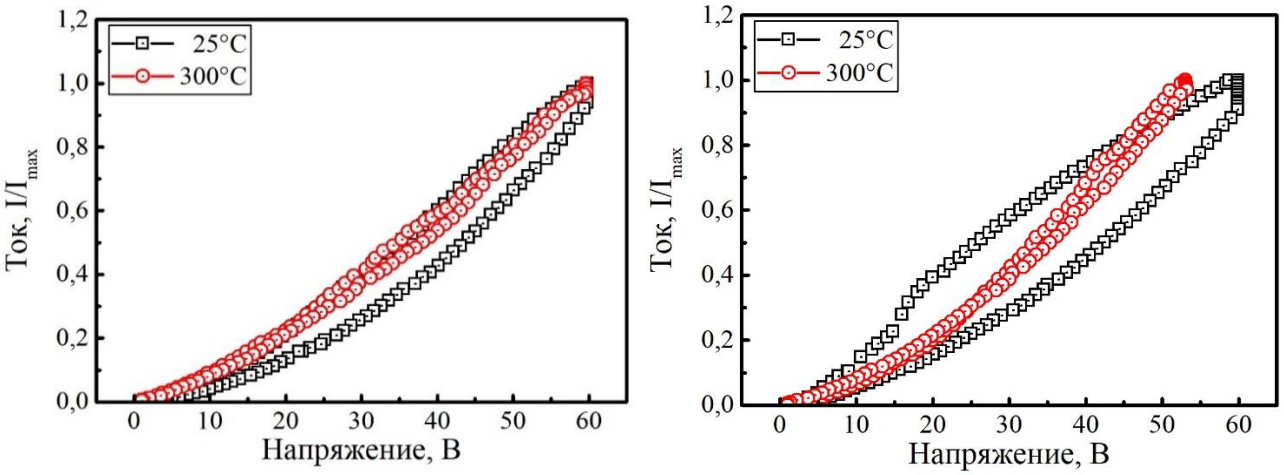
Увеличение концентрации примеси меди приводит к уменьшению коэффициента нелинейности, а характер ВАХ изменяется со сверхлинейного до сублинейного (рисунок 5). Увеличение концентрации примеси цинка не приводит к изменениям типа ВАХ.



а б

Рисунок 5 – Вольт-амперные характеристики образцов SnO_2 с примесью меди при 200°C (а) и зависимость коэффициента нелинейности от приложенного напряжения (б)

На ВАХ композитных образцов наблюдается петля гистерезиса (рисунок 6), что может быть связано с процессами установления распределения адсорбированных частиц газа (кислорода) по поверхности структуры.



а б

Рисунок 6 – Прямая ветвь вольт-амперной характеристики образца SnO_2+2% CuO (а) и SnO_2+6% ZnO (б) при разных температурах

Таким образом, установление стационарного распределения адсорбированных частиц газа по поверхности структуры связано со скоростью процессов дрейфа ионов частиц газа. С повышением температуры до 200-300°С на динамической ВАХ наблюдается сужение петли гистерезиса вследствие ускорения процессов дрейфа ионов частиц газа, а также снижения энергетических барьеров гетеропереходов, что также приводит к более монотонным зависимостям коэффициента нелинейности от приложенного напряжения.

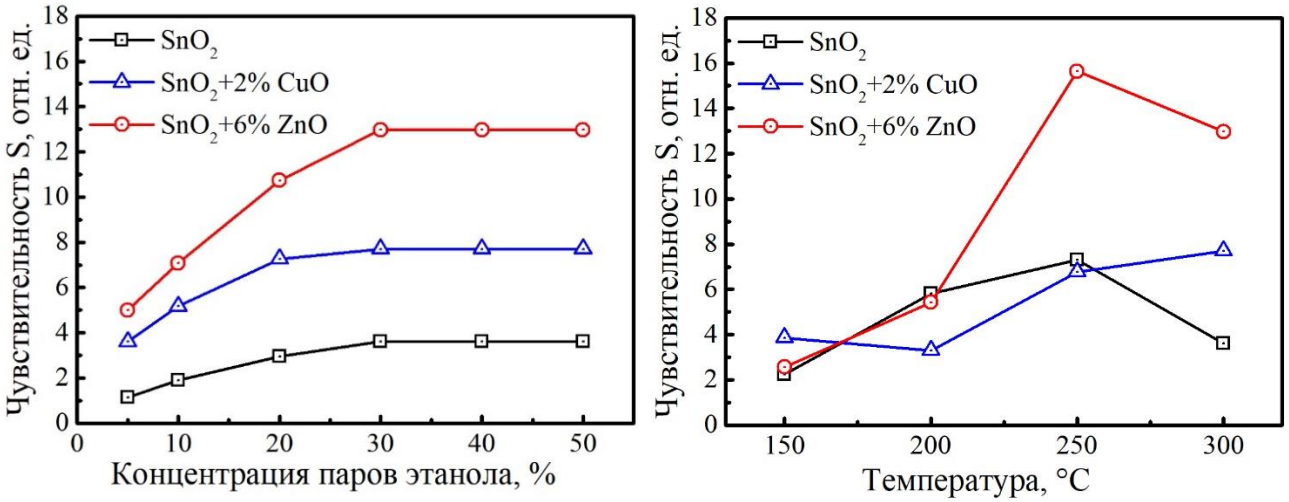
В шестой главе представлены результаты исследований газочувствительных свойств полученных образцов [8].

Исследование влияния паров исследуемых веществ на проводимость образцов проводилось путём последовательных напусков пробы заданной концентрации в измерительную камеру в течение 3 минут. Формирование пробы происходило путем барботирования этанола и 2-пропанола сухим воздухом при температуре 40°С. Концентрация пробы измерялась в процентах от насыщенного пара. Чувствительность сенсора S рассчитывалась следующим образом:

$$S = \frac{G - G_0}{G_0}, \quad (3)$$

где G – проводимость сенсора при воздействии пробы, См; G_0 – проводимость сенсора в воздухе, См.

Увеличение концентрации примеси цинка приводит к монотонному увеличению газочувствительности образцов при повышенных температурах. Увеличение концентрации примеси меди несущественно изменяет газочувствительность образцов, однако приводит к стабильным величинам газочувствительности во всём исследуемом диапазоне концентраций и температур. Образец SnO_2 с 2% примесью меди имеет повышенную чувствительность по сравнению с чистой плёнкой диоксида олова в области температур 300°С (рисунок 7).

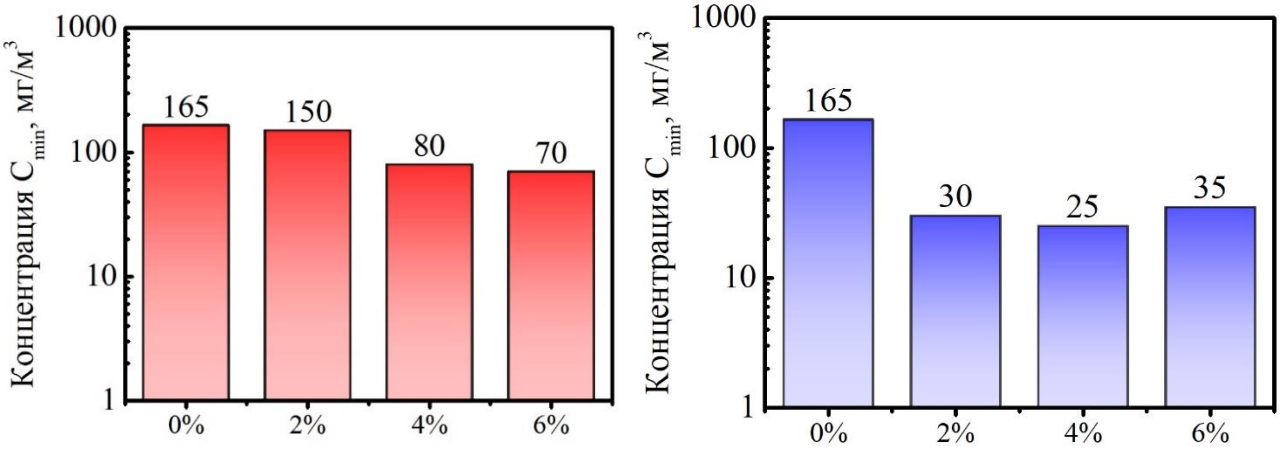


а б

Рисунок 7 – Концентрационные зависимости чувствительности образцов с оптимальным содержанием примеси при 300°С (а) и температурные зависимости чувствительности (б) при напуске 30% насыщенных паров этанола

Исследование газочувствительности на пары пропанола оказало, что добавка меди не приводит к увеличению газочувствительности, а образец SnO_2 с примесью 6% ZnO проявляет повышенную газочувствительность в том же диапазоне температур (250-300°С), причём максимальная чувствительность на пары пропанола больше (22 отн. ед.), чем на пары этанола (16 отн. ед.).

Проведено сравнение значений минимально обнаруживаемых концентраций с ПДК этанола (1000 мг/м^3) в рабочей зоне (рисунок 8).



а б

Рисунок 8 – Предел обнаружения паров этанола полученных образцов на основе SnO_2 с примесями меди (а) и цинка (б)

Установлено, что предел обнаружения всех образцов для этанола ниже ПДК, т.е. данные сенсоры пригодны для мониторинга состояния воздуха в рабочей зоне. На рисунке 9 представлены пределы обнаружения паров пропанола (10 мг/м^3) для образцов, обладающих наибольшей чувствительностью.

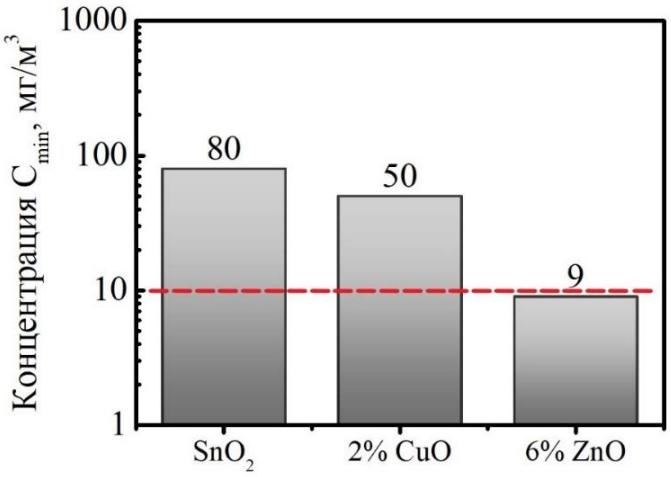
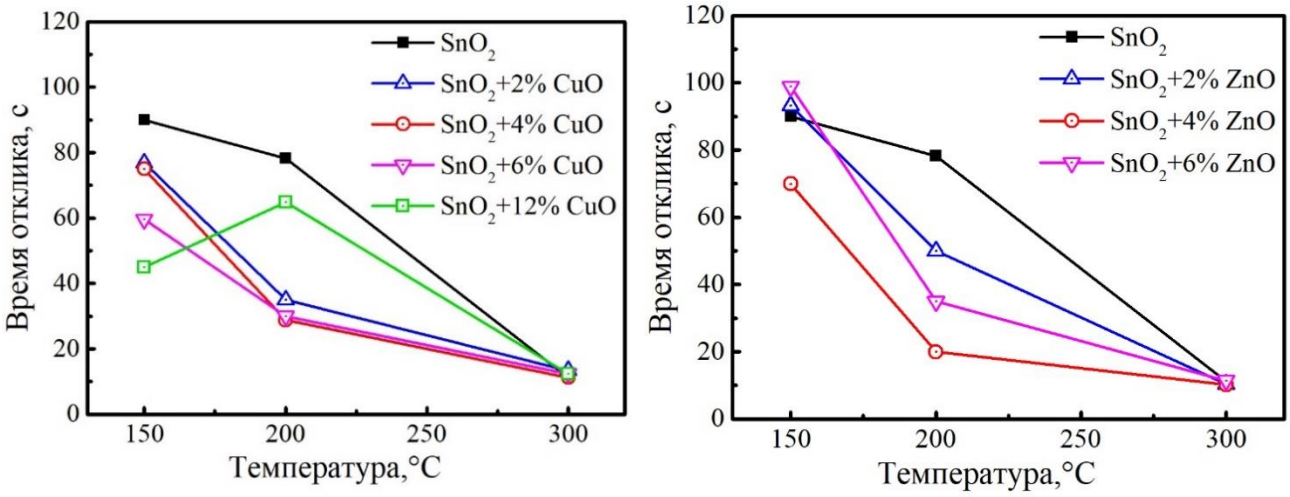


Рисунок 9 – Предел обнаружения паров пропанола образцов с оптимальным содержанием примеси меди и цинка

Установлено, что только образец с 6% примесью цинка и обладающей наибольшей чувствительностью, способен детектировать ПДК паров пропанола (10 мг/м^3).

Увеличение концентрации примеси приводит к уменьшению времени отклика сенсоров газа (рисунок 10). Время отклика слабо зависит от

концентрации пробы, что может быть связано с эффектом массопереноса паров этанола, т.е. перенос частиц газа в пористой структуре образцов занимает продолжительное время при столь высоких концентрациях пробы. Добавки оптимального содержания примеси привели к снижению времени отклика сенсора в 2-3 раза во всём исследуемом диапазоне концентраций (5-50%) паров этанола.



а б

Рисунок 10 – Температурная зависимость времени отклика образцов с разным содержанием меди (а) и цинка (б) к 10% насыщенных паров этанола

Таким образом, увеличение концентрации примеси меди и цинка до 6% приводит к снижению времени отклика сенсоров газа в 2-4 раза при температурах до 300°C.

Заключение. В работе были исследованы электрофизические и газочувствительные свойства композитных образцов на основе диоксида олова с добавками меди и цинка.

Описана методика получения образцов. Проведена обработка АСМ-изображения поверхности образца SnO_2, а также получены зависимости сопротивления и проводимости от температуры. Установлено, что повышение содержания меди приводит к монотонному увеличению сопротивления образца. При добавлении 4% меди образцы становятся высокоомными. Зависимость сопротивления от концентрации цинка имеет минимум при содержании цинка 2%.

Выявлена особенность вольт-амперных характеристик образцов. На графиках ВАХ композитных образцов наблюдается петля гистерезиса, которая сужается при повышении температуры, что можно объяснить ускорением процессов дрейфа ионов частиц газа, а также снижением энергетических барьеров гетеропереходов.

Увеличение концентрации примеси цинка приводит к монотонному увеличению газочувствительности образцов при повышенных температурах. Наибольшую газочувствительность имеет композитный образец SnO_2 с 6% примесью цинка в диапазоне температур 250-300°С с максимумом при 250°С.

Увеличение концентрации примеси меди и цинка до 6% приводит к снижению времени отклика сенсоров газа в 2-4 раза при температурах до 300°С. Добавки оптимального содержания примеси привели к снижению времени отклика сенсора газа в 2-3 раза во всём исследуемом диапазоне концентраций (5-50%) паров этанола.

Список использованных источников

1 Шикунов, Д. А. Распознавание паров органических веществ в воздухе с помощью вариации режима работы газового сенсора / Д. А. Шикунов, В. В. Симаков // «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»: сборник трудов XIV Всерос. конф. молодых ученых. - Саратов : Изд-во ТехноДекор. - 2019. - С. 301-302.

2 Шикунов, Д. А. Влияние температуры на концентрационные зависимости проводимости тонких пленок диоксида олова в атмосфере газов-восстановителей / Д. А. Шикунов, В. В. Симаков // «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»: сборник трудов XIV Всерос. конф. молодых ученых. - Саратов : Изд-во ТехноДекор. - 2019. - С. 303-304.

3 Шикунов, Д. А. Распознавание паров органических веществ в воздухе с помощью вариации режима работы газового сенсора / Д. А. Шикунов, В. В. Симаков, И. В. Синев, Е. А. Щербакова, Д. А. Тимошенко // Физико-

химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. трудов. - Тверь : Твер. гос. ун-т, 2019. - Вып. 11. - С. 665-671.

4 Корабель, М. Д. Принципы создания виртуальной мультисенсорной системы для распознавания газовых смесей / М. Д. Корабель, И. В. Синёв, Д. А. Шикунов, Н. А. Клычков, Д. А. Тимошенко, В. В. Симаков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - Тверь : Твер. гос. ун-т, 2020. - Вып. 12. - С. 827-835.

5 Simakov, V. Experimental investigation and modeling of temperature influenceon vertical and radial growth rate of tin dioxide nanowires synthesized by catalyst-free thermal evaporation method / V. Simakov, I. Sinev, D. Shikunov, D. Timoshenko, A. Smirnov, B. Zaitsev // Material Chem. and Phys. - 2020. - V. 242. - P. 122502-122507.

6 Шикунов, Д. А. Вольт-фарадные характеристики газочувствительных структур на основе тонких плёнок диоксида олова / Д. А. Шикунов, В. В. Симаков // «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»: тез. докл. XV Всерос. конф. молодых ученых. - Саратов : Изд-во ТехноДекор. - 2020. - С. 307-308.

7 Симаков, В. В. Аппаратно-программный комплекс многопараметрического распознавания многокомпонентных газовых смесей на основе мультисенсорных микросистем / В. В. Симаков, Л. В. Никитина, И. В. Синёв // БХЖ. - 2010. - Т. 17. - № 5. - С. 125-127.

8 Шикунов, Д. А. Газочувствительные композиты на основе плёнок диоксида олова, сформированные золь-гель методом / Д. А. Шикунов, Н. А. Клычков, Д. А. Тимошенко // Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами : сборник статей девятой Всероссийской научной школы-семинара / под ред. проф. Ал.В. Скрипаля - Саратов: Изд-во «Саратовский источник». - 2022. - С. 122-125.