

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

Кафедра физики твердого тела

**Исследование зон локализованных состояний электронной структуры и
газовой чувствительности алмазографитовых пленочных структур к
парам воды и ацетона**

**АВТОРЕФЕРАТ
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

студента 4 курса 4051 группы
направления 11.03.04 «Электроника и микроэлектроника»
Института физики

Трунилина Никиты Андреевича

Научный руководитель:

профессор, д.т.н.

должность, уч. степень, уч. звание



подпись, дата

Р.К. Яфаров

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

профессор, д.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание



подпись, дата

Ал.В. Скрипаль

инициалы, фамилия

Саратов 2025

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки и исследования перспективных материалов для элементной базы радиоэлектронных устройств и систем мониторинга окружающей среды, в частности, газовых сенсоров. Совершенствование характеристик приборов СВЧ и субтерагерцового диапазонов, используемых в наземных и воздушно-космических радиотехнических устройствах, а также создание экологически чистых и эффективных газочувствительных сенсоров, особенно для медицинских применений, требуют поиска новых материалов и технологий. Исследование механизма транспорта электронов в сильноточных полевых источниках на основе диспергированных алмазографитовых пленочных структур и разработка эффективных газовых сенсоров на их основе представляет собой актуальную задачу, направленную на решение важных научно-технических проблем.

Целью работы является исследования электронной структуры алмазографитовых пленочных структур и возможности их использования в качестве полевых источников электронов и для детектирования газовых сред процессов метаболизма человека

Задачи работы:

1. Получение алмазографитовых пленочных структур;
2. Исследование электронной структуры алмазографитовых пленочных структур;
3. Влияние электронного обогащения на морфологию и поверхностную электропроводность алмазографитовых пленочных структур
4. Исследование возможности использования диспергированных алмазографитовых пленочных структур для полевых источников электронов

5. Исследование влияния инъекции и температуры на газочувствительность алмазографитовых пленочных структур к парам воды и ацетона;

6. Освоение методик исследования газочувствительности алмазографитовых пленочных структур к парам воды и ацетона;

7. Влияние адсорбции газовых сред на поверхностную электропроводность алмазографитовой пленочной структуры.

Структура бакалаврской работы. Кроме ВВЕДЕНИЯ, ЗАКЛЮЧЕНИЯ И СПИСКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ работа включает 7 глав:

1. Получение алмазографитовых пленочных структур

2. Исследование электронной структуры алмазографитовых пленочных структур;

3. Влияние электронного обогащения на морфологию и поверхностную электропроводность алмазографитовых пленочных структур

4. Исследование возможности использования диспергированных алмазографитовых пленочных структур для полевых источников электронов

5. Влияние инъекции электронов и температуры на газовую чувствительность

6. Исследование газовой чувствительности алмазографитовых пленочных структур к парам воды и ацетона

7. Влияние адсорбции газовых сред на поверхностную электропроводность алмазографитовой пленочной структуры

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Получение алмазграфитовых пленочных структур

Алмазграфитовые пленочные структуры формировались в микроволновом газовом разряде (2.45 ГГц) в парах этанола при мощности 250 Вт и индукции магнитного поля 875 Гс, обеспечивающей электронный циклотронный резонанс (степень ионизации $\sim 5\%$). Преимуществом метода является высокая степень ионизации плазмы и контролируемое изменение распределения электронов по энергиям, что позволяет селективно активировать компоненты плазмообразующего газа и создавать углеродные структуры с заданными типами связей.

Пленки толщиной около 100 нм наносились на поликоровые подложки при температуре 300°C и давлении паров этанола 0.05 Па в условиях слабовыраженной адсорбции. Структурные характеристики исследовали методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Полученные композиционные пленочные покрытия состоят из графитовой матрицы, содержащей алмазные нанокристаллиты (5-10 нм до 100 нм, плотность до 10^8 см^{-2}). Рентгеноструктурный анализ и КРС подтвердили наличие мелкокристаллической фазы графита, алмазоподобной фазы кубической ориентации и гексагональных решеток, в частности, лонсдейлита и C(20H). КРС-спектры характеризуются двумя пиками, соответствующими алмазной (1330 см^{-1}) и графитовой (1580 см^{-1}) фазам.

Алмазграфитовые структуры синтезировались с регулируемым уровнем электронного обогащения. При положительном смещении подложки (+300 В) преобладала электронная бомбардировка, формируя структуры,

обогащенные электронами. При отрицательном смещении (-300 В) создавались структуры, обедненные электронами.

2 Исследование электронной структуры алмазографитовых пленочных структур

Исследованы вольтамперные характеристики (ВАХ) и зависимости удельного сопротивления (ρ) алмазографитовых пленочных структур, синтезированных в микроволновой плазме паров этанола, в зависимости от напряжения между электродами и температуры. Установлено, что токи и ρ имеют нелинейный характер, причем при повышении температуры до 80 °С увеличиваются концентрация носителей, тепловая скорость и энергия электронов, что приводит к ускоренному заполнению ловушек и уменьшению интервала напряжений пространственно-ограниченного тока (ПЗОТ). При температурах ≥ 170 °С наблюдается снижение ρ в области слабых токов и сдвиг начала ПЗОТ в область меньших напряжений, обусловленные тепловой десорбцией электронов и увеличением времени жизни носителей. Существенное изменение ρ связано с наличием полосы локализованных электронных состояний возле края зоны проводимости, подтверждённой спектральными измерениями. При температурах ≥ 250 °С происходит дальнейшее снижение времени максвелловской релаксации, увеличение концентрации носителей и расширение интервалов заполнения ловушек, что ведёт к увеличению проводимости и формированию выраженной области ПЗОТ при низких напряжениях. При 350 °С наблюдается более интенсивный рост тока и выход на стационарный уровень удельного сопротивления с высокой электропроводностью. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии температуры и напряженности поля на процессы инжекции, захвата и транспорта электронов в пленочных структурах.

3 Влияние электронного обогащения на морфологию и поверхностную электропроводность алмазографитовых пленочных структур

В модели Фаулера–Нордгейма ключевыми параметрами сильноточных полевых электронных источников являются поверхностная электропроводность катода и коэффициент усиления электрического поля, зависящий от морфологии поверхности, выражаемый аспектным отношением высоты микровыступа к радиусу его закругления. Радиус закругления рассчитывается исходя из геометрии выступа.

Исследования алмазографитовых пленок, синтезированных микроволновым методом при различных смещениях и времени осаждения, показали отрицательный температурный коэффициент сопротивления и рост энергий активации с увеличением удельного поверхностного сопротивления (ρ). Обогащённые пленки (при положительных смещениях) обладают более высокими ρ и поверхностными плотностями микровыступов, при этом высота выступов увеличивается с ростом ρ . Аспектные отношения у обогащённых структур в 1,5–2 раза выше, чем у обеднённых, и максимальные коэффициенты усиления поля достигаются при стабильных энергиях активации.

В обеднённых пленках с увеличением ρ высоты выступов, расстояния между ними и аспектные отношения уменьшаются, при этом максимальная электропроводность соответствует наибольшему усилению поля. Морфология поверхности существенно влияет на электропроводность и эффективность полевых электронных источников в алмазографитовых пленках.

4 Исследование возможности использования диспергированных алмазографитовых пленочных структур для полевых источников электронов

Создание эффективных источников когерентного субтерагерцового излучения требует разработки электронных источников с высокой плотностью тока, что стимулирует исследования в области полевой эмиссии электронов.

Диспергированные алмазографитовые пленочные структуры демонстрируют отрицательные температурные коэффициенты сопротивления, при этом энергии активации проводимости (E) возрастают с увеличением удельного поверхностного сопротивления (ρ), за исключением интервала 375-815 кОм/□, где наблюдается обратная зависимость. В этом интервале уменьшаются расстояния между выступами шероховатости.

Предполагается, что проводимость в этих пленках обусловлена как термоактивационным транспортом, так и туннелированием электронов через потенциальные барьеры между наноразмерными островками. Критерием туннелирования служит уменьшение ширины барьера до величины порядка длины волны де Бройля, которая для алмазографитовых структур может превышать ширину барьера.

Уменьшение расстояния между выступами и энергии активации в указанном интервале ρ связано с увеличением полевого тока и снижением порогов эмиссии. Туннельная компонента в транспорте электронов способствует повышению устойчивости к электротепловому разрушению и увеличению рабочих параметров полевых источников электронов.

5 Влияние инжекции электронов и температуры на газовую чувствительность

В ходе исследования вольт-амперных характеристик пленочные структуры подключались к источнику питания через никелевые контактные площадки, нанесенные методом термического испарения в вакууме. Измерения проводились в температурном диапазоне от комнатной до 350 °С с использованием источника питания GW Instek PSP-603, напряжение изменялось в пределах от 0 до 60 В с шагом 1 В. Площадь области алмазографитовой плёночной структуры, контактирующей с сухим воздухом и парами воды, составляла 2 x 10 мм (рисунок 1, б). Полученные значения параметров контактной области использовались для расчета удельного поверхностного сопротивления газочувствительной структуры.

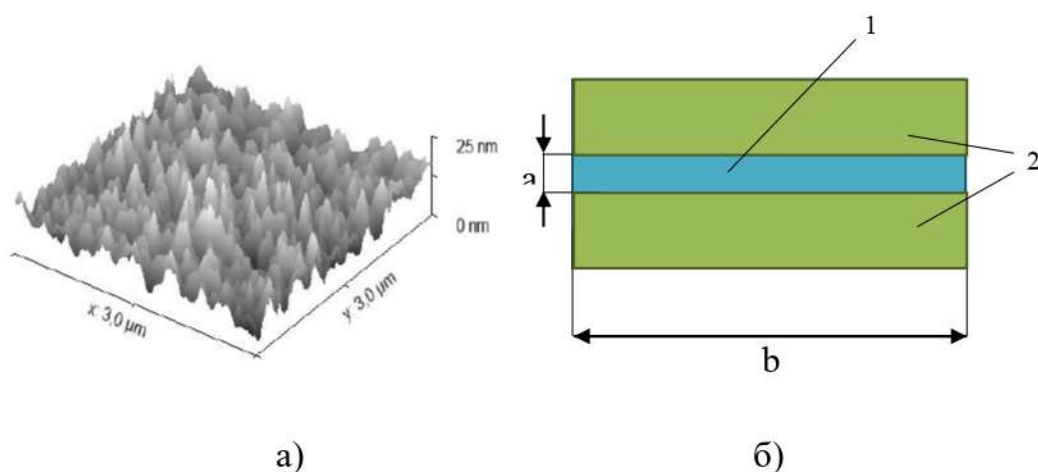


Рисунок 1 – АСМ - изображение морфологии алмазграфитовой пленочной структуры при $\rho = 815 \text{ кОм}/\square$ (а); схематическое изображение газочувствительной алмазграфитовой плёночной структуры (вид сверху) (б), где: 1 – алмазграфитовая пленка, 2 – никелевые контактные площадки.

Вольт-амперные характеристики алмазграфитовых пленочных структур демонстрируют увеличение тока в присутствии паров воды по сравнению с сухим воздухом, причем разность токов растет с напряжением. Зависимости удельного сопротивления от напряжения и температуры нелинейны, с максимумом вблизи 80°C , амплитуда которого обратно пропорциональна напряжению инъекции. При высоких напряжениях в сухом воздухе удельное сопротивление линейно уменьшается с температурой. Чувствительность сенсора к парам воды имеет температурную зависимость, аналогичную удельному сопротивлению в сухом воздухе.

Наблюдаемые явления объясняются теорией токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) для аморфных материалов с ловушками захвата. В зависимости от напряжения выделяются области: слабая проводимость (захват электронов ловушками), закон Ома (влияние пространственного заряда), полное заполнение ловушек (увеличение концентрации дрейфующих электронов) и режим после достижения квадратичного закона Мотта (повышенная электропроводность).

При комнатной температуре, как и в сухом воздухе, увеличение напряжения преодолевает полевой эффект пространственного заряда, снижая

удельное поверхностное сопротивление (ρ). Температурные зависимости удельного сопротивления в сухом и влажном воздухе схожи (30-250 °C) из-за полосы локализованных электронных состояний. Во влажном воздухе нейтрализация ионов кислорода уменьшает приповерхностный пространственный заряд, снижая влияние напряженности поля на ρ с ростом температуры (параллельный ход зависимостей ρ). При температурах выше 250 °C десорбция водорода и ОН-радикалов снижает концентрацию электронов, увеличивая ρ .

6 Исследование газовой чувствительности алмазографитовых пленочных структур к парам воды и ацетона

Получены зависимости вольт-амперных характеристик (ВАХ) и удельных поверхностных сопротивлений алмазографитовых структур от температуры при воздействии сухого и влажного воздуха, а также ацетона. Удельное сопротивление в сухом воздухе в 3-4 раза выше, чем во влажном, и в 7-8 раз выше, чем в парах ацетона. Амплитуда и крутизна максимума на температурной зависимости удельного сопротивления, наблюдаемого при $T = 80$ °C, обратно пропорциональны величине приложенного напряжения. При измерениях в сухом воздухе при напряжениях инжекции больше 40 В удельное сопротивление линейно уменьшается с увеличением температуры.

Изменения ВАХ и удельных поверхностных сопротивлений алмазографитовых структур в сухом воздухе могут быть описаны с использованием теории токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ). Установлено существование у края зоны проводимости полосы с высокой плотностью локализованных электронных состояний с энергией около 0,032 eV, простирающейся в запрещенную зону на глубину, не превышающую 0,039 eV. Влияние этой полосы определяется величиной пространственного заряда захваченных ловушками электронов. Уменьшение влияния ловушек обусловлено ростом концентрации равновесных носителей заряда с увеличением температуры, увеличением времени жизни носителей и уменьшением времени пролета электронов между электродами с увеличением

напряженности поля. При высоких напряженностях поля инъекции зависимости удельного сопротивления от температуры не имеют экстремумов, приобретают линейный характер и уменьшаются с ее увеличением.

7 Влияние адсорбции газовых сред на поверхностную электропроводность алмазграфитовой пленочной структуры

На поверхностную электропроводность алмазграфитовых пленочных структур, наряду с пространственным зарядом в ловушках захвата, значительное влияние оказывает адсорбция атомов из окружающей среды. Адсорбция атомов с различной электронной структурой приводит к формированию локализованных состояний донорного или акцепторного типа, что перераспределяет подвижные носители заряда в приповерхностной области и изменяет ее удельную электропроводность. При контакте с кислородом происходит хемосорбция, в результате которой ионы кислорода связывают свободные электроны решетки. Взаимодействие с молекулами воды приводит к диссоциации и захвату протона хемосорбированным ионом кислорода, снижая поверхностную плотность отрицательного заряда и уменьшая удельное поверхностное сопротивление.

Несмотря на значительные различия в удельном сопротивлении, измеренном в различных газовых средах, температурные зависимости удельного сопротивления демонстрируют схожий характер, обусловленный полосой локализованных электронных состояний в аморфной углеродной пленке. Во влажном воздухе влияние напряженности внешнего поля на удельное сопротивление снижается с повышением температуры из-за дипольной поляризации поверхности. Другим фактором является десорбция радикалов ОН- при высоких температурах, что уменьшает поверхностную концентрацию электронов и приводит к увеличению удельного сопротивления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения бакалаврской работы можно сделать следующие выводы:

1. В алмазографитовых пленочных структурах наряду с омическим током присутствует туннельная компонента, обусловленная прохождением электронов через потенциальные барьеры, связанные с шероховатостью поверхности. Эта туннельная компонента снижает вероятность электротеплового пробоя при воздействии высоких импульсных электрических полей, препятствуя ударной ионизации, что позволяет увеличить рабочее напряжение и ток в полевых источниках электронов.

2. Алмазографитовые пленочные структуры обладают рядом преимуществ в качестве сенсорных элементов, таких как экологическая безопасность, высокая газочувствительность, простота и экономичность изготовления, а также высокая восстановительная способность, обеспечивающая возможность многократного использования.

3. Установлена высокая разрешающая способность углеродных газовых сенсоров по газочувствительности к сухому воздуху, парам воды и ацетону. Обнаружено, что поверхностное сопротивление уменьшается в ряду: сухой воздух – пары воды – пары ацетона.

4. Выявленные закономерности влияния напряжения инжекции электронов, температуры и влажности воздуха на вольт-амперные характеристики и удельные поверхностные сопротивления алмазографитовых пленочных структур позволяют установить особенности их электронной структуры, механизмы детектирования газовых сред и оптимизировать параметры режимов детектирования в различных условиях эксплуатации.