Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Радиофизический факультет
Кафедра полупроводниковой электроники

ДОПУСТИТЬ К ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ГЭК
Руководитель ООП к. ф.-м. наук
_____А.Г. Коротаев
«20» 06 2019 г.

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД
об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы (диссертации)

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРОВ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА

по основной образовательной программе подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре
направление подготовки 03.06.01 – Физика и астрономия

Алмаев Алексей Викторович

Научный руководитель
д. физ.-мат. наук, профессор
_____В.П. Гермогенов
«20» 06 2019г.

Автор работы
аспирант
_____А.В. Алмаев

Томск-2019

Актуальность работы

Развитие водородных технологий требует разработки высокочувствительных водородных сенсоров со стабильными параметрами в процессе эксплуатации. Такие устройства могут быть использованы для обнаружения утечек водорода в рабочей зоне атомных электростанций [1], подводных лодок [2], на уровне 0,1-0,5 от нижнего концентрационного предела распространения пламени, который составляет 4 об. %. Сенсоры еще более низких концентраций водорода в диапазоне 10-120 ppm, стабильные в условиях высокой влажности (RH>80 %), необходимы для разработки систем диагностики непереносимости лактозы, болезней кишечника и цирроза печени при анализе выдыхаемой человеком смеси [3,4]. Для решения этих задач целесообразно использовать чувствительные элементы на основе диоксида олова, свойства которого можно регулировать введением металлических добавок в объем и на поверхность. Эффективность такого подхода была экспериментально продемонстрирована в ряде исследований, проведенных на пленках толщиной > 500-1000 нм, полученных по толстопленочной технологии. Отсутствуют исследования тонких нанокристаллических пленок, полученных методами магнетронного напыления, которые в сочетании с микроэлектронной технологией позволяют получить за один технологический цикл большое количество миниатюрных чувствительных элементов с идентичными характеристиками.

В настоящее время усилия учёных в этой области направлены на снижение дрейфа свойств сенсоров на основе SnO_2 при длительных испытаниях, изучение режимов термоциклирования и влияния металлических добавок. Установлены закономерности влияния хемосорбции O_2 на величину изгиба энергетических зон $e\varphi_{s0}$ на границах раздела кристаллов SnO_2, где e – заряд электрона; φ_{s0} – поверхностный потенциал при концентрации водорода n=0 [5–7]. Предложены модели взаимодействия молекул H_2 и H_2O с поверхностью SnO_2 [7,8], согласно которым, на поверхности полупроводника формируются OH^-, которые затем нейтрализуются и десорбируются. Предполагается, что в процессе формирования, все ОН группы отдают электроны в зону проводимости SnO_2. Однако это представление слабо обоснованно. Предложены механизмы транспорта электронов в поликристаллических пленках SnO_2 [8,9]. В работах [7,10,11] представлены методы определения $e\varphi_{s0}$, которые отличается сложной теоретической основой, и противоречит результатам большинства работ, что вероятно вызвано ошибкой эксперимента и неверными предположениями. Интерес представляет исследование свойств сенсоров при длительных испытаниях и в режиме термоциклирования, который позволяет задавать селективность и снизить потребляемую датчиками энергию [12].

Объект, предмет, цель и задачи исследования

Объектом исследований являются тонкие пленки диоксида олова, легированные сурьмой, с каталитическими добавками Pt/Pd, Au и Ag на поверхности, и добавками Au, Ag+Y в объеме.

Целью работы является разработка физических основ функционирования водородных сенсоров на основе тонких пленок SnO_2, легированных сурьмой, с каталитическими добавками Pt/Pd, Au и Ag на поверхности, добавками Au, Ag+Y в объеме, в условиях длительных испытаний и при работе в режиме термоциклирования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие *задачи*:

1. Разработать метод определения изгиба энергетических зон на границах раздела кристаллов диоксида олова и исследовать влияние концентрации водорода, влажности, рабочей температуры сенсора и металлических добавок на его величину.

2. Решить кинетическое уравнение процесса адсорбции молекул водорода на поверхности SnO_2, с учетом того, что только часть формирующихся при этом ОН групп будет находиться в нейтральном состоянии и сможет десорбироваться.

3. Установить закономерности дрейфа характеристик сенсоров водорода на основе диоксида олова при длительных испытаниях, и предложить методы повышения повторяемости результатов измерений приборами.

Предметом исследований является физико-химическая модель процессов, имеющих место при взаимодействии молекул водорода и воды с тонкими пленками диоксида олова, легированными сурьмой, с каталитическими добавками Pt/Pd, Au и Ag на поверхности, добавками Au, Ag+Y в объеме, при работе в режиме термоциклирования и длительных испытаниях.

Научная новизна

Разработан метод определения изгиба энергетических зон из анализа временной зависимости проводимости сенсоров в режиме термоциклирования. Сформулированы условия для реализации этого метода.

Предложена модель адсорбции молекул H_2 и H_2O на поверхность SnO_2 с учётом наличия на поверхности тонких пленок диоксида трёх типов адсорбированных частиц (O^-, OH, OH^-).

Для сенсоров с разными металлическими добавками установлены зависимости изгиба энергетических зон, проводимости и отклика от влажности воздуха, концентрации водорода и рабочей температуры сенсоров. Показано, что каждой металлической добавке соответствует свое значение степени диссоциации молекул H_2 и H_2O на поверхности его частиц.

Определены процессы, обуславливающие дрейф свойств датчиков при длительных испытаниях. Предложен механизм синергетического эффекта добавок Ag+Y в объеме пленок на дрейф характеристик сенсоров при длительных испытаниях.

Практическая и научная значимость

Разработанный метод определения величины изгиба энергетических зон применим для исследования сенсоров на основе других материалов. Из созданной модели взаимодействия молекул водорода и воды с поверхностью SnO_2 следует, что при исследовании адсорбции молекул других газов, особенно водородосодержащих, на поверхности металлооксидных полупроводников необходимо учитывать наличие адсорбированных частиц O^-, OH и OH^-.

Предложен механизм влияния металлических добавок на газочувствительные характеристики сенсоров и их дрейф при длительных испытаниях. Показано, что путем подбора металлических добавок можно управлять чувствительностью сенсоров к водороду и влажности воздуха.

Показана возможность определения концентрации водорода двумя способами в диапазоне изменения n от 10 до $5 \cdot 10^3$ ppm. Максимальная ошибка в определении концентрации H_2 не превышает 5 %. Предложены рекомендации по оптимизации работы сенсоров в режиме термоциклирования и снижению дрейфа характеристик приборов при длительных испытаниях

Методология исследования

Для разработки моделей физико-химических процессов на поверхности тонких пленок SnO_2 при взаимодействии с молекулами водорода и воды решалось кинетическое уравнение, основанное на положениях теорий адсорбции Ленгмюра и электронных процессов на поверхности полупроводников при хемосорбции частиц газов, предложенной Волькенштейном. Полученные выражения подтверждаются экспериментальными данными. Многие численные значения величин, рассчитанные и полученные экспериментально, совпадают с литературными данными.

Тонкие пленки SnO_2 были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе в кислородно-аргоновой плазме мишени, представляющей собой сплав

олова и сурьмы. В качестве подложек использовались полированные пластины поликристаллического сапфира толщиной 150 мкм. Диаметр сапфировых подложек составлял 30 мм. Условия напыления всех пленок были следующими: рабочее давление в камере $8{,}5\times10^{-3}$ мбар и мощность 70 Вт, подложка находилась при комнатной температуре. Концентрация кислорода в смеси $Ar+O_2$ поддерживалась на уровне 56,1±0,5 об. %. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 70 мм. Время осаждения SnO_2 составило 24 минуты для формирования необходимой толщины пленок. При помощи АСМ установлено, что толщина исследуемых пленок составляет 90 – 110 нм.

Для введения добавок Au и Ag+Y в объем пленок на поверхность распыляемой части мишени помещали кусочки этих металлов. Ультратонкие каталитические слои Pt/Pd, Ag и Au наносили на поверхность диоксида олова методом магнетронного распыления на постоянном токе металлических мишеней. Условия осаждения слоев Pt/Pd, Ag и Au: рабочее давление в камере $8{,}5\times10^{-3}$ мбар и мощность 70 Вт, пластины находились при комнатной температуре. Сначала осаждался палладий в течение 15 секунд, затем платина в течение того же времени. Каталитические добавки золота и серебра также наносились в течение 15 секунд.

Нагреватель на обратной стороне подложки и электрические контакты к чувствительными слоям формировались путем напыления платины на сапфировые пластины, нагретые до 773 *K* с последующей фотолитографической гравировкой перед магнетронным осаждением пленок SnO_2. Для формирования чувствительных элементов определенной формы и размера использовались две операции фотолитографии.

Все изготовленные пластины с пленками SnO_2 подвергали отжигу в атмосфере при 723 *K* в течение 24 часов. После резки датчики имели размер 0.7x0.7 $мм^2$ с площадью чувствительного слоя 0.3x0.3 $мм^2$.

Для исследования толщины, микрорельефа и размеров зерен тонких пленок использовали метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Установление элементного состава пленок проводилось при помощи ожэ-электронной (ОЭС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопий (РФЭС) на специально изготовленных образцах большой площади.

Для измерения характеристик четыре сенсора одновременно помещались в кварцевую камеру объемом 1 литр, оборудованную вентилятором. Для контроля и задания уровня влажности через камеру прокачивали два потока воздуха с регулируемыми скоростями: один поток осушался цеолитным фильтром, а второй пропускали через барботер. Контроль влажности осуществлялся емкостным датчиком HIH-4000 фирмы Honeywell, расположенным в камере. Необходимую концентрацию газа вводили с помощью шприцевого дозатора. В качестве источника водорода использовался баллон из смеси водорода (4,02 об. %) и воздуха. Приложенное напряжение к тонким пленкам SnO_2 составляло 2,5 В.

Также использовалась высокоточная установка проточного типа, задающая необходимую концентрацию водорода при помощи регуляторов - расходомеров газа фирмы Bronkhorst. В этом случае в качестве чистого воздуха использовалась смесь азота и кислорода высокой чистоты. В условиях эксперимента общий расход газа через измерительную камеру объемом 0,6 л составлял 3.0 л/мин. Измеряемые значения проводимости сенсоров при использовании двух типов стенда в одинаковых условиях совпадали.

Основные результаты исследования

Используя явление инерционности процесса десорбции ионов кислорода с поверхности полупроводника разработан экспрессный метод определения величины изгиба энергетических зон на границах раздела кристаллов SnO_2 в поликристаллической тонкой пленке диоксида олова на основе анализа временной зависимости проводимости сенсоров в режиме термоциклирования. Для этого был проведен детальный анализ

температурных зависимостей величин, определяющих проводимость сенсоров. Погрешность метода составляет 0,01 эВ. Рабочие температуры сенсоров в режиме определения изгиба энергетических зон необходимо выбирать из диапазона 473 – 773 K. При этих температурах основной формой хемосорбированного кислорода является O^-. В противном случае метод не применим. Для определения $e\varphi_{s0}$ достаточно 6 секунд, что на несколько порядков быстрее по сравнению с другими методиками.

Уменьшение изгиба энергетических зон на границах раздела кристаллов SnO_2 в поликристаллической плёнке диоксида олова имеет место, как при увеличении концентрации водорода, так и при увеличении влажности в газовоздушной смеси за счет снижения отрицательного заряда на поверхности полупроводника. Описать зависимости изгиба энергетических зон от температуры сенсоров, концентрации водорода и влажности воздуха возможно только с учётом наличия на поверхности SnO_2 трёх типов адсорбированных частиц: O^-, OH, OH^-.

При длительных испытаниях, для сенсоров, характеристики которых изменяются, изгиб энергетических зон увеличивается главным образом за счет роста поверхностной плотности хемосорбированных ионов кислорода.

Роль частиц металлических добавок на поверхности и в объеме SnO_2 заключается в задании определенных значений степеней диссоциации молекул H_2 и H_2O в газовой смеси чистый воздух + H_2, что в конечном итоге и приводит к различиям откликов сенсоров разных серий. Однако это справедливо, если все добавки стремятся сегрегироваться на поверхности. Добавки золота и серебра в процессе отжига и последующей эксплуатации сенсоров наблюдаются именно на поверхности пленок. Было проведено детальное исследование сенсоров на основе тонких пленок Pt/Pd/SnO_2:Sb, Ag, Y, которые отличаются одновременно и высокой чувствительностью к водороду, низким дрейфом, и низкой чувствительностью к влажности, при помощи АСМ, ОЭС и РФЭС. Из анализа результатов используемых методик следует, что имеет место синергетический эффект: в присутствии наночастиц серебра ионы Y^{3+} активно образовывают прочные связи с решеточным кислородом, а атомы водорода взаимодействуют только с хемосорбированными ионами кислорода. Этот процесс противодействует увеличению плотности центров адсорбции для кислорода, изгиба энергетических зон и отклика на водород.

Дрейф характеристик сенсоров и изменение структуры пленок диоксида олова при длительных испытаниях обусловлены восстановлением SnO_2 атомарным водородом, образованным в результате диссоциации молекул H_2O. Приповерхностная часть полупроводника постепенно освобождается от решеточного кислорода, в результате чего увеличивается количество нестехиометрического олова, являющегося центром адсорбции для кислорода. Для снижения дрейфа характеристик приборов необходимо выбирать металлические добавки, обеспечивающие низкую степень диссоциации молекул H_2O. В качестве дрейфа характеристик сенсоров понимается увеличение отклика сенсоров с течение времени эксплуатации. Исследование морфологии поверхности сенсоров методом АСМ показали, что в ходе испытаний кристаллы увеличиваются в размерах и принимают сферическую форму. Стоит отметить, что в области низких концентраций 10 – 100 ppm характеристики всех сенсоров, кроме образцов модифицированных золотом, не изменяются. Однако, при дальнейшем увеличении концентрации водорода отличаются стабильностью только образцы с комплексными добавками Ag + Y в объеме SnO_2.

Разработан метод определения концентрации водорода в газовоздушной смеси на основе результатов измерений характеристик сенсоров в режиме термоциклирования. Для минимизации ошибок в определении концентрации водорода уровни влажностей газовой смеси, в которой проводится калибровка, и испытуемой газовой смеси, должны совпадать. В случае использования усредненных значений параметров, необходимых для определения концентрации водорода в газовоздушной смеси, по влажности, ошибка в определении концентрации H_2 при $n \leq 40$ ppm составляет 10 %, а при $n > 40$ ppm – 5 %.

Список публикаций по теме исследования

1. Hydrogen sensors – A review / T. Hübert [et al.] // Sens. Actuators, B. – 2011. – Vol. 157. – P. 329–352.

2. Air contaminants in a submarine equipped with air independent propulsion / O. Persson [et al.] // J. Environ. Monit. – 2006. – Vol. 8. – P. 1111–1121.

3. Implementation and interpretation of hydrogen breath tests / A. Eisenmann [et al.] // J. Breath Res. – 2008. – Vol. 2. – Article ID 046002, 9 p.

4. Low-temperature prototype hydrogen sensors using Pd-decorated SnO_2 nanowires for exhaled breath applications / N. Kien // Sens. Actuators, B. – 2017. – Vol. 253. – P. 156–163.

5. Kinetics of gas response to reducing gases of SnO2 films, deposited by spray pyrolysis / G. Korotcenkov [et al.] // Sens. Actuators, B. – 2004. – Vol. 98. – P. 41–45.

6. Кривецкий В.В. Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров / В. В. Кривецкий, М. Н. Румянцева, А. М. Гаськов // Успехи химии. – 2013. – Т .82, № 10. – С. 917–941.

7. Гаман В. И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров: монография / В. И. Гаман. – Томск: Издательство НТЛ, 2012. – 112 с.

8. Мясников И. А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / И. А. Мясников, В. Я. Сухарев, Л. Ю. Куприянов. – М.: Наука, 1991. – 327 с.

9. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров / Р. Б. Васильев [и др.] // Успехи химии. – 2004. – Т. 74, № 10. – С. 1019–1038.

10. Bias dependent sensitivity in metal-oxide gas sensors / A. Varpula [et al.] // Sens. Actuators, B. – 2008. – Vol. 131. – P. 134–142.

11. Transient characterization techniques for resistive metal – oxide gas sensors / A. Varpula [et al.] // Sens. Actuators, B. – 2011. – Vol. 159. – P. 12–26.

12. Korotcenkov G. Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters. Part 1: Improvement of sensor sensitivity and selectivity (short survey) / G. Korotcenkov, B. K. Cho // Sens. Actuators, B. – 2013. – Vol. 188. – P. 709–728.

АНТИПЛАГИАТ
ТВОРИТЕ СОБСТВЕННЫМ УМОМ

Отчет о проверке на заимствования №1

Автор: almaev_alex@mail.ru / ID: 3284677
Проверяющий: (almaev_alex@mail.ru / ID: 3284677)

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- http://users.antiplagiat.ru

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 19
Начало загрузки: 21.06.2019 07:23:46
Длительность загрузки: 00:00:01
Имя исходного файла:
Nauchny_doklad_Almaev
Размер текста: 338 кБ
Символов в тексте: 17318
Слов в тексте: 2085
Число предложений: 175

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 21.06.2019 07:23:48
Длительность проверки: 00:00:00
Комментарии: не указано
Модули поиска: Модуль поиска Интернет

ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
29,51%	0%	70,49%

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.
Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.
Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.
Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.
Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.
Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	26,84%	28,63%	Электрические и газочувств...	http://ams.tsu.ru	02 Окт 2018	Модуль поиска Интернет	64	68
[02]	2,66%	24,03%	Электрические и газочувств...	http://ams.tsu.ru	06 Ноя 2018	Модуль поиска Интернет	6	59
[03]	0%	0,67%	https://esu.citis.ru/ikrbs/1Evh...	https://esu.citis.ru	20 Мар 2018	Модуль поиска Интернет	0	2

Еще источников: 1
Еще заимствований: 0%