

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

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ
СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 4091 группы
направления 22.03.01 «Материаловедения и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
института физики

Мочалова Александра Алексеевича

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.

Газочувствительные материалы, а также датчики на их основе находят все большее применение в современном мире. Такие материалы представляют собой структуры, электрические свойства которых изменяются при адсорбции газовой фазы на их поверхности или в объеме. На сегодняшний день достигнуты существенно большие успехи в создании приборов и устройств, а также систем на их основе, применяемых для анализа газовой фазы окружающей среды [1]. Применение полупроводниковых слоев обеспечивает низкую себестоимость и энергопотребление систем для анализа состава газовой фазы окружающей среды [2, 3]. На данный момент широко распространено использование широкозонных металлоксидных слоев, что обусловлено широким спектром детектирования газов различной природы, как органической, так и неорганической. Одним из главных недостатков большинства таких материалов является их относительно низкая чувствительность при комнатной температуре ($\sim 20-25^{\circ}\text{C}$), поэтому для удовлетворительной работы необходим нагрев до высоких температур, которые в зависимости от структуры, технологии и исходных материалов могут варьироваться в пределах от 200°C до 400°C . Недостаток обусловлен повышением энергопотребления и ограничением на использование в различных средах, таких как взрывоопасные, а также на детектирование некоторых органических и биологических объектов [2, 3]. Одним из перспективных материалов, обладающим удовлетворительной чувствительностью при комнатной температуре является оксид цинка (ZnO). В ряде работ [4 - 6] были исследованы тонкие пленки ZnO , изготовленные различными методами, в том числе и золь-гель методом [6]. В каждой из работ время и температура отжига на финальной стадии получения тонких пленок было различным. Так, например, в работе [4] время отжига составляло 6 часов при температуре 500°C , а в работе [7] – 10 минут при температуре 300°C .

Целью выпускной квалификационной работы является Исследование влияния условий термообработки на газочувствительные свойства тонких

пленок оксида цинка, полученных золь-гель методом, для оптимизации их сенсорных характеристик при комнатной температуре.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Построение динамической модели формирования поликристаллических слоев оксида цинка, синтезированных методом золь-гель технологии, с помощью их высокотемпературной обработки в кислородсодержащей атмосфере;

2. Разработка стационарной модели адсорбции многокомпонентных газовых смесей на поверхности зерен поликристаллических слоев широкозонных полупроводниковых образцов оксидов металлов;

3. Изучение и анализ влияния технологических параметров получения пленок оксида цинка на их сенсорные свойства.

Дипломная работа занимает 112 страниц, имеет 58 рисунков и 6 таблиц.

Обзор составлен по 32 информационным источникам.

Во введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой рассмотрение вида зонных диаграмм монокристаллических полупроводниковых материалов, а также основных закономерностей, определяющих электропроводность полупроводников и основные закономерности адсорбции/частиц газа на поверхности полупроводников, определяющие концентрацию носителей заряда в их объеме при наличии частиц газа на поверхности.

Второй раздел работы представляет собой рассмотрение и численное моделирование влияния технологических параметров в процессе термообработки при получении газовых сенсоров на основные параметры, определяющие газочувствительные свойства сенсоров, а также моделирование зависимости отклика газового сенсора, на основе тонких пленок оксида цинка от концентрации паров этанола в напускаемой смеси с учетом того, что в напускаемой смеси находится кислород.

В *третьем разделе* работы рассмотрен золь-гель метод изготовления тонких пленок для полупроводниковых сенсоров, а также представлен метод синтеза газочувствительных пленок оксида цинка при помощи золь-гель метода.

В *четвертом разделе* работы представлено описание экспериментальной установки и методики измерений, результаты, полученные в ходе эксперимента для 5 образцов оксида цинка без системы контактов, а также для 5 образцов оксида цинка с системой контактов.

Основное содержание работы

Появление в окружающей среде частиц газа приводит к частичному заполнению адсорбционных центров на поверхности полупроводника и возникновению поверхностных электронных состояний донорного и акцепторного типа. Индуцированные поверхностные состояния в запрещенной зоне материала могут заполняться свободными носителями заряда (электронами или дырками) из объема полупроводника, что приводит к появлению заряда Q_s вблизи его поверхности.

Адсорбционное равновесие на поверхности зерен поликристаллических слоев, находящихся в атмосфере, содержащей газовую смесь из $\mathcal{A}$ газов-окислителей и $\mathcal{D}$ газов-восстановителей, поддерживается за счет нейтральной формы адсорбции.

На поверхности зерна полупроводникового сенсора справедливо уравнение электронейтальности следующего вида:

$$1 + \delta \frac{\frac{\eta_d}{n} - \frac{n}{\eta_a}}{1 + \frac{\eta_d}{n} + \frac{n}{\eta_a}}, \quad (1)$$

где n – концентрация носителей заряда (электронов в случае полупроводника n -типа), η_d и η_a – доля заполненных поверхностных энергетических уровней носителями заряда из объёма полупроводника донорного и акцепторного типа соответственно, δ – степень дисперсности полупроводникового образца, которая для зерна сферической формы определяется выражением:

$$\delta = \frac{N_S S}{N_D V} = \frac{3N_S}{N_D r}, \quad (2)$$

где N_S – концентрация поверхностных атомов, N_D – концентрация донорных уровней в объёме зерна, S – площадь поверхности зерна, V – объём зерна, r – радиус сферического зерна.

Решение уравнения (1) возможно аналитически и дается выражением:

$$n_{\pm} = \frac{-\eta_a \pm \sqrt{\eta_a(4\delta^2\eta_d + \eta_a - 4\eta_d)}}{2(1 - \delta)}, \quad (3)$$

Таким образом, как видно из аналитического решения уравнения (30) концентрация электронов зависит от свойств системы адсорбат-адсорбент, а также от физических свойств адсорбента, таких как радиус сферического зерна и концентрация донорных уровней. Рассмотрим влияние условий термообработки на значение указанных выше параметров адсорбента, поскольку в приложения газовой сенсорики чувствительные элементы вне зависимости от технологии их получения на финальной стадии процесса проходят высокотемпературную обработку.

В результате процесса нуклеации образуются твердофазные зародыши, рост которых может быть описан теорией Оствальда, справедливой на поздних стадиях нуклеации, то есть в рамках описываемых нами явлений полностью оправдывающий свое применение. При этом теория Оствальда справедлива для диффузионно-контролируемых процессов. В рамках данной теории созревания средний радиус r сферического зерна является функцией времени и определяется выражением [8]:

$$r = \sqrt[3]{r(0)^3 + \frac{8\gamma c v D}{9RT} t}, \quad (4)$$

где $r(0)$ – радиус сферического зародыша в начале процесса роста (после окончания нуклеации), γ – поверхностная энергия зародыша, c – равновесная растворимость материала в растворе, v – молярный объем материала, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, D – коэффициент диффузии материала в растворе, определяемый законом Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (5)$$

где D_0 – коэффициент диффузии при бесконечно большой температуре, E_a – энергия активации процесса диффузии.

На рисунке 1 представлены зависимости радиуса сферического зерна оксида цинка от времени при различных температурах процесса отжига, полученные при помощи уравнения (4).

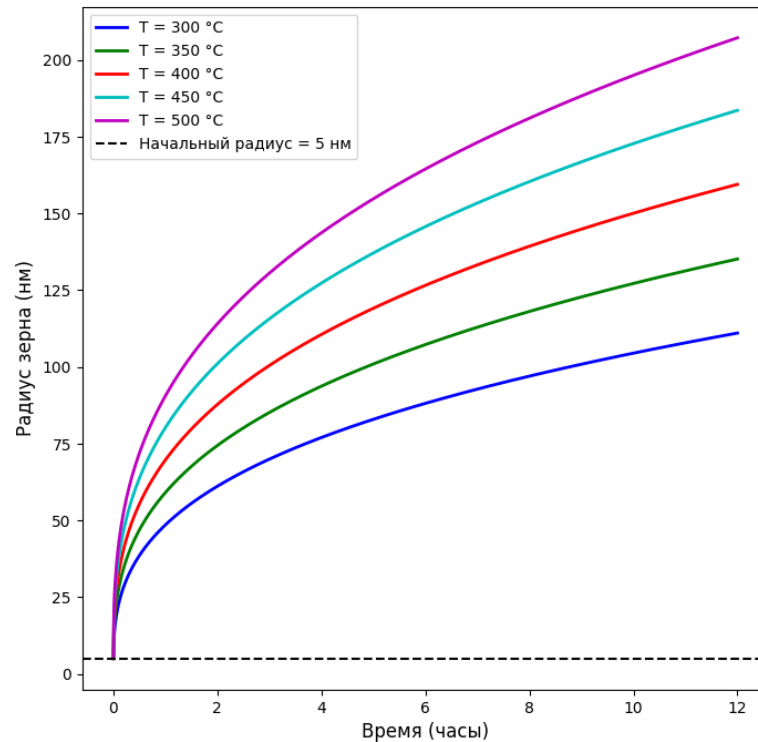


Рисунок 1 – Зависимости среднего радиуса сферического зерна оксида цинка от времени отжига при 5 различных температурах отжига

Известно [9], что для каждого твердого тела характерна некоторая равновесная концентрация вакансий. При этом эта равновесная концентрация поддерживается за счет их тепловой генерации в силу тепловых колебаний узлов кристаллической решетки твердого тела. Скорость тепловой генерации вакансий G_V задается выражением:

$$G_V = \nu_0 N \exp\left(-\frac{E_V}{kT}\right), \quad (6)$$

где ν_0 – частота колебаний атомов решетки, N – концентрация узлов решетки, E_V – энергия образования вакансии.

Для нестационарного случая уравнение диффузии вакансий в объёме сферического зерна:

$$D_V \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial N_d(r, t)}{\partial r} \right) \right) + G_V = \frac{\partial N_d(r, t)}{\partial t}, \quad (7)$$

где D_V – коэффициент диффузии вакансий.

В ходе решения уравнения (7) при помощи разностной схемы, а также метода прогонки получены распределения вакансий по радиусу сферического зерна для оксида цинка. На рисунке 2 представлено распределение вакансий по радиусу в разные моменты времени для образца, отожжённого при 400°C.

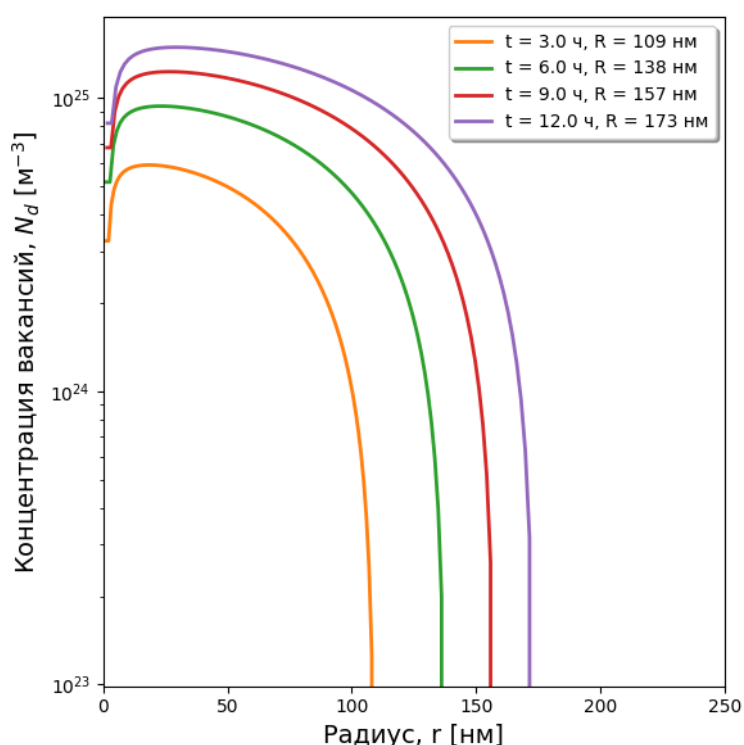


Рисунок 2 - Распределение концентрации по радиусу сферического зерна в разные моменты времени для образца, отожжённого при 400°C

Технологические параметры получения газочувствительных сенсоров на основе металлооксидных полупроводников определяют свойства получаемых структур, поскольку они определяют концентрации дефектов, размеры зерен и другие параметры микроструктуры полупроводников, в конечном счете определяющие величину отклика сенсора к различным газам. Выражение для отклика можем записать как относительное изменение проводимости пленки:

$$S = \frac{G_g - G_{ox}}{G_{ox}}, \quad (8)$$

где G_{ox} и G_g – значения проводимости пленки в сухом воздухе и парах пробы соответственно.

В результате численного моделирования по уравнению (1) с учетом параметров, задаваемых на рисунках 1 и 2 получены зависимости отклика от концентрации паров этанола в напускаемой смеси с учетом того, что напускаемая смесь содержит кислород, давление которого равно давлению насыщенных паров кислорода. Полученные зависимости представлены на рисунке 3.

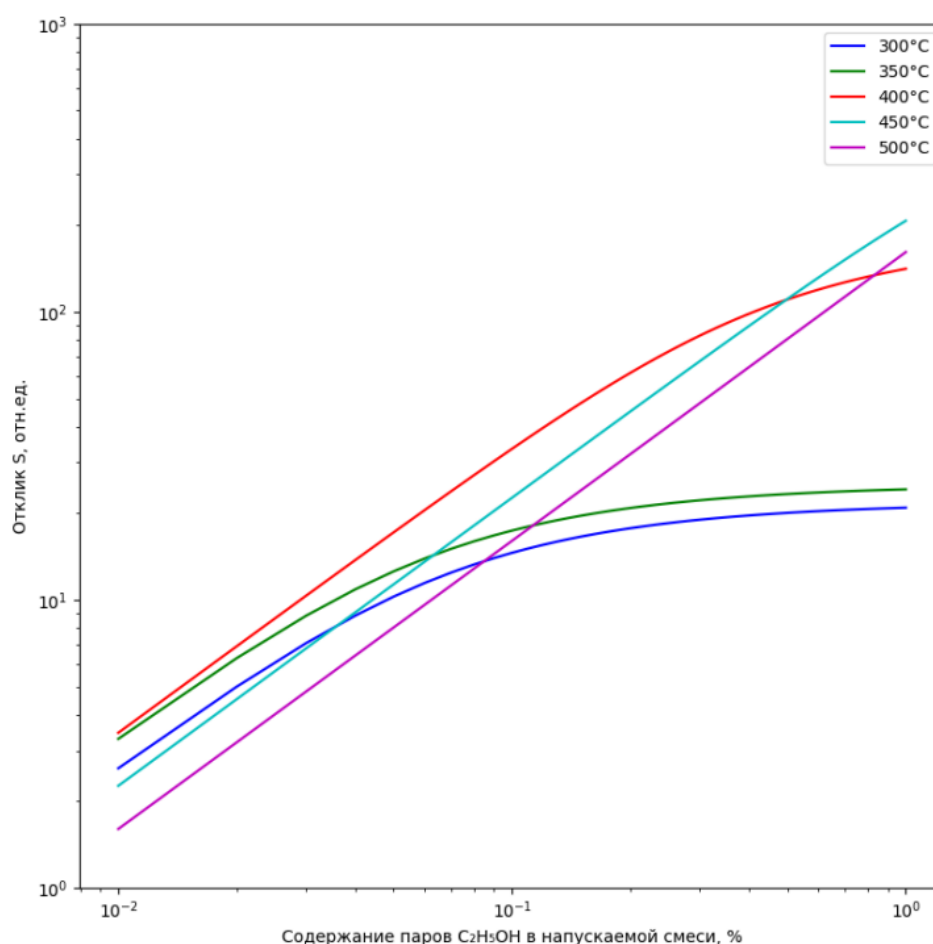


Рисунок 3 – Зависимости отклика электронов от содержания паров газавосстановителя (C₂H₅OH) для 5 образцов, отожженных при различных температурах

С целью экспериментального исследования были получены 5 образцов при помощи золь-гель технологии, отжигаемые при 5 различных температурах в

диапазоне от 300°C до 500°C с шагом 50°C. Экспериментальные зависимости отклика от концентрации паров этанола для образцов с системой контактов из хрома, напыленных в вакууме, представлены на рисунке 4.

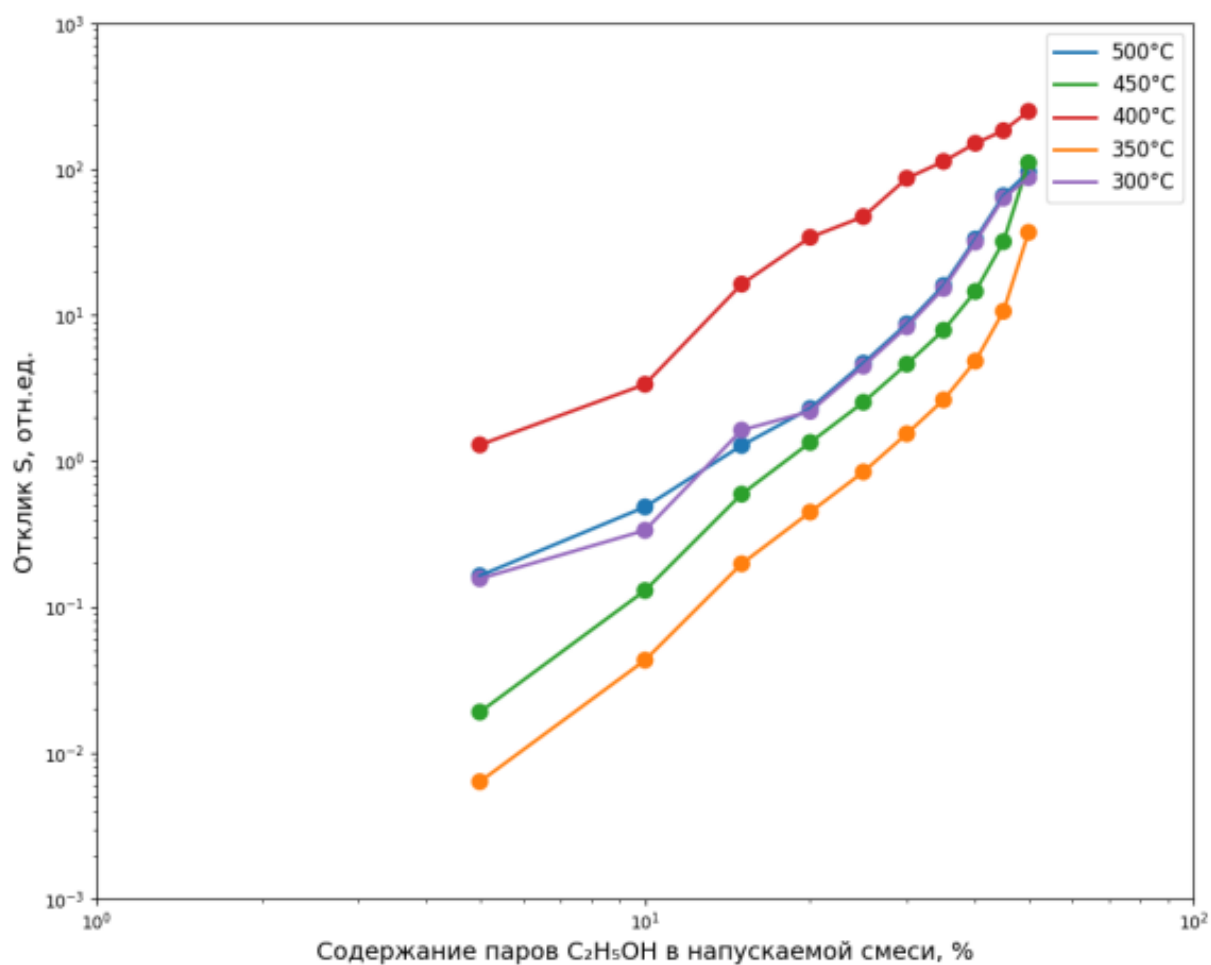


Рисунок 4 – Зависимости отклика образцов ZnO от концентрации паров этанола в напускаемой смеси

С целью исследования воспроизводимости сенсорных свойств полученных образцов производили напуск паров этанола по схеме, представленной на рисунке 5.

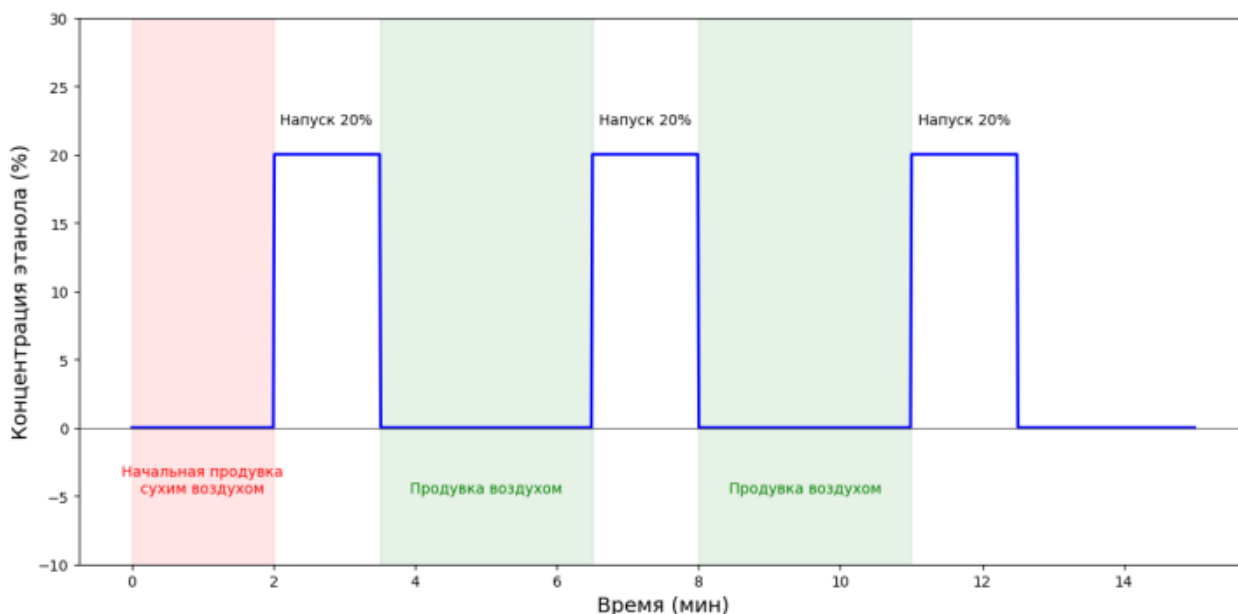


Рисунок 5 – Зависимость концентрации этанола в сухом воздухе при исследовании воспроизводимости полученных образцов

С целью определения воспроизводимости каждого из полученных образцов рассчитали величины отклик в каждом эксперименте и опыте, а также средние значения. В качестве критерия воспроизводимости выбрали критерий Кокрена. В результате обработки полученных экспериментальных данных было установлено, что воспроизводимостью сенсорных свойств обладают лишь образцы, отжигаемые при температурах 300°C и 400°C.

Заключение.

В ходе работы было проведено исследование влияния термообработки на газочувствительные свойства тонких пленок оксида цинка, полученных золь-гель методом. Основной целью исследования являлась оптимизация сенсорных характеристик пленок ZnO при комнатной температуре, что особенно важно для практического применения в газовых сенсорах с низким энергопотреблением и возможностью работы во взрывоопасных средах. В ходе работы были успешно решены поставленные задачи, включая получение тонких пленок ZnO с варьированием параметров отжига, изучение влияния времени и температуры отжига на электрические и сенсорные свойства, а также исследование концентрационных зависимостей отклика и чувствительности образцов к различным газам. Кроме того, были определены зависимости сопротивления и

отклика сенсоров от температуры отжига, а также времен отклика и восстановления от концентрации газа. Теоретическая часть работы включала детальный анализ зонного строения полупроводников, процессов адсорбции и десорбции газовых частиц на поверхности полупроводников, а также моделирование кинетики роста зерен и распределения вакансий в объеме сферического зерна ZnO. Было показано, что стационарное и нестационарное распределение вакансий кислорода в объеме зерна существенно зависит от температуры отжига и соотношения между энергией активации диффузии и энергией тепловой генерации вакансий. Это, в свою очередь, влияет на концентрацию носителей заряда и, следовательно, на сопротивление и газочувствительность пленок. Экспериментальная часть работы подтвердила теоретические выводы. Было установлено, что оптимальной температурой отжига для получения пленок ZnO с высокой газочувствительностью является 400°C. Образцы, отожженные при этой температуре, продемонстрировали наибольший отклик к парам воды и этанола при комнатной температуре, а также воспроизводимость сенсорных свойств. Кроме того, помимо наибольших значений отклика и чувствительности, а также воспроизводимости для данных образцов характерны наименьшие 80 времена отклика и восстановления, что позволяет сделать вывод, что температура отжига, равная 400°C, является оптимальной при создании сенсоров газа на основе тонких пленок оксида цинка по золь-гель технологии. Важным результатом работы стало также подтверждение влияния технологических параметров получения пленок (температуры и времени отжига) на их микроструктуру и электрофизические свойства. Моделирование роста зерен показало, что с увеличением температуры и времени отжига средний радиус зерен растет, что приводит к снижению пористости и удельной поверхности материала. Это согласуется с экспериментальными данными, где образцы, отожженные при более высоких температурах, демонстрировали меньшее изменение сопротивления при воздействии газов. Практическая значимость работы заключается в том, что полученные результаты позволяют оптимизировать технологический процесс

изготовления газовых сенсоров на основе ZnO для работы при комнатной температуре. Это открывает перспективы для создания энергоэффективных и безопасных сенсоров, способных детектировать широкий спектр газов, включая пары воды, этанола и другие газы.

В ходе выполнения практики были получены следующие результаты:

- получены расчетные зависимости отклика газовых сенсоров на основе тонких пленок оксида цинка от концентрации паров этанола в напускаемой смеси;
- сформированы и исследованы 10 образцов оксида цинка при помощи золь-гель метода;
- исследование полученных образцов показало существование оптимальной температуры отжига с точки зрения наилучших сенсорных свойств;
- экспериментальное исследование воспроизводимости полученных образцов показало, что образцы, отжигаемые при 300°C и 400°C, обладают воспроизводимостью сенсорных свойств.

Список использованных источников

- 1 Симаков, В. В. Неаддитивное влияние паров воды и освещения на проводимость пленки диоксида олова при комнатной температуре / В. В. Симаков, И. В. Синев, С. Б. Вениг // Известия высших учебных заведений. Прикладная нелинейная динамика. – 2018. – Т. 26, № 6. – С. 48-58.
- 2 Korotcenkov, G. Handbook of Gas Sensor Materials / G. Korotcenkov. – New York : Springer, 2014. – 454 p.
- 3 Patel, H. The Electronic Nose: Artificial Olfaction Technology / H. Patel. – New Delhi : Springer, 2013. – 247 p.
- 4 Pandya, H. J. Integration of ZnO nanostructures with MEMS for ethanol sensor / H. J. Pandya, S. Chandra, & A. L. Vyas. – Sensors and Actuators B: Chemical, 2012. – 923–928 p.
- 5 Herrán, J. The role of water vapour in ZnO nanostructures for humidity sensing at room temperature / I. Fernández, E. Ochoteco, G. Cabañero, & H. Grande. – Sensors and Actuators B : Chemical, 2014. – 239 – 242 p.
- 6 Erol, A. Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel process / A. Erol, S. Okur, B. Comba, Ö. Mermer, & M. Ç. Arıkan. – Sensors and Actuators B : Chemical, 2010. –174 – 180 p.
- 7 Kannan, P. K. A highly sensitive humidity sensor based on DC reactive magnetron sputtered zinc oxide thin film / P. K. Kannan, R. Saraswathi, & J. B. B. Rayappan. – Sensors and Actuators A : Physical, 2010 – 8 – 14 p.
- 8 Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии: учебное пособие / А. И. Гусев. – 2-е изд., испр. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 416 с.
- 9 Елманов, Г. Н. Физическое материаловедение. Том 1. Физика твердого тела В 6 т. /Г. Н. Елманов. – М. : МИФИ, 2007. – 636 с.