

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

(повне найменування вищого навчального закладу)

Фізичний факультет

(повне найменування інституту/факультету)

Кафедра експериментальної фізики

(повна назва кафедри)

Дипломна робота

бакалавра

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: «Дослідження впливу газових середовищ на електричні
характеристики тонких плівок диоксиду олова»

«The investigation of gas environment influence on the electrical properties of Tin
Dioxide thin films»

Виконав: студент денної форми навчання
напряму підготовки 6.040204 Прикладна фізика
Клочков Максим Олександрович

Керівник к.ф.-м.н., доц.Чебаненко А.П.

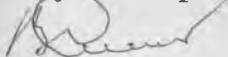
Рецензент н.с.Філевська Л.М.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ 10 від 06.06. 2017 р.

Завідувач кафедри



Сминтина В.А.

(підпис)

Захищено на засіданні ЕК № 1

протокол № 38 від 26.06. 2017 р.

Оцінка Відмінно / A / 90

(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова ЕК



(підпис)

Калінчак В.В.

ЗМІСТ

Вступ.....	3
1. Технології отримання тонких плівок SnO_2	4
1.1. Вакуумне плазмове напилення (PVD).....	4
1.2. Хімічне осадження з газової фази (CVD).....	5
1.3. Піроліз розпилюваної речовини.....	6
1.4. Золь-гель метод.....	7
1.5. Фотохімічне осадження (PCD).....	7
1.6. Магнетронне реактивне розпилення (MRS).....	8
2. Адсорбція на поверхні діоксиду олова.....	11
3. Електрофізичні властивості плівок діоксиду олова.....	15
3.1. Температурні характеристики.....	17
3.2. Електропровідність.....	18
3.3. Оптичні властивості.....	19
3.4. Газочутливість до середовища.....	20
4. Механізми газової чутливості плівок SnO_2	20
5. Технологія отримання досліджуваних плівок діоксиду олова.....	26
6. Схеми експериментальних установок і методика проведення вимірювань.....	27
7. Оптичні та люмінесцентні характеристики досліджуваних плівок SnO_2	30
8. Електричні характеристики досліджуваних плівок SnO_2	35
9. Вплив на електричні властивості досліджуваних плівок SnO_2 парів води та етилового спирту.....	38
Висновки.....	42
Література.....	43

ВСТУП

Газові датчики є важливими компонентами в системах контролю безпеки, так як існує безліч газів, які є шкідливими для життя і вибухонебезпечними при певних концентраціях у повітрі. Наприклад, у медичній галузі для моніторингу дихальної системи пацієнта потрібні датчики для виявлення вуглекислого газу і кисню. Іншим типовим застосуванням газових датчиків є моніторинг витоку токсичних і горючих газів у промислових і цивільних установах, а також контроль ефективності згоряння палива в автомобілі. Стаціонарні газові аналізатори встановлюються в шахтах, де є небезпека викиду метану. Перспективним напрямком є застосування газових датчиків в «розумних будинках», транспортних засобах, що працюють на нетрадиційних джерелах енергії.

Одним із перспективних матеріалів, що використовуються в якості газочутливого елемента датчика газу є диоксид олова (SnO_2). Але у цього матеріалу є деякі недоліки, наприклад, висока робоча температура і низька селективність. Класичним способом підвищення селективності та чутливості SnO_2 є застосування каталітичних добавок (платина, паладій, золото, мідь, вольфрам, оксиди лантанових та інших). Однак висока чутливість спостерігається тільки при високих температурах, тоді як при моніторингу в режимі реального часу дуже небезпечно контролювати склад газу в вибухонебезпечної навколишньої середовищі, так як висока температура може викликати вибух. Тому існує суттєва необхідність у розробці газових датчиків, які можуть працювати при кімнатній температурі з високим відкликом і поліпшеною селективністю. Однією з додаткових переваг, пов'язаних з використанням напівпровідникового датчика газу при кімнатній температурі є та, що не потрібно будь-якого нагрівального елемента.

В напівпровідниковому датчику газу на основі SnO_2 газу відбувається адсорбція на поверхні оксиду металу, що призводить до переміщення електронів в об'єм провідника, яке може бути виміряне і дозволяє кількісно оцінити концентрацію газу, що діє на датчик.

Для того щоб знизити робочу температуру металооксидного напівпровідникового датчика, посилити кінетику поверхневих реакцій, необхідно збільшити кількість доступних центрів адсорбції газу на поверхні плівки. Для рішення цієї проблеми використовують нанокристалічні матеріали, які мають більш високе відношення поверхні до об'єму утворення частинок.

Нами були синтезовані тонкі нанокристалічні плівки диоксиду олова з використанням оловмісткого прекурсор та полімеру – полівінілацетату.

Метою дипломної роботи є вивчення електрофізичних властивостей зазначених плівок SnO_2 та встановлення їх чутливості до наявності в оточуючій атмосфері парів води та етилового спирту при кімнатній температурі.

1. Технології отримання тонких плівок SnO_2

Відомо багато методів синтезу плівок оксидів металів у виробництві напівпровідникових датчиків газу. Фактори, які необхідно враховувати при виборі техніки виробництва: витрати (якщо плівки є дорогими, при низькому попиті вони матимуть лише обмежене застосування), чистота, пористість (якщо матеріал дуже пористий, площа поверхні для взаємодії з газом буде вищою, що дасть більш високу чутливість), надійність і відтворюванність.

Нанокристалічні порошки, товсті і тонкі плівки оксида металу можна синтезувати з використанням різних методів, таких як піроліз [1], золь-гель [2], хімічне осадження з парової фази (CVD) [3], напилення [4] та інші.

1.1 Вакуумне плазмове напилення (PVD)

У процесі напилення, як показано на рис. 1.1, підкладку поміщають у вакуумну камеру (газорозрядну трубку) з вихідним матеріалом (мішенню), і з інертним газом (зазвичай аргон) при низькому тиску. У розрядній трубці подається висока напруга поміж двох електродів, що утворює іонізацію іонів аргону. Позитивні іони аргону зміщуються до катоду з дуже високим імпульсом і вдаряють по мішені. Атоми, на поверхні мішені, отримують імпульс від іону аргону з цим імпульсом вони виходять у пароподібній формі і конденсуються

ВИСНОВКИ

1. Ширина забороненої зони досліджуваних наноструктурованих плівок SnO_2 становить біля 3,1 еВ. Концентрація вільних електронів при кімнатній температурі складає $9,4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Смуги фотолюмінесценції з максимумами $E_{m1} \approx 1,65 \text{ еВ}$ та $E_{m2} \approx 2,14 \text{ еВ}$ обумовлені випромінювальними переходами електронів із зони провідності на рівні $V_0(100^\circ)$ та $V_0(130^\circ)$, відповідно.

2. Прогрівання плівок SnO_2 у вакуумі, яке призводить до суттєвого збільшення їх електропровідності, зумовлено десорбцією кисню, внаслідок чого зменщується поверхневий запірний вигин енергетичних зон.

3. Зростання електропровідності досліджуваних плівок SnO_2 в атмосфері парів води або етилового спирту обумовлено дисоціативною адсорбцією молекул води на поверхні мікрочастин SnO_2 , в результаті якої виникають додаткові вільні носії заряду.

4. Оборотна зміна рівня провідності плівок SnO_2 при наявності (чи відсутності) в оточуючій атмосфері парів води та етилового спирту вказує на можливість застосування зазначених плівок в якості основи для сенсорів вологи та парів етилового спирту, працюючих при кімнатній температурі.



ЛІТЕРАТУРА

1. Shukur M.M. Optical properties of sprayed tin oxide films / M.M. Shukur, F.M. Hasson, M.M. Ali // The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering, Vol. 11, No.1, 2011 – pp. 152 - 159.
2. Brinker C.J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / Brinker C.J., Scherer G.W. // Academic Press Inc., 1990 – 908. 155p.
3. Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD). Principles, Technology, and Applications // New York: William Andrew Publishing LLC, 1999 – 505p.
4. Waite M.M. Sputtering Sources / M.M. Waite, S.I. Shah, D.A. Glocker // So-ciety of Vacuum Coaters, Spring Bulletin, Chapter 15, 2010 – pp.42 - 50.
5. Pushpalatha H.L. Deposition of Cadmium Sulphide Thin Films by Photochemical Deposition and Characterization / H.L Pushpalatha, R.Ganesha // Journal of nano- and electronic physics, Vol. 7, No. 1, 2015 – pp.1-3.
6. Амосова Л.П. Магнетронное напыление прозрачных электродов ИТО из металлической мишени на холодную подложку / Л.П. Амосова, М.В. Исаев // Журнал технической физики, том 84, вып. 10, 2014 – с.127 - 132.
7. Solzbacher F. A new SiC/HfB₂ based micro hotplate for metal oxide gassensors // Electrical and Computer engineering, Technical university of Ilmenau, 2003 – pp.251.
8. Wang C. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors / C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao // Sensors, 10(3), 2010 – pp. 2088 - 2106.
9. Cappus D. Polar surfaces of oxides: reactivity and reconstruction / D. Cappus, M. Habel, E. Neuhaus, M. Heber, F. Rohr, H.J. Freund // Surface Science, 337, 1995 – pp. 268 - 277.
10. Лазарев В.Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. М.: Наука, 1983. 239с.
11. Oprea A. et al. Conduction model of SnO₂ thin films based on conductance and Hall effect measurements //Journal of applied physics. – 2006. – Т. 100. - № 3. – с.1-10.

12. Гриневич В.С., Сердюк В.В., Смынтына В.А., Филевская Л.Н. Физико-химический механизм формирования параметров газовых сенсоров на основе оксидных материалов // Журнал аналитической химии. – 1990. – Т.45. – Вып.8. – с.1521 – 1525.

13. Панкратов Е.М. /Технология полупроводниковых слоев двуокиси олова./ Е.М. Панкратов., В.П.Рюмин., Н.П. Щелкина., М.: Энергия. 1969. 56с.

14. Максимович Н.П., Дышель Д.Е., Еремина Л.Э. Полупроводниковые сенсоры для контроля состава газовых сред // Журн. аналит. химии. – 1990. – Т.45. – №7. – с.1312–1316.

15. Волькенштейн Ф.Ф. / Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции // М.: Наука, 1987. – 432с.

16. Гутман Э.Е. Влияние адсорбции свободных атомов и радикалов на электрофизические свойства полупроводниковых окислов металлов // Журн. физ. химии, 1984. - Т. LVIII. - Вып.4. - с. 801 - 821.

17. Ihokura H. SnO₂ - based inflammable gas sensor // Ph. D. Thesis, 1983. – P.52–57.

18. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂ - based elements // Sensor and Actuators, 1991. -Vol. B.- № 3.-P.147 - 155.

19. Ippommatsu M., Ohnishi H., Saski H., Matsumoto T. Study on the sensing mechanism of tin oxide flammable gas ensor using the Hall effect // J. Appl. Phys., 1991. - Vol. 69(12). - № 15. - P.8368 - 8374

20. Крылов П.Н., Гильмутдинов Ф.З., Романов Э.А., Федотова И.В. – Влияние термоотжига на оптические свойства нанокристаллических пленок сульфида цинка. – Физика и техника полупроводников, том 45, вып.11, 2011, с.1571-1575.

21. Гамарц А.Е., Канагаева Ю.М., Мошников В.А. – Определение концентрации носителей заряда в поликристаллических слоях селенида свинца на основе спектров отражения. – Физика и техника полупроводников, том 39, вып.6, 2005, с.667-668.

22. Уханов Ю.И. – Оптические свойства полупроводников. М., наука, 1997, 416с.
23. Мультиенсоры на основе пористых наноструктурированных материалов. – Под ред. Аверина И.А. – Пензенский государственный университет, 2013, с.302-305.
24. Kalinina M.V. et al. Temperature dependence of the resistivity for metal-oxide semiconductors based on tin dioxide. - Glass physics and chemistry, 2003, Vol.29, № 4, P.422-427.
25. В. С. Гриневич, Б. К. Сердега, Л. Н. Филевская, В. А. Смынтына – Неравновесные процессы в сенсорных наноструктурах, Одесса, 2015.
26. Алмаев А.В., Сергейченко Н.В., Рудов Ф.В. Влияние уровня влажности на характеристики сенсоров водорода на основе тонких плёнок SnO₂. - Мат. XX Международной научно-практической конф., 2014, Томск, с. 315-317.
27. Harrison P.G., Willett M.I. – Tin oxide surfaces: electrical properties of tin oxide del. – I. Chem. Soc. Faraday. Trans.1. – vol.85, №8, 1989, p.1921-1932.
28. Oiedo I., Gillan M.I. – First-principles study of the interaction of oxygen with the SnO₂ surface. – Surface Science, 2001, vol.490, №3, pp.221-236.
29. Rezhikov I.A., et al. – Anomalous temperature dependence of the conductivity of nanoporous ITO films. – Microelectronic engineering. – 2003, vol.69, №2. pp.270-273.