

На правах рукописи

Симаков Вячеслав Владимирович

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ
ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И РАЗРАБОТКА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Саратов 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО
"Саратовский государственный технический университет"

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Михайлова Антонина Михайловна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Насыров Ильгиз Кутдусович

доктор химических наук, профессор
Остапенко Геннадий Иванович

доктор химических наук, профессор
Серянов Юрий Владимирович

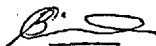
Ведущая организация: ОАО "Саратовское специальное
конструкторское бюро оптико-электронных
приборов" (г. Саратов)

Защита состоится "06" октября 2006 г. в 13 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при ГОУ ВПО "Саратовский государственный технический университет" по адресу: 410054, г. Саратов, Политехническая 77, Саратовский государственный технический университет, корпус 1, аудитория 319.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ГОУ ВПО "Саратовский государственный технический университет".

Автореферат разослан "06" сентября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ефанова В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Широкозонные полупроводники обладают рядом специфических свойств, которые позволяют на их основе создавать электрохимические преобразователи энергии и информации нового поколения. Поэтому исследование электрохимических свойств поверхности и гетерофазных границ раздела широкозонных полупроводников является одним из актуальных направлений в ионике твердого тела и твердотельной электронике. К основным преимуществам широкозонных материалов в первую очередь относятся широкий диапазон рабочих температур и высокие значения пробивного поля. Широкозонные полупроводники, как правило, обладают электронной и ионной составляющими проводимости, т.е. являются электронно-ионными проводниками. В таких материалах, наряду с электронными процессами, протекают ионные диффузионно-дрейфовые процессы, обусловленные ионным транспортом заряда в объеме материала и на его поверхности.

Многие широкозонные неорганические полупроводники, например, оксиды металлов, являются газочувствительными материалами, в которых возможен ионный транспорт адсорбированных на поверхности частиц газа. Поэтому развитие твердотельных химических сенсоров стимулирует исследования электрохимии поверхности газочувствительных материалов.

Важным фактором, определяющим развитие исследований поверхностных свойств широкозонных полупроводников, является тенденция к миниатюризации элементов электрохимических устройств, в первую очередь, химических сенсоров и химических преобразователей энергии. В ряде случаев, уменьшение геометрических размеров элементов структур оказывает влияние на их свойства. Особенно сильно это сказывается при переходе к тонким пленкам с нанометровыми размерами кристаллитов, что характерно для современных приложений.

Тонкопленочные газовые сенсоры отличаются от сенсоров на основе толстых пленок или спеченных слоев высоким быстродействием, низким энергопотреблением и возможностью интеграции в сложные устройства. Кроме того, существует принципиальная возможность формирования в виде микросистемы на единой подложке мультисенсорных структур, устройств предварительной обработки сигналов, контроля и управления рабочим режимом, автономным источником питания, электромеханическими устройствами, и это открывает новые перспективы дальнейшего развития ультраминиатюрных систем распознавания запахов типа электронный нос с низкой стоимостью изготовления. Прямые экспериментальными исследованиями показано, что газочувствительные свойства оксидов металлов улучшаются при переходе к ультрадисперсным

слоям с размерами зерна порядка нанометров. Это обусловлено тем, что процессы, определяющие изменение электрофизических свойств оксидов при изменении состава окружающей среды, протекают на поверхности, а тонкопленочные слои имеют выгодное отношение поверхности к объему. Кристаллиты с характерными размерами 50...70 нм имеют совершенную кристаллическую структуру и низкую плотность поверхностных состояний, что позволяет избежать захвата уровня Ферми на поверхности и обеспечить широкий диапазон изменения положения этого уровня в зависимости от состояния окружающей среды.

Наиболее перспективными электрохимическими системами для группы источников со щелочным металлом являются литиевые источники тока. Однако создание таких систем сдерживается отсутствием стабильного твердого электролита с высокой ионной проводимостью по катионам металла. Использование метода прямого контакта катода и анода позволяет формировать электрохимические преобразователи энергии без использования твердого электролита, что существенно упрощает технологию их изготовления и снижает стоимость.

Использование в качестве катодных материалов широкозонных полупроводников является наиболее перспективным, т.к. они обладают высоким значением электронной составляющей электропроводности и способны формировать переходной слой на границе металл – широкозонный полупроводник, обладающий ионной проводимостью по катионам металла.

Таким образом, проблема понимания, детального исследования и применения процессов, протекающих на поверхности широкозонных полупроводниковых материалов, влияние ионного переноса на их рабочие характеристики, изучение механизмов электродных процессов в системах прямого контакта анодного (щелочной металл) и катодного материалов (широкозонный полупроводник), создание электрохимических преобразователей энергии на их основе, а также разработка новых методов распознавания запахов и сложных газовых смесей, основанных на учете особенностей одновременно электронного и ионного транспорта заряда, является актуальной.

Представленная работа поддержана грантами Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-6019.2006.8), Министерства образования и науки Российской Федерации (№ 71621), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (№ 2539р/4926), Немецкой службой академических обменов (№ А/03/01333, № А/05/05426).

Вышесказанное определило цель диссертационной работы, позволило сформулировать научно-технические проблемы и конкретные задачи, на решение которых она была направлена.

Цель диссертационной работы:

Установление фундаментальных закономерностей транспортных свойств гетерофазных границ раздела широкозонных полупроводников и разработка принципов создания электрохимических преобразователей энергии и информации на их основе.

Для достижения поставленной цели в работе решались научно-технические проблемы – развитие теории электрохимической сорбции газов и ионного транспорта заряда в сильных электрических полях на поверхности широкозонных полупроводников; выявление характеристик газочувствительных широкозонных полупроводников, зависящих от сорта адсорбируемого газа и слабо зависящих от его концентрации; создание новых методов формирования и распознавания образов запахов, основанных на предварительной обработке сигнала газочувствительных сенсорных структур типа электронный нос; разработка принципов и технологии формирования электрохимических преобразователей энергии на основе систем прямого контакта металлического анода и полупроводникового катода.

При выполнении работы были поставлены и решены следующие научно-технические задачи:

1. Системная разработка физико-химических механизмов взаимодействия хемосорбированных частиц газов с неоднородной поверхностью широкозонных полупроводниковых материалов, использующая современное понимание отдельных процессов в их взаимосвязи, выделение явлений, играющих ключевую роль.
2. Экспериментальные исследования зависимости газочувствительных характеристик химических сенсоров на основе тонкопленочных слоев широкозонных полупроводников от конструкционных (толщины слоя, концентрации легирующей добавки), эксплуатационных (температуры сенсора, концентрации исследуемого газа) параметров для обоснования выбора рабочего режима, выявление оптимальных параметров с точки зрения высокой газочувствительности.
3. Экспериментальные исследования и анализ кинетических закономерностей изменения проводимости сенсорных структур на основе тонких пленок широкозонных полупроводниковых материалов на воздействие газовых проб различной природы в широком диапазоне их концентраций.
4. Разработка теоретических основ процессов смешанного транспорта заряда (электронного и ионного) в газочувствительных широкозонных материалах и их экспериментальная проверка.
5. Экспериментальные исследования электрофизических характеристик газочувствительных сенсорных структур на основе тонких пленок широкозонных материалов с подвижными ионами адсорбируемого газа

на поверхности и выявление факторов, влияющих на процессы переноса заряда в этих структурах.

6. Создание новых методов формирования и распознавания образов запахов и многокомпонентных газовых смесей, основанных на предварительной обработке сигнала мультисенсорных структур типа электронный нос.
7. Создание теоретических основ функционирования электрохимических преобразователей энергии нового поколения на основе систем прямого контакта щелочной металл/широкозонный полупроводник.
8. Разработка методических основ выбора полупроводниковых катодных материалов для электрохимических преобразователей энергии с анодом из щелочного металла.
9. Разработка и апробация технологии формирования электрохимических преобразователей энергии на основе систем прямого контакта щелочной металл/широкозонный полупроводник р-типа, обладающих высоким и стабильным значением ЭДС.

Достоверность полученных результатов определяется непротиворечивостью экспериментальных данных и их соответствием современным научным представлениям, применением в проведенных экспериментах стандартной измерительной аппаратуры, комплексным и корректным применением в экспериментальных исследованиях общепризнанных методик, метрологическим обеспечением измерительной аппаратуры, согласованностью полученных результатов с результатами других исследователей, соответствием результатов расчета экспериментальным данным, практической реализацией результатов исследований, имеющих научную новизну, в действующих образцах химических газовых сенсоров и макетных образцах химических источников тока.

На защиту выносятся:

1. Теоретические основы процессов электрохимической сорбции газов, протекающих на поверхности широкозонных полупроводниковых материалов, которые удовлетворительно описываются с помощью предлагаемых точной и приближенной математических моделей. Приближенная модель позволяет получить в аналитическом виде выражения, описывающие рабочие характеристики химических газовых сенсоров и систем распознавания на их основе при воздействии многокомпонентных газовых смесей, содержащих газы-окислители и газы-восстановители. Точная модель позволяет на основе результатов, полученных с помощью приближенной модели,

вычислять оптимальные параметры конструкции и режима работы химических газовых сенсоров.

2. Экспериментальные закономерности и теоретический анализ процессов формирования области повышенного сопротивления вблизи анодного контакта газочувствительной структуры, которая обусловлена зарядом, локализованным на адсорбированных частицах из газовой фазы. Вследствие более низкой подвижности адсорбированных ионов по сравнению с подвижностью электронных носителей заряда и/или сравнительно слабого десорбционного тока, в структуре формируется высокоомная область, а ее дифференциальное сопротивление при больших напряжениях оказывается выше сопротивления структуры при малых значениях напряжения. Наличие сильных электрических полей (напряженность поля выше 10^3 В/см) приводит к пространственному разделению электрохимических процессов адсорбции и десорбции частиц из газовой фазы на поверхности тонких полупроводниковых пленок.
3. Механизмы возникновения нелинейных вольт-амперных характеристик газочувствительных структур на основе тонких пленок широкозонных полупроводниковых материалов в области сильных электрических полей. Наблюдаемый нелинейный характер вольт-амперных характеристик обусловлен поверхностным ионным транспортом заряда адсорбированными частицами газа. Особенности изученного явления позволяют использовать его не только для обнаружения примеси газа-восстановителя в пробе, но и для распознавания сорта газа.
4. Параметры тонкопленочного химического газового сенсора нелинейно зависят от величины зазора между контактами. Напряженность электрического поля на поверхности, рабочая температура, материал слоя и характеристики адсорбируемого газа совместно влияют на форму вольт-амперной характеристики газочувствительной структуры и величину газочувствительности. При масштабировании тонкопленочных газовых сенсоров следует учитывать, что для сохранения величины газочувствительности структуры требуется изменение параметров сенсора и режима его работы.
5. Теоретические основы функционирования и принципы создания электрохимических преобразователей энергии на основе систем прямого контакта щелочной металл/широкозонный полупроводник. Методические основы выбора полупроводниковых катодных материалов для электрохимических преобразователей энергии с анодом из щелочного металла. Экспериментально наблюдаемые высокие и стабильные значения ЭДС систем прямого контакта

щелочной металл/полупроводник р-типа обусловлены высокой подвижностью катионов щелочного металла в материале полупроводникового катода и формированием промежуточного контактного слоя электронного диэлектрика.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработаны точная и приближенная математические модели процессов электрохимической сорбции газов на поверхности тонких полупроводниковых слоев широкозонных полупроводников. Впервые получена связь параметров тонкой пленки, свойств материала слоя и характеристик адсорбируемых газов в аналитическом виде. Приближенная модель позволяет определять диапазон оптимальности параметров тонкой пленки для получения высокой чувствительности к определенному газу или для смеси газов. На базе полученных с помощью приближенной модели результатов точная модель позволяет выполнить расчет электрофизических параметров тонких пленок и характеристик тонкопленочных структур для конкретного режима их эксплуатации. Показано, что чувствительность химического газового сенсора определяется концентрацией объемных доноров, толщиной пленки и типом анализируемого газа, а также топологией контактной системы сенсора и режимом его работы.
2. Экспериментально установлено возникновение области повышенного сопротивления вблизи анодного контакта газочувствительной структуры на основе тонкопленочных слоев диоксида олова, которая обусловлена ионным транспортом заряда адсорбированными частицами газа. Вследствие более низкой подвижности адсорбированных ионов по сравнению с подвижностью электронных носителей заряда и/или сравнительно слабого десорбционного тока, в структуре формируется высокоомная область, а ее дифференциальное сопротивление при больших напряжениях оказывается выше сопротивления структуры при малых значениях напряжения.
3. Экспериментально обнаружен нелинейный характер вольт-амперных характеристик газочувствительных структур на основе тонких пленок диоксида олова в области сильных электрических полей. Показано, что нелинейный характер вольт-амперных характеристик сохраняется в присутствии газов различной природы (окислителей и восстановителей). Установлено, что в области повышенных напряжений (напряженность поля выше 10^3 В/см) вольт-амперные характеристики можно аппроксимировать степенными функциями вида $I \sim U^n$ (где I – ток, U – напряжение, n – показатель степени).
4. Экспериментально обнаружено в температурном диапазоне 200...450°C изменение характера вольт-амперных характеристик

газочувствительных структур на основе тонких пленок диоксида олова в присутствии газов различной природы. В области низких температур $T < 250^{\circ}\text{C}$ и при повышенных температурах $T > 350^{\circ}\text{C}$ вольт-амперные характеристики во всех газовых пробах имеют линейный характер. В температурном диапазоне $250...350^{\circ}\text{C}$ при повышенных напряжениях на вольт-амперных характеристиках наблюдается появление сублинейного участка.

5. Сформулирована математическая модель работы химического газового сенсора в газовой пробе, учитывающая ионный перенос заряда адсорбированными частицами газа на поверхности тонкого слоя широкозонного полупроводника. На основе проведенных расчетов по предложенной модели установлено, что вольт-амперные характеристики газочувствительных структур в области сильных электрических полей имеют нелинейный характер, который обусловлен поверхностным ионным транспортом.
6. Разработаны рекомендации по применению масштабирования в технологии изготовления тонкопленочных газовых сенсоров. Показано, что при изменении топологии контактной системы тонкопленочной газочувствительной структуры для сохранения линейности вольт-амперной характеристики и величины газочувствительности необходимо либо снижать рабочее напряжение, либо изменять рабочую температуру.
7. Созданы новые методы формирования и распознавания образов запахов и сложных газовых смесей, основанные на предварительной обработке сигнала мультисенсорных структур типа электронный нос. Показано, что нелинейный характер вольт-амперных характеристик газочувствительных структур позволяет не только обнаруживать примеси газов-восстановителей в воздухе, но и распознавать сорт анализируемого газа на основе анализа сигнала химического сенсора.
8. Экспериментально установлено формирование на гетерофазной границе раздела щелочной металл/широкозонный полупроводник р-типа переходного слоя твердого электролита, обладающего ионной проводимостью по катионам щелочного металла. Показано, что в электрохимических системах прямого контакта металл/широкозонный полупроводник р-типа возникает ЭДС, сохраняющая длительное время свое значение, и существует возможность применения таких систем в качестве электрохимических преобразователей энергии.

Практическая значимость работы

Решение сформулированных в диссертации проблем имеет важное как научное, так и практическое значение, поскольку оно позволяет не только дать объяснение ряда экспериментально наблюдаемых эффектов на

гетерофазных границах раздела широкозонных полупроводниковых материалов, но и предложить рекомендации по улучшению параметров конструкции и эксплуатации электрохимических устройств на их основе.

Исследованы электрохимические процессы, протекающие на поверхности широкозонных полупроводниковых материалов и построены математические модели, адекватно их описывающие; разработаны научные основы проектирования электрохимических преобразователей информации – систем распознавания многокомпонентных газовых смесей типа электронный нос на основе материалов с поверхностным ионным переносом; предложены новые методы распознавания сложных газовых смесей на основе анализа отклика сенсорных матриц резистивного типа; разработаны технологические основы проектирования электрохимических преобразователей энергии на основе систем прямого контакта металла и широкозонного полупроводника.

Созданные научно-технические основы проектирования тонкопленочных химических сенсоров, мультисенсорных структур и химических источников тока на основе широкозонных полупроводниковых материалов обеспечивают возможность целенаправленного выбора параметров структур, материалов, технологии формирования и управления указанными параметрами для решения поставленных практических задач.

Результаты, полученные в ходе выполнения данной работы, были использованы при выполнении НИОКР, в результате которых созданы химические газовые сенсоры, работающие в составе действующего газоанализатора содержания примеси монооксида углерода в выхлопе карбюраторных двигателей, который прошел метрологическую аттестацию в Государственном сертификационном испытательном центре средств измерения НПО "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева" и был допущен в опытную эксплуатацию в лабораторных условиях в качестве рабочего средства измерения. Показана возможность использования созданных сенсоров для измерения парциального давления кислорода в вакуумных установках реактивного распыления и плазмохимического осаждения, работающих на смеси аргона с кислородом.

Экспериментально показано, что мультисенсорная система, сформированная в едином технологическом процессе, позволяет распознавать присутствие в окружающей атмосфере примесей различных газов в широком диапазоне их концентраций. Предложенные новые методы распознавания газов, основанные на предварительной обработке сигнала мультисенсорных систем типа электронный нос, позволяют существенно повысить распознавательную способность систем типа электронный нос.

При выполнении работы были созданы действующие образцы мультисенсорных систем типа электронный нос, которые позволяли анализировать и распознавать сложные газовые смеси; макетные образцы химических источников тока на основе систем прямого контакта щелочного металла с органическим полупроводником р-типа.

Результаты диссертационной работы были использованы при выполнении выпускных работ бакалавра и магистра; при чтении лекционных курсов по дисциплинам “Физические принципы измерения неэлектрических величин”, “Физическая химия”, “Аналитическая химия” для студентов Саратовского государственного технического университета.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на 8, 7, 6 и 4-м международных совещаниях “Фундаментальные проблемы ионика твердого тела” (Черноголовский научный центр РАН, 1997-2006), XI международном симпозиуме “Обоняние и электронный нос” (Barcelona, Испания, 2005), международных совещаниях по химическим сенсорам (Tsukuba, Япония, 2004; Boston, США, 2002), 5 и 6-й международной конференции “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики” (Саратов, 2002-2005), IV международной конференции “Воздух-2004” (Санкт-Петербург, 2004), 54-й ежегодной конференции международного электрохимического сообщества (Sao Pedro, Бразилия, 2003), 14-й международной конференции “Твердотельная ионика” (Monterey, США, 2003), международной научной конференции “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии” (Кисловодск, 2002), международной конференции “Физика поверхности и границы раздела” (Puri, Индия, 2002), Всероссийской конференции “СЕНСОР-2000: сенсоры и микросистемы” (Санкт-Петербург, 2000), Всероссийской конференции “Электрохимия мембран и процессов в тонких ионопроводящих пленках на электродах” (Энгельс, 1999), международной конференции “Композит-98” (Саратов, 1998), международном конгрессе “Защита-98” (Москва, 1998), международном симпозиуме “Экология и безопасность жизнедеятельности, научно-прикладные аспекты, инженерные решения” (Волгоград, 1996), X европейской конференции “Твердотельные датчики” (Leuven, Бельгия, 1996), международной конференции “Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления (Датчик-93)” (Гурзуф, 1996), IX международной конференции “Euroanalysis-IX” (Болонья, Италия, 1996), международной научно-технической конференции “Актуальные проблемы электронного приборостроения” (Саратов, 1996), I Поволжской научно-технической конференции “Научно-исследовательские разработки и высокие технологии двойного применения” (Самара, 1995), научных

семинарах кафедры химии Саратовского государственного технического университета.

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 46 научных работах, в том числе 10 научных статьях [1-10] в центральных российских и зарубежных научно-технических журналах, патенте на изобретение [46]. Список основных публикаций по теме диссертации приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора

Все основные результаты диссертации получены лично автором. В публикациях [5-6, 8-10], автор диссертационной работы выполнял экспериментальные исследования и участвовал в обсуждении и обобщении полученных результатов. В работах [1-4, 7] автору принадлежит ведущая роль в постановке задачи, разработке методики эксперимента и проведении расчетов. Получение и обсуждение результатов выполнялось совместно с соавторами.

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность своим учителям д.х.н., проф. А.М. Михайловой и д.т.н., проф. В.В. Кисину, под чьим руководством и при непосредственном участии которых была выполнена значительная часть исследований.

Весьма плодотворным было сотрудничество с международными партнерами доктором Joachim Goschnick и доктором Ilia Kiselev из ведущего немецкого исследовательского центра (Institute for Instrumental Analysis: "Group Surface Analysis and Gas Sensors", Institute of Microstructure Technology: "Chemoactive Nano-Micro-Systems and Surface Analysis", Forschungszentrum Karlsruhe, Германия), являющегося мировым лидером в области сенсорики, поверхностного анализа, химических активных нано- и микросистем.

Структура и объем диссертации

Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Каждая из глав заканчивается разделом "Основные результаты и выводы", в котором кратко формулируются основные результаты, полученные в главе. Общий объем диссертации составляет 387 страницы, включая 146 иллюстраций. Список использованной литературы состоит из 440 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, рассмотрены научная новизна работы, ее практическая значимость, связь диссертации с исследованиями отечественных и зарубежных авторов, сформулированы цель работы и основные положения, выносимые автором на защиту.

В первой главе предлагается теоретическое решение проблемы, сформулированной во введении к представленной работе. На основе последовательного анализа принципа действия полупроводниковых газовых сенсоров сформулирована математическая модель, связывающая выходные характеристики сенсора с параметрами активного слоя и адсорбирующегося газа. Предлагается процедура расчета условий, при выполнении которых модель газочувствительного слоя существенно упрощается и справедливо приближение полностью обедненных электронными носителями заряда зерен мелкодисперсных поликристаллических слоев широкозонных полупроводников.

На основе построенной в приближении полностью обедненных зерен теории газочувствительности тонких пленок широкозонных материалов предложено описание процессов, определяющих основные характеристики газовых сенсоров, в аналитическом виде получены соотношения, связывающие газочувствительность активных слоев сенсоров со свойствами адсорбируемых газов, основными параметрами слоев и режимов работы.

Модель, построенная в приближении полностью обедненного зерна (концентрация свободных носителей заряда намного меньше, чем концентрация объемных доноров), позволяет получить выражение, описывающее рабочие характеристики тонкопленочных газовых сенсоров при воздействии многокомпонентных газовых смесей в аналитическом виде:

$$(N_D - n) = n_s \cdot \frac{\frac{n}{\langle n_a \rangle} - \frac{\langle n_d \rangle}{n}}{1 + \frac{n}{\langle n_a \rangle} + \frac{\langle n_d \rangle}{n}},$$

где N_D – концентрация объемных полностью ионизованных доноров; n – концентрация свободных электронов в зоне проводимости; $n_s = N_s \cdot S/V$ – количество центров адсорбции на поверхности зерна S отнесенное к его объему V ; N_s – поверхностная плотность центров адсорбции; $\langle n_a \rangle$, $\langle n_d \rangle$ – параметры, имеющие размерность концентрации:

$$\frac{1}{\langle n_a \rangle} = \frac{\sum_{j=1}^A p_j \cdot \frac{1}{n_{a(j)}}}{1 + \sum_{j=1}^{A+D} p_j}; \quad \langle n_d \rangle = \frac{\sum_{j=1}^D p_j \cdot n_{d(j)}}{1 + \sum_{j=1}^{A+D} p_j};$$

p_j – нормированные парциальные давления газов в смеси, содержащей D и A сортов газов-восстановителей и газов-окислителей, соответственно; $n_{d(j)}$, $n_{a(j)}$ – характеризуют концентрацию свободных электронов в объеме зерна, когда уровень Ферми приближается к положению локального уровня, создаваемого адсорбированной частицей на поверхности зерна.

Во второй главе излагаются результаты исследования технологии формирования тонких газочувствительных слоев оксидов металлов. Представлены экспериментальные результаты по получению тонких пленок диоксида олова методом реактивного магнетронного распыления.

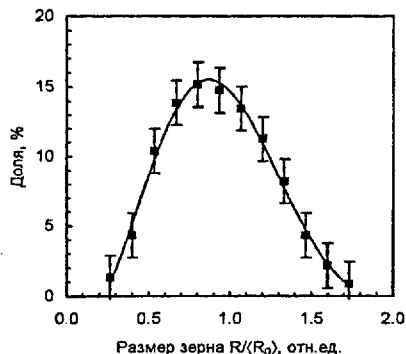


Рис.1. Распределение размера зерен в тонкопленочных поликристаллических слоях диоксида олова

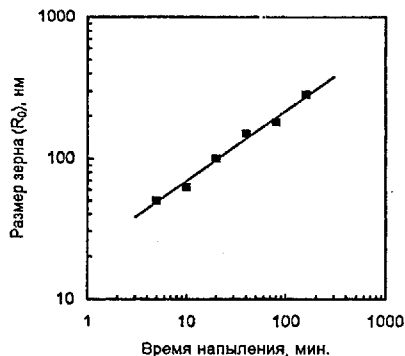


Рис.2. Зависимость среднего размера зерна от времени напыления слоев SnO_2

Приведены результаты исследования химического состава, кристаллической структуры и морфологии тонкопленочных слоев оксида олова. Установлено, что слои SnO_2 формируются мелкозернистыми и текстурированными. Характерный размер зерна поликристаллических слоев составлял $\sim 10\%$ толщины пленки. Разброс размеров зерна представлен на рис.1. Показано, что формирование зернистой структуры поликристаллических слоев SnO_2 во время осаждения происходит по параболическому закону $\langle R_0 \rangle \sim t^{1/2}$ (рис.2).

Исследование электрофизических свойств тонкопленочных слоев диоксида олова показало, что нелегированные слои при повышенных температурах в кислородосодержащей атмосфере обладают нестабильными характеристиками. Добавка примеси меди в состав

формируемых слоев позволяет устранить долговременные изменения проводимости (рис.3). Образующиеся при введении меди донорные центры обеспечивают более высокую долговременную стабильность электрических характеристик тонких пленок диоксида олова, чем собственные доноры – вакансии кислорода.

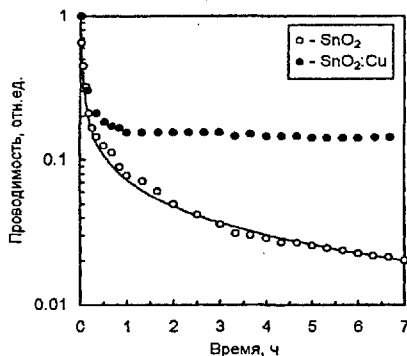


Рис.3. Динамика изменения проводимости свежеосажденных слоев SnO_2 и $\text{SnO}_2\text{:Cu}$ в атмосфере кислорода при температуре 400°C

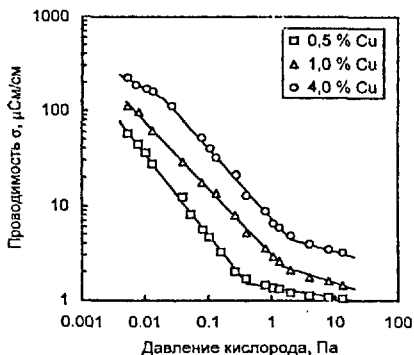


Рис.4. Зависимость проводимости тонких пленок $\text{SnO}_2\text{:Cu}$ от парциального давления кислорода при различном содержании донорной добавки

Рассмотрено влияние давления кислорода на проводимость нелегированных слоев SnO_2 и слоев с добавками меди. Характер зависимости проводимости тонких пленок SnO_2 от парциального давления кислорода сохранялся при изменении содержания добавки меди в образцах (рис.4). Предложено использование тонкопленочных слоев диоксида олова для создания манометрических преобразователей, чувствительных к изменению давления кислорода в вакуумных установках реактивного распыления и плазмохимического осаждения.

Проведено исследование влияния температуры на проводимость пленок диоксида олова в атмосфере кислорода. Обнаружен немонотонный характер температурной зависимости с максимумом при температурах $\sim 300^\circ\text{C}$ (рис.5). Температурная зависимость проводимости интерпретируется в рамках адсорбции кислорода на поверхности слоев SnO_2 в различных хемосорбированных формах: молекулярной и атомарной.

Рост проводимости с увеличением температуры до 300°C связан с десорбцией молекулярного кислорода с поверхности слоев. Дальнейшее увеличение температуры приводит к спаду проводимости вследствие процесса атомизации хемосорбированного молекулярного кислорода на поверхности слоев. При температурах свыше 350°C наблюдается

десорбция атомарного кислорода, и проводимость слоев диоксида олова увеличивается.

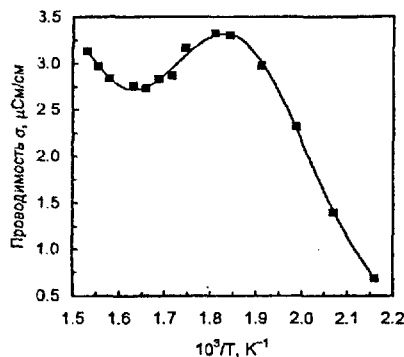


Рис.5. Температурная зависимость проводимости тонкой пленки SnO_2 в атмосфере кислорода

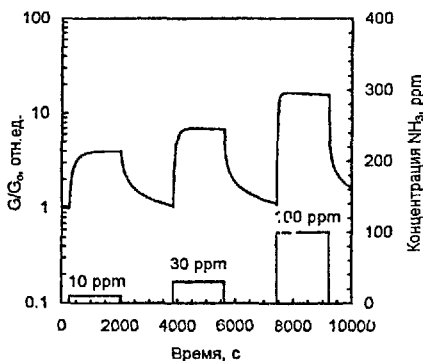


Рис.6. Динамика изменения проводимости тонкой пленки SnO_2 при ступенчатом воздействии газовой пробы, содержащей NH_3

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию чувствительности слоев диоксида олова к примесям различных газов (окислителям и восстановителям). Описана методика измерений электропроводности слоев в газовых средах различного состава и концентрации.

Представлены результаты исследования кинетики релаксации проводимости тонких пленок SnO_2 при изменении состава окружающей среды. Во всех исследованных газовых пробах наблюдалось длительное увеличение проводимости газочувствительных слоев. Время выхода проводимости на стационарное значение превышало 10^2 с (рис.6).

Кинетика изменения проводимости газочувствительных слоев в широком интервале времен подчинялась закономерностям Рогинского-Еловича: наблюдались участки с логарифмической зависимостью проводимости от времени $\sigma(t) \sim \delta \cdot \ln(t)$.

Значения коэффициента δ существенно различались для разных газов и не зависели от концентрации газа в пробе (рис.7). Эту особенность предложено использовать для идентификации сорта анализируемого газа в исследованном диапазоне его концентраций.

Во всех исследованных газовых пробах наблюдался степенной характер концентрационных зависимостей чувствительности $S \sim C^m$ (C – концентрация исследуемого газа в пробе; m – показатель степени) к различным газам в широком диапазоне концентраций. Обоснована

возможность использования показателя степени m для распознавания вида анализируемого газа (рис.8).

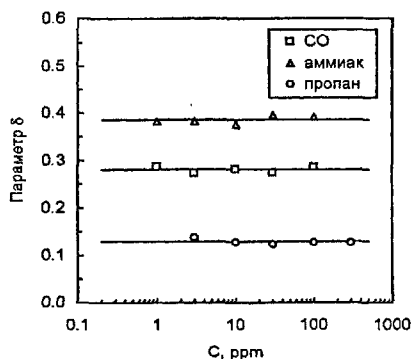


Рис.7. Зависимость параметра δ от концентрации анализируемого газа в различных пробах

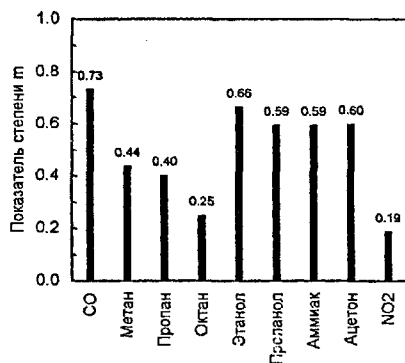


Рис.8. Значения показателя степени n в концентрационной зависимости чувствительности $S \sim C^m$ для различных газовых проб

Приведены результаты исследований температурных зависимостей чувствительности тонкопленочных слоев SnO_2 к примесям различных газов (рис.9). Показано, что на температурной зависимости чувствительности наблюдается максимум, положение которого зависит от сорта анализируемого газа (рис.10) и эта особенность может быть использована для распознавания вида газа.

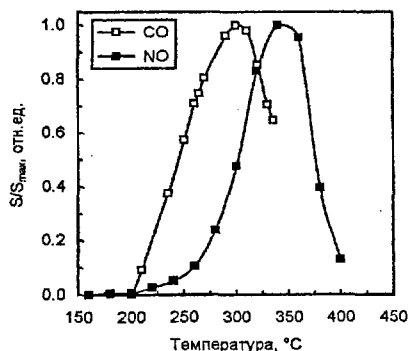


Рис.9. Температурная зависимость чувствительности тонких пленок SnO_2 к угарному газу (CO) и оксиду азота (NO)

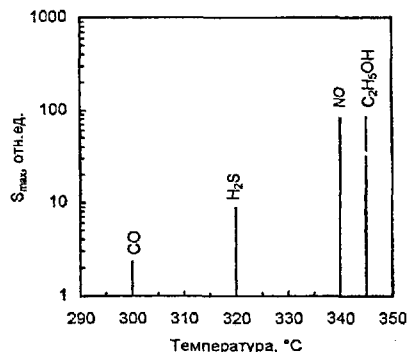


Рис.10. Температурная зависимость максимальной чувствительности $S_{\max}$ тонких пленок SnO_2 к различным газам

В четвертой главе излагаются результаты исследований электрических характеристик газочувствительных структур на основе тонкопленочных слоев диоксида олова. Обнаружено, что в потенциостатическом режиме наблюдаются долговременные релаксации тока через структуру, находящуюся в кислородосодержащей атмосфере, при напряжениях свыше 5 В (рис.11). Время установления тока при рабочих температурах $\sim 300^\circ\text{C}$ составляло $\sim 10^2$ с. Обнаружен эффект увеличения сопротивления тонкопленочных слоев SnO_2 , находящихся в кислородосодержащей атмосфере при повышении приложенного напряжения (рис.12).

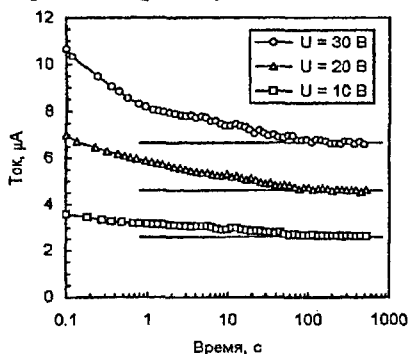


Рис.11. Динамика изменения тока через тонкопленочный образец SnO_2 при различных значениях приложенного напряжения

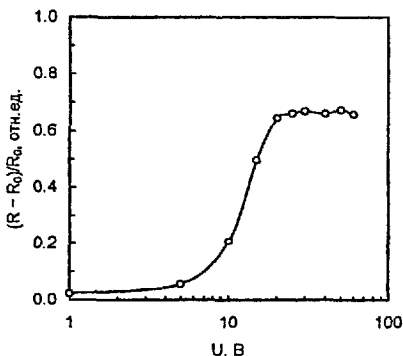


Рис.12. Зависимость сопротивления тонкой пленки SnO_2 в атмосфере кислорода от величины приложенного напряжения

На рис.13 представлена динамика изменения распределения удельной проводимости газочувствительной структуры на основе тонкой пленки диоксида олова в атмосфере кислорода. При приложении напряжения к структуре вблизи анодного контакта формируется область с пониженной проводимостью, обусловленная накоплением ионов адсорбированного газа. Вследствие диффузионных и/или адсорбционно-десорбционных процессов с течением времени, наблюдается релаксация неравномерного распределения ионизированных частиц в межконтактном зазоре и распределение потенциала вдоль поверхности слоя приближается к равномерному.

Повышение температуры активирует диффузионные и/или десорбционные процессы, которые приводят к релаксации прианодной области пониженной проводимости. На рис.14 представлена температурная зависимость относительного изменения сопротивления тонкопленочной структуры в высоковольтной области ($U \sim 30$ В) к

сопротивлению R_0 в области низких напряжений ($U \sim 0,1$ В). С ростом температуры тонкой пленки, находящейся в кислородосодержащей атмосфере, относительное изменение сопротивления $(R - R_0)/R_0$ уменьшается и при повышенных температурах ($T > 400^\circ\text{C}$) сопротивление структуры не изменяется во всем исследованном диапазоне напряжений.

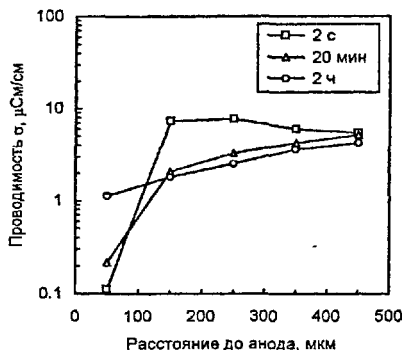


Рис.13. Динамика перераспределения электрического поля вдоль поверхности газочувствительной структуры на основе тонкой пленки диоксида олова

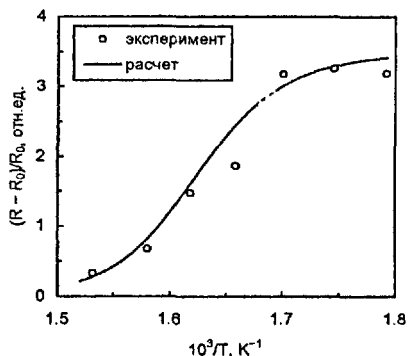


Рис.14. Температурная зависимость относительного увеличения сопротивления тонкой пленки SnO_2 в области сильных электрических полей

Отмеченные особенности зависимости сопротивления тонких пленок широкозонных полупроводников от напряжения интерпретируются в рамках модели поверхностного ионного транспорта заряда. Адсорбированные на поверхности пленки частицы кислорода заряжаются, захватывая электрон из объема слоя, и при наложении внешнего поля дрейфуют к аноду. В области анода они с течением времени возвращают электроны в объем пленки или контакт и десорбируются. Если время дрейфа адсорбированных частиц от катода к аноду меньше их времени жизни на поверхности (область сильных полей), то, накапливаясь вблизи анода, они вызывают обеднение приэлектродной области. Ток вблизи анода в основном переносится зарядами, локализованными на ионизированных частицах, и теми свободными носителями, которые появляются в результате десорбции. Вследствие более низкой подвижности адсорбированных частиц по сравнению с подвижностью электронных носителей заряда и/или сравнительно слабого тока десорбции, в структуре формируется высокоомная область, а ее дифференциальное сопротивление при больших напряжениях оказывается выше сопротивления структуры при малых значениях напряжения.

Проведенные исследования температурных зависимостей вольт-амперных характеристик газочувствительных структур на основе тонких пленок SnO_2 в кислородосодержащей атмосфере показали, что в области низких ($T < 250^\circ\text{C}$) и повышенных ($T > 350^\circ\text{C}$) температур вольт-амперные характеристики остаются линейными для всего исследованного диапазона напряжений. Однако, в температурном диапазоне $250...350^\circ\text{C}$ на вольт-амперных характеристиках наблюдалось появление сублинейного участка при повышенных напряжениях ($> 5\text{В}$), хотя в низковольтной области ($< 5\text{В}$) они оставались линейными.

Обработка вольт-амперных характеристик в двойном логарифмическом масштабе позволила их аппроксимировать двумя отрезками прямых, соответствующих степенным функциям вида $I = A \cdot U^n$ (где I — ток, A — постоянная аппроксимации, U — напряжение, n — показатель степени). В низковольтной и высоковольтной областях, для величины A и для параметра n получались разные значения. Величина постоянной A в низковольтной области является величиной, обратной сопротивлению структуры. С ростом концентрации примеси в пробе газа, сопротивление структуры уменьшается, и это обычно используется для определения содержания анализируемой примеси в пробе.

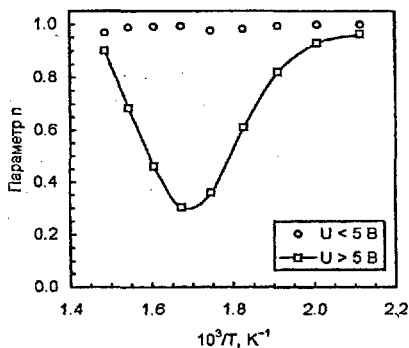


Рис.15. Температурная зависимость показателя степени n вольт-амперных характеристик газочувствительных структур на основе тонких пленок SnO_2 в атмосфере синтетического воздуха

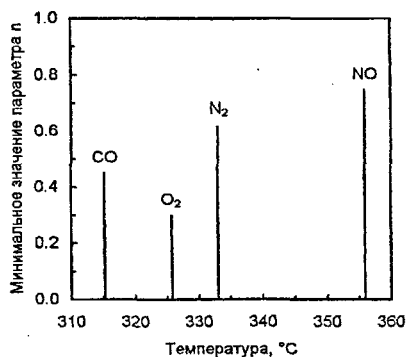


Рис.16. Температурная зависимость минимального значения параметра n вольт-амперных характеристик газочувствительных структур на основе тонких пленок SnO_2 для различных газов

На рис.15 представлены температурные зависимости показателя степени n в низковольтной и высоковольтной (напряженность поля выше 10^3В/см) областях. Отклонение вольт-амперных характеристик от линейного поведения достигает максимума при определенной температуре — температурная зависимость показателя степени n имеет минимум.

Одновременно с появлением нелинейности вольт-амперных характеристик проявляются особенности температурной зависимости проводимости структур. В температурном интервале, соответствующем уменьшению значения показателя степени n , проводимость слоев диоксида олова во всех газовых пробах уменьшалась с ростом температуры.

Газ-восстановитель адсорбируется преимущественно на нейтральных адсорбированных частицах газа-окислителя, например, кислорода, с дальнейшей реакцией и десорбцией продуктов реакции с поверхности слоя. Поэтому температура, при которой наблюдается максимум нелинейности, может быть использована для распознавания сорта газа (рис.16).

Теоретический анализ вольт-амперных характеристик газочувствительных структур на основе тонких пленок широкозонных материалов проведен в рамках модели поверхностного ионного транспорта заряда: ток, текущий в тонкопленочной газочувствительной структуре, имеет ионную (на поверхности слоя) и электронную (в объеме) составляющие. В гальваностатическом режиме напряжение U , падающее на образце, при протекании тока I :

$$U = \int_0^L E(x) dx = R_0 \cdot I \cdot \left(1 + \frac{I}{p \cdot I_0} \cdot \left(1 - \exp \left(- \frac{I_0}{I} \right) \right) \right),$$

где R_0 – равновесное значение сопротивления в отсутствие тока; I_0 – постоянная, имеющая размерность тока и зависящая от геометрических параметров структуры, материала сенсора и рабочей температуры.

В области слабых токов ($I \ll I_0$) распределение адсорбированных частиц на поверхности слоя равномерное и их поверхностная концентрация N соответствует равновесному заполнению:

$$N = N_s \cdot \frac{p}{p+1}.$$

Вольт-амперная характеристика тонкопленочного образца носит линейный характер, с наклоном, который определяется равновесным сопротивлением R_0 , рассчитанным без учета ионного переноса по поверхности слоя:

$$U = R_0 \cdot I.$$

В области высоких значений токов ($I \gg I_0$) адсорбированные частицы распределены по поверхности тонкой пленки почти равномерно, причем их поверхностная концентрация выше равновесного значения (центры адсорбции заполнены хемосорбированными частицами практически полностью): $N \approx N_s$.

Вольт-амперная характеристика тонкопленочной структуры также линейна, но ее наклон меньше, чем в равновесном случае:

$$U = R_0 \cdot I \cdot \left(1 + \frac{1}{p}\right).$$

Сопротивление структуры зависит от величины пропускаемого тока; при увеличении приложенного напряжения сопротивление увеличивается:

$$R = R_0 \cdot \left(1 + \frac{I}{p \cdot I_0} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{I_0}{I}\right)\right)\right).$$

Малые значения приложенного напряжения не оказывают существенного влияния на сопротивление газочувствительной структуры, так как ионы, адсорбированные на поверхности слоя и обладающие существенно более низкой подвижностью, по сравнению с электронными носителями заряда не вносят существенного вклада в полный ток через структуру. В области средних напряжений рост сопротивления связан с накоплением адсорбированных анионов в прианодном пространстве и формированием области повышенного сопротивления, которая контролирует ток через образец. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к расширению этой области и увеличению сопротивления образца. При высоких напряжениях ширина участка с повышенным сопротивлением соответствует величине межэлектродного зазора структуры, и ее сопротивление не зависит от величины приложенного напряжения.

Предложенная модель качественно описывает наблюдаемые экспериментально вольт-амперные характеристики газочувствительных структур на основе тонких пленок широкозонных материалов и зависимость сопротивления образцов от приложенного напряжения. Результаты модельных расчетов позволяют оценить диапазон измерительных напряжений, при которых вольт-амперная характеристика газочувствительных материалов имеет линейный характер, подходящий для приборного применения.

Обработка сигналов мультисенсорной системы на основе тонких пленок диоксида олова методом линейного дискриминантного анализа (LDA) позволила установить, что использование в качестве входных параметров распознавания факторов, зависящих от сорта газа и практически не зависящих от его концентрации, улучшает распознавательную способность и надежность распознавания, что выражается увеличением среднего расстояния между соответствующими классами ρ (рис.17).

Таким образом, разработаны новые методы формирования и распознавания образов запахов и сложных газовых смесей, основанных на предварительной математической обработке сигналов мультисенсорных систем. Определенные в главах 4 и 5, независимые от концентрации газа параметры, позволяют проводить распознавания газовых смесей и запахов

с помощью обработки сигналов даже одного сенсора. Применение предварительной обработки сигналов в соответствии с разработанными моделями повышают надежность распознавания.

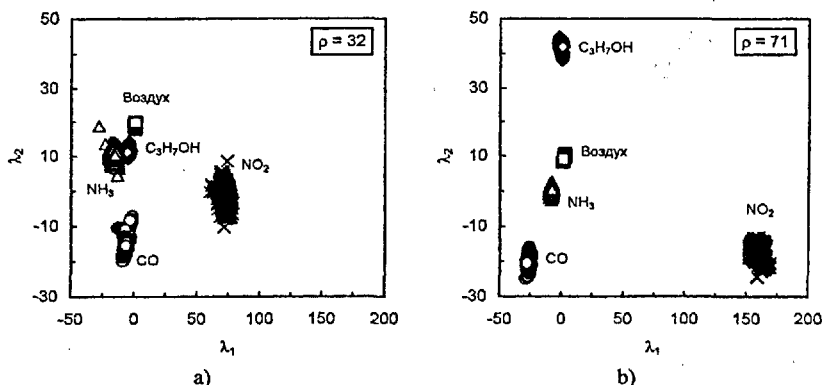


Рис.17. LDA-график для газовых проб восстановительного и окислительного типов при различных входных параметрах распознавания:

- а – сопротивления R сегментов мультисенсорной системы;
- б – параметры аппроксимации п вольт-амперных характеристик сегментов мультисенсорной системы

В пятой главе излагаются результаты исследования систем прямого контакта металл/широкозонный полупроводник. Установлено, что в гетероструктурах на основе прямого контакта щелочного металла с широкозонным материалом р-типа проводимости возникает ЭДС, сохраняющая свое значение длительное время (см. таблицу).

Исследования фазового состава электрохимических систем позволили заключить, что в системах прямого контакта протекают многостадийные процессы, которые сопровождаются химическими реакциями и формированием новой фазы в области контакта щелочной металл/органический полупроводник (рис.18).

Результаты исследований представленных в работе систем методом циклической вольтамперометрии также указывают на существование переходного слоя на гетерофазной границе раздела щелочной металл/полупроводник р-типа (рис.19).

На катодной ветви потенциограммы наблюдалось два характерных максимума при потенциалах $\varphi_p = 2,6; 1,5$ В и третий размытый максимум при потенциале 0,4 В (рис.19), который указывает на протекание химической реакции, в ходе которой образуется продукт, включающий катион щелочного металла. Воспроизведенный химическим синтезом продукт катодного восстановления обладал проводимостью по катионам лития ~ 1 мСм/см при температуре 298 К.

Электрические параметры систем металл/полупроводник ($T = 25^\circ\text{C}$)

Анод	Катод	Тип проводимости	ЭДС, В	R_s , кОм	$I_{k,3}$, мА/см ²
Li	ТКЦ (ТЦХМ) ₂	n-тип	0,0006	7,0	
Li	ХН (ТЦХМ) ₂	n-тип	0,0	0,0003	
Li	ТЭА (ТЦХМ) ₂	n-тип	0,0	0,00008	
Li	ТФ·I ₃	p-тип	3,0	0,8	2,95
Li	ТФ·I _{1,5}	p-тип	2,89	20	2,07
Li	ТФ ₈ ·(SnCl ₆) ₃	p-тип	3,15	7	1,73
Li	ТФ·SOCl ₂	p-тип	3,64	2,1	0,343
Li	ТФ·SOCl ₂ , C	p-тип	3,58	6,5	3,75
Li	ТФ·SOCl ₂ , LiCl	p-тип	3,63	2,1	6,0
Li	(ТП1) ₂ ·SnCl ₆	p-тип	2,83	0,7	0,49
Li	ТП2·ClO ₄	p-тип	3,25	0,6	1,7
Na	ТФ·I _{1,5}	p-тип	2,65	41	0,31
Na	ТФ·I _{1,5} , NaI	p-тип	2,74	44	1,7
Na	ТФ·I ₃	p-тип	2,84	40	0,225
Na	ТФ·I ₃ , NaI	p-тип	2,81	31	2,1
Na	ТФ·SOCl ₂	p-тип	3,21	74	0,237

Кинетические параметры процесса, ток обмена, коэффициенты переноса и его двухстадийность совпадают с результатами, полученными при анализе данных хронопотенциометрии короткозамкнутых систем в целом.

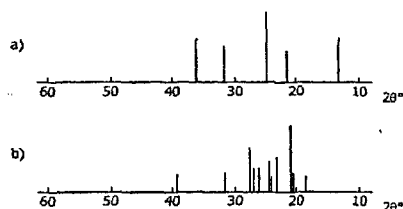


Рис.18. Дифрактограммы систем:
а – исходный катодный материал (ТП·ClO₄); б – материал наработанного промежуточного слоя

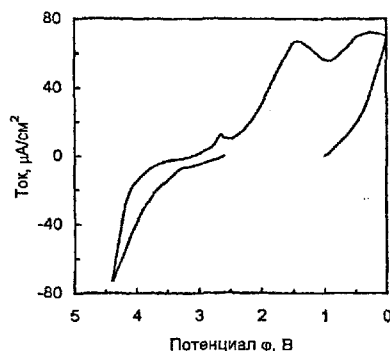


Рис.19. Первый цикл потенциограммы ячейки Li | ТП·ClO₄ при условии начала цикла с анодной поляризацией. Скорость сканирования потенциала $v_p = 2$ мВ/с

Анодные ветви потенциограмм свежеприготовленной системы и ячейки с наработанным контактным слоем в области малых значений

поляризации ($\eta < 0,7$ В) имеют линейный характер, и это указывает на омические свойства контакта гетероструктур. Сопротивление этих систем различалось: ячейка с наработанным контактным слоем обладала более высоким значением сопротивления, чем свежеприготовленная.

Линейность вольт-амперной характеристики свежеприготовленной системы сохранялась во всем исследованном диапазоне поляризаций, а на анодной ветви потенциограммы системы с наработанным контактным слоем в области высоких значений поляризации ($\eta > 0,8$ В) наблюдался сверхлинейный участок (рис.20). Нелинейность анодных вольт-амперных характеристик, по-видимому, обусловлена изменением механизма переноса заряда в системах прямого контакта металл/полупроводник.

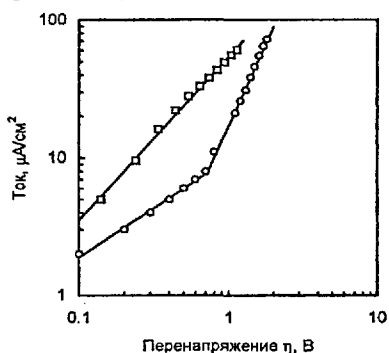


Рис.20. Зависимость анодного тока от перенапряжения η для систем прямого контакта Li | полупроводник p-типа:
□ — свежеприготовленная;
○ — с наработанным контактным слоем

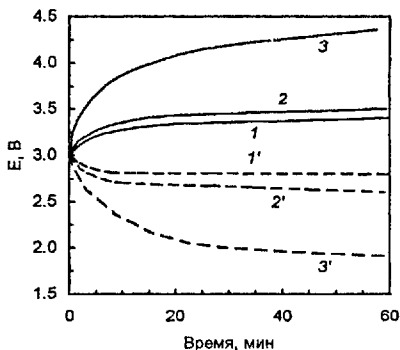


Рис.21. Зарядные (сплошные линии) и разрядные (штриховые линии) характеристики электрохимических преобразователей энергии на основе систем прямого контакта Li | TPI-ClO₄ при различных значениях токов:
1, 1' — 0,05 мА/см²; 2, 2' — 0,1 мА/см²;
3, 3' — 0,1 мА/см²

Анализ анодных поляризационных кривых, электрохимических систем прямого контакта металл/широкозонный полупроводник, проведен в предположении существования переходного изолирующего по электронным носителям заряда слоя на поверхности металлического анода в результате наработки продуктов катодного восстановления.

При анодной поляризации ток через гетеропереход определяется инжекцией дырок из полупроводника p-типа в изолирующий по основным носителям заряда слой и ионным транспортом заряда катионами металла в этом слое. В области высоких поляризаций ($\eta \gg kT/q$) диффузионная составляющая дырочного тока существенно ниже дрейфовой, и ток

электронных носителей заряда через переходной слой определяется дрейфом дырок в электрическом поле:

$$j_p = q \cdot p(x) \cdot \mu_p \cdot E(x),$$

где q – заряд электрона; p – концентрация дырок в переходном слое; μ_p – подвижность дырок; $E = \partial\eta/\partial x$ – электрическое поле, распределение которого в изолирующем слое определяется уравнением Пуассона:

$$\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{\partial E}{\partial x} = q \cdot p(x),$$

ε_0 – диэлектрическая постоянная; ε – диэлектрическая проницаемость переходного слоя.

В случае омических контактов $\eta(0) = 0$, $E(0) = 0$, $\eta(L) = \eta_a$ (где η_a – величина поляризации структуры; L – толщина переходного слоя), плотность тока анодного тока j определяется инжекцией дырок в промежуточный слой электронного диэлектрика:

$$j_p = \frac{9}{8} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \mu_p \cdot \frac{\eta^2}{L^3}.$$

При низких значениях поляризации концентрация инжектированных в промежуточный слой электролита электронных носителей заряда существенно ниже, чем концентрация ионов, и ток через структуру контролируется ионным транспортом заряда катионами металла через промежуточную фазу твердого электролита. Вольт-амперная характеристика носит омический характер с наклоном, пропорциональным ионной составляющей проводимости промежуточной фазы:

$$j_i = q \cdot N_i \cdot \mu_i \cdot \frac{\eta}{L},$$

где μ_i – подвижность катионов металла с концентрацией N_i .

Суммарный ток через гетероструктуру определяется электронной (дрейфом дырок) и ионной составляющими:

$$j = j_i + j_p = q \cdot N_i \cdot \mu_i \cdot \frac{\eta}{L} + \frac{9}{8} \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \mu_p \cdot \frac{\eta^2}{L^3}.$$

Значение поляризации η_c , соответствующее изменению механизма переноса заряда, определяется равенством инжекционного тока дырок j_p и дрейфовой составляющей ионного тока j_i :

$$\eta_c = \frac{8}{9} \cdot \frac{q \cdot N_i \cdot \mu_i}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \mu_p} \cdot L^2.$$

При несущественном различии подвижности ионных и электронных носителей заряда в переходном слое толщиной ~ 1 мкм, обладающего диэлектрической проницаемостью $\varepsilon \sim 10$, собственной концентрацией катионов $N_i \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$, значение поляризации перехода η_c составляет

1,2 В, что совпадает по порядку величины с точкой перегиба анодной ветви потенциограммы (рис.20).

Таким образом, в электрохимических системах, включающих гетеропереход металл/органический полупроводник р-типа в результате катодного восстановления ион-радикальных солей, например, тиопирилия, образуется промежуточная фаза, контролирующая механизмы переноса заряда и определяющая скорость электрохимических процессов в целом. В квазистационарных условиях анодная поляризация исследуемых систем определяется собственной ионной проводимостью промежуточной наработанной фазы и инжекционной способностью полупроводника.

На рис.21 представлены типичные зарядно-разрядные кривые преобразователей энергии на основе систем прямого контакта щелочного металла и органического полупроводника р-типа проводимости. Кривые исследованных систем имеют симметричный характер, который указывает на возможности функционирования структур в качестве электрохимических преобразователей энергии. Проведенные макетные испытания показали, что практически все исследованные системы (см. таблицу) циклируются в аккумуляторном режиме и обладают работоспособностью в области отрицательных температур. Макетные образцы преобразователей энергии обладали рабочими характеристиками, достаточными для широкого использования этих систем в различных технических средствах.

В заключении подведены итоги выполнения работы, сформулированы основные результаты и выводы.

В приложении приведены сертификат НПО "ВНИИМ им. Д.И.Менделеева", отзыв управления ГАИ по Саратовской области, акты внедрения результатов работы в ООО "Синтез", ООО "ТрансЭкоСистемы".

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Сформулированы точная и приближенная математические модели электрохимической адсорбции газов различных типов на поверхности тонких пленок широкозонных полупроводников. Приближенная модель, построенная для полностью обедненных слоев, позволила выразить рабочие характеристики газового сенсора при воздействии сложных газовых смесей через его конструкционные и эксплуатационные параметры в аналитическом виде.
2. Тонкие пленки широкозонного полупроводника SnO_2 обладают чувствительностью к широкому спектру веществ органической ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, CH_4 , C_3H_8 , C_8H_{18} , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) и неорганической природы (CO , H_2S , NO , NO_2 , NH_3). Влияние примесей газов на

проводимость тонких пленок диоксида олова определяется природой газа (окислитель или восстановитель) и рабочей температурой. Концентрационная зависимость газочувствительности тонкопленочных слоев SnO_2 при экспозиции в пробах, содержащих газы-окислители или газы-восстановители, в широком диапазоне концентраций подчиняется степенному закону вида $S = A \cdot C^m$, с показателями степени $m = 0,19 \dots 0,73$.

3. Сенсорные структуры на основе тонких пленок диоксида олова, изготовленных в соответствии с результатами расчетов по предложенным моделям, обладали высокой газочувствительностью и совокупностью параметров (быстродействие, стабильность характеристик, долговечность и др.), обеспечивающей возможность их практического применения в составе газоанализирующих приборов и системах распознавания сложных газовых смесей типа электронный нос.
4. Кинетика изменения проводимости газочувствительных слоев диоксида олова в широком интервале времен подчинялась закономерности Рогинского-Еловича: наблюдались участки с логарифмической зависимостью проводимости от времени. Выделен независимый от концентрации газа параметр, характеризующий процесс изменения проводимости. Показано, что особенности кинетических закономерностей изменения проводимости на ступенчатое воздействие газовой пробы позволяют распознавать газы, на основе анализа отклика газочувствительной структуры.
5. Экспериментально обнаружено, что при температурах выше 300°C и уменьшении зазора между контактами до 50 мкм, наблюдаются долговременные изменения проводимости газочувствительной структуры, вызванные поляризацией под действием приложенного напряжения. Поляризация возникает вследствие неравномерного распределения ионов адсорбированного кислорода вдоль поверхности пленки. Работа сенсора при температурах ниже 300°C и напряжение 5 В позволяют не учитывать поляризацию.
6. Установлено, что электрические поля выше 10^3 В/см индуцируют ионный перенос адсорбированных частиц газа по поверхности пленки широкозонных материалов. Происходит пространственное разделение процессов адсорбции и десорбции частиц из газовой фазы на поверхности слоя. Адсорбция происходит преимущественно в области катода, а десорбция – в области анода.
7. Разработаны теоретические основы процессов смешанного переноса заряда (электронного и ионного) в газочувствительных широкозонных материалах. Проведенные расчеты по предложенной модели подтвердили, что увеличение напряженности электрического поля

приводит к возникновению ионного переноса заряда адсорбированными частицами газа по поверхности слоя. Поэтому при разработке и масштабировании приборов для анализа газовых смесей на основе тонкопленочных структур, необходимо учитывать не только параметры материала пленки, но и конструкционные параметры сенсора, а также его эксплуатационные характеристики.

8. Теоретически предсказаны и экспериментально обнаружены нелинейные участки на вольт-амперных характеристиках сенсорных структур. Экспериментальные данные могут быть интерпретированы в предположении поверхностного ионного транспорта заряда адсорбированными ионами. В низковольтной области ($< 5 \text{ В}$) вольт-амперные характеристики имеют линейный характер, в высоковольтной ($> 5 \text{ В}$) — сублинейный. В области сильных электрических полей вольт-амперные характеристики могут быть аппроксимированы степенными функциями вида $I = A \cdot U^n$, где I — ток, A — постоянная аппроксимации, U — напряжение, n — показатель степени. В низковольтной и высоковольтной областях параметры A и n имеют различные значения. Особенности изученного явления позволяют использовать его не только для обнаружения примеси газа — восстановителя в воздухе, но и для распознавания сорта газа.
9. Определены температурный диапазон и область электрических полей, в которых вольт-амперные характеристики имеют нелинейный характер. Полученные экспериментальные данные можно объяснить в предположении существования на поверхности слоев диоксида олова различных форм хемосорбированного кислорода, ионы которого обладают разной подвижностью. В области низких температур $< 250^\circ\text{C}$ тепловая энергия адсорбированных частиц недостаточна для преодоления дрейфового барьера, токоперенос осуществляется свободными носителями заряда, вольт-амперные характеристики линейны. При температурах $250...350^\circ\text{C}$ существенен вклад ионной составляющей тока, связанной с адсорбированными анионами газа на поверхности тонкой пленки полупроводника. Вольт-амперные характеристики имеют сублинейный характер вследствие обеднения прианодной области электронными носителями заряда. В области высоких температур $> 350^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение средней подвижности локализованных на поверхности ионов, так как увеличивается доля более сильно связанной с поверхностью и менее подвижной формы хемосорбированного окислителя, например O^{2-} .
10. Экспериментально установлено формирование на границе контакта металл/широкозонный полупроводник переходного слоя твердого электролита, обладающего ионной составляющей проводимости. Обнаружено, что в электрохимических системах прямого контакта

металл/широкозонный полупроводник р-типа возникает ЭДС, сохраняющая свое значение длительное время, и предложен механизм функционирования преобразователей энергии на их основе. Показано, что применение в качестве катода полупроводниковых материалов п-типа проводимости не позволяет получать высокие значения ЭДС преобразователей энергии с анодом из щелочного металла.

11. Разработанные методы формирования электрохимических систем прямого контакта анода и катода позволяют разрабатывать твердотельные преобразователи энергии с разнообразными функциональными возможностями. Новизна и специфичность свойств таких систем открывает широкие перспективы в создании нового поколения электрохимических преобразователей энергии, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными источниками тока. Электрохимические преобразователи на основе систем прямого контакта могут быть изготовлены в едином технологическом цикле с помощью методов микроэлектроники совместно с микросхемами, запоминающими устройствами и системами распознавания многокомпонентных газовых смесей типа электронный нос.

Все вышеизложенное позволяет квалифицировать совокупность систематизированных теоретических исследований и экспериментальных результатов как *новое научное направление*, заключающееся в установлении механизмов ионного транспорта на гетерофазных границах раздела широкозонных полупроводников, и принципов создания электрохимических преобразователей нового типа на их основе.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Публикации в центральных изданиях,
включенных в перечень периодических изданий ВАК РФ*

1. Симаков В.В. Трехэлектродный датчик газа / В.В. Кисин, С.А. Ворошилов, В.В. Сысоев, В.В. Симаков // Приборы и техника эксперимента. – 1995. – № 5: – С. 178-181.
2. Симаков В.В. Моделирование процесса низкотемпературного получения газочувствительных пленок оксида олова / В.В. Кисин, С.А. Ворошилов, В.В. Сысоев, В.В. Симаков // Журнал технической физики. – 1999. – Т. 69. – Вып. 4. – С. 112-113.
3. Симаков В.В. Влияние адсорбции кислорода на проводимость тонких пленок оксида олова / В.В. Кисин, В.В. Сысоев, С.А. Ворошилов, В.В.

- Симаков // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34. – Вып. 3. – С. 314-317.
4. Симаков В.В. Гетеропереходы в твердофазной электрохимической системе прямого контакта Li-анода с органическим полупроводником / В.В. Ефанова, С.Г. Калашникова, А.М. Михайлова, В.В. Симаков // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – N 5. – С. 646-650.
 5. Симаков В.В. Нелинейные вольт-амперные характеристики тонкопленочных газочувствительных структур // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – N 5. – С. 673-675.
 6. Симаков В.В. Вольт-амперные характеристики тонкопленочных газочувствительных структур на основе оксида олова / В.В. Симаков, О.В. Якушева, А.И. Гребенников, В.В. Кисин // Письма в “Журнал технической физики”. – 2005. – Т. 31. – Вып. 8. – С. 52-56.
 7. Симаков В.В. Анодные характеристики твердофазных электрохимических систем металл/полимерный композит / В.В. Симаков, В.В. Ефанова, С.Г. Калашникова, А.М. Михайлова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – Вып. 2. – С. 72-75.
 8. Симаков В.В. Влияние температуры на вольт-амперные характеристики тонкопленочных газочувствительных структур / В.В. Симаков, О.В. Якушева, А.И. Гребенников, В.В. Кисин // Письма в “Журнал технической физики”. – 2006. – Т. 32. – Вып. 2. – С. 1-7.
 9. Симаков В.В. Изменение проводимости тонкой пленки оксида олова при ступенчатом воздействии газовой пробы / В.В. Симаков, О.В. Якушева, А.С. Ворошилов и др. // Письма в “Журнал технической физики”. – 2006. – Т. 32. – Вып. 16. – С. 75-83.

Публикации в ведущих международных журналах

10. Simakov V. I-V characteristics of gas-sensitive structures based on tin oxide thin films / V. Simakov, O. Yakusheva, A. Grebennikov, V. Kisin // Sensors and Actuators B. – 2006. – V. 116. – P. 221-225.

Публикации в других изданиях, материалы всесоюзных, всероссийских и международных конференций и совещаний

11. Симаков В.В. Металлоокисный датчик токсичных газов / В.В. Кисин, В.В. Сысоев, В.В. Симаков и др. // Научно-исследовательские разработки и высокие технологии двойного применения: сб. науч. трудов 1-й Поволжской науч.-техн. конф. Самара, 21-23 февраля 1995. – Самара: ГПСО “Импульс”, 1995. – Ч. 2. – С. 55-56.

12. Симаков В.В. Контроль выхлопа автомобиля с помощью полупроводникового сенсора / В.В. Кисин, В.В. Сысоев, С.А. Ворошилов, В.В. Симаков // Научно-практические аспекты управления качеством воздуха: сб. науч. трудов междунар. конф. "Воздух-95". С.-Петербург, 6-9 июня 1995 г. –СПб.: АО "Иван Федоров", 1995. – С. 140-141.
13. Симаков В.В. Использование полупроводникового сенсора СО для контроля выхлопа двигателей внутреннего сгорания / В.В. Кисин, В.В. Сысоев, С.А. Ворошилов, В.В. Симаков // Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды: сб. трудов междунар. конф. Томск, 12-16 сентября 1995 г. –Томск: Изд-во Томского университета; изд-во Института оптики атмосферы, 1995. – Т. 3. – С. 23.
14. Симаков В.В. Сигнализатор-индикатор паров этанола на основе тонкопленочного полупроводникового газового датчика / В.В. Кисин, В.В. Сысоев, В.В. Симаков и др. // Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления: сб. трудов VIII науч.-техн. конф. с участием зарубежных специалистов "Датчик-96". Гурзуф, май 1996. –М.: МГИЭМ, 1996. – Т. 2. – С. 235-236.
15. Симаков В.В. Механизм адсорбции кислорода на поверхности двуокиси олова и адсорбционный датчик кислорода / В.В. Кисин, С.А. Ворошилов, В.В. Сысоев, В.В. Симаков // Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления: сб. трудов VIII науч.-техн. конф. с участием зарубежных специалистов "Датчик-96". Гурзуф, май 1996. –М.: МГИЭМ, 1996. – Т. 2. – С. 243-244.
16. Simakov V.V. Influence of film thickness and dopants on gas-sensing properties SnO_x thin film gas sensors / V.V. Kisin, V.V. Sysoev, S.A. Voroshilov, V.V. Simakov // Euroanalysis IX: Proceeding of European Conference on Analytical Chemistry. Bologna (Italy), September 1-7, 1996. – P. 26.
17. Симаков В.В. Мониторинг окружающей среды с помощью полупроводникового газового сенсора / В.В. Кисин, В.В. Сысоев, С.А. Ворошилов, В.В. Симаков // Экология и безопасность жизнедеятельности, научно-прикладные аспекты, инженерные решения: сб. научн. трудов междунар. симпозиума, проводимого в рамках междунар. конгресса "Экология, жизнь, здоровье". Волгоград, 12-14 сентября 1996 г. –Волгоград: ВолгГТУ, 1996. – С. 102-103.
18. Simakov V.V. Thin films gas sensor: nature of sensitivity / V.V. Kisin, V.V. Sysoev, V.V. Simakov, S.A. Voroshilov // Solid-State Transducers: Proceedings of 10th European Conference on solid-state transducers. Leuven (Belgium), September 8-11, 1996. –V. 3. – P. 977-980.

19. Симаков В.В. Модель газочувствительности полупроводникового тонкопленочного газового сенсора / В.В. Кисин, В.В. Симаков, С.А. Ворошилов, В.В. Сысоев // Ионика твердого тела: сб. материалов 4-го междунар. семинара. Черноголовский научный центр РАН, 21-22 апреля 1997 г. –Черноголовка, 1997. – С. 116-122. Деп. в ВИНТИ 5.11.1997, N 3246-B97.
20. Симаков В.В. Экологический контроль обеспечения надежности потенциально опасных объектов на содержание SO_2 / В.В. Симаков, Г.Б. Малофеев, М.Л. Любасовская // Защита-98: сб. науч. трудов 3-го междунар. конгресса. Москва, 8-11 июня 1998 г. –М., 1998. – С. 99.
21. Симаков В.В. Механизмы переноса тока в распределенных структурах $\text{SnO}_2\text{-Ag}_4\text{RbI}_5$ / В.В. Симаков, А.М. Михайлова // Композит-98: сб. трудов междунар. конф. Саратов, июнь 1998. –Саратов, 1998. – С. 135-136.
22. Симаков В.В. Исследование процесса переноса заряда при формировании распределенных структур / Л.В. Никитина, В.В. Ефанова, В.В. Симаков и др. // Электрохимия мембран и процессов в тонких ионопроводящих пленках на электродах: сб. науч. трудов Всерос. конф. Энгельс, 23-26 июня 1999 г. –Энгельс, 1999. – С. 157-158.
23. Симаков В.В. Исследование поведения гетероструктур на основе оксида d-металла и ионного проводника / И.А. Карпов, О.А. Смирнова, В.В. Симаков и др. // Электрохимия мембран и процессов в тонких ионопроводящих пленках на электродах: сб. науч. трудов Всерос. конф. Энгельс, 23-26 июня 1999 г. –Энгельс, 1999. – С. 160-162.
24. Симаков В.В. Электрохимический импеданс композиционных структур, включающих суперионную компоненту / И.А. Карпов, В.В. Симаков, В.Г. Гоффман и др. // Современные технологии в образовании и науке: сб. трудов науч. ксзф. Саратов, 14-18 сентября 1999. –Саратов, 1999. – С. 150-151.
25. Симаков В.В. Влияние расстояния между контактами на свойства тонкопленочных сенсорных структур / В.В. Симаков, С.А. Ворошилов, В.В. Кисин // СЕНСОР-2000: сенсоры и микросистемы: сб. трудов Всерос. конф. с междунар. участием. С.-Петербург, 21-23 июня 2000 г. –СПб., 2000. – С. 190.
26. Simakov V.V. The effect of inhomogeneous distribution of adspecies at the semiconductor surface on electronic properties of gas-sensing thin-film resistors / V.V. Simakov, V.V. Sysoev, S.A. Voroshilov, V.V. Kisin // Physics at Surfaces and Interfaces: Proceedings of International Conference on Physics at Surfaces and Interfaces. Puri (India), March 4-8, 2002. – P. 137-138.

27. Симаков В.В. Гетеропереходы в твердофазной электрохимической системе прямого контакта Li-анода с органическим полупроводником / В.В. Симаков, А.М. Михайлова, В.В. Ефанова // *Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: сб. науч. трудов 6-го совещания. Черногоровка, 18-20 июня 2002 г.* – Черногоровка: Институт проблем химической физики РАН, 2002. – С. 46.
28. Simakov V.V. The polarization effect in gas-sensitive thin-film structures of SnO_2 / V.V. Simakov, S.A. Voroshilov, V.V. Sysoev // *Chemical Sensors: Proceedings of 9th International Meeting on Chemical Sensors. Boston (USA), July 7-10, 2002.* – P. 153.
29. Симаков В.В. Незэквивалентность циклов электрохимического осаждения и окисления меди на инертных электродах при их контакте с твердым электролитом / А.М. Михайлова, И.Е. Шпак, В.В. Симаков // *Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: сб. трудов междунар. науч. конф. Кисловодск, 13-18 октября 2002 г.* – Ставрополь: СевКавГТУ, 2002. – С. 85-86.
30. Симаков В.В. Поляризация газочувствительных структур на основе тонких пленок оксида олова / В.В. Симаков, В.В. Ефанова // *Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: сб. трудов междунар. науч. конф. Кисловодск, 13-18 октября 2002 г.* – Ставрополь: СевКавГТУ, 2002. – С. 155-157.
31. Simakov V. Current-voltage characteristics of solid-phase electrochemical systems with Li-anode / V. Simakov, V. Efanova, A. Mikhailova // *Solid State Ionics (SSI-14). Monterey (USA), June 22-27, 2003.* – P. 33.
32. Simakov V. All-Solid-State Short-Circuit Li-ion Batteries / V. Efanova, A. Mikhailova, V. Simakov // *54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. State of Sao Paulo (Brazil). August 31 – September 5, 2003.* – P. 528-RO.
33. Симаков В.В. Исследование твердофазной короткозамкнутой системы Li/полимерный полиакрилонитриловый композит для ХИТ / А.М. Михайлова, Н.И. Васильченко, В.В. Симаков и др. // *Электрохимическая энергетика.* – 2003. – Т. 3, N 4. – С. 204-210.
34. Симаков В.В. Контроль качества воздуха с помощью полупроводниковых микросистем: от дискретных датчиков к мультисенсорам / В.В. Сысоев, В.В. Кисин, В.В. Симаков // *Научно-технические, социальные и экономические проблемы воздушной среды: сб. трудов IV междунар. конф. "Воздух-2004", С.-Петербург, 9-11 июня 2004.* – СПб., 2004. – С. 284-285.
35. Симаков В.В. Нелинейность ВАХ тонкопленочных газочувствительных структур с поверхностной ионной проводимостью // *Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: сб. науч. трудов 7-го совещания.*

- Черноголовка, 16-18 июня 2004 г. –Черноголовка: Институт проблем химической физики РАН, 2004. – С. 187.
36. Simakov V. Functional Model for the Gas Analytical Performance of Gradient Microarrays to be used as an Adaptation Tool for Specific Applications / J. Goschnick, M. Frietsch, V. Simakov // Chemical Sensors: Proceedings of 10th International Meeting on Chemical Sensors. Tsukuba (Japan), July 11-14, 2004. – P. 41-2P.
 37. Simakov V. Theoretical Simulation of the structure of a volume-distributed electrode used for the creation of a supercapacitive condenser / L. Nikitina, A. Mikhailova, V. Simakov // Solid State Ionics: Proceedings of 15th International Conference on Solid State Ionics. Baden-Baden (Germany), July 17-22, 2005. – P. 500.
 38. Simakov V. Solid State-Electrolyte gas sensor based on NASIKON / A. Mikhailova, L. Nikitina, V. Simakov // Solid State Ionics: Proceedings of 15th International Conference on Solid State Ionics. Baden-Baden (Germany), July 17-22, 2005. – P. 583.
 39. Simakov V. Conductive Lithium Solid-State Electrolytes based on thioperillium salts / V. Simakov, A. Mikhailova, V. Efanova // Solid State Ionics: Proceedings of 15th International Conference on Solid State Ionics. Baden-Baden (Germany), July 17-22, 2005. – P. 480.
 40. Simakov V. Non-Linear I-V Characteristics of Solid-Phase Electrochemical Systems $\text{Li} | \text{Li}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ / V. Simakov, N. Arhipova, A. Mikhailova // Solid State Ionics: Proceedings of 15th International Conference on Solid State Ionics. Baden-Baden (Germany), July 17-22, 2005. – P. 432.
 41. Симаков В.В. Мультисенсорные системы на основе тонкой пленки переменной толщины и перспективы их применения / А.С. Ворошилов, В.В. Симаков, О.В. Якушева // Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность: сб. науч. трудов I Всерос. школы-конференции. Иваново, 26-29 сентября 2005. –Иваново: изд-во “Иваново”, 2005. – С. 60-62.
 42. Simakov V. I-V Characteristics of the Gas-Sensitive Thin-Film Structures / V. Simakov O. Yakusheva, A. Grebennikov, V. Kisin // Olfaction and Electronic Noses: Proceedings of 11th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses. Barcelona (Spain), 13-15 April, 2005. – P. 392-395.
 43. Симаков В.В. Ионный перенос в органических полупроводниковых катодах с дырочной проводимостью / А.М. Михайлова, В.В. Ефанова, В.В. Симаков // Фундаментальные проблемы ионники твердого тела: сб. трудов 8-го междунар. совещания. Черноголовка, 13-16 июня 2006. –М.: ООО “Печатный салон “Граница”, 2006. – С. 189.

44. Симаков В.В. Моделирование топохимических процессов, протекающих в короткозамкнутой системе $\text{Li/Sb}_2\text{S}_3$ / Н.В. Архипова, А.М. Михайлова, В.В. Симаков // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: сб. трудов 8-го междунар. совещания. Черногловка, 13-16 июня 2006. –М.: ООО “Печатный салон “Граница”, 2006. – С. 202.
45. Симаков В.В. Твердотельная ионика в преобразователях энергии / А.М. Михайлова, В.В. Симаков, Л.В. Никитина // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: сб. трудов 8-го междунар. совещания. Черногловка, 13-16 июня 2006. –М.: ООО “Печатный салон “Граница”, 2006. – С. 236.

Патенты на изобретения

46. Симаков В.В. Способ определения концентрации примеси газа в воздухе / В.В. Симаков, О.В. Якушева, А.И. Гребенников, В.В. Кисин // Свидетельство Роспатента N. 2279066, заявка N. 2004136630/28 от 16.12.2004, опубликовано 27.06.2006, бюл. N.18.

Симаков Вячеслав Владимирович

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Автореферат

Ответственный за выпуск д.х.н. Гоффман В.Г.

Корректор О.А. Панина
Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать 04.09.2006

Формат 60x84 1/16

Бум. тип.

Усл.-печ. л. 2,0

Уч.-изд.л. 2,0

Тираж 100 экз.

Заказ 355

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Отпечатано в РИЦ СГТУ, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

