МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет (институт) информационных технологий и электроники (наименование)

Кафедра «Нано- и микроэлектроника» (наименование)

Направление подготовки 11.04.04. «Электроника и наноэлектроника» (код и наименование)

Магистерская программа Нано- и микроэлектроника (наименование)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему

Газовые сенсоры на основе диоксида олова, полученные методом магнетронного распыления

Студент 22ПДм1 (номер группы) — подпись, дата — Михеев Иван Валерьевич (ФИО полностью)

Научный руководитель д.т.н. доцент, заведующий кафедрой (должность, наименование организации) — подпись, дата 3.06.24 — Пронин И.А. (инициалы, фамилия)

Рецензент к.т.н., с.н.с. АО «НИИФИ» (должность, наименование организации) — подпись, дата 6.06.2024 — Тюрин М.В. (инициалы, фамилия)

Нормоконтролер старший преподаватель (должность) — подпись, дата 03.06.24 — Рыжова Т.Н. (инициалы, фамилия)

Работа допущена к защите в ГЭК (протокол заседания кафедры от 10.06.24 № 10)

Заведующий кафедрой НиМЭ — подпись, дата 10.06.24 — Пронин И.А. (инициалы, фамилия)

Работа защищена с оценкой хор. (протокол ГЭК от 25.06.24 № 5)

Секретарь ГЭК — подпись, дата 25.06.24 — Вольсков А.А. (инициалы, фамилия)

2024

РЕФЕРАТ

Работа изложена на 63 страницах машинописного текста, включает 17 рисунков, 4 таблицы. Список использованных источников содержит 54 наименований, 3 приложения.

ГАЗОВЫЙ СЕНСОР, ПОЛУПРОВОДНИК, ДИОКСИД ОЛОВА, АММИАК, ВОДОРОД, ХЕМОРЕЗИСТОР, ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ, ЦЕНТРЫ ЛЬЮИСА, ЦЕНТРЫ БРЁНСТЕДА, КИСЛОРОДНЫЕ ВАКАНСИИ, ФРАКТАЛ, ОКСИДЫ, МАГНЕТРОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ.

Целью работы является исследование и моделирование газочувствительных свойств пленок оксида олова.

Задачи исследования:

– анализ литературы;

– моделирование сенсорных свойств оксида олова;

– изготовление плёнок SnO_2;

– исследование газочувствительности;

– анализ результатов.

Объектом исследования являются плёнки на основе диоксида олова.

Предметом исследования являются сенсорные и электрофизические свойства плёнок.

В работе проведены исследования сенсорных свойств плёнок диоксида олова, полученных золь-гель методом на основе неорганических прекурсоров. Плёнки, полученные при различных режимах синтеза, были охарактеризованы к парам аммиака, а их поверхность исследована методом атомно-силовой микроскопии. Установлены корреляции между дефектностью поверхности и сенсорным откликом.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 4
1 Литературный обзор 5
1.1 Обзор методов получения диоксида олова 5
1.2 Золь-гель синтез диоксида олова. 15
1.3 Магнетронное распыление: обзор метода 16
2 Сенсоры на основе диоксида олова 19
2.1 Классификация газовых сенсоров 19
2.2 Сенсоры водорода 24
2.3 Сенсоры аммиака 29
3 Разработка и исследование датчиков газов на SnO_2 37
3.1Моделирование полупроводниковых датчиков газов …….37
3.2 Исследование газочувствительных свойств 44
4 Анализ опасных и вредных факторов, воздействующих на работающих .. 49
4.1 Опасные и вредные производственные факторы, их источники 49
4.2 Нормирование вредных и опасных производственных факторов 51
Заключение 54
Список использованных источников 55
Приложение А. Задание на ВКР магистра 61
Приложение Б. Заявление о проверке ВКР на оригинальность с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ» 65
ПриложениеВ. Протокол проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» 67
Приложение Г. Презентация ВКР 70

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальными являются вопросы контроля и анализа газового состава. Необходимость в газовых датчиках постоянно увеличивается. Острый недостаток таких датчиков испытывают важные отрасли народного хозяйства: газовая и нефтяная промышленность, транспортные предприятия, химическая промышленность, природоохранные организации и медицина.

Ученые экологи предупреждают о возможных глобальных кризисах (энергетическом, экономическом, экологическом). Научно-техническая революция, сопровождающаяся резким ростом воздействия человека на окружающую среду, ее структуру и функционирование в целом, подчас приводит к необратимым последствиям: к частичному или полному разрушению экосистем – первичных ячеек биосферы. Поэтому в настоящее время актуальной задачей является разработка систем для контроля и анализа состава газовых сред.

Полупроводниковые адсорбционные газочувствительные датчики в силу своей экономичности, высокой чувствительности и низкой стоимости, совместимости изготовления с технологиями микроэлектроники являются наиболее перспективными для создания недорогих портативных приборов – газоанализаторов.

Основным сдерживающим фактором применения адсорбционных датчиков является сложным обеспечение селективности детектируемого газа из-за перекрестного влияния коадсорбирующихся молекул, а также практическое отсутствие чувствительности к слабополярным молекулам токсичных и взрывоопасных газов токсичных соединений.

Целью работы является исследование и моделирование газочувствительных свойств пленок оксида олова.

1 Литературный обзор

1.1 Обзор методов получения диоксида олова

Крупномасштабное производство наночастиц (НЧ) с контролируемым размером, морфологией, структурой и химическим составом имеет важное значение для приложений нанонауки. Несколько синтетических подходов, используемых для производства НЧ SnO_2, можно в общих чертах классифицировать как химический, физический, как показано на рисунке 1.

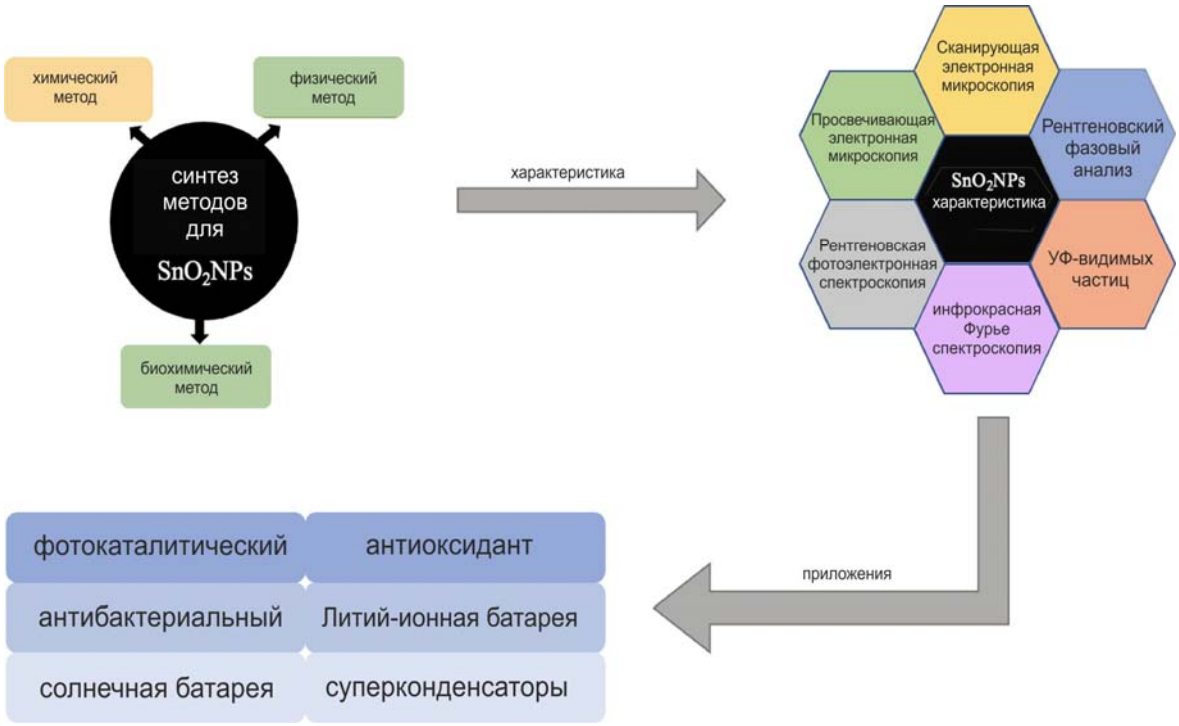


Рисунок 1 – Схема, иллюстрирующая различные методы синтеза НЧ SnO_2 для различных применений

Химическое восстановление органическими и неорганическими восстановителями является одним из наиболее эффективных методов синтеза коллоидных металлических НЧ SnO_2 благодаря простоте технологии и необходимого оборудования. Преимущество химических процессов заключается в их простоте и дешевизне в выполнении. Растворители играют существенную роль в синтезе НЧ SnO_2. В этой работе обсуждаться различные химические методы синтеза НЧ SnO_2. Тазике и др. [1] сообщили о

синтезе НЧ SnO_2 с использованием аммиачных осадителей Тритона *X*-100 и хлорида олова методом соосаждения смеси SnCl и этанола добавляли раствор Тритона *X* и продолжали перемешивать в течение 30 мин до получения прозрачного раствора. Раствор NH_4OH добавляли по каплям после перемешивания, чтобы поддерживать постоянное значение *pH* (*pH* = 8).

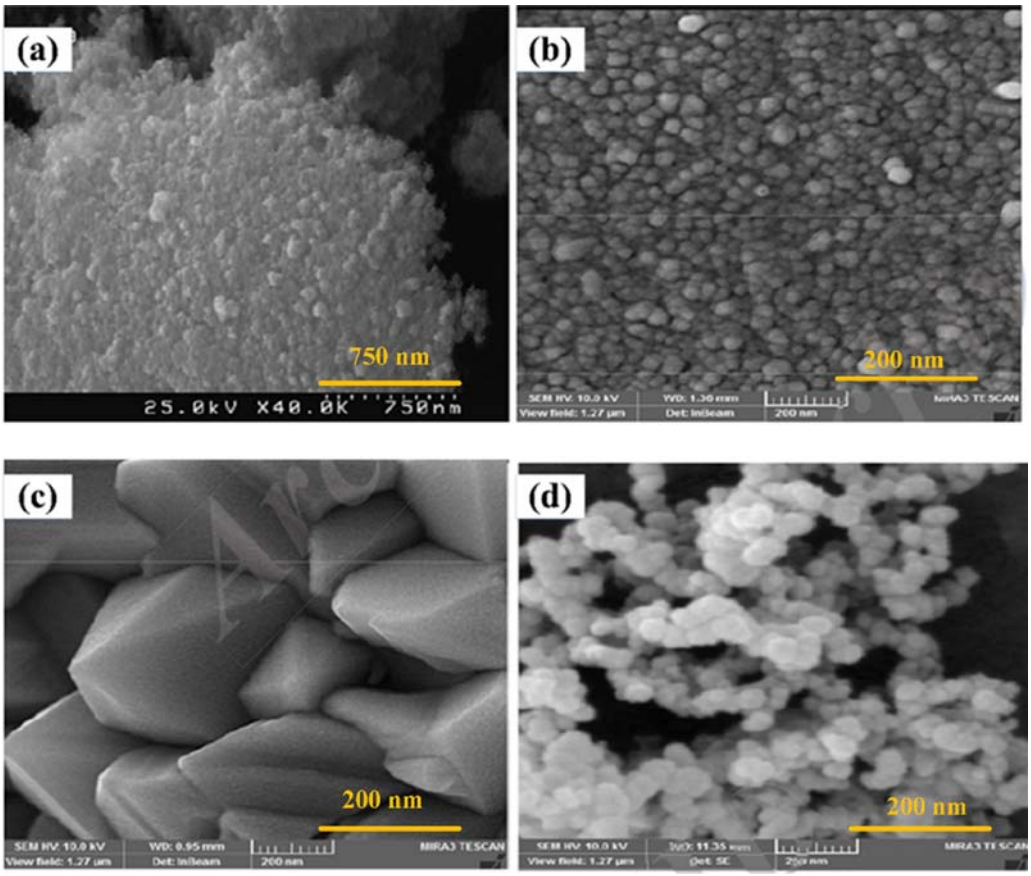
После этого к смеси воздействовали ультразвуковой волной до достижения гомогенности раствора в течение 30 мин. С увеличением значения *pH* от 6 до 9 размер НЧ SnO_2 будет уменьшаться [2]. Осадок собирали методом фильтрации, затем трижды промывали этанолом и дистиллированной водой. Результаты РФА показали, что все пики хорошо соответствуют данным тетрагональной структуры НЧ SnO_2. Результаты СЭМ показали, что НЧ SnO_2 имеют сферическую форму и размеры менее 100 нм. Используя аналогичный метод, *Moghadam et al*. [3] объявили, что НЧ SnO_2 были синтезированы быстрым и простым методом соосаждения. В качестве осаждающего агента использовали аммиак, а в качестве блокирующего агента использовали бисэтилен. СЭМ-изображения наночастиц SnO_2, полученных с помощью аммиака и акацена, показаны на рисунке 2 . Из этого рисунка видно, что НЧ SnO_2 агломерировались, когда в качестве осадителя использовался аммиак.

При соотношении НЧ SnO_2 1:2 были получены микроструктуры, а при соотношении 2:1 НЧ SnO_2 имеют средний размер около 40 нм. На рисунке 2 представлены НЧ SnO в соотношении 1:1, что подтверждает монодисперсность размером менее 50 нм. Оптические свойства наночастиц SnO_2 исследовали с помощью УФ-ВИД анализа, который показал, что ширина запрещенной зоны составляла 3,5 эВ. Спектр флуоресценции показывает центр излучения при 634 нм, обозначающий излучение красного света [4].

Ян и др. [5] констатировали успех механохимической реакции синтеза НЧ SnO_2 (Na_2CO_3 + $SnCl_4$) с NaCl в качестве разбавителя. Механохимическое измельчение проводили при 600 об/мин в течение 4 часов. Затем порошок

отжигали на воздухе при температуре 600 °C, затем удаляли NaCl, промывая дистиллированной водой через ультразвуковую ванну. НЧ SnO_2 собирали из промытого порошка после сушки.

Результаты РФА SnO_2 НЧ, полученные при 500–800 °C, представлены на рисунке 3. За счет увеличения температурного диапазона несколько увеличилась интенсивность пиков, связанных с НЧ SnO_2 . Кимура и др. [6] сообщили, что SnO_2 растет при нагревании (450–500 °C) и может превращаться в НЧ SnO_2. Более того, результаты *Kennedy et al*. указали на изменение НЧ SnO_2 в SnO_2 при нагревании при 500-600 °C [7] .



a)аммиака, *b*) акацена:Sn с соотношением 2:1, *c*) акацена:Sn 1:2 и *d*) акацена:Sn 1:1.

Рисунок 2 – СЭМ-изображения НЧ SnO_2

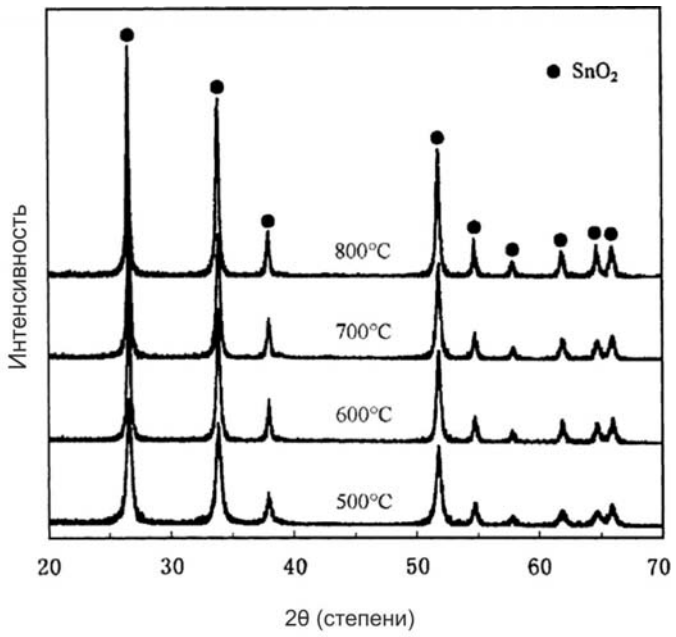


Рисунок 3 – Рентгенограммы НЧ SnO_2, полученных при различных температурах

Для синтеза порошков наночастиц SnO_2 с различной микроволновой мощностью, например 360, 600 и 900 Вт, был использован простой и быстрый метод микроволнового облучения, зарегистрированный Партибаварманом и др. [8]. Схематическая иллюстрация образования НЧ SnO_2 представлена на рисунке 4. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что все образцы представляли собой тетрагональные структуры НЧ SnO_2 класса касситерита.

Изображения, полученные с помощью ПЭМ, показали, что НЧ SnO_2 имеют сферическую форму со средним размером примерно 25–40 нм, что отлично согласуется с расчетным размером зерен по результатам РФА. Результаты испытаний на комбинационное рассеяние света, *EDX* и фотолюминесценцию показали, что приготовленные образцы имели дефицит кислорода при увеличении мощности микроволнового излучения (900 Вт). С увеличением мощности микроволнового излучения наблюдалось значительное красное смещение с пиком поглощения в УФ-видимом спектре, а ширина запрещенной зоны (3,67–3,57 эВ) НЧ SnO_2 уменьшалась.

Фотокаталитическая активность контролировалась по разложению красителей родамин *B* (*RhB*) и метиленового синего (*MB*) под воздействием видимого света.

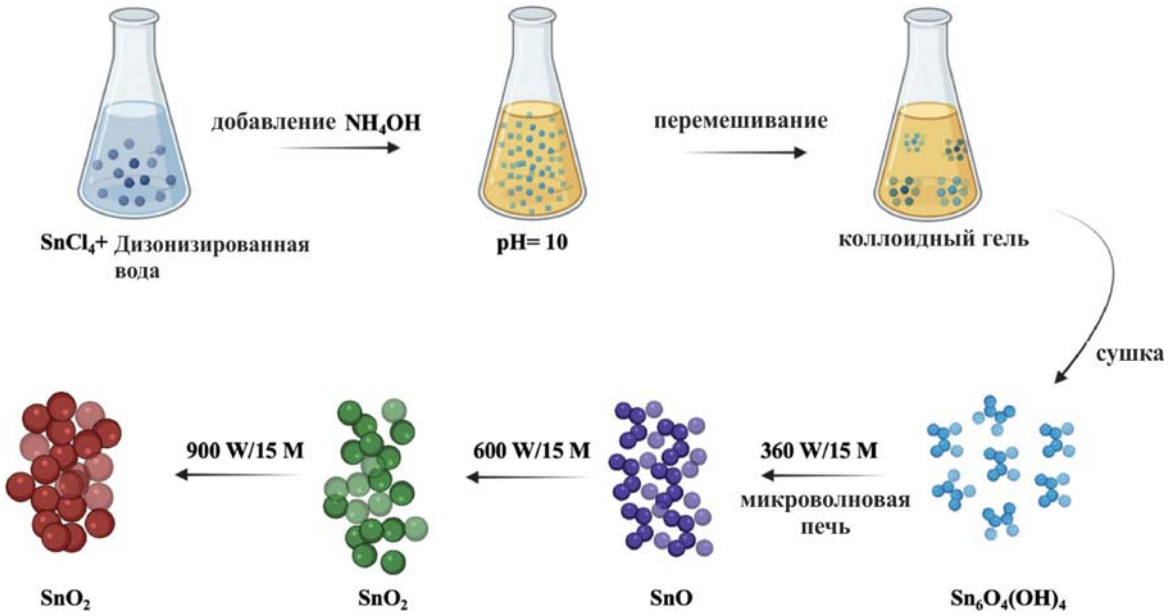


Рисунок 4 – Схематическая иллюстрация образования НЧ SnO_2 в различных микроволновых условиях

Метод электрохимического восстановления был применен для синтеза НЧ SnO_2 с использованием бромида тетрабутиламмония (ТБАБ) и бромида тетрапропиламмония (ТРАБ) в органической среде [9] . Ацетонитрил (*ACN*) и тетрагидрофуран (*THF*) в соотношении 1:4 за счет оптимизации молярной концентрации лиганда и плотности тока. Процесс восстановления происходит в инертной атмосфере азота в течение 2 часов. Такие наночастицы синтезируются с использованием простой электролизной ячейки, в которой жертвенный анод, доступный в продаже в виде листового олова и платины (Pt), действует как катод. Параметры, включая концентрацию стабилизаторов, плотность тока полярности растворителя и расстояние между электродами, применяются для управления размером НЧ SnO_2. УФ и видимые спектры показали, что с увеличением плотности тока

увеличивается край поглощения, уменьшаются размеры НЧ SnO_2 и увеличивается ширина запрещенной зоны. СЭМ-изображение подтверждает, что синтезированные НЧ SnO_2 имеют наноразмеры, а наличие некоторых частиц имеет неправильную и блочную форму. Монредон и др. [10] документально подтвердили, что монодисперсные неагрегированные со средним размером около 1,2 нм НЧ SnO_2 были синтезированы методом гидролиза изопропоксида олова в присутствии π-толуолсульфокислоты и ацетилацетона. Гидролиз проводили при магнитном перемешивании в кислой водной среде, чтобы гарантировать, что коэффициент раннего гидролиза равен 10, а коэффициенты кислотности находятся в диапазоне от 0 до 0,6. После перемешивания в течение 2 часов при комнатной температуре системы выдерживали около 24 часов в полностью закрытых стеклянных бутылках в печи (60°C).

Защита НЧ SnO_2 от агрегации, по-видимому, обеспечивается за счет ацетилацетонатных лигандов атомов поверхностного комплексообразования. Использование наночастиц SnO_2 и производных газочувствительных пленок в настоящее время исследуется. На основе золь-гель подхода НЧ были синтезированы путем изменения значения *pH* (6–12) раствора предшественника и отожжены при различных температурах [11] . При 400 °C SnO_2 НЧ имеют морфологию сферической формы, слегка агломерированную. При *pH* 8 НЧ SnO_2 имеют средний диаметр около 10 нм и увеличивают ширину запрещенной зоны до ~ 4,5 эВ. Смешанные фазы орторомбической системы НЧ SnO_2 развивались при повышении скорости отжига до 600 и 800°C. Различные температуры отжига и *pH* растворов повлияли на величину запрещенной зоны. Из-за эффекта квантового ограничения пик поглощения, измеренный при 278 нм в образце НЧ SnO_2, изменяется со значения 337 нм.

Исследование ВАХ исследует природу омического контакта. Сопротивление НЧ SnO_2 составляет 1,6 МОм, что может быть эффективным для зондирования. Шукла и др. [12] сообщили, что нанокомпозит SnO_2/полианилин SnO_2*NP*/*PANI*) был получен простым химическим

способом (полимеризация *in-situ*). В качестве прекурсоров использовали $SnCl_4$ и $NaNO_3$–KNO_3. SnO_2 разделяли на смесь метанола и анилина. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение примерно 30 мин и получали прозрачный раствор. Схематическая иллюстрация формирования нанокомпозита НЧ SnO_2/*PANI* пояснена на рисунке 5. Результаты подтверждают пригодность приготовленного нанокомпозита для измерения влажности с улучшенным временем отклика и диапазоном срабатывания. Результаты изотермической термогравиметрии (ТГ) продемонстрировали, что синергия между поверхностными свойствами композитных материалов может быть эффективной стратегией для разработки более совершенных настраиваемых сенсорных платформ благодаря оптимизированной модели зондирования и поверхностной энергии для одиночных газообразных молекул.

Нанокомпозит SnO_2/*PANI* подходит для измерения влажности посредством электрохимического процесса с улучшенной линейностью, чувствительностью и более быстрым временем отклика.

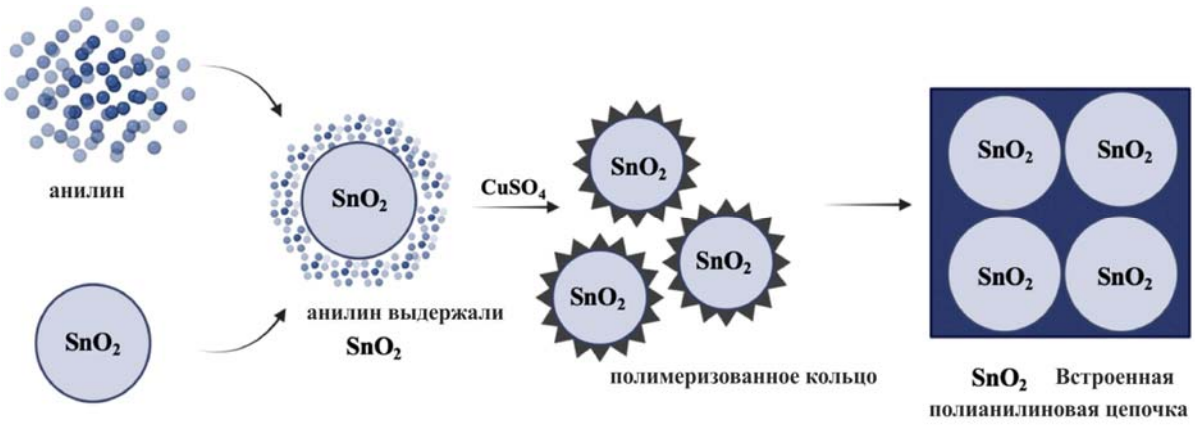


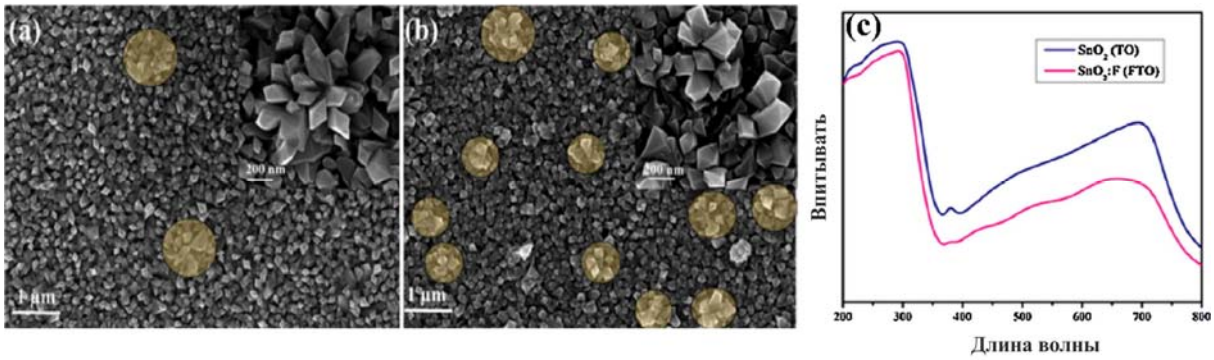
Рисунок 5 – Схематическая иллюстрация сенсорного отклика производства сенсора влажности на основе нанокомпозита SnO_2 /*PANI*

НЧ SnO_2 также можно производить физическими методами, такими как распылительный пиролиз, химическое осаждение из паровой фазы,

высокоэнергетическая шаровая мельница и гидротермальный метод. Маникандан и Ренукадеви [13] сообщили о получении пленок НЧ SnO_2, легированных фтором (F-SnO_2 *NP*), методом распылительного пиролиза. В качестве предшественников и хозяев для F и SnO_2 использовались фторид аммония и хлорид олова соответственно. Прекурсоры и хозяин растворяли смесью метанола и деионизированной воды в соотношении 1:4. Смесь перемешивали в течение 1 часа с помощью магнитной мешалки. Полученный раствор распыляли на предварительно нагретую стеклянную подложку.

Объем распыления, площадь распыления, интервал распыления и время распыления поддерживали на уровне 0,6 мл/мин, 3×8 см , 7 с. и 14 с. соответственно. *FESEM* использовался для идентификации поверхностной морфологии НЧ F-SnO_2 . На рисунке 6 представлена морфология НЧ SnO_2 (*a*) и НЧ F-SnO_2 (*b*). Изготовленные тонкие пленки имели наностержнеподобные структуры тетрагональной пирамидальной формы. Четырехугольная форма была обнаружена ранее вблизи краев кончика, а кончик имеет пирамидальную структуру. Длина тетрагонального стержня составляет от 200 до 450 нм, а длина острия пирамидальной структуры - от 40 до 60 нм. Рисунок 6в показаны УФ и видимые спектры пленок НЧ SnO_2 и НЧ F-SnO_2.

Наблюдается смещение пика поглощения пленки НЧ F-SnO_2 в меньшую сторону длины волны, что свидетельствует об увеличении запрещенной зоны. Наблюдаемое синее изменение ширины запрещенной зоны пленки НЧ F-SnO_2 можно объяснить эффектом Мосса-Бурштейна [14] . Аналогичное исследование *Lounis et al*. был использован для синтеза НЧ SnO_2 [15].



a) НЧ SnO_2 , *b*) НЧ F- SnO_2 и *c*) УФ-видимые спектры НЧ SnO_2 (синий цвет) и НЧ SnO_2 (розовый цвет)

Рисунок 6 – СЭМ-изображения

Новые наночастицы SnO_2 нанолистов были успешно получены с помощью метода химического осаждения из паровой фазы на углеродной ткани при 750 °C Чжан и др. [16]. НЧ SnO_2 получали методом термохимического осаждения из паровой фазы в горизонтальной трубчатой печи, где длина и внутренний диаметр горизонтальной кварцевой трубки составляли 100 см и 60 мм соответственно. Кусок углеродной ткани в фарфоровой лодочке был помещен за трубкой. Кварцевую трубку нагревали в течение 130 мин и выдерживали при температуре 60 мин. Затем печь охлаждали до комнатной температуры.

Морфологию НЧ SnO_2 исследовали с помощью СЭМ. Структура НЧ SnO_2 имела форму цветка, собранного из множества нанолистов. Благодаря минимизации поверхностной энергии новообразованное ядро самопроизвольно «приземляется» на сформировавшийся лист и вырастает до другого слоя, создавая таким образом цветочную архитектуру НЧ SnO_2.На рисунке 7 представлена схема сборки НЧ SnO_2

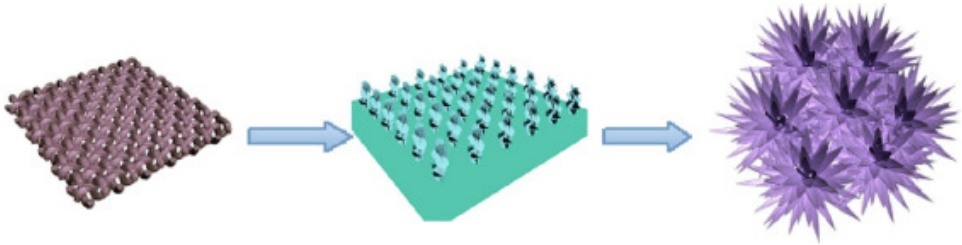


Рисунок 7 – Схема сборки НЧ SnO_2

Обычно считается, что шаровое измельчение оказывает большое влияние на морфологию и структуру наночастиц [17]. Бегин-Колин провели измельчение различных нанооксидов в шаровой мельнице и показали, что мелющие среды оказывают существенное влияние на процесс перехода соответствующих оксидов.

При использовании стальных шариков во время приготовления было обнаружено, что размер НЧ SnO_2 уменьшился. Батт объявили о синтезе новых волокон SnO_2 *NPs* с использованием смеси измельченных в шаровой мельнице порошков Fe и SnO_2 . Результат был получен на подложке из Si методом химического осаждения из газовой фазы с катализатором в течение 180 мин при 1100 °C в атмосфере аргона. Предложен метод пар/жидкость/твердое тело, основанный на механизме роста, для формирования нановолокон *NPs*. Наночастицы, полученные методом пар/жидкость/твердое тело, имеют плотный и равномерный рост. Результаты рентгеноструктурного анализа полученных нановолокон НЧ SnO_2 показывают, что образец представляет собой тетрагональную рутильную фазу НЧ SnO_2 . Для индексации дифракционных пиков использовался стандартный код (77–0447).

По данным СЭМ, НЧ SnO_2 имеют средний диаметр 95–100 нм. НЧ SnO_2 растут плотно и равномерно над подложкой. Другие говорят, что такая морфология никогда раньше не наблюдалась. Уменьшение размера зерна препятствует диффузии газа. Эти естественные ограничения наноструктур делают их идеальными кандидатами на роль сенсорных устройств. Ожидается, что этот наноматериал станет более эффективным, чем нанопроволоки и тонкие пленки. Го и др. сообщили, что синтез мезопористых НЧ SnO_2 был синтезирован с использованием процедуры гидролиза с использованием бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) в качестве структурно-ориентирующего агента, а также аммиака (NH_3) в качестве источника щелочи вместе с соответствующим процессом

прокаливания при комнатной температуре. Спектры *XRD* показали, что образец был очень хорошо кристаллизован, НЧ SnO_2, содержащие ЦТАБ и прокаленные при температуре около 300 °C, имели упорядоченный мезопористый каркас со средним размером частиц около 4,2 нм.

Между тем, мезопористый сенсор SnO_2 *NPs*, без исключения, демонстрирует более высокую реакцию на этанол при различных рабочих температурах от 160 до 350 °C, чем на другие газы, такие как CO, H_2, NH_3, гексан и метанол. В частности, при температуре 300 °C реакция на этанол существенно выше, чем на CO, H_2, NH_3, гексан и метанол, а в максимальном спектре концентраций от 0,05 об. процентов до 0,3 об. процентов, датчик отражает значительно более высокую реакцию на этанол, чем на другие измеряемые газы. Это означает высокую селективность датчика этанола. Датчик демонстрирует быструю реакцию и свойства восстановления при рабочих температурах от 160 до 350 °C и концентрациях этанола от 0,05 об. процентов до 0,3 об. процентов, что указывает на возможность использования мезопористого сенсора НЧ SnO_2 для обнаружения этанола.

1.2 Золь-гель синтез диоксида олова

Золь-гель метод был использован для синтеза НЧ SnO_2 высокой чистоты и был успешно получен с использованием пентагидрата хлорида олова ($SnCl_4 \square 5H_2O$) марок аналитического реагента (*AR*) и деионизированной воды. Первоначально 21 г $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ растворяли в 300 мл деионизированной воды и указанный раствор перемешивали в стакане на магнитной мешалке в течение 60 мин. Для подщелачивания раствора к реакционной смеси по каплям добавляли 24 мл водного раствора NH_4OH. Скорость капания водного NH_4OH должна быть хорошо отрегулирована для обеспечения однородности реакционной смеси, и это капание должно продолжаться до тех пор, пока реакционная смесь не станет щелочной. Получали осадок и снова перемешивали при комнатной температуре

указанный осажденный комплекс в течение часа. Для удаления примесей (ионов аммиака и хлорида аммония) полученный гель неоднократно промывали деионизированной водой и снова и снова фильтровали. Для удаления молекул воды отфильтрованный гель сушили не менее 5 ч при температуре 90°C. Наконец, высушенный порошок разделили на разные равные части и затем каждую часть отожгли при разной температуре для получения НЧ разных размеров. Схема методики синтеза НЧ представлена на рисунке 8.

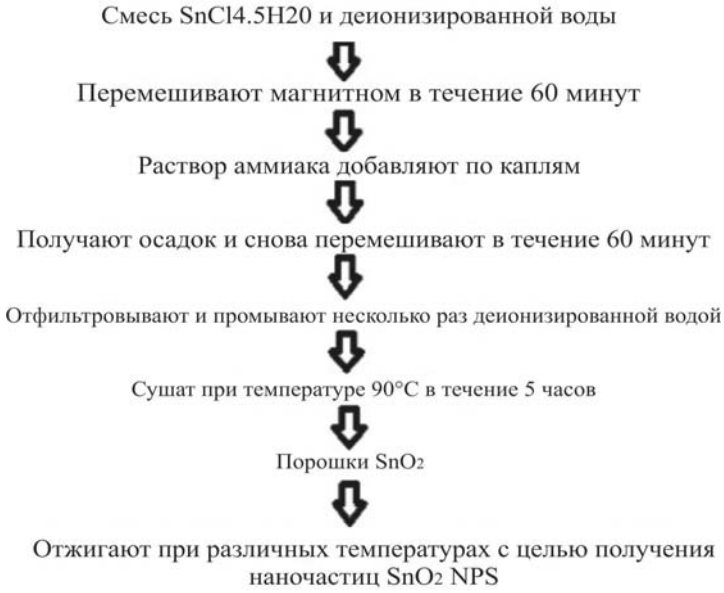


Рисунок 8 – Схема методики синтеза НЧ SnO_2

1.3 Магнетронное распыление: обзор метода.

Для достижения дополнительных физических и/или химических свойств материалов и устройств широко используется нанесение слоев. Для изготовления тонких пленок существует множество устоявшихся подходов, таких как вакуумное испарение, плазменное распыление, магнетронное распыление (*MC*), и химическое осаждение из паровой фазы. Среди них *MC* был открыт Гроувом в 1852 г. на основе распыления на катод в газовой тлеющей разрядной трубке. Более конкретно, это описывается как размещение сильного магнита позади катодной мишени и управление траекторией распыления ионов и электронов с помощью соответствующих

магнитных и электрических полей.

С увеличением вероятности столкновения между различными частицами давление распыления будет уменьшаться, что сочетается с последующим увеличением скорости распыления. Таким образом, этот метод обладает большим потенциалом благодаря своим особенностям: низкой температуре осаждения и высокой рабочей скорости. Кроме того, учитывая требования сверхтвердости, коррозионной стойкости, термической стабильности и сверхпроводимости, *MC* быстро разрабатывался с 1970-х годов.

Появление методов сбалансированного магнетронного распыления можно отнести к 1970-м годам, и этот подход полезен для нанесения коммерческих слоев, таких как пленки Ag и Cu, поскольку он преодолевает предыдущие ограничения, связанные с осаждением больших объемов, температурой и давлением, а также медленная скорость синтеза. Тем не менее, распылять можно только проводящие материалы, поскольку материалы мишени должны переносить носители положительного заряда, полученные в процессе ионной бомбардировки, к катоду в тесном контакте с ним. В сочетании с другими недостатками, такими как ограниченные размеры заготовок, плохие механические свойства из-за слабой прочности связи между пленками и подложками и низкая подвижность ионов на поверхности подложки, крайне важно изучить дополнительные стратегии оптимизации технологии *MC*.

Чтобы решить эти оставшиеся проблемы, Виндоу и Саввидес в конце 1980-х годов предложили несбалансированное магнетронное распыление (*UBMS*), которое может оптимизировать распределение магнитного поля за счет изменения структуры магнитов, еще больше повысить скорость ионизации и достичь высокой плотности ионизации. Следовательно, сила связи между пленками и подложками на тех же расстояниях будет увеличена, а область плазмы станет больше, что сделает возможным осаждение более крупных заготовок. Кроме того, *UBMS* способен наносить гораздо более

сложные пленки с несколькими мишенями по сравнению с пленками, полученными с использованием сбалансированного магнетронного распыления (*BMS*). Например, Арнелл осаждал сильно пересыщенные метастабильные сплавы Al-Mg, а Мусил получал легированные Zr пленки TiO_2 с повышенной твердостью и устойчивостью к растрескиванию. Для нанесения тонких пленок на основе соединений разработан метод реактивного магнетронного распыления (*RMS*).

Конкретный реакционный газ (например, O_2 и N_2) вводится и реагирует с атомами мишени (чистого металла и/или сплава), тогда соответствующие составные пленки будут наносится на подложку. Тем не менее, «отравление мишени» и искрение создают дополнительные проблемы для *RMS* с постоянным током (*DC*), и эти ограничения можно в некоторой степени решить, заменив постоянный ток переменным током (*AC*) и обеспечив источник питания средней частоты.

Изоляционные пленки, разработанные для форм, отделки и других промышленных применений, трудно изготовить обычным способом. Благодаря таким преимуществам, как низкая температура осаждения, высокая гомогенизация, хорошая компактность, превосходная чистота и прочная связь, также использовался метод импульсного магнетронного распыления (*PMS*) с заменой типичного постоянного тока с импульсным источником питания прямоугольной формы.

В магистерской работе тонкие пленки, нанесенные методом *MC*, в основном классифицируются по различным компонентам и сложности синтеза, а также систематически рассматриваются последние достижения в методах *MC*. Выделены три основные цели: (1) выявить преимущества использования *MC* для создания функциональных уровней; (2) обобщить значительный прогресс в *MC* с увеличением сложности осаждения; и (3) прояснить потенциальные проблемы синтеза специальных тонких пленок с помощью *MC*.

2 Сенсоры на основе диоксида олова

2.1 Классификация газовых сенсоров

Непрерывный выброс различных химических загрязнителей, таких как NO_x, NH_3 , CH_4 , SO_x, CO и фторуглероды из промышленных выбросов, автомобильных выхлопов и бытовых отходов в окружающую среду, создает множество проблем, например, кислотные дожди, глобальное потепление, истощение озонового слоя и др. [18]. Для контроля или минимизации ущерба окружающей среде из-за загрязнения воздуха необходимы устройства контроля/мониторинга, которые быстро обнаруживают эти факторы и различают загрязняющие вещества в пределах стандартных норм.

Существуют стандартные аналитические методы, т.к. оптическая спектроскопия или газовая хроматография/масс-спектрометрия, которые можно использовать для обнаружения этих газов. Они трудоемки, дороги и не могут использоваться в режиме реального времени и в полевых условиях [19]. Поэтому в эпоху 21 века экологическая безопасность от загрязняющих веществ является темой, вызывающей серьезную озабоченность научного, общественного и политического сообщества.

Первое десятилетие 21 века некоторые называют «Десятилетием сенсоров» [20]. Исторически в 1273 году в Лондоне было запрещено использование угля, поскольку оно считалось «вредным для здоровья». В 1863 году был принят первый «Закон о щелочных работах по углю», целью которого было сокращение разрушительного воздействия щелочных выбросов от промышленных предприятий того времени; и, что примечательно, первый предел сбросов в Великобритании был установлен в 1876 году и предусматривал, что выбросы хлористого водорода не должны превышать 0,446 г/м^3.

С тех пор было разработано технологически разнообразное семейство датчиков для обнаружения и ограничения выбросов загрязнителей

окружающей среды, а также для проверки соблюдения законодательства [21]. Ландриган и др. сообщили, что токсичные газы окружающей среды также являются причиной более чем одной смерти из четырех, а также влияют на здоровье детей. В 2016 году около 7 миллионов смертей было зарегистрировано из-за загрязнения дома и окружающей среды, которое было 4-й по величине причиной смертности в мире. Поэтому современные здания, производства, офицеры, институты хорошо оснащены эффективными и точными датчиками токсичных газов. Вот почему в последние годы на рынке датчиков наблюдается большой бум.

Расчетная мировая стоимость рынка датчиков составляет 190 миллиардов долларов США до 2021 года (рисунок 9), а к 2025 году ожидается, что она достигнет 1 триллиона долларов. Целью промышленности и исследовательского сообщества является разработка современного класса датчиков газов окружающей среды с использованием электронного носа. Передовая технология с низкой стоимостью и энергопотреблением [22]. Кроме того, ученые исследуют и производят как беспроводные, так и проводные датчики для удовлетворения текущего спроса. Однако производство и использование беспроводных датчиков больше по сравнению с проводными датчиками, поскольку беспроводные датчики обеспечивают более высокую универсальность при установке узла для мониторинга одних и тех же объектов.

Тем не менее, в настоящее время коммерческие беспроводные датчики демонстрируют высокую степень готовности к подключению и калибровке с помощью системы управления [23].

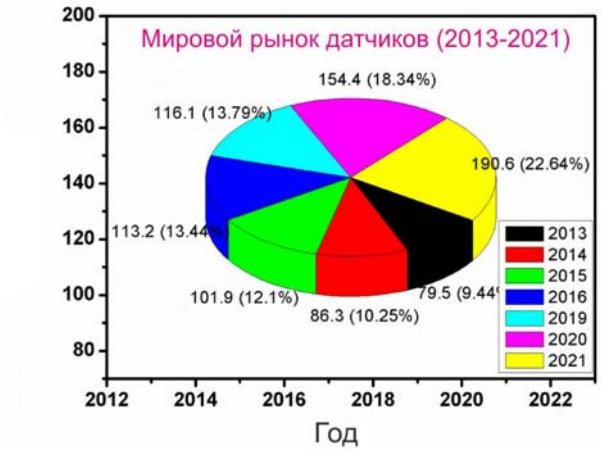


Рисунок 9 – Мировой рынок датчиков

Было опубликовано множество обзорных отчетов по резистивным датчикам на основе оксидов металлов и двухмерных слоистых резистивных датчиков [24]. Тем не менее, важно рассмотреть датчики газов окружающей среды на основе наноструктур и обсудить их чувствительность, характеристики обнаружения различных загрязнителей и возможные подходы к борьбе с загрязнением воздуха с использованием наночастиц/углеродных материалов.

Хорошо известно, что источником риска являются различные виды горючих, токсичных и опасных для здоровья материалов, используемых в промышленных процессах, таких как H_2S, NO_x, H_2. Поэтому важно регулярно контролировать концентрацию этих опасных для здоровья материалов, чтобы избежать несчастных случаев. Спрос на эти устройства для обеспечения безопасности и гигиены труда растет во многих отраслях промышленности, таких как перерабатывающая и обрабатывающая промышленность, кроме того, датчик обнаружения загрязнителей воздуха должен быть стабильным во вредных условиях.

В связи с этим промышленность и научное сообщество работают над разработкой различных типов датчиков для обнаружения загрязнения воздуха, которые представлены в таблице 1. Более того, учитывая быстрый рост загрязнения окружающей среды, коммерциализация этих газовых

датчиков стала приоритетной областью для здоровья человека. Классификация датчиков, основанная на их работе, например, инфракрасные (ИК), металлооксидные полупроводниковые, электрохимические и оптические (флуоресцентные) датчики, кратко обсуждаются на рисунке 10. Однако в данной работе в основном обсуждаются хеморезистивные и электрохимические сенсоры ввиду их широкого применения. Кроме того, датчики окружающей среды на основе оксидных полупроводников более успешно разрабатываются на исследовательском лабораторном и промышленном уровнях [25].

Они использовались для обнаружения различных газов, таких как CO, H_2S, NH_3, SO_x, NO_x и т.д., с разной степенью коммерческого успеха. Эти датчики широко используются в различных приложениях, таких как автомобильный, бытовой, коммерческий, промышленный и экологический мониторинг.

Таблица 1 – Промышленные датчики газа

Газы	Принцип работы датчика	Материал	Рабочая Температура	Предел обнаружения
H_2S	Твердотельный полупроводник из смешанных оксидов металлов.	Оксиды металлов	от −40 °C до +75 °C, аналоговый 4–20 мА	0–20 *ppm*
CO, CO_2, H_2, NH_3 и H_2S	ИК-датчик с детектором фотоионизации	-	-	от 0–2000 *ppm* до 0–10 *ppm*

Продолжение таблицы 1

CO и H_2	Недисперсионный инфракрасный (*NDIR*)	-	0–50℃ при питании 4,75–5,25 В.	300-5000 *ppm* (CO_2) 1–30 *ppm*
CO и H_2	Полупроводник	SnO_2	20°C-50° при питании 5В	20–2000 *ppm* (CO)
NO, H_2 и SO_2	Электрохимический	-	от 20 °C до +50 °C	0–20 000 *ppm* (H_2) 0–250 *ppm* (NO) 0–20 *ppm* (SO_2)
CO, NH_3, H_2S, H_2 и NO_2	Электрохимический	-	от −40 °C до +50 °C	0–20 *ppm* (H_2S) 0–20 *ppm* (NO_2) 0–100 *ppm* (CO) 0–500 *ppm* (H_2) 0–500 *ppm* (NH_3)
CO_2 и H_2S	H_2S: Электрохимический CO_2: Недисперсионный инфракрасный	-	от −30 °C до +65 °C при мощности 4 Вт.	0–25 *ppm* (H_2S) 0–0,5% (CO_2)
CO и CO_2	Инфракрасные датчики газа	-	0–40 °C при потребляемой мощности 24	0–3000 *ppm*

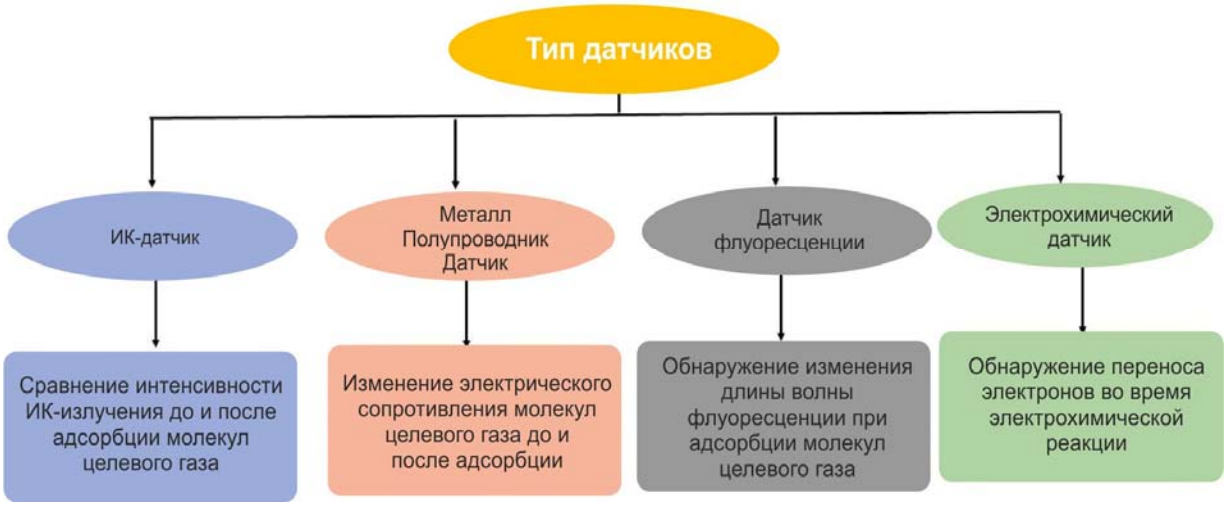


Рисунок 10 – Типы датчиков

2.2 Сенсоры водорода

Водород обладает рядом необычных свойств по сравнению с другими горючими газами и парами, такими как метан, пропан или пары бензина. К ним относятся очень низкая плотность (0,0899 кг/м^3) и температура кипения (20,39 К) в сочетании с высоким коэффициентом диффузии (0,61 см^2/с в воздухе) и плавучестью. По своим характеристикам горения он имеет низкую минимальную энергию воспламенения (0,017 мДж), высокую теплоту сгорания (142 кДж/г) и широкий диапазон воспламеняемости (4–75 %), а также высокую скорость горения, чувствительность к детонации и температуру воспламенения 560 °C.

Водород также действует как сильный восстановитель для многих элементов и обладает высокой проницаемостью для многих материалов, что требует особых мер предосторожности в определенных применениях. Поскольку водород не имеет цвета, запаха и вкуса, он не может быть обнаружен человеческими органами чувств, и поэтому необходимы другие средства для обнаружения его присутствия и количественного определения концентрации. Быстрое и точное измерение концентрации газообразного водорода необходимо для предупреждения образования потенциально

взрывоопасных смесей с воздухом и предотвращения риска взрыва.

История обнаружения и измерения концентрации водорода насчитывает более 100 лет, начиная с измерений водорода на заправочных станциях для дирижаблей [26] . Однако существует постоянная потребность в более быстром, более точном и более избирательном обнаружении газообразного водорода в различных областях промышленности для мониторинга и контроля концентрации водорода. Например, мониторинг концентрации газообразного водорода важен при синтезе аммиака и метанола, гидратации углеводородов, десульфурации нефтепродуктов и производстве ракетного топлива.

В металлургических процессах также требуется измерение концентрации водорода. Например, при плавлении алюминия [27] металл может реагировать с водой с образованием оксида алюминия и водорода, которые остаются растворенными в расплаве. Концентрацию водорода необходимо контролировать во время сварки и гальванического покрытия, чтобы избежать водородного охрупчивания, и он также является важным параметром при характеристике аккумуляторов.

Мониторинг концентрации водорода имеет важное значение для безопасности ядерного реактора. На атомных электростанциях водород может образовываться в резервуарах с радиоактивными отходами, при переработке плутония, в результате радиолиза воды или в результате нежелательной реакции воды с высокотемпературной активной зоной реактора и материалами оболочки (оксид урана, цирконий). Взрыв водорода способствовал ядерной аварии на острове Три-Майл в 1979 году и аварии на Фукусиме в 2011 году. В угольных шахтах водород может производиться в диапазоне *ppm* за счет взрывов метана или угольной пыли или за счет самопроизвольного нагрева и низкотемпературного окисления угля [28]. Присутствие водорода можно использовать для обозначения пожара на ранней стадии или для обнаружения приближающегося отказа трансформатора на электростанциях.

Концентрация газообразного водорода имеет значение в производстве полупроводников, для которого такие газы, как силаны и азот, должны производиться с очень высокой чистотой. В светотехнической промышленности водород также является загрязнителем, количество которого необходимо определять при производстве криптона, ксенона и неона. Обнаружение утечек водорода производится на газопроводах и технологических установках, где его наличие может указывать на коррозию или где водород используется в качестве теплоносителя турбогенераторов.

Жидкий водород используется в качестве топлива в космической технике, поэтому датчики водорода используются для обнаружения утечек во время запусков шаттлов и других аэрокосмических операций. Датчик водорода также может играть роль в биомедицинских приложениях в качестве индикатора некоторых заболеваний и обнаружения загрязнения окружающей среды [29].

Водород является энергоносителем и может способствовать решению проблем истощения запасов ископаемого топлива, безопасности энергоснабжения и глобального потепления. Продолжающиеся исследования, разработки и пока еще мелкомасштабное внедрение водородных технологий направлены на реализацию этого потенциала. В условиях развивающейся водородной экономики обнаружение утечек водорода и измерение концентрации водорода необходимы во время производства, хранения, транспортировки и использования как в стационарных, так и в мобильных приложениях. Поэтому датчики будут использоваться для мониторинга безопасности заводов по производству водорода, трубопроводов, резервуаров для хранения, заправочных станций и автомобилей.

Альтернативные методы обнаружения водорода используют такие инструменты, как газовые хроматографы, масс-спектрометры или специальные датчики давления ионизационного газа. В газовых хроматографах используются колонки для разделения отдельных

компонентов газа в смеси и детекторы различных типов для идентификации каждого компонента. Масс-спектрометры идентифицируют молекулы газа по их характерным отклонениям от магнитного поля. Традиционно эти инструменты относительно большие, дорогие, требуют сложного обслуживания и медленны с точки зрения отбора проб и времени реакции. Однако за последнее десятилетие произошел значительный прогресс в миниатюризации и появились сообщения о микроэлектромеханических системах (МЭМС, [30]).

Датчики водорода представляют собой преобразовательные устройства, которые обнаруживают молекулы газообразного водорода и генерируют электрический сигнал, величина которого пропорциональна концентрации газообразного водорода [31]. Датчики водорода имеют ряд преимуществ перед традиционными методами обнаружения газа, упомянутыми выше, включая более низкую стоимость, меньший размер и более быстрое реагирование. Эти преимущества делают их более подходящими для портативного обнаружения водорода и его обнаружения на месте в различных приложениях.

Такие датчики хорошо зарекомендовали себя для использования в промышленности, где их можно регулярно калибровать и обслуживать обученный персонал. Однако появление водородной экономики дает стимул к производству недорогих, не требующих особого обслуживания, простых в установке, простых в использовании и точных датчиков водорода, подходящих для использования неподготовленными людьми в различных приложениях.

Существует множество различных типов датчиков водорода, которые имеются в продаже или находятся в стадии разработки. Большинство принципов измерения водорода известны уже несколько десятилетий, а датчики водорода уже много лет коммерчески доступны. Однако, чтобы удовлетворить потребности будущей водородной экономики, продолжается множество исследований, направленных на постоянное улучшение

чувствительности, селективности, времени отклика и надежности, а также уменьшение размера датчика, стоимости и энергопотребления. Эти требования к датчикам водорода можно резюмировать следующим образом [32]:

- индикация водорода в диапазоне концентраций 0,01–10 % (безопасность) или 1–100 % (топливные элементы);
- безопасная работа, т.е. взрывозащищенная конструкция датчика и защитный корпус;
- надежные результаты достаточной точности и чувствительности (неопределенность меньше 5-10% сигнала);
- стабильный сигнал с нижним уровнем шума;
- надежность, включая низкую чувствительность к параметрам окружающей среды, таким как:
- температура (-30–80 °C (безопасность), 70–150 °C (топливные элементы);
- давление (80–110 кПа);
- относительная влажность (10–98%);
- расход газа;
- быстрый отклик и время восстановления (меньше 1с);
- низкая перекрестная чувствительность (например, углеводороды, CO, H_2S);
- длительный срок службы (>5 лет);
- низкое энергопотребление (<100мВт);
- низкая стоимость;
- маленький размер;
- простота эксплуатации и обслуживания, длительный интервал технического обслуживания.

2.3 Сенсоры аммиака

Газообразный аммиак используется в широком спектре применений, таких как сельское хозяйство, производство удобрений, красителей, фармацевтическая и химическая промышленность. Воздействие экстремальных концентраций газообразного аммиака может привести к смерти, тогда как низкое и продолжительное воздействие может привести к различным опасным для жизни заболеваниям. Большой интерес представляет разработка высокочувствительных и селективных датчиков, которые могли бы обнаруживать газообразный аммиак в условиях комнатной температуры . Были тщательно исследованы самые разнообразные газовые сенсоры, такие как электрохимические, каталитические пеллисторы , датчики теплопроводности, металлооксидные [33] и оптические газовые сенсоры [34] .

Резистивные датчики газа популярны благодаря разумной цене и длительному сроку службы [35] . В сенсорах этого типа изменения электрического сигнала зависят от типа материала (*p*/*n*-тип), физических и химических характеристик аналита, таких как полярность (полярный/неполярный), кислотно-основная составляющая. характер, концентрация и свойства донора/акцептора электронов. Несколько механизмов и явлений чувствительности, таких как перенос заряда, эффект набухания, модуляция барьера Шоттки и водородная связь между чувствительным слоем и аналитом, модулируют отклик в резистивных устройствах и определяют характеристики газового сенсора.

Основной недостаток связан с его ограниченной селективностью и чувствительностью. Поэтому существует значительный интерес к разработке новых материалов и методов получения газовых сенсоров с лучшими аналитическими характеристиками, в частности с хорошей адсорбцией, чувствительностью, селективностью и термодинамической стабильностью . Для обнаружения токсичных газов использовались самые

разнообразные материалы, включая оксиды металлов, проводящие полимеры , углеродные материалы и их композиты [36] .

Оксиды металлов выделяются как один из крупнейших и наиболее распространенных классов материалов благодаря своим обширным структурным, физическим и химическим свойствам для газовых сенсоров [37] .

Поскольку рабочий механизм датчика этого типа основан на взаимодействии материала датчика и вида газа , в большинстве датчиков газа на основе оксида металла чувствительность увеличивается с увеличением рабочей температуры и достигает максимальной чувствительности при высокие значения температуры, приводящие к высокому энергопотреблению . Кроме того, они демонстрируют долговременный дрейф базовой линии и низкую селективность в отношении различных целевых газов, что приводит к ложноположительным или мешающим сигналам и, следовательно, ограничивает их универсальность.

Было показано, что сенсорные свойства улучшаются за счет модификации структуры и электронных свойств путем легирования этих оксидов металлов . Недавние исследования показали, что металлооксидные композиты с следами углерода могут улучшить характеристики полученного материала при включении в различные типы датчиков, поскольку их свойства легко изменяются [38].

Композиты углерод-TiO_2 могут быть получены с использованием различных процедур синтеза и комбинаций с большим количеством доступных углеродных фаз и различными нагрузками, а также с использованием термической обработки для соответствия кристаллографическим фазам TiO_2. Кроме того, эти композиты являются важными функциональными материалами с превосходными физико-химическими свойствами и применяются в области катализа, включая фотокатализ , электрохимические применения в суперконденсаторах [39] и натрий-ионных батареях [40] .

Тем не менее, исследования газочувствительных свойств легированного углеродом TiO_2 ограничены. В этом исследовании мы демонстрируем успешные возможности резистивных датчиков для определения газообразного аммония на основе композитов углеродный гель-TiO_2.

Прежде чем определить характеристики сенсорных пленок по отношению к различным газам, было определено электрическое сопротивление композитов как в темноте, так и в условиях УФ-облучения, чтобы выяснить влияние каждой фазы на этот параметр. Очевидно, что углеродная фаза обладает наибольшим электрическим сопротивлением как в темноте, так и при УФ-облучении. TiO_2 и P25 показывают значения сопротивления одного порядка. Во всех случаях сопротивление снижается при УФ-облучении из-за образования фотовозбужденных электронов, поэтому этот эффект тем сильнее, чем больше содержание TiO_2 (значения *R* уменьшаются под УФ-излучением от 5 % до 20 % от 10Ti до 50Ti). Таким образом, изменения в характеристиках датчиков должны быть связаны с изменениями концентрации и свойств TiO_2 в различных композитах.

Чтобы добиться наилучшего отклика, конструкция датчика была оптимизирована. Для этого были подготовлены четыре датчика на основе серебряных электродов разной ширины – 1, 2, 3 и 4 мм – и каждый датчик подвергался воздействию потока аммиака с концентрацией 10 ppm.

Датчик диаметром 1 мм не подошел, так как его малый диаметр затрудняет электрическое соединение и, как следствие, надежное измерение. После 2-минутного контакта с газом чувствительность срабатывания сенсоров шириной 2, 3 и 4 мм составила 8,2%, 8,0% и 8,1% соответственно,2 мм было выбрано как оптимальное значение, поскольку существенной разницы при увеличении размера нет.

Количество материала, нанесенного на сенсор, варьировалось от 0,5 до 5 мг, а соответствующие сенсорные пленки также подвергались воздействию потока аммиака с концентрацией 10 ppm в течение 2 мин. Никакого ответа не

было получено с сенсором с 0,5 мг 50% содержания Ti, а чувствительность отклика с сенсором, содержащим 1, 2, 3 и 5 мг Ti (50%), составила 3,0%, 8,0%, 8,4% и 8,3% соответственно. Таким образом, при увеличении количества материала выше 2 мг улучшения чувствительности не наблюдалось, и 2 мг образца были выбраны как оптимальное значение для последующих экспериментов.

Чтобы проверить способность обнаружения газа, были изготовлены разные датчики с разными составами чувствительного материала (т.е. 10% Ti, 20% Ti, 30% Ti и 50% Ti) в оптимальных условиях, описанных выше. Известно, что чувствительность и время отклика улучшаются при уменьшении размера частиц, микроструктурных изменениях и изменениях электронных свойств на поверхности материала [41] .

Влияние физико-химических изменений на взаимодействие с различными газами пришлось анализировать индивидуально. Датчики подвергались воздействию атмосфер различных газов и паров, таких как аммиак, диоксид углерода, этанол, метанол, бутанол и этилацетат, и реакция регистрировалась после 2 минут воздействия. Замечено, что чувствительность увеличивается с увеличением процентного содержания TiO_2 в сенсоре, увеличивая наклон соответствующей зависимости. Линейный диапазон применения каждого датчика составлял: аммиак до 100 ppm; углекислый газ до 1000 *ppm*; этанол до 300 ppm; этилацетат до 675 ч/млн; метанол до 250 ppm; и бутанол до 500 частей на миллион , с хорошим линейным соответствием ($R2 > 0{,}9798$) для всех испытанных газов. В случае метанола, когда использовался датчик 10% Ti, ответ не был получен до тех пор, пока не было достигнуто значение 100 ppm метанола.

Из предыдущих исследований известно, что легирование следами углерода оказывает определенное влияние на газовый отклик.

Хотя лучший газовый отклик для диоксида углерода и этилацетата был получен с 30% Ti, для спиртов ($C1$, $C2$, $C4$) лучшие характеристики достигаются с 50% Ti, устанавливая, что это подходящий диапазон

легирования углеродом, с относительно умеренной электропроводностью и наибольшая удельной площадью поверхности обеспечивают наилучшие характеристики обнаружения газа.

Когда датчик подвергается воздействию возрастающих значений концентрации донора электронов или газов-восстановителей, значение сопротивления увеличивается. Это происходит, когда датчик подвергается воздействию атмосферы этанола, метанола, бутанола, этилацетата или аммиака. Основная теория, лежащая в основе газового зондирования, связана с зонной теорией: оксиды *p*-типа демонстрируют увеличение сопротивления в присутствии следов восстановительных газов и снижение сопротивления к окислительным газам, а оксиды *n*-типа демонстрируют противоположное поведение. В наших экспериментальных условиях материалы ведут себя как полупроводники n-типа.

Известно, что световая активация может ускорить десорбцию поглощенных газов, что значительно сокращает время реакции/восстановления. При УФ-освещении количество остаточного O_2, адсорбированного на поверхности сенсора, увеличивается, поэтому значительное уменьшение этих количеств за счет фотокаталитической реакции приводит к увеличению фототока с уменьшением сопротивления.

Для оценки возможности использования газового сенсора в реальных приложениях была проведена аналитическая характеристика. Предел обнаружения (*LOD*) рассчитывали, как обычно, используя $LOD = t\,0 + 3\,s\,0$, где $t\,0$ — средний холостой сигнал, а $s\,0$ — критический уровень или стандартное отклонение холостого сигнала, который определяется по восьми повторам. для каждого из испытанных газов.

Для определения эффекта поверхностного отравления проверялась точность, а также краткосрочная (повторяемость) и долговременная (воспроизводимость) стабильность датчиков. Кратковременная стабильность была подтверждена путем записи повторяющихся измерений газового

зондирования для конкретного газа не менее трех раз в одних и тех же экспериментальных условиях. Для проверки повторяемости датчик углерода, легированного 50% Ti, подвергали воздействию атмосферы с концентрацией 10% *ppm* NH_3 и после достижения стабильного сигнала подвергали воздействию воздуха в течение 2 минут для восстановления исходного сигнала. Замечено, что сопротивление увеличивается в присутствии NH_3 (акцептора электронов) и что датчик сохраняет свое первоначальное сопротивление на воздухе.

Роль, которую УФ-свет оказывает на десорбцию газа, удерживаемого в материале, аналогична той, которую оказывает повышение температуры, когда фотовозбуждение или термическая активация, как в нашем случае, возвращает электроны аналита с фотогенерированными дырками и аналиты десорбируются. Рекомбинация аналитов с фотогенерированными дырками также обеспечивает десорбцию аналитов. Следовательно, быструю адсорбцию аналитов можно объяснить «очищенной» поверхностью материала углеродный гель-TiO_2 за счет удаления O_2 - при УФ-облучении [42] .

Время отклика (t_{90}) и время восстановления (t_{10}) для газов, испытанных с 50%-ной пленкой TiO_2 , легированной углеродом , для 10 *ppm* NH_3 и 300 ppm остальных газов. В случае NH_3 время отклика и время восстановления немного выше, чем для других протестированных газов. Низкое время отклика и восстановления этих датчиков, порядка нескольких секунд, обусловлено УФ-излучением, облегчающим десорбцию аналитов.

Долговременная стабильность была подтверждена испытанием датчиков с определенным интервалом времени, в течение которого датчики находились на открытом воздухе. Долговременную стабильность изучали путем измерения реакции датчика при воздействии на него 50 *ppm* NH_3 в течение 150 дней от набора датчиков с использованием диаграммы Шухарта.

Я определил долговременный сенсор ($T1$) как такой, у которого сигнал постоянной концентрации NH_3 остается в пределах контрольной линии на

диаграмме Шухарта. Кроме того, мы определили долгосрочный *T*2 как время, в течение которого сенсор реагирует на NH_3 , хотя его необходимо повторно откалибровать. Схема управления датчиком; через 150 дней сигнал датчика остается в установленных пределах контроля. Датчик обладает превосходной долговременной стабильностью в течение всего периода испытаний, что предполагает значительную долговечность.

Селективность является важным аспектом эффективности обнаружения газа. Селективность нашего датчика изучалась для 100 ppm всех протестированных газов, принимая NH_3 в качестве целевого газа, а другие тестируемые газы в качестве мешающих газов, Как было замечено, отклик сенсора составил ~18,8 для 100 *ppm* NH_3.

Фактор селективности для 100 *ppm* NH 3 составляет около ~5,8 по отношению к $C_4 H_8 O_2$ и $C_4 H_{10} O$ и ~4,5 для CO_2 , $CH_3 OH$ и $C_2 H_5 OH$, отклик для NH_3 отклик равен порядка в три-четыре раза выше, чем для остальных исследованных газов, что свидетельствует о возможности избирательного определения аммиака.

Известно, что относительная влажность (% относительной влажности) является важным фактором, влияющим на чувствительность датчика. Вообще говоря, отклик датчика увеличивается с увеличением % относительной влажности, поскольку газ растворяется в воде, адсорбированной на поверхности легированных углеродом наноматериалов, вызывая конкурентную сорбцию молекул газа и воды на поверхности активного слоя .

Влияние % относительной влажности на отклик датчика *X*Ti при температуре окружающей среды (25°C), при этом для 10Ti влияния не наблюдается, тогда как для остальных материалов влияние составляет менее 2,0 %. Только когда % относительной влажности превышает 85 %, это оказывает какое-либо влияние на сигнал. Наблюдается явное влияние состава композита на влияние % относительной влажности; таким образом, низкое влияние % *RH* на отклик образца 10% Ti связано с высоким содержанием

углерода и, следовательно, с гидрофобным характером этого образца. Влияние ОВ для остальных образцов возрастало с увеличением содержания TiO_2 и зависит от ОВ %; таким образом, ниже 40 % отклик датчиков варьируется как 10Ti < 20Ti < 30Ti < 50Ti, но при более высоких значениях % относительной влажности наблюдается противоположное поведение (20Ti >30Ti > 50Ti Результаты показывают, что датчик газа из углеродного геля и наночастиц TiO_2 обладает хорошей влагостойкостью. Все эксперименты проводились при комнатной температуре (25 ºC ± 2 °C).

3 Разработка и исследование датчиков газов на SnO_2

3.1 Моделирование полупроводниковых датчиков газов на основе оксида олова

Актуальной задачей является разработка газовых сенсоров нового поколения, обладающих высокой чувствительностью, селективностью и низким энергопотреблением. Перспективной с этой точки зрения является золь-гель-технология, позволяющая создавать газочувствительные плёнки на основе сетчатых полупроводниковых композитов. Поэтому цель данной работы – развитие модельных представлений газочувствительности плёнок на основе SiO_2-SnO_2, полученных посредством золь-гель-технологии.

Современные представления о природе проводимости окисных полупроводников основаны на зонной теории. Преимущественно ионный характер химических связей определяет большую ширину запрещенной зоны ΔE и сравнительно низкую подвижность носителей заряда. Донорные и акцепторные уровни могут создаваться не только примесями, но и отклонениями от состава стехиометрии – анионными и катионными вакансиями, которые представляют особые химические центры, участвующие в реакциях. Анионные вакансии играют роль доноров, а катионные – акцепторов. Их энергии ионизации определяются соответственно типом аниона и катиона данного соединения:

$$
\begin{aligned}
&0 \rightarrow e^- + h^+ + \Delta E, \quad \Delta E = 3{,}56 \text{ эВ};\\
&2\mathrm{O_O} \rightarrow 2V_\mathrm{O} + \mathrm{O_2} + \Delta H_\mathrm{O}, \quad \Delta H_\mathrm{O} = 1{,}54 \text{ эВ};\\
&\mathrm{Sn_{Sn}} + V_i \rightarrow \mathrm{Sn}_i + V_\mathrm{Sn} + \Delta H_\mathrm{Sn}, \quad \Delta H_\mathrm{Sn} = 6{,}5 \text{ эВ};\\
&V_\mathrm{O} \rightarrow V_\mathrm{O}^+ + e^- + E_\mathrm{O}, \quad E_\mathrm{O} = 0{,}75 \text{ эВ};\\
&\mathrm{Sn}_i \rightarrow \mathrm{Sn}_i^+ + e^- + E_{\mathrm{Sn}_i}, \quad E_{\mathrm{Sn}_i} = 1{,}8 \text{ эВ};\\
&V_\mathrm{Sn} \rightarrow V_\mathrm{Sn}^- + h^+ + E_\mathrm{Sn}, \quad E_\mathrm{Sn} = 2{,}1 \text{ эВ}.
\end{aligned}
\qquad (1)
$$

В SnO_2 существуют донорные уровни с энергиями активации 0,21, 0,33, 0,52, 0,6, 0,72 эВ [43]. У пленочных образцов SnO_2 донорные уровни, как правило, неглубоки. Значения их энергий активации не более 0,15 эВ и тем меньше, чем выше концентрация N. При $N \approx 10^{19}$ см$^{-3}$ уровни смыкаются в

примесную зону, которая при увеличении N до 10^{20} см$^{-3}$ перекрывается с зоной проводимости. На энергетической зонной диаграмме монокристаллов SnO_2 (рисунок 11) приведены следующие уровни [44]:

- стабильный полностью скомпенсированный уровень электронных ловушек, лежащий на 0,21 эВ ниже дна зоны проводимости;

- стабильный уровень дырочных ловушек, лежащий на 0,33 эВ над потолком валентной зоны, который при низких температурах может выступать как центр сенсибилизации;

- два важных уровня электронных ловушек: более мелкий полностью скомпенсирован и обычно находится на расстоянии 0,52 эВ под зоной проводимости, более глубокий (частично скомпенсирован) на расстоянии 0,6 эВ под зоной проводимости;

- другие дискретные уровни лежат на расстоянии 1, 1,3, 1,8 эВ от дна зоны проводимости.

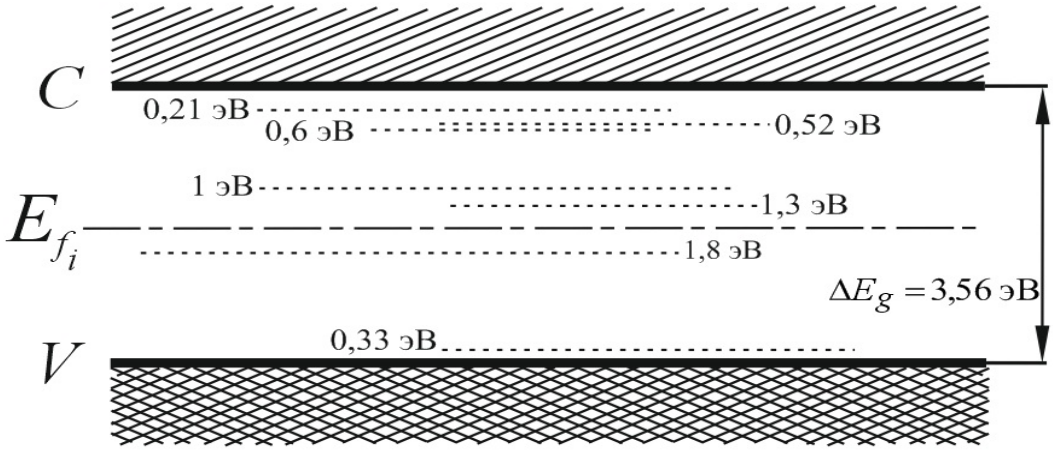
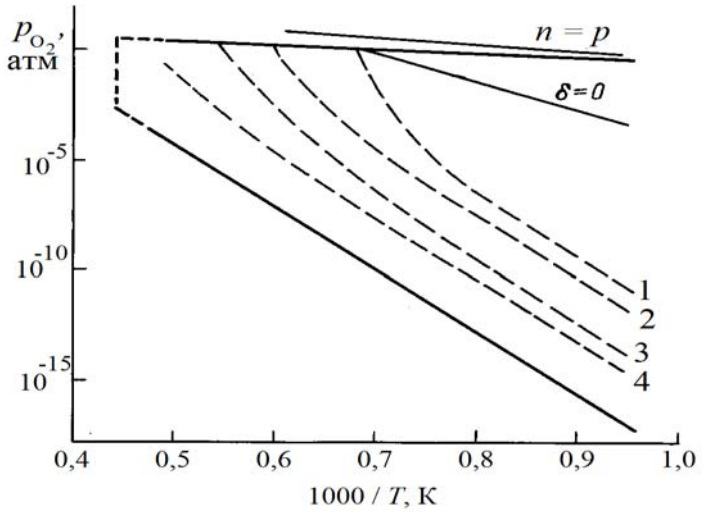


Рисунок 11 – Энергетическая зонная диаграмма SnO_2

Нелегированный SnO_2 обладает только электронным типом проводимости, а также имеет двустороннюю область гомогенности – рисунок 12 [45]. Для анализа проводимости диоксида олова необходимо рассчитать равновесные концентрации дефектов в кластерах диоксида олова, полученных методом золь-гель-технологии. Как следует из уравнений (1), подавляющий вклад в проводимость вносят ионизованные вакансии

кислорода. Энергия образования других дефектов много больше, чем энергия образования кислородных дефектов по Шоттки.



1– $\delta = 10^{-6,75}$; 2 – $\delta = 10^{-6}$; 3 – $\delta = 10^{-4,5}$; 4 – $\delta = 10^{-3}$

Рисунок 12 – Диаграмма состояния диоксида олова

Образование дефектов в объёме кристалла сопровождается ростом энтропии:

$$S = k \ln W , \qquad (2)$$

где W характеризует термодинамическую вероятность, равную числу способов, которыми может быть реализовано данное состояние системы; k - постоянная Больцмана.

Число способов, которыми n_V вакансий могут быть распределены по N узлам выражается:

$$W = \frac{N!}{(N - n_V)! n_V!} . \qquad (3)$$

Используя формулу Стирлинга, преобразуем выражения (2) и (3) к виду:

$$S = k(N \ln N - (N - n_V) \ln(N - n_V) - n_V \ln n_V) . \qquad (4)$$

Если на образование одного дефекта по Шоттки затратить энергию E_{def}, то внутренняя энергия кристалла увеличится на $n_V E_{def}$. Тогда выражение для свободной энергии запишется в виде:

$$F = n_V E_{def} - kT\left[(N \ln N - (N - n_V) \ln(N - n_V) - n_V \ln n_V)\right], \qquad (5)$$

где T – температура.

Найдём концентрацию дефектов из условия $\frac{\partial F}{\partial n_V} = 0$. Тогда число термодинамических вакансий находится как:

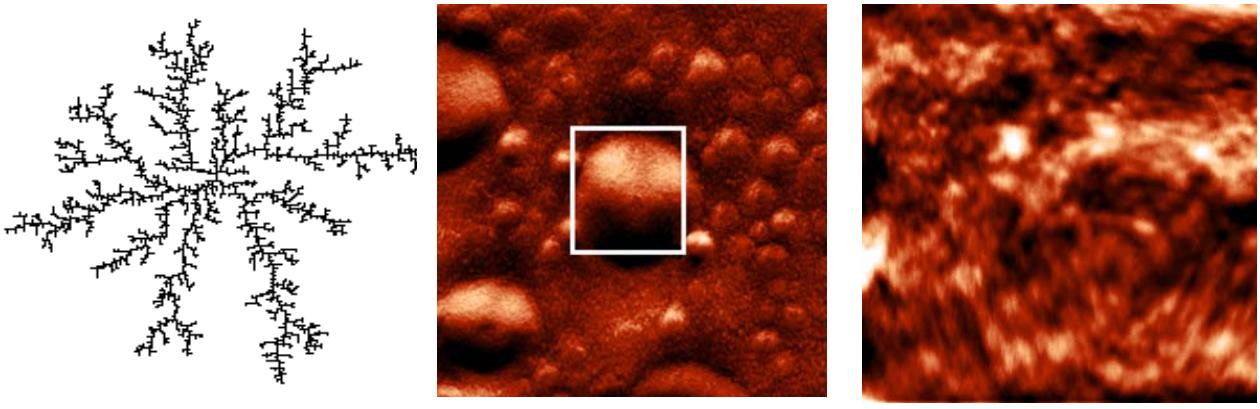
$$N_D = n_V = N \exp\left(-\frac{E_{def}}{kT}\right). \quad (6)$$

В уравнении (6) предэкспоненциальным множителем является концентрация узлов в диоксиде олова. Для поликристаллического материала этот параметр определяется плотностью вещества ρ_0, молярной массой M и вычисляется из уравнения:

$$N = \frac{\rho_0 N_A}{M}, \quad (7)$$

где N_A – число Авогадро.

При выращивании газочувствительных плёнок золь-гель-технологией уравнение (7) неприменимо из-за фрактальной организации кластеров диоксида олова – рисунок 13.



а) – фрактальный агрегат Виттена-Сендера; б) – морфология плёнки SiO_2-SnO_2;

в) – увеличенный участок кластера

Рисунок 13 – Кластеры диоксида олова, полученные с помощью золь-гель-технологии

Плотность фрактального агрегата ρ рассчитывается по выражению:

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{R}{r_0} \right)^{3-D}, \tag{8}$$

где R – радиус кластера; r_0 – радиус молекулы гидроксида олова, осажденной из раствора ($Sn(OH)_2$, $Sn(OH)_4$); D – фрактальная размерность кластера (для агрегата Виттена-Сендера – рисунок 3,*а* – $D = 2{,}5$).

С учётом выражений (1), (6), (7) и (8) концентрация ионизованных дефектов кислорода в кластере в зависимости от температуры и размеров равна:

$$n_V = \frac{\rho_0 N_A}{M} \exp\left(-\frac{E_{def}}{kT} \right) \exp\left(-\frac{E_O}{kT} \right) \left(\frac{R}{r_0} \right)^{3-D}, \tag{9}$$

где E_O – энергия ионизации вакансии кислорода. Для кластеров размером 50 нм, 200 нм и 600 нм в диапазоне температур (1000 – 1300) К результаты расчёта по уравнению (9) представлены на рисунке 14.

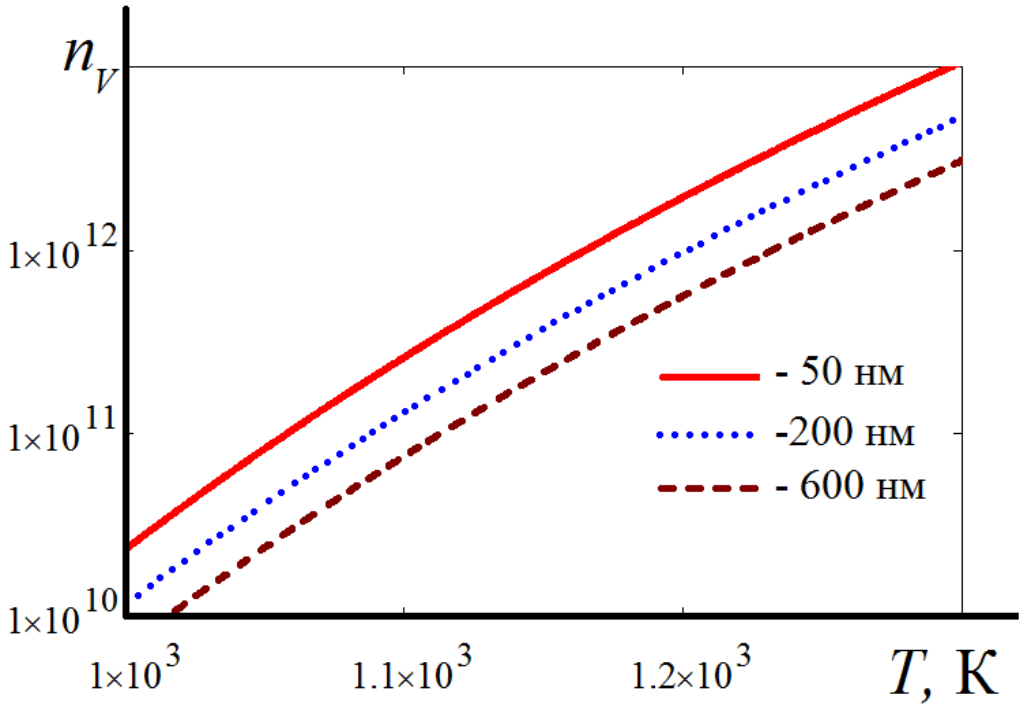


Рисунок 14 – Температурная зависимость концентрации ионизованных вакансий кислорода в кластерах диоксида олова различных размеров

Проанализируем механизм газочувствительности собственного диоксида олова. Наибольший интерес представляют газы-восстановители, такие как пары этанола и ацетона, метан, угарный газ и многие другие. Их адсорбция на поверхности полупроводника приводит к следующим эффектам [46]:

- молекулы или атомы газа-восстановителя адсорбируются на поверхности полупроводников *n*-типа в качестве доноров, инжектируя электроны в объем. Адсорбция может сопровождаться диссоциацией или разложением молекул;
- молекулы газа при адсорбции уничтожают вакансии кислорода на поверхности полупроводника через окислительно-восстановительные реакции. В этом случае концентрация доноров, как на поверхности, так и в объеме, изменяется, в т. ч. вследствие диффузии вакансий в объем полупроводника;
- газ-восстановитель реагирует на поверхности полупроводника с хемосорбированным кислородом, возвращая локализованные электроны в зону проводимости.

Вклад каждого механизма задается различными условиями – рабочей температурой, составом газовой среды, условиями синтеза, типом контактов и многим другим. Однако, как показали исследования, что ни реконструированная поверхность природного оксида олова, ни стехиометрическая поверхность, не имеют поверхностных состояний в запрещенной зоне полупроводника. Следовательно, поверхность нелегированного стехиометрического SnO_2 не содержит хемосорбированные ионы, в том числе ионы кислорода. Кислород может адсорбироваться только тогда, когда отрицательный заряд его ионов компенсируется ионизованными объемными донорами в приповерхностной области полупроводника. Такие доноры образуются в нестехиометрических слоях SnO_2 вследствие объемных вакансий кислорода.

Поэтому для нелегированного диоксида олова основной вклад в хеморезистивный эффект вносит последние процессы [47]. Однако, вакансии на поверхности диоксида олова в отличие от других полупроводниковых материалов не являются донорами. Они становятся таковыми только при диффузии в глубь материала, которая интенсивно протекает при температурах (550 – 700) К. Поэтому в дальнейшем будем оценивать все процессы на поверхности и в объёме SnO_2 при температуре 600 К [48].

Таким образом, чтобы получить зависимость изменения сопротивления сенсора на основе SnO_2, необходимо знать соотношение между парциальным давлением кислорода в среде и плотностью адсорбированных молекул кислорода на единицу площади – N_o. Уравнение баланса адсорбированного кислорода [49]:

$$\alpha P(1-\theta) = \nu^0\theta^0 \, exp\left(-\frac{Q_0}{kT}\right) + \nu^-\theta^- \, exp\left(-\frac{Q_-}{kT}\right) + \nu^{2-}\theta^{2-} \, exp\left(-\frac{Q_{2-}}{kT}\right) + \ldots, \quad (10)$$

где α – кинетический коэффициент изотермы Ленгмюра, равный $\frac{\kappa s_0}{\sqrt{2\pi mkT}}$, где к – коэффициент прилипания молекул газа к поверхности; s_0 – эффективная площадь адсорбированного атома; m – масса молекулы газа; k – постоянная Больцмана; T – температура; θ – степень покрытия поверхности полупроводника различными формами кислорода, определяемая как $\frac{N_0}{N_s}$, где N_s – максимальное возможное число центров адсорбции на единицу поверхности; P – парциальное давление кислорода в среде; ν – частота фононов для всех форм адсорбированного кислорода; Q – теплоты адсорбции.

Используя уравнение (10) и уравнение электронейтральности полупроводника:

$$N_D V = nV + N_o^- S, \quad (11)$$

где V – объём полупроводникового сферического агрегата; S– площадь агрегата, N_o^- – поверхностная плотность кислорода, получим соотношение

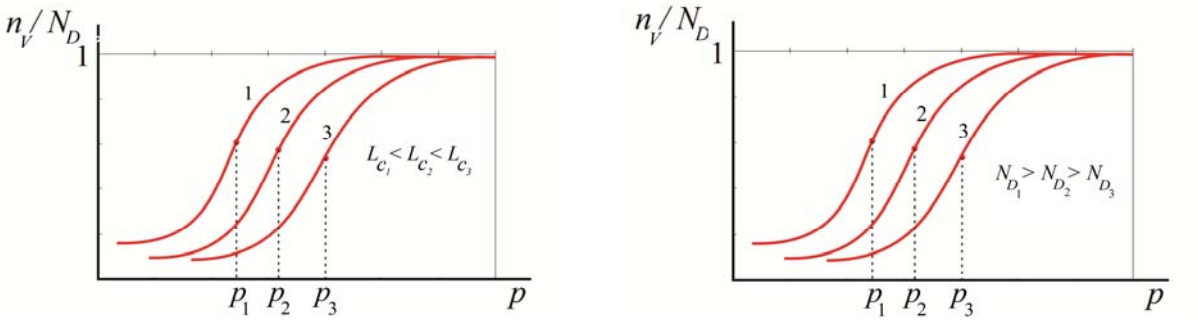
между парциальным давлением газа-восстановителя и концентрацией носителей заряда:

$$p_d = \frac{-p_a n^2 + \eta_1 n + \eta_2}{2n_a n^2 - \eta_3 n - \eta_4} n, \qquad (12)$$

где $\eta_1 = p_a\left(N_D - \frac{N_s}{R}\right) - 2n_a(p_a + 1)$, $\eta_2 = 2N_D n_a(p_a + 1)$, $\eta_3 = n_a(2N_D - n_d)$,

$\eta_4 = n_a N_D\left(N_D + \frac{N_s}{R}\right)$; p_a – парциальное давление кислорода в среде;

Используя (12), получим, что область максимальной чувствительности газовых сенсоров с ростом размеров кластеров смещается в сторону высоких давлений, а с увеличением концентрации кислородных вакансий – в сторону низких парциальных давлений газа-восстановителя (рисунок 15).



а) б)

а) –для различных размеров кластеров; б) –для различных концентраций вакансий кислорода

Рисунок 15 – Зависимость концентрации носителей заряда от парциальных давлений газов

Таким образом, разработана модель газочувствительности сетчатых нанокомпозитов на основе вакансионного механизма и хемосорбционных процессов на поверхности пленок SiO_2-SnO_2, синтезированных методами золь-гель-технологии.

3.2 Исследование газочувствительных свойств

Рассмотрим газочувствительные свойства диоксида олова, легированного различными допантами, на примере диоксида олова. Как

показали результаты работ [50], чувствительность нелегированного материала S будет определяться функцией корня квадратного парциально давления газа-анализатора P:

$$S = \lambda\sqrt{P},$$

где λ – некоторая константа. Экспериментальные исследования образцов тонких пленок диоксида олова, полученных методом золь-гель-технологии, показали справедливость данных моделей – рисунок 16.

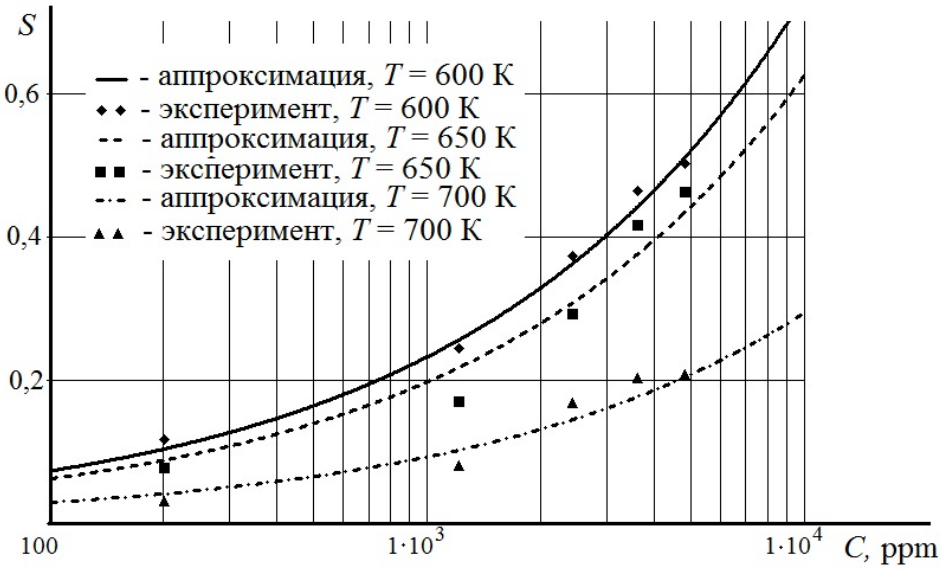


Рисунок 16 – Концентрационная зависимость чувствительности тонких пленок диоксида олова к этанолу для различных температур

Рассмотрим теперь изменение энергетики адсорбционных центров и влияние на газочувствительные свойства целенаправленного легирования резистивных полупроводниковых датчиков на примере этанола.

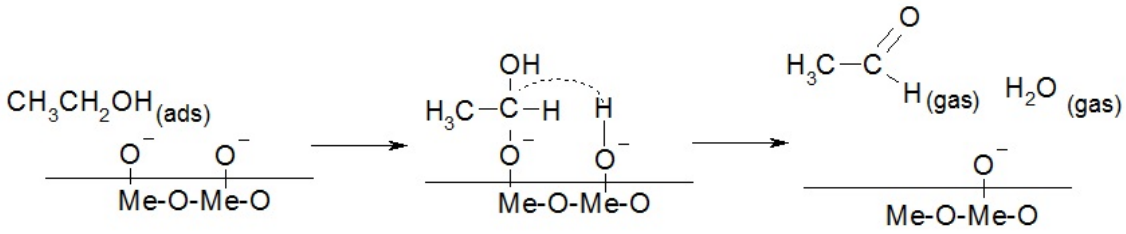
Авторами [51] показано, что при преобладании бренстедовских центров на поверхности композитов, этанол разлагается с образованием этилена и воды:

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_2 + H_2O,$$

а если на поверхности преобладают сильные центры типа Льюиса, конверсия происходит до альдегида:

$$\beta \cdot C_2H_5OH + O^{\alpha-}_{\beta(ads)} \rightarrow \beta \cdot CH_3CHO + \beta \cdot H_2O + \alpha \cdot e^- .$$

По нашему мнению, последняя реакция происходит по следующему механизму:



Таким образом, для повышения чувствительности к этанолу необходимо уменьшить число поверхностных центров типа Бренстеда, чтобы конверсия этанола проходила в сторону альдегида.

Рассмотрим корреляцию между кислотностью поверхности композитов и величиной $\frac{q^2}{r}$ введённого катиона металла, где q – его заряд, r – радиус. В 3 таблице представлены значения величины $\frac{q^2}{r}$ для ряда ионов.

Таблица 3 – величина $\frac{q^2}{r}$ для ряда атомов

Ион	La^{+3}	In^{+3}	Fe^{+3}	Sn^{+4}	V^{+5}	Mo^{+6}
$\frac{q^2}{r}$, отн. ед.	8,5	11,1	14,0	23,2	46,3	60

Предположим, основой газочувствительного слоя является SnO_2. Введение в диоксид олова модификатора с более низким $\frac{q^2}{r}$ приводит с уменьшению числа брёнстедовских центров и росту вклада центров типа Льюиса. Наоборот, при введении в диоксид олова таких элементов, как ванадий и молибден наблюдается рост общего количества кислотных центров на поверхности. В этом случае наибольший вклад в поверхностную кислотность вносят брёнстедовские центры.

Таким образом, для роста чувствительности к этанолу необходимо модифицировать газочувствительный полупроводник допантами с более низким параметром $\frac{q^2}{r}$. На рисунке 17 представлены экспериментальные характеристики, подтверждающие этот факт.

Существует множество методов синтеза газочувстельных плёнок. Однако наиболее перспективным из них, на взгляд авторов, с точки зрения создания мультисенсорных систем из одного материала, легированного различными допантами, является метод золь-гель [52]. Существенным достоинством данного метода является возможность достижения высокой однородности синтезируемых материалов. Все исходные вещества находятся в жидкой фазе, их смешивание реализуется на молекулярном уровне, благодаря чему и достигается высокая степень однородности. Таким образом, можно обеспечить высокое качество материалов по чистоте, составу и однородности структуры и создать высокоразвитую поверхность газочувствительного слоя.

Еще одним достоинствам метода является возможность достаточно простого управления параметрами создаваемых покрытий как непосредственным изменением соотношения компонентов в растворе, так и изменением параметров технологического процесса, например, температуры отжига, времени отжига [53]. Технология также позволяет производить совмещение нанокристолитов диоксида олова с рентгеноаморфной матрицей неорганической сетки диоксида кремния, полученной из гидролизованного тэтраоксисилана ($Si(OC_2H_5)_4$), и, следовательно, получать наноструктурированные композиты, структура и свойства которых не меняются в диапазоне рабочих температур датчиков, в отличие от многих нанодисперсных материалов [54].

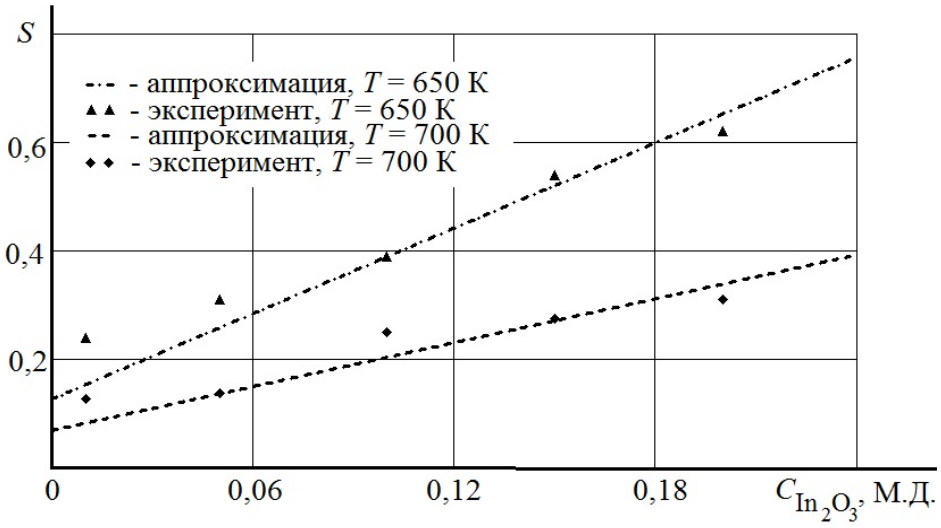


Рисунок 17 – Зависимость чувствительности композита SiO_2-SnO_2-In_2O_3 к этанолу в зависимости от концентрации In_2O_3

Таким образом, проанализированы физико-химические закономерности изменения энергетики адсорбционных центров и влияния на газочувствительные свойства целенаправленного легирования резистивных полупроводниковых датчиков. Установлено, что для минимизации воздействия деградационные процессов мультисенсоров необходимо изготавливать каждый элемент из одного материала. При легировании модификаторами, $\frac{q^2}{r}$ которых меньше, чем та же величина материнского материала приводит к уменьшению числа бренстедовских центров на поверхности и росту влияния центров типа Льюиса. Также отмечено, что решающее влияние на энергетику поверхностных центров вносит дефектность кристаллической структуры. Отмечено, что рост чувствительности к этанолу легированного диоксида олова, происходит при доминировании на поверхности льюисовских центров.

4 Анализ опасных и вредных факторов

4.1 Опасные и вредные производственные факторы, их источники, воздействие на человека

При разработке проекта особое внимание необходимо уделять охране труда при производстве.

Опасные и вредные производственные факторы подразделяются по природе действия на следующие группы:

- физические;
- химические;
- биологические;
- психофизологические.

При этом на работающих оказывают воздействие следующие физические и химические вредные и опасные производственные факторы:

1. Физические вредные факторы:

- повышенная или пониженная скорость движения ветра;
- повышенная или пониженная влажность воздуха;
- повышенная температура воздуха;
- отсутствие или недостаточное естественное освещение;
- недостаточная освещённость зон монтажа;
- повышенная яркость света;
- пониженная яркость света;
- повышенный уровень инфразвуковых колебаний;
- повышенный уровень инфракрасной радиации;
- повышенный уровень ультрафиолетовой радиации;
- повешенная запылённость воздуха;
- повешенный уровень шума на строительной площадке;
- повешенная температура оборудования, материалов.

Б)Химические вредные факторы:

-токсичные пары и газы, которые выделяются при производстве сварочных работ.

В)Психофизиологические вредные факторы:

- физические нагрузки (статические и динамические)

- физиологически недостаточная двигательная активность (гиподинамия);

- монотонность труда (так называемый конвейерный труд);

- перегрузка отдельных систем и органов;

- перегрузка анализаторов (слухового, зрительного, тактильного);

- нервно-психические перенапряжения (эмоциональное, умственное).

Опасные факторы возникают из-за следующих причин:

- расположения рабочего места на высоте;

- наличие острых кромок конструкций, шероховатости поверхностей;

- работа с электрооборудованием и токоведущими проводами; замыкание электрической цепи;

- движущиеся машины и механизмы, подвижные части производственного оборудования; материалы, разрушающиеся конструкции;

- обрушение незакрепленных элементов конструкций зданий и сооружений;

- падение вышерасположенных материалов, инструмента.

Причины падения работников с высоты:

а) технические - отсутствие ограждений, предохранительных поясов, недостаточная прочность и устойчивость лесов, настилов, люлек, лестниц;

б) технологические - недостатки в проектах производства работ, неправильная технология ведения работ;

в) психологические - потеря самообладания, нарушение координации движений, неосторожные действия, небрежное выполнение своей работы;

г) метеорологические - сильный ветер, низкая и высокая температуры воздуха, дождь, снег, туман, гололед.

Причины падения предметов на работника:

а) падение груза, перемещаемого грузоподъемными машинами, вследствие обрыва грузозахватных устройств, неправильной строповки (обвязки), выпадения штучного груза из тары и др.;

б) падение монтируемых конструкций вследствие нетехнологичности конструкций, несоответствия по стыкуемым размерам и поверхностям, нарушения последовательности технологических операций и др.;

в) аварии строительных конструкций вследствие проектных ошибок, нарушения технологии изготовления сборных конструкций, низкого качества строительно - монтажных работ, неправильной эксплуатации и др.;

г) падение материалов, элементов конструкций, оснастки, инструмента и т.п. вследствие нарушения требований правил безопасности - отсутствия бортовой доски у края рабочего настила лесов и др.

Вредные и опасные производственные факторы оказывают негативное воздействие на человека. Из-за нарушения техники безопасности при производстве работ, происходят несчастные случаи, что приводит к травматизму и заболеванию рабочих.

Последствия от воздействия опасных и вредных производственных факторов: ушибы, травмы различных степеней тяжести, гибель рабочих, переутомление, головная боль, снижение слуха, тепловые и солнечные удары, отравления, электротравмы, ожоги различных степеней.

Монтажники обязаны соблюдать требования безопасности труда для обеспечения защиты от воздействия опасных и вредных производственных факторов.

4.2 Нормирование вредных и опасных производственных факторов

Уровни воздействия на работающих вредных производственных факторов нормированы предельно-допустимыми уровнями, значения которых указаны в соответствующих стандартах системы стандартов безопасности труда и санитарно-гигиенических правилах.

Метеорологические условия для рабочей зоны производственных помещений регламентируются ГОСТ 12.1.005-88.

Монтаж строительных конструкций на высоте более 5м в открытых местах при скорости ветра более 15м/с прекращается.

Для рабочего места на открытом воздухе характерна относительная влажность воздуха в холодный период 83-86 %, в теплый период 57-72 %.

При температуре 25…30°С предусмотрен специальный режим работы, т. е. при высокой температуре необходимо делать кратковременные перерывы 10…15мин. для отдыха, способствующего восстановлению работоспособности организма. Работы по монтажу в жаркое время прекращаются при температуре воздуха выше +33 ^{0}С независимо от силы ветра.

При приближении грозы, ливня, при тумане, когда плохо видны предметы или сигналы, запрещается проводить работы на высоте более 1,5м.

Нагревание поверхности оборудования теплоизолируются чтобы их температура не превышала +45°С.

Наименьшая освещенность при производстве строительно-монтажных работ 30 лк.

Шум нормируется на рабочих местах согласно ГОСТ 12.1.003-83 и СН 2.2.4/2.1.8.562-9.

Нормируемыми характеристиками инфразвука на рабочих местах являются уровни звукового давления в децибелах в октавных полосах частот со среднегеометрическими частотами 2, 4, 8, 16 Гц.

Допустимыми уровнями звукового давления являются 105 дБ в октавных полосах 2, 4, 8, 16 Гц и 102 дБ в октавной полосе 31,5 Гц. При этом общий уровень звукового давления не должен превышать 110 дБ.

Основным нормативным правовым актом, регламентирующим параметры производственных вибраций, является СН 2.2.4/2.1.8.566-96.

Таблица 4 - Допустимое суммарное время непрерывного воздействия вибрации *T*н на работающего за смену

Показатель превышения вибрационной нагрузки на оператора *D*	*T*н, мин	Показатель превышения вибрационной нагрузки на оператора *D*	*T*н, мин
1	381	7	95
2	302	8	76
3	240	9	60
4	191	10	48
5	151	11	38
6	120	12	30

Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать предельно допустимых концентраций (ПДК), используемых при проектировании производственных зданий, технологических процессов, оборудования, вентиляции, для контроля за качеством производственной среды и профилактики неблагоприятного воздействия на здоровье работающих. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны установлены ГОСТ 12.1.005-88.

Допустимые уровни воздействия на работников и требования к проведению контроля на рабочих местах для электрических полей промышленной частоты изложены в ГОСТ 12.1.002-, а для электромагнитных полей радиочастот - в ГОСТ 12.1.006-84.

По особому нормируются психофизиологические опасные и вредные производственные факторы. Они могут быть охарактеризованы параметрами трудовых (рабочих) нагрузок и (или) показателями воздействия этих нагрузок для человека.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в магистерской работе проведены исследования газочувствительных свойств плёнок на основе диоксида олова и разработана модель газочувствительности сетчатых нанокомпозитов на основе вакансионного механизма и хемосорбционных процессов на поверхности пленок SiO_2-SnO_2, синтезированных методами золь-гель-технологии. Получены следующие конкретные результаты:

- проанализированы физико-химические закономерности изменения энергетики адсорбционных центров и влияния на газочувствительные свойства целенаправленного легирования резистивных полупроводниковых датчиков;

- установлено, что для минимизации воздействия деградационные процессов мультисенсоров необходимо изготавливать каждый элемент из одного материала;

- при легировании модификаторами, $\frac{q^2}{r}$ которых меньше, чем та же величина материнского материала приводит к уменьшению числа бренстедовских центров на поверхности и росту влияния центров типа Льюиса;

- установлено, что решающее влияние на энергетику поверхностных центров вносит дефектность кристаллической структуры.

- показано, что рост чувствительности к этанолу легированного диоксида олова, происходит при доминировании на поверхности льюисовских центров.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 С. Асия , Г. З. Кизас , К. Пал , Ф. Г. де Соуза Гибридные наноматериалы, функционализированные графеном, для промышленного применения: систематический обзор Дж. Мол. Структура. , 1239 (2021) , статья 130518

2 К. Пал , Н. Астана , А. А. Альджабали , С. К. Бхардвадж , С. Краль , А. Пенькова , С. Томас , Т. Захир , Ф. Гомес де Соуза. Критический обзор нового направления в области многофункциональных интеллектуальных материалов «нанографен»: приложения для наноизображений и биосенсоров Крит. Преподобный Solid State Mater. наук. , 46 (2021) , стр . 1-17

3 К. Пал , А. А. Альджабали , С. Краль , С. Томас , Ф. Г. де Соуза Гибридизация жидкокристаллических и нанополимеров в сборке графена: обзор реализаций переключаемых устройств Хемосфера , 263 (2021) , статья 128104

4 К. Пал , М. М. Мохан , М. Фоли , В. Ахмед Новая сборка ZnO-нанопроводов/дисперсных жидких кристаллов графена для переключаемой модуляции устройства Орг. Электрон. , 56 (2018) , стр . 291-304

5 С. Ахмед , М. Ахмед , Б. Л. Свами , С. Икрам Обзор опосредованного экстрактами растений синтеза наночастиц серебра для антимикробных применений: экологический опыт Дж. Адв. Раса. , 7 (2016) , стр. 101-10. 17

6 Hassanen E. I., Korany R. M. S., Bakeer A. M. Cisplatin□conjugated gold nanoparticles□based drug delivery system for targeting hepatic tumors //Journal of Biochemical and Molecular Toxicology. – 2021. – *T.* 35. – №. 5. – *C. e*22722.

7 *Khaniabadi P. M. et al. Trastuzumab conjugated porphyrin-superparamagnetic iron oxide nanoparticle: A potential PTT-MRI bimodal agent for herceptin positive breast cancer //Photodiagnosis and photodynamic therapy.* – 2020. – *T.* 31. – *C.* 101896.

8 *Kumari M. M., Philip D. Synthesis of biogenic SnO2 nanoparticles and evaluation of thermal, rheological, antibacterial and antioxidant activities //Powder Technology.* – 2015. – *T.* 270. – *C.* 312-319.

9 *Han Y. et al. Porous* SnO_2 *nanowire bundles for photocatalyst and Li ion battery applications //CrystEngComm.* – 2011. – *T.* 13. – №. 10. – *C.* 3506-3510.

10 *Saeidi M., Abrari M., Ahmadi M. Fabrication of dye-sensitized solar cell based on mixed tin and zinc oxide nanoparticles //Applied Physics A.* – 2019. – *T.* 125. – №. 6. – *C.* 409.

11 *Lahlou H. et al. Preparation of palladium oxide nanoparticles supported on tin oxide nanofibers via modified electrospinning for ultra-low ppb* NO_2 *detection //Materials Today: Proceedings.* – 2021. – *T.* 36. – *C.* 1-9.

12 *Das S., Jayaraman V.* SnO_2*: A comprehensive review on structures and gas sensors //Progress in Materials Science.* – 2014. – *T.* 66. – *C.* 112-255.

13 *Sreekrishnan R. et al. Structural and electrical properties of tin oxide films deposited by SILAR and spin coating techniques //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing,* 2019. – *T.* 2162. – №. 1.

14 *Matussin S. et al. Plant-extract-mediated* SnO_2 *nanoparticles: synthesis and applications //ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* – 2020. – Т. 8. – №. 8. – *C.* 3040-3054.

15 *Zainudin S. N. F., Abdullah H., Markom M. Electrochemical studies of tin oxide based-dye-sensitized solar cells (DSSC): a review //Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* – 2019. – *T.* 30. – *C.* 5342-5356.

16 *Kawasaki H. et al. Properties of metal doped tungsten oxide thin films for NOx gas sensors grown by PLD method combined with sputtering process //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2004. – T.* 100. – №. 1-2. – *C.* 266-269.

17 *Yamazoe N., Miura N. Environmental gas sensing //Sensors and Actuators B: Chemical.* – 1994. – *T.* 20. – №. 2-3. – *C.* 95-102.

18 *Bogue R. Environmental sensing: strategies, technologies and applications //Sensor Review.* – 2008. – *T.* 28. – №. 4. – *C.* 275-282.

19 *Manisalidis I. et al. Environmental and health impacts of air pollution: a review //Frontiers in public health.* – 2020. – *T.* 8. – *C.* 505570.

20 *Hayat H. et al. The state-of-the-art of sensors and environmental monitoring technologies in buildings //Sensors.* – 2019. – *T.* 19. – №. 17. – *C.* 3648.

21 *Sofos M. et al. Innovations in sensors and controls for building energy management: Research and development opportunities report for emerging technologies. – National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States),* 2020. – *№. NREL/TP*-5500-75601*; DOE/GO*-102019-5234.

22 *Dral A. P., ten Elshof J. E. 2D metal oxide nanoflakes for sensing applications: Review and perspective //Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2018. – *T.* 272. – *C.* 369-392.

23 *Kumar A., Kim H., Hancke G. P. Environmental monitoring systems: A review //IEEE Sensors Journal.* – 2012. – *T.* 13. – *№.* 4. – *C.* 1329-1339.

24 *Wang B. et al. Hydrogen sensor based on palladium-yttrium alloy nanosheet //Materials Chemistry and Physics.* – 2017. – *T.* 194. – *C.* 231-235.

25 *Schwandt C., Fray D. J. Hydrogen sensing in molten aluminium using a commercial electrochemical sensor //Ionics.* – 2000. – *T.* 6. – *C.* 222-229.

26 *Brungs M. P. et al. The evaluation of hydrogen detectors for use in coal mines //Journal of the Institute of Energy;(United Kingdom).* – 1992. – *T.* 65. – *№.* 463.

27 *Grimes C. A. et al. A sentinel sensor network for hydrogen sensing //Sensors.* – 2003. – *T.* 3. – *№.* 3. – *C.* 69-82.

28 *Hulanicki A., Glab S., Ingman F. Chemical sensors: definitions and classification //Pure and applied chemistry.* – 1991. – *T.* 63. – *№.* 9. – *C.* 1247-1250.

29 *Hunter G. W. A survey and analysis of commercially available hydrogen sensors. – Lewis Research Center,* 1992. – *T.* 105878.

30 *Boon-Brett L. et al. Identifying performance gaps in hydrogen safety sensor technology for automotive and stationary applications //International Journal of Hydrogen Energy.* – 2010. – *T.* 35. – *№.* 1. – *C.* 373-384.

31 *Davies P. C. W., Davies P. The fifth miracle: The search for the origin and meaning of life.* – *Simon and Schuster,* 1999.

32 *Istas J. R. Effect of Ammonia on the Acidifaction of the Environment.* – *CEC,* 1988.

33 *Krupa S. V. Effects of atmospheric ammonia (NH3) on terrestrial vegetation: a review //Environmental pollution.* – 2003. – *T.* 124. – *№.* 2. – *C.* 179-221.

34 *Oudendag D. A., Luesink H. H. The Manure Model: manure, minerals (N, P and K), ammonia emission, heavy metals and the use of fertiliser in Dutch agriculture //Environmental pollution.* – *1998.* – *T.* 102. – *№.* 1. – *C.* 241-246.

35 *Warneck P. Chemistry of the natural atmosphere.* – *Elsevier, 1999.* – *T.* 71.

36 *Kowalchuk G. A., Stephen J. R. Ammonia-oxidizing bacteria: a model for molecular microbial ecology //Annual Reviews in Microbiology.* – 2001. – *T.* 55. – *№.* 1. – *C.* 485-529.

37 *Lee D. S. et al. Exchange of ammonia at the sea surface—a preliminary study //Atmospheric Environment.* – 1998. – *T.* 32. – *№.* 3. – *C.* 431-439.

38 *Barrett K. Oceanic ammonia emissions in Europe and their transboundary fluxes //Atmospheric Environment.* – 1998. – *T.* 32. – *№.* 3. – *C.* 381-391.

39 *Erisman J. W. et al. Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia //Atmospheric Environment.* – 2001. – *T.* 35. – *№.* 11. – *C.* 1913-1922.

40 Вайнштейн В.М., Фистуль В.И. Широкозонные окисные полупроводники.//Итоги науки и техники. Серия: Электроника и ее применение. –1973. –Т.4, –С.108-152;

41 Бурбулевичус Л.И., Вайнштейн В.М. Исследование структурных, электрических и оптических своиств пленок SnO_2 и In_2O_3. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. –1969. -Т.5 – N 3. – С.551-554.

42 Богданов К.П., Димитров Д.Ц., Луцкая О.Ф., Таиров Ю.М. Равновесие собственных точечных дефектов в диоксиде олова // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, №10. – С. 1158 – 1160.

43 Грачёва И.Е., Мошников В.А., Пронин И.А. Исследование материалов на основе диоксида кремния в условиях кинетики самосборки и спинодального распада двух видов // Нанотехника. – 2011. – №2 (9). – с. 46-54;

44 Аверин И.А., Карпова С.С., Никулин А.С., Мошников В.А., Печерская Р.М., Пронин И.А. Управляемый синтез тонких стекловидных пленок // Нано- и микросистемная техника. – 2011.– №1. – С.23-25.

45 Аверин И.А., Никулин А.С., Мошников В.А., Печерская Р.М., Пронин И.А. Чувствительный элемент газового сенсора с наноструктутрированным поверхностным рельефом // Датчики и системы. – 2011. – №2. – 24-27;

46 Аверин И.А., Печерская Р.М., Пронин И.А. Мультисенсорные газовые системы на основе нанотехнологий и перспективы выхода на инновационный рынок // Труды Международного симпозиума: Надежность и качество, Пенза, 23 мая–31 мая 2011. – Т.2.– С. 82–84;

47 Аверин И.А., Печерская Р.М., Пронин И.А. Изучение газочувствительных систем, полученных с помощью золь-гель-технологии, методом спектроскопии импеданса // Труды Международного симпозиума: Надежность и качество, Пенза, 23 мая–31 мая 2011. – Т.2.– С. 84–85.

48 Аверин И.А., Никулин А.С., Мошников В.А., Печерская Р.М., Пронин И.А. Чувствительный элемент газового сенсора с наноструктутрированным поверхностным рельефом // Датчики и системы. – 2011. – №2. – 24-27;

49 Пронин И. А. Управляемый синтез газочувствительных пленок диоксида олова, полученных методом золь-гель-технологии // Молодой ученый. — 2012. — №5. – С. 57-60;

50 Gas'kov A.M., Rumyantseva M.N. MATERIALS FOR SOLID-STATE GAS SENSORS // Inorganic Materials. – 2000. – *Т.* 36. – *№* 3. – *С.* 293-301*;*

51 Марков В.Ф., Маскаев Л.Н. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ГАЗОАНАЛИЗАТОРА ОКСИДОВ АЗОТА НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА СВИНЦА // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 8. – С. 846.;

52 Аверин И.А., Карманов А.А., Мошников В.А., Печерская Р.М., Пронин И.А. Особенности синтеза и исследования нанокомпозитных плёнок, полученных методом золь-гель-технологии // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки**.** – 2012. – № 2. – С. 155 – 163;

53 Аверин И.А., Мошников В.А., Пронин И.А. Особенности созревания и спинодального распада самоорганизующихся фрактальных систем // Нано- и микросистемная техника, № 5, 2012 год, с. 29 – 33;

54 Грачёва И.Е., Мошников В.А., Пронин И.А. Исследование материалов на основе диоксида кремния в условиях кинетики самосборки и спинодального распада двух видов // Нанотехника. – 2011. – №2 (9). – с. 46-54;

Приложение А

(обязательное)

Задание на ВКР магистра

«Утверждаю»
Заведующий кафедрой
Пронин И.А.
(фамилия, имя, отчество)
«22» мая 2024 г.

З А Д А Н И Е

на выпускную квалификационную работу магистра

1. Студент гр. 20ПДм1 факультета ФИТЭ
Направление подготовки 11.04.04. «Электроника и наноэлектроника»
Магистерская программа «Нано- и микроэлектроника»
Михеев Иван Валерьевич
(фамилия, инициалы)

2. Руководитель Пронин Игорь Александрович
(фамилия, инициалы)

3. Тема выпускной работы «Газовые сенсоры на основе диоксида олова, полученные методом магнетронного распыления»
Тема утверждена приказом ПГУ № 1059/0 от «30» 11 2022 г.

4. Техническое задание на выпускную работу (разработать, исследовать (назначение объекта разработки, исследования), исходные данные, граничные условия разрабатываемого или исследуемого объекта, условия эксплуатации и т.д.)
Необходимо: исследовать и промоделировать газочувствительные свойства пленок оксида олова; провести анализ литературы; промоделировать сенсорные свойства оксида олова; изготовить плёнки SnO2; исследовать газочувствительность; проанализировать результаты.
Основные параметры:
1 Метод синтеза – золь-гель технология;
2 Подложка газочувствительных структур – ситалл;
3 Материал газочувствительного слоя – диоксид олова;
4 Размер сенсорных структур 5 × 5 мм.

5. Объем и содержание основной части выпускной работы
5.1. Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, обоснований, описаний, расчетов и т.д.)
1 Литературный обзор.
1.1 Обзор методов получения диоксида олова;
1.2 Золь-гель синтез диоксида олова;
1.3 Магнетронное распыление: обзор метода;
2 Сенсоры на основе диоксида олова;
2.1 Сенсоры водорода;
2.2 Сенсоры аммиака;
3 Разработка и исследование датчиков газов на SnO_2;

3.1 Моделирование полупроводниковых датчиков газов на основе оксида олова;

3.2 Исследование газочувствительных свойств;

4 Анализ опасных и вредных факторов, воздействующих на работающих при производстве;

5.2. Иллюстративная часть (перечень и название слайдов презентации)

Титульный слайд	Слайд 1
Цель исследования, объект, предмет	Слайд 2
Задачи, объект и предмет исследования	Слайд 3
Газовые сенсоры	Слайд 4
Кластеры диоксида олова	Слайд 5
Зависимость концентрации носителей заряда от парциальных давлений газов	Слайд 6,7
Концентрационная зависимость чувствительности тонких пленок диоксида олова к этанолу для различных температур	Слайд 8
Зависимость чувствительности композита SiO_2-SnO_2-In_2O_3 к этанолу в зависимости от концентрации In_2O_3	Слайд 9
Заключение	Слайд 10

6. Консультанты и содержание дополнительных разделов

6.1. _____

Консультант _____

7. Календарный план по выполнению выпускной работы магистра

Наименование этапов работы	Объем работы	Срок выполнения	Подпись руководителя, консультанта
Литературный обзор	20%	22.05.2024	
Сенсоры на основе диоксида олова	30%	23.05.2024	
Разработка и исследование датчиков газов на SnO_2	15%	25.05.2024	
Исследование газочувствительных свойств	20%	27.05.2024	
Анализ опасных и вредных факторов, воздействующих на работающих при производстве	10%	30.05.2024	
Оформление пояснительной записки ВКР	5%	01.06.2024	

Дата выдачи задания «22» мая 2024 г.

Руководитель выпускной работы _____ Пронин И.А.
подпись, фамилия, инициалы

Задание к исполнению принял _____ Михеев И.В.
подпись, фамилия, инициалы

«22» мая 2024 г.

Выпускную квалификационную работу к защите допустить

Декан факультета _____ Кревчик В.Д.
подпись, фамилия, инициалы

«10» 06 2024 г.

Приложение Б

(обязательное)

Заявление о проверке ВКР на оригинальность с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ»

Ректору Пензенского государственного университета
А. Д. Гулякову
студента 2 курса магистратуры ФИТЭ очной формы обучения Михеева Ивана Валерьевича

ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Михеев Иван Валерьевич, студент 2 курса магистратуры очной формы обучения направления подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника», нано- и микроэлектроника, прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ» магистерской выпускной квалификационной работы на тему «Газовые сенсоры на основе диоксида олова, полученные методом магнетронного распыления», выполненной мной самостоятельно, на содержание элементов плагиата.

Все прямые заимствования из печатных и электронных источников, а также из защищенных ранее выпускных квалификационных работ, кандидатских и докторских диссертаций имеют соответствующие ссылки.

Я ознакомлен с действующим Стандартом университета «Выпускная квалификационная работа обучающихся по образовательным программам высшего образования - программам бакалавриата, программам специалитета и программам магистратуры», согласно которому обнаружение плагиата является основанием для недопуска ВКР к защите и отчисления из университета.

3.06.

Михеев Иван Валерьевич

ВКР представлена на проверку 3.06 2024 г.

Руководитель ВКР _____ Пронин И.А.

Приложение В

(обязательное)

Протокол проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ»

Протокол

проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат. ВУЗ» выпускной магистерской работы на тему«Газовые сенсоры на основе диоксида олова, полученные методом магнетронного распыления»

студента 2 курса магистратуры Михеева Ивана Валерьевича

направления подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника»,

профиль «Нано- и микроэлектроника»

Руководитель ВКР д.т.н. профессор Пронин И.А.

Скриншот отчета о проверке представлен ниже

3.06 2024 год Пронин И.А.

АНТИПЛАГИАТ
ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАИМСТВОВАНИЙ

Пензенский государственный университет

СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Михеев Иван Валерьевич
Самоцитирование рассчитано для: Михеев Иван Валерьевич
Название работы: Газовые сенсоры на основе диоксида олова, полученные методом магнетронного распыления
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

■ **ОТЧЕТ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАЛСЯ:** НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

СОВПАДЕНИЯ	[redacted]	33.3%	СОВПАДЕНИЯ	33.3%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	[redacted]	63.2%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	63.2%
ЦИТИРОВАНИЯ		3.51%	ЦИТИРОВАНИЯ	3.51%
САМОЦИТИРОВАНИЯ		0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 03.06.2024

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 03.06.2024 12:54

Структура документа: Проверенные разделы: титульный лист с.1, содержание с.2, основная часть с.3-53

Модули поиска: Перефразирования по коллекции IEEE; IEEE; Диссертации НББ; Коллекция НБУ; Переводные заимствования*; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Цитирование; Шаблонные фразы; Библиография; СМИ России и СНГ; Патенты СССР, РФ, СНГ; Публикации eLIBRARY; СПС ГАРАНТ: аналитика; ИПС Адилет; Медицина, Кольцо вузов, Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Сводная коллекция ЭБС; Перефразирования по Интернету (EN); СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; Переводные заимствования IEEE; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перефразирования по СПС ГАРАНТ: аналитика; Публикации РГБ; Перефразирования по Интернету; Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте;

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич
ФИО проверяющего

Дата подписи: 03.06.24

Подпись проверяющего

Чтобы убедиться в подлинности справки, используйте QR-код, который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего. Предоставленная информация не подлежит использованию в коммерческих целях.

Приложение Г

(обязательное)

Презентация ВКР

ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра нано- и микроэлектроники

Газовые сенсоры на основе диоксида олова, полученные методом магнетронного распыления

Докладчик: ст. г. 22ПДм1 Михеев И
Научный руководитель: д.т.н. доце
зав. каф. НиМЭ Пронин И

2024 г.

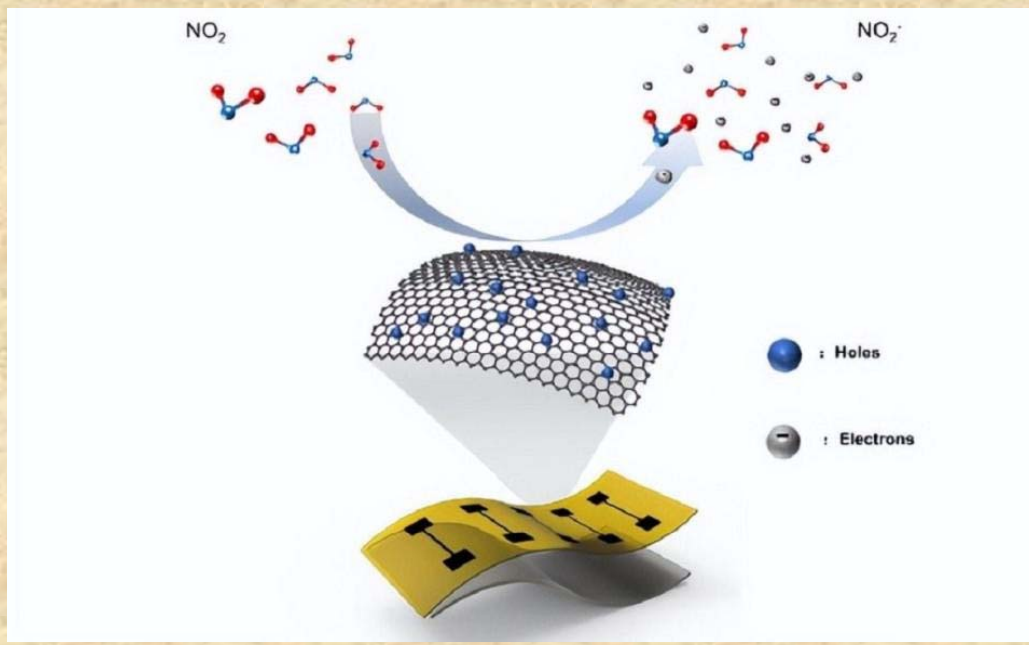
Цель исследования

Исследование и моделирование газочувствительных свойств пленок оксида олова.

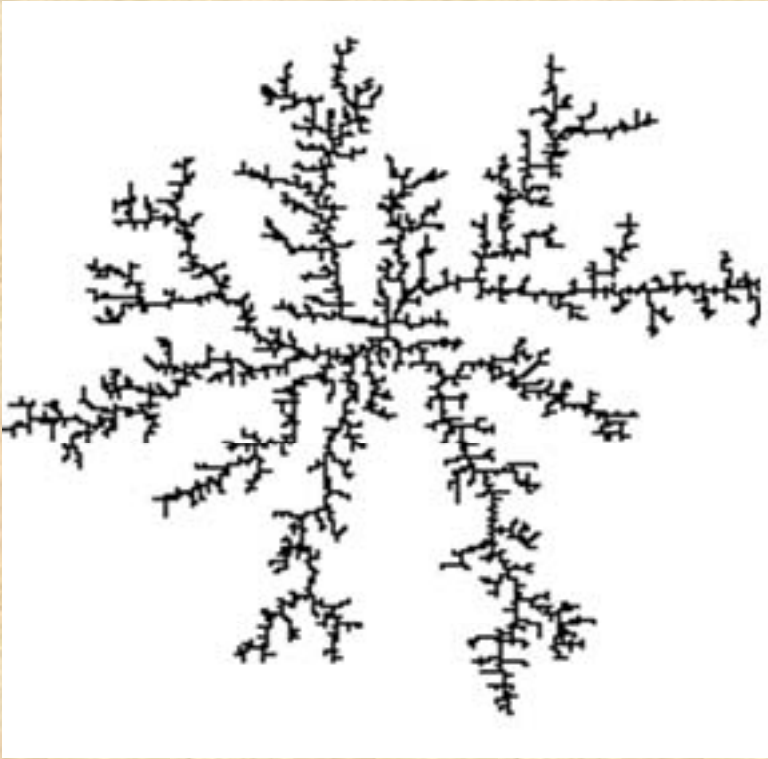
Задачи, объект и предмет исследования

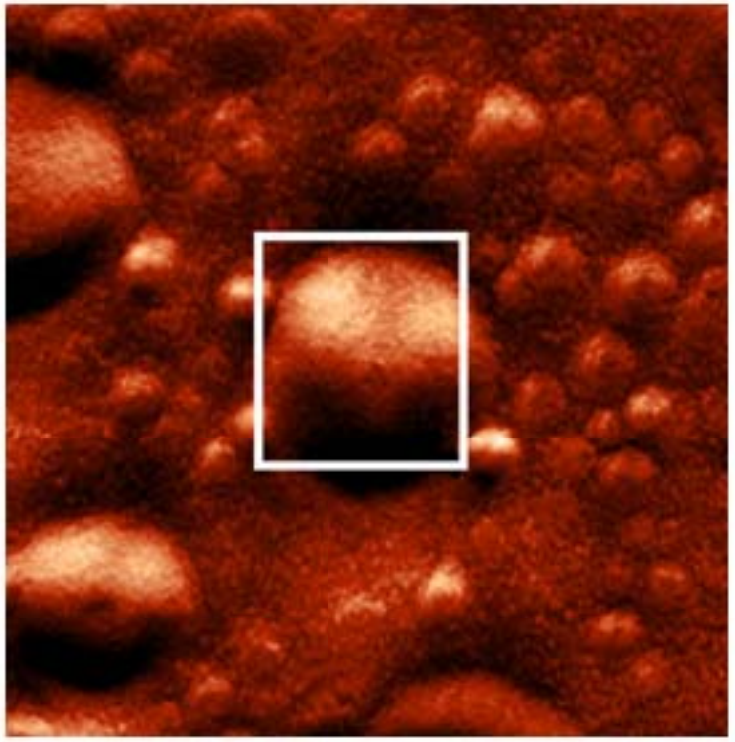
дачи исследования:
нализ литературы;
оделирование сенсорных свойств оксида олова;
зготовление плёнок SnO_2;
сследование газочувствительности;
нализ результатов.
ъектом исследования являются плёнки на основе диоксида олова.
едметом исследования являются сенсорные и электрофизические
йства плёнок.

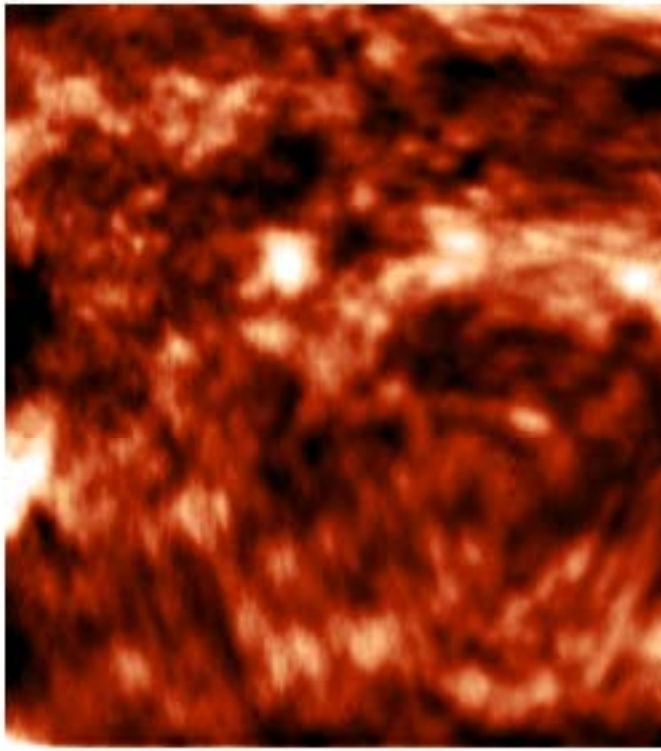
Газовые сенсоры



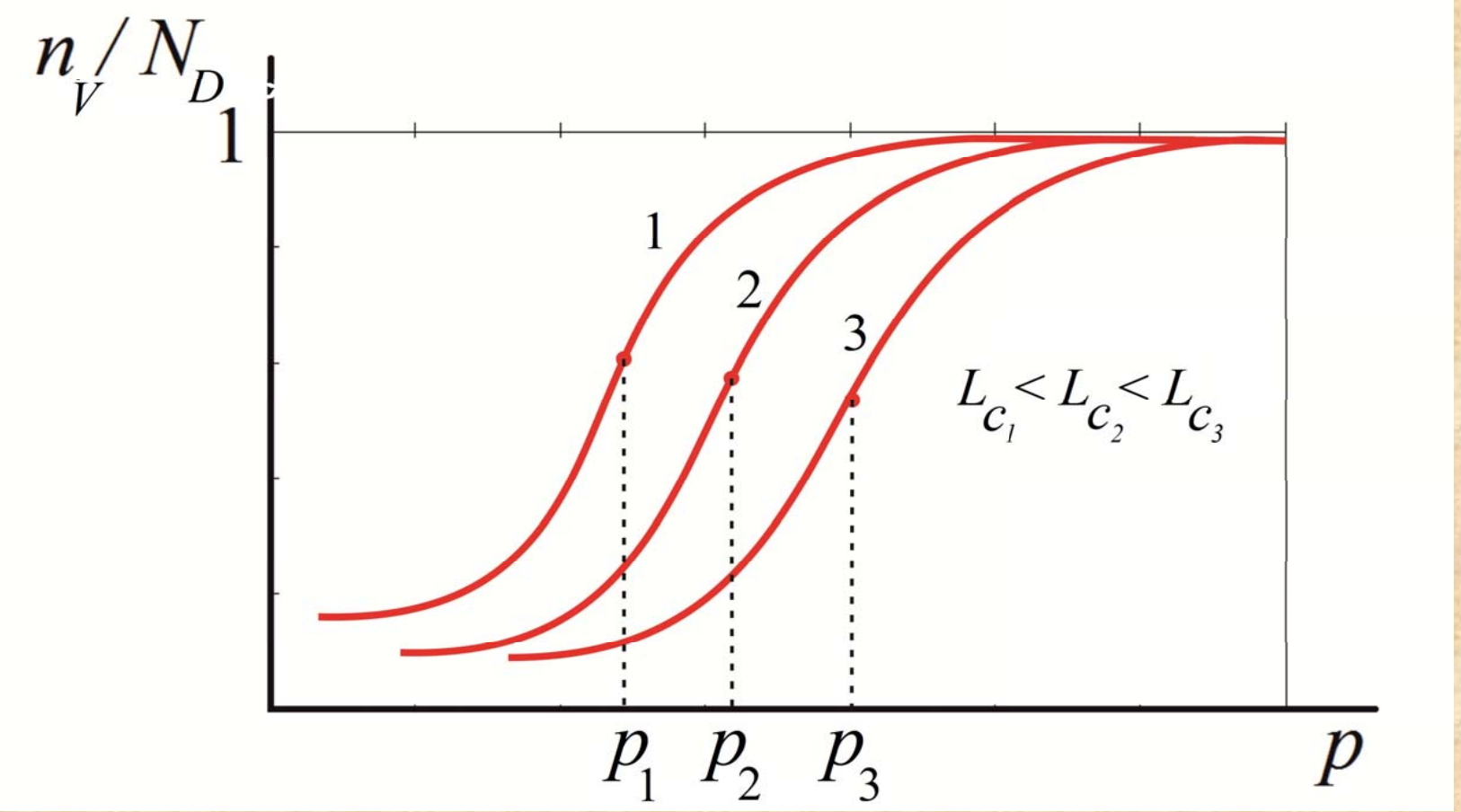
Кластеры диоксида олова





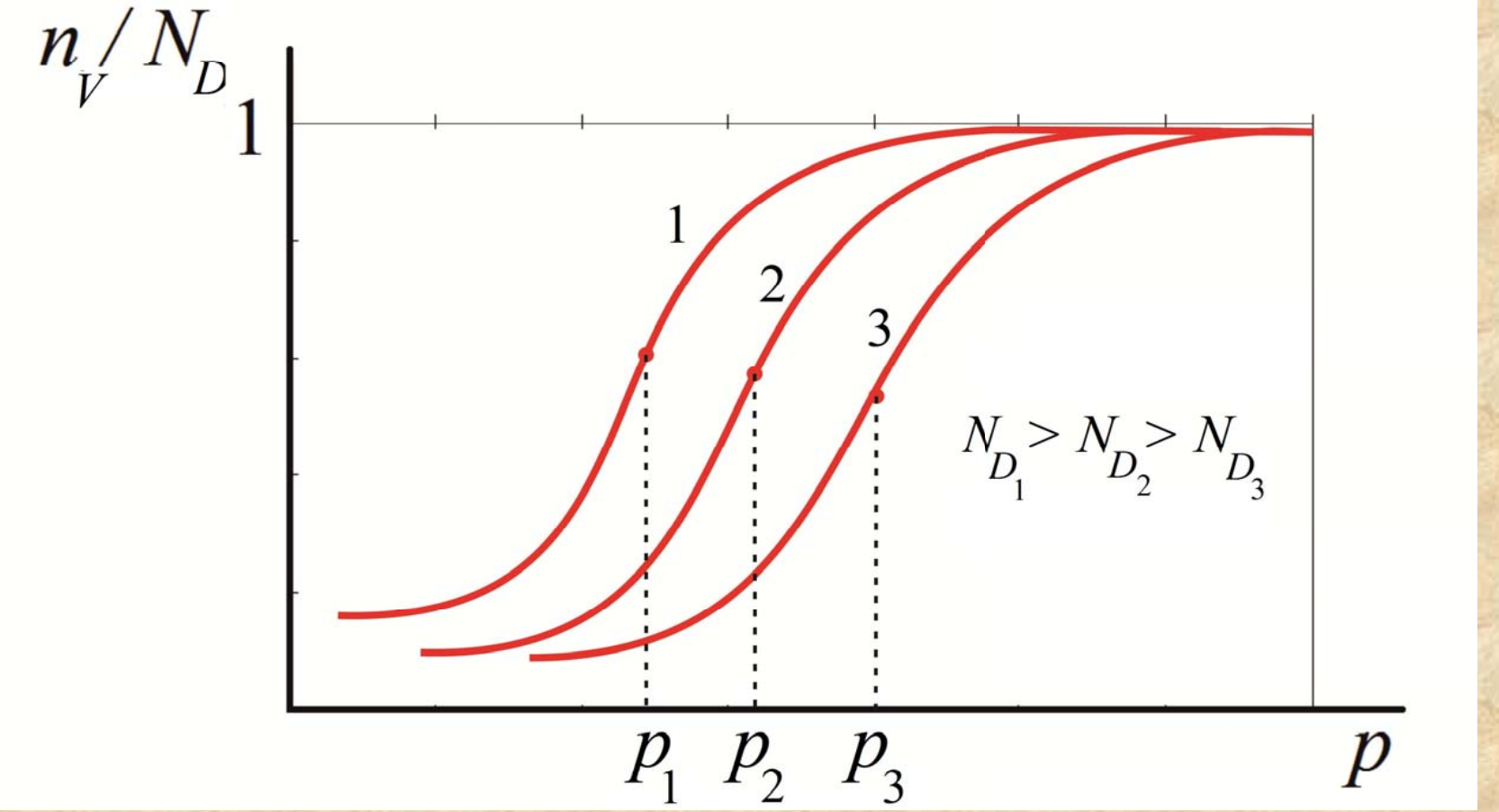


Зависимость концентрации носителей заряда от парциальных давлений газов



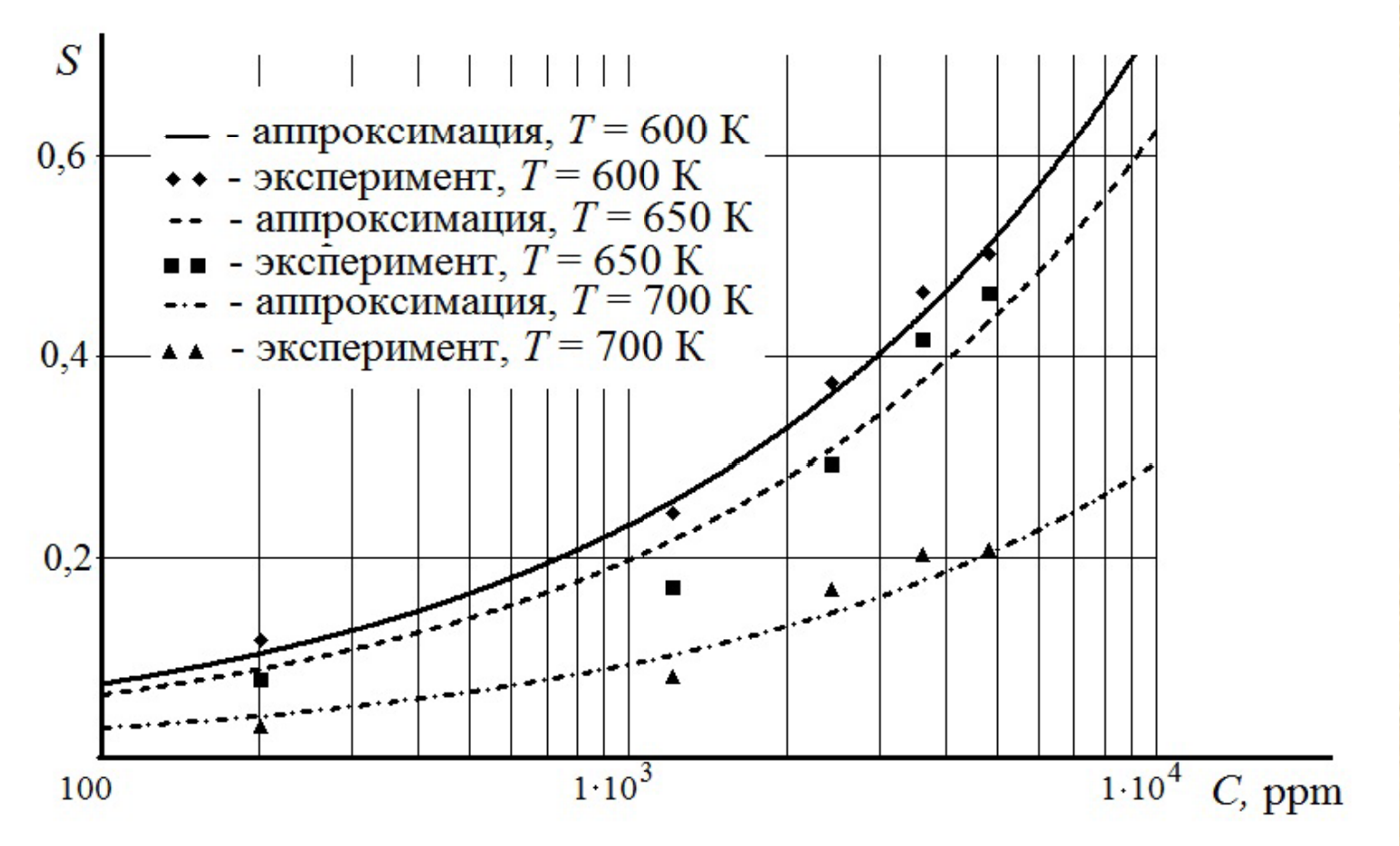
Зависимость для различных размеров кластеров

Кластеры диоксида олова, полученные с помощью золь-гель-технологии

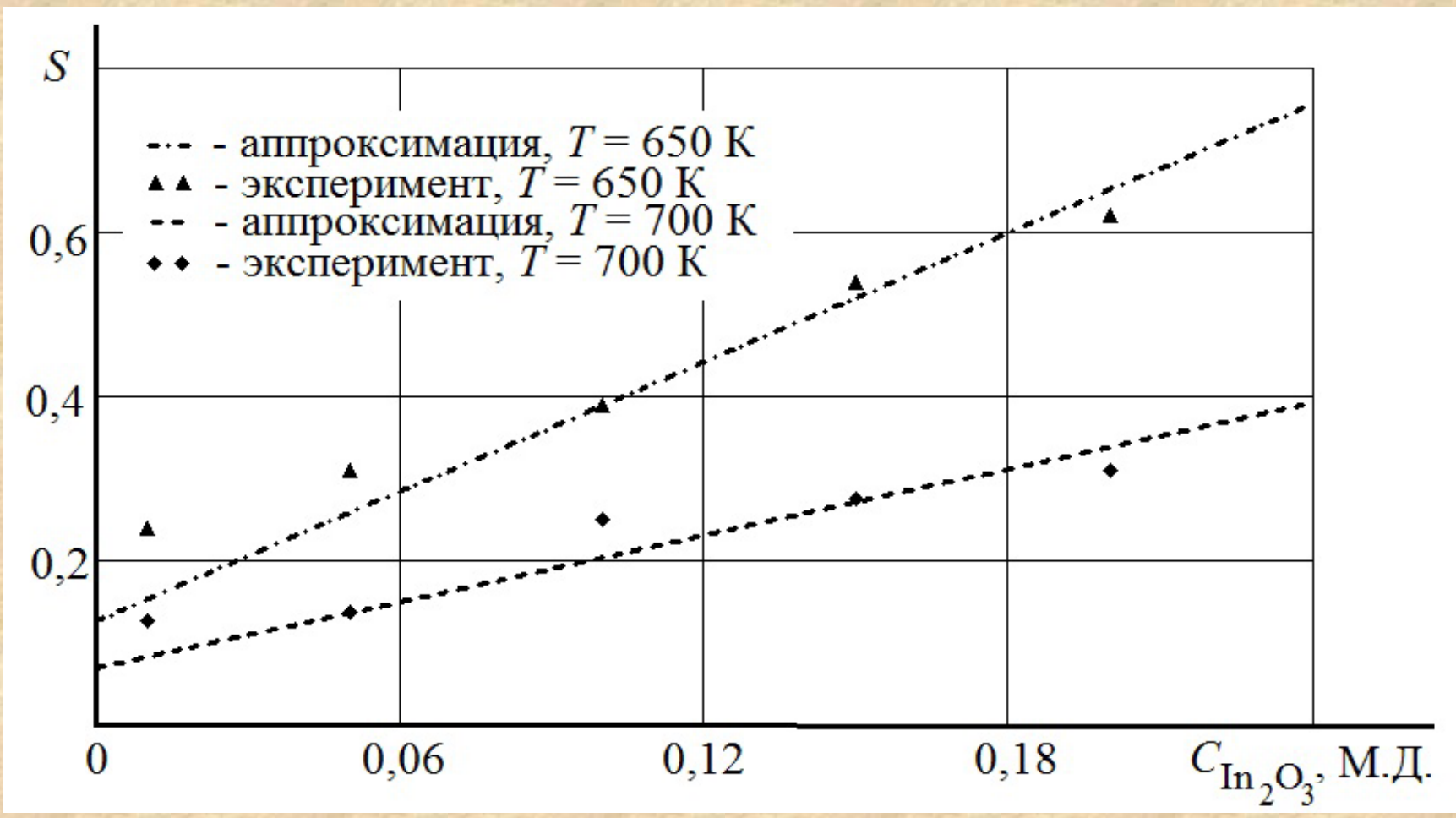


Зависимость для различных концентраций вакансий кислорода

Концентрационная зависимость чувствительности тонких пленок диоксида олова к этанолу для различных температур



Зависимость чувствительности композита SiO_2-SnO_2-In_2O_3 к этанолу в зависимости от концентрации In_2O_3



Спасибо за внимание!

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию Михеева Ивана Валерьевича

на тему: «Газовые сенсоры на основе диоксида олова, полученные методом магнетронного распыления»

Целью работы Михеева Ивана Валерьевича является исследование и моделирование газочувствительных свойств пленок оксида олова.

Содержание работы соответствует заявленной теме и поставленным научным задачам, структура диссертации выстроена логично и обоснована задачами исследования: она состоит из введения, четырёх разделов, заключения, библиографического списка и приложений.

Объектом исследования являются плёнки на основе диоксида олова.

Предметом исследования являются сенсорные и электрофизические свойства плёнок.

В работе проведены исследования сенсорных свойств плёнок диоксида олова, полученных золь-гель методом на основе неорганических прекурсоров. Плёнки, полученные при различных режимах синтеза, были охарактеризованы к парам аммиака, а их поверхность исследована методом атомно-силовой микроскопии. Установлены корреляции между дефектностью поверхности и сенсорным откликом.

В настоящее время актуальными являются вопросы контроля и анализа газового состава. Необходимость в газовых датчиках постоянно увеличивается. Острый недостаток таких датчиков испытывают важные отрасли народного хозяйства: газовая и нефтяная промышленность, транспортные предприятия, химическая промышленность, природоохранные организации и медицина.

Стиль и язык изложения в магистерской диссертации Михеева И.В. соответствует требованиям, представленным к квалификационным работам магистрантов.

Рецензируемая работа выполнена на достойном техническом уровне с применением современных информационных технологий. Магистрант демонстрирует полученные профессиональные знания, сформированные, умения и навыки.

Работа Михеева И.В. соответствует требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника» и заслуживает оценки «хорошо».

Рецензент:
к.т.н., с.н.с. АО «НИИФИ» Тюрин М.В.

Подпись Тюрина М.В. заверяю

Начальник отдела кадров Попченкова Т.Н.

ОТЗЫВ

научного руководителя

на магистерскую диссертацию Михеева Ивана Валерьевича

на тему: «Газовые сенсоры на основе диоксида олова, полученные методом магнетронного распыления»

В своей магистерской диссертации Михеев Иван Валерьевич самостоятельно решил следующие задачи: проанализировал литературу; промоделировал сенсорные свойства диоксида олова; изготовил плёнки SnO_2; исследовал газочувствительность; проанализировал результаты.

Полупроводниковые адсорбционные газочувствительные датчики в силу своей экономичности, высокой чувствительности и низкой стоимости, совместимости изготовления с технологиями микроэлектроники являются наиболее перспективными для создания недорогих портативных приборов – газоанализаторов.

Основным сдерживающим фактором применения адсорбционных датчиков является сложным обеспечение селективности детектируемого газа из-за перекрестного влияния коадсорбирующихся молекул, а также практическое отсутствие чувствительности к слабополярным молекулам токсичных и взрывоопасных газов токсичных соединений.

Целью работы является исследование и моделирование газочувствительных свойств пленок оксида олова.

Работа Михеева И.В. соответствует требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника» и заслуживает оценки «хорошо».

Научный руководитель
д.т.н., доцент, заведующий кафедрой НиМЭ
Пензенского государственного университета

3 июня 2024

Пронин Игорь Александрович