МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ОТЗЫВ

РУКОВОДИТЕЛЯ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Бакалаврская работа на тему Моделирование сенсорного отклика датчика на основе диоксида олова

Выполнена студентом Д.И. Иноятовым
(инициалы, фамилия)

Факультет ИТЭ Кафедра НиМЭ Группа 22ПД1

Направление подготовки, профиль 11.03.04 Электроника и наноэлектроника, «Микроэлектроника и твердотельная электроника»

Квалификация бакалавр

Руководитель Пронин И.А. (фамилия, имя, отчество) зав. каф. НиМЭ (должность и место работы)

Качества выпускника, выявленные в ходе выполнения бакалаврской работы

В ходе выполнения ВКР Иноятов Д.И. показал хорошие навыки поиска научно-технической литературы и обработки результатов измерений. Продемонстрировал достаточные знания в области микро- и наноэлектроники. Проявлял значительный уровень самостоятельности при подготовке разделов ВКР. Автором самостоятельно был проведен поиск и анализ литературы по теме исследования. Было проведено моделирование сенсорного отклика плёнок диоксида олова.

Заключение

Выполненная выпускником ВКР соответствует техническому заданию. Степень соответствия подготовленности выпускника соответствует требованиям к результатам освоения программы бакалавриата ФГОС ВО по направлению подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника. На основании вышеизложенного считаю, что ВКР заслуживает оценки «хорошо», а ее автор, Иноятов Д.И., присвоения квалификации «бакалавр» по направлению подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника

«03» июня 2026 г.

Руководитель _____ _____
(подпись) (инициалы, фамилия)

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет *информационных технологий и электроники*
наименование факультета

Кафедра *Нано -- и микроэлектроника*
наименование кафедры

Направление подготовки *11.03.04. «Электроника и наноэлектроника»*
код и наименование

Профиль *Микроэлектроника и твердотельная электроника*
наименование

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

ПензГУ*02. 11.03.04. 004 ПЗ*
обозначение, присваиваемое кафедрой

на тему
Моделирование сенсорного отклика датчика на основе диоксида олова
тема бакалаврской работы

Студент группы *22ПД1* — 05.06.26 — *Д.И.Иноятов*
номер группы; подпись, дата; инициалы, фамилия

Руководитель *д.т.н, профессор* — 05.06.26 — *И.А.Пронин*
должность; подпись, дата; инициалы, фамилия

ПГУ
наименование организации

Нормоконтролер *ст. преподаватель* — 17.06.26 — *Т.Н. Рыжова*
должность; подпись, дата; инициалы, фамилия

Работа допущена к защите в ГЭК (протокол заседания кафедры от 10.06.26 № 10)

Заведующий кафедрой — 17.06.26г. — *И.А. Пронин*
подпись, дата; инициалы, фамилия

Работа защищена с оценкой *удовл.* (протокол ГЭК от 19.06.26 № 7)

Секретарь ГЭК — 19.06.26 — *А.А. Вольсков*
подпись, дата; инициалы, фамилия

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка содержит 61 страницы машинного текста, включает 14 рисунков, 24 формулы, список использованных источников и 3 приложения.

Ключевые слова: диоксид олова, газовый сенсор, моделирование сенсорного отклика, хеморезистивный датчик, адсорбция кислорода, чувствительность, селективность, функциональная плотность, поверхностные состояния.

Объект исследования: сенсорный слой на основе нанокристаллического диоксида олова.

Предмет исследования: закономерность и механизмы изменения электропроводности SnO_2 при адсорбции газов-восстановителей и газов-окислителей, а также математические модели, описывающие эти изменения.

Цель работы: моделирование сенсорного отклика датчика на основе пленки диоксида олова для установления зависимостей между свойствами материала и его чувствительностью к газовой среде.

Для достижения цели работы необходимо решить следующие задачи:

– провести литературный обзор по тематике исследования;
– провести теоретическое исследование свойств диоксида олова;
– провести моделирование сенсорного отклика датчика на основе пленки диоксида олова.

Актуальность исследования обусловлена широким применением SnO_2, в системах экологического мониторинга, промышленной безопасности и медицинской диагностики. Однако сложность механизмов взаимодействия поверхности оксида с газовой средой требует создания адекватных моделей для прогнозирования характеристик датчиков.

Работа разделена на четыре главы, в первой главе проведён анализ современного состояния исследований в области газовых сенсоров на основе металлооксидных полупроводников. Рассмотрен принцип действия сенсоров на диоксиде олова SnO_2, заключающийся в изменении электропроводности при адсорбции и десорбции молекул газа. Описаны механизмы окислительного и восстановительного отклика, а также роль кислородных вакансий и поверхностных состояний. Вторая глава посвящена исследованию физико-химических и электрофизических свойств SnO_2, а также методам его получения. Детально рассмотрены пять основных методик синтеза оксида олова: метод спекания, золь-гель технология, СВЧ-синтез, магнетронное распыление и гидрохимическое осаждение. В третьей главе разработана математическая модель для описания отклика цилиндрических нанопроволок SnO_2 на изменение газовой среды. Модель базируется на решении уравнения Пуассона – Больцмана с граничными условиями, учитывающими плотность поверхностного заряда, возникающего при хемосорбции газов. Численно рассчитаны распределения электростатического потенциала, концентрации электронов и ионизированных доноров по радиусу нанопроволоки. Определена длина обеднённой области и её зависимость от диаметра нанопроволоки, объёмной плотности электронов и температуры. В заключительной главе проведена оценка пожарной безопасности при изготовлении датчика на основе диоксида олова SnO_2.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 5
1 Литературный обзор 7
1.1 Газовые сенсоры на основе диоксида олова: принцип работы и области применения 7
1.2 Механизмы хеморезистивного отклика металлооксидных сенсоров 9
1.3 Адсорбционные методы детектирования газов: роль поверхностных состояний и изгиба зон 10
1.4 Влияние легирования оксидами металлов на чувствительность и селективность сенсоров SnO2 12
1.5 Зависимость сенсорных характеристик от рабочей температуры: обзор экспериментальных данных 14
2 Свойства оксида олова 18
2.1 Методики получения оксида олова: сравнительный анализ 20
2.2 Электрофизические параметры легированных пленок SnO2 31
3 Моделирование отклика газовых датчиков на основе отдельных нанопроволок SnO_2 34
3.1 Математическая модель сенсорного отклика: уравнение Пуассона-Больцмана в цилиндрической геометрии 34
3.2 Выводы 38
4 Оценка пожарной безопасности при изготовлении датчика на основе диоксида олова 54
Заключение 58
Список использованных источников 60
Приложение А. Задание на выпускную квалификационную работу 62
Приложение Б. Заявление и протокол проверки ВКР на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» 66
Приложение В. Презентация к ВКР 71

ВВЕДЕНИЕ

Мониторинг электропроводности оксидов металлов для обнаружения газов был предложен в 1962 году на примере ZnO. С тех пор газовые сенсоры на основе оксидов металлов, особенно SnO_2, активно изучаются как теоретически, так и экспериментально. Благодаря нанотехнологиям появились различные наноматериалы SnO_2, а нанопроволочные устройства рассматриваются как перспективное поколение сенсоров из-за большого отношения площади поверхности к объёму, высокого отклика и долговременной стабильности.

Для понимания механизма чувствительности SnO_2 разработаны теоретические модели, часто описывающие газовый отклик через электростатику и область пространственного заряда, включая одномерные нанопроволоки. Во многих работах используется уравнение Пуассона–Больцмана, однако существующие решения обычно не приводят к расчёту проводимости — ключевой меры отклика сенсора. Кроме того, не проводилось систематического анализа откликов нанопроволочных датчиков, особенно для граничного условия, связывающего производную поверхностного потенциала с полной плотностью поверхностного заряда σ.

В данной работе σ принимается за входной параметр модели при решении уравнения Пуассона–Больцмана. Такой подход напрямую связан с процессом детектирования (изменение заряда под воздействием газа) и позволяет рассчитывать отклик сенсора. Впервые показано насыщение проводимости при воздействии газа, что ранее не обсуждалось. Поверхностный заряд возникает из-за адсорбированных ионов кислорода (связывают электроны, снижая проводимость) и донорных кислородных вакансий (увеличивают проводимость).

Модель учитывает влияние концентрации доноров и диаметра нанопроволоки на проводимость. Результаты демонстрируют, что тонкие нанопроволоки чувствительнее к изменению поверхностного заряда. Также обсуждаются физические диапазоны σ (например, ~0,07 Кл/м² для отдельных нанопроволок SnO_2 в синтетическом воздухе). Полученные данные сопоставлены с литературными экспериментальными результатами по газовым сенсорам на основе нанопроволок SnO_2.

1 Литературный обзор

1.1 Газовые сенсоры на основе диоксида олова: принцип работы и области применения

Металлооксидные полупроводники рассматриваются в качестве перспективной платформы для газовых сенсоров благодаря таким преимуществам, как высокая чувствительность, технологичность, низкая себестоимость и хорошая интеграция в производственные процессы. Принцип работы сенсоров газа на основе оксида металла базируется на изменении проводимости при адсорбции или десорбции молекул газа при взаимодействии с поверхностью.

Впервые сенсорный эффект на основе металлооксидов был продемонстрирован в 1962 году с использованием тонких плёнок оксида цинка (ZnO). С тех пор были созданы различные наноструктурированные формы оксидов (SnO_2, TiO_2, In_2O_3, WO_3, TeO_2, CuO, CdO, Fe_2O_3и MoO_3). Исследования свидетельствуют, что ключевую роль в чувствительности сенсоров играют морфология и поверхностные свойства материала. В зависимости от поставленных задач и технологических возможностей используются различные конфигурации — от монокристаллов и плёнок до одномерных наноструктур.

Металлоксидные наноструктуры привлекают внимание исследователей своими уникальными размерно-зависимыми характеристиками и широким спектром потенциальных применений. Особое место среди них занимают полупроводниковые оксиды, которые играют ключевую роль в таких областях, как энергосбережение, преобразование энергии, оптоэлектроника и создание запоминающих устройств.

К важнейшему подклассу этих материалов относят прозрачные проводящие оксиды (ППО), например, CdO, ZnO и SnO_2. Они сочетают в себе, казалось бы, несовместимые свойства: высокую электропроводность и оптическую прозрачность. Несмотря на широкую запрещённую зону, проводимость в этих материалах обеспечивается высокой концентрацией свободных носителей заряда.

Диоксид олова (SnO_2) широко применяется в производстве газовых сенсоров благодаря высокой чувствительности к различным газам, таким как (CO, H_2, NO, H_2S, CH_4). На рисунке 1 представлена кристаллическая структура SnO_2.

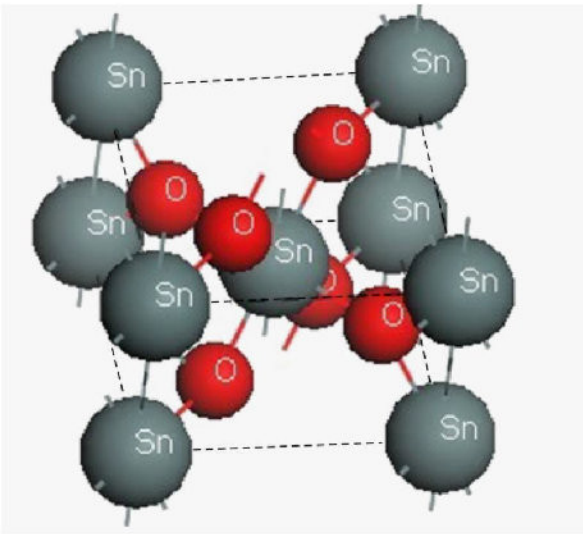


Рисунок 1 - Кристаллическая структура SnO_2

Помимо сенсорики, этот материал находит применение в фотоэлектрике, электрохимии и биотехнологиях. Чувствительность сенсора возникает из-за изменения электропроводности SnO_2 при взаимодействии с молекулами газа. Однако, наряду с важными преимуществами — чувствительностью и простотой конструкции — данный тип датчиков обладает существенными минусами. Главными из них считаются плохая избирательность (перекрёстная чувствительность к разным газам) и медленная динамика отклика, затрудняющая быстрое измерение[1].

1.2 Механизмы хеморезистивного отклика металлооксидных сенсоров

Механизм работы металлооксидных газовых сенсоров основан на ионосорбции атмосферных частиц, среди которых ключевую роль играют кислород и вода. Определяющим фактором сенсорного отклика является электрическая и химическая активность кислородных вакансий на поверхности оксидного полупроводника. В рамках этой модели выделяют два основных типа реакций.

Первый механизм заключается в хемосорбции электроноакцепторных молекул, например, кислорода (O_2) или диоксида азота (NO_2). Они захватывают электроны из зоны проводимости на вакантных участках поверхности, что приводит к уменьшению концентрации носителей заряда и, как следствие, к снижению электропроводности материала.

Второй механизм включает взаимодействие восстановительных газов (таких как водород H_2 или монооксид углерода CO) с предварительно адсорбированными на поверхности ионами кислорода (O^-, O^{2-}). В ходе этой реакции захваченные электроны высвобождаются и возвращаются в зону проводимости, что вызывает увеличение электропроводности сенсорного слоя.

Таким образом, все окислительно-восстановительные реакции на поверхности сенсора можно разделить на окислительные (приводящие к снижению проводимости) и восстановительные (вызывающие её увеличение). Это и составляет физическую основу регистрации газов.

Формулы (1) и (2) иллюстрируют механизм окислительного и восстановительного отклика:

$$N0 + e \rightarrow NO \quad (1)$$

$$C0 + O \rightarrow CO_2 + e \quad (2)$$

Рабочая температура металлооксидного сенсора представляет собой компромисс: она должна быть высокой для быстрого протекания газовых реакций (определяющих время отклика), но низкой для сохранения стабильности материала. Как правило, повышение температуры усиливает сенсорный сигнал (изменение сопротивления), поскольку ускоряет поверхностные реакции и перенос заряда.

Принцип действия основан на реакции обнаруживаемых молекул газа с активными поверхностными формами кислорода и гидроксильных групп (O^-, O^{2-}, OH^-, H^+). На чувствительность напрямую влияют морфологические параметры оксидного слоя: удельная поверхность, размер зерен, толщина и пористость.

1.3 Адсорбционные методы детектирования газов: роль поверхностных состояний и изгиба зон

Согласно квантово-механическим расчётам, нарушение трансляционной симметрии кристаллической решётки на границе полупроводника приводит к образованию локализованных поверхностных состояний. Если их энергетические уровни находятся в запрещённой зоне, они могут выступать в качестве центров захвата или доноров заряда, влияя на свойства объёма кристалла. Компенсация этого поверхностного заряда происходит за счёт ионизированных доноров или акцепторов в приповерхностном слое, что ведёт к формированию двойного зарядового слоя и соответствующего изгиба энергетических зон.

Воздействие газовой среды на поверхность полупроводника, такого как SnO_2, увеличивает концентрацию поверхностных состояний, поскольку газы активируют процессы адсорбции. На рисунке 2 приведено схематическое изображение механизма работы тонкопленочного газового датчика на основе

диоксида олова. Ключевым механизмом для газовых сенсоров является адсорбция кислорода. Молекула O_2 захватывая электрон из зоны проводимости и превращаясь в ион O_2^-), захват возможен, когда уровень Ферми в объеме полупроводника выше, чем энергия такого состояния до адсорбции.

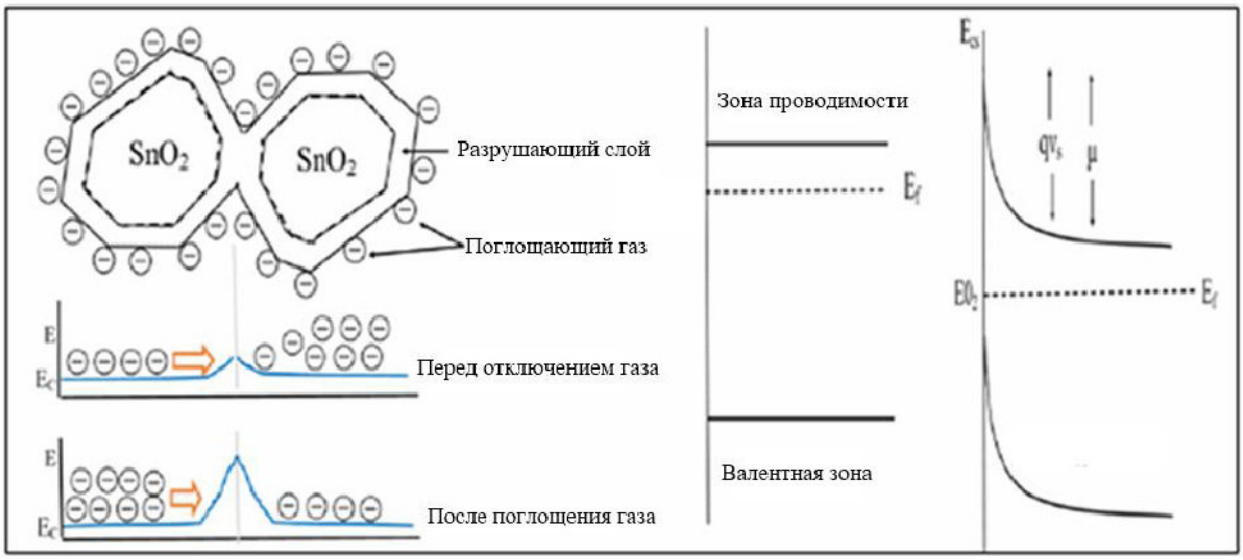


Рисунок 2 - Схематическое изображение механизма работы тонкопленочного газового датчика на основе диоксида олова

Перенос заряда на поверхность создаёт отрицательный поверхностный заряд и компенсирующий его положительный пространственный заряд в приповерхностной области, вызывая изгиб энергетических зон. Уровень Ферми понижается до тех пор, пока его энергия не сравняется с энергией поверхностного состояния — явление, известное как «закрепление уровня Ферми». Возникающий изгиб зон приводит к обеднению приповерхностной области свободными носителями (образованию обеднённого слоя) и, как следствие, к высокому омическому сопротивлению для электронов.

1.4 Влияние легирования оксидами металлов на чувствительность и селективность сенсоров SnO_2

Первые сообщения о значительном улучшении характеристик газовых сенсоров на основе системы CuO/SnO_2, были опубликованы в журнале «*Sens. Actuators B Chem.*»в 1992 году Дж. Тамаки, Т. Маэкавой, Н. Миурой и Н. Ямадзоэ, которые связали этот эффект с каталитическим действием оксида меди.

В дальнейшем на основе плёнок SnO_2, легированных CuO, были созданы высокочувствительные сенсоры диоксида азота, работающие при пониженных температурах. Затем были проведены исследования, что чувствительность композита CuO/SnO_2 превышает таковую у чистого SnO_2. Кроме того, работа Чжоу показала, что легирование оксидом p-типа CuO повышает чувствительность SnO_2 к угарному газу. Кроме того, внедрение металлооксидных катализаторов, увеличивающих активную площадь поверхности, подтвердило перспективность тонких плёнок CuO/SnO_2 для применения в газовых сенсорах.

Затем исследуя рост плёнок, Пунит Тяги использовал NiO качестве катализатора для модификации высокоомных плёнок SnO_2. анесение наночастиц оксида никеля в виде островков или сплошного слоя на поверхность оксида олова позволило улучшить его реакционные свойства. Чувствительность сенсора на основе возросла примерно на 56% и наблюдалась при более низкой рабочей температуре.

В свою очередь, Анджали Шарма исследовала структуру сенсорных плёнок SnO_2, полученных методом радиочастотного распыления. Для повышения скорости отклика и восстановления, а также чувствительности к NO_2, на поверхность SnO_2 наносили нанокластеры различных катализаторов: V_2O_5, Al_2O_3, CuO, NiOи TeO_2.

Согласно работе Д. Сюэ и соавторов, нанокомпозиты $WO_3 - SnO_2$ демонстрируют превосходную чувствительность к метану по сравнению с чистым SnO_2.

Исследование Пунит Тяги было посвящено изучению газочувствительных свойств плёнок SnO_2, легированных диоксидом титана. Нанесение наноразмерных кластеров катализаторов MgO MgO и V_2O_5 на поверхность SnO_2 позволило добиться высокой селективности сенсора к диоксиду серы при сниженных температурах.

С. Ян и коллеги, используя гидротермальный метод, синтезировали двумерные нанолисты $CeO_2 - SnO_2$ одинакового размера с ромбовидными нанопорами. Отклик сенсора $CeO_2 - SnO_2$ на 100 ppm этанола составил 44, что вдвое превышает показатель чистого SnO_2. Благодаря эффекту легирования CeO_2 и пористой структуре, также сократилось время отклика и восстановления.

Куанг-Чжун Ли и другие изучали распознавание оксида углерода сенсорами, модифицированными наночастицами оксида палладия, которые наносились на пленки SnO_2 методом реактивного распыления. Сигнал такого сенсора более чем в три раза превышал сигнал сенсора на основе чистого SnO_2.

З. Тяньшу и соавторы исследовали влияние легирования оксида кадмия на проводимость, микроструктуру и газочувствительность сенсоров SnO_2. Сенсор с 10 мол.% Cd продемонстрировал выдающиеся характеристики при детектировании этанола: высокую чувствительность (~275 на 100 ppm C_2H_5OH), отличную селективность относительно CO, H_2 и $i - C_4H_{10}$, а также быстрое время отклика (около 12 с для достижения 90% сигнала).

1.5 Зависимость сенсорных характеристик от рабочей температуры: обзор экспериментальных данных

Рабочая температура является ключевым параметром, определяющим чувствительность сенсора, поскольку напрямую влияет на скорость химических реакций между молекулами газа и адсорбированными на поверхности активными формами кислорода. При относительно низких температурах лимитирующей стадией, определяющей отклик датчика, является скорость химической реакции. С повышением температуры фактором, ограничивающим чувствительность, становится скорость диффузии газа к активным центрам поверхности.

В таблице 1 приведены исследования, показывающие значительный разброс оптимальных рабочих температур в зависимости от морфологии материала и целевого газа.

Таблица 1 – Исследования, показывающие разброс оптимальных рабочих температур

№	Исследования	Авторы	Выводы
1	Синтезирование NO-сенсор из нанокристаллического SnO_2 с помощью распылительного пиролиза	Д. Л. Кэмбл	Чувствительность составляет 556 на 40 ppm NO при температуре 150 °C с временем отклика и восстановления 46 - 100 с и 48 - 224 с
2	Нановискеры SnO_2, полученные испарением порошка олова при 800 °C	З. Ином	Чувствительность к этанолу от 23 до 50 ppm при более высокой температуре — 300 °C
3	Гидротермальное синтезированние наночастиц чистого SnO_2	А. Альхади и др.	Отличная селективность и высокий отклик к 100 ppm этанола при температуре 180 °C с очень быстрой кинетикой (время отклика примерно равно 4 с, а восстановления - 2 с) и низким пределом обнаружения равным 5 ppm
4	Золь-гель пленки SnO_2	Г. Д. Хаспе и др.	Максимальный отклик 19% к 100 ppm NO_2 при температуре 200 °C с временем отклика составляет 7 с
6	Толстые пленки SnO_2, легированные 1% палладием Pd	Дж. К. Шривастава	Пиковая чувствительность составляет 72% к сжиженному газу при температуре 350 °C
7	Пленки SnO_2,легированные медью Cu	С. М. Гимбеу	Пленки становятся более чувствительными к низким концентрациям H_2S 10 ppm при температуре 100 °C, чем нелегированные аналоги
	Исследования с пористыми Cu-легированными пленками SnO_2	С. Чжана	Время отклика и восстановления приблизительно равны 10,1 с и 42,4 с на 100 ppm H_2S при температуре 180 °C

Следовательно рабочая температура и модификация состава (легирование) являются взаимосвязанными инструментами для оптимизации чувствительности, селективности и кинетики отклика сенсоров на основе SnO_2 под конкретную задачу детектирования газа.

Таким образом, можно сделать вывод, что в качестве основного материала для газовых сенсоров применяют диоксид олова. Его популярность обусловлена высокой поверхностной активностью по отношению к газам и хорошей электропроводностью, которая достигается за счёт кислородных вакансий, выступающих донорами электронов.

Принцип работы таких сенсоров базируется на обратимых изменениях электрического сопротивления при взаимодействии с целевым газом. В воздухе кислород адсорбируется на поверхности, отбирая электроны и повышая сопротивление. При появлении определяемого газа происходит реакция с адсорбированным кислородом, электроны высвобождаются, и сопротивление падает. Именно это изменение и фиксируется электронной системой.

Сенсоры изготавливают из легированного или чистого SnO_2 в виде прессованных таблеток, толстых и тонких поликристаллических плёнок. Для увеличения площади поверхности и чувствительности создают наноструктуры: нанопроволоки, нанотрубки или наночастицы.

Ключевым недостатком материала является низкая селективность из-за множества типов адсорбционных центров на его поверхности, что затрудняет идентификацию конкретного газа в смеси. Для решения этой проблемы в матрицу оксида вводят модификаторы — добавки переходных металлов или их оксидов.

Для формирования чувствительного слоя используют различные методы: магнетронное распыление (для тонких плёнок), реактивное ионно-лучевое распыление (для наноструктур) и синтез многокомпонентных оксидов (например, на основе SnO_2, TiO_2, CuO), что позволяет целенаправленно управлять свойствами материала.

Сенсоры на основе SnO_2 способны детектировать широкий спектр газов: от восстановительных (H_2S, CH_4, CO) до инертных (He, Ne, Ar). Однако их долговременной эксплуатации препятствует деградация чувствительного слоя, связанная с изменениями в кристаллической структуре диоксида олова, что ведёт к дрейфу параметров и сокращению срока службы [2].

2 Свойства оксида олова

Термическая стабильность и воспроизводимость — это критически важные свойства пленок SnO_2. Пленки оксида олова, осажденные непосредственно из газовой фазы, обладают аморфной структурой и нестабильными характеристиками. Пленки SnO_2 обычно формируются при низких температурах, для стабилизации их структуры и электрофизических свойств применяют продолжительный отжиг при повышенных температурах.

На рисунке 3 представлена зависимость относительного изменения поверхностного сопротивления пленок SnO_2 от длительности отжига при температурах 300, 400 и 500 °С.

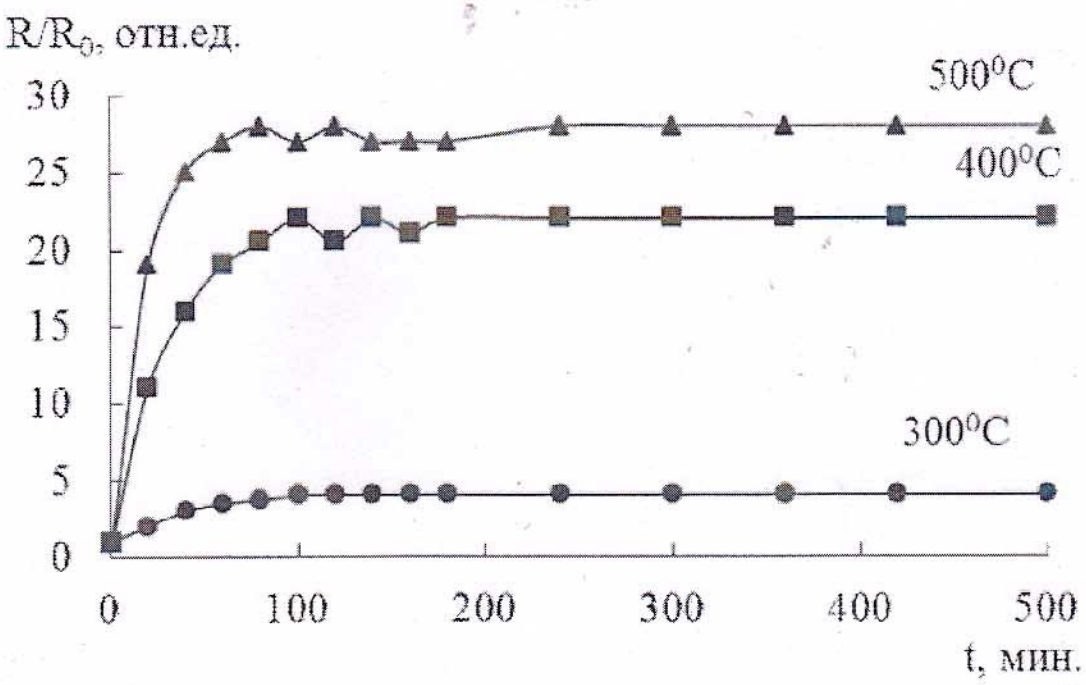


Рисунок 3 - Зависимость относительного изменения поверхностного сопротивления пленок SnO_2 от длительности изотермического отжига при различных температурах.

					ПГУ 2. 11.03.04. 004 ПЗ		
Изм.	Лист	№ докум.	Подпись	Дата			
Разраб.		Иноятов			Свойства оксида олова	Лит.	Лист 18 / Листов 61
Провер.		Пронин		15.06.26			
Н. Контр.		Рыжова		15.06.26		Гр.22ПД1	
Утверд.							

Как видно из графика, в течение первых двух часов сопротивление пленок экспоненциально возрастает. По истечении четырех часов отжига при каждой из исследуемых температур наблюдается стабилизация сопротивления.

Эксперименты с отжигом при более высоких температурах показали, что при 550 °C уже в течение первого часа начинается отслоение пленки от стеклянной подложки, а через 4 часа оно становится полным. Таким образом, использование изотермического отжига выше 500 °C для пленок SnO_2 на стеклянных подложках не рекомендуется.

В результате можно сделать вывод, что при изотермическом отжиге с температурами 300, 400 и 500 °C поверхностное сопротивление пленок SnO_2 стабилизируется в течение 2–3 часов, а также наблюдается рост сопротивления связанный с процессом доокисления материала пленки.

2.1 Методики получения оксида олова: сравнительный анализ

Материалы на основе оксида олова могут быть получены различными методами, основные из которых систематизированы в таблице 2.

Таблица 2 - Методики получения оксида олова

Метод	Процесс	Достоинства	Недостатки
Метод спекания	Оксид олова(IV) синтезируется путем осаждения α-оловянной кислоты аммиаком из раствора $SnCl_4 * 5H_2O$. Осаждение протекает при температуре 0°C в условиях интенсивного перемешивания. Выделенный центрифугированием осадок тщательно отмывают от хлорид-ионов дистиллированной водой, затем сушат 24 часа при температуре 100°C. Для формирования требуемых функциональных характеристик материал подвергают отжигу при температурах 250, 300 и 600°C.	1.Длительный высокотемпературный отжиг способствует формированию хорошо окристаллизованного SnO_2 с крупными зернами, минимальными дефектами решетки и стабильной структурой; 2. Путем варьирования параметров спекания (температура, время, давление) можно управлять размером зерен, плотностью и пористостью итогового материала, что критически важно для применения в керамике, газовых сенсорах или анодах; 3. Высокие температуры способствуют разложению летучих примесей (органические остатки, гидроксильные группы, карбонаты), что приводит к получению материала с высокой химической чистотой; 4. В шихту легко вводить добавки (катионы других	1. Процессы дегидратации и термического разложения занимают продолжительный период; 2. Высокая энергоемкость; 3. Метод не обеспечивает равномерного распределения компонентов по объему вещества; 4. Полученный материал не является однофазным.

		металлов для изменения электронных или каталитических свойств), которые равномерно распределяются в матрице SnO_2 в процессе высокотемпературной диффузии; 5. Благодаря отработанным режимам и простоте контроля метод обеспечивает высокую воспроизводилось результатов от партии к партии, то есть метод легко масштабируется для промышленного производства.	
Золь-гель технология	Две ключевые стадии: образование золя и его последующую гелефикацию с формированием трехмерной коллоидной сети, стабилизированной межчастичными взаимодействиями. Золь получают совместным осаждением гидроксидов из растворов $SnCl_4$ и цитрата висмута(III) с помощью аммиака. После промывки и ультразвукового диспергирования (со стабилизатором NH_4^+) золь трансформировался в гель, который затем высушивали с получением ксерогеля $Bi_2O_3 -$	1.Высокая химическая однородность и чистота продукта; 2.Основные стадии (гидролиз, поликонденсация) идут при комнатной температуре; 3.Можно синтезировать различные морфологии (пленки, порошки, монолиты) из одного прекурсора; 4.Прецизионный контроль состава, то есть легко вводить добавки (легирующие элементы) прямо в раствор, обеспечивая их равномерное распределение; 5.Возможность получения материалов с высокой удельной поверхностью и развитой пористостью (особенно аэрогели)	1.Усадка и растрескивание при сушке (особенно для толстых пленок и ксерогелей) из-за капиллярных напряжений; 2.Остаточная пористость и углеродные загрязнения, которые могут влиять на электропроводность; 3.Длительность процессов старения и сушки; 4.Использование дорогих и токсичных прекурсоров (алкоксиды, хлориды); 5.Трудность получения плотных, компактных пленок с высокими электронными характеристиками, сравнимых с

	SnO_2 (10 ат.% Bi). В завершении происходит термическая обработка ксерогелей, тем самым инициируются комплексные процессы удаления летучих компонентов и конденсации структуры, приводящие в итоге к ее спеканию и кристаллизации.	— это главное преимущество для сенсоров и катализаторов; 6. Простота нанесения тонких, однородных пленок на большие площади без использования дорогого вакуумного оборудования [2], [3].	магнетронно напыленными.
Метод с использованием СВЧ	Синтез наноразмерного оксида олова(II) в качестве прекурсора используется высокочистый раствор солей олова(II). Чистый раствор получают растворением металлического Sn в концентрированной HCl и последующим осаждением гидроксида аммиаком (25%) при pH 10–12. Нанопорошки оксида синтезире.n микроволновым гидротермальным методом, подвергая аммиачную суспензию осадка воздействию СВЧ-излучения с частотой равной 2450 МГц и мощностью - 529 Вт). Время обработки варьировали в диапазоне 2 15 минут для изучения кинетики образования наночастиц.	1.Экономичный и быстрый метод придания целевых свойств материалам; 2.Низкие энергозатраты и малая продолжительность процесса. При прочих равных условиях именно время синтеза СВЧ методом оказывает определяющее влияние на кислотно-основные и фотокаталитические свойства оксида олова(II); 3.Высокая скорость и равномерность прогрева; 4.Низкая инерционность и возможность селективного воздействия на отдельные компоненты реакционной смеси[4].	1.Низкий контроль морфологии и размера частиц из-за быстротекущей (секунды), неуправляемой волны горения с пиковыми температурами 1500-3000°C; 2.В волне горения трудно точно регулировать парциальное давление кислорода и температуру в разных зонах. Это может приводить к: стехиометрии и дефектности; 3.Для создания покрытий полученный СВС-порошок нужно диспергировать и наносить другими методами (напыление, печать), что добавляет этапы и усложняет процесс; 4.Хотя метод энергоэффективен, он часто проходит в воздухе или в не самом чистом газе.

			Возможны загрязнения продукта; 5.Не применяется для сложных легированных систем.
Метод магнетронного распыления		1.Высокая управляемость и воспроизводимость процесса; 2.Минимальный уровень примесей в осаждаемом материале; 3.Возможность нанесения пленок сложного химического и фазового состава; 4.Получение покрытий с повышенной адгезией к подложке, механической прочностью и коррозионной стойкостью; 5.Экологическая чистота, исключающая проблему утилизации токсичных жидких отходов.	1.Относительно низкая скорость осаждения; 2.Сложность стехиометрического переноса; 3.Высокоэнергичные частицы могут вызывать радиационные повреждения растущей пленки, создавать дефекты и даже внедряться в нее, что ухудшает электропроводность; 4.Используется лишь 30-40% материала мишени, что увеличивает стоимость.
Метод гидрохимического осаждения	В качестве прекурсора использовался раствор хлорида олова(II) с концентрацией 0.05 – 2 моль/л. В исходный раствор вносят легирующие добавки – хлорид сурьмы(III) и фторид аммония, а также органический восстановитель. Полученную смесь доводят до заданного объема дистиллированной водой.	1.Не требует сложных вакуумных систем или дорогостоящих установок; 2.Равномерное покрытие может быть достигнуто на неровных, пористых или объемных объектах; 3.Легкое введение легирующих добавок и управление стехиометрией пленки путем смешивания реагентов в растворе; 4.Осаждение обычно происходит при	1.Метод применим в основном для синтеза оксидов, гидроксидов, некоторых сульфидов и простых металлов. Получение чистых металлических, нитридных или сложных многокомпонентных пленок часто затруднено; 2.Процесс крайне чувствителен к pH, концентрации, ионной силе,

	Осаждение проводится на ситаллические подложки, помещенной в реакционный стакан. Процесс протекает в термостате при постоянной температуре 353 К в течение 90–120 минут. Завершение осаждения определятся по минимальному количеству взвешенных частиц в растворе. После синтеза подложку с пленкой извлекают, промывают горячей дистиллированной водой и высушивают на фильтровальной бумаге. Затем образцы подвергают отжигу в муфельной печи при температуре 400–425 °С в течение 2 часов. Охлаждение проводят в выключенной печи на протяжении примерно 12 часов.	температурах, близких к температуре кипения воды или ниже (<100°С), что позволяет использовать термочувствительные подложки (например, некоторые полимеры); 5.Легко формирует пленки с контролируемой пористостью, наночастицами, многослойные структуры.	наличию комплексообразователей и температуре. Незначительные колебания параметров могут привести к изменению свойств пленки; 3.Пленки могут иметь более низкую адгезию к подложке по сравнению с вакуумными методами. Часто содержат примеси (остатки растворителя, ионы), включения и имеют более высокую плотность дефектов; 4.Необходимость последующей термообработки (отжига); 5.На качество и однородность пленки могут влиять локальные изменения концентрации у поверхности подложки, конвекционные потоки в растворе; 6.Процесс генерирует жидкие химические отходы, требующие утилизации или очистки.

Золь-гель технология представляет собой метод синтеза широкого спектра функциональных материалов, включая нанопленки, покрытия, монолитную керамику, стекла, волокна, мембраны и гибридные органо-неорганические композиты. Общей чертой продуктов этого метода является их наноструктурированность, определяющая уникальные свойства.

Изначально, в середине XX века, родственные процессы описывались как «химические» или «коллоидные» методы синтеза. Широкое распространение термин «золь-гель» получил лишь в конце 1980-х годов для обозначения технологии, основанной на управляемом переходе золя (коллоидного раствора) в гель (трёхмерную полимерную сетку).

В основе технологии лежат два ключевых состояния вещества.

Золь — это коллоидная система, представляющая собой дисперсию твёрдых частиц размером 1–1000 нм в жидкой среде. В этом масштабе силы гравитации несущественны, а поведение системы определяется поверхностными явлениями и межчастичными взаимодействиями (ван-дер-ваальсовы и электростатические силы).

Гель — это двухфазная система, в которой как твёрдая, так и жидкая фазы образуют непрерывные взаимопроникающие трёхмерные сети в коллоидном масштабе. Пространственный твёрдый каркас (матрица) иммобилизует жидкую дисперсионную среду. Современная классификация разделяет золь-гель системы на два основных типа, для которых характерны различные механизмы формирования геля, различия двух типов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Классификация золь-гель системы

Виды золей и гелей	Полимерные (химические) золи и гели	Коллоидные (физические) золи и гели
Структура	Дисперсная фаза состоит из разветвленных макромолекул или олигомеров.	Дисперсная фаза представлена отдельными наночастицами (мицеллами или агрегатами).
Механизм гелеобразования	Протекает через реакции полимеризации и поликонденсации с образованием ковалентных связей между молекулами. В результате формируется гигантский кластер, пронизывающий весь объем системы	Обусловлен физическими межчастичными взаимодействиями — ван-дер-ваальсовыми силами притяжения, водородными связями или электростатическими эффектами
Характер связей	Ковалентные связи являются необратимыми, что обеспечивает гелю высокую механическую и термическую стабильность	Часто являются обратимыми (тиксотропными): гелевая структура может разрушаться при механическом воздействии (встряхивании) и восстанавливаться в состоянии покоя

На рисунке 4 представлена схема технологического процесса изготовления пленок SnO_2 методом золь-гель, представляющая собой последовательный процесс, состоящий из четырех основных стадий.

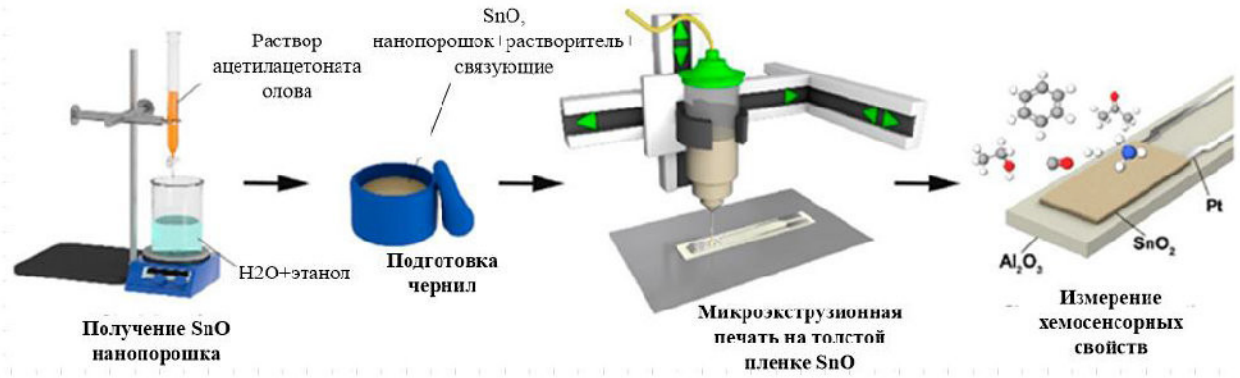


Рисунок 4 - Схема технологического процесса изготовления пленок SnO_2 методом золь-гель

Первая стадия подразумевает приготовление золя. Для синтеза золя использовали 4,2 г порошка хлорида олова (II) ($SnCl_2$) или хлорид олова(IV) ($SnCl_4$) реже — алкоксиды (например, тетраэтоксистаннан, $Sn(OC_2H_5)_4$, растворенного в 50 мл изопропилового спирта (C_3H_8O), также в качестве растворителя могут служить изопропанол, метанол. Процесс растворения и гомогенизации проводили на магнитной мешалке с нагревом до 100 °C в течение 35 минут. Для минимизации испарения растворителя ёмкость накрывали стеклянной крышкой. В течение первых 10 минут перемешивание осуществляли со скоростью 1500 об/мин, после чего скорость снижали до 500 об/мин. Полученный золь оставляли для созревания (старения) при комнатной температуре на 24 часа.

Затем происходит гидролиз и конденсация. Образование золя происходит в результате реакций гидролиза и последующей конденсации исходного алкоксида олова. На стадии гидролиза вода взаимодействует с тетраалкоксидом олова $Sn(OR)_2$, замещая алкоксильные группы на гидроксильны, формула (3):

$$Sn(OR)_2 + 4H_2O \rightarrow Sn(OH)_4 + 4ROH \quad (3)$$

Затем молекулы $Sn(OH)_4$ подвергаются конденсации, формируя полимерную сеть через мостиковые связи $Sn - O - Sn$, формулы (4) и (5):

$$Sn - OH + HO - Sn \rightarrow Sn - O - Sn + H_2O$$ – водоотщепление (4)

$$Sn - OR + HO - Sn \rightarrow Sn - O - Sn + ROH$$ – спиртоотщепление (5)

Эти процессы приводят к формированию в растворе дисперсии наночастиц или полимерных кластеров оксигидроксида олова, что соответствует стадии образования золя.

Третий этап сопровождается нанесением покрытий и термической обработкой. Зрелый золь наносили на подложки методом полива. Термическая обработка (отжиг) полученных образцов проводилась по многоступенчатому температурному профилю, подобранному экспериментально для получения оптически прозрачных и электропроводящих пленок:

- нагрев до 100 °C в течение 1 часа и выдержка при этой температуре в течение 1 часа;

- последующий нагрев до 150 °C за 45 минут и выдержка в течение 1 часа.

В завершении происходит отжиг. Ключевым параметром, определяющим свойства пленок, является температура отжига, которая непосредственно влияет на формирование их кристаллической структуры и, как следствие, на электропроводность. Проводимость в пленках SnO_2 наблюдается в температурном диапазоне от 400 до 1000 °C. Рост проводимости с повышением температуры отжига обусловлен увеличением размера кристаллитов (зерен). При больших размерах зерен толщина обедненного зарядами поверхностного слоя становится меньше половины размера зерна, что приводит к образованию сквозного проводящего канала в его объеме [7,8].

Методы физического осаждения из газовой фазы в вакууме занимают ключевую позицию в технологии создания тонких плёнок и покрытий. Под рабочим вакуумом в данном контексте понимается разряженная газовая среда в технологической камере с давлением, как правило, не выше 10 Па. Широкое внедрение промышленных распылительных систем обеспечило более высокие скорости осаждения и контроль над свойствами пленок.

В основе метода лежит физическое распыление материала мишени (катода) при её бомбардировке ионами инертного газа (аргона), образующимися в плазме тлеющего разряда. Основными компонентами установки являются катод (мишень), анод и магнитная система. Схема установки магнетронного распыления представлена на рисунке 5.

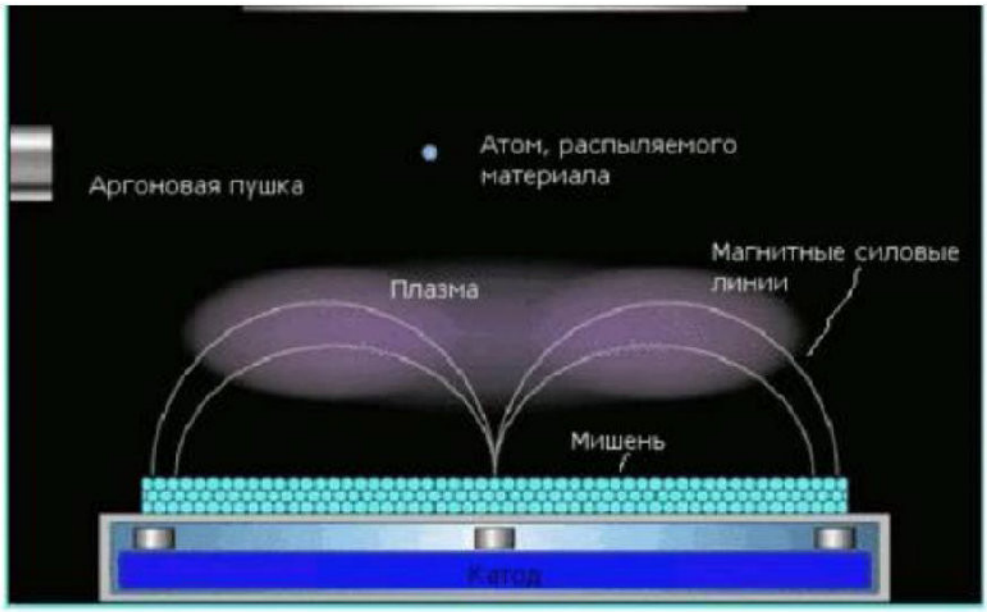


Рисунок 5 - Схема установки магнетронного распыления

При столкновении ускоренного иона с поверхностью мишени происходит передача импульса, вызывающая каскад соударений в приповерхностном слое, данный процесс проиллюстрирован на рисунке 6. Если результирующий импульс, достигший поверхностного атома, превышает энергию связи в материале, атом покидает мишень. Среднее число выбитых атомов на один падающий ион (коэффициент распыления) зависит от угла

падения, энергии и массы иона, а также от массы и энергии связи атомов мишени.

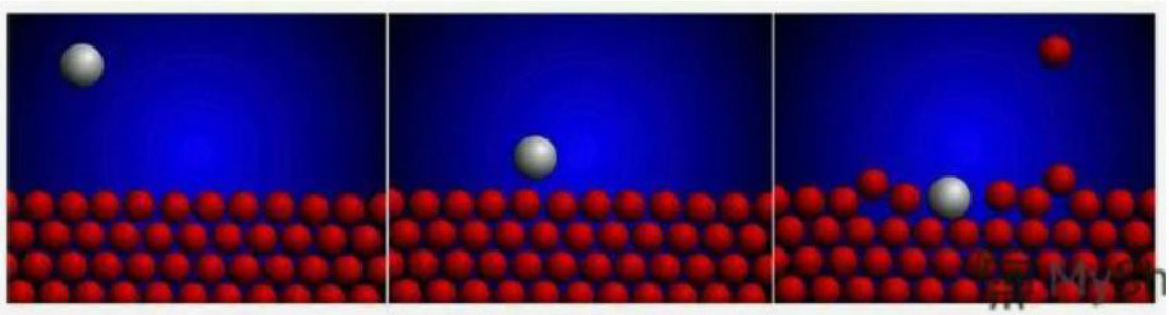


Рисунок 6 - Схема каскада атомных столкновений при бомбардировке мишени ионами аргона

Ключевое отличие магнетронного разряда от обычного тлеющего заключается в использовании поперечного магнитного поля у поверхности катода. Магнитное поле, искривляя траектории электронов под действием силы Лоренца, запирает их в прикатодной области, формируя «магнитную ловушку». Это приводит к многократному увеличению вероятности ионизации атомов рабочего газа, что позволяет:

- получать высокоплотную плазму непосредственно у мишени;

- достигать значительных скоростей распыления при низких рабочих давлениях (порядка 0,1 Па и ниже);

- снижать тепловую нагрузку на подложку за счёт малой энергии вторичных электронов, достигающих её поверхности.

Для распыления проводящих материалов (металлы, сплавы) используется источник постоянного тока, а для осаждения диэлектрических покрытий (оксиды, нитриды) применяются источники переменного тока или импульсного постоянного тока, предотвращающие зарядку изолирующей мишени.

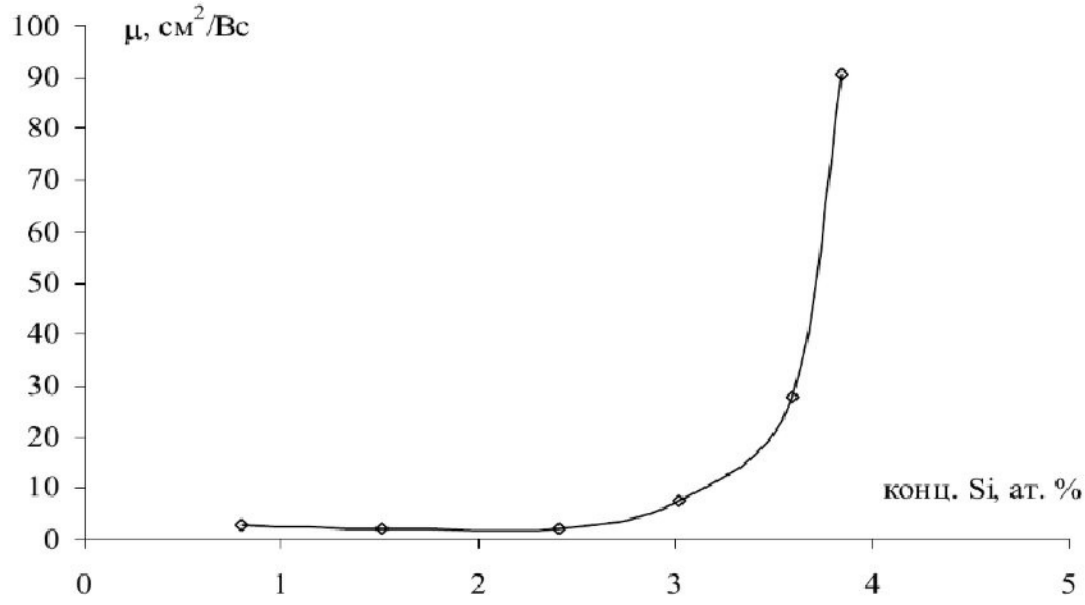
Метод реактивного распыления позволяет синтезировать плёнки химических соединений (оксиды, нитриды, карбиды) непосредственно в

процессе осаждения. Для этого к инертному газу (аргону) добавляют реактивный газ, такой как кислород или азот [6,9].

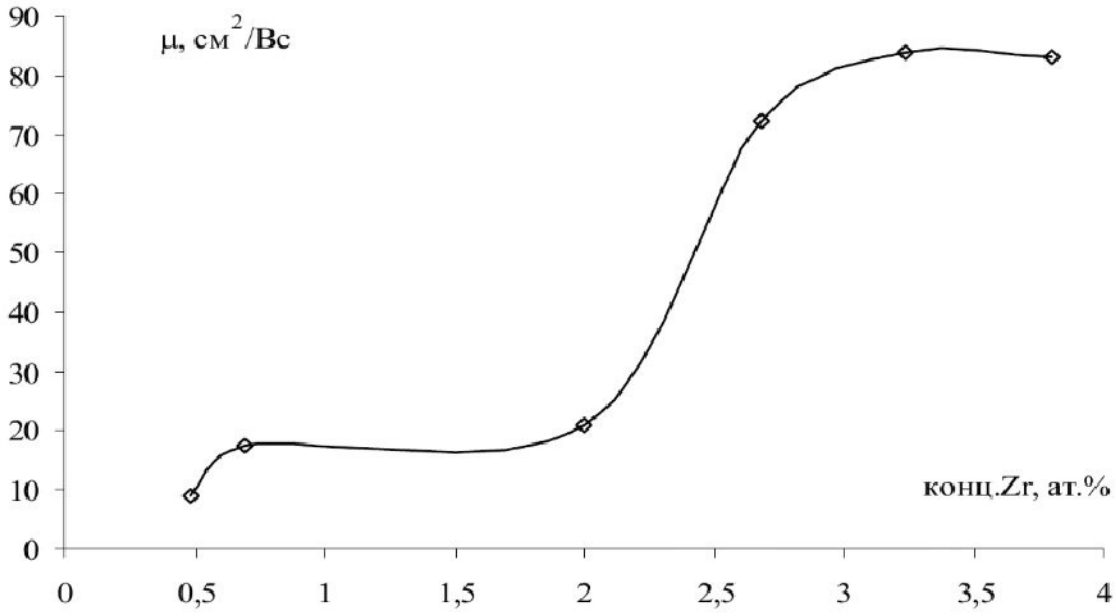
2.2 Электрофизические параметры легированных пленок SnO_2

Электрофизические параметры, такие как концентрация и подвижность носителей заряда в композитных пленках SnO_2, существенно изменяются при их легировании оксидом кремния SiO_2 и оксидом циркония ZrO_2. Эти изменения были количественно измерены методом Холла по схеме Ван-дер-Пау в магнитном поле с индукцией 0,63 Тл.

Результаты измерений, представленные на рисунке 7 (а) показывают, что увеличение содержания SiO_2 в пленках SnO_2 приводит к росту подвижности носителей от 2 до 90 см²/(В·с) с одновременным снижением их концентрации на четыре порядка величины — с 10^{19} до 10^{15} см$^{-3}$ (рисунок 8 (а)).

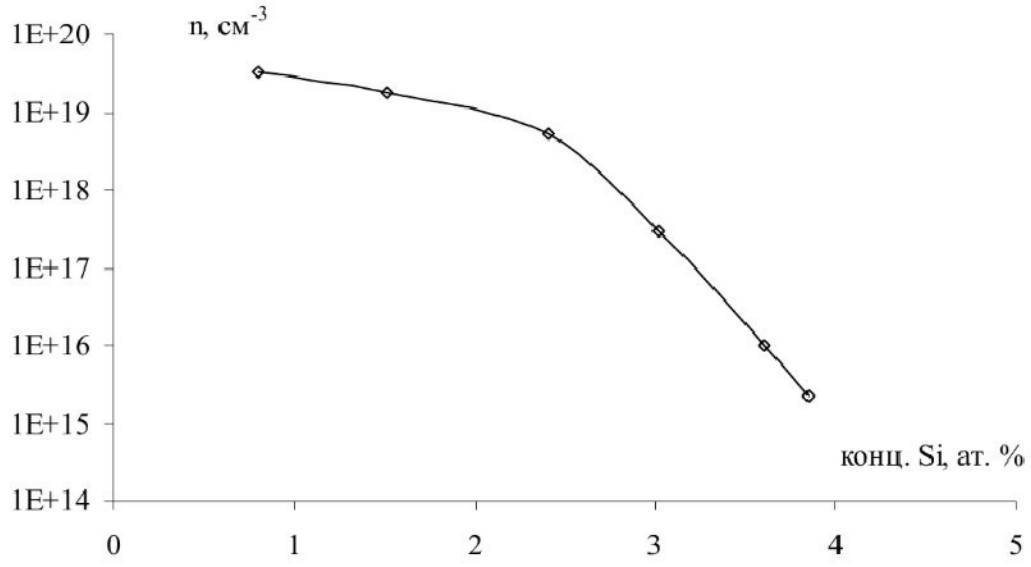


а) $Sn - Si - O$

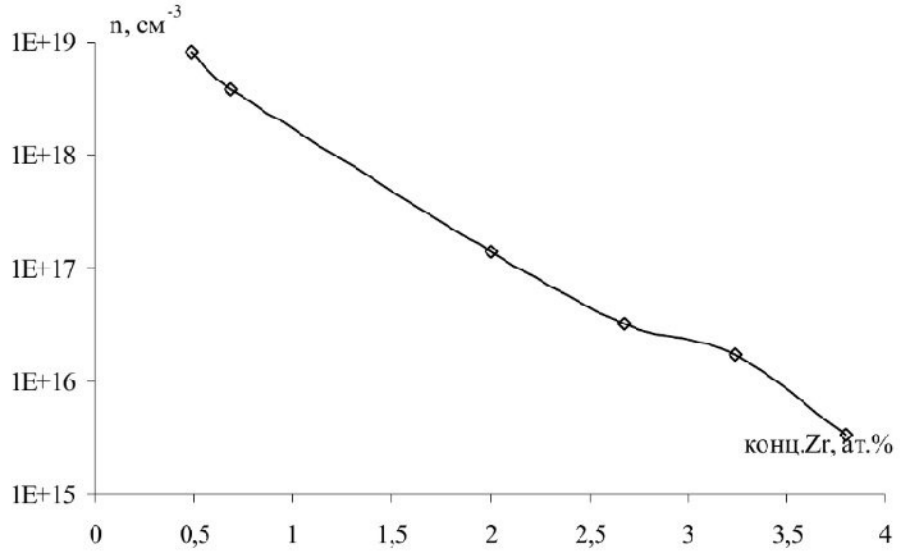


б) $Sn - Zn - O$

Рисунок 7 - Зависимость подвижности носителей заряда от содержания легирующей примеси в пленках SnO_2



а) $Sn - Si - O$



б) $Sn - Zn - O$

Рисунок 8 - Зависимость концентрации носителей заряда от содержания легирующей примеси в пленках SnO_2

Аналогичная зависимость была зафиксирована при легировании ZrO_2: с повышением его доли подвижность возрастала от 10 до 90 см²/(В·с),а концентрация носителей уменьшалась в том же диапазоне, с 10^{19} до 10^{15} $см^{-3}$, данные зависимости приведены на рисунках 7(б) и 8(б) [10,11].

3 Моделирование отклика газовых датчиков на основе отдельных нанопроволок SnO□

3.1 Математическая модель сенсорного отклика: уравнение Пуассона-Больцмана в цилиндрической геометрии

Механизм действия газовых датчиков на основе оксидов металлов лучше всего понимать в два этапа. Первый этап связан с поверхностными химическими реакциями, которые вызывают накопление отрицательных зарядов на поверхности полупроводникового материала *n*-типа с широкой запрещенной зоной, такого как SnO□, в атмосфере, содержащей кислород. Это происходит из-за образования поверхностных состояний в запрещенной зоне вследствие взаимодействия молекул окружающего газа с датчиком что вызывает перенос заряда на поверхность. Количество переносимого на поверхность датчика заряда, плотность поверхностного заряда σ, является функцией парциального давления Px газов во время детектирования и температуры T, следовательно, значение σ зависит от состава окружающего газа и химического состава поверхности полупроводника что определяет тип поверхностных реакций и доминирующие процессы переноса заряда.

Второй этап связан с функцией преобразователя, преобразующей химический сигнал в электрический сигнал, такой как проводимость. Для разработки вычислительного метода расчета отклика нанопроволок в зависимости от плотности поверхностного заряда σ и диаметра нанопроволоки d необходимо рассчитать проводимость. Проводимость — это величина, зависящая от концентрации электронов $n\ (r,\ T)$ в нанопроволоке, которая, в свою очередь, является функцией электростатического потенциала $\psi(r,\ T)$:

$$n(r,T) = q_e n_0 e^{\beta\psi(r,T)}, \quad (6)$$

где q_e — основной заряд электрона, n_0— объемная плотность электронов, $\beta = 1/(kT)$, k — постоянная Больцмана , r — радиальное расстояние от центра нанопроволоки.

Для разработки модели проводимости нанопроволоки и результирующих откликов необходимо знание электростатического потенциала по всей нанопроволоке. Этого можно достичь, решив уравнение Пуассона, предполагая определенный профиль плотности заряда. Уравнение Пуассона при заданной температуре T имеет вид:

$$\nabla^2\psi(\vec{r},T) = -\frac{\rho(\vec{r},T)}{\varepsilon_r\varepsilon_0}, \quad (7)$$

где $\psi(\vec{r},T)$— это электростатический потенциал, $\rho(\vec{r},T)$ — это суммарная плотность заряда , а ε_r **и** ε_0 обозначают соответственно диэлектрическую проницаемость вакуума и диэлектрическую постоянную полупроводника.

В данной работе рассматривается решение уравнения (7), описывающей электрический потенциал в направлении, перпендикулярном заряженным поверхностям. Предполагая, что нанопроволока очень длинная и потенциал осесимметричный, уравнение (7) в цилиндрической геометрии сводится к виду:

$$\frac{\delta^2\psi(r,T)}{\delta r^2} + \frac{1}{r}\frac{\delta\psi(r,T)}{\delta r} = -\frac{\rho(r,T)}{\varepsilon_r\varepsilon_0}. \quad (8)$$

В общем случае, плотность заряда $\rho(r,T)$ внутри полупроводника определяется концентрациями дырок, электронов, ионизированных акцепторов и ионизированных доноров. Предполагается, что только электроны и ионизированные доноры вносят существенный вклад в плотность заряда, следовательно, суммарная плотность заряда определяется как:

$$\rho(r,T) = q_e(2D_0 e^{-2\beta\psi(r,T)} - n_0 e^{\beta\psi(r,T)}), \quad (9)$$

где D_0 - объемная концентрация доноров при условии $n_0 = 2D_0$, это обусловлено нейтральностью заряда, а также рассматривают дважды ионизированные доноры.

Решение уравнения (8) дает электростатический потенциал $\psi(r,T)$, а следовательно, и распределение электронов $n(r)$ и доноров $D(r)$ в нанопроволоке при условии статистики Больцмана . Для цилиндрической геометрии и рассматриваемого профиля плотности в уравнении (9) аналитическое решение недоступно, и приходится прибегать к численным методам. Заданные граничные условия для электростатического потенциала нанопроволоки рассматриваются как:

$$\frac{\delta\psi(r)}{\delta r}\Big|r = d/2 = -\frac{\sigma}{\varepsilon_r\varepsilon_0}, \frac{\delta\psi(r)}{\delta r}\Big|r = 0 = 0, \qquad (10)$$

где σ — полная плотность поверхностного заряда во время газового детектирования на поверхности нанопроволоки.

В качестве граничных условий рассматривается значение плотности доноров на поверхности полупроводника или значение электростатического потенциала. Второе условие в уравнении (10) обусловлено цилиндрической симметрией электростатического потенциала. Преимущества данного допущения для граничного условия в том, что оно обеспечивает прямую связь между изменением проводимости и поверхностного заряда, вызванным воздействием газа. Кроме того, в рамках этого формализма легко рассчитать отклик датчика.

В хеморезистивных устройствах изменения σ модулируют электропроводность, которая является мерой обнаружения определенных молекул газа на поверхности сенсора. Согласно модели ионосорбции, электроны проводимости истощаются в области, близкой к поверхности нанопроволоки, во время работы сенсора, что приводит к изгибу зон и области истощения, характеризующейся длиной легирования λ. В результате концентрация носителей заряда n, а следовательно, и проводимость η, зависят от радиуса нанопроволоки r. Последнее связано с концентрацией подвижных носителей $n(r)$ соотношением:

$$\eta(r) = q_e \mu_e n(r), \tag{11}$$

где μ_e - подвижность носителей заряда.

Измеряемой величиной является средняя проводимость через нанопроволоку, которая определяется как:

$$\eta = \frac{\int_0^{d/2} \eta(r) 2\pi r}{\pi d^2/4} dr \tag{12}$$

Для оценки λ предполагается, что для нанопроволоки диаметром d с длиной легирования λ электроны полностью истощены для радиусов $d/2 - \lambda < r \leq d/2$, следовательно, проводимость обусловлена подвижностью электронов в области $r \leq d/2 - \lambda$, и можно записать:

$$\int_0^{d/2-\lambda} n_0 2\pi r \, dr = \int_0^{d/2} n(r) \, 2\pi r \, dr \,, \tag{13}$$

где λ - длина легирования, которая равна:

$$\lambda = d/2 - \sqrt{\frac{2}{n_0} \int_0^{d/2} n(r) r \, dr} \tag{14}$$

Отклик датчика на основе нанопроволок рассчитывается следующим образом:

$$S = \frac{\eta_0 - \eta(\sigma)}{\eta_0}$$

где η_0 объемная проводимость, $\eta(\sigma)$ — проводимость при заданной плотности поверхностного заряда σ.

Отметим, что S = 1 означает полное подавление проводимости и, как следствие, оптимальное детектирование, тогда как S = 0 отражает отсутствие изменений проводимости и, следовательно, отсутствие реакции детектирования[12,13,14,15,16].

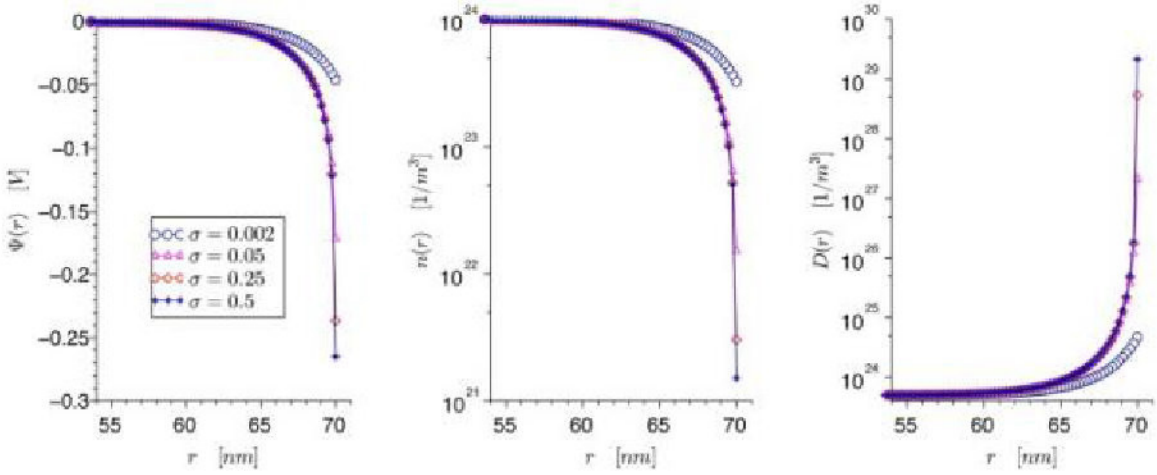
3.2 Выводы

Физические константы, используемые в данной работе для газовых датчиков SnO_2 при решении уравнения (8), представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физические константы

№	Величина	Обозначение	Единица измерения	Числовое значение
1	Постоянная Больцмана	k	Дж/К	$1{,}38 * 10^{-23}$
2	Диэлектрическая постоянная полупроводника	ε_0	Ф/м	$8{,}85 * 10^{-12}$
3	Диэлектрическая проницаемость вакуума	ε_r		10
4	Основной заряд электрона	q_e	Кл	$1{,}6 * 10^{-19}$
5	Подвижность электронов	μ_e	м²/Вс	$30 * 10^{-4}$
6	Температура	T	К	473
7	Объемная плотность электронов	n_0	$Кл/м^3$.	$1 * 10^{24}$
8	Плотность поверхностного заряда	σ	Кл/м²	0..0,5
9	Диаметр нанопроволоки	d	нм	140

На рисунке 2 (а) представлено типовое решение для электростатического потенциала в нанопроволке для различных значений плотности поверхностного заряда в заданном диапазоне. В целом, наблюдается падение потенциала на поверхности нанопроволоки, причем это падение более выражено при увеличении σ. В диапазоне σ от 0,002 Кл/м² до 0,05 Кл/м² заметно существенное различие между кривыми потенциала, тогда как при более высоких значениях потенциал заметно отличается только непосредственно на поверхности. Максимальное падение потенциала составляет около −0,25 эВ. Это согласуется с сообщенными экспериментальными значениями изгиба зон нанокристаллического SnO_2.



а) б) в)

а - электростатический потенциал $\psi(r)$ для различных значений плотности поверхностного заряда; б - концентрация электронов $n(r)$ на нанопроволоке для различных плотностей поверхностного заряда; в - концентрация ионизированных доноров $D(r)$ на нанопроволоке для различных плотностей поверхностного заряда

Рисунок 9 – Радиальное распределение электростатического потенциала, электронов и ионизированных доноров в нанопроволке для различных значений плотности поверхностного заряда

На рисунке 10 (б, в) также показаны концентрации электронов $n(r)$ и ионизированных доноров $D(r)$, связанные с только что обсуждавшийся кривыми потенциала. Благодаря логарифмической шкале по оси y, форма $n(r)$ и $D(r)$ очень похожа на форму соответствующих потенциалов $\psi(r,T)$. В то время как $n(r)$ уменьшается вблизи поверхности, $D(r)$ увеличивается, что иллюстрирует область истощения, где удаляются электроны проводимости и увеличивается плотность ионизированных доноров, что приводит к чистому положительному заряду. Положительный заряд точно компенсирует отрицательную поверхностную плотность σ что всегда подтверждалось численно:

$$\sigma = -\frac{\int \rho(r,T)\, dV}{A}, \tag{15}$$

где A — площадь поверхности нанопроволоки, а V — объем.

Рассматривая структуру рутила SnO_2, которой элементарная ячейка с параметрами решетки $a = 4{,}737\text{Å}$ и $c = 3{,}186\text{Å}$ содержит четыре атома кислорода и два атома олова, абсолютный верхний предел плотности доноров (являющихся кислородными вакансиями) составляет $5 * 10^{28}$ моль/м^3. Для высоких плотностей поверхностного заряда, рассмотренных здесь поверхностное значение доноров D $(r = d/2)$ превышает этот физический предел. На основании этого наблюдения можно сделать вывод, что плотность поверхностного заряда не может быть такой высокой, что согласуется с оценочными значениями.

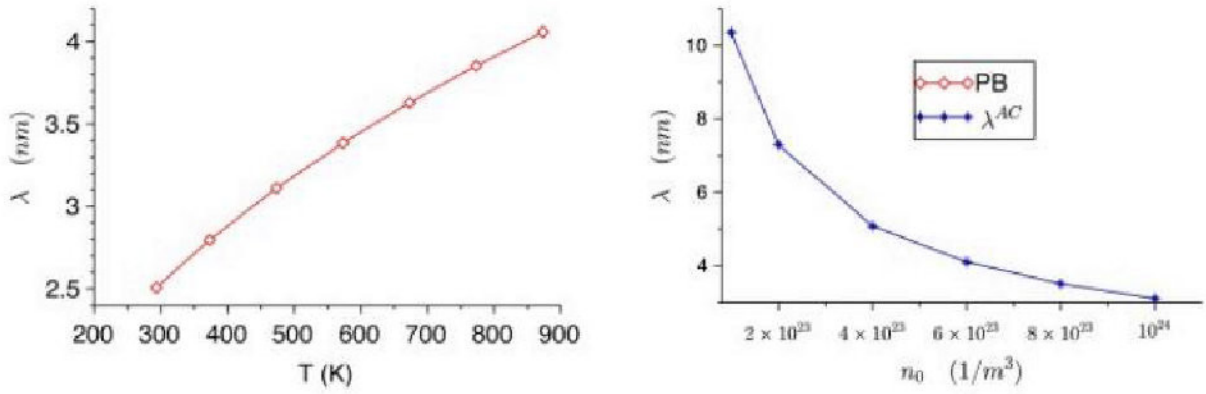
Зависимость длины обедненной области от температуры показана на рисунке 10 (а) для нанопроволоки с указанными параметрами в таблице №4. Как видно, температурный эффект не выражен. Однако длина обедненной области довольно чувствительна к объемной электронной плотности или уровню легирования, как показано на рисунке 10 (б) для данной нанопроволоки. Оценочное значение длины обедненной области в нанопроволоках SnO_2 в диапазоне $10 \leq \lambda \leq 15$ нм . Рассматриваема модель в работе показывает, что наблюдаемый экспериментальный диапазон длины

обедненной области достижим при объемной электронной плотности $n_0 \leq 2 * 10^{23}$ Кл/м^3. Это показывает, что для точного моделирования газового сенсора требуется довольно точное значение объемной электронной плотности. На рисунке 10 (в) показана длина легирования λ ,важно отметить, что длина легирования увеличивается при малых значениях σ , но насыщается при более высоких значениях σ . Эта особенность имеет большое значение, поскольку она объясняет основные особенности сенсорных устройств на основе нанопроволок. Подчеркнем, что насыщение длины легирования специфично для уравнения Пуассона-Больцмана и лежащего в его основе предположения о концентрации подвижных доноров. Член Больцмана предполагает, что доноры могут быть термически активированы, как это происходит в случае кислородных вакансий. Это было бы иначе для легирующих примесей в SnO_2, например, In или Sb с фиксированной плотностью, которые могли быть введены во время роста нанопроволок. Из-за сниженной подвижности и фиксированного числа легирующих примесей применима была бы модель резкого изменения, где плотность положительного заряда в области пространственного заряда постоянна $\rho=q_e D_0$. В этом случае длина легирования для цилиндра связана с σ следующим образом:

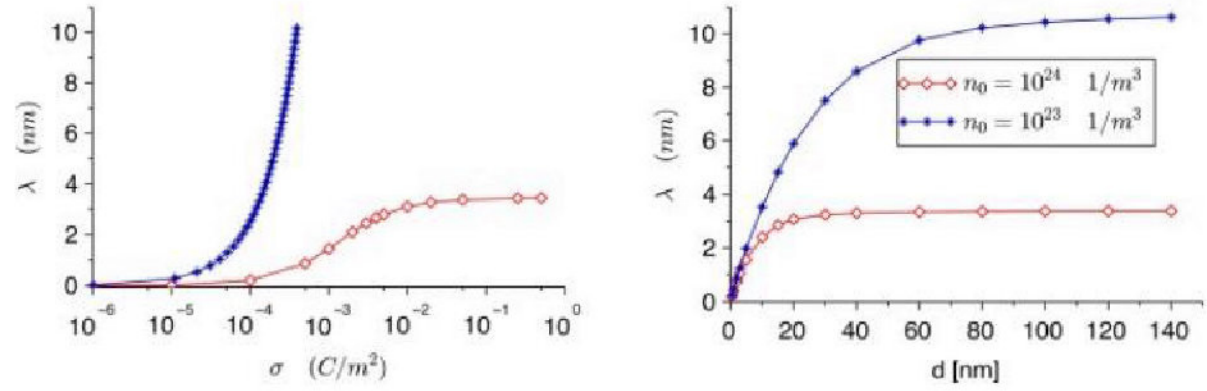
$$\lambda^{AC} = d(1 - \sqrt{1 - \frac{4|\sigma|}{q_e D_0 d}}. \quad (16)$$

Как показано на рисунке 3 (в), длина легирования модели резкого изменения демонстрирует совершенно иную зависимость от σ. Она сильно возрастает и достигает верхнего предела, т.е. радиуса нанопроволоки, при определенном поверхностном заряде где достигается полное истощение нанопроволоки. Для нанопроволоки с d = 140 нм это соответствовало бы σ = 0,003 Кл/м² плотности доноров $D = 10^{24}/2$. Возникновение полностью истощенной нанопроволоки такого диаметра при таком малом значении плотности поверхностного заряда противоречит экспериментальным наблюдениям, где сообщалось об отклике датчика всего в 15%.

На рисунке 10 (г) показано значение насыщения λ в зависимости от диаметра нанопроволоки при условии плотности поверхностного заряда σ= 0,05 Кл/м².Это значение остается постоянным до 20 нм ниже которого оно начинает уменьшаться. Плато показывает, что планарное решение уравнения Пуассона-Больцмана даст идентичные результаты, как и цилиндрическое, в то время как при меньших значениях необходимо использовать цилиндрическое решение. Пороговое значение не является общим, как также показано на графике. При уменьшении объемного уровня легирования на один порядок планарное решение перестанет работать уже при диаметрах менее 80 нм. Это подтверждает общую необходимость решения уравнения Пуассона-Больцмана для цилиндрических геометрий для описания характеристик нанопроволочного устройства.



а) б)



в) г)

а - длина легирования λ в зависимости от температуры нанопроволоки;

б - длина легирования я λ в зависимости от объемной концентрации электронов для нанопроволоки диаметром d = 140 нм и σ = 0,01 Кл/м²;

в - длина легирования λ в зависимости от плотности поверхностного заряда для нанопроволоки диаметром d = 140 нм в сравнении с моделью резкого изменения (ось x в логарифмическом масштабе);

г - длина легирования в зависимости от диаметра нанопроволоки d для двух различных объемных плотностей электронов и при условии плотности поверхностного заряда σ = 0,05 Кл/м²

Рисунок 10 – Зависимость длины обедненной области λ от различных параметров для нанопроволок SnO_2

На рисунке 11 показано среднее значение проводимости η для нанопроволок SnO_2 зависимости от плотности поверхностного заряда σ согласно уравнению (12) для различных диаметров нанопроволок. Как видно, проводимость быстро падает с увеличением σ вблизи 0, поскольку длина легирования быстро увеличивается. После этого резкого падения проводимость уменьшается гораздо медленнее, поскольку длина легирования насыщается. В этом режиме проводимость нанопроволоки существенно не изменяется, даже если поверхностный заряд продолжает увеличиваться. Важно отметить, что это никоим образом не связано с насыщением доступных мест адсорбции кислорода на поверхности. Скорее, это следует исключительно из уравнения Пуассона–Больцмана и связанного с ним образования и локализации кислородных вакансий вблизи поверхности.

Результаты, представленные на рисунке 11, показывают, что нанопроволоки меньшего диаметра более чувствительны к изменению поверхностного заряда, т. е. к количеству хемосорбированных газовых частиц.

Это связано с тем, что у меньших нанопроволок более высокое отношение длины легирования к диаметру нанопроволоки, а также с тем что модуляция длины легирования за счет взаимодействия с молекулами газа происходит в порядке диаметра нанопроволоки, т. е. $\lambda \sim d$, что делает устройство более чувствительным.

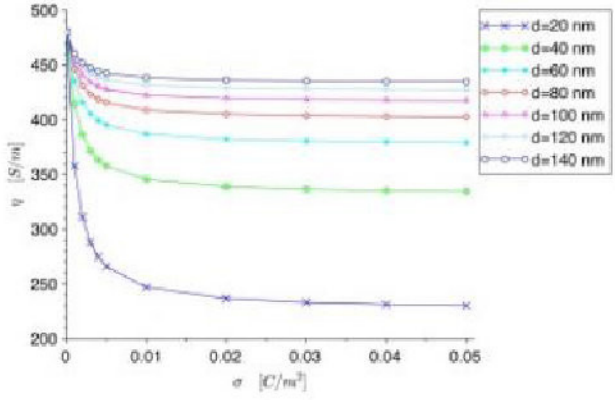


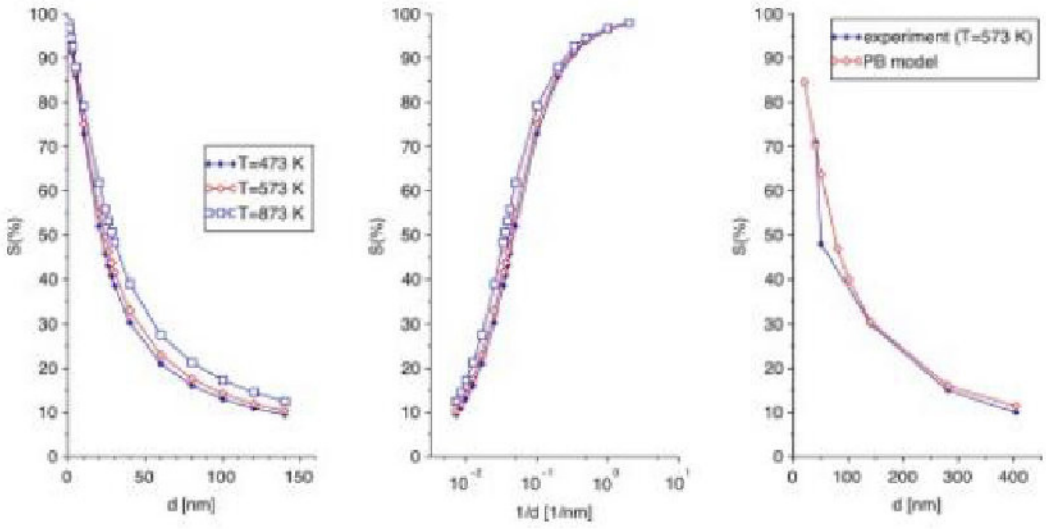
Рисунок 11 - Зависимость средней проводимости нанопроволок SnO_2 от плотности поверхностного заряда для различных диаметров

Для количественной оценки теоретического верхнего предела изменения проводимости нанопроволоки и сравнения его с экспериментальными газовыми датчиками на основе нанопроволок SnO_2 на рисунке 12 (а) отклик нанопроволоки представлен как функция диаметра для трех различных температур с использованием определения отклика:

$$S(\%) = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_0} * 100. \quad (17)$$

Предположим, что $\eta_s = \eta$ (σ = 0,05 Кл/м²) обозначает проводимость насыщенного окисленного нановолокна при воздействии, например, синтетического воздуха, а $\eta_0 = \eta$ (σ = 0,0 Кл/м²) — проводимость нановолокна после воздействия азота N_2. Следует отметить, что данная модель применима для описания реакции датчика нановолокон как на окисляющие, так и на восстанавливающие газы в воздухе.

В первом случае, например, при увеличении концентрации O_2 или NO_2, абсолютное значение отрицательного поверхностного заряда будет увеличиваться. Во втором случае восстанавливающие газы, такие как CO или H_2 будут реагировать с ионосорбированными частицами кислорода, что эффективно снижает плотность поверхностного заряда.



а) б) в)

а) - отклик S как функция диаметра нанопроволоки d при трех температурах (σ = 0…0,05 Кл/м²); б) - отклик как функция обратного диаметра 1/ d (логарифмический масштаб по оси абсцисс);

в) – сравнение смоделированного отклика (сплошная линия) с экспериментальными данными для d = 40 нм при T = 573 K

Рисунок 12 – Отклик газового датчика на основе нанопроволок SnO_2

Как показано на графике, отклик монотонно уменьшается с увеличением диаметра нанопроволоки. В то время как для нанопроволоки диаметром 20 нм теоретический верхний предел отклика составляет 55%, нанопроволоки диаметром 150 нм могут достигать отклика лишь в 10% (при условии объемной электронной плотности $n_0 = \mathbf{10^{23}Кл/м^3}$.

Для отклика в 100% потребовались бы чрезвычайно диаметры нанопроволок (порядка межатомных расстояний, d = 0,5 нм), что нереалистично. Температура не оказывает существенного влияния на отклик с точки зрения электростатики, но следует отметить, что модель не учитывает температурно-зависимую поверхностную реакционную способность. Для лучшего отражения зависимости отклика от диаметра нанопроволоки на рисунке 12 (б) приведена зависимость отклика от 1/ d для разных температур.

Довольно интересно, что для диаметров нанопроволок $d \geq 80$ нм отклик является линейной функцией $1/d$. Эта линейная зависимость отклика $1/d$ в нанопроволоках отличается от зависимости в поликристаллических слоях SnO_2, где функция преобразователя сенсора зависит от переноса электронов через энергетические барьеры на границах зерен. В случае малых размеров зерен, сопоставимых с длиной легирования, отклик сенсора пропорционален $1/d$ в режиме полного истощения, тогда как для больших зерен зависимость от размера отсутствует. В отличие от этого, функция преобразователя монокристаллических нанопроволок определяется только их электрической проводимостью (при условии отсутствия барьеров Шоттки на контактах нанопроволок). Зависимость поверхностного заряда от газа приводит к области легирования толщиной λ , где проводимость уменьшается. Зависимость проводимости $1/d$ для больших диаметров может быть показана аналитически, исходя из уравнения (12) и используя уравнение (13). Проводимость η имеет вид:

$$\eta = q_e \mu_e n_0 (1 - 4\frac{\lambda}{d} + 4\frac{\lambda^2}{d^2}). \quad (18)$$

Рассматриваемая модель в работе может быть использована для воспроизведения экспериментальных значений отклика нанопроволок, так как мы корректируем только один параметр модели, а именно объемную плотность электронов n_0 Как мы видели ранее, этот параметр существенно изменяет длину легирования и, следовательно, отклик нанопроволоки.

На рисунке 12 (в) показан смоделированный отклик в сравнении с экспериментальным при температуре T = 573 K для нанопроволоки с d = 40 нм при условии объемной плотности электронов n_0 = $\mathbf{10^{23}}$Кл/м^3, что точно воспроизводит экспериментальные значения отклика. Применимость модели и хорошее соответствие с экспериментом являются результатом предположения о распределении подвижных доноров в источнике плотности заряда уравнения Пуассона, что приводит к насыщению длины легирования. При этом отклик, рассчитанный по уравнению (17), лишь слабо зависит от

выбранного значения σ = 0,05 Кл/м². Модель с постоянной плотностью доноров демонстрировала бы совершенно иное поведение, чем показано на рисунке 12. В этом случае отклик составит 100% для всех диаметров при σ = 0,05 Кл/м². Отсутствие насыщения длины легирования в модели резкого изменения делает невозможным воспроизведение экспериментальных откликов. Хорошо известный и подтверждённый экспериментальный принцип заключается в том, что проводимость является функцией парциального давления газа. Это выражается формулой:

$$\eta = \frac{\alpha}{P}. \quad (19)$$

Более общая форма зависимости описывается степенным законом:

$$\eta = \frac{A}{P^{\alpha}}, \quad (20)$$

где A — константа, а α — показатель степенного закона равный $\alpha = \frac{d\log(\eta)}{d\log(P)}$.

Диапазоны значений показателя степенного закона α для полупроводников на основе оксидов металлов и его зависимость от температуры, диаметра сенсора на основе нанопроволок, геометрии сенсора и т. д. стали основой для разработки теоретических моделей, объясняющих экспериментально наблюдаемые значения α . Теоретические модели в основном выводятся путем сопряжения модели истощения с химией поверхностных реакций.

Однако основным параметром является результирующая плотность поверхностного заряда, которая создает связь между длиной легирования и конкретными поверхностными реакциями. Поэтому подход, представленный в данной работе, потенциально может помочь найти корреляцию между проводимостью, плотностью поверхностного заряда и парциальным давлением газа для сенсорных устройств на основе нанопроволок. На основе модели адсорбции Лангмюра поверхностное покрытие θ может быть смоделировано как:

$$\theta = \frac{K_r P}{1+K_r P}, \quad (21)$$

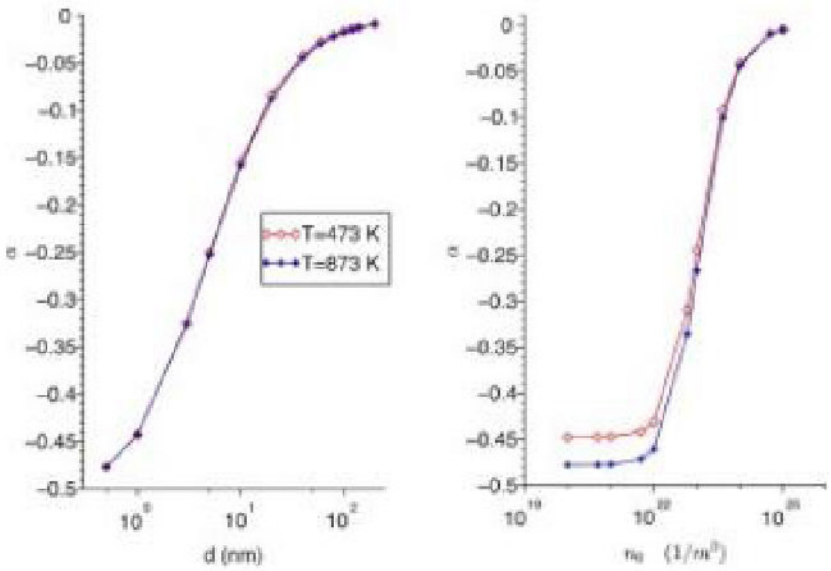
где P — парциальное давление газа, а K_r — константа реакции.

В режиме низкого парциального давления или низкой степени покрытия поверхности θ пропорционально парциальному давлению газа, т.е. $\theta \sim P$ (линейный режим). Степень покрытия поверхности пропорциональна плотности поверхностного заряда ($\theta \sim \sigma$), следовательно, $\sigma \sim P$, поэтому проводимость в конечном итоге может быть выражена как:

$$\eta = A\sigma^{\alpha}, \quad (22)$$

для низкой плотности поверхностного заряда или парциального давления газа.

В ходе нашего моделирования было обнаружено, что низкая плотность поверхностного заряда более актуальна для газового анализа, исходя из зависимости проводимости и отклика длины легирования на плотность поверхностного заряда. На рисунке 13 приведен показатель степенного закона, рассчитанный как наклон логарифмического графика зависимости проводимости от плотности поверхностного заряда при рассмотрении 0,0001 Кл/м² < σ < 0,0005 Кл/м².



а) б)

а – зависимость степенного закона $\alpha(d)$ для двух температур (σ в диапазоне 0,0001 - 0,0005 Кл/м²); б – зависимость $\alpha(n_0)$ для нанопроволоки диаметром d = 40 нм при двух температурах

Рисунок 13 - Показатель степенного закона α в зависимости от диаметра нанопроволоки и объемной концентрации электронов

Знак α отрицательный, что согласуется с реакцией полупроводников n-типа на окисляющие газы. На рисунке 13 (а) показано, что α сильно зависит от диаметра нанопроволоки, но не от температуры (опять же, пренебрегая поверхностной реакционной способностью). На рисунке 13 (б) показан показатель степенного закона в зависимости от объемной электронной плотности для нанопроволоки диаметром d = 40 нм при двух температурах. При объемной электронной плотности менее 10^{22} /м³ существенно не изменяется и сходится к постоянной величине, зависящей от температуры. Влияние температуры также незначительно при высоких концентрациях электронов. Мы обнаружили диапазон $-0{,}5 < \alpha < 0{,}0$ для показателя степенного закона в нанопроволоках.

Прямое сравнение смоделированного показателя с экспериментальными значениями для нанопроволок затруднительно из-за неопределенностей материала, таких как объемная электронная концентрация, которая существенно изменяет α, это наглядно видно на рисунке 13 (б). Однако диапазон смоделированного α согласуется с некоторыми значениями, приведенными в литературе для нанопроволок. В работе авторы сообщают α = −0,16 для нанопроволоки диаметром d = 40 нм при температуре T = 298 K. В другой работе приводятся показатели степени α = −0,15 и α = −0,21 для нанопроволоки диаметром d = 140 нм при рабочей температуре T = 568 K в атмосфере синтетического воздуха и азота соответственно. Эти значения могут соответствовать результатам моделирования, однако для проверки предсказанных показателей степени для нанопроволок необходимы более систематические исследования.

Другой интересной величиной в контексте работы газочувствительных устройств и моделирования является площадь покрытия поверхности θ , которая представляет собой долю участков на поверхности нанопроволоки, участвующих в газовом отклике:

$$\theta = N^{-}/N_t, \tag{23}$$

где N^{-} — концентрация участков, на которых происходит перенос заряда, а N_t — концентрация всех доступных поверхностных участков в единицах 1/м² Изменения давления окружающего газа вызывают изменения N^{-} , которые в основном обусловлены поверхностными взаимодействиями между поверхностью и адсорбированными молекулами .

В данной работе, не рассматривая явно детали химических реакций для типичного газа, плотность поверхностного заряда систематически изменялась для моделирования отклика газовых датчиков на основе нанопроволок.

Наблюдаемая зависимость проводимости от плотности поверхностного заряда, показанная на рисунке 11, приводит к оценке σ = 0,01 Кл/м² где нанопроволока близка к насыщению. Зная, что поверхностный заряд равен:

$$\sigma = q_e N_t \theta = q_e N^-. \quad (24)$$

Таким образом, можно сделать вывод, что N $\propto 10^{16}$ /м². Это значение находится в разумном согласии с экспериментально полученным значением. В большинстве теоретических исследований θ для SnO_2 соответствует одному участку на элементарную ячейку поверхности. Учитывая экспериментальные постоянные решётки a = 4,737Å и c = 3,186Å для SnO_2 и наиболее стабильную поверхность (110), число доступных участков составляет N_t = 5 × 1/м². Предполагая плотность поверхностного заряда σ = 0,01 Кл/м², получаем $\theta \approx \mathbf{0{,}01}$, что означает, что перенос заряда происходит на 1% всех доступных участков поверхности. Эта оценочная величина близка к литературным данным, например $\theta \approx \mathbf{0{,}1}$ и $\theta \approx \mathbf{0{,}02}$, с учётом всех неопределённостей параметров модели. Таким образом, систематическое исследование реакции газов на нанопроволоках позволяет получить хорошую оценку плотности поверхностного заряда без необходимости моделирования поверхностных химических реакций, которые в большинстве случаев также содержат приближения (например, оценку скоростей реакций). Чаще всего отклики газовых датчиков на основе оксидов металлов демонстрируют дрейф, для стабилизации которого требуется некоторое время в зависимости от температуры. Предложенная модель проводимости показывает аналогичную тенденцию, которая может быть связана с дрейфом отклика.

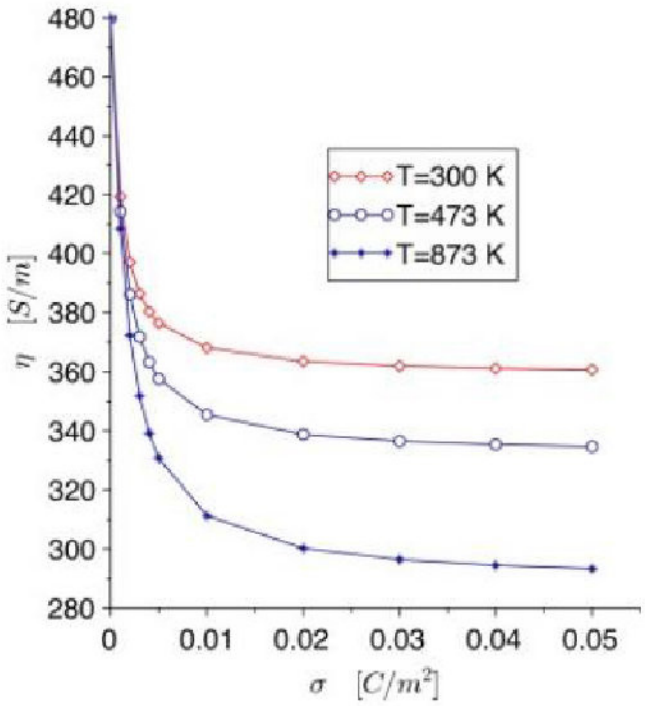


Рисунок 14 – Температурная зависимость проводимости нанопроволоки SnO_2 от плотности поверхностного заряда

На рисунки 14 показана проводимость нанопроволоки диаметром d = 40 нм при трех различных температурах. При T = 300 K проводимость практически постоянна на уровне σ = 0,02 Кл/м² увеличении плотности поверхностного заряда, тогда как при T = 873 K она начинает изменяться примерно до σ = 0,04 Кл/м² Модель Пуассона–Больцмана может объяснить дрейф откликов датчика, обусловленный предположением о наличии подвижного донорного члена. Также предполагается, что в стационарном состоянии детектирование кислорода становится объемным процессом, и поэтому наличие подвижных донорных частиц может быть причиной наблюдаемого дрейфа отклика.

4 Оценка пожарной безопасности при изготовлении датчика на основе диоксида олова

Производство датчиков на основе диоксида олова (SnO_2) относится к области электронных материалов и сенсорных технологий. Оно включает в себя работу с химическими реагентами, высокотемпературное оборудование, а также операции, связанные с формированием тонких плёнок или наноструктур. Обеспечение пожарной безопасности на всех этапах изготовления таких датчиков является критически важным для предотвращения аварий, защиты персонала и сохранения материальных ценностей.

Основные этапы производства и связанные с ними пожарные риски:

1. Подготовка и обработка материалов: Диоксид олова часто используется в виде порошков, паст или мишеней для напыления. Работа с тонкодисперсными порошками может привести к образованию взрывоопасной пылевой среды.

2. Химическое осаждение и синтез: Процессы нанесения SnO_2 (например, золь-гель метод, химическое осаждение из газовой фазы - *CVD*, распыление) могут использовать легковоспламеняющиеся или горючие прекурсоры, органические растворители и газы (водород, метан, ацетилен).

3. Термическая обработка: Отжиг и спекание для получения необходимой структуры и чувствительности датчика проводятся в печах (муфельных, трубчатых) при высоких температурах (часто 400–800°C и выше), что представляет риск теплового перегрева и возгорания.

4. Нанесение контактов и сборка: Использование паяльных материалов, проводящих паст, а также работа с электрооборудованием для измерения характеристик.

Меры пожарной безопасности для производства датчиков на основе SnO_2:

1. Безопасное хранение и обращение с химическими веществами:

- все химические прекурсоры, растворители (спирты, ацетон, толуол и др.) и газы должны храниться в специально отведённых, маркированных местах (вентилируемые шкафы для химикатов, газовые баллоны с креплением) в соответствии с их классами пожарной опасности;

- обязательно использование средств индивидуальной защиты (СИЗ): химически стойкие перчатки, защитные очки, лабораторный халат;

- работы с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ) должны проводиться в вытяжных шкафах, исключающих накопление паров.

2. Предотвращение образования и воспламенения пыли:

- при работе с порошкообразным диоксидом олова или его прекурсорами необходимо использовать местные вытяжные системы (боксы, укрытия с аспирацией) для предотвращения образования взрывоопасной пылевой взвеси в воздухе;

- обеспечить регулярную влажную уборку помещений;

- запретить использование открытого огня и искрообразующего инструмента в зонах возможного скопления пыли.

3. Безопасная эксплуатация высокотемпературного оборудования:

- печи и другое термическое оборудование должны быть установлены на негорючие основания (асбестовые или металлические листы), вдали от горючих материалов и ЛВЖ;

- обязательна регулярная проверка терморегуляторов, систем вентиляции печей и состояния нагревательных элементов;

- установка тепловых датчиков или систем автоматического отключения печей при превышении заданной температуры.

4. Электробезопасность:

- оборудование для *CVD*, вакуумные системы, измерительные приборы должны быть заземлены;

- регулярный осмотр и профилактический ремонт электрооборудования, проводки, розеток для предотвращения коротких замыканий и перегрева;

- использование блоков бесперебойного питания (ИБП) для критически важных систем контроля.

5. Системы противопожарной защиты:

- оснащение производственных зон и лабораторий средствами пожаротушения, соответствующими классам возможных пожаров (порошковые или углекислотные огнетушители для электрооборудования и химических веществ, воздушно-пенные для ЛВЖ);

- установка автоматических систем пожарной сигнализации и, при необходимости, систем газового пожаротушения для помещений с дорогостоящим оборудованием;

- обеспечение свободного доступа к средствам пожаротушения и аварийным выходам.

6. Обучение персонала и организационные меры:

- проведение обязательного вводного и периодического инструктажей по пожарной безопасности для всех сотрудников;

- обучение правилам действий при пожаре, использованию первичных средств пожаротушения, эвакуации;

- разработка, актуализация и практическая отработка плана локализации и ликвидации аварийных ситуаций (ПЛА) и плана эвакуации при пожаре;

- ведение журналов учёта огневых работ, проверки оборудования и средств пожаротушения.

Комплексный подход к пожарной безопасности при изготовлении датчиков на основе диоксида олова должен учитывать специфику всех технологических этапов — от химического синтеза до высокотемпературной обработки. Ключевыми являются контроль за обращением с горючими материалами, обеспечение исправности оборудования и высокая подготовленность персонала. Каждое конкретное производство должно разработать детальный план пожарной безопасности на основе оценки всех идентифицированных рисков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было выполнено численное решение уравнения Пуассона–Больцмана для электростатических потенциалов в цилиндрической геометрии. На основе этого решения проведено моделирование области пространственного заряда, проводимости и отклика газового датчика на основе одиночных нанопроволок SnO_2. Плотность поверхностного заряда σ на нанопроволоке рассматривалась как ключевой параметр, отражающий перенос заряда к локализованным поверхностным щелевым состояниям.

Исследована проводимость монокристаллической нанопроволоки SnO_2 для различных диаметров и изменяющихся плотностей поверхностного заряда, что позволило рассчитать значения отклика газового датчика в зависимости от свойств наноматериала. Полученные результаты показывают, что нанопроволоки с меньшим диаметром обладают более высокой чувствительностью к изменению σ, демонстрируя большее падение проводимости при увеличении поверхностного заряда. Кроме того, выявлен эффект насыщения обеднения нанопроволоки с ростом поверхностного заряда, что соответствует экспериментально наблюдаемой стабилизации проводимости при достижении стационарного состояния в процессе газового анализа. Важно отметить, что данное насыщение не связано с заполнением доступных адсорбционных центров кислорода на поверхности, а вытекает исключительно из решения уравнения Пуассона–Больцмана и связанного с ним образования и локализации кислородных вакансий под поверхностью, приводящего к ограничению длины области истощения.

Предложенная модель успешно описывает основные характеристики экспериментально наблюдаемых откликов газовых сенсоров на основе нанопроволок. Она учитывает детали механизма преобразования сигнала, которые необходимо принимать во внимание при проектировании сенсоров с оптимальными характеристиками – в частности, при изготовлении нанопроволок с заданными диаметрами, уровнями легирования и значениями

сопротивления. Представленный подход к моделированию отклика химических датчиков на основе нанопроволок дал результаты, сопоставимые с экспериментальными данными по отклику поверхности оксидов металлов n-типа на газы. Количественное соответствие может быть достигнуто настройкой параметров модели с учётом свойств материала (например, объёмной концентрации электронов). Таким образом, модель отражает основные тенденции и корреляции, имеющие решающее значение для проектирования, изготовления и оптимизации работы датчиков.

Ключевое отличие представленной модели от других описанных в литературе подходов заключается в использовании полной плотности поверхностного заряда в качестве граничного условия в сочетании с предположением о подвижных донорах в полупроводниковой нанопроволоке. На основе систематических расчётов реакции газочувствительности нанопроволок предложена основа для материаловедов, стремящихся к синтезу нанопроволок оксидов металлов с оптимизированными характеристиками газочувствительности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ванин А. А. и др. ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА С РАЗЛИЧНЫМИ АДДИТИВАМИ //КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА. – 2011. – С. 29.

2. *Rzaij J. M., Nawaf S. O., Ibrahim A. K. A review on tin dioxide gas sensor: The role of the metal oxide doping, nanoparticles, and operating temperatures //World J. Adv. Res. Rev.* – 2022. – Т. 14. – №. 01. – С. 051.

3. Кривецкий В. В. и др. Материалы на основе модифицированного *SnO 2* для селективных газовых сенсоров //Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – №. 10. – С. 1218-1224.

4. Тарасевич О. Л. и др. Структура и свойства системы *Bi 2 O 3-SnO 2*, полученной из стабильных гидрозолей //Вестник БГУ. Серия 2: Химия. Биология. География. – 2007. – №. 2. – С. 44-49.

5. Кузнецова С. А. и др. Микроволновой синтез фотокаталитически активного материала на основе *SnO*. – 2014.

6. Рембеза С. И. и др. Синтез и свойства металлооксидных пленок //Воронеж.: ВГТУ. – 2017.

7. Белоусов С. А. и др. Электрофизические свойства металлооксидных пленок SnO2, изготовленных по золь-гель технологии //Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2016. – Т. 12. – №. 2. – С. 22-25.

8. Фисенко Н. А. и др. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ *In2O3-SnO2* //Новые материалы и перспективные технологии. – 2019. – С. 345-348.

9. Несов С. Н. и др. Структура композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова //Конденсированные среды и межфазные границы. – 2018. – Т. 20. – №. 2. – С. 237-247.

10. Борис Ю. и др. Исследование пленок *SnO2*, легированных переходными металлами, методом рентгеновской дифракции //*Studia Universitatis Moldaviae (Seria Ştiinţe Exacte şi Economice)*. – 2021. – Т. 142. – №. 2. – С. 78-83.

11. Смирнов А. В. и др. Синтез и характеризация наноструктурированных тонких пленок оксида олова, легированных висмутом //Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2020. – Т. 12. – №. 3. – С. 349-360.

12. БАШМАКОВ Р. А., Федоренко В. В., Степанов Д. И. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СЕНСОРНЫХ УЗЛАХ //Естественные науки-основа настоящего и фундамент для будущего. – 2019. – С. 59-61.

13. *Hernandez-Ramirez F. et al. Insight into the role of oxygen diffusion in the sensing mechanisms of SnO2 nanowires //Advanced Functional Materials*. – 2008. – Т. 18. – №. 19. – С. 2990-2994.

14. *Rothschild A., Komem Y. Numerical computation of chemisorption isotherms for device modeling of semiconductor gas sensors //Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2003. – Т. 93. – №. 1-3. – С. 362-369.

15. *Rantala T. S., Lantto V., Rantala T. T. Rate equation simulation of the height of Schottky barriers at the surface of oxidic semiconductors //Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1993. – Т. 13. – №. 1-3. – С. 234-237.

16. *Hernandez-Ramirez F. et al. High response and stability in CO and humidity measures using a single SnO2 nanowire //Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2007. – Т. 121. – №. 1. – С. 3-17.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Задание на выпускную квалификационную работу

«Утверждаю»
Заведующий кафедрой НиМЭ
Пронин И.А.
(фамилия, имя, отчество)
«04» июня 2026 г.

З А Д А Н И Е
на бакалаврскую работу

1 Студент гр. 22ПД1 факультета ПИТЭ
направление подготовки *11.03.04. «Электроника и наноэлектроника»*
профиль Микроэлектроника и твердотельная электроника
Иноятов Джалолиддин Ильхомович
(фамилия, имя, отчество)

2 Руководитель Пронин Игорь Александрович
фамилия, имя, отчество)

3 Тема бакалаврской работы Моделирование сенсорного отклика датчика на основе диоксида олова
Тема утверждена приказом ПГУ № 461а/о от « 24 » апреля 2026 г.

4 Техническое задание на бакалаврскую работу (вид работы: разработка; проектирование; исследование; и т.д.; назначение; основные параметры; условия функционирования и т.д.).
1. Провести литературный обзор по тематике исследования.
2. Провести теоретическое исследование свойств диоксида олова.
3. Провести моделирование сенсорного отклика датчика на основе пленки диоксида олова.
4. Оценить пожарную безопасность при изготовлении датчика на основе диоксида олова.

5 Объем и содержание основной части бакалаврской работы
5.1 Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, обоснований, описаний, расчетов и т.д.)
1. Литературный обзор.
1.1 Газовые сенсоры на основе диоксида олова: принцип работы и области применения.
1.2 Механизмы хеморезистивного отклика металлооксидных сенсоров.
1.3 Адсорбционные методы детектирования газов: роль поверхностных состояний и изгиба зон.
1.4 Вклинение легирования оксидами металлов на чувствительность и селективность сенсоров SnO_2.
1.5 Зависимость сенсорных характеристик от рабочей температуры: обзор экспериментальных данных.
2. Свойства оксида олова.
2.1 Методики получения оксида олова: сравнительный анализ.

2.2 Электрофизические параметры легированных пленок SnO_2.
3. Моделирование отклика газовых датчиков на основе отдельных нанопроволок SnO_2.
3.1 Математическая модель сенсорного отклика: уравнение Пуассона-Больцмана в цилиндрической геометрии.
3.2 Выводы.
4. Оценка пожарной безопасности при изготовлении датчика на основе диоксида олова.

5.2 Иллюстративная часть (перечень и содержание чертежей и слайдов презентации)

Цели и задачи ВКР, слайд 2;
Кристаллическая и зонная структуры диоксида олова, слайд 3;
Механизм газочуствительности диоксида олова, слайд 4;
Зависимость длины экранирования от концентрации носителей заряда, слайд 5;
Зависимость сенсорного отклика от размера зерна материала, слайд 6;
Температурная зависимость проводимости нанопроволки SnO_2 от плотности поверхностного заряда, слайд 7;
Выводы, слайд 8.

6 Консультанты и содержание дополнительных разделов

6.1

Консультант

7 Календарный график по выполнению бакалаврской работы

Наименование этапов работы	Объем работы	Срок выполнения	Подпись руководителя, консультанта
Литературный обзор по тематике исследования	25%	05.06.2026	
Теоретическое исследование свойств диоксида олова	20%	07.06.2026	
Моделирование сенсорного отклика датчика на основе пленки диоксида олова	25%	07.06.2026	
Оценка пожарной безопасности при изготовлении датчика на основе диоксида олова	10%	08.06.2026	
Оформление пояснительной записки ВКР	10%	08.06.2026	
Оформление иллюстративной части ВКР	10%	09.06.2026	

Руководитель бакалаврской работы _____ Пронин Игорь Александрович
подпись фамилия, имя, отчество

Дата выдачи задания « 04 » июня 2026 г.

Задание к исполнению принял _____ Иноятов Джалолиддин Ильхомович
подпись фамилия, имя, отчество

« 04 » июня 2026 г.

Бакалаврскую работу к защите допустить

Декан факультета _____ Кревчик Владимир Дмитриевич
подпись фамилия, имя, отчество

« 17 » июня 2026 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Заявление и протокол проверки ВКР на оригинальность

в системе «Антиплагиат.ВУЗ»

И.о. ректора Пензенского государственного
университета Васину С.М.
студента 4 курса ФИТЭ очной формы
обучения
Иноятова Джалолиддина Ильхомовича

ЗАЯВЛЕНИЕ

Я, Иноятов Джалолиддин Ильхомович, студент 4 курса очной формы обучения направления подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника, прошу провести с использованием системы «Антиплагиат.ВУЗ» бакалаврской выпускной квалификационной работы на тему «*Моделирование сенсорного отклика датчика на основе диоксида олова*», 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

_____ Иноятов Д.И.

ВКР представлена на проверку 10.06.26

Руководитель ВКР _____ Пронин И.А.

АНТИПЛАГИАТ
ОБНАРУЖЕНИЕ ЗАИМСТВОВАНИЙ

СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Пензенский государственный университет"

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Иноятов Джалолиддин Илхомович
Самоцитирование рассчитано для: Иноятов Джалолиддин Илхомович
Название работы: Моделирование сенсорного отклика датчика на основе диоксида олова
Тип работы: Выпускная квалификационная работа
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

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

СОВПАДЕНИЯ	6.5%	СОВПАДЕНИЯ	6.5%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	92.5%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	92.5%
ЦИТИРОВАНИЯ	1%	ЦИТИРОВАНИЯ	1%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%
ИИ-КОНТЕНТ	0%		

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 10.06.2026 14:02

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 10.06.2026

Структура документа: Проверенные разделы: основная часть с.2-3, 15-37, 38-59, содержание с.4, введение с.5-15, выводы с.38
Модули поиска: Переводные заимствования; Перефразирования по коллекции IEEE; СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; Публикации РГБ; Профессиональная лексика. Медицина; ИПС Адилет; Перефразирования по Коллекции открытых публикаций международных издательств; PubMed; Рувики; Коллекция НБУ; Сводная коллекция ЭБС; Цитирование; IEEE; Шаблонные фразы; Профессиональная лексика. АПК и биотех; Профессиональная лексика. Юриспруденция; Перефразирования по базе публикаций открытого доступа PubMed; СМИ России и СНГ; Медицина; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Патенты СССР, РФ, СНГ; Кольцо вузов; Публикации eLIBRARY; Сводная коллекция научных работ Беларуси; Коллекция открытых публикаций международных издательств; Переводные заимствова...

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич
ФИО проверяющего

Дата подписи: 10.06.26

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.

Протокол

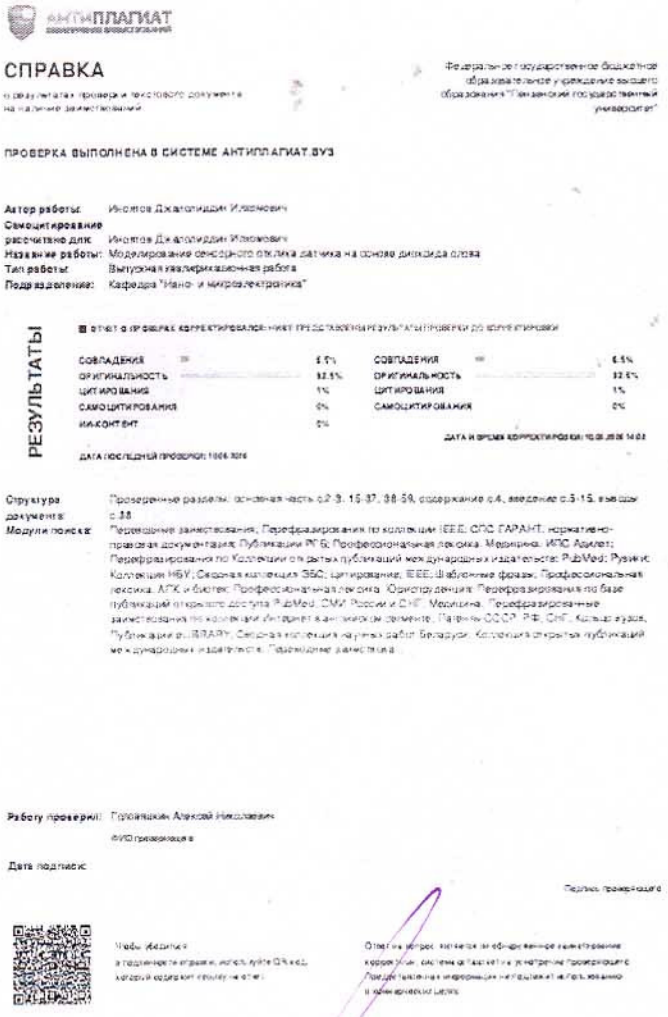
проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» выпускной бакалаврской работы на тему«Моделирование сенсорного отклика датчика на основе диоксида олова»

студента 4 курса Иноятова Джалолиддина Илхомовича

направления подготовки 11.03.04 Электроника и наноэлектроника,

бакалаврская программа «Нано- и микроэлектроника»

Руководитель ВКР Пронин Игорь Александрович



АНТИПЛАГИАТ

СПРАВКА

о результатах проверки текстового документа на наличие заимствований

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Пензенский государственный университет"

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Иноятов Джалолиддин Илхомович
Самоцитирование рассчитано для: Иноятов Джалолиддин Илхомович
Название работы: Моделирование сенсорного отклика датчика на основе диоксида олова
Тип работы: Выпускная квалификационная работа
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

Отчет о проверке корректировался: ОТЧЕТ НЕ ПРЕДСТАВЛЯЛСЯ РЕЗУЛЬТАТ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

СОВПАДЕНИЯ	6.5%	СОВПАДЕНИЯ	6.5%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	92.5%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	92.5%
ЦИТИРОВАНИЯ	1%	ЦИТИРОВАНИЯ	1%
САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ	0%
ИИ-КОНТЕНТ	0%		

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 10.06.2026 14:03

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 10.06.2026

Структура документа: Проверенные разделы: основная часть: с.2-3, 15-37, 38-59, содержание: с.4, введение: с.5-15, выводы: с.38

Модули поиска: Перефразирования по коллекции IEEE, СПС ГАРАНТ, нормативно-правовая документация, Публикации РГБ, Профессиональная лексика, Медицина, ИПС Адилет; Перефразирования по Коллекции открытых публикаций международных издательств; PubMed; Русинк; Коллекция НБУ; Сводная коллекция ЭБС, Цитирование; IEEE, Шаблонные фразы, Профессиональная лексика: АПК и биотех, Профессиональная лексика: Юриспруденция, Перефразирования по базе публикаций открытого доступа PubMed, СМИ России и СНГ, Медицина, Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте, Патенты СССР, РФ, СНГ, Кольцо вузов, Публикации ВАК РФ, Сводная коллекция научных работ Беларуси, Коллекция открытых публикаций международных издательств, Переводные заимствования

Работу проверил: Гороховский Алексей Николаевич
ФИО проверяющего

Дата подписи:

Подпись проверяющего

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

Отчет не вопрос согласия по обработке персональных данных и иной конфиденциальной информации, предоставленных в открытом доступе. Предоставленная информация не подлежит использованию в коммерческих целях.

Руководитель ВКР

«10» 06. 2026 год _____ Пронин И.А.

подпись *фамилия, инициалы*

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(обязательное)

Презентация к ВКР

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
Пензенский государственный университет (ПГУ)
Кафедра нано- и микроэлектроники

Иноятов Джалолиддин Илхомович

МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕНСОРНОГО ОТКЛИКА ДАТЧИКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА

Научный руководитель – д.т.н., доцент, заведующий кафедрой нано- и микроэлектроники Пронин И.А.

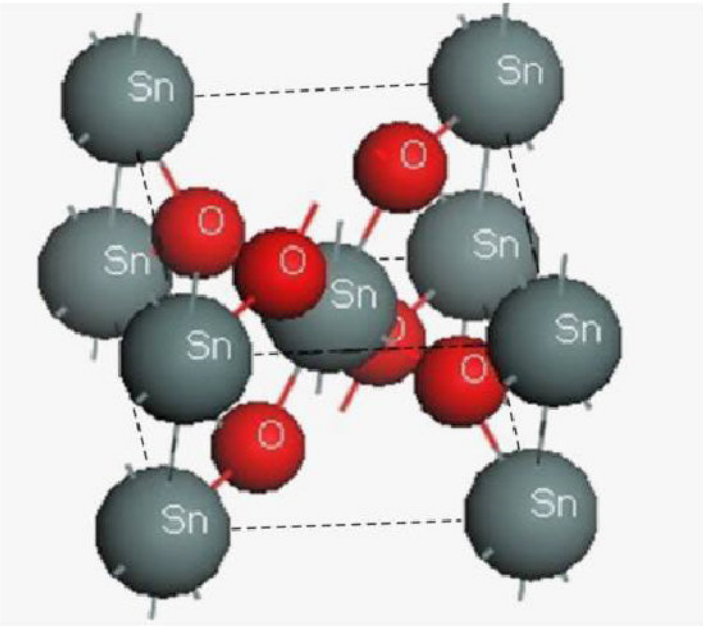
Цели и задачи ВКР

Цель работы: моделирование сенсорного отклика датчика на основе пленки диоксида олова для установления зависимостей между свойствами материала и его чувствительностью к газовой среде.

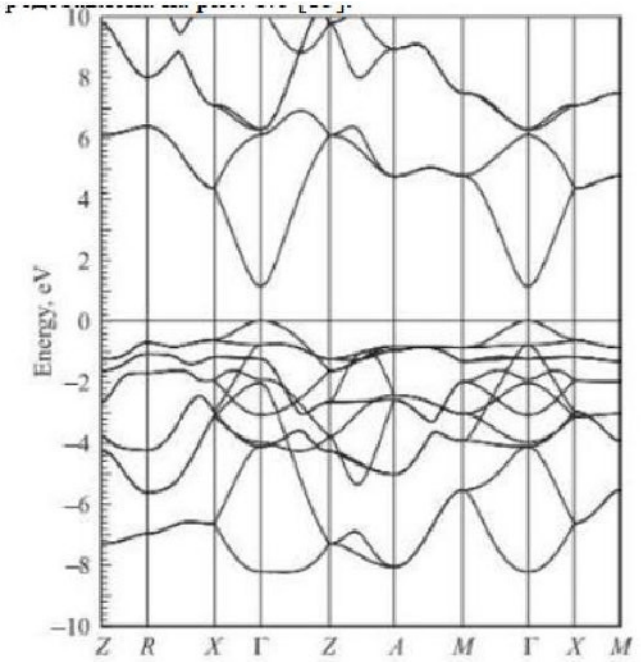
Задачи:

- провести литературный обзор по тематике исследования;
- провести теоретическое исследование свойств диоксида олова;
- провести моделирование сенсорного отклика датчика на основе пленки диоксида олова.

Кристаллическая и зонная структуры диоксида олова

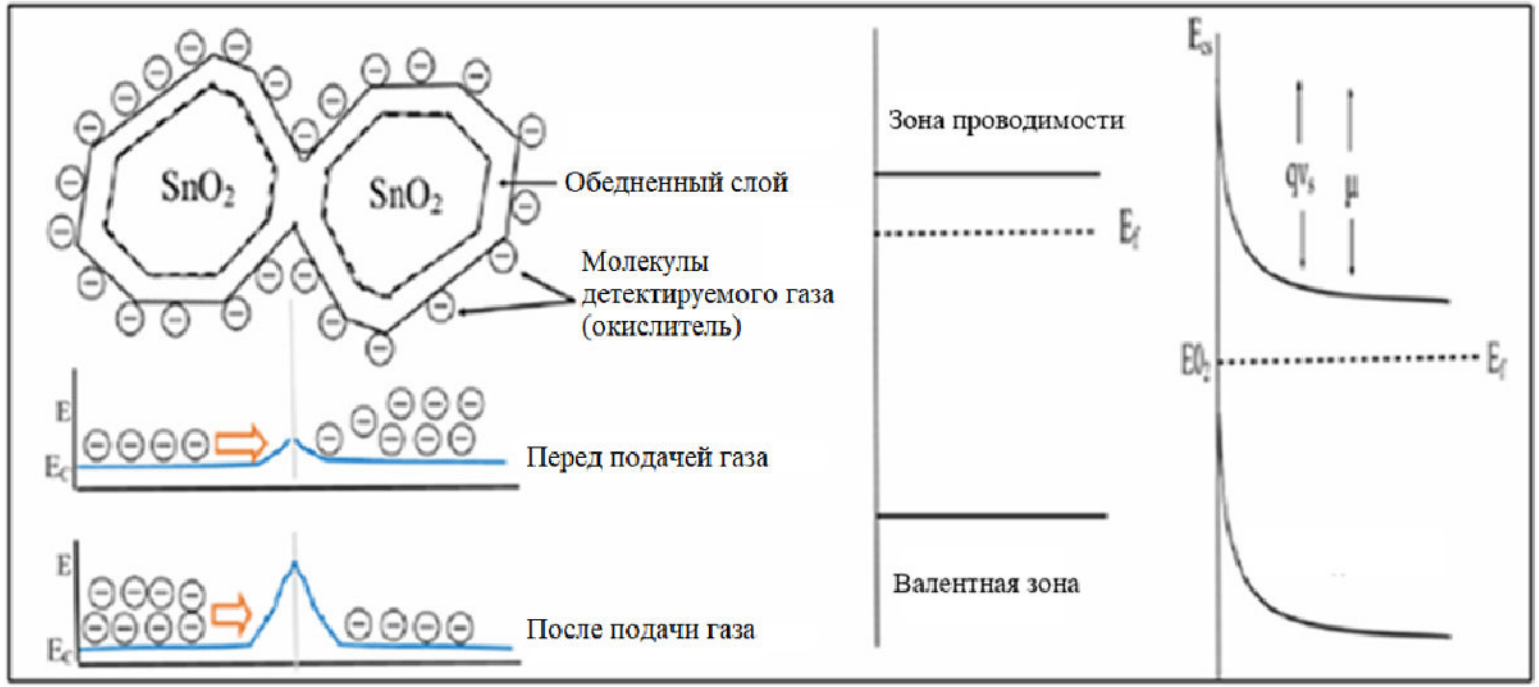


Кристаллическая структуры диоксида олова



Зонная структуры диоксида олова

Механизм газочувствительности диоксида олова



Схематическое изображение механизма работы тонкопленочного газового датчика на основе диоксида олова

Синтез плёнок диоксида олова золь-гель методом

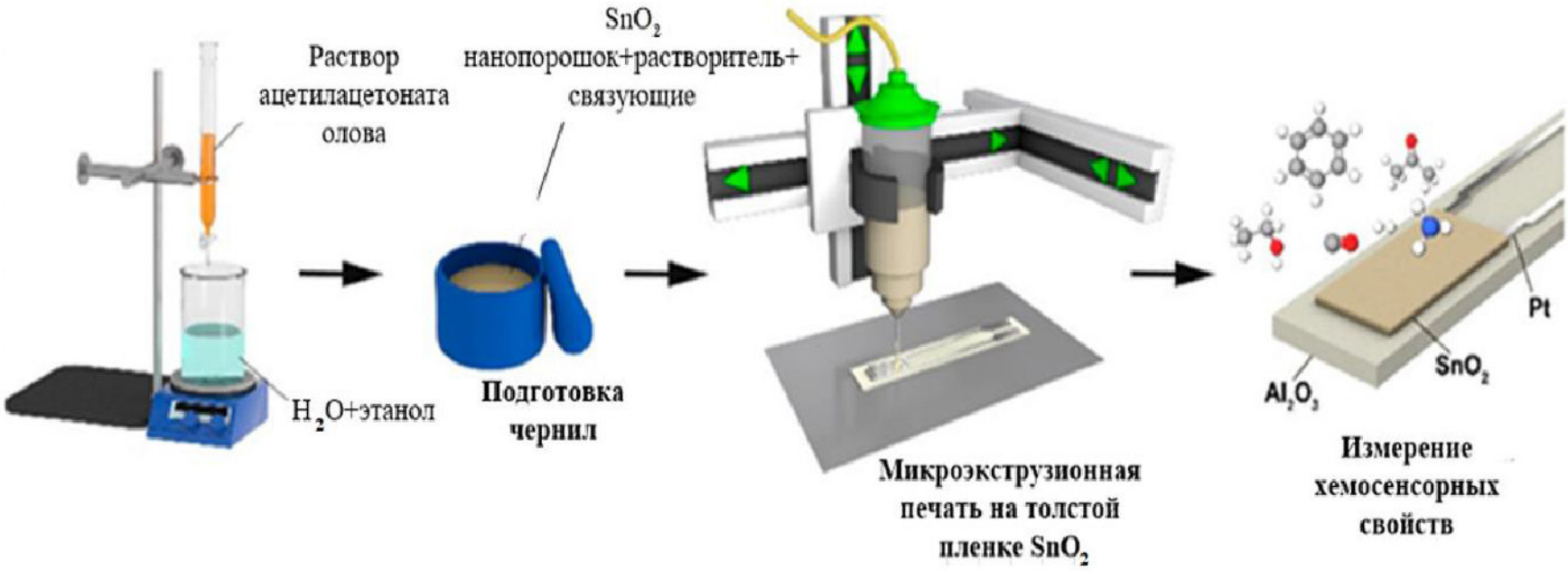
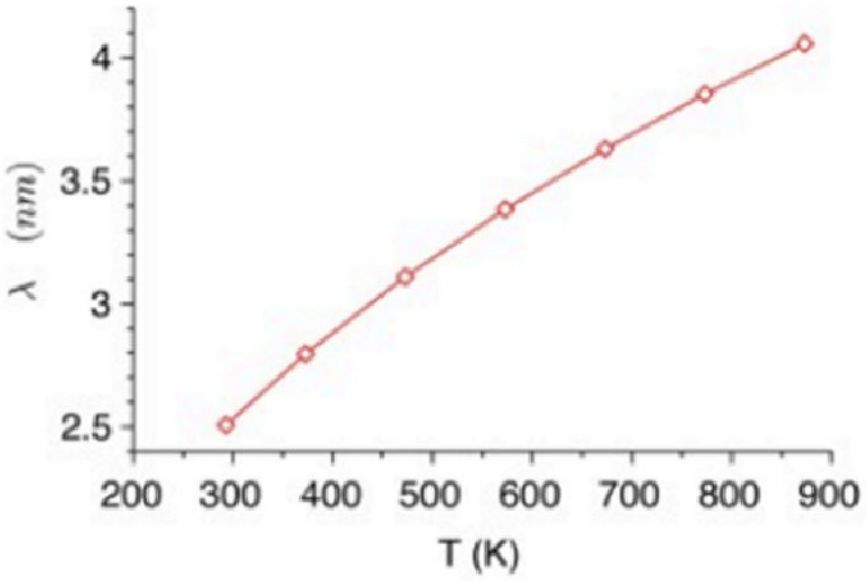


Схема технологического процесса изготовления пленок SnO_2 методом золь-гель

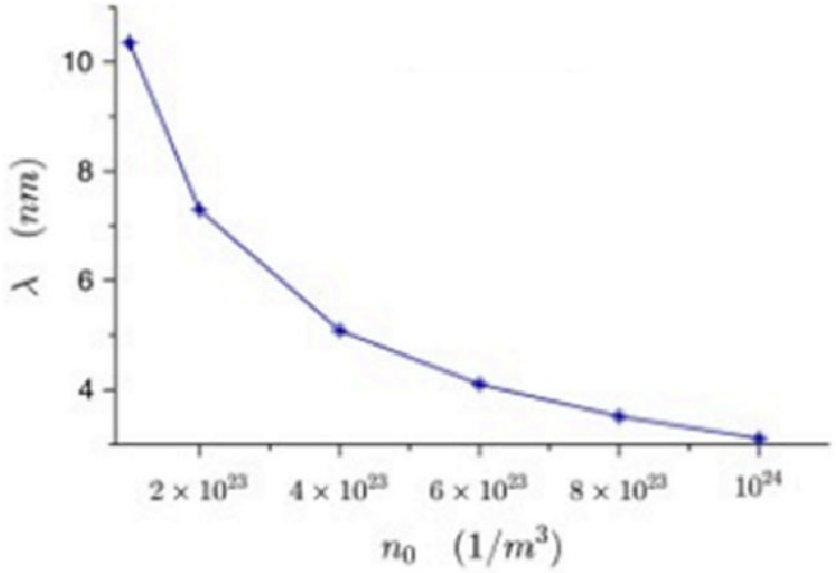
Зависимость длины экранирования от температуры



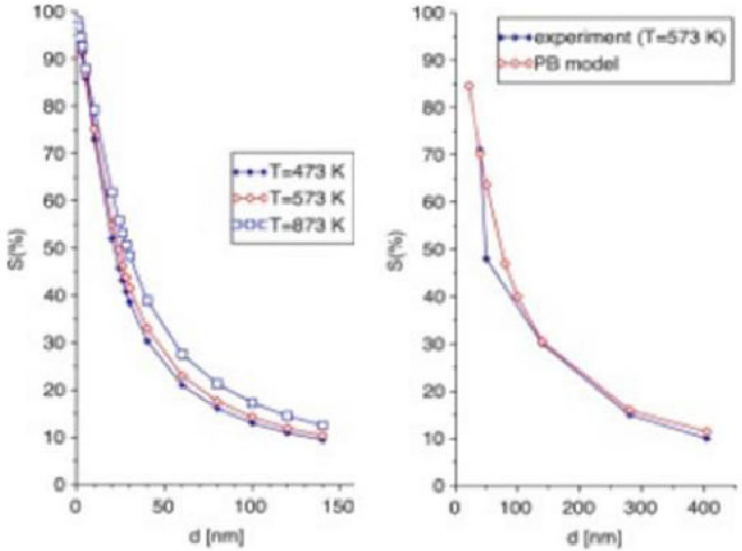
На рисунке показана зависимость длины обедненной области от температуры для нанопроволоки с концентрацией свободных носителей заряда (электроны) $2{,}3 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$.

Зависимость длины экранирования от концентрации носителей заряда

На рисунке представлена зависимость длины экранирования Дебая нанопроволоки диоксида олова от концентрации свободных носителей заряда (электроны) при температуре 300 К.



Зависимость сенсорного отклика от размера зерна материала



а) б)

а) - отклик S как функция диаметра нанопроволоки d при трех температурах;
б) – сравнение смоделированного отклика (сплошная линия) с экспериментальными данными

Выводы по работе

1. Проведен литературный обзор свойств диоксида олова;

2. Проведен обзор методов синтеза плёнок диоксида олова, включая золь-гель технологию;

3. Исследован механизм газочувствтельности плёнок диоксида олова;

4. Разработана простая модель газочувствтельности плёнок диоксида олова, коррелирующая с экспериментальными результатами.

Спасибо за внимание!