

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”  
Факультет електроніки  
Кафедра електронної інженерії

До захисту допущено  
Завідувач кафедри  
В. І. Тимофєєв  
“ ” 20\_\_ р.

Дипломна робота  
освітнього рівня «бакалавр»  
за спеціальністю 153 мікро- та наносистемна техніка  
на тему: «Моделювання характеристик хімічного  
сенсору на основі оксиду цинку»

Виконав студент 4 курсу, групи ДМ-71  
Лисак Олександр Олексійович

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Керівник зав. каф. ЕІ д. т. н., професор Тимофєєв В.І.  
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент доцент кафедри мікроелектроніки, к.т.н.,  
доц. Волхова Т.Л.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає  
запозичень з праць інших авторів без відповідних  
посилань.

Студент

(підпис)

Київ - 2021 року

**Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”**

Факультет електроніки  
Кафедра електронної інженерії  
Освітній рівень «бакалавр»  
за спеціальністю 153 мікро- та наносистемна техніка

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ В. І. Тимофєєв  
“    ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**З А В Д А Н Н Я  
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ**

\_\_\_\_\_ Лисаку Олександр Олексійовичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

Тема роботи «Моделювання характеристик хімічного сенсору на основі оксиду цинку»

керівник роботи д. т. н., професор Тимофєєв В.І. \_\_\_\_\_,  
( прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від “24” травня 2021 року No 1316-с

2. Строк подання студентом роботи \_\_\_\_\_ 08 червня 2021 року

3. Вихідні дані до роботи: математичне моделювання сенсору газу для аналізу чутливості в залежності від електрофізичних параметрів низькорозмірної структури і температури

4. Зміст дипломної роботи (перелік питань, які потрібно розробити)

1 Основні властивості низькорозмірних транзисторних структур. 2 Методи теплового аналізу транзисторних структур. 3 Моделювання низькорозмірних транзисторних структур.

5. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслень, плакатів, презентацій тощо)

Слайди презентації для захисту.

## 6. Консультанти розділів роботи

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата   |                  |
|--------|-------------------------------------------|----------------|------------------|
|        |                                           | завдання видав | завдання прийняв |
|        |                                           |                |                  |
|        |                                           |                |                  |

7. Дата видачі завдання 13 квітня 2021 року

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з/п | Назва етапів виконання дипломної роботи                                           | Строк виконання етапів роботи | Примітка |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------|
| 1     | Підбір підручників, статей, інтернет-ресурсів для використання у дипломній роботі | 19 квітня 2021                |          |
| 2     | Написання розділів пояснювальної записки                                          | 17 травня 2021                |          |
| 3     | Чисельне моделювання залежностей чутливості від параметрів моделі                 | 29 травня 2021                |          |
| 4     | Аналіз отриманих результатів                                                      | 2 червня 2021                 |          |
| 5     | Оформлення пояснювальної записки відповідно до вимог нормоконтролю                | 4 червня 2021                 |          |
| 6     | Проходження перевірки на плагіат та нормоконтроль                                 | 8 червня 2021                 |          |
|       |                                                                                   |                               |          |
|       |                                                                                   |                               |          |

Студент



( підпис )

Лисак О.О.

(прізвище та ініціали)

Керівник роботи

( підпис )

(прізвище та ініціали)

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 50 с., 3 ч., 4 табл., 16 рис., 13 джерел.

### МОДЕЛЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ХІМІЧНОГО СЕНСОРУ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ

Об'єктом розгляду є моделювання чутливості газового сенсору на основі оксиду цинку.

Метою роботи є проведення аналізу характеристик сенсору від електрофізичних параметрів на основі математичної моделі.

Об'єктом є чутливість газового сенсору з нанодротоми на поверхні чутливого елементу.

Перший розділ присвячений методам виготовлення наноструктур, розгляду існуючих варіантів сенсорів, обрано стрижневу топологію наноструктури, наведено характеристики деяких існуючих сенсорів кисню.

У другому розділі наведено математичну модель для розрахунку параметрів газового сенсору, аналітичні вирази і апроксимації для розрахунку характеристик сенсору, особливості газового сенсору з нанодротоми.

У третьому розділі наведено результати моделювання та аналіз чутливості сенсора у залежності параметрів структури та температури.

## ABSTRACT

Explanatory note: 50 p., 3 p., 4 tables, 16 figures, 13 references.

### ZnO-BASED CHEMICAL SENSOR CHARACTERISTICS

The object of consideration is the sensitivity of the gas sensor based on ZnO.

The aim of the work is to analyze the characteristics of the sensor from certain parameters of the created model.

The object of the study is the sensitivity of the gas sensor depending on the presence of nanowires on the surface of the sensitive element.

The first section is devoted to the methods of nanostructure fabrication, consideration of existing sensor variants, the rod model of nanostructure is chosen, then the characteristics of some existing oxygen sensors are given.

The second section explained the developed model for calculating the parameters of the gas sensor, gave the formulas for which calculations are performed in the Matlab program. The general principle of operation of the gas sensor on nanotubes was explained.

The third section presents the results of the program, which simulated the sensitivity characteristic depending on the entered parameters.

The dependence of everyday life on the products of the semiconductor industry has led to tremendous growth in this industry. Progress requires the development of smaller and smaller devices with higher speed, flexibility, better performance and lower cost. This demand has led to the development of new technologies and materials to meet the demands of the growing semiconductor industry.

Nanotechnology, in which products contain very small particles and exhibit special properties, is one of the most recent and active research areas. In this regard, thin-film technology plays an important role, which allows very thin layers (from a few nanometers to the angstrom level) of semiconductor material to be deposited onto a support substrate. The resulting material demonstrates new mechanical, chemical, optical and electrical

properties down to the nanometer scale as a result of surface and quantum confinement effects.

A thin film is defined as a very thin layer (10 nm to 1–2  $\mu\text{m}$ ) of material applied to a carrier material (substrate) by controlled condensation of vapors, ions or molecules through a physical or chemical process. This technology is known as thin film technology. Thin films are applied to a wide variety of substrates. Depending on the material, thin films can be classified into different categories: for example, metallic, dielectric, organic or semiconducting films.

The material can be in monocrystalline, polycrystalline or amorphous forms. The properties of thin films are completely different from their bulk shape. Bulk materials have fixed properties, while the properties of thin films and devices depend on surface quality, not volume. In addition, the properties of thin films can be controlled by various methods such as doping, changing the thickness, or surface treatment. Multilayer thin films can exhibit completely unknown properties. Thin-film technology also makes efficient use of raw material. The progressive development of thin-film technology has resulted in its extensive use in fields of optics, electronics, aircraft, defence, space science and other industries.

The categories A Short Review on Properties and Applications of Zinc Oxide Based Thin Films and Devices ZnO as a promising material for applications in electronics, optoelectronics, biomedical and sensors in which thin-film technology finds applications are mechanical, chemical, thermal, electrical, magnetic, electronic, chemical, optical and optoelectronic. The main applications of thin- film technology primarily include optical coatings and semiconductor thin film devices.

A thin film of materials can be deposited from the gas, vapour, liquid or solid phase. With advances in nanotechnology and thin film deposition techniques, significant interest has been developed in recent years for the development of photovoltaic devices, batteries, sensors, information storage, lighting and large-area electronics. Various materials like silicon, GaN, gallium arsenide and oxide-based semiconductors (including ZnO) have

continued to receive considerable attention for fundamental as well as application-oriented research. However, research interest in ZnO is enormously growing because of its excellent optical, electrical, magnetic, piezoelectric, catalytic and gas-sensing properties that make it specifically attractive for nanoelectronic, optoelectronic, nanophotonic and piezoelectric devices.

A gas sensor is a device that can be used to detect various gases, such as ethanol, liquefied gas, CO<sub>2</sub> and CO gases, and so on. The basis of their work is the ability to change the conductivity of sensitive material in the presence of a certain gas.

The first generation of MOS gas sensors was based on thick SnO<sub>2</sub> films. The main advantages of MOS gas sensors are small size and low power consumption, as well as simple design, good sensitive properties and high compatibility with various materials and technologies.

Recently, various morphologies of MES (metal oxide-semiconductor) nanostructures have emerged, such as wire, tape, rod, and tetrapods (structures of four separate bonded nanowires) that have been extensively studied for use in gas sensors. It is well known that the sensitivity characteristics of these sensors strongly depend on the morphology of the structure of the MES.

Thanks to new nanotechnologies, the sensitivity of gas sensors has been significantly increased. These nanotechnologies are based on various methods, such as the method of pulsed laser deposition, chemical vapor deposition, thermal evaporation, metal catalysis.

Gas sensors have many important applications, such as environmental pollution control, fire detection, air analyzer in the breathalyzer, industrial production control process or to detect harmful gas leaks in the mine, and others.

Oxide-based semiconductor gas sensors are easy to manufacture, have a relatively low cost and their surfaces have good sensitivity to the measured gas. It consists of three main components of sensitive material, electrodes and a heater.

To increase the sensitivity of the film surface should have a high surface porosity for better adsorption of gases.

Zinc oxide (ZnO) is physically and chemically stable and is a promising choice for implementation in the form of a thin film of a gas sensor. Doping ZnO with appropriate elements in appropriate amounts increases the surface porosity of the material, thereby improving the selectivity of probing and the response time of the film.

The main characteristics of gas detection are gas reaction, response time, recovery time, selectivity, detection limit, stability and recyclability. The use of various ZnO nanomaterials, such as nanostrings, nanowires, quantum dots, thin films and nanowires, can improve the parameters of the gas sensor. Various factors, such as the concentration of the detected gas, annealing temperature, ZnO morphology and particle size, relative humidity, operating temperatures significantly affect the characteristics of the sensors.

Typically, gas sensors based on MOS nanostructures show high sensitivity and sometimes up to several hundred times higher than the sensitivity of a conventional MOS sensor at a moderate concentration. On the other hand, sensors based on larger MOS structures, for example, on thin films or micro-tetrapods show less sensitivity.

The relevance of the study of ZnO is due to the possibility of creating transparent conductive coatings - thin films with high values of conductivity and transparency in the visible region of the spectrum. Crystalline indium tin oxide and amorphous indium zinc oxide are currently used as materials for transparent electrodes. However, due to the high cost of indium, the search for alternative transparent conductive coatings with a minimum content of indium is an urgent task.

Doped zinc oxide materials are an alternative to ITO. Considerable attention is also paid to doped nanocrystalline zinc oxide in connection with the possibility of creating miniature gas sensors.

In recent years, a number of reviews and books have been published on zinc oxide and its properties. In the literature, there are works devoted to the study of the electrophysical properties of zinc oxide doped with gallium and indium.

It is noted that the introduction of doping impurities leads to a complex distribution of doping impurities between the surface and the volume of the semiconductor, affects the

microstructure, surface reactivity, optical, electrophysical and, therefore, sensory properties of materials.

The main research in this area is of a technological nature and is aimed at selecting the optimal composition (concentration of donor impurities) or processing conditions (temperature and annealing atmosphere) to obtain the required values of the conductivity or mobility of charge carriers.

Further progress in the field of gas sensors is ensured through the use nanostructured architectures, such as one-dimensional and quasi-one-dimensional blocks, nanowires, nanotubes, nanofibers, hollow spheres, hemispheres, thin-walled nanostructures, etc.

Features of these structures are large surface area, high porosity and effective depletion. Note that, despite progress in the development of such sensors, some issues remain insufficiently studied. In particular, there are difficulties in constructing general ones mathematical models that would describe the operation of sensors; developed models are either very simplified or the same applies only to certain processes that occur during contact of the sensor with the environment Wednesday.

This is obviously due to the wide range of physical phenomena manifested in real operating conditions of the sensor, and significant possible variations in operating conditions. In addition, experimental studies of sensors based on different materials and / or different architectures are not typically systemic, focusing on analyzing the results obtained for specific embodiments.

## ЗМІСТ

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВСТУП.....                                                                                                | 11 |
| 1 АНАЛІЗ МЕТОДІВ МОДЕЛЮВАННЯ, КОНСТРУКЦІЙ ТА ТЕХНОЛОГІЙ<br>ВИГОТОВЛЕННЯ СЕНСОРІВ ГАЗУ НА ОСНОВІ ZnO ..... | 13 |
| 1.1 Огляд властивостей тонких плівок та пристроїв на основі оксиду цинку ZnO .....                        | 14 |
| 1.2 Типи сенсорів.....                                                                                    | 16 |
| 1.3 Конструкції та технології виготовлення сенсорів газу на ZnO.....                                      | 21 |
| 1.4 Використання наноструктур .....                                                                       | 21 |
| 1.5 Моделювання датчика Ni:ZnO на основі польової структури Шотткі....                                    | 24 |
| 1.6 Хемірезистори на основі наночастинок металів.....                                                     | 26 |
| 1.7 Сенсори на основі квантових точок .....                                                               | 28 |
| 1.8 Сенсори на основі нанониток .....                                                                     | 29 |
| 2.1 Аналітична модель сенсора .....                                                                       | 33 |
| 2.2 Датчик газу на основі оксиду металу .....                                                             | 35 |
| 2.3 Датчик газу на основі оксиду металу <i>p</i> -типу .....                                              | 35 |
| 2.4 Аналіз топологічних параметрів сенсора.....                                                           | 37 |
| 2.5 Розрахунок збідненого шару.....                                                                       | 38 |
| 2.6 Висновки до розділу.....                                                                              | 41 |
| 3 МОДЕЛЮВАННЯ ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ СЕНСОРУ ГАЗУ НА ZnO .....                                             | 42 |
| 3.1 Вхідні дані моделі .....                                                                              | 42 |
| 3.2 Отримані результати .....                                                                             | 43 |
| 3.3 Висновки до розділу 3.....                                                                            | 47 |
| ВИСНОВКИ .....                                                                                            | 48 |
| ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ .....                                                                            | 49 |

## ВСТУП

В останні десятиліття газові датчики створювалися на основі напівпровідників оксиду металу (MOS – metal-oxide-semiconductor) і досліджувались у різних галузях для широкого спектру застосування. Датчик газу - це пристрій, який можна використовувати для виявлення різних газів, таких як етанол, зріджений газ, газ  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$  тощо. Основою їх роботи є властивість змінювати провідність чутливого матеріалу в присутності певного газу.

Перше покоління газових датчиків MOS базувалося на товстих плівках  $\text{SnO}_2$ . Основними перевагами газових датчиків MOS є невеликі розміри та низьке енергоспоживання, а також проста конструкція, хороші чутливі властивості та висока сумісність з різними матеріалами та технологіями.

Останнім часом з'явилися різні морфології наноструктур МОН (метал-оксид-напівпровідник), такі як дротові, стрічкоподібні, стрижневі і тетраподи (конструкції з чотирьох окремих зв'язаних нанониток), що широко досліджувались для застосування у газових датчиках. Загально відомо, що характеристики чутливості цих датчиків сильно залежать від морфології структури МОН.

Завдяки новим нанотехнологіям чутливість газових сенсорів вдалося значно підвищити. Ці нанотехнології базуються на різних методах, таких як метод імпульсного лазеросадження (PLD), хімічне осадження з парової фази (CVD), термічне випаровування, каталізування металом [1].

Газові датчики мають багато важливих застосувань, такі, як контроль забруднення навколишнього середовища, виявлення пожежі, аналізатор повітря в алкодетекторі, промисловий процес контролю виробництва або для виявлення шкідливих витоків газу у шахті та ін.

Напівпровідникові газові датчики на основі оксиду легко виготовити, в них порівняно мала собівартість і їх поверхні мають хорошу чутливість до вимірюваного

газу. Він складається з трьох основних компонентів чутливого матеріалу, електродів та нагрівача.

Для підвищення чутливості поверхня плівки повинна мати високу пористість поверхні для кращого адсорбування газів [1].

Оксид цинку (ZnO) є фізично і хімічно стабільним і є перспективним вибором для реалізації у вигляді тонкої плівки датчика газу. Легування ZnO відповідними елементами у відповідних кількостях збільшує поверхневу пористість матеріалу, тим самим покращуючи селективність зондування та час відгуку плівки [1].

Отже, завдання дипломної роботи є актуальним і полягає в аналізі залежності чутливості сенсору від площі адсорбційної поверхні чутливої зони на основі математичної моделі.

Метою роботи є проведення теоретичного аналізу характеристик сенсору від електрофізичних параметрів структури на основі запропонованої математичної моделі.

Об'єктом є характеристики сенсору газу з нанострижнями на поверхні чутливого елемента.

## 1 АНАЛІЗ МЕТОДІВ МОДЕЛЮВАННЯ, КОНСТРУКЦІЙ ТА ТЕХНОЛОГІЙ ВИГОТОВЛЕННЯ СЕНСОРІВ ГАЗУ НА ОСНОВІ ZnO

Залежність повсякденного життя від продуктів напівпровідникової промисловості призвело до величезного росту цієї галузі. Прогрес вимагає розвитку все менших і менших пристроїв з більшою швидкістю, гнучкістю, кращою продуктивністю і малою собівартістю. Цей попит призвів до розвитку нових технологій та матеріалів, що відповідають цим вимогам.

Нанотехнології, в яких готові вироби містять дуже маленькі частинки і демонструють особливі властивості, є одним із найновіших та активних напрямків досліджень. З огляду на це, тонко плівкова технологія відіграє важливе значення, вона дозволяє осаджувати дуже тонкі шари (до кількох нанометрів) напівпровідникового матеріалу на опорній підкладці.

Отриманий матеріал демонструє нові механічні, хімічні, оптичні та електричні властивості, але зменшення розміру до нанометрової шкали, викликає деякі труднощі у зв'язку з поверхневими та квантовими ефектами. Тонка плівка визначається як дуже тонкий шар (10 нм до 1–2 мкм) матеріалу, нанесеного на підкладку шляхом контрольованої конденсації парів, іонів або молекул фізичним або хімічним процесом.

Тонкі плівки формуються на широкому діапазоні субстратів. Тонкі плівки можна класифікувати на основі матеріалу на різні категорії: наприклад металеві, діелектричні, органічні або напівпровідникові плівки. Матеріал може бути в монокристалічний, полікристалічний або аморфній формі. Властивості тонких плівок повністю відрізняється від їх об'ємної форми [2].

Матеріали об'ємної форми мають фіксовані властивості, тоді як властивості тонких плівок та пристроїв залежать від якості поверхні, а не основної маси. Крім

того, властивості тонких плівок можна модулювати за допомогою різних методів, такі як легування, варіювання товщини або поверхнева обробка.

Поступовий розвиток тонко плівкової технології, включаючи наноструктури, обумовило її широке використання у мікро- та нанoeлектроніці.

### 1.1 Огляд властивостей тонких плівок та пристроїв на основі оксиду цинку ZnO

Основними застосуваннями технології тонких плівок є, у першу чергу, оптичні покриття і напівпровідникові тонко плівкові пристрої. Різні застосування тонко плівкової технології наведено у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 - Застосування технології тонких плівок

| Категорія               | Типове застосування                                                                                                                                                          |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Техніка та проектування | Захисні шари та покриття з низьким тертям для зменшення зносу, корозії та ерозії; високотемпературна корозія; пасивація поверхні; декоративні покриття; каталітичні покриття |
| Оптоелектроніка         | Фотодетектори; рідкокристалічний дисплей (РК); тонко плівкові транзистори (TFT); оптична пам'ять; лазер;                                                                     |
| Оптика                  | Інтегрована оптика; антирефлекторні та високовідбівні покриття (лазерні дзеркала, інтерференційні фільтри, дзеркала); роздільник променя; тонкоплівковий поляризатор         |
| Електроніка             | Активні тонкоплівкові елементи (діоди, транзистори); пасивні тонкоплівкові елементи (резистори, конденсатори); великі інтегральні схеми (VLSI)                               |

Продовження таблиці 1.1

|             |                                                                                     |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Кріотехніка | Надпровідні квантові інтерференційні пристрої (СКВІДИ);<br>надпровідні тонкі плівки |
| Сенсори     | Датчики газу; біосенсори                                                            |

На рисунку 1.1 показана класифікація різних методів осадження тонкої плівки.



Рисунок 1.1 - Класифікація методів осадження тонких плівок

У зв'язку з новими досягненнями у галузі нанотехнологій і тонких плівок, значний інтерес викликали інтерес такі матеріали, як кремній, GaN, арсенід галію та напівпровідники на основі оксидів (включаючи ZnO).

Однак дослідницький інтерес до ZnO надзвичайно зростає завдяки своїм чудовим оптичним, електричним, магнітним, п'єзоелектричним, каталітичним і газочутливим властивостям, які роблять ZnO привабливим для нанoeлектроніки, оптоелектроніки, нанофотоніки та п'єзоелектричних приладів.

Через цікаві та багатофункціональні властивості останнім часом наноструктури ZnO розглядаються як чудовий матеріал для виготовлення високочутливих та селективних газових датчиків. Таким чином, наноматеріали ZnO широко

використовуються для виготовлення ефективних газових датчиків для виявлення різних небезпечних та токсичних газів.

Основні характеристики детектування газу це реакція газу, час відгуку, час відновлення, селективність, межа виявлення, стабільність та можливість вторинної переробки. За допомогою використання різних наноматеріалів ZnO, таких як наноструни, нанодроти, квантові точки, тонкі плівки та нанопрокладки можна поліпшити параметри газового сенсору. Різні фактори, такі як концентрація детектованого газу, температура відпалу, морфологія ZnO та розміри частинок, відносна вологість, робочі температури суттєво впливають на характеристики сенсорів [3].

## 1.2 Типи сенсорів

Під час систематизації сенсорів часто розглядають принцип їх дії, який може бути обумовлений фізичними або хімічними явищами і властивостями. На рис. 1.2 наведена узагальнена функціональна схема вимірювання за допомогою хімічного сенсора. Існує безліч явищ, ефектів і видів перетворення енергії, які можуть бути використані для побудови сенсорів. У таблиці 1.2 наведені приклади таких явищ і ефектів [4].

Таблиця 1.2 – Явища, на яких засновані сенсори

| <b>Ефект, явище, властивість</b>                                    | <b>Фізична сутність перетворення</b>                                                                            |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Продовження таблиці<br>1.2 Ефект Зеєбека<br>(Температура → напруга) | Виникнення ЕРС у колі з біметалічними сполуками за різних значень температур спаїв                              |
| Теплопровідність<br>(Теплова енергія → зміна фізичних властивостей) | Перехід теплоти всередині фізичного об'єкта з області з вищою в область з більш низькою температурою            |
| Теплове випромінювання<br>(теплова енергія → інфрачервоні промені)  | Оптичне випромінювання за підвищення температури фізичного об'єкта                                              |
| Піроелектричний ефект<br>(Температура → напруга)                    | Виникнення електричних зарядів на гранях деяких кристалів за підвищення температури                             |
| Ефект фотопровідності<br>(Світло → електричний опір)                | Зміна електричного опору напівпровідника під час його опромінення світлом                                       |
| Ефект Фарадея<br>(світло і магнетизм → світло)                      | Поворот площини поляризації лінійно поляризованого світлового променя, що проходить через парамагнітну речовину |
| П'єзоелектричний ефект (тиск → напруга)                             | Виникнення різниці потенціалів на гранях сегнетоелектрика, який знаходиться під тиском                          |

Продовження таблиці 1.2

|                                                                   |                                                                                                               |
|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ефект Доплера (звук, світло → частота)                            | Зміна частоти під час взаємного переміщення об'єктів у порівнянні з частотою, коли ці об'єкти нерухомі        |
| Хімічні властивості<br>(Інформація про хімічний зв'язок → сигнал) | Біохімічний перетворювач перетворює інформацію хімічних зв'язків у фізичну або хімічну властивість або сигнал |



Рисунок 1.2 - Функціональна схема вимірювання за допомогою хімічного сенсора

Енергетичні властивості вхідних величин датчиків дозволяють розділити їх за видами вхідних величин на активні і пасивні. В активних датчиках вхідні величини

мають енергетичну природу (напруга, струм), у пасивних - вхідні величини мають неенергетичний характер (електричні ємність, опір).

За кількістю величин, що вимірюються і перетворюються, можна виділити одновимірні датчики, які оперують з однією величиною, і  $n$ -мірні (багатовимірні), що сприймають кілька ( $n$ ) вхідних величин. При цьому багатовимірні сенсори можуть мати спільні елементи і тому можуть бути простіше сукупності одновимірних датчиків, що сприймають стільки ж величин.

За кількістю вимірювальних функцій можна виділити однофункціональні і багатфункціональні датчики. Багатфункціональні можуть, крім основної функції (сприйняття величини і формування вимірювального сигналу), виконувати ряд додаткових функцій.

Багатфункціональні датчики іноді називають також інтелектуальними. До таких датчиків, в принципі можна віднести аналогові і цифрові датчики з підсумовуванням сигналів, з адаптивними режимами роботи і параметрами, з аналого-цифровим перетворенням, з метрологічним обслуговуванням і датчики з вбудованими мікропроцесорами.

До додаткових функцій багатфункціональних сенсорів можна віднести наступні:

- операції обробки даних і фільтрацію
- корекцію похибок
- зберігання сигналів
- перетворення «поля» сигналів в зображення
- захист від впливу перешкод

За кількістю перетворень енергії датчики можна розділити на одноступінчасті і багатоступінчасті.

За технологією виготовлення сенсори можна розділити на елементні, які виготовляються з набору окремих елементів, і інтегральні, в яких всі складові елементи датчика виготовляються одночасно за інтегральною технологією.

Особливо виділяються біологічні датчики, в яких в якості чутливих елементів використовується рецепторна частина біологічних органів чуттів, ферменти та інші речовини, а також - електронна частина, що формує вимірювальні сигнали.

З взаємодії з джерелами інформації датчики діляться на контактні і безконтактні (дистанційної дії).

З виду вимірювальних сигналів датчики діляться на аналогові і цифрові . Для аналізу роботи аналогових і цифрових датчиків повинен бути використаний відповідний виду аналізованих сигналів математичний апарат.

У даний час існує тенденція збільшення числа і ускладнення функцій, які виконуються сенсорами. Особливо це характерно для інтегральних датчиків, які можуть включати до свого складу додаткові пристрої. Такі датчики здатні служити основою для створення вимірювальних систем, що дозволяють здійснювати збір, обробку, зберігання і розподіл інформації.

До сучасних датчиків пред'являються наступні основні вимоги:

- високі якісні характеристики: чутливість, точність, лінійність, відтворюваність показань, швидкість відгуку, взаємозамінність, відсутність гістерезису і велике відношення сигнал-шум;
- висока надійність: тривалий термін служби, стійкість до зовнішнього середовища, безвідмовність в роботі;
- технологічність: малі габарити і маса, простота конструкції, інтегральне виконання, низька собівартість.

### 1.3 Конструкції та технології виготовлення сенсорів газу на ZnO

Набули поширення, нанодроти MOS, синтезовані методом термічного окислення. Ця технологія успішно використовується для синтезу ZnO або CuO шляхом простого нагрівання чистих Zn і Cu.

Процес зазвичай проводять у циліндричній печі. Для синтезу нановолокна ZnO, як показано на рис. 1.3, екрановані тонкі плівки або товсті плівки Zn випаровуються на підкладці. Потім їх спікають при температурі в межах 500-700°C для формування наноструктури [6].

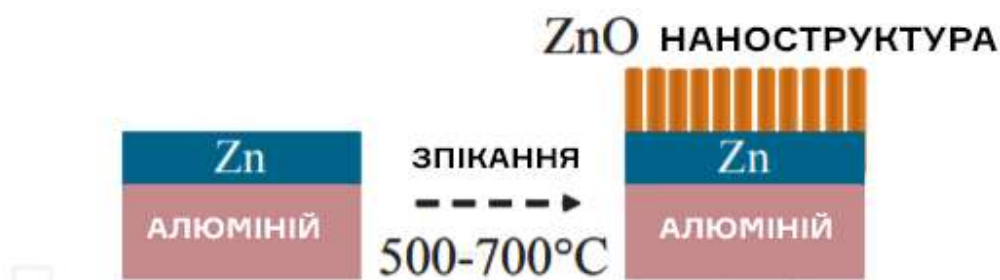


Рисунок 1.3 - Принципова схема синтезу ZnO нанодроту на підкладці з оксиду алюмінію за технологією термічного окислення.

### 1.4 Використання наноструктур

Чутливість датчиків на основі об'ємних і тонкоплівкових MOS зазвичай низька. Вдосконалення сенсорів щодо підвищення чутливості можливо за допомогою

декількох методик. Дві технології, які зазвичай використовуються для поліпшення чутливості:

- 1. MOS-датчики на основі різних наноструктур, таких як нанодроти, нанострічки, наночастинки, нанотрубки є чудовими кандидатами для отримання надвисокої чутливості завдяки високому відношенню поверхні до об'єму. Велике відношення поверхні до об'єму означає, що значна частка атомів (або молекул) має велику концентрацію на поверхні. Так, реакція між цільовим газом та хімічно активними речовинами ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2$  і  $OH$ ) на поверхні може збільшитися.
- 2. Додавання благородного металу. Благородні метали, такі як Au, Pt, Pd та Ag на поверхні MOS, можуть виступати каталізатором для модифікування поверхневих реакцій MOS, що призводить до збільшення чутливості.

Зазвичай датчики газу на основі MOS-наноструктур демонструють високу чутливість і іноді до декількох сотень раз перевищують чутливість над звичайним MOS-датчиком за помірної концентрації. З іншого боку, датчики на основі більших за розмірами MOS-структурах, наприклад, на тонких плівках або мікро-тетраподах демонструють меншу чутливість [6].

Чутливість залежить від розміру та морфології сенсору, що пояснюється з точки зору двох важливих параметрів, включаючи відношення поверхні до об'єму та розміри збідненого шару [5].

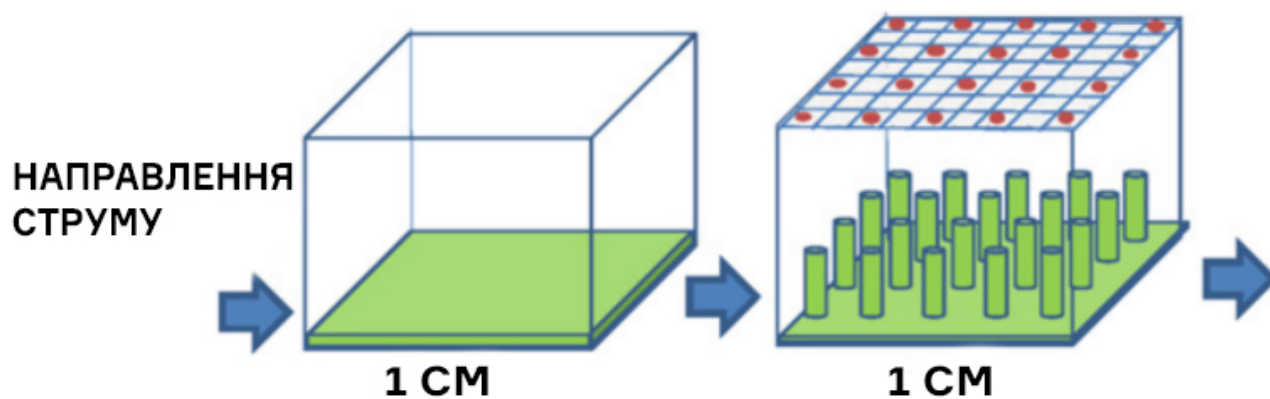


Рисунок 1.4 - Нанесення нанодотів на кристал

Регулюючи діаметр нанодотів можна керувати чутливістю сенсора, як показано на рис. 1.5 [5].

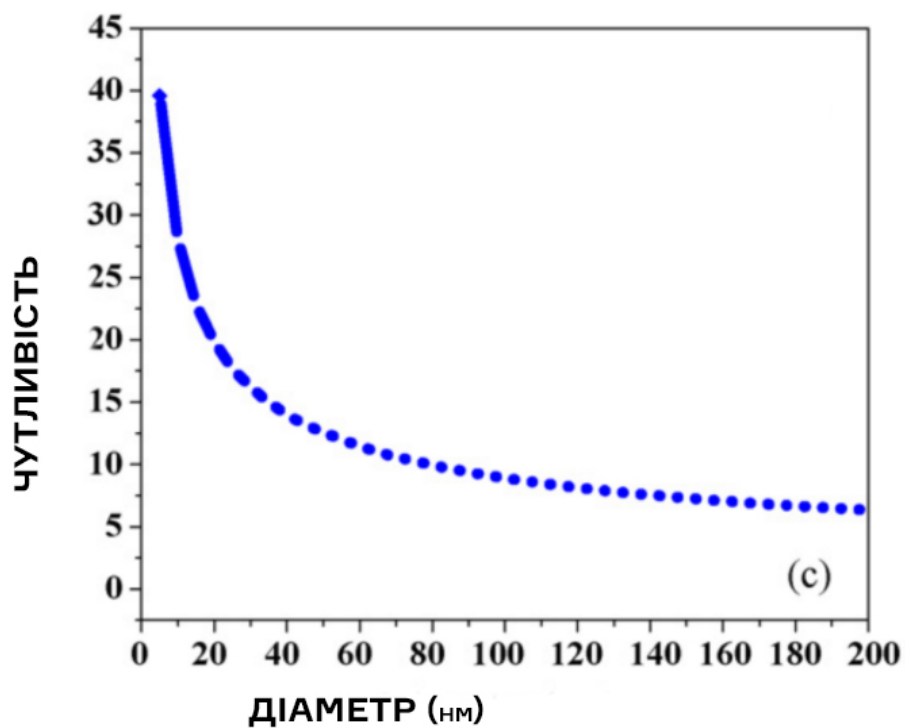


Рисунок 1.5 - Залежність відношення чутливості сенсору з нанодотами від їх діаметру

Для аналізу розглянуто кілька моделей розрахунку характеристик чутливості MOS-датчиків. У проведеній роботі використовується модель з контролем збіднення поверхні за допомогою механізму викривлення енергетичних зон в оксидних датчиках на основі наноструктур.

### 1.5 Моделювання датчика Ni:ZnO на основі польової структури Шотткі

Структура датчика показана на рис. 1.6. Такі газові датчики на основі ZnO, леговані Ni, можуть задовольняти кілька вимог щодо застосування, таких як часовий відгук та вартість виготовлення, даючи певні зміни своїх характеристик завдяки їх взаємодії з цільовими газами.

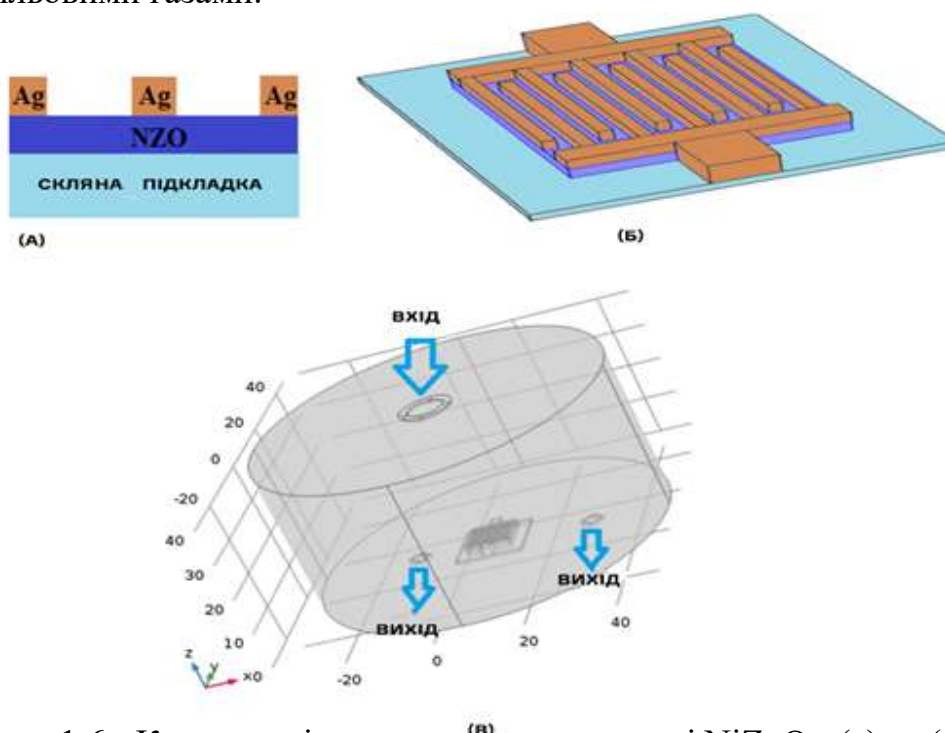


Рисунок 1.6 - Конструкція сенсору газу на основі NiZnO - (а) та (б) у різних проєкціях, (в) – газова камера

Вартість етапу проєктування може бути зменшена шляхом математичного моделювання і аналізу характеристик таких датчиків з наступним виготовленням і порівнянням теоретичних і експериментальних результатів. Структура пристрою складається з газової камери, вхідного та вихідних отворів, підкладки, шару NiZnO та Штирьових контактів з Ag за допомогою яких відбувається збільшення площі поверхні для адсорбції газів. Зміну опору між провідниками можна зафіксувати, подаючи на контакти постійну напругу.

Описати чутливість (газову реакцію) датчика можна використовуючи таке рівняння:

$$Sens = \frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{air}} \quad (1.1)$$

де  $R_{gas}$  та  $R_{air}$  - опори датчика у присутності газу та у повітрі відповідно.

Зміни чутливості щодо температури та часу показані на рис. 1.7.

Розглянутий газовий датчик заснований на механізмі адсорбції, за якого молекули газу адсорбуються на поверхні сенсорного шару, в результаті чого відбувається реакція переносу заряду, яка утворює на його поверхні плівку адсорбату. Через зміну опору, що виникає, провідність та чутливість газочутливого шару змінюються залежно від температури та концентрації газу. Щоб зрозуміти роботу будь-якого газового датчика, можна використовувати три аналітичні підходи, а саме теорію адсорбції, процес адсорбції та процес провідності [7].

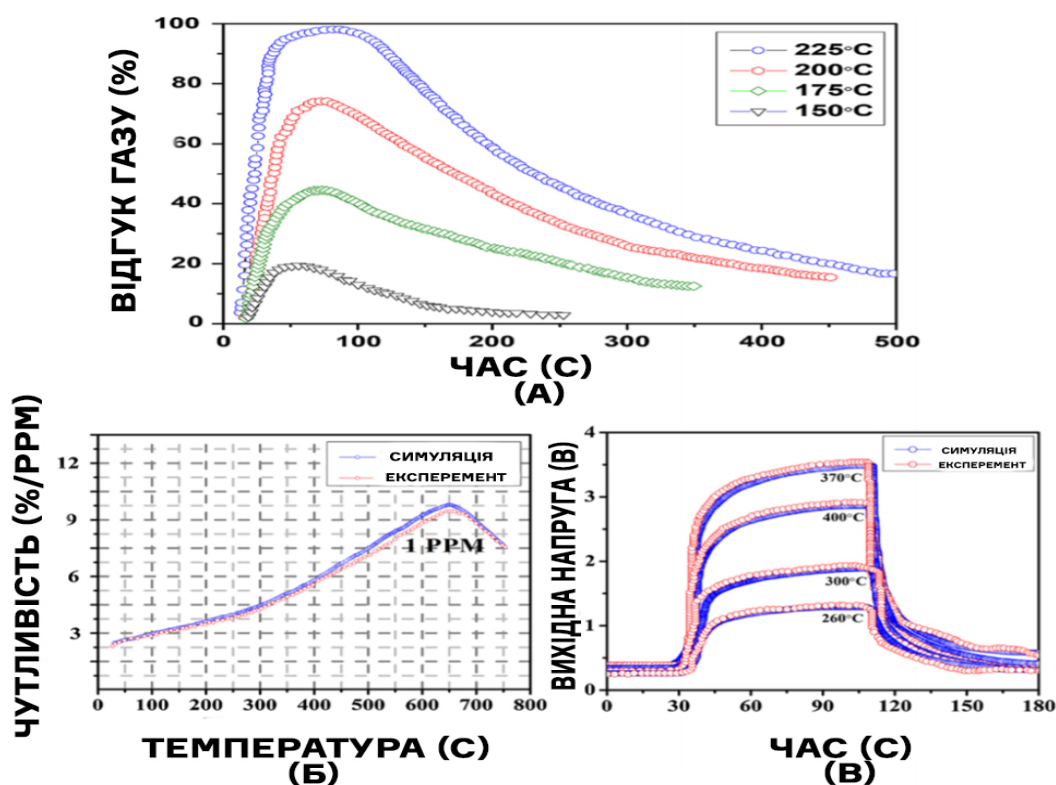


Рисунок 1.7 - Характеристики газової реакції за різних температур для концентрації газу 100 ppm (а), (б) - чутливість за різних температур та різних концентрацій, і (в) – криві для реакції та відновлення за різних робочих температур

## 1.6 Хемірезистори на основі наночастинок металів

Принцип роботи хемірезисторів базується на зміні електричного опору сенсора під час взаємодії з речовиною, яка аналізується. У якості робочого тіла сенсора на основі тонких плівок можуть бути наночастинки, які підвищують електричну провідність і модифікуються органічними лігандами, які, у свою чергу, відповідають

за взаємодію з визначеними аналітами та змінами електричних властивостей із-за поглинання аналітів.

Зміна опору плівок з наночастинками може бути описана у рамках моделей тунелювання:

$$\frac{\Delta R}{R_b} \sim \exp(\beta \Delta \delta) \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) - 1, \quad (1.2)$$

$$E_a = \frac{e^2}{4\epsilon_r \epsilon_0 r}, \quad (1.3)$$

де  $R$  - питомий опір хемірезистора ( $R_b$  - базове);

$\beta$  - константа згасання тунелювання (коефіцієнт електронної взаємодії);

$\delta$  - відстань між центрами наночастинок;

$E_a$  - енергія активації переносу заряду;

$k_B$  - константа Больцмана;

$T$  - абсолютна температура;

$e$  - заряд електрона;  $\epsilon_r$  – відносна діелектрична проникність;

$\epsilon_0$  - діелектрична проникність вільного простору, а  $r$  - радіус частинки.

Взаємодія плівок з наночастинками з аналітами може призводити до двох ефектів:

I - набухання плівки, яке виражається у збільшенні опору через збільшення міжчастинної тунельної відстані;

II - збільшення діелектричної проникності органічної матриці навколо наночастинок, яке може зменшувати опір через зменшення енергії активації  $E_a$  і через зменшення висоти потенціального бар'єру між наночастинками, що, у свою чергу, зменшує константу згасання тунелювання [8].

### 1.7 Сенсори на основі квантових точок

Квантові точки (КТ) є невеликими напівпровідниковими нанокристаллами з характерними розмірами в діапазоні від 1 нм до 10 нм. Вони є проміжними структурами між молекулярними кластерами і об'ємними матеріалами. Границі між молекулярними, нанокристалічними і об'ємними матеріалами не визначені з достатньою чіткістю; однак діапазон 100-10000 атомів на частинку можна орієнтовно вважати «верхньою межею» нанокристалів. Верхня межа відповідає розмірам, для яких інтервал між рівнями енергії перевищує енергію теплових коливань  $k_B T$ , коли носії заряду стають мобільними.

Природний масштаб довжини для електронних збуджених областей в «безперервних» напівпровідниках визначається радіусом екситону Бора  $a_x$ , який залежить від сили кулонівського взаємодії між електроном ( $e$ ) і діркою ( $h$ ). У нанокристалах величиною порядку  $a_x$  сам розмір починає впливати на конфігурацію пари  $e-h$  і, отже, розмір екситона. Виходить, що в цьому випадку електронні енергії безпосередньо визначаються розміром нанокристалів - це явище відоме як «ефект квантового обмеження». Використовуючи цей ефект, можна регулювати ширину забороненої зони нанокристалів ( $E_g$ ), просто змінюючи розмір частинки. Чим менше розмір кристала, тим більше відстань між енергетичними рівнями. Наприклад, при переході електрона на енергетичний рівень нижче, випускається фотон. Так як ми можемо регулювати розмір квантової точки, то ми можемо змінювати енергію фотона що випускається, а значить, ми можемо змінювати колір світла, який випромінюється квантової точкою. Основна перевага квантової точки полягає в можливості високоточного контролю над її розміром, це робить можливим дуже точний контроль над провідністю [8].

## 1.8 Сенсори на основі нанониток

Нанодріт – це будь-який твердий матеріал у вигляді дроту діаметром 1 до 100 нм, важливою властивістю якого є співвідношення сторін - довжина, розділена на діаметр. Типові нанодроти мають співвідношення 1000 або більше, в цих умовах починають проявлятися квантово-розмірні ефекти.

Існують різні типи нанодротів: металеві (Ni, Pt, Au), напівпровідникові (Si, InP, GaN і т.д.) і ізоляційні (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>). Молекулярні нанодроти складаються з органічних або неорганічних повторюваних молекулярних одиниць. Нові форми нанодротів включають структури ядро-оболонка і надграткові структури.

Для отримання нанодротів використовуються підходи «зверху-вниз» або «знизу-вгору». Підхід «згори-вниз» використовує традиційні технології мікрообробки на основі фотолітографії, що дозволяє отримувати інтегровані нанопристрої, травлення і процесів термічного окислення. Методи «знизу-вгору» базуються на застосуванні різних видів осадження:

пар-рідина-тверде тіло (vapour-liquid-solid-VLS), включаючи низькотемпературний VLS;

газове середовище-рідина-тверда речовина (fluid-liquid-solid-FLS) розчин-рідина-тверде тіло (solution-liquid-solid-SLS);

хімічне осадження з парової фази (chemical vapour deposition-CVD);

каталітичне зростання з використанням лазерної абляції (laser ablation catalytic growth-LCG);

оксид-підтримуване зростання (oxide assisted growth-OAG).

Нанодроти є перспективними матеріалами для багатьох нових застосувань завдяки своїм унікальним електричним, оптичним, тепловим і механічним властивостям. Велике співвідношення поверхні нанодротів до об'єму дозволяє

створювати надзвичайно чутливі сенсори виявлення заряджених частинок і молекул за низьких концентрацій в хімічних і біологічних системах.

Важливими чинниками, які визначають електронні транспортні властивості нанодротів, є діаметр дроту, склад речовини, стан поверхні, якість кристала і кристалографічна орієнтація уздовж осі дроту.

Крім електричних властивостей, нанодроти мають унікальні оптичні властивості. Потік оптично закодованої інформації можна регулювати для структур нанодротів з нанометровою точністю на відстанях багатьох мікрон, а за термоелектричними властивостями нанодроти набагато перевершують об'ємні матеріали, які традиційно вважаються поганими матеріалами для термоелектричних перетворювачів, так як їх теплопровідність дуже висока і важко створити необхідну різницю температур.

Істотною особливістю використання нанопорошків (або інших нанорозмірних структур) є те, що чутливість газових сенсорів у такому випадку може значно зрости, порівняно із чутливістю сенсорів на мікроструктурах, за рахунок суттєвого зменшення міжчастинкових бар'єрів.

Термоелектричні пристрої на основі нанодротів мають такі відмінні характеристики, як поширення сигналу напруги перпендикулярно прикладеному градієнту температур, відсутність необхідності поєднувати термоелектричний матеріал *n*-типу і *p*-типу, регуляція макроскопічних фізичних властивостей багат шарового матеріалу шляхом зміни комбінації і періодичності нанорозмірних складових, які можуть пригнічувати поширення фононів і сильно знижувати їх теплопровідність [8].

Для прикладу приведемо декілька видів сенсорів та їх властивості досліджених у науковій статті [9].

Таблиця 1.3 - Газочутливі властивості MOS-сенсорів з наночастинками для кисню

| Матеріал            | Структура   | Размір частинки (нм) | Робоча температура (C) | Час відгуку (с) | Час відновлення (с) |
|---------------------|-------------|----------------------|------------------------|-----------------|---------------------|
| ZnO                 | нанодроти   | 80                   | 50                     | 35              | 55                  |
| ZnO                 | нанодроти   | 800                  |                        | 10              | 25                  |
| Cr/ZnO              | наноплівки  | 290                  | 250                    | 120             | 150                 |
| Mn/ZnO              | нанострижні | 60                   |                        | 60              | 90                  |
| Nb/TiO <sub>2</sub> | наноплівки  | 60                   | 300-600                | 120             | 1800                |
| Pd/TiO <sub>2</sub> | наноплівки  |                      | 300                    | 150             | 1500                |
| SrTiO <sub>3</sub>  | наноплівки  | 50                   | 40                     | 50              | 75                  |
| ZrO <sub>2</sub>    | наноплівки  | 10 (нм)              | 450                    | 2               |                     |

## 1.8 Висновки до розділу 1

1. Оксидна електроніка є перспективною для виготовлення широкого класу хімічних сенсорів.
2. Металооксидні напівпровідникові прилади із модифікованою наночастинками чутливою поверхнею значною мірою підвищують

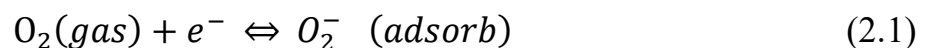
чутливість сенсорів газу. Прикладом таких структур є сенсори на основі ZnO з нанодротоми на чутливій поверхні.

3. Покращення характеристик сенсорів газу пов'язано з використанням наносистем на основі нових матеріалів чутливого шару, а також різноманітних матеріалів, які використовуються для легування, виготовлення підкладок та металевих контактів.

## 2 МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ СЕНСОРУ ГАЗУ НА ZnO

### 2.1 Аналітична модель сенсора

Зазвичай газовий датчик на основі MOS має оптимальну робочу температуру близько 250-350 ° С. Коли MOS використовується за нижчих температур, близько 100-200 ° С, молекули кисню в атмосфері адсорбуються на поверхні і утворюють молекули іонів кисню шляхом захоплення електрона із зони провідності MOS, як показано у рівнянні (2.1).



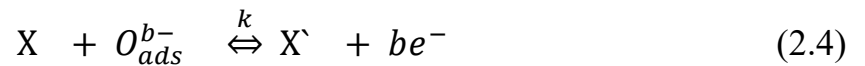
За більш високих температур молекули іонів кисню дисоціюють на атоми іонів кисню з поодинокими або подвійними від'ємними електричними зарядами, знову притягнувши електрон із зони провідності, як показано у рівнянні (2.2) та (2.3)



де  $k$  - константа швидкості реакції.

Іони кисню на поверхні MOS надзвичайно високоактивні з цільовою молекулою газу і віддаючи електрони з поверхні вони повертаються назад до зони провідності.

Загалом хімічна реакція між молекулою газу та іоном кисню може бути описана рівнянням (2.4)



де  $X$  і  $X'$  - цільовий та вихідний газ відповідно;

$b$  - число електронів;

$k$  - константа швидкості реакції.

Хімічна реакція спричиняє зміну концентрації носія в провідності і, отже, зміну опору датчика. Зміна опору датчика залежить від типу MOS. А принципова схема зміни опору датчика під час впливу цільового газу у випадках MOS-датчиків  $n$ -типу та  $p$ -типу показано на рис. 2.1 і буде обговорюватись [10].

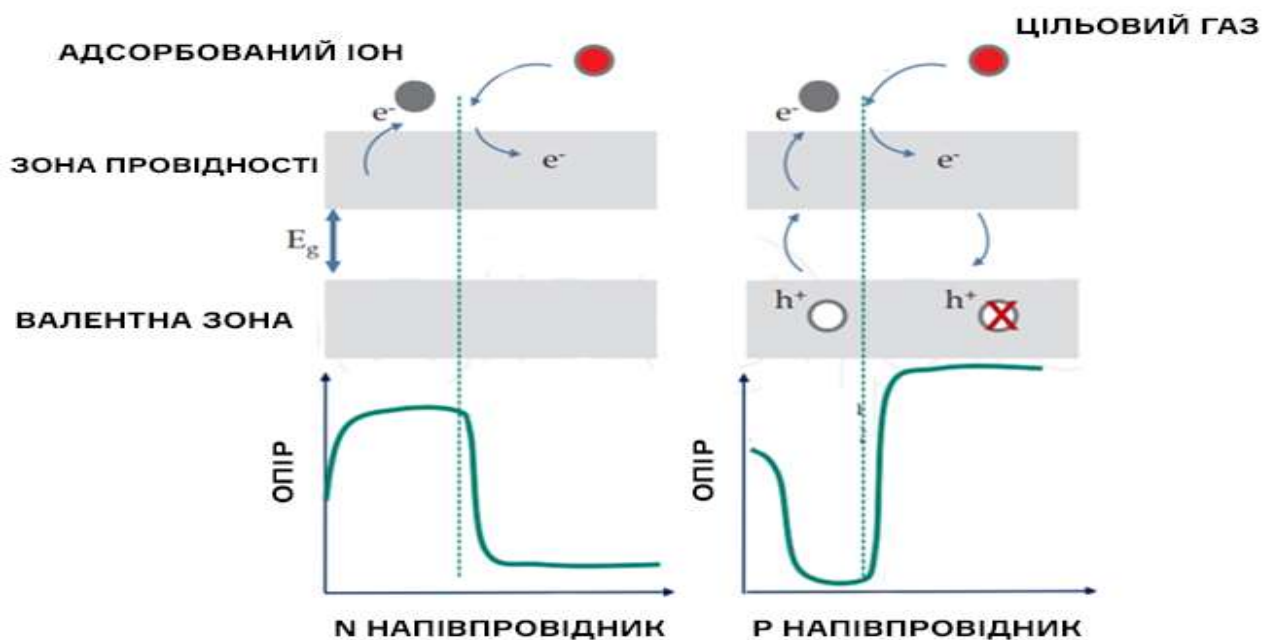


Рисунок 2.1 - Принципова схема зміни опору датчика під час впливу цільового газу (відновного газу) датчиків MOS типу  $n$  та  $p$  [11].

## 2.2 Датчик газу на основі оксиду металу

Оскільки більшість носіїв в МОН-структурах  $n$ -типу є електронами, опір датчика зменшується з підвищенням температури внаслідок їх напівпровідникових властивостей. Однак в середовищі кисню, від рівняння (2.1) - (2.3), електрони в зоні провідності МОН  $n$ -типу видаляються адсорбованими іонами кисню. Це спричиняє зменшення концентрації носія  $i$ , отже, збільшення опору MOS-датчика  $n$ -типу за робочих температур. Коли MOS-датчик  $n$ -типу знаходиться під дією цільового газу, електрони отримані у результаті хімічної реакції, як в рівнянні (2.5) повертаються в зону провідності, що веде до зменшення опору датчика.

## 2.3 Датчик газу на основі оксиду металу $p$ -типу

Більшість носіїв у MOS типу  $p$  є дірками. Подібно до MOS типу  $n$ , опір датчику  $p$ -типу зменшується при підвищенні температури. Однак підкисневе оточення створює дірки, коли іони кисню адсорбуються на поверхні через збуджені електрони валентної зони. Цей процес призводить до збільшення кількості носіїв заряду, що призводить до зменшення опору датчика (протилежно  $n$ -типу). Коли MOS-датчик  $p$ -типу знаходиться під дією цільового газу електрони валентної зони рекомбінують з дірками і цей метод призводить до зменшення кількості дірок, що призводить до збільшення опору датчика (протилежно  $n$ -типу). Крім того, виходячи з рівняння (2.4) рівняння швидкості електронної густини можна записати як

$$\frac{dn}{dt} = k [O_{ads}]^b [X]^b \quad (2.5)$$

де  $n$  - електронна щільність або концентрація електронів в атмосфері газу;  
 $k$  - константа швидкості реакції або коефіцієнт швидкості реакції, що описується як

$$k = A e^{-E_a/k_B T} \quad (2.6)$$

де  $E_a$  - енергія активації реакції;

$k_B$  - постійна Больцмана;

$T$  - абсолютна температура.

Інтегруючи рівняння (2.5) у рівноважному стані в умовах навколишнього середовища газу та повітря і використовуючи концентрацію носіїв, визначену як  $n = \alpha / R$  (де  $R$  - опір, а  $\alpha$  – а пропорційна постійна), відношення чутливості можна отримати як

$$n = \Gamma_t k [O_{ads}^{ion}]^b [X]^b + n_0 \quad (2.7)$$

$$S_g = \frac{R_a}{R_g} = \frac{\Gamma_t k [O_{ads}^{ion}]^b [X]^b}{n_0} + 1 \quad (2.8)$$

Іноді можна переписати компактну форму відношення чутливості до концентрації газу  $X$  як

$$S_g = aX^b + 1 \quad (2.9)$$

де  $a$  - контрольований параметр.

Формулу чутливості у рівнянні (2.8) можна застосувати для пояснення процесів у випадку тонкої плівки. Однак у випадку наноструктури для пояснення зондування потрібно врахувати два важливі параметри, включаючи відношення поверхні до об'єму та розміри шару збіднення.

## 2.4 Аналіз топологічних параметрів сенсора

Як правило, це відношення поверхні до об'єму може бути пов'язане з щільністю адсорбованих іонів кисню. Таким чином, щільність адсорбованих іонів кисню можна записати як відношення поверхні до об'єму

$$[O_{ads}^{ion}] = \frac{\sigma_0 \Phi V_m}{V_s} \quad (2.10)$$

де  $\sigma_0$  - кількість іонів кисню на одиницю площі;

$\Phi$  - відношення площі поверхні до об'єму матеріалу;

$V_m$  і  $V_s$  - це об'єм системи.

Підставивши рівняння (2.10) на рівняння (2.8) дає

$$S_g = \frac{\Gamma_t k \left( \frac{\sigma_0 \Phi V_m}{V_s} \right)^b}{n_0} X^b + 1 \quad (2.11)$$

Рівняння (2.11) може бути застосоване у випадку датчиків на основі MOS з нанодротоми. Важливим є те, що датчики на основі MOS-нанодротів демонструють чутливість вищу, ніж у тонкої плівки або сипучих матеріалів, навіть якщо нанодроти не були вирівняні вздовж провідного напрямку.

Наприклад, датчики на основі тонких плівок з перпендикулярним розташуванням нанодротів, як показано на рис. 2.2, демонструють чутливість, вищу ніж сенсор на основі тонких плівок.

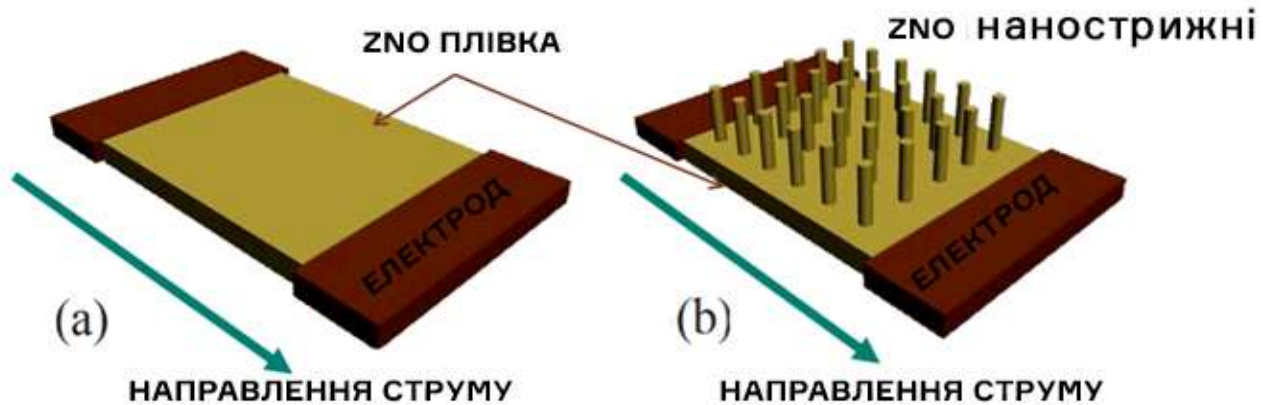


Рисунок 2.2 - Датчики на основі тонкоплівкової структури - а) та (б) - на основі тонких плівок з перпендикулярно розташованими нанодротоми [12]

Підвищення чутливості нанодротових датчиків можна пояснити рівнянням (11), що обумовлено збільшенням відношення чутливої поверхні до об'єму.

## 2.5 Розрахунок збідненого шару

Як правило, опір датчика визначається двома чинниками, включаючи опір уздовж циліндричного нанодроту, а також опір між нанодротоми. Опір уздовж нанодроту змінюється внаслідок збіднення поверхні шару та провідного каналу. Опір між нанодротоми обумовлено потенційним бар'єром між нанодротоми, який залежить від розміру структури.

По-перше, нехай розглядається лише опір вздовж нанодроту, нехтуючи опором між нанодротоми. Відповідно до рівня збіднення або моделі просторового заряду,  $L_d$  (довжина Дебая), може бути виражена як

$$L_d = \left( \frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{e^2 N_d} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

де  $\epsilon$  – відносна діелектрична проникність;

$\epsilon_0$  – електрична стала;

$e$  - заряд електрона;

$N_d$  – концентрація донорної домішки.

Видно, що при стабільній робочій температурі довжина Дебая залежить лише на концентрації носія. У рівнянні (2.12) за оптимального робочого температурного режиму на основі MOS – нанодротового датчика величину  $L_d$  можна розглядати як константу і вона дорівнює значенню розміру шару збіднення.

У цій моделі використано циліндр, і вважається, що провідний канал утворюється вздовж осі циліндра. За робочої температури, іони кисню адсорбуються, «прикріпивши» електрон до поверхні циліндра.

Отже, шар збіднення утворюється на поверхні циліндра товщиною  $L_d$ , а потім розмір провідного каналу зменшується вздовж радіального напрямку як показано на рис. 2.3 [13].

Піддаючись дії відновлювальної газової атмосфери, газ реагує з іонами кисню на поверхні та віддає електрони до MOS-датчиків, що призводить до збільшення провідного каналу (зменшення ширини шару збіднення). Провідний канал може бути пов'язаний з концентрацією носіїв і можна записати в термінах ширини шару збіднення ( $L_d$ ) як

$$n' = n_0 \frac{\pi(D-2L_d)^2}{\pi D^2} \quad (2.13)$$

де  $n_0$  - концентрація власних носіїв матеріалу;

$n'$  являє собою концентрацію носіїв у шарі, який дорівнює довжині Дебая;

$D$  - діаметр циліндра.

Таким чином, діє ефект збіднення поверхневого шару. Чутливість сенсору на основі циліндричного нанодроту після підстановки рівняння (2.13) у рівняння (2.11) може бути визначена формулою

$$S_{Ld} = \frac{\Gamma_t k \left( \frac{\sigma_0 \Phi V_m}{V_s} \right)^b}{n_0} \frac{D^2 X^b}{(D-2L_d)^2} + 1 \quad (2.14)$$

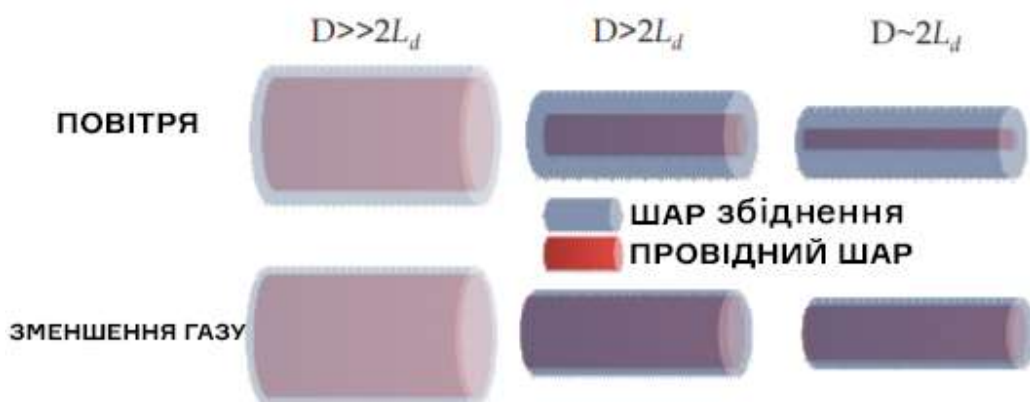


Рисунок 2.3 - Принцип врахування шару збіднення на поверхні циліндра

## 2.6 Висновки до розділу

1. Обрана методика дозволяє промодельовати одну з основних важливих характеристик плівкового сенсору з нанодротами – чутливість.
2. Методика дозволяє врахувати розмір збідненого шару у залежності від діаметру нанострижнів, а також від концентрації адсорбованих молекул.

### 3 МОДЕЛЮВАННЯ ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ СЕНСОРУ ГАЗУ НА ZnO

#### 3.1 Вхідні дані моделі

Для проведення динамічного обрахунку експерименту було взято деякі значення параметрів в оптимальних діапазонах. Параметри моделі забрані в таблицю 3.1

Таблиця 3.1 - Параметри моделі

| Назва параметру                   | Одиниці виміру       | Діапазон значень                    |
|-----------------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| Параметр часу                     | с                    | 0 – 1500                            |
| Температура                       | К                    | 200 – 600                           |
| Діаметр нанострижнів              | нм                   | 95 – 130                            |
| Концентрація адсорбованих атомів  | м <sup>-2</sup>      | 10 <sup>11</sup> – 10 <sup>12</sup> |
| Висота системи                    | м                    | 10 <sup>-8</sup>                    |
| Концентрація домішки              | м <sup>-3</sup>      | 10 <sup>22</sup>                    |
| Площа загальної чутливої поверхні | м                    | 10 <sup>-4</sup>                    |
| Молекулярний об'єм газу           | моль/л <sup>-1</sup> | 10 <sup>10</sup>                    |
| Діелектрична проникність ZnO      |                      | 8,5                                 |
| Універсальна газова постійна      | Дж/кг*К              | 259,8                               |

### 3.2 Отримані результати

Завдяки зв'язку у формулі (2.12) з температурою та наявності часової константи у формулі (2.14), можемо змодельовати залежність чутливості газового сенсору з нанодротоми за різних температур та за різних часів детектування. Як видно з отриманого графіку рис.3.1, чутливість істотно залежить від часу детектування, але і температура вносить свій вклад, додаючи енергію для адсорбції молекулам кисню.

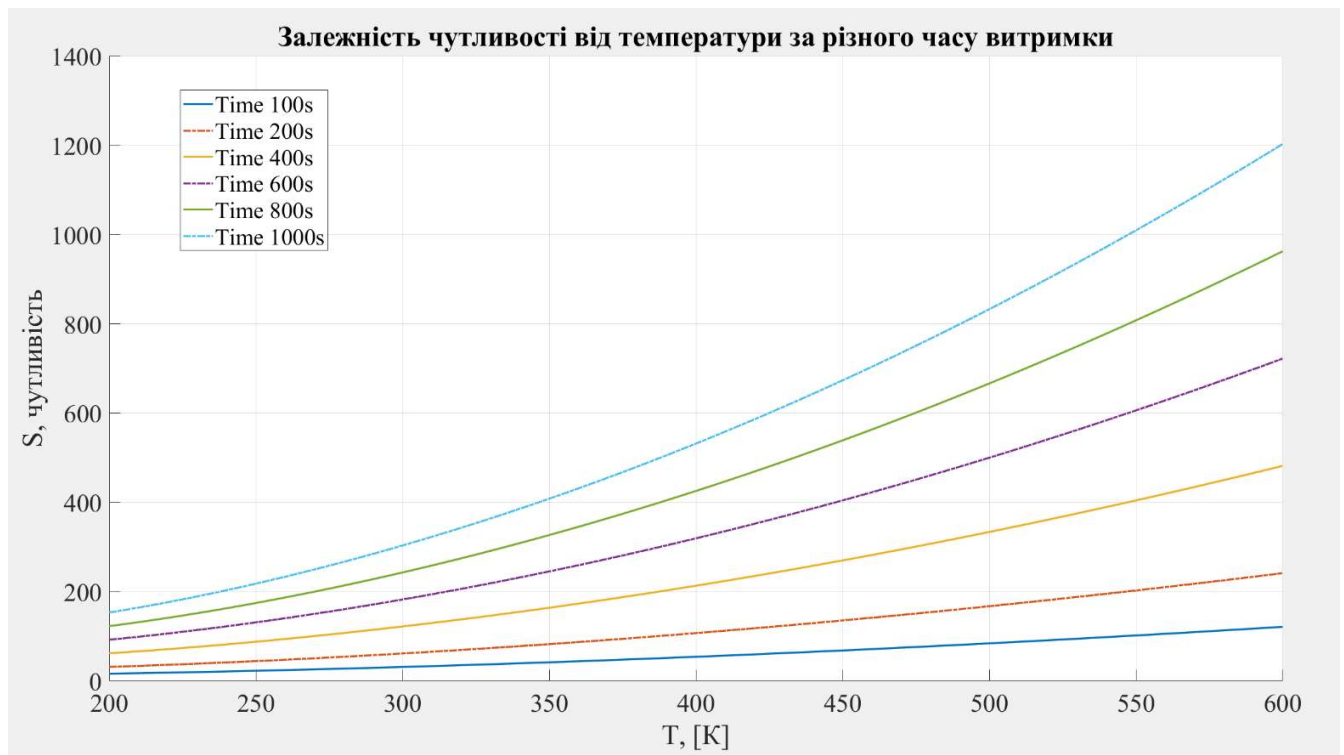


Рисунок 3.1 - Залежність чутливості від температури за різних часів детектування

Залежність від температури є нелінійною. Графік чутливості від часу рис. 3.2 демонструє лінійну залежність. Порівнюючи отриманий графік (рис. 3.1) з відповідними залежностями газових сенсорів, отриманих експериментально, можемо

зробити висновок, що залежності, розраховані на основі розробленої моделі, майже співпадають за формою одна з одною.

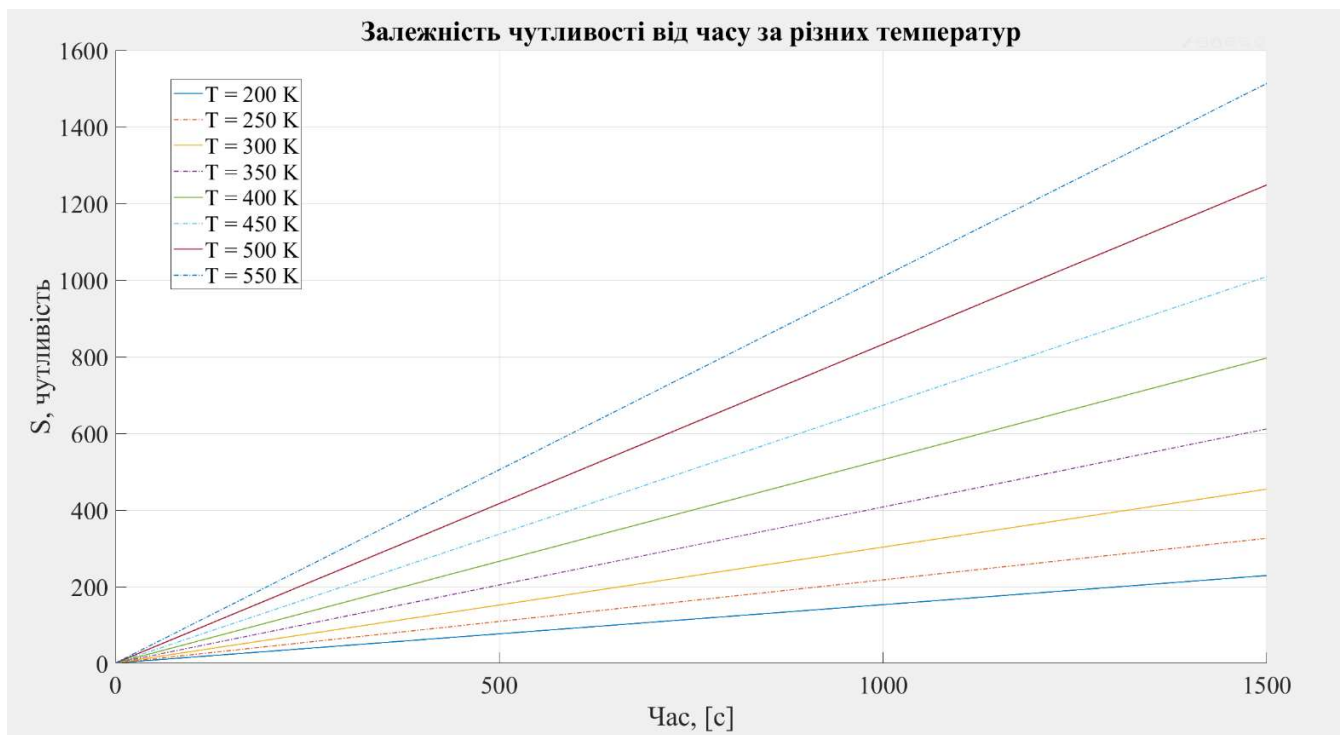


Рисунок 3.2 - Залежність чутливості від різного часу витримки за різних температур

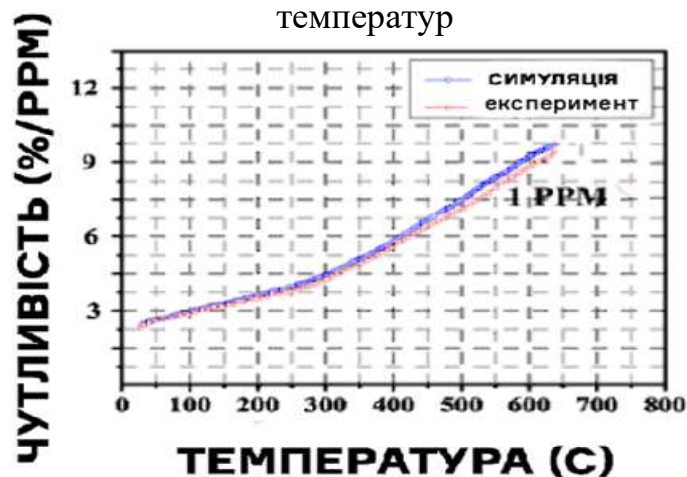


Рисунок 3.3 - Теоретична та експериментальна залежності чутливості від температури [7]

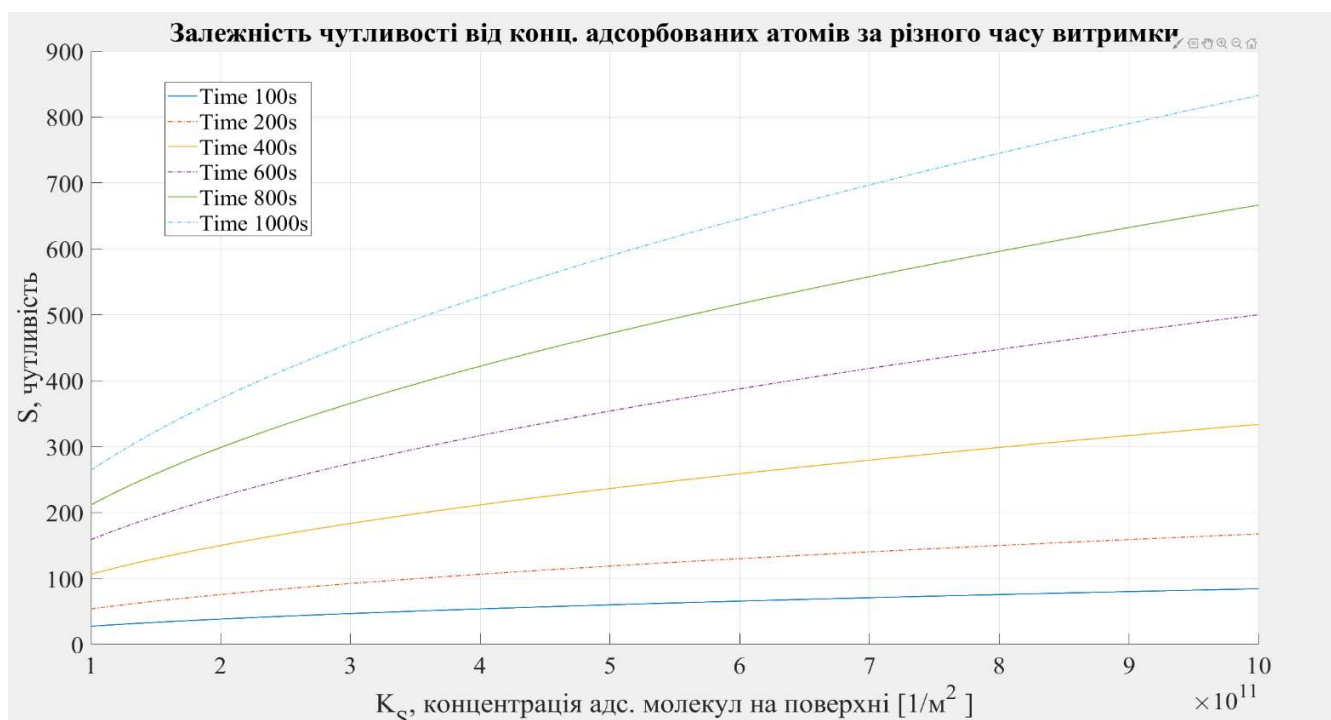


Рисунок 3.4 - Залежність чутливості від концентрації адсорбованих атомів за різного часу експерименту

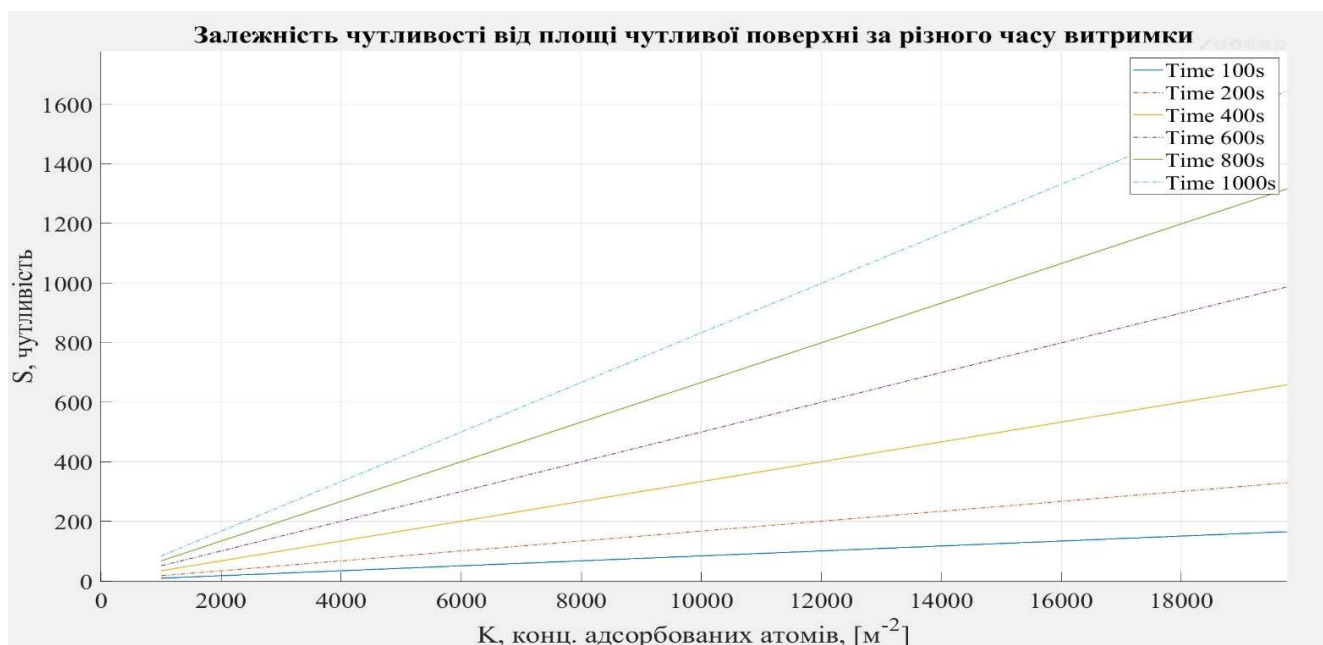


Рисунок 3.5 - Залежність чутливості від площі чутливої поверхні за різних часів детектування

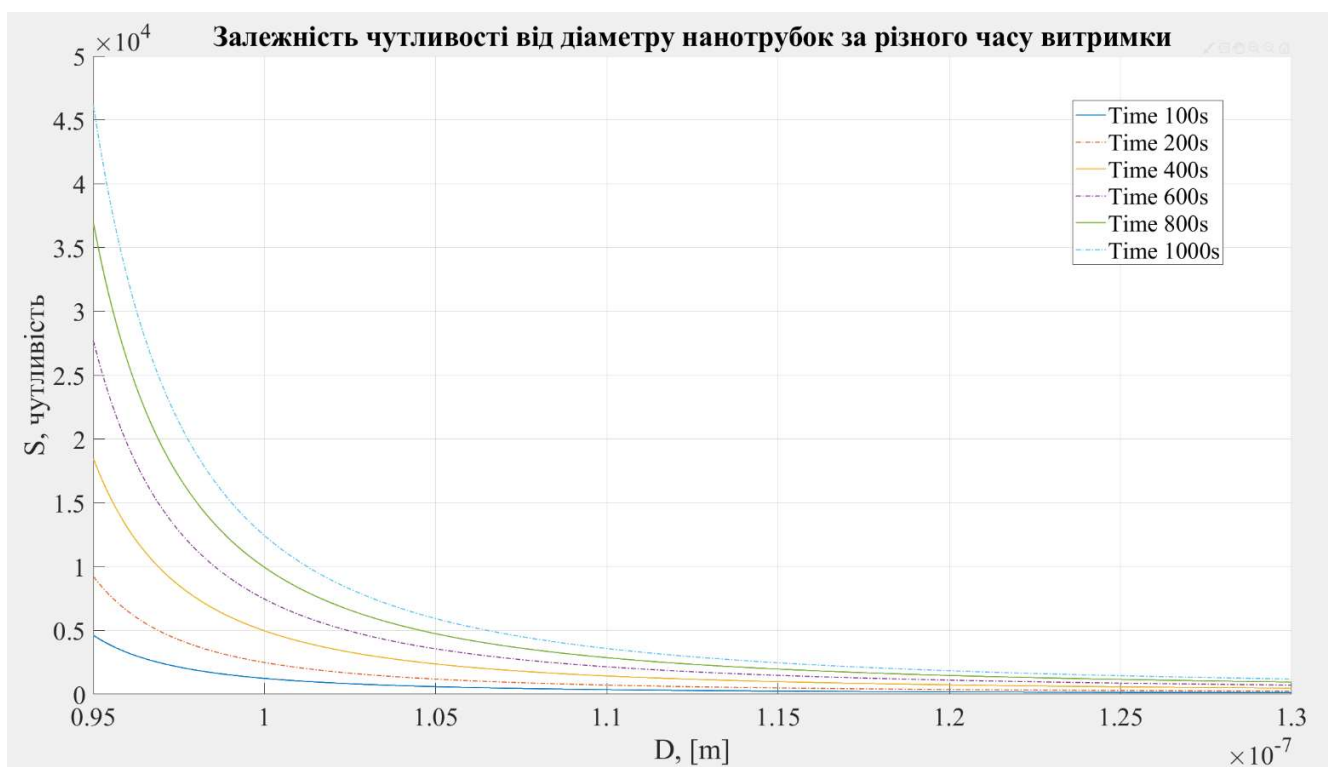


Рисунок 3.6 - Залежність чутливості від діаметру нанострижнів за різних часів експерименту

Аналізуючи отримані результати, стає зрозуміло, що така надвисока чутливість сенсору на основі нанострижнів спостерігається завдяки каталітичному ефекту, а нанострижні пришвидшують протікання реакції адсорбції та збільшують ширину збідненого шару, який, у свою чергу, регулює провідність каналу реагуючи на незначні зміни у концентрації досліджуваного газу.

### 3.3 Висновки до розділу 3

1. На основі аналітичної моделі сенсора розраховано залежності чутливості від концентрації газу та електрофізичних параметрів структури
2. Показано значний вплив системи нанострижнів на чутливість сенсора, наведено залежності чутливості від температури, діаметру нанострижнів та часу детектування.

## ВИСНОВКИ

1. У роботі розглянуто конструкції, технології виготовлення і основні характеристики, які впливають на чутливість газових сенсорів.
2. Показано перспективи застосування нанорозмірних систем - наночастинок, квантових точок, нанодротів і ін. на чутливій поверхні польової транзисторної структури сенсора на основі оксиду цинку.
3. Запропоновано математичну модель сенсора газу на основі оксиду цинку, придатну для аналізу чутливості структури з нанорозмірними системами.
4. Показано, що моделювання структури сенсору газу з нанострижнями ZnO на чутливій поверхні значно підвищує його чутливість.
5. Розраховано залежності чутливості сенсора за різних значень поверхневої концентрації молекул газу. Показано вплив температури, діаметру нанострижнів та часу детектування на вихідні характеристики сенсора.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Synthesis, characterization and fabrication of gas sensor devices using ZnO and ZnO:In nanomaterials. H.Shokry Hassana, A.B. Kashyouta. с 219-220
2. Detection mechanism in highly sensitive ZnO nanowires network gas sensors Nohora Caicedoa,1 , Renaud Leturcq. C. 3-7
3. A novel gas sensor based on field ionization from ZnO nanowires: moderate working voltage and high stability L. Liao, H. B. Lu, M. Shuai, J. C. Li, Y. L. Liu. с 2 - 4
4. Систематики, принципи роботи та області застосування датчиків. А. А. Єгоров Інститут загальної фізики ім. А.М. Прохорова РАН. с 1 - 8
5. IntechOpen. Metal-Oxide Nanowires for Gas Sensors. Supab Choopun, Niyom Hongstith and Ekasiddh Wongrat. с. 4 - 13
6. Elsevier Science. Sensor response formula for sensor based on ZnO nanostructures. Niyom Hongstitha, Ekasiddh Wongrat. с. 3-7
7. Kumar, R., Al-Dossary, O., Kumar, G. et al. Zinc Oxide Nanostructures for NO<sub>2</sub> Gas–Sensor Applications: A Review. Nano-Micro Lett. 7, 97–120 (2015). <https://doi.org/10.1007/s40820-014-0023-3> с. 99 - 109
8. Функциональные сенсорные наноструктуры (обзор) Н. А. Курган, Л. И. Карбовская, В. Л. Карбовский. с. 169 – 181.
9. Xin Zhou, Songyi Lee, Zhaochao Xu and Juyoung Yoon (2015), “Recent Progress on the Development of Chemosensors for Gases”, Chemical Reviews, vol. 115, pp. 7944–8000. с. 7 - 15
10. Wongrat, E, Hongstith, N, Wongratanaphisan, D, Gardchareon, A, & Choopun, S. Sens. Actuators B, (2012). с. 15 - 28
11. Zhang, H. N, Li, Z. Y, Liu, L, Xu, X. R, Wang, Z. J, Wang, W, Zheng, W, Dong, B, & Wang, C. Sensor. Actuator B, (2010). с. 10 - 18

12. Sensors and Actuators B: Chemical On-chip fabrication of ZnO-nanowire gas sensor with high gas sensitivity. Chu Manh Hung, Dang Thi Thanh Le, NguyenVan Hieu c. 7 - 10
13. Bie, L. J, Yan, X. N, Yin, J, Duan, Y. Q, & Yuan, Z. h. Sens. Actuators B, (2007). c. 229 - 232