

УДК 544.77.052.5:539.216:661.8

Г. С. Хрипунов<sup>1</sup>, Н. П. Клочко<sup>1</sup>, В. А. Новиков<sup>1</sup>, Н. Н. Удянский<sup>2</sup>, А. Л. Хрипунова<sup>2</sup>, Н. А. Ковтун<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
г. Харьков, Украина, e-mail: khrip@ukr.net

<sup>2</sup> – Национальный университет гражданской защиты Украины, г. Харьков, Украина

#### **РАЗРАБОТКА БАЗОВЫХ СЛОЕВ ДИОКСИДА ОЛОВА ДЛЯ ГАЗОВЫХ ДАТЧИКОВ АБСОРБЦИОННО-ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТИПА**

*Проведены исследования газочувствительности пленок диоксида олова, полученных методом химического осаждения из паровой фазы, для создания базовых слоев газовых датчиков абсорбционно-полупроводникового типа путем измерений температурных зависимостей поверхностной электропроводности. Экспериментально установлена зависимость газочувствительности пленок диоксида олова от его температуры при одновременно присутствующих в различных концентрациях газов монооксида азота и кислорода в смеси с азотом, а также при различных концентрациях монооксида азота и диоксида азота в воздухе.*

Идентифицирована зависимость от температуры газочувствительности пленок диоксида олова к примеси паров этилового спирта в воздухе ( $C_{C_2H_5OH} = 10000 \text{ppm}$ ) и к примеси паров аммиака в воздухе ( $C_{NH_3} = 6600 \text{ppm}$ ). Исследована газочувствительность пленок  $SnO_2$  при различных концентрациях примеси паров  $C_2H_5OH$  и  $NH_3$  в воздухе при температуре  $450^\circ C$ . Установлена температурная зависимость времени восстановления электрических свойств пленок после взаимодействия с парами этилового спирта ( $C_{C_2H_5OH} = 10000 \text{ppm}$ ) и аммиака ( $C_{NH_3} = 6600 \text{ppm}$ ) в воздухе

**Ключевые слова:** пленки диоксида олова, газочувствительность, поверхностная электропроводность, метод парофазного химического осаждения

Проведено дослідження газочутливості плівок діоксиду олова, отриманих методом хімічного осадження з парової фази, для створення базових шарів газових здавачів абсорбційно-напівпровідникового типу шляхом вимірювання температурних залежностей поверхової електропровідності. Дослідним шляхом встановлена залежність газочутливих плівок діоксиду олова від його температури при одночасно наявних в різних концентраціях газів монооксиду азоту та кисню у суміші з азотом, а також при різних концентраціях монооксиду азоту та діоксиду азоту у повітрі. Ідентифіковано залежність від температури газочутливості плівок діоксиду олова до домішки парів етилового спирту у повітрі ( $C_{C_2H_5OH} = 10000 \text{ppm}$ ) та до домішки парів аміаку у повітрі ( $C_{NH_3} = 6600 \text{ppm}$ ). Досліджено газочутливість плівок  $SnO_2$  при різних концентраціях домішки парів  $C_2H_5OH$  та  $NH_3$  у повітрі при температурі  $450^\circ C$ . Встановлено температурну залежність часу відновлення електричних властивостей плівок після взаємодії з парами етилового спирту ( $C_{C_2H_5OH} = 10000 \text{ppm}$ ) та аміаку ( $C_{NH_3} = 6600 \text{ppm}$ ) у повітрі.

**Ключові слова:** плівки діоксиду олова, газочутливість, поверхова електропровідність, метод парофазного хімічного осадження.

### Введение

Ухудшение экологической обстановки, а также актуальность повышения безопасности производства и жилищно-коммунальных комплексов обуславливает необходимость разработки новых приборных элементов, способных регистрировать наличие в воздухе различных газообразных примесей, концентрация которых не должна превышать установленных предельно допустимых значений. Такие приборные элементы необходимы также в промышленности и сельском хозяйстве для автоматического контроля и поддержания состава газовой среды, требуемой для современных технологических процессов.

### Постановка задачи и цель исследования

В качестве материала для чувствительного элемента газовых датчиков перспективным является использование диоксида олова, поскольку диоксид олова проявляет газочувствительные свойства при относительно низких температурах ( $200-500^\circ C$ ), что способствует снижению энергопотребления датчиков и существуют простые технологии получения пленок  $SnO_2$  к которым относится метод парофазного химического осаждения. В связи с изложенным целью настоящей работы является исследование газочувствительных свойств пленок  $SnO_2$ , полученных методом парофазного химического осаждения для создания газовых датчиков абсорбционно-полупроводникового типа.

### Методика

Для получения пленок  $SnO_2$  методом парофазного химического осаждения (ПФХО) применялся кварцевый реактор. При получении газочувствительных пленок двуокиси олова методом ПФХО, варьируемыми технологическими параметрами являлись температура подложки  $T_{sub}$  и время  $\tau$  роста окисного слоя. Исследование газочувствительных свойств пленок  $SnO_2$  производилось по изменению поверхностной электропроводности слоев в различных газовых средах и при различной температуре проводилось.

### Проведение экспериментальных исследований

Экспериментальные исследования газочувствительности пленок диоксида олова к газообразным окислам азота показали, что изменение проводимости пленок  $SnO_2$  при повышении концентрации монооксида азота в окружающей среде имеет место только в присутствии кислорода, причем при увеличении концентрации кислорода газочувствительность  $S$  пленок к  $NO$  усиливается. При малых концентрациях кислорода значение  $S$  монотонно растет с увеличением рабочей температуры датчика  $T_f$ . В то же время при высокой концентрации кислорода (например, при использовании смеси  $NO$  с воздухом) на графике зависимости  $S$  от  $T_f$  наблюдается температурный максимум газочувствительности при  $T_f = 200^\circ C$ . Газочувствительность пленок к  $NO_2$ , напротив, не

зависит от присутствия кислорода в окружающей среде, а температурный максимум газочувствительности обнаруживается при более высокой температуре  $T_f=400^\circ\text{C}$ . Время установления стационарной электропроводности чувствительного слоя при его взаимодействии с примесями окислов азота в воздухе уменьшалось с ростом рабочей температуры слоя и при  $T_f=400^\circ\text{C}$  не превышало 5 секунд. Время релаксации (возвращения электропроводности к исходному состоянию после прекращения воздействия примесей) также уменьшалось с ростом  $T_f$  и при  $T_f=400^\circ\text{C}$  не превышало 60 секунд. При этом есть основания полагать, что в действительности время релаксации имело меньшее значение и лимитировалось скоростью эвакуации примесей из измерительной камеры.

Экспериментальные исследования газочувствительности пленок диоксида олова к восстанавливающим примесям в воздухе (пары аммиака и этилового спирта) показали, что газочувствительность пленок к  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  монотонно повышается с ростом температуры, в то время как газочувствительность к  $\text{NH}_3$  снижается при  $T_f=350^\circ\text{C}$ . Измерение газочувствительности при различных концентрациях паров  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{NH}_3$  в воздухе показало достаточные для надежной регистрации значения  $S$  в широком диапазоне концентраций примесей. Время срабатывания датчиков при  $T_f=400\text{--}450^\circ\text{C}$  как в случае  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , так и для  $\text{NH}_3$  не превышает нескольких секунд. Обнаружено также, что время восстановления датчиков уменьшается с ростом их температуры и увеличивается с ростом измеряемой концентрации примеси в воздухе.

#### Выводы

Исследования газочувствительности пленок оксида олова показали хорошую стабильность свойств и чувствительность как к окисляющим примесям (оксиды азота, пары азотной кислоты) так и восстанавливающим примесям (пары этанола, аммиака) в воздухе, что позволяет использовать их в качестве базовых слоев тонкопленочных резистивных газовых датчиков адсорбционно-полупроводникового типа.

#### Список литературы

1. *Windischmann H., Mark P.* A model for the operation of thin-film  $\text{SnO}_x$  conductance-modulation carbon monoxide sensor // *Electrochem. Soc.* – 1979. – № 126. – P.1813–1816.
2. Газочувствительные датчики на основе металлоокисных полупроводников / *Бутурлин А.И., Гарбузян Т. А., Голованов Н. А.* и др. – М.: Изд-во ЦНИИ «Электроника», 1983. – 39 с  
Gas sensitive sensors based on metal oxide semiconductors / *Buturlin A.I., Garbuzyan T.A., Golovanov N. A.* etc. – М.: Izd CSRI "Electronics", 1983. –39 p (Rus.)
3. *Komornicki S., Szklarski Z.* Single crystal and sintered ceramic gas sensors // *Bull. of the Polish Ac. of Sc. Chemistry.* – 1989. –V.37. – № 5–6. – P.221–230.
4. *McAleer J. F., Moseley P. T., Norris J.O.W.* Tin dioxide gas sensors // *Chem.Soc.* –1987. – V.4. – № 83. – P.1323–1346.

#### DEVELOPMENT OF TIN DIOXIDE BASE LAYERS FOR GAS SENSORS OF ABSORPTION-SEMICONDUCTOR TYPE

G. S. Khrypunov<sup>1</sup>, N. P. Klochko<sup>1</sup>, V. A. Novikov<sup>1</sup>, N. N. Udyansky<sup>2</sup>, A. L. Khrypunova<sup>2</sup>, N. A. Kovtun<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",

e-mail: khrip@ukr.net

<sup>2</sup> - National University of Civil Protection of Ukraine

*By a measuring of surface conductivity versus temperature dependences for tin dioxide films deposited by chemical vapor deposition (CVD) we researched their gas sensitivity with the aim to develop a gas sensor of absorption- semiconductor type. Gas sensitivities of tin dioxide films at the different temperatures in the presence of various concentration of nitrogen monoxide, oxygen and nitrogen in gas mixtures as such as in the nitrogen monoxide and nitrogen dioxide mixture in the air were obtained experimentally. A temperature dependences of the tin dioxide films gas-sensitivity for an ethyl alcohol impurity the in the air ( $S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 10000\text{ppm}$ ) and ammonia vapor in the air ( $S_{\text{NH}_3} = 6600\text{ppm}$ ) were identified. The gas sensitivity of the  $\text{SnO}_2$  films with the different concentrations of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{NH}_3$  vapor impurities in the air at  $450^\circ\text{C}$  was investigated. The temperature dependence of the recovery of the tin*

*dioxide films electrical properties after their reaction with ethyl alcohol ( $S_{C_2H_5OH} = 10000ppm$ ) and ammonia ( $S_{NH_3} = 6600ppm$ ) vapors of in the air were researched.*

**Keywords:** *tin dioxide film, gas sensitivity, surface conductivity, chemical vapor deposition*