

МЕТОД ОТРИМАННЯ КОМПАКТНИХ ЗРАЗКІВ $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$ ДЛЯ СЕНСОРІВ СКЛАДУ ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩ

**Б.М. Рудь¹, А.Г. Гончар¹, О.І. Биков¹, О.К. Марчук¹,
Д.Т. Муратов², Й.Й. Головач²**

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України
вул. Кржижановського 3, м. Київ, 03680

² Науково-дослідний інститут засобів аналітичної техніки
Ужгородського національного університету
88000, Ужгород, вул. Мукачівська, 25
e-mail: jgolovach@univ.uzhgorod.ua

Запропонований альтернативний спосіб отримання чутливих елементів газових сенсорів на основі $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$ методом баротермічної обробки. Показано, що запропонований баротермічний метод отримання газочутливих шарів плівок на основі двоокису олова, легованого сурмою, може бути використаний для збільшення чутливості сенсорів для визначення складу газових середовищ.

При створенні приладів, призначених для аналізу складу газових середовищ, широко застосовуються сенсори з чутливими елементами на основі оксидів металів. Поряд з об'ємними датчиками часто використовують плівкові. У зв'язку з тим, що максимальна чутливість газового сенсора залежно від аналізованого газу спостерігається в області температур 100 - 500 °С, для підігріву чутливого елемента до такої температури застосовують електронагрівач: традиційний плівковий сенсор являє собою тонку керамічну підкладку, на одну сторону якої нанесений нагрівний елемент, на іншу - чутливий шар.

Матеріали, з яких виготовляються чутливий елемент і електронагрівачі, повинні мати крім необхідних електрофізичних характеристик, хімічну стійкість при підвищених температурах в умовах виготовлення та експлуатації. Виходячи із цього, у наш час для чутливих елементів застосовуються плівки на основі оксидів металів, а для нагрівачів - на основі платини. Однак слід зазначити, що поки ще не існує матеріалу, що за своїми показниками міг би конкурувати з двоокисом олова, який проявляє, залежно від складу й способу одержання, властивості напівпровідника або напів-

металу, і який має високу хімічну стійкість при підвищених температурах.

Двоокис олова є напівпровідником n-типу, оскільки як монокристалічний, так і полікристалічний його зразки завжди мають кисневі вакансії, які захоплюють електрони й утворюють неглибокі донорні рівні [1, 2]. При великій концентрації вакансій можливе злиття рівнів у донорну зону, яка, у свою чергу, може зливатися із зоною провідності SnO_2 , при цьому нестехіометричні зразки здобувають властивості виродженого напівпровідника [2]. Основним прийомом, що застосовується для значного підвищення електропровідності SnO_2 , є легування його елементами, які проявляють валентність більшу (IV) (наприклад, сурма, фосфор та ін.) або меншу (II) (хлор, фтор) [3].

В наш час для виготовлення чутливих елементів газових сенсорів широко використовується товстоплівкова технологія. Нанесена на підкладку резистивна товста плівка (РТП) після термообробки являє собою композицію, що складається з функціонального матеріалу й постійного зв'язуючого (скло, іноді каолін). Оскільки принцип дії чутливого елемента газового сенсора полягає в зміні електричного опору функціонального матеріалу під впливом певного газу, постійне зв'язуюче в складі

товстої плівки не повинне приводити до зниження ефективності чутливого елемента.

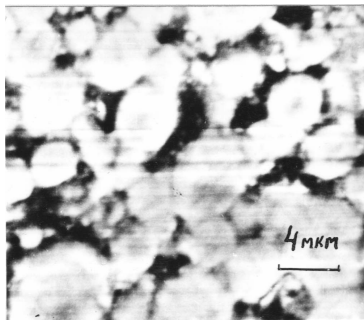
Проте, для забезпечення стабільності експлуатаційних параметрів чутливий шар газового сенсора повинен мати певну механічну міцність, що забезпечується присутністю постійного зв'язуючого в складі товстої плівки. Однак, введення до складу плівки крім функціонального матеріалу додаткових компонентів знижує площу поверхні й об'єм чутливого шару (рис. 1) і, таким чином, знижує чутливість сенсора.

У роботі, нами запропонований альтернативний спосіб одержання чутливого елемента з $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$ методом баротермічної обробки, що дозволяє виключити присутність постійного зв'язуючого в складі чутливого елемента й тим самим підвищити його ефективність.

В якості функціонального матеріалу використовувався порошок твердого розчину сурми (3,3 ат. %) у двоокисі

олова - $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$. Порошок отримували термообробкою на повітрі при $T=1273$ К сумішей співосаджених гідрооксидів олова й сурми. Співосадження проводили із солянокислих розчинів SnCl_4 і SbCl_3 водним розчином аміаку. Концентрацію сурми в них визначали методами хімічного й емісійного спектрального аналізу, концентрацію олова - хімічним аналізом. Гранулометричний склад порошоків, визначений за допомогою лазерного аналізатора дисперсності «SK Lazer Micron Sizer PRO-7000», представлений на рисунку 2.

Відомо, що порошки SnO_2 відносяться до тих, що важко спікаються. Згідно [4] зразки із чистого двоокису олова не спікаються повністю при відпалі аж до 1873 К, підвищення температури до 1923 К приводить до повного випарювання цього матеріалу. Об'ємні зразки SnO_2 отримують, в основному, шляхом активованого спікання, причому окис сурми погіршує його спікання [5].



а)



б)

Рис. 1. Фотографії шліфів РТП, які містять 20 % (а) і 40 % (б) скла.

Компактні зразки $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$ ми отримували спіканням порошку за допомогою камери високого тиску. Попереднє ущільнення порошку здійснювали холодним пресуванням. Спресований зразок поміщали в капсулу із графітоподібного нітриду бору, яку встановлювали в робочий канал камери високого тиску. Матеріал піддавався гідростатичному тиску 4,5 ГПа при температурі 973 К. Після завершення циклу спікання матеріал охолоджували під

тиском, а потім тиск знижували до атмосферного. Швидкість набору й зниження тиску становила 0,5 ГПа/с. Діаметр об'ємних зразків $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ становив 5 мм при довжині 2,5 мм.

Отримані зразки піддавали рентгенофазовому аналізу на установці ДРОН-2,0 в $\text{Cu K}\alpha$ - фільтрованому випромінюванні (рис. 3). Густина зразків визначали пікнометричним методом у Н-Октані. Електричні властивості зразків вимірялися компенсаційним методом.

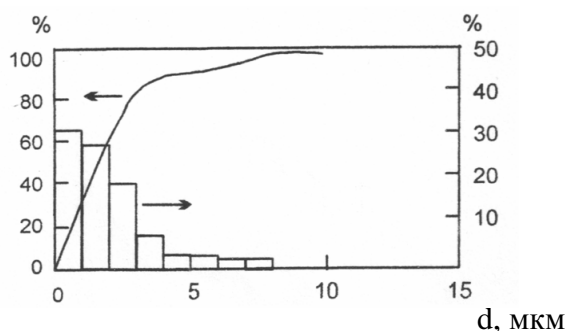


Рис. 2. Гранулометричний склад порошоків твердих розчинів.

У таблиці наведені параметри решітки, а також пікнометрична густина порошку й отриманих компактних зразків. Як видно із представлених даних, введення сурми в решітку SnO_2 приводить до незначного збільшення параметрів решітки, тому що атомний радіус Sb ($1,61 \text{ \AA}$) трохи більший атомного радіуса Sn ($1,58 \text{ \AA}$). При цьому густина порошку $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ менше густини чистого двоокису олова. Параметри решітки отриманих зразків практично не

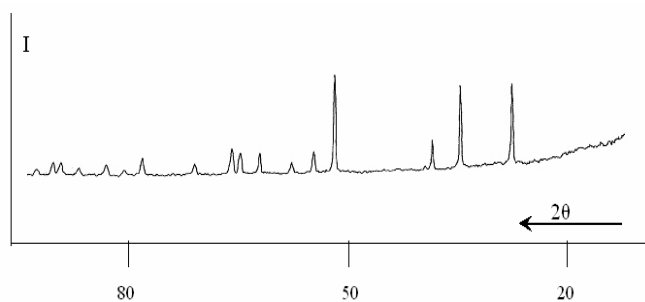


Рис. 3. Дифрактограма компактного зразка $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$.

відрізняються від параметрів решітки порошку $\text{SnO}_2\text{-Sb}$. Незначне зменшення параметрів решітки об'ємних зразків цілком пояснюється впливом високого тиску. Густина об'ємних зразків (7190 кг/м^3), на відміну від матеріалів, отриманих активованим спіканням ($6300\text{-}6700 \text{ кг/м}^3$ [4]), виявилася навіть більшою, ніж у чистого двоокису олова. Такі високі значення густини об'ємних зразків припускають добрий контакт між частинками.

Таблиця

Параметри решітки, пікнометрична густина вихідного порошку твердого розчину $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ і компактних зразків, отриманих спіканням під тиском

Матеріал	Параметри решітки, нм	Пікнометрична густина, кг/м^3
Чистий SnO_2 [6]	$a = 0,4738$ $c = 0,3188$	6950
Порошок твердого розчину $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$	$a = 0,4749$ $c = 0,3198$	6800
Компактний зразок $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$	$a = 0,4746$ $c = 0,3195$	7190

Як відомо [7], саме існування міжзеренних границь, відмінність хімічного складу границь від складу об'єму зерен приводить до значних величин електричного опору полікристалічних напівпровідників. Дійсно, вимірний питомий опір компактних зразків склав величину $2,11 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, що, як мінімум, на порядок менший за електричний опір зразків $\text{SnO}_2\text{-Sb}$, отриманих осадженням з розчину із наступним відпалом [8]. Залежно від температури термообробки

величина опору осаджених зразків (вміст Sb 1 ат. %) перебувала в інтервалі від 0,02 до 10 Ом·м. Величина опору зразків, отриманих холодним пресуванням (0,8 ГПа) з наступним відпалом ($T = 1673 \text{ K}$), залежно від вмісту сурми (максимальний вміст 0,09 ат. % Sb), перебувала в межах $1,5 \cdot 10^{-3}\text{-}5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ [9]. Важливо відзначити, що збільшення концентрації Sb в SnO_2 більше 1 ат. % приводить до падіння провідності за рахунок збільшення розсіювання носіїв

струму домішковими центрами [8]. Таким чином, низька величина електричного опору отриманих нами компактних зразків при досить високому вмісті Sb свідчить про добрий контакт між частинками. Вимірний на повітрі температурний коефіцієнт опору має невелике значення - $18 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, що притаманне виродженим напівпровідникам.

ВИСНОВОК

Запропонований баротермічний метод отримання компактних виробів з легованого сурмою двоокису олова може бути використаний для підвищення чутливості сенсорів складу газових середовищ.

Література

1. Mizokawa Y., Nakamura S. ESR and electric conductance studied of fine-powder SnO_2 // Japan J. Appl. Phys. - 1975. - Vol. 14, N 6. - P. 779-788.
2. Hajimoto I., Yamaka E., Nagasawa N., Shionoia S. Electron spin resonance in reduced SnO_2 // Phys. Letters. - 1966. - Vol. 23, N 1. - P. 50-51.
3. Surface properties of antimony doped tin (IV) oxide: a study by electron spectroscopy / P.A. Cox, R.G. Egdell, C Harding et al // Surface Sci. - 1982. - Vol. 123, № 2/3. - P. 179-203.
4. Колбасова В.А., Абрамова Н.Н., Беккер Л.Х., Матюша С.И. Свойства материалов на основе окиси олова // Электрон. техника. Научн.-техн. сб. Материалы. - 1972, вып.6. - С. 92-93.
5. Григорян Л.Т., Гедакян Д.А., Константан К.А. Активированное спекание двуокиси олова // Изв. АН СССР, Неорган. материалы. - 1976. - т.12, № 2. - С. 360-361.
6. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов. Справочник. - М.: Металлургия, 1978. - 472 с.
7. Vincent C.A. The nature of semiconductivity in polycrystalline tin oxide // J. Electrochem. Soc. - 1972. - Vol. 119, N 4. - P. 515-518.
8. Vincent C.A. Preparation and properties of semiconducting polycrystalline tin oxide // J. Electrochem. Soc. - 1972. - Vol. 119, N 4. - P. 518-521.
9. Loch L.D. The semiconducting nature of stannic oxide // J. Electrochem. Soc. - 1963. - Vol. 110, N 10. - P. 1081-1083.

A METHOD OF $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$ COMPACT SAMPLES RECIPT FOR SENSORS OF GASES ENVIRONMENTS COMPOSITION

**B.M. Rud' ¹, A.G. Gonchar ¹, O.I. Bikov ¹, O.K. Marchuk ¹
Muratov D.T. ², J.J. Golovach ²**

¹Francevich Research Institute problems of materials, Ukraine National Academy of Science
Kiev, Kryzhanovsky str., 3, 03680

²Uzhhorod National University, Research Institute of Analytical Technique
Uzhhorod, Ukraine
e-mail: jgolovach@univ.uzhgorod.ua

The alternative method of sensible element of gas sensor receipt on the basis of $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$ compound by the method of barothermic treatment is considered. It is shown that proposed barothermic method of gassensibility layer of dioxide tin receipt, doped by a furnace, can be used for the increase of sensors of composition of gas environments sensitiveness.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНЫХ ОБРАЗЦОВ $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$ ДЛЯ СЕНСОРОВ СОСТАВА ГАЗОВЫХ СРЕД

**Б.М. Рудь ¹, А.Г. Гончар ¹, А.И. Быков ¹, А.К. Марчук ¹,
Д.Т. Муратов ², И.И. Головач ²**

¹ Институт проблем материаловедения им. Францевича НАН Украины
Киев, Украина

² Ужгородский национальный университет,
Ужгород, Украина
e-mail: jgolovach@univ.uzhgorod.ua

Предложен альтернативный способ получения чувствительных элементов газовых сенсоров на основе $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$ методом баротермической обработки. Показано, что предложенный баротермический метод получения газочувствительных слоев пленок на основе двуокиси олова, легированной сурьмой, может быть использован для увеличения чувствительности сенсоров для определения состава газовых сред.