

# МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

## SENSOR MATERIALS

УДК 54.03, PACS 81.70.PG

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.4.150518>

### ВОЛОГО І ЕТАНОЛО ЧУТЛИВІСТЬ ТОНКИХ ПЛІВОК ДІОКСИДУ ОЛОВА, ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІМЕРІВ

*Л. М. Філевська, А. П. Чебаненко, М. А. Клочков, В. С. Гріневич, В. А. Сминтина*

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,  
Україна, [lfilevska@gmail.com](mailto:lfilevska@gmail.com)

### ВОЛОГО І ЕТАНОЛО ЧУТЛИВІСТЬ ТОНКИХ ПЛІВОК ДІОКСИДУ ОЛОВА, ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІМЕРІВ

*Л. М. Філевська, А. П. Чебаненко, М. А. Клочков, В. С. Гріневич, В. А. Сминтина*

**Анотація.** Досліджені електрофізичні властивості нанорозмірних шарів SnO<sub>2</sub>, отриманих з використанням ПВА у якості структуруючої добавки, в присутності парів води та етанолу при кімнатній температурі. Встановлено майже десятикратне підвищення провідності досліджуваних шарів в присутності парів води і п'ятикратне в присутності парів етанолу порівняно з значенням у сухому повітрі, пов'язане з дисоціативною адсорбцією води і етанолу на їх поверхні. Встановлений аномальний характер температурної залежності темного струму шарів діоксиду олова в присутності парів води в інтервалі температур 40–90 °С, пов'язаний з десорбційними процесами на поверхні. Отримані результати показують можливість використання досліджуваних шарів діоксиду олова для контролю вологи і етанолу при кімнатній температурі.

**Ключові слова:** Діоксид олова, вологочутливість, етанолочутливість

## SENSITIVITY OF THIN TIN DIOXIDE FILMS OBTAINED WITH THE USE OF POLYMERS TO HUMIDITY AND ETHANOL

*L. Filevska, A. Chebanenko, M. Klochkov, V. Grinevych, V. Smyntyna*

**Abstract.** Electrophysical properties of nanosized SnO<sub>2</sub> layers obtained using PVA as a structural additive in the presence of water and ethanol vapor at room temperature have been investigated. It is established almost the tenfold increase of conductivity of investigated layers in the presence of water vapor and the five times one in the presence of ethanol vapors compared with its value in dry air which is caused by dissociative adsorption of water and ethanol on their surfaces. An abnormal nature of the dark current temperature dependence of tin dioxide layers in the presence of water vapor in the temperature range 40–90 °C is associated with desorption processes on the surface. The obtained results show the possibility of using the investigated layers of tin dioxide for a moisture and ethanol detection at room temperature.

**Keyword:** tin dioxide, moisture sensitivity, ethanol sensitivity.

## ВЛАГО И ЭТАНОЛО ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРОВ

*Л. Н. Филевская, А. П. Чебаненко, М. А. Клочков, В. С. Гриневиц, В. А. Смынтина*

**Аннотация** Исследованы электрофизические свойства наноразмерных слоев SnO<sub>2</sub>, полученных с использованием ПВА в качестве структурирующей добавки, в присутствии паров воды и этанола при комнатной температуре. Установлено почти десятикратное повышение проводимости исследуемых слоев в присутствии паров воды и пятикратное в присутствии паров этанола по сравнению со значением в сухом воздухе, связанные с диссоциативной адсорбцией воды и этанола на их поверхности. Установленный аномальный характер температурной зависимости темнового тока слоев диоксида олова в присутствии паров воды в интервале температур 40–90 °C обусловлен десорбционными процессами на поверхности. Полученные результаты показывают возможность использования исследованных слоев диоксида олова для контроля влаги и этанола при комнатной температуре.

**Ключевые слова:** Диоксид олова, влажочувствительность, этанолочувствительность.

Великий інтерес до напівпровідникових газових сенсорів на основі плівок діоксиду олова зумовлений відносною дешевизною, високою чутливістю і хімічною стійкістю сполуки. Оскільки процес зондування газу пов'язаний з хімічними реакціями на поверхні, чутливість таких сенсорних елементів залежить від факторів, які їх зумовлюють, зокрема, від морфології їх поверхні, їх мікроструктури, хімічних сполук на поверхні, температури і вологості [1]. Саме тому вплив вологи атмосферного повітря на провідність  $\text{SnO}_2$  завжди необхідно враховувати при використанні цього матеріалу в якості сенсора.

Досить високі робочі температури (близько  $200^\circ\text{C}$  і більше) стримують можливості застосування сенсорів на основі діоксиду олова. Зниження робочої температури металооксидного адсорбційно-чутливого елементу як наслідок посилення кінетики поверхневих реакцій відбувається при збільшенні кількості доступних центрів адсорбції газу на поверхні плівки. Серед методів зниження робочих температур сенсорів на основі діоксиду олова модифікація поверхні каталітичними домішками [2], спрямований на адсорбційні центри оптичний або польовий вплив [3] та ін. Одним із шляхів подолання цієї проблеми є наноструктурування адсорбційно-чутливого матеріалу. Зокрема, автори [4], використовуючи в сенсорі двоокису азоту нанопроволоки  $\text{SnO}_2$  як чутливий елемент, досягли зниження його робочої температури до  $50^\circ\text{C}$ . В [5] методом високочастотного магнетронного розпилення отримані плівки  $\text{SnO}_2$ , що складаються з орієнтованих перпендикулярно підкладці кристалітів-нанострижнів. Така морфологія забезпечила чутливість плівок до парів етанолу при температурі  $38^\circ\text{C}$  внаслідок доступу газів до поверхні зерен практично по всій товщині плівки. Для отримання нанорозмірних форм діоксиду олова широко використовуються золь-гель методи. Золь-гель або розчини на його основі поєднують високу ступінь гнучкості з простотою, можливістю зміни властивостей матеріалу і утворення кристалітів [6].

В роботі досліджені електрофізичні та адсорбційно-чутливі властивості до парів води

та етанолу при кімнатній температурі нанорозмірних шарів двоокису олова, отриманих з використанням полімеру (ПВА) у якості структурируючої добавки.

### Методи отримання зразків та проведення досліджень

Шари  $\text{SnO}_2$  отримані простим і економічним золь-гель методом, в якому в якості прекурсору використаний діхлордіацетилацетат олова [7], в якості структурируючої речовини використовувався полівінілацетат (ПВА) [8]. Розчини вихідних речовин в ацетоні змішувалися в необхідних пропорціях. Гель, що утворився, наносився на скляні підкладки, після чого проводився високотемпературний відпал на повітрі. У результаті відпалу, що забезпечував розпад і видалення продуктів розпаду прекурсору і полімеру, а також доокислення, утворювалися тонкі шари двоокису олова. Профілі поверхні, отримані за допомогою АСМ-мікроскопії, показали, що поверхня плівок  $\text{SnO}_2$  має розвинену стовпчасту структуру із середнім поперечним розміром кристалітів близько  $20 \text{ \AA}$ . Таким чином, одержувані золь-гель методом плівки діоксиду олова є наноструктурованими з високим ступенем розвиненості поверхні.

Методика вимірювань електрофізичних характеристик наноплівок  $\text{SnO}_2$  базується на стандартному фіксуванні ВАХ і ТЗТТ, тобто реєстрації залежності струму від прикладеної до зразка напруги або зміни температури зразка. Для вимірювання електричних характеристик досліджуваних плівок  $\text{SnO}_2$  забезпечувалися контактами з індію, який термічно напильюють у високому вакуумі на поверхні плівок у вигляді двох паралельних смужок. Відстань між електродами становила 2 мм.

### Результати та обговорення

Вольт-амперні характеристики отриманих плівок  $\text{SnO}_2$  вимірювались на повітрі, в парах води та етанолу (рис. 1). Можна помітити, що значення сили струму на ВАХ в парах води майже на порядок більше, ніж при тих же значеннях прикладеної напруги на ВАХ в

атмосфері сухого повітря. Підвищення електропровідності в парах води пов'язане з дисоціативною адсорбцією води на поверхні досліджуваних плівок [9]. Відповідно до цього механізму на поверхні мікро кристала  $\text{SnO}_2$  молекула води дисоціює на гідроксильну групу  $\text{OH}^-$  і  $\text{H}^+$ . Група  $\text{OH}^-$  локалізується на поверхневому атомі олова, віддаючи електрон у зону провідності напівпровідника. Протон  $\text{H}^+$  захоплюється адсорбованим на поверхні іоном  $\text{O}^-$ , утворюючи нейтральну групу  $\text{OH}$ . Таким чином, у результаті процесу адсорбції молекули води формуються дві гідроксильні групи  $\text{OH}$  і зникає іон  $\text{O}^-$ . Це приводить до збільшення провідності [10].

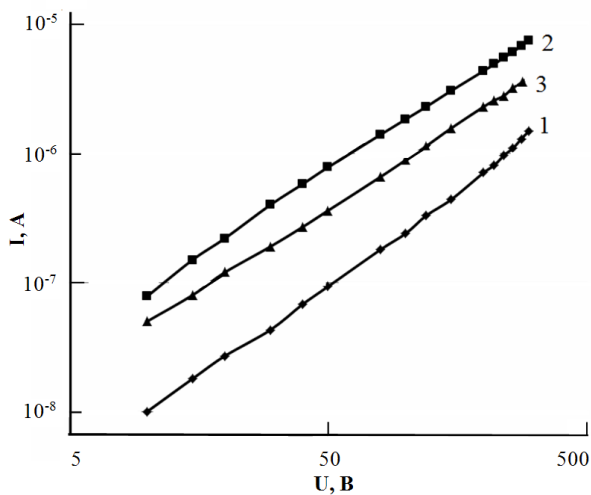


Рис. 1. Вольт-амперні характеристики плівки  $\text{SnO}_2$  в повітрі (1), в парах води (2) і в парах етанолу (3). ( $T=290$  К).

Електропровідність плівок в парах етилового спирту також збільшується, але меншою мірою в порівнянні з парами води. Більші розміри й більш складна структура молекули етанолу ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ніж молекули води ускладнюють адсорбцію етилового спирту на поверхні плівки діоксиду олова. До того ж, під час дисоціативної адсорбції від молекули етанолу може відщепитися лише одна  $\text{OH}^-$  група, яка, локалізуючись на поверхневому атомі олова, віддає лише один електрон у зону провідності  $\text{SnO}_2$ . Протон  $\text{H}^+$ , як у випадку дисоціації молекули води, при цьому не утворюється.

Температурна залежність електропровідності плівки  $\text{SnO}_2$  в присутності парів води (рис.2), містить «аномальну» ділянку зменшення провідності з ростом температури. При досягненні температури близько  $90^\circ\text{C}$  спадаюча ділянка змінюється зростаючою. Електропровідність збільшується з температурою за експоненціальним законом з енергією активації (0,56-0,6) еВ. Вимірювання залежності  $G(T)$  у порядку охолодження зразка  $\text{SnO}_2$  вказують на наявність у неї гістерезису. Схожий «аномальний» хід кривої температурної залежності провідності спостерігався авторами [11] і може бути пояснений у такий спосіб. Підвищення температури веде до десорбції фізично адсорбованої води й гідроксильних груп. Це збільшує на поверхні плівки  $\text{SnO}_2$  кількість місць для адсорбції кисню, що приводить до зниження провідності. Подальше підвищення температури викликає десорбцію кисню й, відповідно, підвищує провідність. На користь останнього свідчить той факт, що отримані значення енергії активації з (0,56 - 0,6) еВ близькі до розрахованих в [12] енергій десорбції молекулярного кисню ( $E_a=0,59$  еВ) з поверхні діоксиду олова. Виникнення гістерезису в залежності  $G(T)$  автори [13] пов'язують з погіршенням дифузії молекул води й кисню в нанорозмірних порах плівки діоксиду олова.

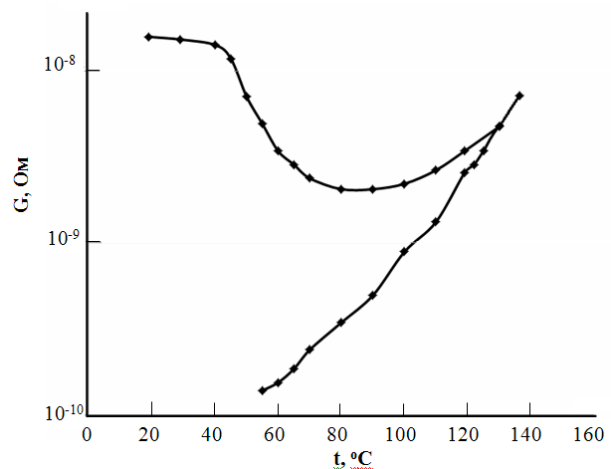


Рис. 2. Температурна залежність електропровідності плівки  $\text{SnO}_2$  в парах води. ( $U=80$  В).

Дослідження кінетики змін провідності шарів SnO<sub>2</sub> в присутності та відсутності парів води та етанолу при кімнатній температурі показало високу швидкість реакції чутливого шару. Зміна провідності на порядок при контакті з парами води та при їх видаленні відбувалася протягом 10 с. При чому, після видалення вологи відбувалося повне відновлення величини сили струму. Пари етанолу змінюють силу струму лише в 5 разів, але також швидко відновлюється її початкова величина. Приведені результати свідчать про можливість застосування вказаних плівок SnO<sub>2</sub> в якості чутливих елементів для сенсорів вологи та парів етилового спирту, що працюють при кімнатній температурі.

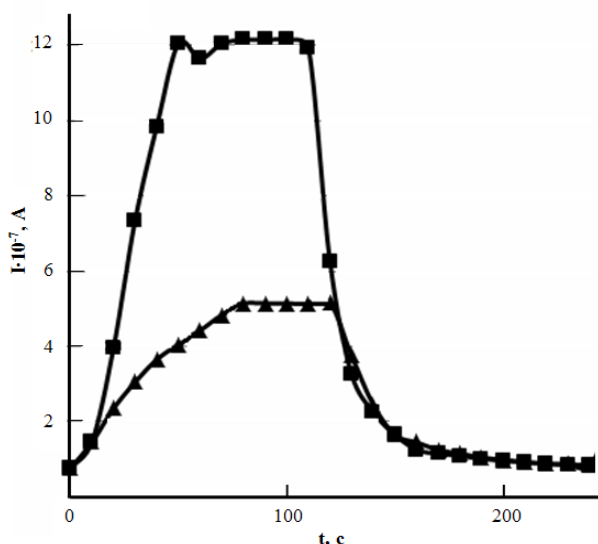


Рис. 3. Кінетика змін провідності шарів SnO<sub>2</sub> в присутності та відсутності парів води (квадрати) та етанолу (трикутники)

### Заключення

Встановлено майже десятикратне підвищення провідності досліджуваних шарів в присутності парів води порівняно з значенням у сухому повітрі пов'язане з дисоціативною адсорбцією води на їх поверхні.

Пари етанолу також ведуть до збільшення провідності шарів діоксиду олова, але меншою мірою, ніж пари води. Зумовлено останнє розбіжностями в розмірі молекул C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH і H<sub>2</sub>O, а також різним характером дисоціації молекул етанолу і води на поверхні SnO<sub>2</sub>.

Встановлено наявність аномального характеру температурної залежності темного струму шарів діоксиду олова в присутності парів води в інтервалі температур 40 – 90 °С. Підвищення температури стимулює десорбцію фізично адсорбованої води та гідроксильних груп, місце яких заповнюється киснем і, як наслідок, спостерігається зниження провідності.

Отримані результати показують можливість використання досліджуваних шарів діоксиду олова для контролю вологи і етанолу при кімнатній температурі.

### Список використаної літератури

- [1]. C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors // Sensors.- 2010.- 10, № 3, – Р. 2088 - 2106.
- [2]. К. Н. Багнюков, В. А. Буслов, С. В. Овсянников Повышение селективности датчика на основе SnO<sub>2</sub> к парам спирта в воздухе. - Твердотельная электроника и микроэлектроника, межвуз. сб. науч. тр. – Воронеж: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2013. - Вып. 12. - С. 156 - 160.
- [3]. Овсянников С.В. Тепловая, полевая и оптическая активация газочувствительных процессов в микроэлектронных газовых датчиках на основе SnO<sub>2</sub>. – Дисс.... канд. физ. – мат.наук, Воронеж, 2016.- 164 с.
- [4]. Park Jae-Hwan, Cho Mun-Seong, Lim Donggun. SnO<sub>2</sub> Nanowire Gas Sensor Operating at Room Temperature // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2014. - V. 14. - P. 8038-8042.
- [5]. Вениг С.Б., Махди О.С., Мальяр И.В., Синев И.В., Смирнов А.В., Кисин В.В. – Морфология тонких пленок диоксида олова, обладающих газочувствительностью при температуре, близкой к комнатной. - Известия Саратов. ун-та, Нов.сер. Серия Физика. – 2015. - Т. 15, вып. 4. - С. 17-21.
- [6]. Brinker C.J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / Brinker C.J., Scherer G.W. // Academic Press Inc., 1990 – 908. 155p.



[7]. В. Ulug, H.M. Türkdemir, A. Ulug, O. Büyükgüngör, M.B. Yücel, V.A. Smyntyna, V.S. Grinevich, L.N. Filevskaya. Structure, spectroscopic and thermal characterization of bis(acetylacetonato)dichlorotin(IV) synthesized in aqueous solution // Ukrainian chemical journal. – 2010. – Т. 76, №7. – С. 12-17.

[8]. Filevskaya L.N., Smyntyna V.A., Grinevich V.S. Morphology of nanostructured SnO<sub>2</sub> films prepared with polymers employment// Photoelectronics. - 2006. - №15. – P.11-14.

[9]. Kalinina M.V., Moshnikov V.A., Tikhonov P.A., Tolmaev V.V., Mikhailichenko S.V. Temperature dependence of the resistivity for metal-oxide semiconductors based on tin dioxide // Glass physics and chemistry. – 2003. - V.29, № 4. - P.422-427.

[10]. Алмаев А.В., Сергейченко Н.В., Рудов Ф.В. Влияние уровня влажно-

сти на характеристики сенсоров водорода на основе тонких плёнок SnO<sub>2</sub>. // Мат. XX Международной научно-практической конф. Томск. – 2014. - с. 315-317.

[11]. Harrison P.G., Willett M.I. Tin oxide surfaces: electrical properties of tin oxide del. // I. Chem. Soc. Faraday. Trans.1. – 1989, – V.85, №8. - P.1921-1932.

[12]. Oiedo I., Gillan M.I. First-principles study of the interaction of oxygen with the SnO<sub>2</sub> surface. // Surface Science. – 2001. - V.490, №3. - P.221-236.

[13]. I.A. Ryzhikov, A.A. Pukhov, A.S. Il'in, N.P. Glukhova, K.N. Afanasiev, A.S. Ryzhikov. Anomalous temperature dependence of the conductivity of nanoporous ITO films // Microelectronic Engineering. – 2003. - V.69, №2. - P.270-273.

Стаття надійшла до редакції 11.09.2018 р.

UDC 54.03, PACS 81.70.PG

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.4.150518>

## SENSITIVITY OF THIN TIN DIOXIDE FILMS OBTAINED WITH THE USE OF POLYMERS TO HUMIDITY AND ETHANOL

*L. Filevska, A. Chebanenko, M. Klochkov, V. Grinevych, V. Smyntyna*

Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine,  
*lfilevska@gmail.com*

### Summary

**Aim.** Establishing the sensitivity of thin tin dioxide layers' conductivity obtained using a polymer, to water vapor and ethanol at room temperature.

**Methods.** SnO<sub>2</sub> layers are obtained by a simple and economical sol-gel method, in which the Bis-(acetylacetonato)dichlorotin was used as a precursor, while polyvinyl acetate was used as a structuring substance. The measuring method of the electrophysical characteristics of SnO<sub>2</sub> nano-films is based on the standard fixation of Volt/Current characteristics, Dark Current Temperature Dependence, and conductivity kinetics in the atmosphere of dry air and in the presence of vapors of detectable substances.

**Results.** It is established almost the ten times increase of conductivity of investigated layers in the presence of water vapor and the five times one in the presence of ethanol vapors compared with the values in dry air which are due to dissociative adsorption of water and ethanol on their surfaces.

An abnormal nature of the dark current temperature dependence of tin dioxide layers in the presence of water vapor in the temperature range 40 - 90 °C is associated with desorption processes on the surface.

**Conclusions.** The sensitivity of tin dioxide thin layers conductivity obtained using a polymer to water vapor and ethanol at room temperature is shown. It is concluded about the possibility to use them for humidity and ethanol control at room temperature.

**Keywords:** tin dioxide, sensitivity to humidity and to ethanol

УДК 54.03, PACS 81.70.PG

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.4.150518>

## ВОЛОГО І ЕТАНОЛО ЧУТЛИВІСТЬ ТОНКИХ ПЛІВОК ДІОКСИДУ ОЛОВА, ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІМЕРІВ

*Л. М. Філевська, А. П. Чебаненко, М. А. Клочков, В. С. Гріневич, В. А. Сминтина*

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082,  
Україна, [lfilevska@gmail.com](mailto:lfilevska@gmail.com)

### Реферат

**Мета.** Встановлення наявності чутливості провідності тонких шарів діоксиду олова, отриманих з використанням полімеру, до парів води і етанолу при кімнатній температурі.

**Методи дослідження.** Шари SnO<sub>2</sub> отримані простим і економічним золь-гель методом, в якому в якості прекурсору використаний діхлордіацетилацетонат олова, в якості структуруючої речовини використовувався полівінілацетат. Методика вимірювань електрофізичних характеристик наноплівки SnO<sub>2</sub> базується на стандартному фіксуванні ВАХ, ТЗТТ, і кінетики провідності в атмосфері сухого повітря і в присутності парів детектуємих речовин.

**Результати дослідження.** Встановлено майже десятикратне підвищення провідності досліджуваних шарів в присутності парів води і п'ятикратне в присутності парів етанолу порівняно з значенням у сухому повітрі пов'язане з дисоціативною адсорбцією води і етанолу на їх поверхні. Встановлений аномальний характер температурної залежності темного струму шарів діоксиду олова в присутності парів води в інтервалі температур 40 – 90 °C пов'язаний з десорбційними процесами на поверхні.

**Висновки.** Встановлена чутливість провідності тонких шарів діоксиду олова, отриманих з використанням полімеру, до парів води і етанолу при кімнатній температурі показує можливість їх використання для контролю вологості і етанолу при кімнатній температурі.

**Ключові слова:** Діоксид олова, вологочутливість, етанолочутливість