

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 621.382.62+539.23

Лугин Валерий Геннадьевич

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СТРУКТУРЫ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ИНДИЯ И
ОЛОВА И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Специальность 02.00.04. – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск – 2002

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель кандидат химических наук, профессор
Жарский И. М. (Белорусский государственный технологический университет, ректор)

Официальные оппоненты: доктор химических наук, член-корр.
НАН Беларуси Агабеков В.Е. (Институт химии новых материалов НАНБ, директор);

доктор технических наук, профессор
Гуляев А.М. (Московский энергетический институт (Технический университет), кафедра «Полупроводниковая электроника»)

Оппонирующая организация учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Защита состоится « 2 » октября 2002 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 01.20.01 при Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси (220072, Минск, ул. Сурганова, 9).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии НАН Беларуси.

Автореферат разослан « » августа 2002 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
доктор химических наук



Х.М. Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа посвящена разработке и исследованиям тонкопленочных сенсорных структур термоэлектрического типа с целью создания «электронных органов чувств», способных воспринимать, преобразовывать и представлять в удобном виде информацию о параметрах окружающей среды, в том числе, о ее химическом составе.

В отличие от классических приборов газового анализа, типа хроматографа, масс-спектрометра, дорогостоящих и сложных в эксплуатации, полупроводниковые сенсоры и приборы на их основе отличаются быстродействием, малыми габаритами, низкой стоимостью и энергопотреблением, простотой в эксплуатации, а также возможностью непрерывного слежения за составом газовой среды без участия человека. Анализаторы сенсорного типа легко совмещаются с компьютером и, следовательно, могут включаться в локальные и глобальные компьютерные сети, что представляет особую ценность для национальных и международных программ мониторинга окружающей среды.

Актуальность представленных исследований определяется тем, что они, с одной стороны, направлены на поиск электрофизических параметров сенсорных структур, которые более удобны для контроля химического состава газовых сред и однозначной интерпретации результатов, а с другой - направлены на разработку технологии получения адсорбционно-чувствительных сенсорных элементов и изучение процессов формирования тонких оксидных полупроводниковых пленок, осажденных методами вакуумных технологий. Особое внимание уделено изучению влияния химического состава и структурных особенностей пленок на их физико-химические свойства.

Объектами исследования являются тонкие пленки оксидов индия и олова. Интерес к пленкам указанного состава обусловлен перспективностью их использования в качестве материала чувствительных элементов газовых сенсоров резистивного типа. Сведения об исследовании термоэлектрических параметров таких пленок с целью использования термо-ЭДС в качестве электрофизического параметра, адекватно связанного с составом газовой среды, а именно, с химической природой и количеством частиц, адсорбированных на поверхности адсорбционно-чувствительного элемента, в настоящее время в мировой литературе отсутствуют.

Исследования термоэлектрических свойств тонких пленок при адсорбционном взаимодействии с газами представляют большой интерес не только с точки зрения сенсорики, но и в связи с перспективностью изучения взаимосвязи между электронными и адсорбционными процессами, происходящими в тонких полупроводниковых пленках. Эти



1617 ар

процессы в настоящее время изучены недостаточно, что затрудняет оптимизацию и прогнозирование свойств пленок и, тем самым, ограничивает их практическое применение в различных областях науки и техники. Более глубокое понимание ряда процессов и эффектов на границах раздела фаз с участием тонкопленочных материалов будет способствовать расширению областей применения уже известных и созданию новых микроэлектронных устройств.

Связь работы с крупными научными программами, темами

Работа выполнена в научно-исследовательских лабораториях кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета в соответствии с планом научно-исследовательской темы «Физико-химические основы получения и функционирования сенсорных структур на базе органических и металлооксидных материалов» (№ г.р. 1994816; 1994-1996 гг.) и в соответствии с программой фундаментальных исследований по теме «Экспериментально исследовать механизмы изменения термоэлектрических свойств тонких полупроводниковых пленок при адсорбционном взаимодействии с газами» (ФФ98-040 М; 1998-1999 гг.).

Цель и задачи исследования

Цель работы – синтезировать тонкие полупроводниковые пленки на основе оксидов индия и олова с термоэлектрическими параметрами, чувствительными к составу газовых сред, и установить возможность использования генерированной в них термо-ЭДС в качестве электрофизического параметра для создания полупроводниковых химических газовых сенсоров адсорбционного типа.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать методику синтеза тонких полупроводниковых пленок In_2O_3 и SnO_2 с термоэлектрическими параметрами, чувствительными к составу газовых сред;
- исследовать физико-химические процессы и структурные превращения, протекающие при формировании оксидных пленок In_2O_3 , изучить их структуру, фазовый, гранулометрический и химический состав;
- изучить влияние адсорбции газов различного химического состава на термоэлектрические параметры пленок In_2O_3 и SnO_2 ;
- разработать конструкции прототипов сенсорных датчиков термоэлектрического типа на основе тонкопленочных вакуумно-осажденных структур, оценить их функциональные параметры и возможность практического применения.

Объект и предмет исследования

В качестве основного объекта исследования были выбраны тонкие пленки In_2O_3 , полученные методом термического окисления индия. В качестве дополнительного объекта исследования были выбраны тонкие пленки SnO_2 , т.к. их структурные и сенсорные свойства достаточно хорошо изучены с участием автора и являются хорошим базисом для сравнения и интерпретации экспериментальных результатов.

Предметом исследования являлись: структурные особенности, химический и фазовый состав пленок In_2O_3 , а также установление взаимосвязи между термоэлектрическими параметрами пленок In_2O_3 и SnO_2 и составом окружающей газовой среды.

Гипотеза

Известно, что адсорбционное взаимодействие многих газовых частиц с поверхностью полупроводников может сопровождаться изменением концентрации носителей заряда и приводить к изменению положения уровня Ферми, и, как следствие, к изменению величины коэффициента Зеебека. По этой причине измерение величины термо-ЭДС может оказаться полезным для получения информации о количестве и природе частиц, адсорбированных на поверхности.

Использование тонкопленочных полупроводников может способствовать уменьшению вклада объемной составляющей термо-ЭДС в измеряемый сигнал и за счет этого повысить чувствительность сенсоров к адсорбции газовых частиц.

Методология и методы проведенного исследования

Экспериментальное исследование пленок In_2O_3 и SnO_2 , включает: синтез тонких пленок оксидов индия и олова методом термического окисления в воздушной атмосфере пленок исходных металлов или их легированных композиций, полученных магнетронным напылением; исследование пленок In_2O_3 методами электронной дифракции, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, вторичной ионной масс-спектрометрии, оже-электронной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; исследование влияния газовых сред на термоэлектрические параметры пленок In_2O_3 и SnO_2 ; разработку тонкопленочных сенсорных структур термоэлектрического типа и оценку возможности их практического применения.

Научная новизна и значимость полученных результатов

Разработан новый способ детектирования газовых смесей, заключающийся в генерации и регистрации изменений величины термо-ЭДС, происходящих вследствие изменения термоэлектрических параметров полупроводниковых пленок при адсорбционном взаимодействии с газовой фазой. Новизна способа детектирования газовых смесей подтверждена патентами Российской Федерации и Республики Беларусь. Впервые регистрация изменений термоэлектрических параметров тонких пленок In_2O_3 и SnO_2 при взаимодействии с газовой средой использована для создания сенсорных датчиков нового типа, выходным сигналом которых является генерируемая датчиком термо-ЭДС, определяемая химическим составом газовой среды.

Установлено, что при термическом окислении пленок индия толщиной 30-40 нм, осажденных магнетронным напылением на холодную подложку, единственной электронографически идентифицируемой кристаллической фазой, как в процессе окисления, так и в окисленных пленках, является кубическая фаза In_2O_3 с поликристаллической структурой и характерным размером частиц 10-70 нм. Стабилизация удельного сопротивления и параметров решетки окисляемой пленки происходит в течение 50-60 минут после достижения температуры 500 °С.

Пленки In_2O_3 , полученные окислением индия, характеризуются неравномерным распределением состава по толщине. В приповерхностной области пленок (до 5 нм) элементное соотношение кислорода и индия составляет 1.41 по данным оже-электронной спектроскопии (ОЭС) и 1.45 по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), в глубине пленки оно уменьшается до 1.3 по данным ОЭС. В приповерхностном слое пленок по данным РФС около 78% от общего количества кислорода по энергетическому положению фотоэлектронной линии соответствует решеточному кислороду (O^{2-}), а ~22% - находится в адсорбированном состоянии или входит в состав гидроксильных групп. Фотоэлектронные линии $\text{In } 3d_{5/2}$ и $\text{In } 3d_{3/2}$ характеризуются высокой степенью симметрии и по энергетическому положению их можно отнести к состоянию In^{3+} .

Впервые исследованы изменения оже-электронных спектров индия и кислорода при формировании тонких пленок оксида индия методом термического окисления индия. Установлено, что при окислении индия наблюдается химический сдвиг энергетического положения оже-линий индия в сторону более низких кинетических энергий на 5 эВ для $M_5N_4N_{45}$ -линии и 4 эВ для $M_4N_4N_{45}$ -линии, а также увеличивается энергетическое расщепление оже-линий в дублете с 6 до 7 эВ. Кроме того, происходит перераспределение интенсивностей оже-переходов с M_4 и M_5 уровней. В оже-спектре кислорода после образования оксида индия наблюдается химический сдвиг $KL_{23}L_{23}$ -линии на 8 эВ в сторону более высоких кинетических энергий.

Практическая (экономическая, социальная) значимость полученных результатов

Практическая значимость результатов работы заключается в разработке нового способа детектирования газовых смесей, использование которого позволило разработать сенсорные датчики термоэлектрического типа с выходным сигналом отклика сенсора в виде ЭДС, что упрощает электронную обработку и последующую интерпретацию результатов по сравнению с сопротивлением.

Практическое значение имеет также разработка метода формирования полупроводниковых пленок In_2O_3 и SnO_2 с термоэлектрическими параметрами, высокочувствительными к составу газовых сред, и оптимизации их параметров в процессе получения.

Разработанный тип датчиков является перспективным для использования в конструкциях портативных газоанализаторов, а также при создании локальных и глобальных сетей мониторинга химического состава газовых сред.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

1. Новый способ детектирования газовых смесей, реализованный путем генерации и регистрации изменений величины термо-ЭДС в тонких полупроводниковых пленках, происходящих вследствие изменения термоэлектрических параметров полупроводниковых пленок при адсорбционном взаимодействии с газовой фазой.

2. Положение о том, что при формировании пленок In_2O_3 толщиной 50 – 80 нм термическим окислением индия на воздухе единственной электронографически идентифицируемой кристаллической фазой является кубическая фаза In_2O_3 с поликристаллической структурой и характерным размером частиц 10-70 нм. В приповерхностной области пленок (до 5 нм) элементное соотношение кислорода и индия составляет 1.41 по данным ОЭС и 1.45 по данным РФС, в глубине пленки оно уменьшается до 1.3 по данным ОЭС. По данным РФС, в приповерхностном слое пленок около 78% от общего количества кислорода по энергетическому положению фотоэлектронной линии соответствует решеточному кислороду (O^{2-}), а ~22% - находится в адсорбированном состоянии или входит в состав гидроксильных групп. Фотоэлектронные линии индия характеризуются высокой степенью симметрии и по энергетическому положению их можно отнести к состоянию In^{3+} .

3. Метод и условия формирования тонкопленочных сенсорных структур термоэлектрического типа на основе In_2O_3 , чувствительных к NH_3 и NO_2 , а на основе SnO_2 и SnO , легированных палладием, - чувствительных к O_2 и CO , соответственно, и установленные закономерности изменения термо-ЭДС при адсорбционном взаимодействии с вышеуказанными газами.

Личный вклад соискателя

Все основные экспериментальные результаты, представленные в настоящей работе, получены автором самостоятельно с использованием экспериментальных установок, образцов и сенсорных структур, изготовленных лично автором. Это также касается интерпретации, описания и формы представления результатов исследований.

Соавтор работ профессор И.М. Жарский является научным руководителем, принимал участие в определении цели и задач исследований, постановке эксперимента и обсуждении результатов.

Соавтор работ ассистент В.Г. Зарапин принимал участие в проведении некоторых совместных исследований.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований, включенных в диссертацию, представлены и обсуждены на VI международной конференции по химическим сенсорам (VI International Meeting on Chemical Sensors), Гайзерсбург, США, 1996 г.); Республиканской конференции «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии» (Гродно, РБ, 1996 г.); Международной научно-технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе» (Минск, РБ, 1997 г.); XI Европейской конференции по твердотельным преобразователям «Euroensors-XI» (Варшава, Польша, 1997 г.); XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, РФ, 1998 г.); Международной научно-технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности» (Минск, РБ, 1999 г.); Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, РБ, 2000 г.); Всероссийской конференции с международным участием «Сенсор 2000. Сенсоры и микросистемы» (Санкт-Петербург, РФ, 2000 г.).

Опубликованность результатов

Результаты исследований по теме опубликованы в 25 научных работах, среди которых 6 статей в научных журналах, 9 статей в сборниках научных трудов и материалов конференций, 3 патентах на изобретение и 1 свидетельстве на полезную модель, 6 тезисах докладов международных конференций. Общий объем опубликованных материалов составляет 94 страницы.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка использованных источников, включающего 170 наименований, и приложений. Работа изложена на 160 страницах и включает 52 рисунка, 2 таблицы и 5 приложений. Рисунки, таблицы, список источников и приложения занимают 73 страницы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и общей характеристике работы обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость полученных в работе экспериментальных и теоретических результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в первом разделе которого рассмотрены основные физико-химические принципы функционирования полупроводниковых газовых сенсоров адсорбционного типа, проанализированы электрофизические характеристики сенсорных элементов, используемые в качестве сигнала. Во втором разделе главы рассмотрены способы получения пленочных металлооксидных полупроводников. Третий раздел посвящен анализу основных способов применяемых исследователями и разработчиками оборудования для повышения чувствительности, селективности, стабильности сенсоров адсорбционного типа. В четвертом разделе сделан обзор публикаций объектом исследования, которых являлось измерение термо-ЭДС полупроводников с целью определения состава газовых сред.

На основе анализа научно-технической литературы сделан вывод о перспективности использования пленок оксидов индия и олова в качестве газочувствительных элементов сенсоров адсорбционного типа и о возможности улучшения их метрологических характеристик не только путем управления структурой и химическим составом чувствительного элемента, но и путем изменения электрофизических параметров, выбранных для контроля. Весьма перспективным в этой области может оказаться использование термо-ЭДС в качестве сигнала сенсора, что и определило предмет данного диссертационного исследования.

Во второй главе описаны оборудование и методы получения и исследования тонких пленок оксидов индия и олова и сенсорных структур на их основе.

Пленки In_2O_3 , SnO_2 и их легированные композиции были получены методом магнетронного напыления металлических пленок индия и олова с их последующим термическим окислением в воздушной атмосфере. Напыление металлических пленок осуществляли на установке ВУП-5М в атмосфере аргона. В качестве катода использовали мишени

металлического индия и олова марки «чда». Легированные палладием пленки получали путем введения Pd в мишень. Распыление мишени осуществляли при ускоряющем напряжении 0,5 кВ и токе разряда 0,15А.

В качестве подложек использовали монокристаллический кремний, покрытый эпитаксиальным слоем SiO_2 и слоду мусковит. Температура подложек при напылении составляла 20-25°C. Пленки металлического индия окисляли в электропечи сопротивления СНОЛ-1,6. Процесс окисления металлических пленок индия контролировали путем измерения их удельного сопротивления в процессе нагрева.

Микроструктуру исходных и окисленных при различных температурах пленок, определяли методами растровой электронной, просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии. Фазовый состав пленок определяли методом электронной дифракции. Для исследований использовали электронный микроскоп УЭВМ-100 К, сканирующий электронный микроскоп S-806 (Hitachi), сканирующий зондовый микроскоп Nanoscope III (Digital Instruments).

Элементный состав пленок In_2O_3 и содержание примесей определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии с использованием ионного микрозонда IMS-4F (Cameca) с рабочей чувствительностью 10^{-6} ат.% и разрешением 1 а.е.м. В качестве первичного иона использовали O^+ с энергией 8 кэВ (угол падения 90 °С).

Элементный состав и его распределение по толщине пленок In_2O_3 изучались методом оже-электронной спектроскопии с использованием электронного сканирующего оже-спектрометра РНН-660 (Perkin Elmer), а электронные состояния элементов поверхности пленок - методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием электронного спектрометра ЭС-2401.

Измерения удельного сопротивления пленок In_2O_3 осуществляли двухзондовым методом и методом Ван-дер-Пау. Температурные зависимости удельного сопротивления исследовались в интервале температур 20-500 °С. Для исследования термоэлектрических свойств пленок In_2O_3 и SnO_2 была разработана и изготовлена измерительная ячейка, позволяющими создавать перепад температур между контактами пленки в интервале 10-300 °С, а также конструкция сенсорного датчика термоэлектрического типа.

Для создания и поддержания в измерительной камере определенного состава газовой среды при исследовании сенсорных характеристик полученных датчиков использовали два типа систем приготовления газовых смесей. Первый тип основан на использовании эталонных газовых смесей фиксированной концентрации, либо на их разбавлении с использованием газогенератора ГР-03М с коэффициентом разбавления от 16 до 4000. Второй тип приготовления смесей основан на использовании диффузионных источников газов, создающих определенную концентрацию при заданных температуре и расходе газа-носителя.

Для исследования влияния парциального давления кислорода на термоэлектрические свойства сенсорный датчик помещали в высоковакуумную систему, снабженную форвакуумным насосом 2НВР-5ДМ и магниторазрядным насосом NORD-250. Откачку осуществляли от атмосферного давления до 10^{-3} мм.рт.ст. (0,133 Па).

В третьей главе представлены результаты исследования процессов, происходящих при формировании пленок оксида индия методом термического окисления металлического слоя.

Путем контроля сопротивления в процессе окисления установлено, что при термическом окислении пленок индия толщиной 30-40 нм, осажденных магнетронным напылением на холодную подложку, не наблюдается резких изменений (экстремумов) удельного сопротивления при увеличении температуры, что свидетельствует об отсутствии ярко выраженных фазовых переходов в процессе окисления. Стабилизация удельного сопротивления и параметров решетки окисляемой пленки происходит в течение 50-60 минут после достижения температуры 500 °С.

Методом растровой электронной микроскопии выявлено существенное влияние природы подложки на структуру пленок индия, осажденных на холодную (20-25 °С) подложку. Пленки In, осажденные на слюдяную подложку, практически не имеют текстуры, т.е. не образуют видимых кристаллических образований. Осаждение пленок In на Si при аналогичных условиях, приводит к формированию ярко выраженной зернистой структуры. Результаты электронной дифракции показывают, что при осаждении In на холодную подложку формируются аморфные пленки или пленки с очень малыми размерами кристаллических образований (менее 5 нм), о чем свидетельствует отсутствие дифракционных колец, соответствующих поликристаллической структуре индия. Установлено, что единственной электронографически идентифицируемой кристаллической фазой как в процессе окисления, так и в окисленных пленках является кубическая фаза поликристаллического In_2O_3 , при этом в интервале температур 20-500 °С нет резкой температурной границы, при которой начинает происходить ее образование (таблица 1).

Пленки оксида индия, сформированные на различных подложках, характеризуются практически одинаковой микрокристаллической структурой с преобладающими размерами частиц 20-55 нм. Окисление пленок индия в неизотермическом режиме при скоростях подъема температуры от 5 до 30 °С/мин приводит к формированию сплошного пленочного оксидного покрытия с «капельной» структурой. Морфология капельной структуры в большой степени определяется природой подложки. Размеры «капель» составляют 0,2-2 мкм для пленок, осажденных на слюду, и 0,2-1 мкм для пленок, осажденных на кремний. На слюдяной подложке «капли» более плоские, чем на кремниевой, и характеризуются более плавными границами.

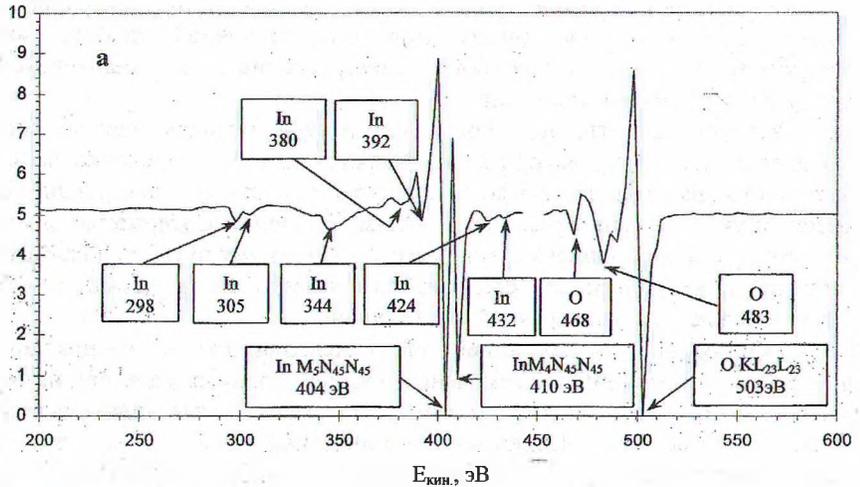
В четвертой главе описываются результаты исследования химического состава и электронных состояний элементов поверхности и объема пленок оксида индия методами вторичной ионной масс-спектрометрии, оже-электронной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Установлено, что при получении пленок методом магнетронного напыления может происходить их непропорциональное легирование за счет частичного распыления низкотемпературной плазмой конструкционных материалов вакуумной установки вблизи мишени. Содержание данных «сопутствующих» примесей можно свести к минимуму путем использования мишеней и их держателей специальной геометрической формы, а также более совершенных конструкций магнетронов.

Образование оксида индия при окислении тонких пленок индия приводит к существенному изменению оже-электронных спектров индия и кислорода по сравнению со спектрами, характерными для индивидуальных элементов (рис. 2). Наблюдается химический сдвиг энергетического положения пика на 5 эВ для $M_5N_{45}N_{45}$ -линии индия ($E_{кин} = 399$ эВ) и 4 эВ для $M_4N_{45}N_{45}$ -линии ($E_{кин} = 406$ эВ) в сторону более низких кинетических энергий, а также увеличивается энергетическое расщепление оже-линий индия в дублете с 6 до 7 эВ. Кроме того, происходит перераспределение интенсивностей оже-переходов с M_4 и M_5 уровней. Если до окисления индия более интенсивной являлась $M_5N_{45}N_{45}$ оже-линия, то после окисления большей интенсивностью характеризуется $M_4N_{45}N_{45}$ -линия. В оже-спектре кислорода после образования оксида индия наблюдается химический сдвиг $KL_{23}L_{23}$ -линии на 8 эВ в сторону более высоких кинетических энергий. Данные энергетические сдвиги оже-линий при образовании соединений гораздо больше, чем химические сдвиги фотоэлектронных линий в методе РФС. Большая чувствительность метода ОЭС к электронному состоянию элементов в совокупности с высоким пространственным разрешением делает данный метод более перспективным для изучения химического состояния элементов. Профили распределения элементного состава по толщине пленок In_2O_3 показывают, что распределение индия и кислорода по толщине пленки не равномерно. В приповерхностной области (до 5 нм) коэффициент стехиометрии составляет 1.41 по данным ОЭС и 1.45 по данным РФС, в глубине пленки он уменьшается до 1.3 по данным ОЭС.

В поверхностном слое пленок In_2O_3 кислород находится в нескольких формах с различными энергиями связи, о чем позволяет судить асимметрия фотоэлектронной линии $O 1s$, свидетельствующая о наличии перекрывающихся пиков. Около 78% от общего количества кислорода по энергетическому положению фотоэлектронной линии соответствует решеточному кислороду (O^{2-}), а 22% - находится в адсорбированном состоянии или входит в состав гидроксильных групп. Фотоэлектронные линии $In 3d_{5/2}$ и $In 3d_{3/2}$ характеризуются высокой степенью симметрии и по энергетическому положению их можно отнести к состоянию In^{3+} .

EdN(E)/dE



EdN(E)/dE

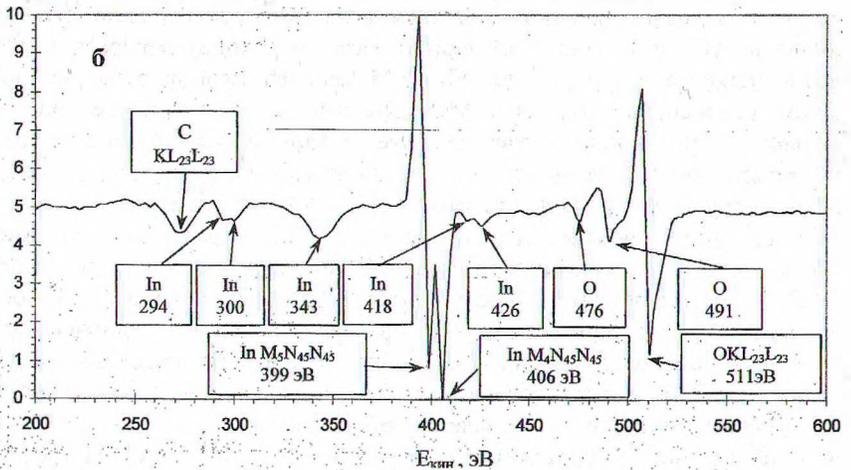


Рис. 2. Оже-электронные спектры индия и кислорода до образования оксида (а) и поверхности пленки In_2O_3 (подложка Si) (б)

В пятой главе рассматриваются результаты исследования возможности использования термо-ЭДС, генерируемой в тонких пленках оксидов индия и олова, в качестве электрофизического параметра, адекватно связанного с составом газовой среды и пригодного для создания сенсорных датчиков. В основу принципа действия таких датчиков положено создание большого градиента температур вдоль чувствительного слоя, за счет чего генерируется ЭДС, величина которой, при постоянной разнице температур, зависит от количественного и качественного состава газовой среды.

Разработанный сенсорный датчик представляет собой слоистую подложку, на лицевой стороне которой сформирован чувствительный слой, «горячий» и «холодный» контакты, а также терморезисторы для контроля температуры контактов. С обратной стороны подложки формировали пленочный нагреватель таким образом, чтобы нагревать только область пленки вблизи «горячего» контакта. Конструкционные особенности сенсорного датчика термоэлектрического типа показаны на рис. 3.

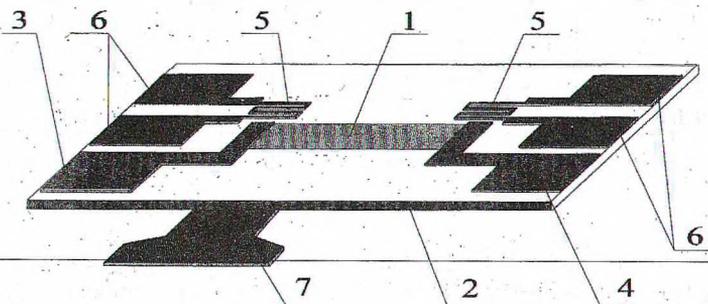


Рис. 3. Конструкция сенсорного датчика термоэлектрического типа

1 - чувствительный слой; 2 - подложка из слюды; 3 - «горячий» пленочный электрод; 4 - «холодный» пленочный электрод; 5 - терморезисторы для контроля температуры «горячего» и «холодного» контактов; 6 - контактные площадки терморезисторов; 7 - нагреватель.

Газочувствительные свойства датчиков с сенсорным элементом из In_2O_3 были исследованы по отношению к NO_2 и NH_3 . Данные газы характеризуются различными донорно-акцепторными свойствами, что делает более удобным модельное описание механизмов функционирования датчиков данного типа. Исследования сенсорных свойств пленок In_2O_3 , полученных окислением индия при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, выявили высокую чувствительность термо-ЭДС к аммиаку при температуре горячего контакта $270\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.4). Аналогичные пленки In_2O_3 не выявили значительной чувствительности термо-ЭДС при детектировании малых концентраций NO_2 . Исследования свойств пленок In_2O_3 , полученных при различных режимах окисления, показали, что увеличение температуры окисления пленок индия от 500 до $600\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению удельного сопротивления пленок и коэффициента Зеебека, а также чувствительности к NO_2 . Максимальная чувствительность к NO_2 проявляется при температуре горячего контакта $300\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.5). Полученные сенсорные датчики показывают воспроизводимость сигнала по величине изменения ЭДС и кинетическим параметрам при продолжительном периодическом воздействии газовых смесей.

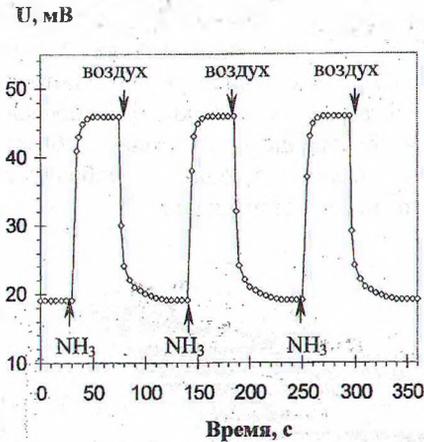


Рис. 4. Адсорбционный отклик сенсорного датчика на 100 ppm NH_3

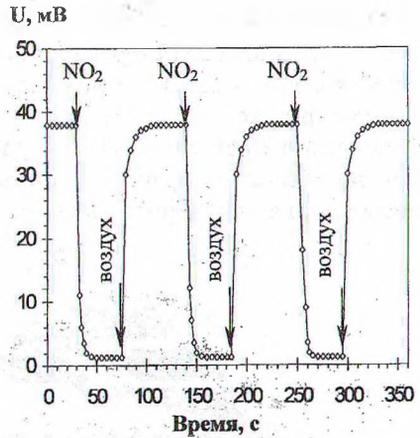


Рис. 5. Адсорбционный отклик сенсорного датчика на 1,8 ppm NO_2

Сравнительные характеристики функциональных параметров термоэлектрических и резистивных датчиков были исследованы на примере датчиков с чувствительными слоями на основе SnO_2 , изготовленными по аналогичной технологии. Большой экспериментальный материал по свойствам сенсоров резистивного типа на основе SnO_2 , накопленный в результате предыдущих исследований, позволяет произвести адекватную сравнительную оценку недостатков и преимуществ, характерных для обоих типов сенсорных датчиков.

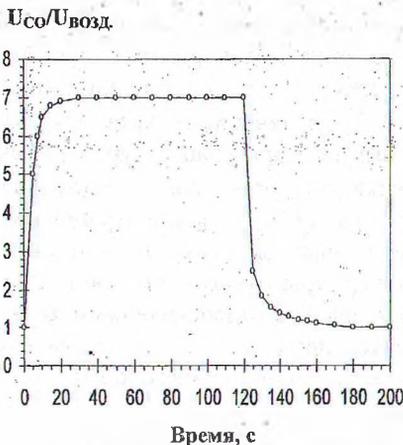


Рис. 6. Кинетика адсорбционного отклика термо-ЭДС пленок $\text{SnO}_2(\text{Pd})$ на 1 об. % CO

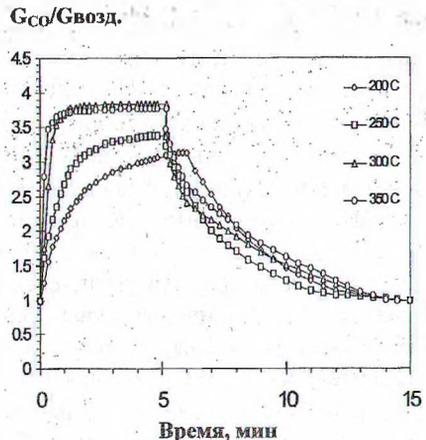


Рис. 7. Кинетика адсорбционного отклика проводимости пленок $\text{SnO}_2(\text{Pd})$ на 1,155 об. % CO

Как видно из сравнения кинетических параметров датчиков термоэлектрического и резистивного типа (рис. 6 и 7), изменение термо-ЭДС при температуре горячего контакта 225 °С происходит в течение 7-15 секунд, в то время как адсорбционный отклик проводимости, даже при более высоких температурах, достигает своего насыщения лишь за 1-5 минут. Причиной этого может являться низкая скорость релаксации подвижности носителей заряда, не оказывающая влияния на термо-ЭДС.

Сравнительный анализ метрологических характеристик разработанных датчиков термоэлектрического типа с датчиками резистивного типа показал, что сенсоры термоэлектрического типа обладают высокой стабильностью в совокупности с высоким быстродействием, хорошей обратимостью сигнала и значительно меньшим дрейфом показаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате изучения возможности использования термо-ЭДС, генерированной в тонких полупроводниковых пленках In_2O_3 и SnO_2 , для создания сенсорных датчиков разработан новый способ детектирования газовых смесей путем генерации и регистрации изменений термо-ЭДС, происходящих вследствие изменения термоэлектрических параметров полупроводниковых пленок при адсорбционном взаимодействии с газовой фазой. Новизна способа детектирования газовых смесей подтверждена патентами Российской Федерации и Республики Беларусь /24, 25/.

2. Разработана методика формирования тонких полупроводниковых пленок оксидов индия и олова магнетронным напылением исходных металлов с последующим термическим окислением, и определены условия получения пленок In_2O_3 , обладающих термоэлектрическими параметрами чувствительными к адсорбции NH_3 и NO_2 , а пленок SnO_2 и SnO_2 , легированных палладием, к O_2 и CO , соответственно /7, 10, 14, 15, 22, 23/.

3. Установлено, что при термическом окислении тонких (30-40 нм) пленок индия, осажденных методом магнетронного напыления на холодную подложку, единственной электронографически идентифицируемой кристаллической фазой в процессе окисления и в окисленных пленках является кубическая фаза In_2O_3 с поликристаллической структурой. Стабилизация удельного сопротивления и параметров решетки окисляемой пленки происходит в течение 50-60 минут по достижении температуры 500°С. Показано, что образование оксида при окислении тонких пленок индия приводит к существенному изменению оже-электронных спектров индия и кислорода по сравнению со спектрами, характерными для индивидуальных элементов. Наблюдается химический сдвиг энергетического положения пика на 5 эВ для $\text{M}_5\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ -линии индия и на 4 эВ для $\text{M}_4\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ -линии в сторону более низких кинетических энергий, а также увеличение энергетического расщепления оже-линий индия в дублете с 6 до 7 эВ. Кроме того, происходит перераспределение интенсивностей оже-

переходов с M_4 и M_5 уровней: до окисления индия более интенсивной являлась $M_5N_{45}N_{45}$ оже-линия, а после - $M_4N_{45}N_{45}$ -линия. В оже-спектре кислорода после образования оксида индия наблюдается химический сдвиг $KL_{23}L_{23}$ -линии на 8 эВ в сторону более высоких кинетических энергий /13, 14/.

4. Установлено, что имеет место неравномерное распределение элементного соотношения кислорода и индия по толщине пленки. В приповерхностной области (до 5 нм) элементное соотношение O и In составляет по данным ОЭС - 1.41, и по данным РФС - 1.45, а в глубине пленки оно уменьшается до 1.3 (по данным ОЭС). В приповерхностном слое пленок In_2O_3 кислород находится в нескольких формах, характеризующихся различными энергиями связи. По данным РФС около 78% от общего количества кислорода по энергетическому положению фотоэлектронной линии соответствует решеточному кислороду (O^{2-}), а ~22% - находится в адсорбированном состоянии или входит в состав гидроксильных групп. Фотоэлектронные линии индия характеризуются высокой степенью симметрии и по энергетическому положению их можно отнести к состоянию In^{3+} /13, 14/.

5. Разработаны конструкции сенсорных датчиков термоэлектрического типа и тонкопленочная вакуумная технология их получения методом магнетронного напыления. Экспериментально показана возможность применения сенсорных датчиков с чувствительным слоем на основе In_2O_3 для детектирования NH_3 и NO_2 , с чувствительным слоем на основе SnO_2 - для детектирования O_2 , а со слоем на основе SnO_2 , легированным палладием, - для детектирования CO. Полученные датчики обладают высокой чувствительностью, быстродействием, обратимостью и воспроизводимостью сигнала. Время срабатывания для датчиков на NH_3 , NO_2 и CO ($t_{ср.б. 90\%}$) составляет 7-15 секунд, время восстановления ($t_{восст. 90\%}$) - 10-20 секунд. Новизна конструктивных и технологических особенностей датчиков подтверждена патентом Республики Беларусь и свидетельством на полезную модель Российской Федерации /6, 7, 12, 15, 18, 20, 22-25/.

6. Анализ метрологических характеристик разработанных датчиков термоэлектрического типа показал, что сенсоры термоэлектрического типа обладают высоким быстродействием, стабильностью и обратимостью сигнала, а использование термо-ЭДС в качестве измеряемого сигнала делает газовые сенсоры термоэлектрического типа удобными для использования в конструкциях газоанализаторов /7, 12, 15, 18, 19, 20, 21-25/.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Статьи

1. Сенсорные слои органических и металлооксидных полупроводников, полученные и модифицированные вакуумными методами. / А.Е. Почтенный, Н.Я. Шишкин, В.К. Долгий, В.Г. Лугин, В.Г. Зарапин, И.П. Ильюшонок, А.В. Мисевич // Вестник БГУ. Серия 2. Химия, биология, география. – 1996. - №1. – С.18-22.
2. Особенности электрофизических параметров допированных пленок оксида олова, полученных магнетронным распылением / В.Г. Вашина, И.М. Жарский, В.Г. Зарапин, В.Г. Лугин, Н.Я. Шишкин // Вести АНБ. Серия химических наук. – 1996. - №4. – С. 15-19.
3. Air sensitive tin dioxide thin films by magnetron sputtering and thermal oxidation technique / N.Y. Shishkin, I.M. Zharsky, V.G. Lugin, V.G. Zарapin // Proceedings of the 11th European Conference on Solid-State Transducers (EUROSENSORS XI). Sept. 1997. Warsaw, Poland. – Vol.1. – P. 479-480.
4. Особенности технологии и функционирования металлооксидных сенсорных датчиков на подложках нового типа. / В.Г. Зарапин, В.Г. Лугин, И.М. Жарский, Н.Я. Шишкин // Материалы МНТК «Разработка импортозам. технологий и материалов в химико-лесн. комплексе». Октябрь 1997. Минск. – С. 174-176.
5. Технологические и функциональные аспекты разработки твердотельных газовых сенсоров термоэлектрического типа. / В.Г. Лугин, В.Г. Зарапин, И.М. Жарский, Н.Я. Шишкин // Материалы МНТК «Разработка импортозам. технологий и материалов в химико-лесн. комплексе». Октябрь 1997. Минск. – С. 180-182.
6. Air sensitive tin dioxide thin films by magnetron sputtering and thermal oxidation technique / N.Y. Shishkin, I.M. Zharsky, V.G. Lugin, V.G. Zарapin // Sensors and Actuators B. – 1998. - № 48. - P. 403-408.
7. Лугин В.Г., Зарапин В.Г., Жарский И.М. Сенсорные и структурные свойства тонких пленок оксида олова, полученных магнетронным распылением. // Материалы, технологии, инструменты. – 1999. №1. - С. 62-66.
8. Зарапин В.Г., Лугин В.Г., Жарский И.М. Применение химических сенсоров для определения качества рыбы // Материалы МНТК Разр. импортозам. технол. и мат. в хим. пром., Октябрь 1999, Минск. - С. 339-341.
9. Зарапин В.Г., Лугин В.Г., Жарский И.М. Применение химических сенсоров для определения качества мяса // Тез. докл. МНТК Разр. импортозам. технол. и мат. в хим. пром., Октябрь 1999, Минск. - С. 344-346.

10. Исследование процессов термического окисления тонких оловянных пленок. / В.Г. Зарапин, В.Г. Лугин, А.В. Березняцкий, И.М. Жарский // Вести НАНБ. Серия химических наук. – 1999. - № 3. - С. 15-20.
11. Зарапин В.Г., Лугин В.Г., Жарский И.М. Детектирование паров этанола с использованием сенсоров на основе SnO_x . // Материалы МНТК Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов. Ноябрь 2000, Минск. - С. 358-360.
12. Лугин В.Г., Зарапин В.Г., Жарский И.М. Перспективы применения сенсорных датчиков термоэлектрического типа на основе тонких пленок оксидов индия и олова для экологического мониторинга. // Материалы МНТК Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов. Ноябрь 2000, Минск. - С. 385-387.
13. Лугин В.Г., Жарский И.М. Изучение химического состава и электронных состояний элементов на поверхности и в объеме тонких пленок In_2O_3 . // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. – Мн. 2001. – Выпуск IX. – С. 46-53.
14. Лугин В.Г., Жарский И.М. Закономерности формирования тонких пленок In_2O_3 методом термического окисления индия // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. – Мн., 2001. Выпуск IX. – С. 53-60.
15. Лугин В.Г., Жарский И.М. Использование термоэлектрических эффектов тонких полупроводниковых пленок оксидов индия и олова для создания газовых сенсоров. // Микросистемная техника. – 2001. - №11. – С. 10-15.

Тезисы

16. Sensor properties of doped tin dioxide thin films. / N.Y. Shishkin; I.A. Taratyn, V.G. Lugin, V.G. Zarpin // The 6th International Meeting on Chemical Sensors. July 1996. Gaithersburg, USA. – P. 156.
17. Методы вакуумной технологии в применении к созданию твердотельных сенсоров / А.Е. Почтенный, Н.Я. Шипкин, В.К. Долгий, В.Г. Лугин, В.Г. Зарапин, И.П. Ильюшонок, А.В. Мисевич // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тезисы II международной научно-техн. конф., Гродно, 8-9 Октября 1996. / Министерство образования и науки Республики Беларусь. – Гродно, 1996. - С. 243.
18. Зарапин В.Г., Лугин В.Г., Жарский И.М. Перспективы использования термоэлектрических эффектов полупроводниковых тонких пленок для создания химических сенсоров мониторинга окружающей среды. // Тез. Докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 1998. - С. 100.

19. Лугин В.Г., Зарапин В.Г., Жарский И.М. Многокомпонентный анализ состава газовых сред с использованием мультисенсорных систем нового поколения. // Тез. Докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 1998. - С. 380-381.
20. Лугин В.Г., Зарапин В.Г., Жарский И.М. Использование термоэлектрических эффектов полупроводниковых тонких пленок для создания химических газовых сенсоров. // Тез. докл. Всероссийской конференции с международным участием. СЕНСОР 2000. Сенсоры и микросистемы. Июнь 2000, Санкт-Петербург, Россия. - С. 175.
21. Зарапин В.Г., Лугин В.Г., Жарский И.М. Применение химических сенсоров для контроля качества продуктов питания. // Тез. докл. Всероссийской конференции с международным участием. СЕНСОР 2000. Сенсоры и микросистемы, Июнь 2000, Санкт-Петербург, Россия. - С. 203.

Свидетельства и патенты на изобретения

22. Свидетельство на полезную модель U1 RU 8805, МКИ 8805. Тонкопленочный полупроводниковый газовый сенсор / Лугин В.Г., Зарапин В.Г., Жарский И.М. БГТУ (ВУ); заявлено 05.05.1998; зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей РФ 16.12.1998. - 2 с.
23. Пат. 2 U РФ на полезную модель, МКИ G 01 N 27/00. Тонкопленочный полупроводниковый газовый сенсор / Лугин В.Г., Зарапин В.Г., Жарский И.М.; БГТУ. - № 19980008; Заявл. 20.02.1998; Оpubл. 30.03.1999. - 4 с.
24. Пат. 2146816 C1 RU, МКИ 7 G 01 N 27/00, 33/00, H 01 L 49/02. Способ детектирования газовых смесей / Зарапин В.Г., Лугин В.Г., Жарский И.М. (ВУ); БГТУ. - № 98107749; Заявл. 23.04.1998; Оpubл. 20.03.2000; Бюл. №8. - 10 с.
25. Пат. 3818 C1 ВУ, МКИ 7 G 01 N 27/00, 33/00. Способ детектирования газовых смесей / Зарапин В.Г., Лугин В.Г., Жарский И.М. (ВУ); БГТУ. - № 98107749; Заявл. 19.02.1998; Оpubл. 30.03.2001; 3 с.

РЭЗІЮМЭ

Лугін Валерый Генадзьевіч

**ТОНКАПЛЁНАЧНЫЯ СЭНСАРНЫЯ СТРУКТУРЫ ТЭРМАЭЛЕКТРЫЧНАГА
ТЫПУ НА АСНОВЕ АКСІДАЎ ІНДЫЮ І ВОЛАВА І ІХ ФІЗІКА-ХІМІЧНЫЯ
ЎЛАСЦІВАСЦІ**

Ключавыя словы: тонкія плёнкі, сэнсарныя структуры, тэрма-ЭРС, аксід індыю, дыаксід волава, паўправадніковы газавы сэнсар, магнетроннае напыленне.

Аб'ект даследавання – тонкія плёнкі аксідаў індыю і волава, атрыманыя метадам магнетроннага напылення індыю і волава з наступным тэрмічным акісленнем.

Прадметам даследавання з'яўляліся: структурныя асаблівасці, хімічны і фазавы склад плёнак In_2O_3 , а таксама ўстанаўленне ўзаемасувязі паміж тэрмаэлектрычнымі параметрамі плёнак In_2O_3 і SnO_2 і складам навакольнага газавога асяроддзя.

Мэта работы – сінтэзавать тонкія паўправадніковыя плёнкі на аснове аксідаў індыю і волава з тэрмаэлектрычнымі параметрамі, адчувальнымі да саставу газавых асяроддзяў, і выявіць магчымасць выкарыстання генераванай у іх тэрма-ЭРС у якасці электрафізічнага параметра для стварэння паўправадніковых хімічных газавых сэнсараў адсарбцыйнага тыпу.

Даследаванні структуры і хімічнага саставу плёнак выконвалі з выкарыстаннем: электроннай дыфракцыі, прасвечваючай і сканіруючай электроннай мікраскапіі, атамна-сілавой мікраскапіі, другой іоннай мас-спектраскапіі, ажэ-электроннай і рэнтгенаўскай фотаэлектроннай спектраскапіі. Даследаванні ўплыву розных газаў на тэрмаэлектрычныя параметры плёнак In_2O_3 і SnO_2 . Выяўлена магчымасць выкарыстання тэрма-ЭРС для рэгістрацыі адсарбцыйнага волгуку сэнсара.

Распрацаваны новы спосаб дэтэктыравання газавых сумесей, заснаваны на залежнасці тэрма-ЭРС адчувальнага элемента ад прыроды і канцэнтрацыі вызначаемага газу ў навакольнай атмасферы. Распрацаваны канструкцыі тонкаплёначных сэнсарных структур новага тэрмаэлектрычнага тыпу і ўмовы фарміравання сэнсараў на аснове In_2O_3 , адчувальных да NH_3 і NO_2 , а на аснове SnO_2 і SnO_2 , легіраваных паладыем – адчувальных да O_2 і CO , адпаведна.

Эксперыментальна паказана, што выкарыстанне тэрма-ЭРС у якасці вымераемага параметра дае магчымасць палепшыць металагічныя характарыстыкі сэнсараў, а таксама робіць газавыя сэнсары тэрмаэлектрычнага тыпу больш зручнымі для выкарыстання ў канструкцыях газааналізатараў.

РЕЗЮМЕ

Лугин Валерий Геннадьевич

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СТРУКТУРЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ИНДИЯ И ОЛОВА И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ключевые слова: тонкие пленки, сенсорные структуры, термо-ЭДС, оксид индия, диоксид олова, полупроводниковый газовый сенсор, магнетронное напыление.

Объект исследования - тонкие пленки оксидов индия и олова, полученные методом магнетронного напыления индия и олова, с последующим термическим окислением.

Предметом исследования являлись: структурные особенности, химический и фазовый состав пленок In_2O_3 , а также установление взаимосвязи между термоэлектрическими параметрами пленок In_2O_3 и SnO_2 и составом окружающей газовой среды.

Цель работы - синтезировать тонкие полупроводниковые пленки на основе оксидов индия и олова с термоэлектрическими параметрами, чувствительными к составу газовых сред, и установить возможность использования генерированной в них термо-ЭДС в качестве электрофизического параметра для создания полупроводниковых химических газовых сенсоров адсорбционного типа.

Исследование структуры и химического состава пленок производили с использованием: электронной дифракции, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, вторичной ионной масс-спектропии, оже-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследовано влияния различных газов на термоэлектрические параметры пленок In_2O_3 и SnO_2 . Установлена возможность использования термо-ЭДС, для регистрации адсорбционного отклика сенсора.

Разработан новый способ детектирования газовых смесей, основанный на зависимости термо-ЭДС чувствительного элемента от природы и концентрации определяемого газа в окружающей атмосфере. Разработаны конструкции тонкопленочных сенсорных структур нового термоэлектрического типа и условия формирования сенсоров основе In_2O_3 , чувствительных к NH_3 и NO_2 , а на основе SnO_2 и SnO_2 , легированных палладием - чувствительных к O_2 и CO , соответственно.

Экспериментально показано, что использование термо-ЭДС в качестве измеряемого параметра позволяет улучшить метрологические характеристики сенсоров, а также делает газовые сенсоры термоэлектрического типа более удобными для использования в конструкциях газоанализаторов.

SUMMARY

Luhin Valery Henadieovich

**THIN FILMS SENSOR STRUCTURE OF THERMOELECTRIC TYPE BASED ON
INDIUM AND TIN OXIDES AND THERE PFISICO-CHEMICAL PROPERTIES**

Key words: Thin films, sensor structures, thermal-EMF, indium oxide, tin dioxide, semiconductors gas sensor, magnetron sputtering.

The object of investigation are indium and tin oxides thin films, produced by magnetron sputtering indium and tin, with the subsequent thermal oxidation.

The objects of investigation were: structural features, chemical and phase structure of In_2O_3 films and also the establishment of interrelation between thermoelectric parameters In_2O_3 and SnO_2 films and composition of gas environment.

The aim of this work to synthesize of thin semiconductor film based on indium and tin oxides with the thermoelectric parameters sensitive to composition of gas environments and to establish the opportunity of the use thermal-EMF generated in them in quality electrophysical parameter for creation of adsorption type semiconductor chemical gas sensors.

The electron diffraction, transmission and scanning electron microscopy, atomic force microscopy, secondary ion mass-spectroscopy, auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy were used for the investigation of structure and chemical composition of films. The influences of various gases on thermoelectric parameters of In_2O_3 and SnO_2 films were investigated. The opportunity of the use of the thermal electromotive force (EMF) to registrate the adsorption response of the sensor has been established.

The new way of detecting gas mixes based on the dependence of thermal EMF of a sensitive element from nature and concentration of determined gas in the environment has been developed. Designs of thin films sensor structures of the new thermoelectric type and condition formation of sensors based on In_2O_3 sensitive to NH_3 and NO_2 , and based on SnO_2 and SnO_2 doped by palladium - sensitive to O_2 and CO , accordingly, has been developed.

The experimentally shown, that the use thermal EMF in quality measurable parameter allows to improve a metrological characteristics of sensors and also makes gas sensors of thermoelectric type more convenient for the use in designs of gas analyzers.

Лугин Валерий Геннадьевич

**ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СТРУКТУРЫ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ИНДИЯ И
ОЛОВА И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Подписано в печать 07.08.2002. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,5. Усл. кр.-отг. 1,5. Уч.-изд.л. 1,3
Тираж 70 экз. Заказ № 374.

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет». 220050, Минск, Свердлова, 13а

Лицензия ЛВ № 276 от 15.04.98.

Отпечатано на ротапринте учреждения образования «Белорусский
государственный технологический университет».
220050, Минск, Свердлова, 13.