

**UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA**

Cu titlu de manuscris  
C.Z.U.: 621.315.592.3

**BORIS IULIA**

**ROLUL MODIFICĂRILOR STRUCTURALE ȘI DE FAZĂ ALE  
OXIZILOR METALICI  $\text{SnO}_2$  ȘI  $\text{In}_2\text{O}_3$  DOPAȚI ÎN FORMAREA  
PROPRIETĂȚILOR GAZO-SENSIBILE ALE SENZORILOR  
CHEMOREZISTIVI**

**134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice

**CHIȘINĂU, 2015**

Teza a fost elaborată în Laboratorul de Cercetări Științifice „Fizica și Ingineria nanomaterialelor și sinergetica E. Pokatilov”, Universitatea de Stat din Moldova.

**Conducător științific:**

BRINZARI V. doctor în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător, specialitatea – 01.04.10.

**Consultant științific:**

KOROTCENKOV Gh. doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, specialitatea – 01.04.10.

**Referenți oficiali:**

ȘERBAN D. doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei;

TROFIM V. doctor habilitat în tehnică, profesor universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

**Componența consiliului științific specializat:**

GAȘIN P. *președinte*, doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova;

NICORICI V. *secretar științific*, doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar, Universitatea de Stat din Moldova;

CULIUC L. doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, academician al Academiei de Științe a Moldovei, Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei;

CARAMAN M. doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova;

RUSU E. doctor habilitat în tehnică, conferențiar universitar, Institutul de Inginerie Electronică și Nanotehnologii “D. Ghițu”;

LUPAN O. doctor habilitat în tehnică, conferențiar universitar, Universitatea Tehnică a Moldovei.

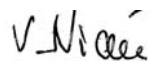
Susținerea va avea loc pe 21 decembrie, 2015 ora 14:00 în Ședința Consiliului Științific specializat D 30.134.01-02 din cadrul Universității de Stat din Moldova (str. A. Mateevici 60, bl. 4, aud. 222, Chișinău, MD-2009, Moldova).

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la biblioteca Universității de Stat din Moldova (str. A. Mateevici 60, Chișinău, MD-2009, Moldova) și la pagina web a C.N.A.A. ([www.cnaa.md](http://www.cnaa.md)).

Autoreferatul a fost expediat la 19 noiembrie.


Secretar științific al Consiliului Științific Specializat

NICORICI V., doctor în științe fizico-matematice, conferențiar universitar

  
semnătura

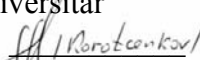
Conducător științific,

BRINZARI V., doctor în științe fizico-matematice, conferențiar cercetător

  
semnătura

Consultant științific,

KOROTCENKOV Gh., doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor universitar

  
semnătura

Autor,

BORIS Iulia

  
nodnuc

## CARACTERISTICA GENERALĂ A LUCRĂRII

**Actualitatea și importanța.** Dezvoltarea economiei mondiale și creșterea fluxului de automobile duc la majorarea eliminării gazelor nocive în atmosferă. Acest lucru, la rândul său, exercită o influență majoră asupra funcționării sistemului ecologic și, prin urmare, asupra confortului și duratei vieții omenești. În legătură cu aceasta în prezent crește cererea în aparate simple, fiabile și necostisitoare, așa numiții senzori de gaze, care permit analizarea și controlul stării mediului gazos.

În șirul senzorilor chimici, destinați controlului mediului ambiant, un loc deosebit îl ocupă senzorii de gaze pe bază de semiconductori de tip rezistiv [1]. Astăzi aceștea sunt cele mai pe larg utilizate și studiate obiecte. În această clasă de convertori gazoși s-au recomandat foarte bine materialele din oxizi metalici [1], care datorită proprietăților sale posedă cea mai bună combinație de caracteristici gazosensibile și de exploatare. Astfel de materiale sunt  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  ș.a. [2,3]. Principiul de funcționare a acestor senzori se bazează pe dependența conductibilității termice a compusilor semiconductori din oxizi metalici de compoziția atmosferei înconjurătoare lor [1].

Utilizarea oxizilor policompenți este de asemenea una din metodele de optimizare a parametrilor senzorilor de gaze pe bază de oxizi metalici [2–4]. În prezent studiarea detaliată a elementelor gazosensibile pe baza oxizilor metalici policompenți nu este încă finisată și se duc cercetări intense în această direcție.

**Scopul tezei.** Principalul scop al acestei lucrări este cercetarea multilaterală și comparativă a oxizilor binari în bază de  $\text{In}_2\text{O}_3$  și  $\text{SnO}_2$  cu adaosuri dopante de diferit tip și valență ( de la metale la nemetale) și stabilirea rolului adaosurilor în formarea proprietăților gazosensibile ale acestor materiale utilizând tehnologiile zol-gel și a peliculelor subțiri.

**Metodologia cercetărilor științifice.** În procesul de elaborare a acestei lucrări au fost utilizate două abordări. La studiarea proprietăților senzorilor de gaze în bază de  $\text{In}_2\text{O}_3$  s-a utilizat configurația senzorului din ceramică cu un singur electrod, iar materialul gazosensibil a fost sintetizat prin metoda zol-gel. Prototipii senzorilor de gaze în bază de  $\text{SnO}_2$  sau confecționat conform tehnologiei peliculelor subțiri utilizând metoda de spray-piroliză.

Pentru caracterizarea structurală a materialelor studiate s-a utilizat difracția Rentgen (RD), microscopia electronică de scanare (MES), microscopia atomică de forță (MAF) și spectroscopia Raman (RS). Proprietățile electrofizice și gazosensibile s-au cercetat la standul de măsură, care posedă o celulă de măsură cu flux continuu și asigură măsurarea în condiții de control (temperatură, umiditate și concentrație a gazului testat).

**Noutatea științifică a rezultatelor** prezentate în teză constă în următoarele:

- ◆ în premieră a fost efectuată în cadrul unui ciclu unic studierea comparativă a prototipurilor de senzori de gaze în bază de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , confecționați conform tehnologiei zol-gel cu un singur electrod, utilizând o gamă largă de adaosuri dopante cu diversă valență din grupele de la I la VI, inclusiv elementele de tranziție din perioada IV;
- ◆ în depistarea efectului de formare reciprocă a nanoclusterilor atât a oxidului de bază, cât și a oxidului adaosului pe suprafața cristalitelor de  $\text{SnO}_2$  la doparea  $\text{SnO}_2$  cu Co, Cu, Fe, Ni în concentrații mai mari decât limita solubilității de volum;
- ◆ în depistarea corelației dintre căldura termodinamică de formare a oxizilor metalelor utilizate la doparea  $\text{In}_2\text{O}_3$  și poziția maximumului răspunsului la gaze a sensorului cercetat. Majorarea căldurii de formare este însoțită de deplasarea maximumului răspunsului în domeniul temperaturilor înalte.

**Problema științifică importantă soluționată:** a fost demonstrată posibilitatea de dirijare a proprietăților gazosensibile a oxizilor metalici pe bază ceramicii  $\text{In}_2\text{O}_3$  și a peliculelor subțire de  $\text{SnO}_2$  prin doparea lor cu dopanți de diferit tip și a fost stabilită fizica proprietăților structurale și senzorică a acestor dopanți.

**Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:**

1. Analiza spectrelor Raman ale  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopat a scos în evidență diferite structuri spațiale și compoziționale ca: nanogranule în baza compusului  $\text{InPO}_4$  la utilizarea fosforului, nanoclusteri de MnO pe suprafața cristalitelor de bază la introducerea manganului, nanogranule de  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , capsulate în interiorul oxidului de bază  $\text{In}_2\text{O}_3$  la doparea cu Se.
2. La doparea peliculelor de  $\text{SnO}_2$  cu metale din grupa de tranziție a perioadei IV (Cu, Co, Fe, Ni) în concentrații mai înalte decât limita solubilității volumetrică prin metoda spray-pirolizei a fost depistat efectul de formare reciprocă a particulelor nanodimensionale (<2 nm) atât a oxidului de bază, cât și ale oxidului adaosului pe suprafața cristalitelor de bază din  $\text{SnO}_2$ . Acest efect are o importanță principală în explicarea înrăutățirii parametrilor de bază a senzorilor obținuți prin această metodă: a răspunsului la gaze, rapidității, stabilității temporale și termice.
3. La doparea  $\text{SnO}_2$  cu Co și Cu în limitele solubilități volumetrică (~1%), necătând la acțiunile diametral opuse asupra conductibilității electrice a adaosurilor donore (Co)/acceptoare (Cu), atunci când aceste adousuri se aranjează în rețeaua de  $\text{SnO}_2$ , se observă aproximativ aceeași creștere a sensibilității la gaze (de ~ 0.5 ordine). Însă mecanismele de sensibilizare posedă o natură cu totul diferită și în cazul Co sunt legate de creșterea funcției

receptoare a suprafeței, pe când în cazul Cu – de funcția senzorică electronica a barierelor de la frontierele granulelor și anume de creșterea înălțimii inițiale a barierei de potențial.

**Importanța teoretică a tezei constă în:**

- depistarea unor structuri spațiale și compoziționale noi ale granulelor și sistematizarea celor cunoscute, transformarea lor la introducerea diferitor adosuri în oxizii policristalini pe bază de  $\text{In}_2\text{O}_3$  și  $\text{SnO}_2$  obținuți prin metodele zol-gel și spray-piroliză;
- faptul, că mecanismul de modificare a conductibilității electrice a oxidului modificat la dopare se determină atât de natura donoare/acceptoare a adosului, cât și de modificările structurale pe care acesta le provoacă în materialul senzorului și anume prin apariția celei de-a doua faze de oxid;
- stabilirea aportului mecanismelor structurale de adsorbție și electronice în sensibilizarea la gaze ori suprimarea acestuia la doparea cu diferite adosuri, legătura lor cu tranziția de la solubilitate la depunerea într-o fază de oxid separată pentru ceramică și peliculele subțiri în bază de  $\text{In}_2\text{O}_3$  și  $\text{SnO}_2$ , obținute prin metodele zol-gel și spray-piroliză.

**Importanța aplicativă a tezei.** Datele și legăturile obținute permit:

- De a optimiza tehnologiile de confecționare a senzorilor peliculari și monoelectrod în bază de  $\text{SnO}_2$  și  $\text{In}_2\text{O}_3$  prin metodele zol-gel și spray-piroliză;
- De a propune prototipuri noi de senzori monoelectrod și peliculari în bază de  $\text{In}_2\text{O}_3$  și  $\text{SnO}_2$  cu caracteristici de exploatare îmbunătățite.

**Aprobarea rezultatelor științifice.** Principalele rezultate ale tezei s-au raportat și discutat la 31 conferințe internaționale și naționale, care s-au desfășurat în Grecia, Ucraina, Noua Zeelandă, Rusia, China, Turcia, Korea de Sud, Polonia, Belgia, Spania, Marea Britanie, Germania, Portugalia, Franța, SUA și Moldova.

**Publicatii.** Principalele rezultate au fost publicate în 44 articole științifice, inclusiv 10 articole în revistele internaționale cu factor de impact.

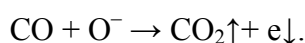
**Structura tezei.** Lucrarea de teză constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și bibliografie citată. Lucrarea conține 129 pagini, 55 desene, 3 tabele și 170 referințe bibliografice.

**Cuvinte-cheie:**  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , zol-gel, spray-piroliză, dopare, proprietăți gazosensibile, modificări nanostructurale.

## CONȚINUTUL LUCRĂRII

În **Introducere** sunt prezentate actualitatea, importanța, scopul lucrării, noutatea științifică a rezultatelor obținute, momentele științifice înaintate spre susținere, importanța teoretică și aplicativă a lucrării, publicațiile și structura lucrării.

În **primul capitol** se prezintă sinteza lucrărilor științifice, care se referă la problema cercetată și la metodele de soluționare a ei. Este descris principiul de funcționare a senzorilor gazoși solizi de adsorbție. Senzorii cercetați au fost confecționați în baza oxizilor metalici de bandă largă SnO<sub>2</sub> (E<sub>g</sub>=3,6 eV) și In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E<sub>g</sub>=3.7 eV (optică)), care posedă proprietăți semiconductoare de tip n, lucru datorat prezenței defectelor proprii – vacanțelor de oxigen. La baza funcționării senzorilor stă efectul hemorezistiv. La chemosorbția oxigenului are loc tranziția electronului de la corpul solid (în conductibilitate) către oxigen, urmată de formarea stratului superficial încărcat negativ și a statului încărcat pozitiv în apropierea suprafeței, așa numitul domeniul al sarcinii spațiale. Această barieră de potențial pentru electronul din volum împiedică chemosorbția ulterioară a oxigenului și la o anumită valoare a lui (așa numita limită Weitz ~ 1 eV) chemosorbția practic încetează. La amplasarea senzorului în atmosfera cu gaz activ are loc interacțiunea acestui gaz cu oxigenul de chemosorbție, urmată de modificarea concentrației superficiale a purtătorilor de sarcină și modulația suprafeței. Dacă în calitate de gaz activ se utilizează CO, are loc următoarea reacție [5,6]:



În rezultatul acestei reacții de detectare are loc emiterea electronului în banda de conductibilitate și desorbția produsului reacției.

Pentru senzorii hemorezistivi valoarea răspunsului la gaze ori sensibilitatea față de gazul activ se determină prin modificarea conductibilității electrice totale a lui, adică rezistenței și se exprimă prin următoarele formule pentru gazele de restabilire:

$$S = \frac{G_{gas}}{G_{air}} = \frac{R_{air}}{R_{gas}} \quad (1)$$

și pentru gazele oxidante:

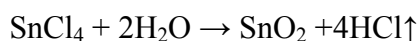
$$S = \frac{G_{air}}{G_{gas}} = \frac{R_{gas}}{R_{air}} \quad (2)$$

Au fost analizate lucrările care descriu factorii, ce determină sensibilitatea la gaze și metodele de dirijare a parametrilor senzorilor de gaze. Se arată, că doparea este cea mai utilizată și eficientă metodă care permite de a îmbunătăți parametrii senzorilor de gaze. În prezent studiul

detaliat al proprietăților gazosensibile ale oxizilor metalici dopați continuă și se realizează cercetări intense în această direcție.

În **capitolul 2** sunt descrise toate metodele utilizate de sinteză, depunere și modificare a obiectelor studiate. Mostrele de  $\text{In}_2\text{O}_3$  au fost confecționate prin metoda zol-gel prin uscarea în aer la temperatura de  $T=320\text{ K}$  a suspensiei hidroxidului de indiu și prelucrarea ulterioară la  $T=770\text{--}1270\text{ K}$ . În calitate de adaosuri dopante am utilizat oxizii unor astfel de elemente cum ar fi Cu, Zn, B, Al, Ga, P, Bi, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Concentrația inițială a impurității dopante introduse a variat în limitele 1–10% mas. [4 din lista publicațiilor autorului (paginile 24 – 25)].

La obținerea peliculelor de  $\text{SnO}_2$  s-a utilizat tehnologia spray-pirolizei. Metoda spray-pirolizei este bazată pe descompunerea soluției aerosol pe substraturi fierbinți. În calitate de dizolvant s-a utilizat apa. Reacția de piroliză în prezența apei finisează cu formarea oxidului:



Soluția se pulveriza pe substraturile fierbinți din sital, siliciu și cuarț. Temperatura substratului putea fi controlată în diapazonul  $T_{\text{pyr}}=300\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ . Grosimea peliculei, măsurată cu elipsometrul laser, varia în limitele 25–400 nm. În experimente în calitate de adaosuri dopante au fost alese elementele Fe, Cu, Co și Ni [5 din lista publicațiilor autorului (paginile 24 – 25)]. Concentrația elementelor dopante în soluție a variat în limitele 0–16% at. În calitate de material al contactelor am utilizat Au. Distanța dintre contacte era de 2–3 mm.

Sunt prezentate metodele de analiză structurală și chimică (RD, MES, MAF, RS), utilizate la studierea senzorilor. Este descrisă metodică de control a proprietăților electrofizice și gazosensibile.

Caracteristicile gazosensibile ale senzorilor monoelectrod s-au măsurat în regim staționar cu utilizarea reactorului de tip get continuu. În calitate de gaze testate s-au utilizat amestecurile gazoase ale CO (40–2000 ppm),  $\text{H}_2$  (1000 ppm),  $\text{CH}_4$  (400–5000 ppm) și ozonului (~1ppm). Umiditatea aerului în procesul măsurărilor se menținea la nivelul 35–40% RH ori 1–3% RH. Toate măsurările s-au efectuat în condiții de stabilizare a curentului ( $I_S$ ), care a variat în limitele 10–140 mA. În procesul măsurărilor s-au controlat astfel de parametri gazosensibili ca răspunsul la gaze absolut ( $\Delta U$ ) și relativ ( $\Delta U/U_{\text{air}}$ ), unde  $\Delta U$  reprezintă căderea de tensiune pe senzor la modificarea atmosferei înconjurătoare ( $U_{\text{air}}$  și  $U_{\text{gas}}$ ):

$$\Delta U = U_{\text{air}} - U_{\text{gas}} \quad (3)$$

Din cauza deosebirilor substanțiale în rezistența ceramicii  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopate cu diferite adaosuri, se observă o deosebire considerabilă în rezistența inițială a senzorilor [4 din lista publicațiilor autorului (paginile 24 – 25)]. În acest caz curentul, care trece prin senzorul de gaze,

nu este parametrul care reflectă în mod adecvat regimul termic de exploatare a senzorului de gaze. De aceea pentru compararea corectă a caracteristicilor diferitor senzori în calitate de parametru de bază, care caracterizează temperatura de lucru ( $T_S$ ) a senzorului monoelectrod, a fost utilizată nu intensitatea curentului, dar puterea electrică ( $P_S$ ) care se degajă pe senzor. În prima aproximație avem  $T_S \sim P_S = I^2 R_S$ . După estimările proprii puterea degajată de 200 mW corespunde temperaturii de lucru de  $\sim 500^\circ\text{C}$ .

În procesul de studiere a proprietăților gazosensibile ale peliculelor  $\text{SnO}_2$  am constatat atât valoarea, cât și cinetica răspunsului la gaze [1,8 din lista publicațiilor autorului (paginile 24 – 25)]. În acest scop am utilizat celula de măsură (Figura 1) și standul computerizat elaborat în mod special (Figura 2), care permit efectuarea experimentelor atât în stare staționară, cât și în condiții de control a proceselor de tranziție. Blocul de interfață permite de a menține ori de a modifica conform programului temperatura măsuței de măsură, cât și de a măsura conductibilitatea electrică a mostrei cu stocarea rezultatelor în baza de date. Mostrele testate au fost amplasate în reactorul cu flux continuu, care permite de a controla atmosfera gazoasă și umiditatea. Umiditatea relativă a gazelor testate se menținea la nivelul 1–2% RH ori 35–45% RH. În calitate de gaze cercetate am utilizat ozonul ( $\sim 1$  ppm) și  $\text{H}_2$  (1000 ppm). Au fost cercetate proprietățile gazosensibile ale peliculelor depuse utilizând ciclurile de măsură aer  $\rightarrow$  ( $\text{O}_3$ +aer)  $\rightarrow$  aer și aer  $\rightarrow$  ( $\text{H}_2$ +aer)  $\rightarrow$  aer. În calitate de sursă de ozon am utilizat generatorul special de ozon în baza lămpii ultraviolete. Măsurarea caracteristicilor gazosensibile s-au efectuat în diapazonul termic 25–450 $^\circ\text{C}$ . Răspunsul la gaze se determina ca raportul rezistențelor peliculelor de  $\text{SnO}_2$  în aer curat și în amestecul de aer și impuritatea gazoasă.



Fig. 1. Celula de măsură a instalației de control a proprietăților electrofizice și gazosensibile ale nanopeliculelor.





Fig. 2. Standul computerizat pentru controlul proprietăților electrofizice și gazosensibile ale nanopeliculelor.

În **capitol al treilea** sunt prezentate rezultatele cercetărilor privind influența dopării asupra caracteristicilor gazosensibile ale senzorilor monoelectrod pe bază de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Aspectul exterior al senzorului monoelectrod de gaze este prezentat în Figura 3. Senzorii au fost confecționați conform tehnologiei zol-gel [7,8]. Astfel de senzori reprezintă un fir din platină sub formă de spirală, capsulată în ceramica  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Conductorul din platină (metal rezistent la temperatură) joacă concomitent rolul de încălzitor și de electrod de măsură.

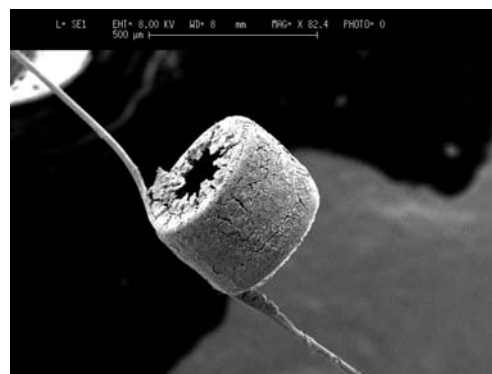


Fig. 3. Fotografia (MES) a senzorului monoelectrod de gaze în bază de  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Sunt prezentate rezultatele caracterizării structurale a senzorilor (Figura 4). Se arată, ca ceramica monogranulată de  $\text{In}_2\text{O}_3$  formează structuri macrobloc, iar dimensiunea și forma blocurilor depind de adaosul dopant.

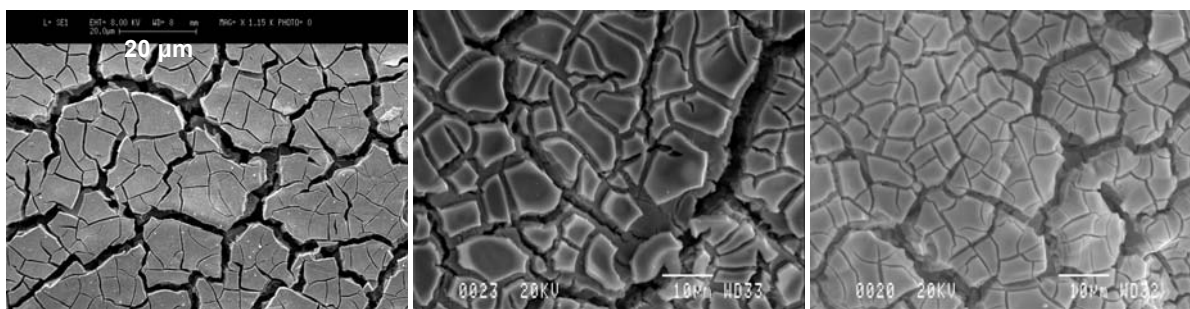


Fig. 4. Fotografiiile (MES) a ceramicii  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopate cu diferite adaosuri: a)  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Bi}$  (4% mas.); b)  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Mn}$  (2% mas.); c)  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Cu}$  (4% mas.).

În baza studiului spectrelor Raman ale  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopat au fost stabilite diferite nanostructuri spațiale compoziționale în baza oxidului de bază și a adaosurilor luate în diferită formă (oxizi, soluții solide, compuși) (Figura 5).

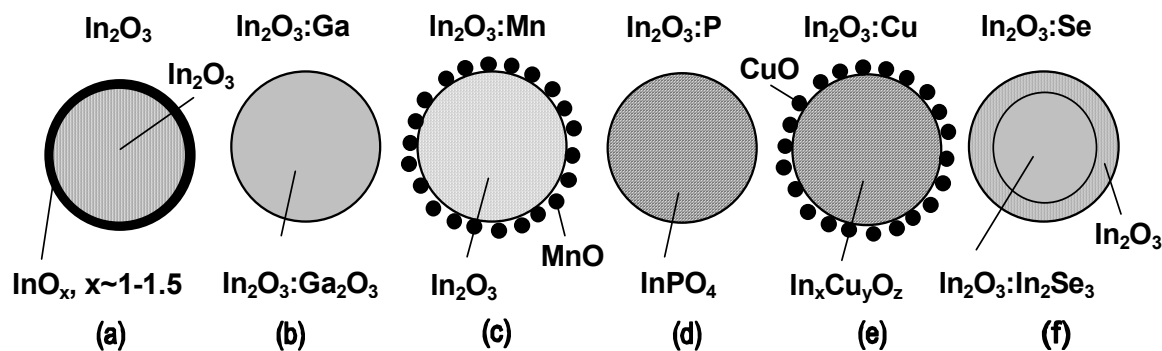


Fig. 5. Variante ale structurilor compoziționale și spațiale pentru nanogranulele de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopat (a–f).

A fost cercetată influența dopării asupra înălțimii și poziției maximumului răspunsului la gaze a senzorilor față de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  și  $\text{O}_3$  (Figura 6). Îmbunătățirea răspunsului la gaze a ceramicii  $\text{In}_2\text{O}_3$ , care conține al doilea oxid în concentrații de 1–4% mas. se observă pentru elemente ca  $\text{Cu}$  (grupul I),  $\text{Zn}$  (grupul II),  $\text{B}$ ,  $\text{Ga}$  (grupul III),  $\text{P}$  (grupul V). Pentru celelalte adaosuri utilizate se observă o micșorare a sensibilității.

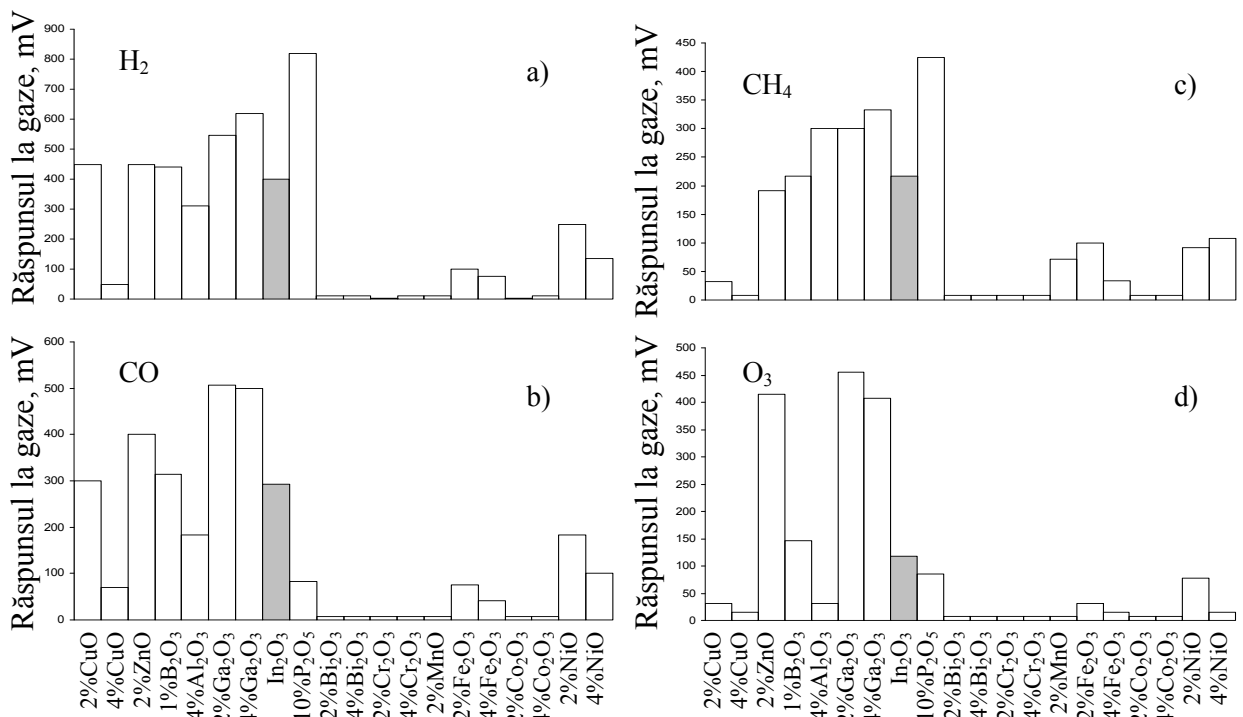


Fig. 6. Influența dopării  $\text{In}_2\text{O}_3$  asupra maximumului răspunsului senzorilor față de  $\text{H}_2$  (a),  $\text{CO}$  (b),  $\text{CH}_4$  (c),  $\text{O}_3$  (d).

Se arată, că doparea influențează puternic proprietățile electroconductibile ale ceramicii  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Figura 7), acest lucru este legat de modificarea structurii ceramicii, care apare ca urmare a apariției celei de-a doua faze de oxid în matricea cristalitelor de  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

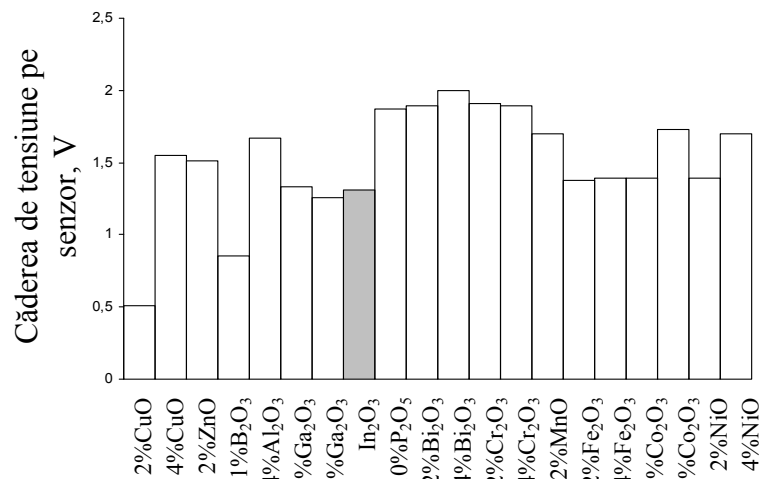


Fig. 7. Căderea de tensiune pe senzorii mono-electrod de gaze în bază de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , dopat cu diferite adaosuri, la curent constant de  $I_S=110$  mA în aer obișnuit.

A fost precăutată influența dopării asupra selectivității răspunsului la gaze față de  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  și  $\text{CH}_4$  (Figura 8). Se arată, că la introducerea  $\text{Cu}$  senzorii de gaze obțin o sensibilitate înaltă față de  $\text{H}_2$  în atmosfera care conține  $\text{CH}_4$ , iar la introducerea  $\text{P}$  senzorii de gaze detectă bine  $\text{H}_2$  și  $\text{CH}_4$  în atmosfera de  $\text{H}_2$ . Introducerea în ceramica  $\text{In}_2\text{O}_3$  a  $\text{Cu}$  și  $\text{P}$  suprimă sensibilitatea față de

ozon. În rezultatul introducerii elementelor Cu, P, Fe și Al se îmbunătățește selectivitatea față de  $H_2$  în atmosfera de ozon.

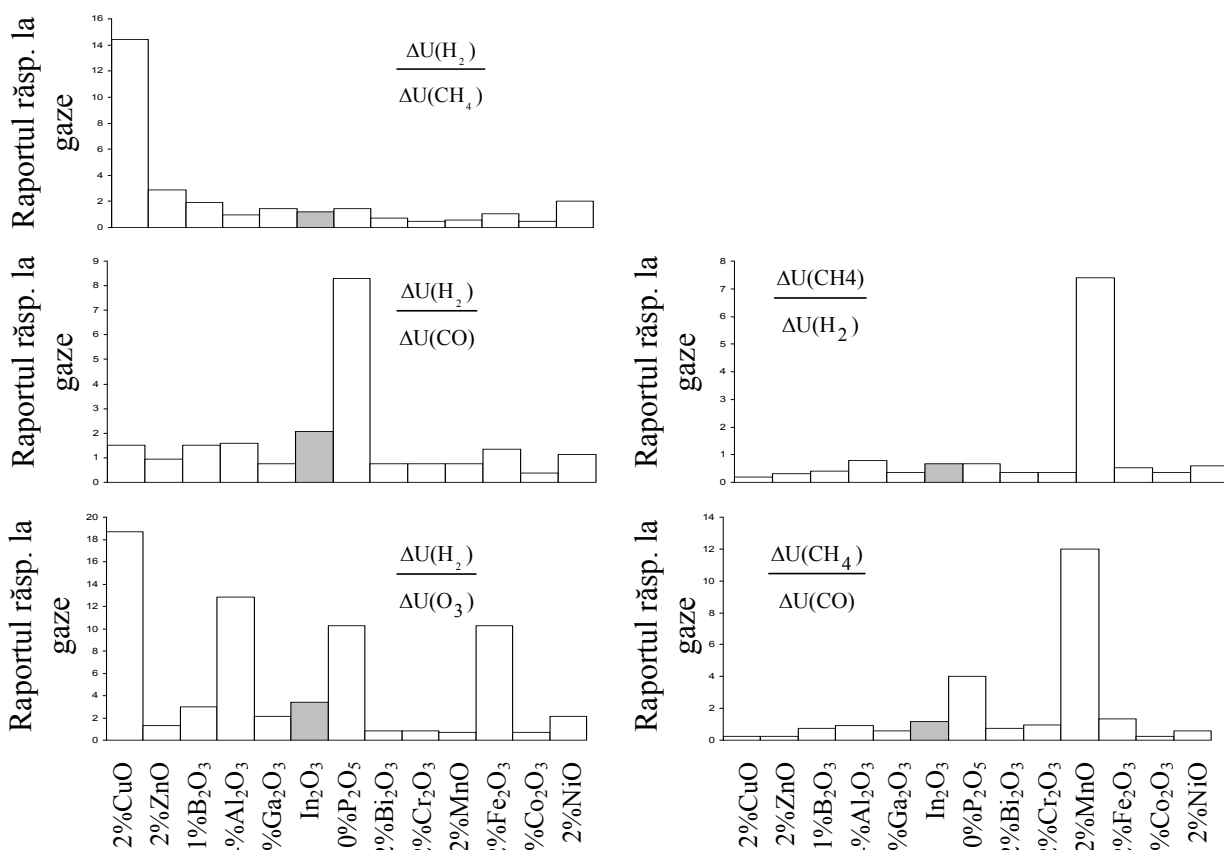


Fig. 8. Influența dopării asupra selectivității răspunsului la gaze pentru diferite combinații pare de gaze.

A fost depistată corelația dintre căldura termodinamică de formare a oxidizilor metalelor utilizate la doparea  $In_2O_3$  și poziția maximumului de temperatură a răspunsului la gaze a senzorului (Figura 9). Majorarea căldurii de formare este urmată de deplasarea maximumului răspunsului în domeniul temperaturilor înalte.

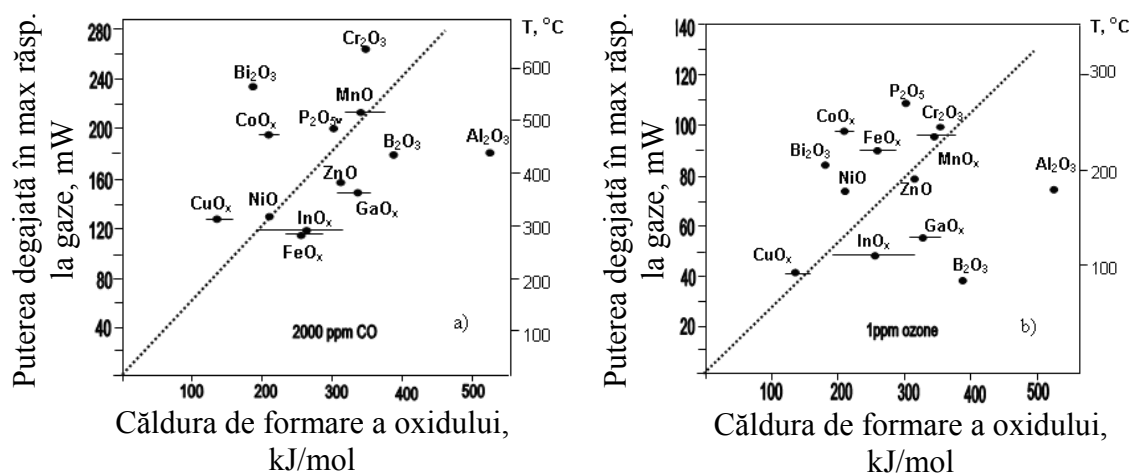


Fig. 9. Poziția termică a maximumului răspunsului la gaze în dependență de căldura de formare a oxidizilor la detectarea CO (a) și  $O_3$  (b).

A fost cercetată influența umidității aerului asupra răspunsului la gaze a senzorilor. Se arată, că doparea matricei oxidului de  $\text{In}_2\text{O}_3$  influențează sensibilitatea senzorilor față de umiditate. Din toți senzorii de gaze cercetați doar mostrele pe bază de ceramică nedopată  $\text{In}_2\text{O}_3$  și a ceramicii dopate cu Al, Ga și P în concentrații mici sunt cele mai stabile față de umiditate. Testele comparative ale răspunsului la gaze față de CO (40 ppm) și  $\text{CH}_4$  (4000 ppm) în aerul cu diferită umiditate (Figura 10) ne demonstrează, ca acești senzori posedă o stabilitate bună a parametrilor de lucru față de umiditatea aerului în condiții reale de funcționare.

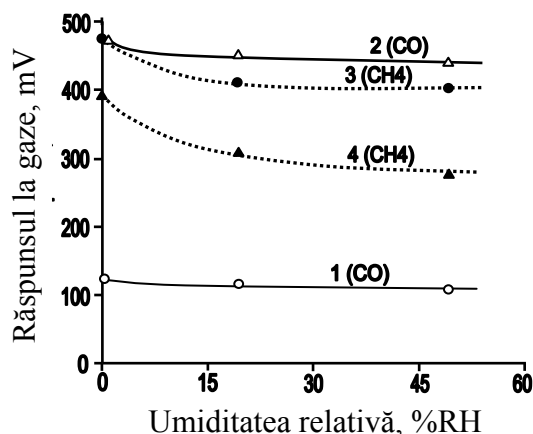


Fig. 10. Influența umidității aerului asupra răspunsului la gaze a senzorilor în bază de  $\text{In}_2\text{O}_3$  față de CO (400 ppm) (1, 2) și  $\text{CH}_4$  (4000 ppm) (3, 4). Graficele 1 și 3 corespund senzorului  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$  (1% mas.), iar 2, 4 –  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  (1% mas.).

În **capitolul al patrulea** sunt prezentate rezultatele cercetărilor privind influența dopării cu metale de tranziție asupra proprietăților gazosensibile ale peliculelor de  $\text{SnO}_2$  depuse prin metoda spray – pirolizei. Au fost stabilite legăturile influenței dopării asupra morfologiei peliculelor. S-a dovedit, că doparea în limitele concentrațiilor utilizate nu modifică poziția maximumurilor (RD) în  $\text{SnO}_2$ . Doparea doar modifică puțin raportul intensității acestor maximumuri și duce la majorarea fondului de difuzie (Figura 11).

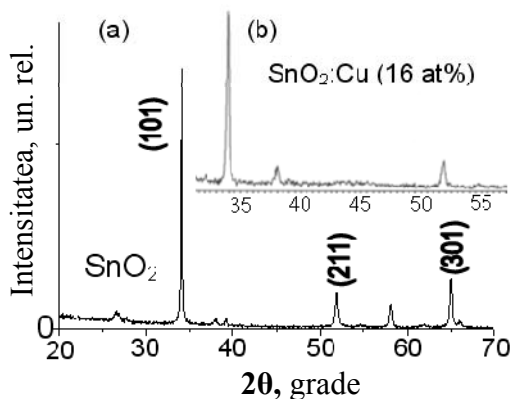


Fig. 11. Spectrul Roentgen al peliculelor de  $\text{SnO}_2$  nedopate (a) și dopate (b):  $d \sim 250$  nm,  $T_{\text{pyr}} = 350^\circ\text{C}$ .

Însă datele microanalizei Roentgen denotă faptul, că impuritățile introduse într-adevăr sunt prezente în matricea de oxid în cantități apropiate de cele introduse în soluția inițială, utilizată la pulverizare.

În Figurile 12 și 13 sunt prezentate fotografiile (MES) pentru peliculele din SnO<sub>2</sub> nedopate și dopate, corespunzător. Modificarea dimensiunii medii a granulei nu depășește 40% din dimensiunea inițială a cristalitului în tot diapazonul de dopare a peliculelor. De asemenea se observă o creștere a dispersionalității peliculelor.

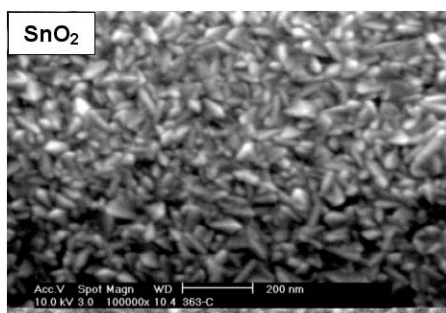


Fig. 12. Fotografia (MES) a peliculei din SnO<sub>2</sub> nedopat ( $d \sim 120$  nm,  $T_{\text{pyr}} = 450^\circ\text{C}$ ).

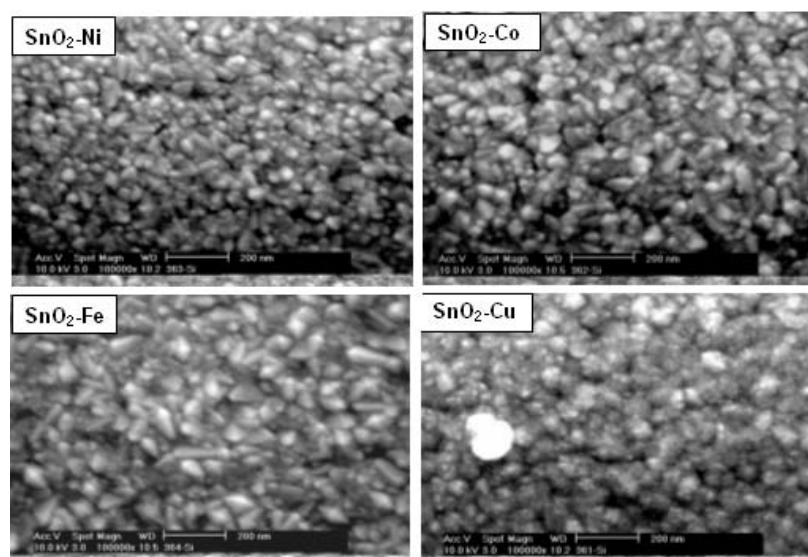


Fig. 13. Fotografiile (MES) a peliculelor de SnO<sub>2</sub>, dopat cu Ni, Co, Fe și Cu (16% at.) ( $d \sim 120$  nm,  $T_{\text{pyr}} = 450^\circ\text{C}$ ).

Conform rezultatelor (RD, MES, MAF) am concuzionat, că cea de a doua fază de oxid metalic este prezentă în pelicule într-o stare dispersată foarte fin. De asemenea, în peliculele dopate depuse de SnO<sub>2</sub> se observă majorarea conținutului de fază dispersată fin și a oxidului de bază. Adaosurile de Cu și Fe asigură o majorare maximă a conținutului fazei dispersate fin a

SnO<sub>2</sub>. Diagrama schematică a structurii peliculelor de SnO<sub>2</sub> dopat, inclusiv în fază dispersată fin, este prezentată în Figura 14.

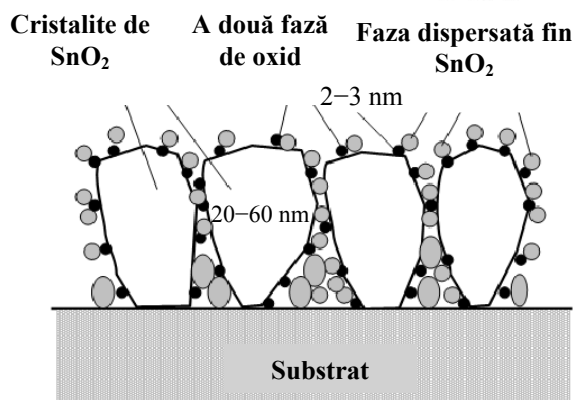


Fig. 14. Diagrama schematică a structurii peliculelor de SnO<sub>2</sub> dopate.

A fost cercetată influența dopării asupra aglomerării peliculelor de SnO<sub>2</sub>. Se arată, că natura adaosului dopant determină specificul atât al dublării, inclusiv al dublării multiple, cât și al aglomerării cristalitelor (forma aglomeratului și numărul cristalitelor în el) în timpul depunerii peliculei de SnO<sub>2</sub>.

Au fost prezentate caracteristicile gazosensibile ale peliculelor SnO<sub>2</sub>:Co. Indiferent de grosimea peliculei, curbele de sensibilitate față de H<sub>2</sub> și O<sub>3</sub> posedă un maximum clar la concentrații inițiale ale Co de 2 – 4% (Figura 15, 16).

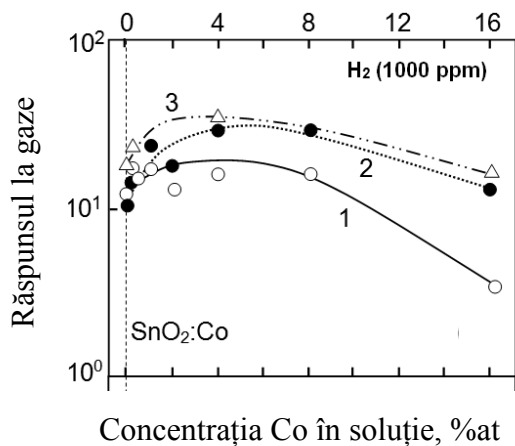


Fig. 15. Influența concentrației de Co asupra răspunsului la gaze față de H<sub>2</sub> a senzorilor în bază de SnO<sub>2</sub>:Co (T<sub>pyr</sub>=450°C), unde 1: d~25–30 nm; 2: d~60–80 nm; 3: d~250–300 nm.

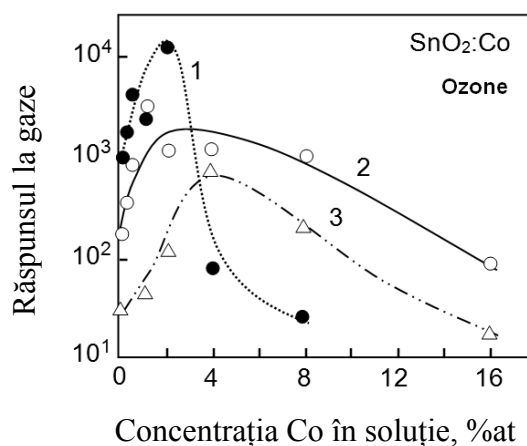


Fig. 16. Influența concentrației de Co asupra răspunsului la gaze față de ozon (1ppm) a senzorilor în bază de SnO<sub>2</sub>:Co (T<sub>pyr</sub>=270°C), unde 1: d~25–30 nm; 2: d~60–80 nm; 3: d~250–300 nm.

A fost cercetată influența dopării asupra proprietăților electrofizice ale peliculelor SnO<sub>2</sub>:Co (Figura 17). Rezistența posedă minimum în domeniul concentrațiilor C<sub>Co</sub> de ~ 1 – 2%, corespunzător maximumului răspunsului senzorului față de H<sub>2</sub> și ozon.

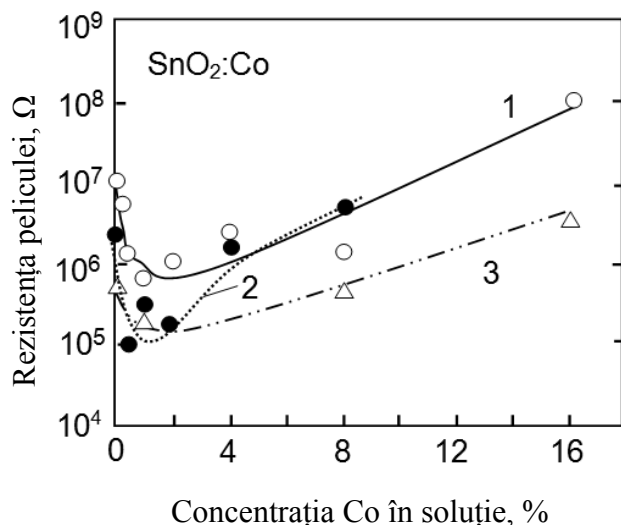


Fig. 17. Influența concentrației Co asupra rezistenței electrice a peliculelor de SnO<sub>2</sub>:Co, unde 1: d~25–30 nm, 2: d~60–80 nm, 3: d~250–300 nm, T<sub>oper</sub>=270°C.

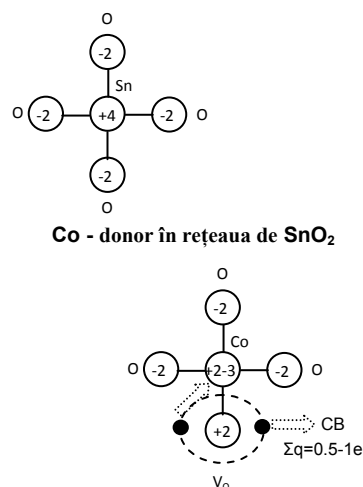


Fig. 18. Schema care explică mecanismul de formare a stărilor donoare la doparea SnO<sub>2</sub> cu cobalt.

Micșorarea rezistenței peliculelor la concentrații mici ale dopanților se explică în felul următor. Este cunoscut faptul, că raza ionică a cobaltului (pentru Co<sup>2+</sup> r ~ 0,072 – 0,079 nm) este foarte apropiată de raza ionică a staniului (pentru Sn<sup>4+</sup> avem r ~ 0,083 nm) și Co poate substitui Sn în rețeaua de SnO<sub>2</sub>. Veridicitatea acestui efect a fost confirmată în multe lucrări [9].

Însă starea fundamentală a oxizilor Co<sup>2+</sup> și Co<sup>3+</sup> se deosebește de starea de oxid a atomului de bază Sn<sup>4+</sup> al rețelei. În conformitate cu un șir de cercetări, atomii cobaltului în rețeaua SnO<sub>2</sub>:Co se află în starea de oxid +2 [9,10]. De aceea dacă la dopare are loc substituția Sn în nodurile rețelei de către un metal de tranziție, acest lucru trebuie să ducă la formarea stărilor acceptoare, prin urmare la creșterea rezistenței peliculei. Dar acest efect nu se observă în diapazonul concentrațiilor, corespunzătoare dopării volumetrică a SnO<sub>2</sub> (C<sub>Co</sub> ≤ 1 – 2%). Aceasta înseamnă, că în acest caz este prezentă o situație mai complexă. Reieșind din reprezentările dezvoltate în [10], încadrarea atomilor de Co cu starea de sarcină +2 ÷ +3 și numărul de coordinație diferit de cel pentru atomul de Sn (6) în rețeaua SnO<sub>2</sub> va duce la formarea în nodul vecin a unei vacanțe a oxigenului (Figura 18). Anume apariția ei și ionizarea parțială ulterioară a



electronilor în banda de conductibilitate asigură o neutralitate locală a sarcinii și poate explica micșorarea rezistenței electrice a peliculei.

Cauza creșterii rezistenței, care are loc concomitent cu înrăutățirea răspunsului senzorului, este mai determinată, deoarece acest lucru are loc în domeniul, care depășește limitele solubilității cobaltului în SnO<sub>2</sub>. După cum se cunoaște, solubilitatea Co în SnO<sub>2</sub> este situată în diapazonul 1–3% [10,11]. Aceasta înseamnă, că creșterea rezistenței pentru C<sub>Co</sub> > 2 – 4% este legată de apariția celei de-a doua faze a oxidului Co în matricea cristalitelor și de aceea efectele, care însoțesc apariția fazei a doua, pot fi utilizate pentru explicarea dependențelor R=f(C<sub>Co</sub>) menționate anterior. De asemenea în corespundere cu [11] apariția celei de-a doua faze a oxidului de Co pe suprafața cristalitelor de SnO<sub>2</sub> este însoțită de distorsiuni structurale ale suprafeței și de tensiuni locale în rețea. Acestea se propagă în volumul cristalitelor, formând și majorând concentrația defectelor structurale.

Au fost studiate caracteristicile gazosensibile ale senzorilor în bază de SnO<sub>2</sub>:Cu. A fost depistată prezența efectului de optimizare în diapazonul concentrațiilor inițiale ale Cu de 1 – 3% la detectarea H<sub>2</sub> (Figura 19). Referitor la gazele oxidante ca ozonul, experimentele efectuate denotă o micșorare destul de accentuată a sensibilității senzorilor la introducerea adaosului de Cu (Figura 20).

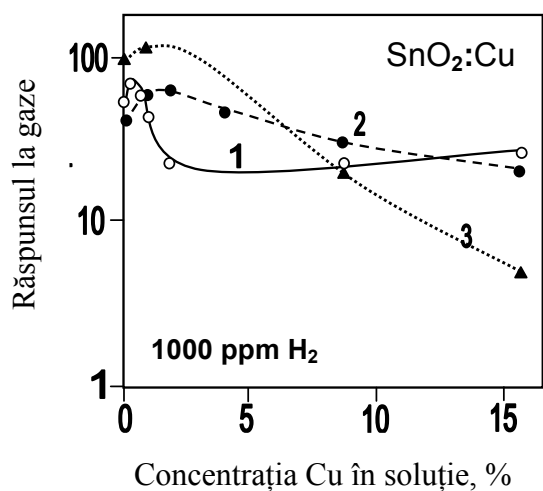


Fig. 19. Influența concentrației Cu asupra răspunsului la gaze față de H<sub>2</sub> a senzorilor în bază de SnO<sub>2</sub>:Cu (T<sub>pyr</sub>=450°C), unde 1: d~50–70 nm; 2: d~120 nm; 3: d~400 nm.

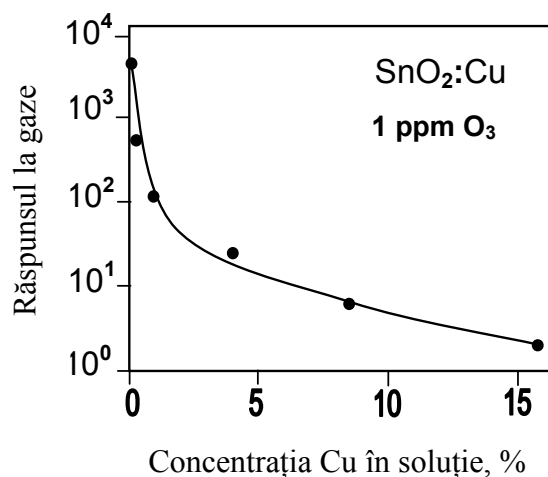


Fig. 20. Influența concentrației Cu asupra răspunsului la gaze față de ozon a senzorilor în bază de SnO<sub>2</sub>:Cu: T<sub>pyr</sub>=450°C, d~50–70 nm.

A fost cercetată modificarea proprietăților electrofizice ale peliculelor SnO<sub>2</sub>:Cu (Figura 21). Am stabilit, că în diapazonul concentrațiilor inițiale ale Cu de 0 ÷ 4% se observă creșterea

rezistenței, iar când concentrația inițială a Cu depășește 4 – 8%, are loc o micșorare bruscă a rezistenței.

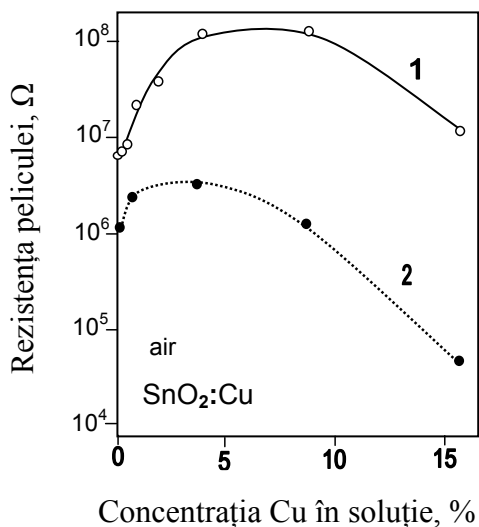


Fig. 21. Influența concentrației Cu asupra rezistenței electrice a peliculelor ( $T_{pyr}=450^{\circ}C$ ), unde: 1 –  $d\sim 50-70$  nm; 2 –  $d\sim 400$  nm.

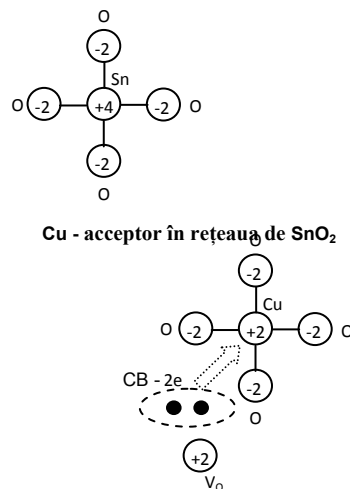


Fig. 22. Schema care explică mecanismul de formare a stărilor acceptoare la doparea SnO<sub>2</sub> cu cupru.

În limitele solubilității solide creșterea rezistenței peliculelor SnO<sub>2</sub>:Cu poate fi explicată prin comportamentul acceptor al atomilor de Cu în rețeaua de SnO<sub>2</sub> (Figura 22). Este cunoscut faptul, că starea de oxid de bază a Cu este 2<sup>+</sup>, deosebindu-se de starea de oxid a atomului de Sn în rețeaua SnO<sub>2</sub>, care este 4<sup>+</sup>. Drept urmare la substituirea atomului de Sn din rețeaua de SnO<sub>2</sub> cu atomul de Cu (raza ionică a Cu este foarte apropiată de raza ionică a Sn), datorită apariției centrelor acceptoare, va avea loc efectul compensatoriu în SnO<sub>2</sub> care posedă conductibilitate de tip *n*. Apariția clusterilor Cu<sub>2</sub>O pe suprafața granulelor de SnO<sub>2</sub> pentru Cu în concentrații mai mari de limita solubilității (1–2% [12,13]) poate fi deasemenea o cauză a creșterii rezistenței peliculei SnO<sub>2</sub>:Cu. Deoarece Cu<sub>2</sub>O este un semiconductor de tip *p* [14], apariția celei de-a doua faze de oxid trebuie să fie însoțită de formarea joncțiunilor locale *p-n* la suprafața de separare a oxizilor SnO<sub>2</sub> și Cu<sub>2</sub>O.

Analizând mecanismul de micșorare a rezistenței peliculelor SnO<sub>2</sub>:Cu în cazul în care Cu depășește 4–8% (Figura 21), se poate presupune, că acest efect este legat de formarea rețelei de conductibilitate Cu<sub>2</sub>O/CuO. Este cunoscut faptul, că Cu<sub>2</sub>O este un semiconductor de tip *p* cu rezistență electrică joasă, deaceia rețeaua de conductibilitate, formată de granulele de Cu<sub>2</sub>O poate juca un rol de șuntare în matricea SnO<sub>2</sub>:Cu. Măsurarea FEM termoelectrice (tensiunii

Seebeck) a peliculelor dopate cercetate în domeniul temperaturilor de lucru a senzorilor de gaze confirmă această presupunere. Am stabilit, că atunci când concentrația adaosurilor introduse era înaltă > 8% at., valoarea FEM termoelectrice în majoritatea mostrelor SnO<sub>2</sub>:C<sub>4</sub> indică în mod univoc prezența semiconductorului de tip p. La concentrații < 4% peliculele dopate SnO<sub>2</sub>:Cu posedă conductibilitate de tip n. O astfel de modificare a tipului de conductibilitate a peliculei confirmă faptul, că faza oxidului de Cu, care se formează la concentrații înalte ale adaosurilor dopante, poate într-adevăr să creeze o rețea de conductibilitate în interiorul matricei oxidului de bază, iar datorită rezistenței joase ea poate deveni dominantă în conductibilitatea peliculei SnO<sub>2</sub>:Cu. Astfel de proprietăți specifice ale mostrelor de SnO<sub>2</sub>:Cu ne permit de a concluziona, că până la nivelul de dopare de 4–8 % se observă clusteri izolați de Cu<sub>2</sub>O pe suprafața granulelor de SnO<sub>2</sub> și doar la concentrația de dopare mai înaltă este posibilă formarea așa numitei rețele continui de conductibilitate prin granulele de Cu<sub>2</sub>O.

Este efectuată analiza comparativă a sensibilității și a mecanismelor răspunsului la gaze pentru senzorii în bază de SnO<sub>2</sub>:Co și SnO<sub>2</sub>:Cu.

Lucrul cel mai interesant în comportamentul peliculelor dopate pare a fi răspunsul la întrebarea privind mecanismul de sensibilizare în domeniul concentrațiilor mici ale adaosurilor, unde comportamentul Co și Cu este absolut diferit din punct de vedere al influenței asupra rezistenței peliculelor. Anterior am prezentat natura electronică diferită și anume cea donoră – acceptoare a acestor impurități.

Analizând comportamentul adaosurilor de Co și Cu în domeniul concentrațiilor unde se observă creșterea răspunsului la gaze, în particular pentru gazele de reducere, voi menționa următoarele:

- 1) creșterea răspunsului senzoric în ambele cazuri este aproape similar și constituie până la 0,5 ordine comparativ cu SnO<sub>2</sub> nedopat;
- 2) stările inițiale ale peliculelor sunt esențial diferite:  $R_o^{Co} \approx 0.3R_o^{SnO_2}$ , pe când  $R_o^{Cu} \approx 10R_o^{SnO_2}$ ;
- 3) stările finale la detectarea gazelor de reducere sunt de asemenea diferite:  $R_g^{Co} \approx 0.1R_g^{SnO_2}$  și corespunzător  $R_g^{Cu} \approx 3R_g^{SnO_2}$ ;
- 4) în cazul peliculei SnO<sub>2</sub>:Co are loc deplasarea maximumurilor în domeniul temperaturilor înalte, lucru care nu se observă în cazul peliculei SnO<sub>2</sub>:Cu;
- 5) în cazul peliculei SnO<sub>2</sub>:Co există o creștere pronunțată a răspunsului față de ozon.

Răspunsul la întrebarea pusă anterior poate fi găsit dacă prezentăm răspunsul la gaze ca superpoziție a funcțiilor receptoare și electrono-sensorice. Funcția receptoare caracterizează

reacția, răspunsul la modificarea sarcinii superficiale  $\Delta N_S$ , care are loc în mediul gazos (MG) dat și depinde de MG inițial și final la detectare (etapa de chemosorbție). Funcția electrono-sensorică semnifică reacția, răspunsul rezistenței electrice a senzorului la modificarea sarcinii superficiale și a potențialului superficial  $\Delta U_S$  (etapa redistribuției electronice). Ținând cont de efectul donor al dopării cu Co și comportamentul acceptor al dopării cu Cu (cu compensarea parțială în volumul de SnO<sub>2</sub>) și reeșind din estimările experimentale pentru SnO<sub>2</sub> nedopat, se pot presupune următoarele nivele ale concentrației electronilor în volumul granulelor. Pentru SnO<sub>2</sub> nedopat avem  $n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , pentru SnO<sub>2</sub>:Co –  $n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , iar pentru SnO<sub>2</sub>:Cu estimăm  $n \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Luând în considerație interlegătura dintre potențialul superficial și sarcina superficială cu concentrația  $n$ , adică relația  $U_S \sim N_S^2 / n$ , putem confirma, că pentru SnO<sub>2</sub>:Co  $\Delta N_S$  este esențial mai mare decât în SnO<sub>2</sub>:Cu. Aceasta semnifică faptul, că funcția receptoare pentru SnO<sub>2</sub>:Co, adică chemosorbția oxigenului, este mult mai înaltă decât pentru SnO<sub>2</sub>:Cu. Acest fapt este de asemenea confirmat de sensibilitatea înaltă față de ozon și de deplasarea maximumului răspunsului în domeniul valorilor înalte ale lui  $T$ . În acord cu aceste estimări calitative sunt și punctele 2 și 3. Referitor la peliculele SnO<sub>2</sub>:Cu putem declara, că principala cauză a măjorării răspunsului la gaze este legată de comportamentul funcției electrono-senzorice. Datorită concentrației esențial mai mici a electronilor în aceste pelicule  $U_S$  și lungimea Debay a ecranării sunt mult mai mari, lucru care asigură majorarea valorii rezistenței electrice la detecție.

În fine, încă o concluzie în acest caz poate fi făcută reieșind din valorile mici ale concentrațiilor Co și Cu și anume – lipsa proceselor de formare a clusterilor și dispersiunea atomică a adaosurilor pe suprafața cristalitelor. În lumina celor enunțate anterior rezultă că atomul superficial de Co trebuie să posede o putere de adsorbție și o energie de legatură cu oxigenul mai mari comparativ atât cu Cu superficial, cât și cu atomul rețelei de bază – cu Sn.

## CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI

### Principalele concluzii obținute în rezultatul studierii ceramicii în bază de $\text{In}_2\text{O}_3$ :

1. Doparea  $\text{In}_2\text{O}_3$  cu oxizii de Cu (2%), B(1 %) și Ga (2 – 4 %) îmbunătățește sensibilitatea față de Co și  $\text{H}_2$  de 1,2 – 2 ori; modificarea  $\text{In}_2\text{O}_3$  cu adaosuri de P (10 %) și Ga (2-4 %) îmbunătățește răspunsul la gaze față de  $\text{CH}_4$  și  $\text{H}_2$  de 1,5 – 2 ori și duce la deplasarea sensibilității în domeniul temperaturilor înalte, lucru legat de modificările în chemosorbția oxigenului;
2. Selectivitatea senzorilor se îmbunătățește la introducerea Cu (2%) la detectarea  $\text{H}_2(\text{CH}_4)$  – de 8 ori; a P la detectarea  $\text{H}_2(\text{CO})$  – de 4 ori și  $\text{CH}_4(\text{CO})$  – de 3 ori; a Mn la detectarea  $\text{CH}_4(\text{H}_2)$  – de 8 ori; a Cu, Al, Fe, P la detectarea  $\text{H}_2(\text{O}_3)$  – de 2 – 4 ori (în paranteze este indicat gazul, sensibilitatea față de care este suprimată);
3. Modificările la utilizarea adaosurilor de Al, Zn, Ni, Cu, Ga și Fe duc la îmbunătățirea stabilității de funcționare a senzorului, și anume a suprimării derivei de lungă durată în răspunsul la gaze în cazul temperaturilor înalte;
4. Introducerea Ga și Al suprimă sensibilitatea la umiditate de 1,3 – 2 ori; în celelalte cazuri doparea majorează sensibilitatea senzorilor față de umiditate;
5. Deosebirile observate în proprietățile senzore ale lui  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopat cu diferite elemente sunt urmare a formării în procesul dopării a diferitor structuri spațiale și compoziționale în bază de nanogranule.

### Principalele concluzii obținute în rezultatul studierii peliculelor subțiri în bază de $\text{SnO}_2$ :

1. Adaosurile influențează atât morfologia peliculelor cât și dimensiunea granulelor, micșorînd-o (cu până la 40 % în cazul adaosurilor de Cu și Fe), astfel influența este mai puternică pentru peliculele depuse la temperaturi joase ( $T_{\text{pyr}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) și pentru peliculele subțiri ( $< 100 \text{ nm}$ );
2. Introducerea adaosului în cantități mai mari decât limita solubilității (1 – 3 %) formează o fază dispersată fin ( $< 2 - 3 \text{ nm}$ ) atât sub formă de oxid al adaosului, cât și prin apariția granulelor mărunte de  $\text{SnO}_2$  pe suprafața cristalitelor de bază;
3. Natura adaosului dopant determină specificul atât al dublării, cât și al aglomerării cristalitelor în timpul creșterii peliculei de  $\text{SnO}_2$ , dar dimensiunea aglomeratelor în peliculele  $\text{SnO}_2\text{:Cu}$  se dovedește a fi relativ mică, de  $\sim 100 - 150 \text{ nm}$  ( $d \sim 120 \text{ nm}$ ,  $T_{\text{pyr}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ );

4. Efectul de optimizare pentru valoarea și durata răspunsului la gaze al senzorului are loc la adaosuri de 2 – 4 % (Co) și 0,5 – 2 % (Cu), corespunzând în ambele cazuri dopării volumetrice a cristalitelor de SnO<sub>2</sub>.
5. Natura nivelelor de impuritate în diapazonul indicat de dopare manifestă proprietăți donore pentru Co și proprietăți tipice de acceptor pentru Cu;
6. Influența negativă a dopării excesive în ambele cazuri este urmare a modificărilor structurale în peliculă – apariția fazei dispersate fin atât a oxidului adaosului, cât și a fazei de bază SnO<sub>2</sub>.
7. A fost argumentată inutilizabilitatea modelului standard a clasterilor la explicarea efectului de majorare a răspunsului la gaze pentru senzorii în bază de SnO<sub>2</sub>:Co și SnO<sub>2</sub>:Cu, iar compararea răspunsurilor la gaze a permis de a propune modele de creștere a sensibilității, bazate pe creșterea funcției receptoare – în primul caz, și a funcției electrono-sensorice – în cel de-al doilea caz.

**Problema științifică importantă soluționată:** a fost demonstrată posibilitatea de dirijare a proprietăților gazosensibile a oxizilor metalici pe bază ceramicii In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și a peliculelor subțire de SnO<sub>2</sub> prin doparea lor cu dopanți de diferit tip și a fost stabilită fizica proprietăților structurale și sensorice a acestor dopanți.

#### **Recomandări propuse.**

Rezultatele cercetărilor efectuate, prezentate în teza de doctor permit:

1. de a optimiza doparea senzorilor monoelectrod de gaze pe bază de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, adică de a efectua alegerea adaosului și a concentrației lui pentru îmbunătățirea caracteristicilor de lucru a lor așa ca: răspunsul la gaze, selectivitate, stabilitate, suprimare a sensibilității față de umiditate, deriva temporală; o procedură analogică este propusă pentru senzorii peliculari în bază de SnO<sub>2</sub> la doparea cu metale de tranziție; posedă perspective promițătoare posibilitatea de creare a senzorului de ozon în bază de SnO<sub>2</sub>:Co în variantă microelectronică;
2. de a propune modele de formare a structurilor nanodimensionale granulate la modificarea In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și a SnO<sub>2</sub> cu diverse adaosuri;
3. de a propune mecanisme și modele, care explică modificarea răspunsului la gaze a senzorilor în bază de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și SnO<sub>2</sub>, modificați cu diverse adaosuri.

## Literatura

1. Korotcenkov G. (ed.) Chemical Sensors: Comprehensive Sensor Technologies. Solid State Devices. New York: Momentum Press, 2011, vol. 4.
2. Korotcenkov G. Handbook of Gas Sensor Materials. New York: Springer 2013, vol. 1, 2.
3. Korotcenkov G. Metal oxides for solid state gas sensors: What determines our choice? In: Materials Science and Engineering B, 2007, vol. 139, p. 1–23.
4. Korotcenkov G., Cho B.K. The role of the grain size on thermal stability of nanostructured SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal oxides films aimed for gas sensor application. In: Progress in Crystal Growth, 2012, vol. 58, p. 167–208.
5. McAleer J.F. et al. Tin dioxide gas sensors. In: Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction 1, 1987, vol. 83, p. 1323–1346.
6. Kohl D. Oxidic semiconductor gas sensors. In: G. Sberveglieri (Ed.) Gas sensors, Kluwer, Dordrecht, 1992, p. 43–88.
7. Malchenko S.N., Lychkovski Y.N., Baykov M.V. One electrode semiconductor sensors for detection of toxic and explosive gases in air. In: Sensors and Actuators B, 1992, vol. 7, p. 505–506.
8. Malchenko S.N., Lychkovski Y.N., Baykov M.V. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based gas sensors. In: Sensors and Actuators B, 1993, vol. 13–14, p. 159–161.
9. Batzill M., Burst J.M., Diebold U. Pure and cobalt-doped SnO<sub>2</sub>(101) films grown by molecular beam epitaxy on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: Thin Solid Films, 2005, vol. 484, p. 132–139.
10. Kim B. C. et al. Precipitate concentration of Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> in CoO-doped SnO<sub>2</sub> ceramics at different oxygen chemical potential. In: Solid State Ionics, 2001, vol.144, p. 321–327.
11. Brankovic G. et al. Influence of the common varistor dopants (CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) on the structural properties of SnO<sub>2</sub> ceramics. In: Materials Characterization, 2004, vol. 52, p. 243–251.
12. Rumyantseva M.N. et al. Copper and nickel doping effect on interaction of SnO<sub>2</sub> films with H<sub>2</sub>S. In: Journal of Materials Chemistry, 1997, vol. 7, p. 1785–1790.
13. Santilli C.V. et al. Sintering and crystallite growth of nanocrystalline copper doped tin oxide. In: Journal of Physical Chemistry B, 1999, vol. 103, p. 2660–2667.
14. Krilov O.V., Kisilev V.F. Adsorption and catalysis on transition metals and theirs oxides. Moscow: Chemistry, 1981.

**Rezultatele de bază ale tezei de doctor în științe au fost publicate în următoarele articole științifice:**

1. Korotcenkov G., **Boris I.**, Brinzari V., Han S.H., Cho B.K. The role of doping effect on response of the SnO<sub>2</sub>-based thin film gas sensors: Analysis on the example of Co-doped SnO<sub>2</sub> films deposited by spray pyrolysis. In: Sensors and Actuators B, 2013, vol. 182, p. 112-124.
2. Korotcenkov G., Cho B.K., **Boris I.**, Han S.H., Lychkovsky Yu., Karkotsky G. Indium oxide ceramics doped by selenium for one-electrode gas sensors. In: Sensors and Actuators B, 2012, vol. 174, p. 586-593.
3. Korotcenkov G., **Boris I.**, Cornet A., Rodriguez J., Cirera A., Golovanov V., Lychkovsky Yu., Karkotsky G. The influence of additives on gas sensing and structural properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- based ceramics. In: Sensors and Actuators B, 2007, vol. 120, p. 657-664.
4. Korotcenkov G., **Boris I.**, Brinzari V., Luchkovsky Yu., Karkotsky G., Golovanov V., Cornet A., Rossinyol E., Rodriguez J., Cirera A. Gas sensing characteristics of one-electrode gas sensors on the base of doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. In: Sensors and Actuators B, 2004, vol. 103, p. 13-22.
5. Korotcenkov G., Brinzari V., **Boris I.** (Cu, Fe, Co or Ni)-doped SnO<sub>2</sub> films deposited by spray pyrolysis: Doping influence on film morphology. In: Journal of Material Sciences, 2008, vol. 43, p. 2761-2770.
6. Korotcenkov G., Brinzari V., **Boris I.**, Ivanov M., Schwank J., Morante J. Surface Pd doping influence on gas sensing characteristics of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by spray pyrolysis. In: Thin Solid Films, 2003, vol. 436, p. 119-126.
7. Korotcenkov G., **Boris I.**, Brinzari V., Han S.H., Cho B. K., Lychkovsky Yu. N. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ga and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:P-based one-electrode gas sensors: Comparative study. In: Ceramics International, 2015, vol. 41, p. 7478-7488.
8. Korotcenkov G., **Boris I.**, Cho B.K. SnO<sub>2</sub>:Cu films doped during spray pyrolysis deposition: The reasons of gas sensing properties change. In: Material Chemistry and Physics, 2013, vol. 142, p. 124-131.
9. Brinzari V., Korotcenkov G., Schwank J., Boris Y. Chemisorptional approach to kinetic analysis of SnO<sub>2</sub>:Pd-based thin film gas sensors (TFGS). In: Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2002, vol. 4, p. 147-150.



10. **Boris Iu.** Gas Sensitivity of Tin-Dioxide Films Doped with Cobalt and Copper Deposited by Spray Pyrolysis. In: Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2015, vol. 10, p. 35-40.
11. Korotcenkov G., **Boris I.**, Brinzari V., Cho B.K. Spay pyrolyzed nanostructured tin dioxide thin films doped by cobalt: Correlation between structural and gas sensing characteristics. In: Applied Mechanics and Materials, 2013, vol. 377, p. 180-185.
12. Korotcenkov G., Tolstoy V., Schwank J., **Boris I.** Successive ionic layer deposition: possibilities for gas sensor applications. In: Journal of Physics: Conference Series, 2005, vol. 15, p. 45-50.
13. Korotcenkov G., Macsanov V., **Boris Y.**, Brinzari V., Tolstoy V., Schwank J., Morante J. Using of SILD technology for surface modification of SnO<sub>2</sub> films for gas sensor applications. In: Surface Engineering, Synthesis, Characterization, and Applications, MRS Proceedings, 2003, vol. 750, Y5.25.1-Y.5.25.6.
14. **Борис Ю.** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> одноэлектродные газовые сенсоры с улучшенной селективностью. In: Symposia Professorum. Inginerie și informatică. Chișinău: Universitatea Liberă Internațională din Moldova, 2003, p. 96–100.

## АННОТАЦИЯ

Борис Юлия, “Роль структурных и фазовых изменений легированных оксидов металлов SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в формировании газочувствительных свойств хеморезистивных сенсоров”, диссертация на соискание учёной степени доктора физических наук, Кишинёв, 2015. Введение, 4 Главы, Общие выводы и рекомендации, 170 Библиографических Ссылок, 129 Страниц, 55 Рисунков, 3 Таблицы. Результаты, представленные в диссертации, опубликованы в 44 научных работах.

*Ключевые слова:* In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, золь-гель, спрей-пиролиз, легирование, газочувствительные свойства, наноструктурные изменения.

**Область исследования:** газовые сенсоры.

**Цель работы:** всестороннее и сравнительное исследование бинарных оксидов на основе In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub> с легирующими добавками различного типа и валентности (от металлов до неметаллов) и установление роли добавок в формировании газочувствительных свойств данных материалов на примере золь-гель и тонкопленочной технологий.

**Научная новизна и оригинальность:** впервые проведено комплексное сравнительное изучение прототипов газовых одноэлектродных сенсоров на основе In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для широкой гаммы легирующих добавок; обнаружен эффект взаимного формирования нанокластеров как основного оксида, так и оксида добавки при легировании SnO<sub>2</sub> добавками Co, Cu, Fe, Ni в концентрациях выше предела объемной растворимости.

**Решенная важная научная задача:** продемонстрирована возможность управления газочувствительными свойствами металлоксидов на основе керамики In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и тонких плёнок SnO<sub>2</sub>, путем их легирования добавками различного типа, и выяснена структурная и сенсорная активность этих добавок.

**Теоретическая значимость:** выяснен вклад структурных, адсорбционных и электронных механизмов в газосенсорное очувствление или подавление при легировании добавками, связи их с переходами от объемной растворимости к выпадению в отдельную оксидную фазу добавки как для In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и для SnO<sub>2</sub>.

**Прикладная ценность:** предложены прототипы одноэлектродных и тонкопленочных сенсоров на основе In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub> с улучшенными эксплуатационными характеристиками, а именно повышенной чувствительностью (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ga, P, Cu, Zn), (SnO<sub>2</sub>: Cu, Co), селективностью (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Cu, P, Mn), повышенной стабильностью (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ga, Al, Zn, Fe), малыми временами ответа и восстановления, слабой чувствительностью к влажности (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ga, Al).

## ADNOTARE

Boris Iulia, «Rolul modificărilor structurale și de fază ale oxizilor metalici SnO<sub>2</sub> și In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopați în formarea proprietăților gazo-sensibile ale senzorilor chemorezistivi», teză de doctor în științe fizice, Chișinău, 2015. Introducere, 4 Capitole, Concluzii generale și recomandări, 170 Titluri bibliografice, 129 Pagini, 55 Figuri, 3 Tabele. Rezultatele prezentate în teză sunt publicate în 44 lucrări științifice.

*Cuvintele-cheie:* In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, sol-gel, spray piroliză, dopare, proprietăți gazo-sensibile, modificări nanostructurale.

**Domeniul de studiu:** senzori de gaze.

**Scopul și obiectivele lucrării:** cercetarea multilaterală și comparativă a oxizilor binari în bază de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, și SnO<sub>2</sub> dopați cu impurități de diferit tip și valență (metale și nemetale) și stabilirea rolului dopanților în formarea proprietăților de sensibilitate la gaze a acestor materiale folosindu-se tehnologiilor sol-gel și a peliculelor subțiri.

**Noutatea și originalitatea științifică:** în premieră a fost efectuată studierea complexă și comparativă a prototipurilor senzorilor de gaze mono-electrod în bază de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și cu o gamă largă de dopanți; a fost stabilit efectul formării reciproce a nanoclusterilor atât oxidului de bază, cât și a oxidului dopantului la doparea SnO<sub>2</sub> cu Co, Cu, Fe, Ni în concentrații mai mari decât limita solubilității volumetrice.

**Problema științifică importantă soluționată:** a fost demonstrată posibilitatea de dirijare a proprietăților gazosensibile a oxizilor metalici pe bază ceramicii In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și a peliculelor subțire de SnO<sub>2</sub> prin doparea lor cu dopanți de diferit tip și a fost stabilită fizica proprietăților structurale și senzorică a acestor dopanți.

**Semnificația teoretică:** a fost explicat aportul mecanismelor structurale, de adsorbție și electronice în amplificarea și diminuarea proprietăților gazo-sensibile în cazul dopării cu diferiți dopanți, precum și legătura lor cu tranzițiile de la solubilitatea volumetrică până la sedimentarea într-o fază oxidică atât pentru In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cât și pentru SnO<sub>2</sub>.

**Valoarea aplicativă:** au fost propuse prototipuri ale senzorilor sub formă de pelicule subțiri și a celor mono-electrod în baza SnO<sub>2</sub> și In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu caracteristici de exploatare îmbunătățite și anume: cu sensibilitate înaltă (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ga, P, Cu, Zn), (SnO<sub>2</sub>: Cu, Co), selectivitate înaltă (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Cu, P, Mn), stabilitate înaltă (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ga, Al, Zn, Fe), cu timp de răspuns și restabilire mici, cu sensibilitate joasă la umiditate (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ga, Al).

## SUMMARY

Boris Iulia, "Role of structural and phase change of doped metal oxide SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in formation of gas sensing properties of chemiresistive sensors", Chisinau, 2015. Introduction, 4 Chapters, General conclusions and recommendations, 170 References, 129 Pages, 55 Figures, 3 Tables. The results presented in the thesis are published in 44 scientific works.

*Key words:* In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, sol-gel, spray pyrolysis, doping, gas sensing properties, nanostructure changes.

**Domain of study:** gas sensors.

**Goal and objectives:** comprehensive and comparative research of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and SnO<sub>2</sub>-based binary oxides doped by additives of different type and valence (from metals to non-metals) and establishment of the additive role on their gas sensing properties on an example of sol-gel and thin-film technologies.

**Scientific novelty and originality:** for the first time it was carried out the comprehensive and comparative study of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based one-electrode gas sensors prototypes for the wide range of doping additives; it was found the effect of mutual nanoclusters formation of both base oxide and additive oxides for SnO<sub>2</sub> doped by Co, Cu, Fe, Ni at doping levels exceeding the limit volume solubility.

**Important scientific problem solved:** it was demonstrated the possibility of gas sensing properties control for In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> metal oxides through their doping by additives of different type and it was established the sensor activity of these additives.

**Theoretical importance:** it was clarified contribution of adsorption and electronic mechanisms to gas sensing improvement or suppression at doping, their connection with the transitions from the volume solubility to the formation of a separate phase of the additive oxides both for In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub>.

**Practical significance:** the prototypes of one-electrode and thin-film sensors based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> with improved operational characteristics, such as increased gas sensitivity (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ga, P, Cu, Zn), (SnO<sub>2</sub>: Cu, Co), increased selectivity (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Cu, P, Mn), increased stability (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ga, Al, Zn, Fe), low response recovery times, low sensitivity to humidity (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Ga, Al) were proposed.

**BORIS IULIA**

**ROLUL MODIFICĂRILOR STRUCTURALE ȘI DE FAZĂ ALE  
OXIZILOR METALICI  $\text{SnO}_2$  ȘI  $\text{In}_2\text{O}_3$  DOPAȚI ÎN FORMAREA  
PROPRIETĂȚILOR GAZO-SENSIBILE ALE SENZORILOR  
CHEMOREZISTIVI**

**134.01 – FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

Autoreferatul tezei de doctor în științe fizice

---

Aprobat spre tipar: 17.11.2015

Hârtie ofset. Tipar ofset.

Coli de tipar: 2,0

Formatul hârtiei 60x84 1/16

Tiraj 40 ex.

Comanda nr. 114/15

---

Centrul Editorial-Poligrafic al U.S.M.,  
str. A. Mateevici 60, MD-2009, Chișinău