

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ МОЛДОВЫ

На правах манускрипта
У.Д.К.: 621.315.592.3

БОРИС ЮЛИЯ

**РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ SnO₂ И In₂O₃ В
ФОРМИРОВАНИИ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ
ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ СЕНСОРОВ**

134.01 – ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени доктора физических наук

КИШИНЁВ, 2015

Работа была выполнена в НИЛ «Физика и инженерия наноматериалов и синергетика им. Е. Покатилова», Государственный Университет Молдовы.

Научный руководитель:

БРЫНЗАРЬ В.И. доктор физ.-мат. наук, конференциар, специальность 01.04.10.

Научный консультант:

КОРОТЧЕНКОВ Г.С. доктор хаб. физ.-мат. наук, профессор, специальность 01.04.10.

Официальные оппоненты:

ШЕРБАН Д.А. доктор хаб. физ.-мат. наук, профессор, Институт Прикладной Физики Академии Наук Молдовы.

ТРОФИМ В.Г. доктор хаб. техн. наук, профессор, Технический Университет Молдовы.

Члены специализированного научного Совета:

ГАШИН П.А. *председатель*, доктор хаб. физ.-мат. наук, профессор, Государственный Университет Молдовы.

НИКОРИЧ В.З. *научный секретарь*, доктор физ.-мат. наук, конференциар, Государственный Университет Молдовы.

КУЛЮК Л.Л. доктор хаб. физ.-мат. наук, академик, профессор, Институт Прикладной Физики Академии Наук Молдовы.

КАРАМАН М.И. доктор хаб. физ.-мат. наук, профессор, Государственный Университет Молдовы.

РУСУ Э.В. доктор хаб. техн. наук, конференциар, Институт Электронной Инженерии и Нанотехнологий им. Д. Гицу Академии Наук Молдовы.

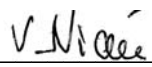
ЛУПАН О.И. доктор хаб. техн. наук, конференциар, Технический Университет Молдовы.

Защита состоится 21 декабря, 2015 в 14:00 часов на заседании специализированного научного Совета D 30.134.01-02 при Государственном Университете Молдовы (ул. А. Матеевич 60, корп. 4, ауд. 222, Кишинёв, MD-2009, Молдова).


С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке Государственного Университета Молдовы (ул. А. Матеевич, 60, Кишинёв, MD-2009, Молдова) и на сайте С.Н.А.А. (www.cnaa.md).

Автореферат разослан 19 ноября 2015.

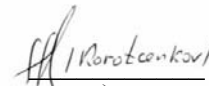
Учёный секретарь специализированного научного Совета,
НИКОРИЧ В.З., доктор физ.-мат. наук, конференциар


подпись

Научный руководитель,
БРЫНЗАРЬ В.И., доктор физ.-мат. наук, конференциар


подпись

Научный консультант,
КОРОТЧЕНКОВ Г.С., доктор хабилитат физ.-мат. наук, профессор


подпись

Автор,
БОРИС Юлия


подпись

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и важность. Развитие мировой промышленности и рост автомобильного движения приводят к увеличению выброса вредных газов в атмосферу. Это, в свою очередь, оказывает влияние на функционирование экосистемы и, следовательно, на комфорт и продолжительность человеческой жизни. В связи с этим в настоящее время растёт необходимость в простых, надёжных и дешёвых приборах, так называемых газовых сенсорах, позволяющих контролировать и анализировать состояние газовой среды.

В ряду химических сенсоров, предназначенных для контроля окружающей среды, особое место занимают полупроводниковые газовые сенсоры резистивного типа [1]. На сегодняшний день это наиболее широко применяемые и изученные объекты. В этом классе преобразователей хорошо себя зарекомендовали металлооксидные материалы [1], которые благодаря своим свойствам обладают наилучшим сочетанием газочувствительных и эксплуатационных характеристик. К ним относятся такие материалы, как SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , TiO_2 , WO_3 и др. [2,3]. Принцип действия таких сенсоров базируется на зависимости электропроводности полупроводниковых металлооксидных соединений от состава окружающей их атмосферы [1].

Использование многокомпонентных оксидов также является одним из способов оптимизации параметров металлооксидных газовых сенсоров [2–4]. В настоящее время подробное изучение газочувствительных элементов на основе многокомпонентных оксидов еще не закончено и ведутся активные исследования в этом направлении.

Цель работы. Основной целью данной работы являлось всестороннее и сравнительное исследование бинарных оксидов на основе In_2O_3 и SnO_2 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.

Методология научных исследований. В ходе выполнения данной работы использовались два подхода. Для изучения свойств газовых сенсоров на основе In_2O_3 использовалась конфигурация керамического одноэлектродного сенсора, а газочувствительный материал был синтезирован методом золь-геля. Прототипы газовых сенсоров на основе SnO_2 изготавливались по тонкопленочной технологии с использованием процесса спрей пиролиза.

Для структурной характеристики изучаемых материалов использовались рентгеновская дифракция (РД), электронная сканирующая микроскопия (СЭМ), атомная силовая микроскопия (АСМ) и рамановская спектроскопия (РС). Электрофизические и

газочувствительные свойства исследовались на измерительном стенде, который имел измерительную ячейку проточного типа и обеспечивал измерения в контролируемых условиях (температура, влажность и концентрация тестируемого газа).

Научная новизна результатов, представленных в диссертационной работе состоит:

- ◆ впервые проведено в едином цикле комплексное сравнительное изучение прототипов газовых сенсоров на основе In_2O_3 , изготовленных по одноэлектродной золь-гель технологии, для широкой гаммы легирующих добавок с различной валентностью от I до VI групп, включая переходные элементы IV периода;
- ◆ в обнаружении при легировании SnO_2 добавками Co, Cu, Fe, Ni в концентрациях выше предела объемной растворимости эффекта взаимного формирования нанокластеров как основного оксида, так и оксида добавки на поверхности основных кристаллитов SnO_2 ;
- ◆ в обнаружении корреляции между термодинамической теплотой формирования оксидов металлов, использованных при легировании In_2O_3 , и положением температурного максимума газового ответа сенсора. Увеличение теплоты формирования сопровождается сдвигом максимума ответа в высокотемпературную область.

Решенная важная научная задача: продемонстрирована возможность управления газочувствительными свойствами металлоксидов на основе керамики In_2O_3 и тонких плёнок SnO_2 , путем их легирования добавками различного типа, и выяснена сенсорная активность этих добавок.

Научные положения выносимые на защиту:

1. Анализ рамановских спектров легированного In_2O_3 выявил различные пространственные и композиционные структуры такие как: наногранулы из твердых растворов при добавках Ga и Cu, наногранулы на основе соединения InPO_4 при введении P, нанокластеры MnO на поверхности основных кристаллитов при введении Mn, наногранулы In_2Se_3 закапсулированные внутри основного оксида In_2O_3 при введении Se.
2. При легировании пленок SnO_2 металлами переходной группы IV периода (Cu, Co, Fe, Ni) выше предела объемной растворимости методом спрей пиролиза обнаружен эффект взаимного формирования наноразмерных частиц (< 2 нм) как основного оксида так и оксида добавки на поверхности основных кристаллитов SnO_2 . Данный эффект имеет принципиальное значение для понимания ухудшения основных параметров сенсоров полученных данным методом: газового ответа, быстродействия, временной и температурной стабильности.
3. При легировании Co и Cu в пределах объемной растворимости SnO_2 (~ 1%), несмотря на обратные по влиянию на проводимость донорно (Co) /акцепторные (Cu) свойства

добавок при встраивании в решетку SnO₂, обнаруживается примерно равный рост газовой чувствительности (~ 0.5 порядка). Однако механизмы очувствления имеют совершенно разную природу и в случае с Co связаны с ростом рецепторной функции поверхности, а в случае с Cu с электронной сенсорной функцией барьеров на границах зерен, а именно с ростом начальной высоты потенциального барьера.

Теоретическая значимость работы состоит:

- в обнаружении новых и систематизации известных пространственных и композиционных структур наногранул и их трансформации с введением различных добавок в поликристаллические оксиды на основе In₂O₃ и SnO₂, полученные методами золь-гель и спрей пиролиза;
- в том, что механизм изменения электропроводности модифицированного оксида при легировании определяется как донорно/акцепторной природой добавки, так и вызываемыми ею структурными изменениями в гранулированном наноразмерном материале сенсора, а именно появлением второй оксидной фазы;
- в выяснении вклада структурных, адсорбционных и электронных механизмов в газосенсорное очувствление или подавление при легировании добавками, связи их с переходами от растворимости к выпадению в отдельную оксидную фазу для керамик и тонких пленок на основе In₂O₃ и SnO₂, полученных методами золь-гель и спрей пиролиза.

Прикладная ценность работы. Полученные данные и закономерности позволяют:

- оптимизировать технологии изготовления тонкопленочных и одноэлектродных сенсоров на основе SnO₂ и In₂O₃ методами золь-гель и спрей пиролиза;
- предложить прототипы одноэлектродных и тонкопленочных сенсоров на основе In₂O₃ и SnO₂ с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 31 международной и национальной конференции, проводимых в Греции, Украине, Новой Зеландии, России, Китае, Турции, Южной Корее, Польше, Бельгии, Испании, Великобритании, Германии, Португалии, Франции, США и Молдове.

Публикации. Основные результаты опубликованы в 44 научных работах, включая 10 публикаций в международных журналах с импакт-фактором.

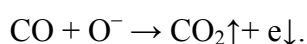
Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, общих выводов и списка цитируемой литературы. Работа содержит 129 страниц, 55 рисунков, 3 таблицы и 170 библиографических ссылок.

Ключевые слова: In₂O₃, SnO₂, золь-гель, спрей-пиролиз, легирование, газочувствительные свойства, наноструктурные изменения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведены актуальность и важность, цель работы, научная новизна результатов, научные положения, выносимые на защиту, теоретическая значимость, прикладная ценность работы, апробация работы, публикации, структура работы.

В **первой главе** содержится обзор научных работ по исследуемой проблеме и методам её решения. Описан принцип функционирования твёрдотельных адсорбционных газовых сенсоров. Сенсоры были изготовлены на основе широкозонных оксидов металлов SnO_2 ($E_g=3,6$ эВ) и In_2O_3 (оптическая $E_g=3.7$ эВ), которые обладают свойствами полупроводника n-типа, что объясняется наличием собственных дефектов – вакансий кислорода. В основе функционирования сенсоров лежит хеморезистивный эффект. При хемосорбции кислорода происходит переход электрона от твёрдого тела (из зоны проводимости) к кислороду, что сопровождается образованием отрицательно заряженного слоя на поверхности и положительно заряженного приповерхностного слоя, т.н. область пространственного заряда. Этот потенциальный барьер для электронов из объема начинает препятствовать дальнейшей хемосорбции кислорода и при определенном его значении (т.н. предел Вейтца ~ 1 эВ) хемосорбция практически прекращается. При помещении датчика в атмосферу активного газа происходит взаимодействие этого газа с хемосорбированным кислородом, что приводит к изменению его поверхностной концентрации носителей и модуляции проводимости. Если в качестве активного газа выступает CO, то имеет место следующая реакция [5,6]:



В результате реакции детектирования происходит эмиссия электрона в зону проводимости и десорбция продукта реакции.

Для хеморезистивных датчиков величина газового ответа или чувствительность к активному газу определяется изменением его полной проводимости или сопротивления и выражается следующими формулами для восстанавливающих газов:

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

и для окисляющих газов:

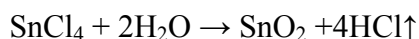
$$S = \frac{G_{air}}{G_{gas}} = \frac{R_{gas}}{R_{air}} \quad (2)$$

Проанализированы работы, описывающие факторы, контролирующие газовую чувствительность и способы управления параметрами газовых сенсоров. Было показано, что легирование является наиболее распространённым и эффективным методом,

позволяющим улучшить параметры газовых сенсоров. В настоящее время подробное изучение газочувствительных свойств легированных оксидов металлов еще не закончено и ведутся активные исследования в этом направлении.

Во **второй главе** описаны используемые методы синтеза, осаждения и модификации изучаемых объектов. Образцы In_2O_3 были изготовлены методом золь-геля путём высушивания в воздухе суспензии гидроксида индия при $T=320$ К и дальнейшей обработки при $T=770\text{--}1270$ К. В качестве легирующих добавок использовались оксиды таких элементов как Cu, Zn, B, Al, Ga, P, Bi, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Исходная концентрация вводимой легирующей примеси варьировалась между 1–10 вес.% [4 из списка стр. 24–25].

Для получения плёнок SnO_2 использовалась технология спрей-пиролиза. Метод спрей-пиролиза основан на термическом разложении аэрозоля раствора на горячих подложках. В качестве растворителя использовалась вода. Реакция пиролиза в присутствии воды заканчивается образованием оксида:



Раствор распылялся на подогретые подложки из ситалла, кремния и кварца. Температура подложки могла контролироваться в диапазоне $T_{\text{подл}}=300\text{--}550^\circ\text{C}$. Толщина плёнки, измерявшаяся с помощью лазерного эллипсометра, варьировалась от 25 до 400 нм. В нашем эксперименте в качестве легирующих добавок были выбраны Fe, Cu, Co и Ni [5 из списка стр. 24–25]. Концентрация легирующих элементов в растворе варьировалась в пределах 0–16 ат.%. В качестве материала контактов использовали Au. Расстояние между контактами составляло 2–3 мм.

Приведены методы структурного и химического анализа (РД, СЭМ, АСМ, РС), используемые для изучения сенсоров. Описана методика контроля электрофизических и газочувствительных свойств.

Газочувствительные характеристики одноэлектродных сенсоров измерялись в стационарном режиме с использованием реактора проточного типа. В качестве тестируемых газов использовались воздушные смеси CO (40–2000 ppm), H_2 (1000 ppm), CH_4 (400–5000 ppm) и озон (~1ppm). Влажность воздуха в процессе измерений поддерживалась на уровне 35–40% RH или 1–3% RH. Все измерения проводились в условиях стабилизации по току (I_s), варьируемого в пределах 10–140 мА. В процессе измерений контролировались такие газочувствительные параметры как абсолютный (ΔU) и относительный ($\Delta U/U_{\text{air}}$) газовый ответ, где ΔU – изменение падения напряжения на сенсоре при смене окружающей атмосферы (U_{air} и U_{gas}):

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

Из-за существенного различия в сопротивлении керамики In_2O_3 , легированной различными добавками, наблюдается значительное различие в начальном сопротивлении сенсоров [4 из списка стр. 24–25]. В этом случае ток, пропускаемый через газовый сенсор, не является параметром адекватно отражающим температурный режим эксплуатации газового сенсора. Поэтому для корректного сопоставления характеристик различных сенсоров в качестве основного параметра, характеризующего рабочую температуру (T_S) одноэлектродного сенсора, была использована не сила тока, а электрическая мощность, рассеиваемая сенсором (P_S). В первом приближении $T_S \sim P_S = I^2 R_S$. По нашим оценкам рассеиваемая мощность 200 мВт соответствует рабочей температуре $\sim 500^\circ\text{C}$.

В ходе изучения газочувствительных свойств плёнок SnO_2 контролировались как величина, так и кинетика газового ответа [1,8 из списка стр. 24–25]. Для этих целей использовалась измерительная ячейка (Рисунок 1) и специально разработанный компьютеризированный стенд (Рисунок 2), позволяющий проведение экспериментов, как в стационарном состоянии, так и в условиях контроля переходных процессов. Интерфейсный блок позволял поддерживать или изменять по программе температуру измерительного столика, а также измерять проводимость образца с последующим сохранением в базе данных. Тестируемые образцы были помещены в реактор проточного типа, позволяющий контролировать газовую атмосферу и влажность. Относительная влажность тестируемых газов поддерживалась на уровне 1–2% RH или 35–45% RH. В качестве исследуемых газов использовались озон ($\sim 1\text{ppm}$) и H_2 (1000ppm). Исследовались газочувствительные свойства осаждённых плёнок при использовании измерительных циклов воздух \rightarrow (O_3 +воздух) \rightarrow воздух и воздух \rightarrow (H_2 +воздух) \rightarrow воздух. В качестве источника озона использовался специальный озоновый генератор на основе ультрафиолетовой лампы. Измерения газочувствительных характеристик проводились в температурном диапазоне $25\text{--}450^\circ\text{C}$. Газовый ответ определялся как отношение сопротивлений плёнок SnO_2 в чистом воздухе и в воздухе с газовой примесью.



Рис. 1. Измерительная ячейка установки для контроля электрофизических и газочувствительных свойств наноплёнок.



Рис. 2. Компьютеризированный стенд для контроля электрофизических и газочувствительных свойств наноплёнок.

В **третьей главе** приведены результаты исследований по влиянию легирования на газочувствительные характеристики одноэлектродных сенсоров на основе In_2O_3 . Внешний вид одноэлектродного газового сенсора представлен на Рисунке 3. Сенсоры были изготовлены по золь-гель технологии [7,8]. Такие сенсоры представляет собой платиновую проволоку в форме спирали и закапсулированную в In_2O_3 керамику. Платиновый проводник (термостойкий металл) исполняет роль нагревателя и измерительных электродов одновременно.

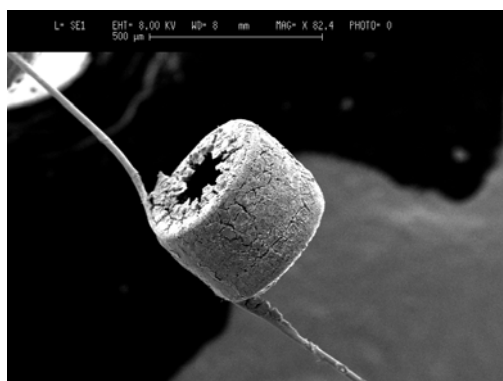


Рис. 3. Снимок СЭМ одноэлектродного газового сенсора на основе In_2O_3 .

Представлены результаты структурной характеристики сенсоров (Рисунок 4). Было показано, что наногранулированная керамика In_2O_3 образует макроблочные структуры, и как размер, так и форма блоков зависят от легирующей добавки.

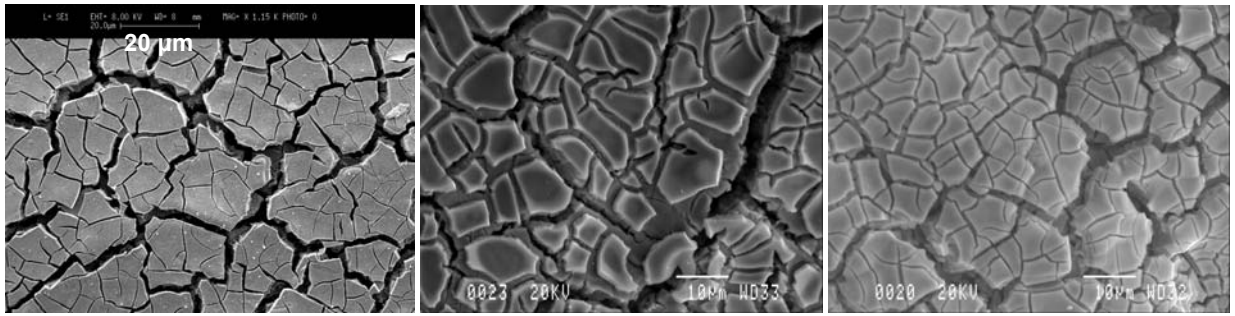


Рис. 4. Снимки СЭМ керамики In_2O_3 легированной различными добавками:
 а) $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Bi}$ (4 вес. %); б) $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ (2 вес. %); в) $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cu}$ (4 вес. %).

На основе изучения рамановских спектров легированного In_2O_3 были выявлены различные пространственные и композиционные наноструктуры на основе основного оксида и добавок в различном виде (оксиды, твердые растворы, соединения) (Рисунок 5).

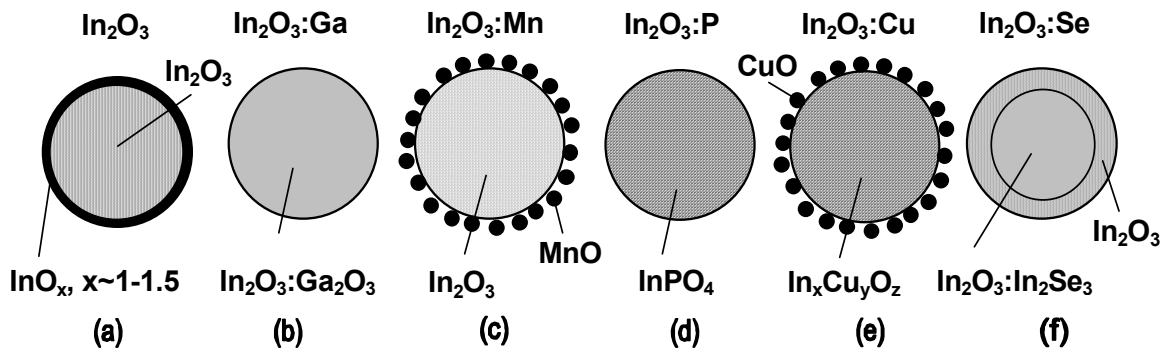


Рис. 5. Варианты композитных и пространственных структур наногранул легированного In_2O_3 (a–f).

Исследовано влияние легирования на величину и положение максимума газового ответа сенсоров к CO , CH_4 , H_2 и O_3 (Рисунок 6). Улучшение газового ответа керамики In_2O_3 , содержащей второй оксид на уровне 1–4 вес.%, наблюдается для таких элементов как Cu (I группа), Zn (II группа), V , Ga (III группа), P (V группа). Для остальных добавок наблюдается уменьшение чувствительности.

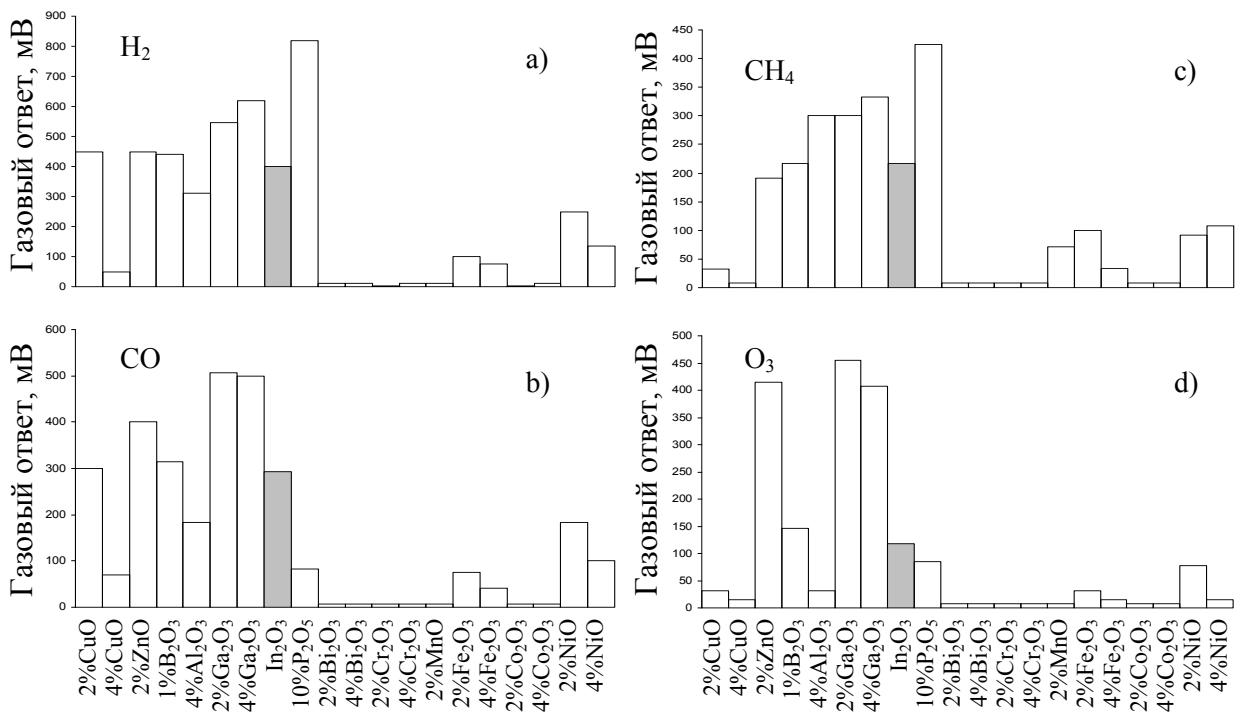


Рис. 6. Влияние легирования In_2O_3 на максимум газового ответа сенсоров к H_2 (a), CO (b), CH_4 (c), O_3 (d).

Показано, что легирование сильно влияет на электропроводящие свойства керамики In_2O_3 (Рисунок 7), что, как мы считаем, связано с изменением структуры керамики, обусловленным появлением второй оксидной фазы в матрице кристаллитов In_2O_3 .

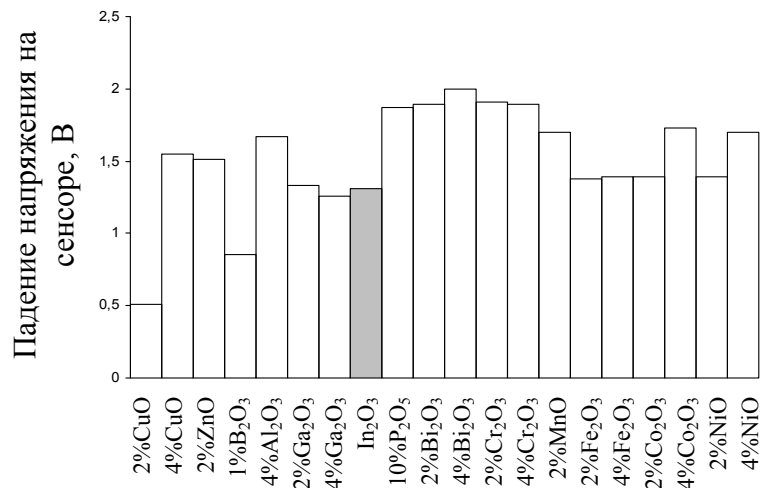


Рис. 7. Падение напряжения на одноэлектродных газовых сенсорах In_2O_3 , легированных различными добавками, при постоянном токе $I_s=110$ мА в обычном воздухе.

Рассмотрено влияние легирования на селективность газового ответа к CO , H_2 и CH_4 (Рисунок 8). Показано, что при введении Cu газовые сенсоры приобретают высокую чувствительность к H_2 в атмосфере содержащей CH_4 , при введении P газовые сенсоры хорошо детектируют H_2 и CH_4 в атмосфере содержащей CO , а при введении Mn газовые

сенсоры приобретают хороший газовый ответ к CH_4 в атмосфере H_2 . Введение в керамику In_2O_3 Cu и P подавляет чувствительность к озону. В результате введения таких элементов как Cu, P, Fe и Al улучшается селективность к H_2 в атмосфере озона.

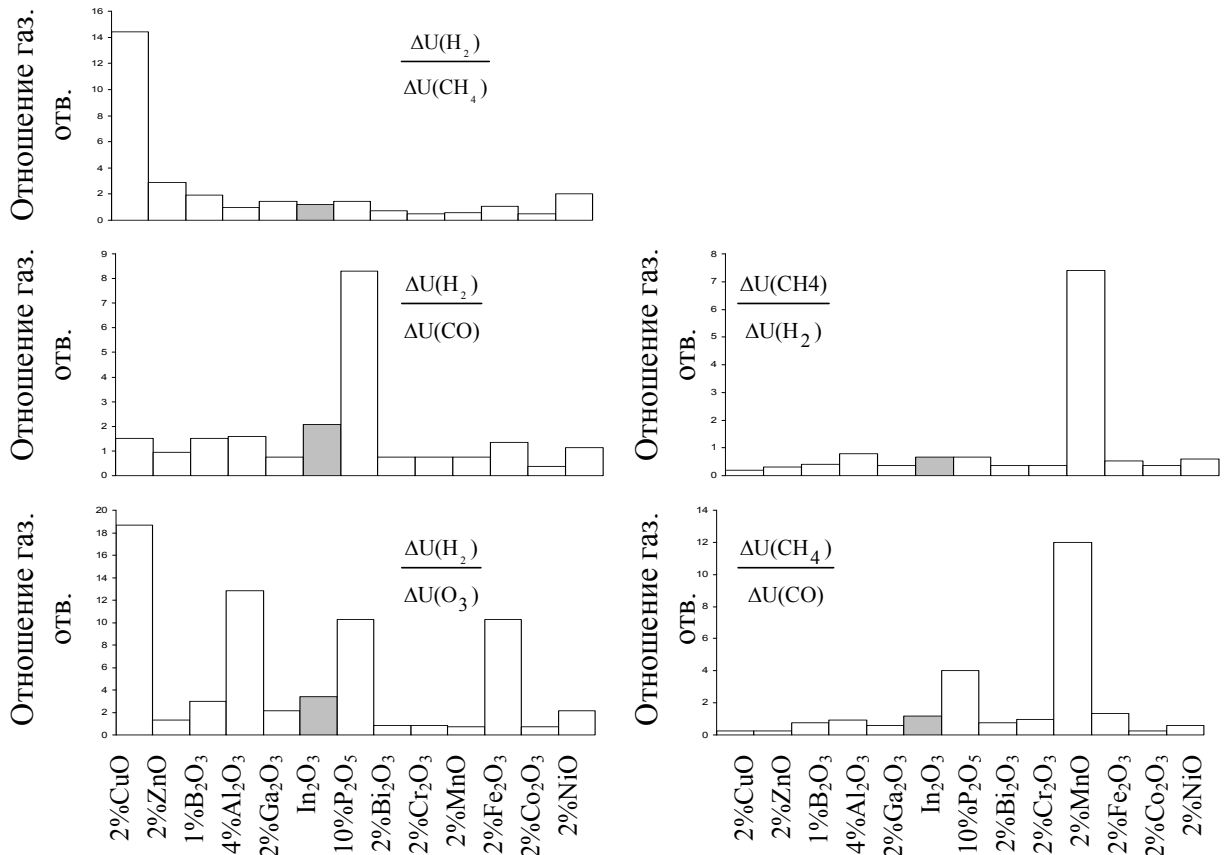


Рис. 8. Влияние легирования на селективность газового ответа для различных парных комбинаций газов.

Обнаружена корреляция между термодинамической теплотой формирования оксидов металлов, использованных при легировании In_2O_3 , и положением температурного максимума газового ответа сенсора (Рисунок 9). Увеличение теплоты формирования сопровождается сдвигом максимума ответа в высокотемпературную область.

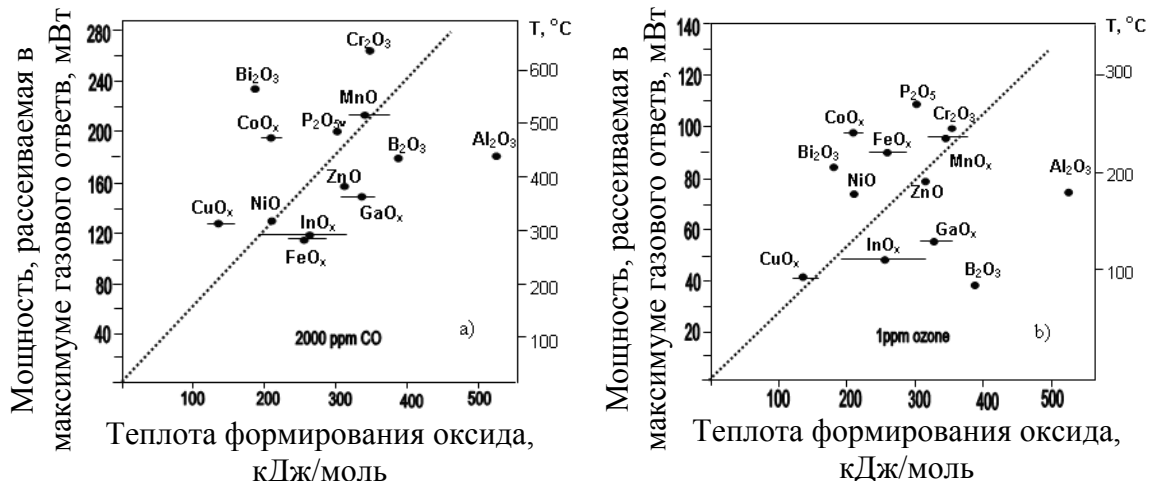


Рис. 9. Температурное положение максимума газового ответа в зависимости от теплоты формирования оксидов при детектировании CO (a) и O_3 (b).

Было рассмотрено влияние влажности воздуха на газовый ответ сенсоров. Показано, что легирование оксидной матрицы In_2O_3 влияет на чувствительность сенсоров к влажности. Из всех исследуемых газовых сенсоров образцы на основе нелегированной керамики In_2O_3 и керамики, легированной Al, Ga и P при низких концентрациях, являются наиболее стабильными по отношению к влажности. Сравнительные тесты газового ответа к CO (40 ppm) и CH_4 (4000 ppm) в синтетическом воздухе с различной влажностью (Рисунок 10) демонстрируют, что данные сенсоры имеют хорошую стабильность рабочих параметров по отношению к влажности воздуха в реальных условиях работы.

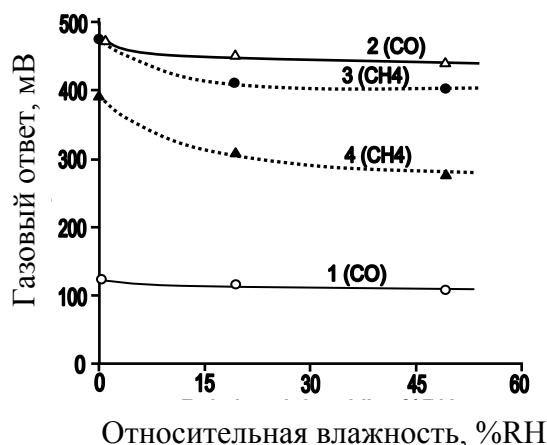


Рис. 10. Влияние влажности воздуха на газовый ответ сенсоров In_2O_3 к CO (400 ppm) (1, 2) и CH_4 (4000 ppm) (3, 4). 1, 3: $\text{In}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ (1 вес. %); 2, 4: $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$ (1 вес. %).

В четвёртой главе приведены результаты исследований по влиянию легирования переходными металлами на газочувствительные свойства плёнок SnO_2 , осаждённых методом спрей пиролиза. Установлены закономерности влияния легирования на морфологию плёнок. Как оказалось, легирование в используемых пределах концентраций, не меняет положение пиков РД SnO_2 . Легирование только немного меняет отношение интенсивностей этих пиков и приводит к увеличению фона рассеяния (Рисунок 11).

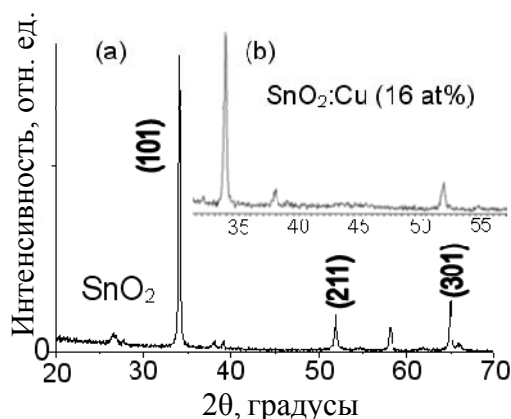


Рис. 11. Рентгеновский спектр нелегированных (a) и легированных (b) плёнок SnO_2 :
($d \sim 250$ нм, $T_{\text{пир}} = 350^\circ\text{C}$).

Между тем, данные рентгеновского микроанализа свидетельствуют, что введённые примеси действительно присутствуют в оксидной матрице в количестве близком к введённому в исходный раствор, используемый для распыления.

На Рисунках 12 и 13 представлены снимки СЭМ нелегированной и легированных плёнок SnO₂ соответственно. Изменение среднего размера зерна не превышает 40 % от начального размера кристаллитов во всём диапазоне легирования плёнок. Кроме того, наблюдается рост дисперсности плёнок.

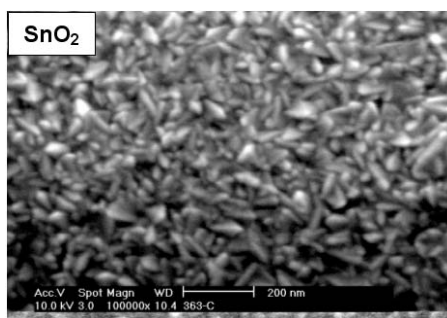


Рис. 12. Снимок СЭМ нелегированной плёнки SnO₂ (d~120 нм, T_{пуг}=450°C).

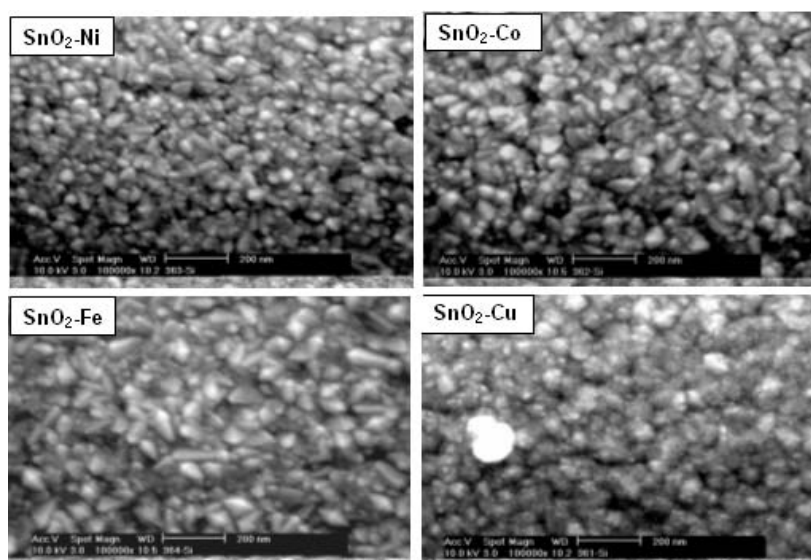


Рис. 13. Снимки СЭМ плёнок SnO₂ легированных Ni, Co, Fe и Cu (16 ат. %) (d~120 нм, T_{пуг}=450°C).

По результатам РД, СЭМ, АСМ было сделано заключение, что вторая металлооксидная фаза присутствует в плёнках в очень мелкодисперсном состоянии. Кроме того, в осаждённых легированных плёнках SnO₂ наблюдалось увеличение содержания мелкодисперсной фазы и основного оксида SnO₂. Добавки Cu и Fe обеспечивают максимальное увеличение содержания такой мелкодисперсной фазы SnO₂.

Схематическая диаграмма структуры легированных плёнок SnO_2 , включая мелкодисперсную фазу, представлена на Рисунке 14.

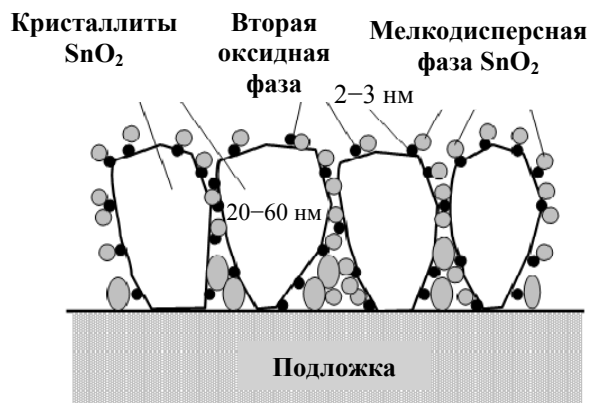
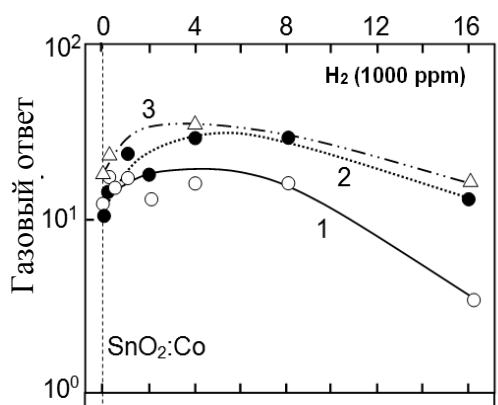


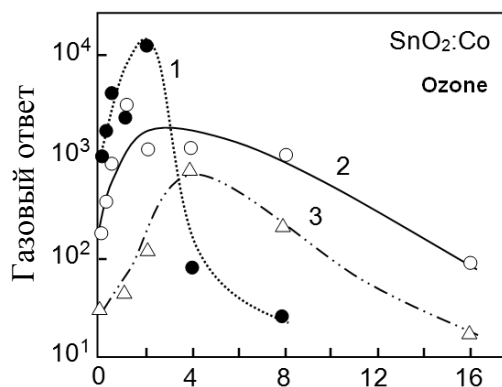
Рис. 14. Схематическая диаграмма структуры легированных плёнок SnO_2 .

Было рассмотрено влияние легирования на агломерацию плёнок SnO_2 . Было показано, что природа легирующей добавки определяет специфику, как двойникования, в т.ч. и многократного, так и агломерации кристаллитов (формы агломерата и числа кристаллитов в нем) во время роста плёнки SnO_2 .

Представлены газочувствительные характеристики плёнок $\text{SnO}_2:\text{Co}$. Независимо от толщины плёнки, кривые чувствительности к H_2 и O_3 проявляют чёткий максимум при исходных концентрациях Co 2–4% (Рисунок 15, 16).



Концентрация Co в растворе, ат.%



Концентрация Co в растворе, ат.%

Рис. 15. Влияние концентрации Co на газовый ответ к H_2 сенсоров на основе $\text{SnO}_2:\text{Co}$. 1: $d \sim 25\text{--}30$ нм; 2: $d \sim 60\text{--}80$ нм; 3: $d \sim 250\text{--}300$ нм, $T_{\text{pyp}}=450^\circ\text{C}$.

Рис. 16. Влияние концентрации Co на газовый ответ к озону (1 ppm) сенсоров на основе $\text{SnO}_2:\text{Co}$ ($T_{\text{pyp}}=270^\circ\text{C}$). 1: $d \sim 25\text{--}30$ нм; 2: $d \sim 60\text{--}80$ нм; 3: $d \sim 250\text{--}300$ нм.

Исследовано влияние легирования на электрофизические свойства плёнок $\text{SnO}_2:\text{Co}$ (Рисунок 17). Сопротивление имеет минимум в области концентраций $C_{\text{Co}} \sim 1-2\%$, соответствующей максимуму ответа сенсоров к H_2 и озону.

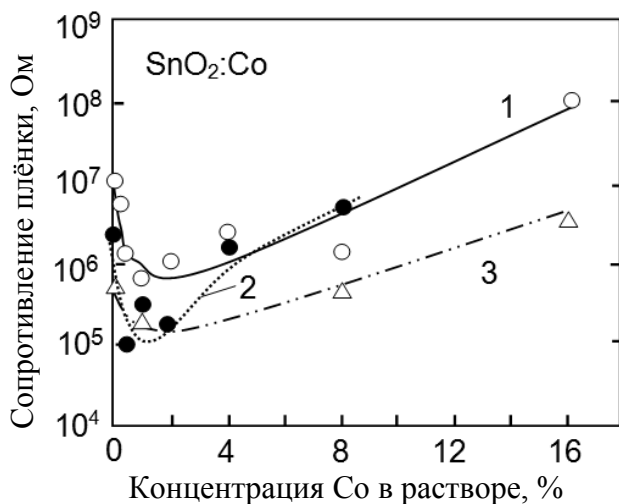


Рис. 17. Влияние концентрации Co на сопротивление плёнок $\text{SnO}_2:\text{Co}$. 1: $d \sim 25-30$ нм; 2: $d \sim 60-80$ нм, 3: $d \sim 250-300$ нм, $T_{\text{oper}}=270^\circ\text{C}$.

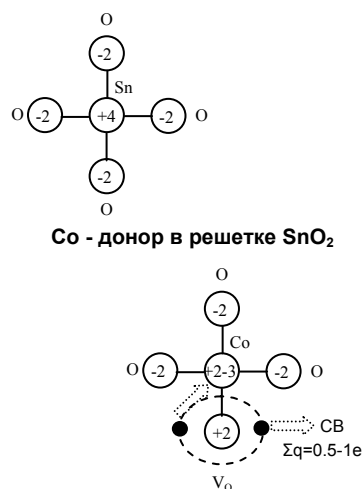


Рис. 18. Схема, описывающая механизм образования донорных состояний при легировании кобальтом SnO_2 .

Падение сопротивления плёнок при малых легирующих концентрациях, объясняется следующим образом. Известно, что ионный радиус кобальта (для Co^{2+} $r \sim 0.072-0.79$ нм) очень близок к ионному радиусу Sn (для Sn^{4+} $r \sim 0.083$ нм) и поэтому Co может замещать Sn в решётке SnO_2 . Достоверность этого эффекта экспериментально подтверждалась во многих работах [9].

Однако основное оксидное состояние и Co^{2+} и Co^{3+} отличается от оксидного состояния основного атома решётки Sn^{4+} . В соответствии с рядом исследований атомы кобальта в решётке $\text{SnO}_2:\text{Co}$ находятся в оксидном состоянии $+2$ [9,10]. Поэтому если при легировании имеет место замещение Sn в узлах решётки переходным металлом, то это должно вести к образованию акцепторных состояний, а значит к росту сопротивления плёнки. Однако мы не наблюдаем этого эффекта в диапазоне концентраций, соответствующих объёмному легированию SnO_2 ($C_{\text{Co}} \leq 1-2\%$). Это означает, что в данном случае мы имеем более сложную ситуацию. Исходя из представлений развитых в [10], встраивание атомов Co в зарядовом состоянии $+2 \div +3$ и координационным числом отличным от атома Sn (6) в решётку SnO_2 будет приводить к образованию в соседнем узле кислородной вакансии (Рисунок 18). Именно ее появление и последующая частичная

ионизация электронов в зону проводимости обеспечивает локальную зарядовую нейтральность и может объяснить уменьшение сопротивления плёнки.

Причина роста сопротивления, которое имеет место одновременно с ухудшением сенсорного ответа, более определённа, так как это имеет место в области, превышающей пределы растворимости кобальта в SnO_2 . Как известно растворимость Co в SnO_2 находится в диапазоне 1–3% [10,11]. Это значит, что рост сопротивления при $C_{\text{Co}} > 2\text{--}4\%$ связан с появлением второй фазы оксида Co в матрице кристаллитов и поэтому эффекты, сопровождающие появление второй фазы, могут быть привлечены для объяснения отмеченных ранее зависимостей $R=f(C_{\text{Co}})$. Кроме того в соответствии с [11] появление второй фазы оксида Co на поверхности кристаллитов SnO_2 сопровождается структурными нарушениями поверхности и локальными напряжениями в решетке. Это приводит к их распространению в объём кристаллита с образованием и ростом концентрации структурных дефектов.

Изучены газочувствительные характеристики сенсоров на основе $\text{SnO}_2:\text{Cu}$. Было обнаружено наличие оптимизирующего эффекта в диапазоне исходных концентраций Cu 1–3% при детектировании H_2 (Рисунок 19). Что касается окисляющих газов, таких как озон, то наши эксперименты выявили, что вводимая добавка Cu достаточно резко уменьшает чувствительность сенсоров (Рисунок 20).

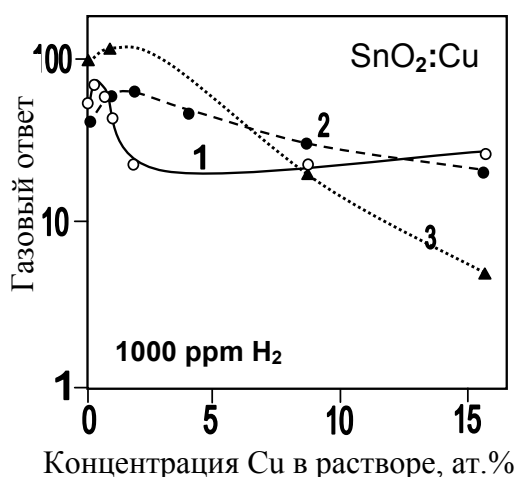


Рис. 19. Влияние концентрации Cu на газовый ответ к H_2 сенсоров на основе $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ ($T_{\text{pyr}}=450^\circ\text{C}$): 1 – $d \sim 50\text{--}70$ нм; 2 – $d \sim 120$ нм; 3 – $d \sim 400$ нм.

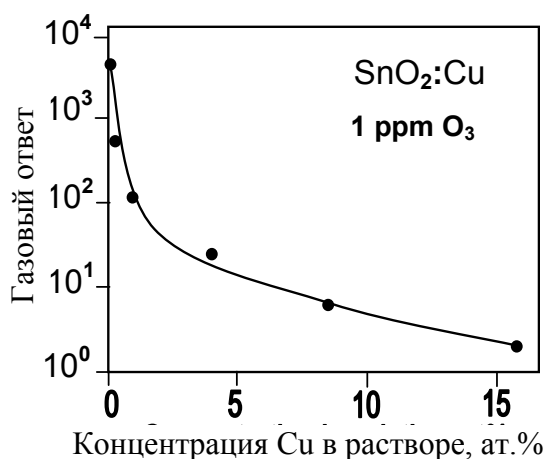


Рис. 20. Влияние концентрации Cu на газовый ответ к озону сенсоров на основе $\text{SnO}_2:\text{Cu}$: $T_{\text{pyr}}=450^\circ\text{C}$, $d \sim 50\text{--}70$ нм.

Исследовано изменение электрофизических свойств плёнок $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ (Рисунок 21). Обнаружено, что в диапазоне исходных концентраций Cu 0–4% наблюдается рост

сопротивления, когда же исходная концентрация Cu превышает 4–8%, имеет место резкое падение сопротивления.

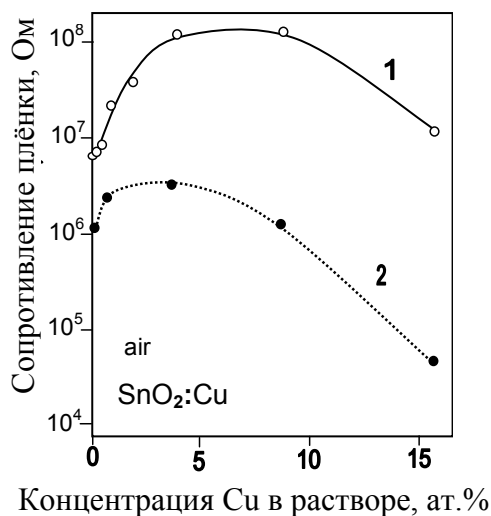


Рис. 21. Влияние концентрации Cu на сопротивление плёнок ($T_{\text{рут}}=450^{\circ}\text{C}$): 1 – $d \sim 50\text{--}70$ нм; 2 – $d \sim 400$ нм.

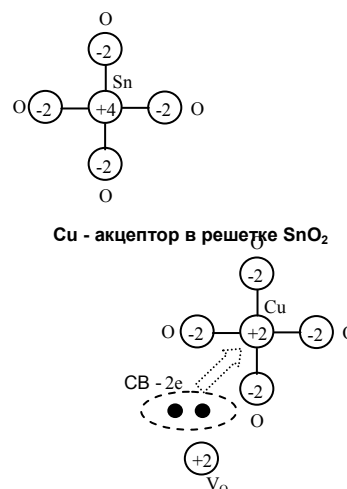


Рис. 22. Схема, описывающая механизм образования акцепторных состояний при легировании медью SnO_2 .

В пределах твердой растворимости рост сопротивления плёнок $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ может быть объяснён акцепторным поведением атомов Cu в решётке SnO_2 (Рисунок 22). Известно, что главное оксидное состояние Cu это 2+, что отличается от оксидного состояния атома металла в решётке SnO_2 , 4+. Это значит, что замещение атома Sn в решётке SnO_2 на атом Cu (ионный радиус Cu очень близок к ионному радиусу Sn), благодаря появлению акцепторных центров, будет приводить к росту эффекта компенсации в SnO_2 , имеющем n-тип проводимости. Появление кластеров Cu_2O на поверхности зёрен SnO_2 при C_{Cu} превышающей предел растворимости (1–2% [12,13]) также может быть причиной повышения сопротивления $\text{SnO}_2:\text{Cu}$. Так как Cu_2O это полупроводник p-типа [14], появление второй фазы должно сопровождаться формированием локальных p-n переходов на поверхности между оксидами SnO_2 и CuO .

Относительно механизма уменьшения сопротивления плёнок $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ при C_{Cu} , превышающей 4–8% (Рисунок 21), можно предположить, что этот эффект связан с формированием сетки проводимости $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$. Известно, что Cu_2O низкоомный полупроводник p-типа, и поэтому сетка проводимости, образованная зёрнами Cu_2O , может играть шунтирующую роль в матрице $\text{SnO}_2:\text{Cu}$. Измерения термоэдс (напряжение Зеебека) легированных плёнок в области рабочих температур газовых сенсоров подтверждают наше предположение. Было установлено, что когда значения вводимых добавок были >8

ат.%, значения термоэдс в большинстве образцов SnO₂:Cu однозначно указывает на p-тип проводимости. При концентрациях <4 ат.% легированные плёнки SnO₂:Cu имеют n-тип проводимости. Такое изменение типа проводимости плёнки подтверждает, что фаза оксида Cu, образующаяся при высоких концентрациях легирующих добавок, может действительно формировать сетку проводимости внутри матрицы основного оксида, которая благодаря низкому сопротивлению, может стать доминирующей в проводимости плёнки SnO₂:Cu. Такие специфические свойства образцов SnO₂:Cu позволяют сделать вывод, что до уровня легирования, соответствующего 4–8%, мы наблюдаем изолированные кластеры Cu₂O на поверхности зёрен SnO₂, и только при более высоких концентрациях возможно образование т.н. сплошной сетки протекания по Cu₂O зернам.

Проведён сравнительный анализ чувствительностей и механизмов газового ответа сенсоров на основе SnO₂:Co и SnO₂:Cu.

Наиболее интересным в поведении легированных пленок нам представляется ответ на вопрос о механизмах очувствления в области малых концентраций добавок, где поведение Co и Cu совершенно различны с точки зрения влияния на сопротивления пленок. Выше была показана различная электронная, а именно донорно-акцепторная природа этих примесей.

Анализируя поведение добавок Co и Cu в области концентраций, где наблюдается рост ответа и, в частности, для восстанавливающих газов отмечаем следующее:

- 1) рост сенсорного ответа в обоих случаях практически одинаков и составляет до 0.5 порядка по сравнению с нелегированным SnO₂;
- 2) однако начальные состояния пленок существенно различны: $R_o^{Co} \approx 0.3R_o^{SnO_2}$ в то время как $R_o^{Cu} \approx 10R_o^{SnO_2}$;
- 3) также отличны конечные состояния при детектировании восстанавливающего газа: $R_g^{Co} \approx 0.1R_g^{SnO_2}$ и соответственно $R_g^{Cu} \approx 3R_g^{SnO_2}$;
- 4) в случае с SnO₂:Co происходит смещение пиков газового ответа в высокотемпературную область, чего не наблюдается для SnO₂:Cu;
- 5) в случае с SnO₂:Co существует выраженный рост ответа к озону.

Ответ на поставленный ранее вопрос нужно искать, рассматривая газовый ответ как суперпозицию рецепторной и электронно-сенсорной функций. Рецепторная функция означает реакцию, ответ, изменение поверхностного заряда ΔN_S на газовое окружение (ГО) и зависит от начального и конечного ГО при детектировании (этап хемосорбции). Электронно-сенсорная функция означает реакцию, ответ сопротивления сенсора на изменение поверхностного заряда и поверхностного потенциала ΔU_S (этап электронного

перераспределения). Учитывая донорный эффект легирования Co и акцепторное поведение Cu (с частичной компенсацией в объеме SnO₂) и, исходя из экспериментальных оценок для нелегированного SnO₂, можно предполагать следующие уровни электронной концентрации в объеме зерен. Для нелегированного SnO₂ $n \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$, для SnO₂:Co – $n \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$, и для SnO₂:Cu – $n \sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Принимая во внимание взаимосвязь поверхностного потенциала с поверхностным зарядом и концентрацией n , т.е. $U_S \sim N_S^2/n$ можно утверждать, что для SnO₂:Co ΔN_S существенно больше чем для SnO₂:Cu. Это означает, что рецепторная функция для SnO₂:Co, т.е хемосорбция кислорода значительно выше чем для SnO₂:Cu. Этот факт также подтверждает и высокая чувствительность к озону и сдвиг газового ответа в область повышенных T . В согласии с этими качественными оценками находятся и вышеотмеченные пункты 2 и 3. Что касается пленок на основе SnO₂:Cu, то основная причина повышения газового ответа связана с поведением электронно-сенсорной функции. За счет существенно меньшей электронной концентрации в этих пленках U_S и дебаевская длина экранирования значительно больше, что и обеспечивает повышенные значения сопротивления при детектировании.

Наконец, еще один вывод можно сделать в случае малых концентраций добавок Co и Cu. Это – отсутствие процессов кластерообразования и атомная диспергированность добавок на поверхности кристаллитов. В свете вышесказанного поверхностный атом Co должен обладать большей адсорбционной способностью и энергией связи к кислороду как по сравнению с Cu, так и с атомом основной решетки – Sn.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Основные выводы в результате изучения керамики на основе In_2O_3 :

1. легирование оксидами Cu (2%), Zn (2%), В (1%) и Ga (2–4%) улучшает чувствительность к CO и H_2 в 1.2–2 раза, модифицирование In_2O_3 добавками P (10%) и Ga (2–4%) улучшает газовый ответ к CH_4 и H_2 в 1.5–2 раза и приводит к некоторому сдвигу чувствительности в высокотемпературную область, что связано с изменениями в процессе хемосорбции кислорода;
2. селективность сенсоров улучшается при введении: Cu (2%) для $\text{H}_2(\text{CH}_4)$ ~ в 8 раз, P для $\text{H}_2(\text{CO})$ ~ в 4 раза и $\text{CH}_4(\text{CO})$ ~ в 3 раза, Mn для $\text{CH}_4(\text{H}_2)$ ~ в 8 раз, Cu, Al, Fe, P для $\text{H}_2(\text{O}_3)$ ~ в 2–4 раза (в скобках указан газ, чувствительность к которому подавлена);
3. модификация с использованием добавок Al, Zn, Ni, Cu, Ga и Fe приводит к улучшению стабильности работы сенсора, а именно подавлению длинновременного дрейфа в ответе при повышенных температурах;
4. введение Ga и Al, подавляет чувствительность к влажности в ~ 1.3–2 раза, в остальных случаях легирование увеличивает чувствительность сенсоров к влажности;
5. наблюдаемые различия сенсорных свойств керамики легированных различными элементами являются следствием формирования во время легирования различных композитных и пространственных структур на основе наногранул.

Основные выводы в результате изучения тонких пленок на основе SnO_2 :

1. добавки влияют как на морфологию плёнок, так и на размеры зерна, уменьшая его (до 40% для Cu и Fe), причем влияние более сильно для плёнок осаждённых при низких температурах ($T_{\text{пуг}}=350^\circ\text{C}$) и для тонких плёнок (<100 нм);
2. введение добавки выше предела растворимости (1–3%) формирует мелкодисперсную фазу (<2–3 нм), как в виде оксида добавки, так и появления мелких наногранул SnO_2 на поверхности основных кристаллитов;
3. природа легирующей добавки определяет специфику, как двойникования, так и агломерации кристаллитов во время роста плёнки SnO_2 при этом размеры агломератов в плёнках $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ оказываются наибольшими ~100–150 нм ($d\sim 120$ нм, $T_{\text{пуг}}=450^\circ\text{C}$);
4. оптимизирующий эффект для величины и времени ответа сенсоров происходит при добавках 2–4% (Co) и 0.5–2% (Cu), что соответствовало в обоих случаях объемному легированию кристаллитов SnO_2 ;

5. природа примесных уровней в вышеуказанном диапазоне легирования такова, что Co проявляет донорные свойства, а Cu является типичным акцептором;
6. негативное влияние избыточного легирования в обоих случаях есть следствие структурных изменений в пленке – образование мелкодисперсной фазы как оксида добавки так и основной фазы SnO₂;
7. показана неприменимость стандартной кластерной модели для объяснения эффекта увеличения ответа сенсора на основе SnO₂:Co и SnO₂:Cu, а сравнение газовых ответов позволило предложить модели роста чувствительности, основанные на росте рецепторной функции в первом случае и электронной сенсорной – во втором.

Решенная важная научная задача: продемонстрирована возможность управления газочувствительными свойствами металлоксидов на основе керамики In₂O₃ и тонких плёнок SnO₂, путем их легирования добавками различного типа и выяснена структурная и сенсорная активность этих добавок.

Предлагаемые рекомендации.

Результаты исследований, представленных в диссертационной работе позволяют:

1. оптимизировать легирование одноэлектродных газовых сенсоров на основе In₂O₃, т.е. произвести выбор добавки и ее концентрации для улучшения их рабочих характеристик таких как: газовый ответ, селективность, стабильность, подавление чувствительности к влажности, временной дрейф; аналогичная процедура предложена для тонкопленочных сенсоров на основе SnO₂ при легировании переходными металлами; перспективным является возможность создания сенсора озона на основе SnO₂:Co в микроэлектронном исполнении;
2. предложить модели формирования наноразмерных гранулированных структур при модифицировании In₂O₃ и SnO₂ различными добавками;
3. предложить механизмы и модели, объясняющие изменение газового ответа при модифицировании In₂O₃ и SnO₂ различными добавками.

Литература

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 SnO₂ and In₂O₃ 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. In₂O₃-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 SnO₂(101) films grown by molecular beam epitaxy on Al₂O₃. In: Thin Solid Films, 2005, vol. 484, p. 132–139.
10. Kim B. C. et al. Precipitate concentration of Co₂SnO₄ in CoO-doped SnO₂ 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, Cr₂O₃ and Nb₂O₅) on the structural properties of SnO₂ ceramics. In: Materials Characterization, 2004, vol. 52, p. 243–251.
12. Rumyantseva M.N. et al. Copper and nickel doping effect on interaction of SnO₂ films with H₂S. 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.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих научных
статьях:**

1. Korotcenkov G., **Boris I.**, Brinzari V., Han S.H., Cho B.K. The role of doping effect on response of the SnO₂-based thin film gas sensors: Analysis on the example of Co-doped SnO₂ 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 In₂O₃- 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 In₂O₃ 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 SnO₂ 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 SnO₂ 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. In₂O₃:Ga and In₂O₃: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. SnO₂: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 SnO₂:Pd-based thin film gas sensors (TFGS). In: Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2002, vol. 4, p. 147-150.
10. **Boris I.** 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. Spray 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 SnO₂ 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.** In₂O₃ 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 SnO₂ и In₂O₃ 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: In₂O₃, SnO₂, золь-гель, спрей-пиролиз, легирование, газочувствительные свойства, наноструктурные изменения.

Область исследования: газовые сенсоры.

Цель работы: всестороннее и сравнительное исследование бинарных оксидов на основе In₂O₃ и SnO₂ 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 In₂O₃ для широкой гаммы легирующих добавок; обнаружен эффект взаимного формирования нанокластеров как основного оксида, так и оксида добавки при легировании SnO₂ добавками Co, Cu, Fe, Ni в концентрациях выше предела объемной растворимости.

Решенная важная научная задача: продемонстрирована возможность управления газочувствительными свойствами металлоксидов на основе керамики In₂O₃ и тонких плёнок SnO₂, 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 ощущение или подавление при легировании добавками, связи их с переходами от объемной растворимости к выпадению в отдельную оксидную фазу добавки как для In₂O₃, так и для SnO₂.

Прикладная ценность: предложены прототипы одноэлектродных и тонкопленочных сенсоров на основе In₂O₃ и SnO₂ с улучшенными эксплуатационными характеристиками, а именно повышенной чувствительностью (In₂O₃: Ga, P, Cu, Zn), (SnO₂: Cu, Co), селективностью (In₂O₃: Cu, P, Mn), повышенной стабильностью (In₂O₃: Ga, Al, Zn, Fe), малыми временами ответа и восстановления, слабой чувствительностью к влажности (In₂O₃: Ga, Al).

ADNOTARE

Boris Iulia, «Rolul modificărilor structurale și de fază ale oxizilor metalici SnO₂ și In₂O₃ 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: In₂O₃, SnO₂, 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 In₂O₃, și SnO₂ 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 In₂O₃ 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 SnO₂ 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 In₂O₃ și a peliculelor subțire de SnO₂ 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 In₂O₃, cât și pentru SnO₂.

Valoarea aplicativă: au fost propuse prototipuri ale senzorilor sub formă de pelicule subțiri și a celor mono-electrod în baza SnO₂ și In₂O₃ cu caracteristici de exploatare îmbunătățite și anume: cu sensibilitate înaltă (In₂O₃: Ga, P, Cu, Zn), (SnO₂: Cu, Co), selectivitate înaltă (In₂O₃: Cu, P, Mn), stabilitate înaltă (In₂O₃: Ga, Al, Zn, Fe), cu timp de răspuns și restabilire mici, cu sensibilitate joasă la umiditate (In₂O₃: Ga, Al).

SUMMARY

Boris Iulia, "Role of structural and phase change of doped metal oxide SnO₂ and In₂O₃ 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: In₂O₃, SnO₂, sol-gel, spray pyrolysis, doping, gas sensing properties, nanostructure changes.

Domain of study: gas sensors.

Goal and objectives: comprehensive and comparative research of In₂O₃- and SnO₂-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 In₂O₃-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 SnO₂ 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 metal oxides based on In₂O₃ ceramics and SnO₂ thin films through their doping by additives of different type and it was established the structural and 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 In₂O₃ and SnO₂.

Practical significance: the prototypes of one-electrode and thin-film sensors based on In₂O₃ and SnO₂ with improved operational characteristics, such as increased gas sensitivity (In₂O₃: Ga, P, Cu, Zn), (SnO₂: Cu, Co), increased selectivity (In₂O₃: Cu, P, Mn), increased stability (In₂O₃: Ga, Al, Zn, Fe), low response recovery times, low sensitivity to humidity (In₂O₃: Ga, Al) were proposed.

БОРИС ЮЛИЯ

**РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ SnO₂ И In₂O₃ В
ФОРМИРОВАНИИ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ
ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ СЕНСОРОВ**

134.01 – ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени доктора физических наук

Aprobat spre tipar: 17.11.2015

Hîrtie ofset. Tipar ofset.

Coli de tipar: 2,0

Formatul hîrtiei 60x84 1/16

Tiraj 40 ex.

Comanda nr. 114/15

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

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 SnO_2 ȘI In_2O_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