

**МОЛДАВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи  
У.Д.К.: 621.315.592.3

**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**

**134.01 – ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ**

**Диссертация, представленная на соискание ученой степени доктора  
физических наук**

Научный руководитель:

Брынзарь В.И.,  
др. физ.-мат. н., конф.

Научный консультант:

Коротченков Г.С.,  
др. хаб. физ.-мат. н., проф.

Автор:

**КИШИНЁВ, 2015**

**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**

**Teză de doctor în științe fizice**

Conducător științific:

Brînzari Vladimir,  
dr. în șt fiz.-mat., conf. cercet.

Consultant științific:

Korotcenkov Ghenadii,  
dr. hab. în șt. fiz.-mat., prof. univ.

Autor:

**CHIȘINĂU, 2015**

© Boris Iulia, 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>АННОТАЦИЯ</b> (русский, румынский, английский).....	7
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ</b> .....	10
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	11
<b>1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИНЖИНИРИНГА ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ХЕМОРЕЗИСТИВНОГО ЭФФЕКТА.</b>	
<b>ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	22
1.1. Принцип функционирования твёрдотельных хеморезистивных газовых сенсоров.....	22
1.2. Факторы, контролирующие параметры газовых сенсоров.....	25
1.3. Способы управления параметрами газовых сенсоров.....	26
1.3.1. Объёмное легирование.....	29
1.3.2. Поверхностное легирование.....	32
1.4. Заключение к главе 1.....	38
<b>2. МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЕНСОРОВ, ИХ КОНТРОЛЯ И ТЕСТИРОВАНИЯ</b> .....	40
2.1. Золь-гель и спрей-пиролиз – основные методы синтеза, осаждения и модификации при формировании исследованных газочувствительных материалов.....	40
2.2. Методы структурного и композиционного анализа.....	43
2.2.1. Рентгеновская дифракция.....	43
2.2.2. Сканирующая электронная спектроскопия.....	48
2.2.3. Атомная силовая микроскопия.....	50
2.2.4. Рамановская спектроскопия.....	53
2.3. Методика контроля электрофизических и газочувствительных свойств сенсоров на основе $\text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{SnO}_2$ .....	57
2.4. Заключение к главе 2.....	59
<b>3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ КЕРАМИКИ <math>\text{In}_2\text{O}_3</math></b> .....	60
3.1. Метод изготовления и структурная характеристика одноэлектродных газовых сенсоров.....	61
3.2. Общие газочувствительные свойства одноэлектродных газовых сенсоров на основе $\text{In}_2\text{O}_3$ .....	63

3.3.	Влияние легирования на электрофизические и газочувствительные свойства керамики $\text{In}_2\text{O}_3$ .....	66
3.4.	Структурный анализ керамики $\text{In}_2\text{O}_3$ с помощью рамановской спектроскопии.....	69
3.5.	Влияние легирования на скорость и селективность газового ответа керамики $\text{In}_2\text{O}_3$ .....	73
3.6.	Влияние влажности воздуха на газовый ответ одноэлектродных газовых сенсоров на основе $\text{In}_2\text{O}_3$ .....	75
3.7.	Оценки порогов чувствительности прототипов одноэлектродных сенсоров на основе $\text{In}_2\text{O}_3$ с различными добавками.....	77
3.8.	Заключение к главе 3.....	78
4.	<b>ИЗУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК <math>\text{SnO}_2</math>, ЛЕГИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА</b> .....	80
4.1.	Закономерности влияния легирования на морфологию плёнок.....	80
4.1.1.	Влияние легирования на размеры зерна $\text{SnO}_2$ .....	81
4.1.2.	Влияние легирования на агломерацию плёнок $\text{SnO}_2$ .....	87
4.2.	Тонкие пленки $\text{SnO}_2$ , легированные кобальтом.....	89
4.2.1.	Газочувствительные характеристики плёнок $\text{SnO}_2$ , легированных $\text{Co}$ .....	89
4.2.2.	Морфологические, структурные и электрофизические факторы, влияющие на газочувствительные свойства при легировании $\text{Co}$ .....	93
4.3.	Тонкие пленки $\text{SnO}_2$ , легированные медью.....	99
4.3.1.	Газочувствительные характеристики плёнок $\text{SnO}_2$ , легированных $\text{Cu}$ .....	99
4.3.2.	Морфологические, структурные и электрофизические факторы, влияющие на газочувствительные свойства при легировании $\text{Cu}$ ....	101
4.3.3.	Роль фазового состояния $\text{Cu}$ в газочувствительных характеристиках.....	105
4.4.	Сравнительный анализ чувствительностей и механизмы газового ответа сенсоров на основе $\text{SnO}_2:\text{Co}$ и $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ .....	107
4.5.	Заключение к главе 4.....	109
	<b>ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ</b> .....	111

<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>113</b>
<b>ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ.....</b>	<b>125</b>
<b>CV АВТОРА.....</b>	<b>126</b>

## 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 ощущение 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 senzitivitate la gaze a acestor materiale folosindu-se tehnologiile 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 gazo-sensibile 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 metal oxides based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics and SnO<sub>2</sub> 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 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.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

РД	– рентгеновская дифракция
СЭМ	– сканирующий электронный микроскоп
РМА	– рентгеновский микроанализ
СТМ	– сканирующий туннельный микроскоп
АСМ	– атомный силовой микроскоп
РС	– рамановская спектроскопия
ПАВ	– поверхностно-активные вещества
C	– исходная концентрация вводимых добавок
d	– толщина плёнки
$G_{\text{air}}$	– электропроводность в воздухе
$G_{\text{g}}$	– электропроводность в присутствии газа
I	– величина протекающего тока в одноэлектродном сенсоре
k	– постоянная Больцмана
$L_d$	– дебаевская длина экранирования электронов
$N_d$	– объемная концентрация доноров
$N_s$	– величина поверхностного заряда
n	– концентрация электронов
R	– электрическое сопротивление
$R_s$	– электрическое сопротивление сенсора
$R_{\text{Pt}}$	– электрическое сопротивление одного витка платинового нагревателя
T	– температура
$T_{\text{pyr}}$	– температура пиролиза
$T_{\text{oper}}$	– рабочая температура
$T_s$	– температура сенсора
S	– величина газового ответа
$\theta$	– угол падения и дифракции рентгеновского луча
$\Delta(2\theta)$	– полуширина пика рентгеновской дифракции
t	– эффективный размер кристаллита
$\Psi_s$	– величина поверхностного барьера
$U_s$	– поверхностный потенциал

## ВВЕДЕНИЕ.

### 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. Уже сейчас газовые сенсоры применяются в химической и электронной промышленности, в машиностроении и автомобильной технике, медико-биологических исследованиях и медицинской практике. Они используются в составе стационарных и автономных измерительных приборов для определения концентрации газов в системах автоматического регулирования производственных процессов и оптимальной работы двигателей, автоматизированных системах управления технологическими процессами, противопожарных системах, лечебно-диагностических комплексах, приборах бытового назначения и др. [1].

В ряду химических сенсоров, предназначенных для контроля за окружающей средой, особое место занимают полупроводниковые газовые сенсоры резистивного типа [2]. На сегодняшний день это наиболее широко применяемые и изученные объекты. В этом классе преобразователей хорошо себя зарекомендовали металлооксидные материалы [2], которые благодаря своим свойствам обладают наилучшим сочетанием газочувствительных и эксплуатационных характеристик. К ним относятся такие материалы, как  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  и др. [3,4]. Главные преимущества этих сенсоров – это лёгкость в изготовлении, простой принцип действия, низкая стоимость. Это значит, что можно наладить массовое производство полупроводниковых газовых сенсоров по приемлемым ценам. Другими достоинствами металлооксидных газовых сенсоров являются обратимость, быстрый ответ, долговечность и надёжность. Кроме того, эти сенсоры компактны и прочны, и поэтому удобны для использования в системах сигнализации, портативных приборах и электронном носе [2].

Принцип действия таких сенсоров базируется на зависимости электропроводности полупроводниковых металлооксидных соединений от состава окружающей их атмосферы [2]. Обычно эти материалы являются полупроводниками *n*-типа, в которых при нормальных атмосферных условиях и обычных рабочих температурах (200–500°C) имеет место электронное обеднение приповерхностной области. Это электронное обеднение

обусловлено хемосорбцией атмосферного кислорода, который, захватывая электроны из объема оксида металла, образует вблизи поверхности положительно заряженную область пространственного заряда (ОПЗ). Степень обеднения этой области может существенно меняться в зависимости от типа газов, взаимодействующих с поверхностью оксида металла; так восстанавливающие газы (CO, H<sub>2</sub> и др.) за счёт вступления в реакцию с хемосорбированным кислородом приводят к уменьшению области обеднения, в то время как окисляющие газы (O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и др.) приводят к увеличению области обеднения. Эти изменения сильно влияют на усреднённую электронную концентрацию в полупроводнике и высоту потенциального барьера на границе раздела кристаллитов, формирующих газочувствительный слой, и, следовательно, контролируют сопротивление этого слоя. Поэтому изменение сопротивления или электропроводности газочувствительного материала наиболее часто используется в качестве сигнала сенсора.

В зависимости от технологии изготовления полупроводниковые датчики можно разбить на две большие группы: керамические и пленочные (тонко- и толстопленочные), которые отличаются в используемых материалах и топологии, и имеют свои достоинства и недостатки. Однако, несмотря на различия, при их разработке приходится решать одни и те же задачи [3]:

- увеличение газовой чувствительности;
- улучшение селективности;
- уменьшение времени ответа и восстановления;
- улучшение эксплуатационных характеристик, таких как сопротивление сенсора, потребляемая мощность нагревателя, время выхода на рабочий режим, воспроизводимость измерений, надежность, габариты.

Для решения этих задач можно использовать различные подходы, включая поиск новых материалов, поверхностное модифицирование, оптимизация морфологии газочувствительного материала и конфигурации сенсора, использование нестандартных технологических решений [2–5].

Использование многокомпонентных оксидов также является одним из способов оптимизации параметров металлооксидных газовых сенсоров [3–5]. Внимание многокомпонентным оксидам, как многообещающим материалам для применения в газовой сенсорике, стали уделять сравнительно недавно. Было обнаружено, что такие системы могут обладать комбинацией свойств, которыми не обладают их исходные компоненты, но наличие которых может существенно повысить эффективность газочувствительного процесса. В частности, введение второго компонента может

изменить электронные свойства основного оксида металла, что будет проявляться в изменении ширины запрещённой зоны, появлении примесных и дефектных электронных уровней и изменении положения уровня Ферми, т.е. в изменении тех параметров, которые определяют объёмные и поверхностные свойства полупроводника и контролируют концентрацию свободных носителей заряда, процессы переноса носителей заряда, скорость адсорбции и каталитическую активность поверхности. Кроме того, введение новых компонент может кардинальным способом сказываться на кристаллической и фазовой структуре газочувствительного материала, приводя к изменениям в постоянных кристаллических решетках оксидов металлов, размерах, огранке и упаковке зерен, текстурированию слоя и выпадению второй фазы, что благодаря новым границам и новым сеткам протекания между зёрнами различного химического состава также может привести к появлению новых свойств и дать неожиданный газочувствительный эффект. Поэтому всестороннее изучение многокомпонентных оксидов металлов и выявление факторов, оказывающих основное влияние на их электрофизические, структурные и газочувствительные свойства, имеет фундаментальное значение для понимания механизма процессов происходящих в таких структурах и возможности их применения при разработке газовых сенсоров с улучшенными эксплуатационными параметрами.

В настоящее время подробное изучение газочувствительных элементов на основе многокомпонентных оксидов еще не закончено и ведутся активные исследования в этом направлении. Как было указано ранее, для разработки газовых сенсоров могут быть использованы различные оксиды металлов. Однако в наших исследованиях в качестве базовых материалов для газовых сенсоров были избраны оксиды металлов  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ .  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  являются широкозонными полупроводниками со структурой касситерита и кубической структурой, соответственно. Это наиболее изученные и наиболее перспективные материалы, применяемые для газовых сенсоров [3,4]. Исследования показали, что на основе этих материалов могут быть созданы сенсоры как для восстанавливающих, так и для окисляющих газов. Эти чувствительные материалы имеют такие преимущества как высокая чувствительность, хорошая термическая и временная стабильность и могут быть получены на дешёвом и лёгком в изготовлении оборудовании. Кроме того,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  могут применяться и в солнечных батареях, катализе, плоских цифровых панелях и т.д. Поэтому, получение новых знаний об этих материалах имеет особое значение для оптимизации параметров приборов, разрабатываемых на их основе, и расширения области их применения, включая продвижение металлооксидных приборов на рынок газовых сенсоров.

## Цель работы

Основной целью данной работы являлось всестороннее и сравнительное исследование бинарных оксидов на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  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.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи

- Синтез ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) и осаждение пленок ( $\text{SnO}_2$ ) оксидов металлов различного состава с контролируемым содержанием второго компонента.
- Исследование структурных, электрофизических и газочувствительных свойств полученных материалов.
- Установление роли добавок на процессы роста оксидов металлов и формирование параметров.
- Получение основных знаний о взаимосвязи между составом многофункциональных оксидов металлов, их структурой и газочувствительными свойствами.
- Поиск оптимальных технологических решений и использование этих новых технологических методов, новых знаний и основных идей для создания рациональной технологии синтеза  $\text{In}_2\text{O}_3$  или осаждения функциональных плёнок  $\text{SnO}_2$  с потенциально превосходящими свойствами, оптимальными для улучшения эксплуатационных характеристик сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  для детектирования озона и восстанавливающих газов CO и  $\text{H}_2$ .

В ходе выполнения данной работы использовались два подхода. Для разработки газовых сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  использовалась конфигурация керамического одноэлектродного сенсора, а газочувствительный материал был синтезирован методом золь-геля. Исследования показали, что одноэлектродные сенсоры обладают такими достоинствами, как низкая потребляемая мощность, быстрое время ответа и малое отклонение начальных параметров, а  $\text{In}_2\text{O}_3$  является оптимальным материалом для применения в таких сенсорах.

$\text{SnO}_2$  из-за повышенного сопротивления не является оптимальным материалом для разработки одноэлектродных сенсоров и потому прототипы газовых сенсоров на основе  $\text{SnO}_2$  изготавливались по тонкопленочной технологии с использованием процесса спрей-пиролиза.

В качестве легирующих добавок использовались металлы переходной группы Cu, Zn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, которые наряду с благородными металлами являются каталитически активными и широко используются при разработке катализаторов для различных процессов. Как известно, высокая каталитическая активность является важным условием достижения высокой газовой чувствительности оксида металла. При синтезе  $\text{In}_2\text{O}_3$  также использовались добавки B, Al, Ga, P, Bi, которые не являются каталитически активными, но способны изменить структурные свойства газочувствительной матрицы.

Для структурной характеристики изучаемых материалов использовались рентгеновская дифракция, электронная сканирующая микроскопия, атомная силовая микроскопия и Рамановская спектроскопия. 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 в следующем:

- ◆ впервые проведено в едином цикле комплексное сравнительное изучение прототипов газовых сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$ , изготовленных по одноэлектродной золь-гель технологии, для широкой гаммы легирующих добавок с различной валентностью от I до VI групп, включая переходные элементы IV периода; это позволило выявить в ряде случаев несоответствие донорно/акцепторной природы добавки и изменений электропроводности оксида, а именно: донорное поведение для Cu, B, акцепторное – для P, Bi, Cr, Mn и изоэлектронное с переходом к акцепторному поведению при росте концентраций добавок для Zn, Al, Ga, Fe, Co, Ni;
- ◆ в обнаружении при легировании  $\text{SnO}_2$  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  $\text{SnO}_2$ , позволяющего объяснить ухудшение характеристик сенсоров при высоких уровнях легирования;
- ◆ в обнаружении корреляции между термодинамической теплотой формирования оксидов металлов, использованных при легировании  $\text{In}_2\text{O}_3$ , и положением температурного максимума газового ответа сенсора. Увеличение теплоты формирования сопровождается сдвигом максимума ответа в высокотемпературную

область. Данный эффект может быть объяснен ростом энергии связи хемосорбционного кислорода с поверхностью модифицированного оксида.

### **Научные положения выносимые на защиту:**

1. Анализ рамановских спектров легированного  $\text{In}_2\text{O}_3$  выявил различные пространственные и композиционные структуры, такие как: наногранулы из твердых растворов при добавках Ga и Cu, наногранулы на основе соединения  $\text{InPO}_4$  при введении P, нанокластеры MnO на поверхности основных кристаллитов при введении Mn, наногранулы  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , закапсулированные внутри основного оксида  $\text{In}_2\text{O}_3$ , при введении Se.
2. При легировании пленок  $\text{SnO}_2$  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  $\text{SnO}_2$ . Данный эффект имеет принципиальное значение для понимания ухудшения основных параметров сенсоров, полученных данным методом: газового ответа, быстроедействия, временной и температурной стабильности.
3. При легировании Co и Cu в пределах объемной растворимости  $\text{SnO}_2$  (~ 1%), несмотря на обратные по влиянию на проводимость донорно (Co) /акцепторные (Cu) свойства добавок при встраивании в решетку  $\text{SnO}_2$ , 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  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$ , 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, связанной с



добавкой и изменениями форм и размеров гранул, а также формированием дополнительной сетки проводимости из гранул второй фазы при высоких уровнях легирования;

- 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  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$ , полученных методами золь-гель и спрей-пиролиза.

### **Прикладная ценность работы**

Полученные данные и закономерности позволяют:

- оптимизировать технологии изготовления тонкопленочных и одноэлектродных сенсоров на основе  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  методами золь-гель и спрей-пиролиза;
- предложить прототипы одноэлектродных и тонкопленочных сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  с улучшенными эксплуатационными характеристиками, а именно повышенной чувствительностью ( $\text{In}_2\text{O}_3$ : Ga, P, Cu, Zn), ( $\text{SnO}_2$ : Cu, Co), селективностью ( $\text{In}_2\text{O}_3$ : Cu, P, Mn), стабильностью ( $\text{In}_2\text{O}_3$ : Ga, Al, Zn, Fe), малыми временами ответа и восстановления, слабой чувствительностью к влажности ( $\text{In}_2\text{O}_3$ : Ga, Al).

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих международных и национальных конференциях:

- *5<sup>th</sup> International Symposium on Transparent Conductive Materials* (TCM 2014), 12-17 октября 2014, Plataniias, Крит, **Греция**;
- *7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics* (MSCMP-2014), 16-19 сентября 2014, Chisinau, **Молдова**;
- *15-ой Международной научно-практической конференции «Современные информационные и электронные технологии»*, 26-30 Мая, 2014, Одесса, **Украина**;
- *7<sup>th</sup> International Conference on Sensing Technology* (ICST 2013), 3-5 декабря 2013, Wellington, **Новая Зеландия**;
- *21<sup>st</sup> International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”*, 24-28 июня 2013, Sankt-Petersburg, **Россия**;

- *14-ой Международной научно-практической конференции «Современные информационные и электронные технологии», 27-31 мая 2013, Одесса, **Украина**;*
- *2013 Congress on Engineering and Technology (CET), 25-27 Октября 2013, Sanya, **Китай**;*
- *International Conference on Materials Engineering (ICMAT-2013), 17-19 Мая 2013, Nanjing, **Китай**;*
- *3<sup>rd</sup> International Congress “Advances in Applied Physics and Material Science, 24-28*  
*Апреля 2013, Antalya, **Турция**;*
- *Conferința științifică cu participare internațională “Interferențe Universitare – Integrare prin Cercetare și Inovare”, 25-26 Сентября 2012, Chișinău, **Молдова**;*
- *International Union of Materials Research Society - International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2012), 26-31 августа 2010, Busan, **Южная Корея**;*
- *E-MRS Fall Meeting, 17-21 сентября 2007, Warsaw, **Польша**;*
- *12<sup>th</sup> European Conference on Application of Surface and Interface Analysis (ECASIA’07), 9-14 сентября 2007, Bruxelles, **Бельгия**;*
- *3<sup>rd</sup> International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (MSCMP-2006), 3-6 Октября 2006, Chișinău, **Молдова**;*
- *19<sup>th</sup> European Conference on Solid State Transducers (Euroensors-XIX), 11-14*  
*сентября, 2005, Barcelona, **Испания**;*
- *4<sup>th</sup> International Conference on Microelectronics and Computer Science, 15-17 сентября*  
*2005, Chisinau, **Молдова**;*
- *Conference “Sensors and their Applications XIII”, 6-8 сентября 2005, Kent, **Великобритания**;*
- *7<sup>th</sup> International Conference on Nanostructured Materials, 20-24 июня 2014, Wiesbaden, **Германия**;*
- *The International Conference on Condensed Matter Physics, 21-26 сентября 2004, Chișinău, **Молдова**;*
- *17<sup>th</sup> International Conference on Solid-State Transducers (EUROSENSORS-XVII), 21-24*  
*сентября 2003, Guimares, **Португалия**;*
- *E-MRS Spring Meeting, 10-14 июня 2003, Strasbourg, **Франция**;*
- *Conferința tehnico-științifică a studenților și doctoranzilor, 17 ноября 2003, Chișinău, **Молдова**;*
- *Conferința tehnico-științifică a studenților și doctoranzilor, 14-15 ноября 2002, Chișinău, **Молдова**;*

- *3-rd International Conference on Microelectronics and Computer Science*, 26-28 сентября 2002, Chişinău, **Молдова**;
- *International Seminar (Workshop) on Semiconductor Gas Sensors*, 19-22 Сентября 2002, Ustron, **Польша**;
- *MRS Fall Meeting*, 2-5 декабря 2002, Boston, **США**.

### **Публикации**

Основные результаты опубликованы в 44 научных работах, включая 10 публикаций в международных журналах с импакт-фактором: *Sensors and Actuators B*, *Journal of Material Sciences*, *Thin Solid Films*, *Ceramics International*, *Material Chemistry and Physics*, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*.

### **Решенная важная научная задача**

Продемонстрирована возможность управления газочувствительными свойствами металлоксидов на основе керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$  и тонких плёнок  $\text{SnO}_2$ , путем их легирования добавками различного типа, и выяснена структурная и сенсорная активность этих добавок.

### **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.

В **первой главе** содержится обзор научных работ по исследуемой проблеме и методам её решения. Описан принцип функционирования твёрдотельных адсорбционных газовых сенсоров. 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. Делается вывод, что 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. В частности метод золь-геля, используемый для синтеза керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$ , и метод спрей-пиролиза, с помощью которого осаждались плёнки  $\text{SnO}_2$ . Приведены

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

В третьей главе приведены результаты исследований по влиянию легирования на газочувствительные характеристики одноэлектродных сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Описан метод изготовления одноэлектродных газовых сенсоров. Приведена электрическая схема такого сенсора. Представлены результаты структурной характеристики сенсоров. Было показано, что керамика  $\text{In}_2\text{O}_3$  обладает макро-блочной структурой, и как размер, так и форма блоков зависят от легирующей добавки. На основе изучения рамановских спектров легированного  $\text{In}_2\text{O}_3$  были выявлены различные пространственные и композиционные наноструктуры на основе основного оксида и добавок в различном виде (оксиды, твердые растворы, соединения). Исследовано влияние легирования на максимум газового ответа сенсоров к  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_3$ . Улучшение газового ответа керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$ , наблюдалось для таких элементов как  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{P}$ . Показано, что легирование сильно влияет на электропроводящие свойства керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$ , что, как мы считаем, связано с изменением структуры керамики, обусловленным появлением второй оксидной фазы в матрице  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Было показано, что введение в керамику  $\text{In}_2\text{O}_3$  таких добавок, как  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ga}$  и  $\text{Fe}$ , оказывает положительный стабилизирующий эффект. Рассмотрено влияние легирования на селективность газового ответа к  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Показано, что при введении  $\text{Cu}$  газовые сенсоры приобретают высокую чувствительность к  $\text{H}_2$  в атмосфере содержащей  $\text{CH}_4$ , при введении  $\text{P}$  газовые сенсоры хорошо детектируют  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  в атмосфере содержащей  $\text{CO}$ , а при введении  $\text{Mn}$  газовые сенсоры приобретают хороший газовый ответ к  $\text{CH}_4$  в атмосфере  $\text{H}_2$ . Введение в керамику  $\text{In}_2\text{O}_3$   $\text{Cu}$  и  $\text{P}$  подавляет чувствительность к озону. В результате введения таких элементов как  $\text{Cu}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Al}$  улучшается селективность к  $\text{H}_2$  в атмосфере озона. Обнаружена корреляция между термодинамической теплотой формирования оксидов металлов, использованных при легировании  $\text{In}_2\text{O}_3$ , и положением температурного максимума газового ответа сенсора. Увеличение теплоты формирования сопровождается сдвигом максимума ответа в высокотемпературную область. Было рассмотрено влияние влажности воздуха на газовый ответ сенсоров. Показано, что легирование оксидной матрицы  $\text{In}_2\text{O}_3$  влияет на чувствительность сенсоров к влажности. Из всех исследуемых газовых сенсоров образцы на основе нелегированной керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$  и керамики легированной  $\text{Al}$  и  $\text{Ga}$  при низких концентрациях являются наиболее стабильными по отношению к влажности.

В четвёртой главе приведены результаты исследований по влиянию легирования переходными металлами на газочувствительные свойства плёнок  $\text{SnO}_2$ , осаждённых методом спрей-пиролиза. Установлены закономерности влияния легирования на морфологию плёнок. Представлены результаты исследований методами РД, СЭМ, АСМ. По их результатам было заключено, что вторая металлооксидная фаза присутствует в плёнках в очень мелкодисперсном состоянии. Кроме того, в осаждённых легированных плёнках  $\text{SnO}_2$  наблюдалось увеличение содержания мелкодисперсной фазы и основного оксида  $\text{SnO}_2$ . Добавки  $\text{Cu}$  и  $\text{Fe}$  обеспечивают максимальное увеличение содержания такой мелкодисперсной фазы  $\text{SnO}_2$ . Было рассмотрено влияние легирования на агломерацию плёнок  $\text{SnO}_2$ . Было показано, что природа легирующей добавки определяет специфику, как двойникования, так и агломерации кристаллитов во время роста плёнки  $\text{SnO}_2$ . Представлены газочувствительные характеристики плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Co}$ . Независимо от толщины плёнки, кривые чувствительности к  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_3$  проявляют чёткий максимум при исходных концентрациях  $\text{Co}$  2–4%. Наблюдалось значительное уменьшение времени ответа при низких концентрациях легирующих добавок по сравнению с нелегированными образцами. Исследован механизм влияния легирования на газочувствительные свойства сенсоров. Изучены газочувствительные характеристики сенсоров на основе  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ . Было обнаружено наличие оптимизирующего эффекта в диапазоне исходных концентраций  $\text{Cu}$  1–3% при детектировании  $\text{H}_2$ . Исследовано изменение электрофизических свойств плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ . Обнаружено, что в диапазоне исходных концентраций  $\text{Cu}$  0–4% наблюдается рост сопротивления, тогда как если исходная концентрации  $\text{Cu}$  превышают 4–8%, имеет место резкое падение сопротивления. Рассмотрена роль фазового состояния  $\text{Cu}$  в газочувствительных характеристиках сенсоров. Было предложено полуколичественное рассмотрение механизмов очувствления при легировании  $\text{Co}$  и  $\text{Cu}$ , имеющих примерно одинаковый рост газового ответа. Показано, что эти механизмы имеют совершенно разную природу и в случае с  $\text{Co}$  связаны с ростом рецепторной функции поверхности, а в случае с  $\text{Cu}$  – с электронной сенсорной функцией барьеров на границах зерен, а именно с ростом начальной высоты потенциального барьера.

# 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИНЖИНИРИНГА ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ХЕМОРЕЗИСТИВНОГО ЭФФЕКТА. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

## 1.1. Принцип функционирования твёрдотельных хеморезистивных газовых сенсоров.

Из большого разнообразия газовых сенсоров можно выделить сенсоры, в основе функционирования которых лежит хеморезистивный эффект. Сущность его заключается в изменении проводимости полупроводника при хемосорбции газов. Основным материалом для хеморезистивных газовых сенсоров является диоксид олова [6,7]. Сенсоры на основе  $\text{SnO}_2$  на сегодняшний день являются наиболее изученными и применяемыми на практике: из диоксида олова изготавливается около 95 % всех газовых сенсоров.  $\text{SnO}_2$  ( $E_g=3.6$  эВ) обладает свойствами полупроводника n-типа, что объясняется наличием в нём собственных дефектов – вакансий кислорода, которые образуют однократно и двукратно заряженные донорные уровни с энергиями ионизации 0.03 эВ и 0.15 эВ ниже зоны проводимости [6]. Одновременно этот материал является модельным объектом, на котором изучаются и проверяются отдельные явления и механизмы функционирования газовых сенсоров.

При подходе к моделированию и расчёту электропроводности плёночного или керамического сенсора в общем случае исходят из представления объёма поликристаллического полупроводника в виде трёхмерной сетки протекания тока с соответствующими проводимостями, отвечающими объёму отдельно взятого зерна поликристалла и электрическим контактам между ними [8].

При этом механизмы токопрохождения носителей заряда совершенно различны для объёма зерна и контактов, а алгоритм вычисления объёмной и контактной компонент проводимости базируется на разных подходах. Вычисление проводимости зерна базируется на известной модели поверхностно-продольной проводимости Гаррета–Браттейна [7] с граничными условиями в трёхмерном случае. В ряде практических случаев вполне успешно работают и применимы одно- и двумерные модели [9,10]. Рассмотрение и вычисление контактной проводимости между зёрнами основывается на модели двойного изотипного барьера Шоттки. Однако и в том и в другом случае поверхностный изгиб зон и барьер Шоттки, соответственно для первого и второго случая, определяются хемоадсорбированными частицами, а исходное состояние – хемособиранным кислородом.

На Рисунке 1.1 схематично представлены указанные модели с соответствующими зонными диаграммами для тонкого слоя полупроводника и контактов между двумя протяжёнными слоями, то есть в одномерном случае.

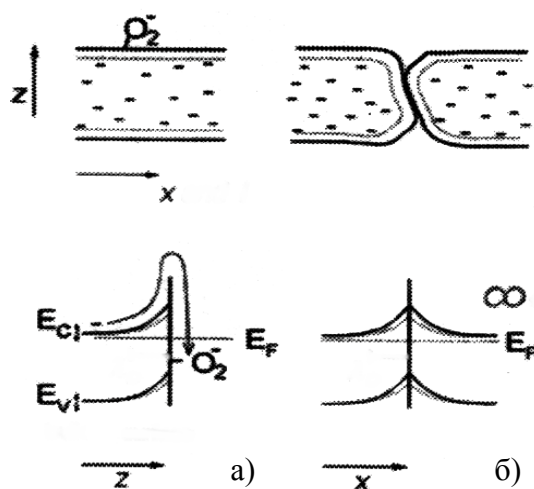


Рис. 1.1. Схематические диаграммы, отражающие механизмы газочувствительности плёнок: а) модель поверхностной проводимости, б) двойной барьер Шоттки.

В общем случае вклады в общую проводимость от объёмной части  $G_B$  и связанной с контактами  $G_C$  могут быть соизмеримы и должны быть учтены в модели. Аналитически это, как правило, весьма затруднительно и выполняется численными методами. Однако в ряде случаев на практике доминирует один из вкладов и становится возможным упрощённое аналитическое описание полной проводимости.

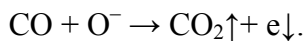
В развитых моделях полной проводимости и, в особенности, при рассмотрении временного ответа необходимо учитывать разную степень доступности газа по толщине сенсора вследствие пористости, конечного времени диффузии и его реакционного взаимодействия с хемособиранным кислородом.

Однако создание достаточно строгой количественной модели всё ещё ограничено недостаточной разработкой моделей реальной поверхности оксидов в присутствии адсорбатов, знанием их основных фундаментальных характеристик.

На поверхности оксида кислород может хемосорбироваться в различных формах: молекулярной или атомарной, нейтральной или заряженной ( $O_2^0$ ,  $O_2^-$ ,  $O^0$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$ ). Как правило, до  $T \sim 150^\circ C$  кислород хемосорбируется в молекулярной форме при более высоких температурах – в атомарной [11]. Заряженная форма трактуется с точки зрения взаимодействия с зоной проводимости, а нейтральная – с оборванными, ненасыщенными связями поверхности, а именно с состояниями типа Шокли. При обеих формах адсорбции

называемой хемосорбцией происходит полный или частичный переход электрона от твёрдого тела к кислороду. Последнее имеет место для нейтральной формы и означает образование ковалентной (обменной) связи. Однако при заряженной форме адсорбции переход электрона от твёрдого тела (из зоны проводимости) к молекуле или атому  $O_2$ , 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  $O_2$  и при определенном его значении (т.н. предел Вейтца  $\sim 1\text{эВ}$ ) хемосорбция практически прекращается. Степень заполнения такой формой кислорода поверхности составляет достаточно малые величины  $< 1\%$  [12]. Но именно заряженная форма, в конечном счете, определяет величину газового ответа.

При помещении датчика в атмосферу активного газа происходит его взаимодействие 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 [8,12]:



Дальше 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:

$$S = \frac{G_{gas}}{G_{air}} = \frac{R_{air}}{R_{gas}} \quad (1.1)$$

и для окисляющих газов:

$$S = \frac{G_{air}}{G_{gas}} = \frac{R_{gas}}{R_{air}} \quad (1.2)$$

Формально сопротивление плёнки состоит из сопротивления объёма плёнки и сопротивления её поверхности. Если толщина плёнки ( $d$ ) много больше толщины области обеднённого заряда, характеризующейся длиной дебаевского экранирования ( $L_D$ ), то влияние поверхностных процессов пренебрежимо. Поэтому необходимым условием для возникновения газовой чувствительности является  $d \cong L_D$ .

В случае пористых плёнок ситуация усложняется наличием контактов между зёрнами. Поликристаллическая плёнка представляет собой набор зёрен, на границах



которых образуются потенциальные барьеры за счёт поверхностных состояний (Рисунок 1.1б). В этом случае модуляция проводимости обусловлена уменьшением потенциального барьера между зёрнами в присутствии активного газа. Сопротивление плёнки состоит из объёмного сопротивления зёрен и высокого сопротивления обеднённых областей межзёрненных границ

$$R \approx \exp\left(\frac{\psi_s}{kT}\right), \quad (1.3)$$

где  $\psi_s$  – высота потенциального барьера. В данном случае необходимым условием появления газовой чувствительности является обеднение границ (или «перешейков») между зёрнами.

Таким образом, механизм газовой чувствительности включает в себя: процессы физической или химической адсорбции активного газа на поверхности плёнки; взаимодействие этой стабилизированной частицы с кислородом (реакция) с появлением свободного носителя заряда; термическую эмиссию электрона в зону проводимости, что и определяет модуляцию проводимости полупроводника; термическую десорбцию продуктов реакции с поверхности.

## 1.2. Факторы, контролирующие параметры газовых сенсоров.

Проблема оптимизации является ключевым фактором при разработке и создании любых сенсоров. В случае газовых сенсоров эта проблема имеет несколько специфичных моментов и особенностей из-за отсутствия строгой количественной теории, описывающей действие газовых сенсоров. Так как число физических и химических параметров, характеризующих свойства полупроводникового сенсора весьма значительно (~30) и многие из них трудно контролировать, проблема оптимизации сегодня носит эмпирический характер и является целым искусством. Сегодняшняя ситуация в области газовой сенсорики характеризуется поиском адекватных теоретических моделей, которые бы способствовали оптимизации газовых сенсоров. Под термином оптимизации здесь понимается получение требуемых или возможных значений чувствительности, селективности и характеристических времён газовых сенсоров при данных условиях посредством правильного подбора параметров сенсора. Количественная модель, предложенная в [10,13–15], помогает понять основные моменты поведения газовых сенсоров.

На основе этой модели можно выделить следующие основные физические параметры, влияющие на характеристики газовых сенсоров, которые необходимо контролировать как в процессе производства, так и после различных обработок. К ним относятся:

➤ *Геометрические и структурные параметры:*

– длина, ширина, толщина ( $d$ ), пористость и её параметры, определяющие газовую проницаемость и эффективную площадь адсорбции;

– эффективные размеры зёрен (кристаллитов) ( $t$ ), площадь межзёренных контактов;

– кристаллографическая структура и ориентация зёрен (кристаллитов).

➤ *Электронные параметры хемосорбированных частиц:* число поверхностных состояний и их заполнение, энергетические параметры адсорбции/десорбции (А/Д), которые сильно связаны со структурными параметрами, положение и распределение электронных уровней в запрещённой зоне полупроводника благодаря хемосорбции и т.д.

➤ *Состав, объёмная и поверхностная стехиометрия.* Эти параметры определяют объёмную концентрацию электронов, начальный поверхностный потенциал, длину экранирования Дебая  $L_D$  и собственный поверхностный заряд, обусловленный числом поверхностных и объёмных вакансий кислорода.

➤ *Параметры примесей и добавок:* тип примеси, эффективный размер и поверхностная плотность кластеров, объёмная концентрация, электрическая активность и др. Частицы металлов-катализаторов – основные контролируемые добавки. Среди неконтролируемых примесей главную роль играет углерод и его соединения, вода в различных формах и промежуточные соединения среди воды углеродсодержащих соединений.

Естественно, что рабочая температура – важнейший параметр функционирования сенсора, будет кардинально влиять на основные параметры его работы через параметры, которые являются по своей природе термоактивационными.

Как видно газочувствительный эффект – это многофакторный процесс, зависящий от многих параметров сенсора.

### **1.3. Способы управления параметрами газовых сенсоров.**

В последние годы при разработке газовых сенсоров основные усилия были направлены на решение следующих проблем: низкая селективность к конкретному газу, высокая чувствительность к влажности окружающей среды и долговременный дрейф,

связанный с объёмной диффузией кислорода и трансформациями поликристаллической структуры газочувствительных материалов [16–18].

На сегодняшний день попытки решения этих проблем основываются на объединении и использовании результатов, полученных эмпирическим путем, и основных теоретических подходов. Они направлены на оптимизацию различных этапов производства сенсоров, включая внедрение новых материалов, улучшение процесса изготовления сенсоров, разработку интеллектуальных сенсоров (матриц) с условным фильтрованным сигналом [19]. Для решения вышеизложенных проблем предлагается перейти от керамических (типа Figaro) к тонкоплёночным газовым сенсорам, модифицировать уже известные металл-оксиды, использовать современные технологии обработки информации, разработать новые режимы измерения и т.д. Эту же задачу оптимизации параметров твёрдотельных газовых сенсоров решает и структурная инженерия.

В настоящее время структурная инженерия металл-оксидных плёнок является наиболее эффективным методом, используемым для оптимизации твёрдотельных газовых сенсоров. Так посредством структурной инженерии можно контролировать следующие геометрические параметры металл-оксидной газочувствительной матрицы:

- размер зерна;
- агломерирование;
- площадь межзёрренных и межагломератных контактов;
- толщина;
- пористость;
- доминирующая ориентация и огранка кристаллитов, формирующих

газочувствительную поверхность.

А также физико-химические параметры газочувствительной матрицы:

- химический и фазовый состав;
- концентрация основных носителей заряда;
- тип проводимости добавок;
- концентрация объёмных и поверхностных вакансий кислорода (стехиометрия);
- размер и плотность металл катализаторов и одиночных атомов на поверхности

металл-оксидов;

- архитектура поверхности;
- уменьшение концентрации неконтролируемых примесей и т.д.

Все эти параметры оказывают существенное влияние на газочувствительные характеристики металл-оксидов. Для их контроля предлагается использование следующих методов структурной инженерии: контроль параметров осаждения, подбор подложки, легирование металл-оксидов (объёмное и поверхностное), обработка после осаждения.

*Контроль параметров осаждения* включает контроль таких параметров как температура осаждения, температура подложки, концентрация прекурсора, газовый поток, концентрация кислорода в камере осаждения, скорость осаждения и т.д. Так температура осаждения – главный фактор, влияющий на такие параметры плёнки как размер и огранка зерна, агломерирование, поверхностная и объёмная стехиометрия кристаллитов, текстура и т.д. [14,20–22]. Оптимальные условия осаждения могут быть определены только на основе изучения влияния всех вышеперечисленных параметров. Решение данной задачи даст возможность улучшить селективность, и получить высокий газовый ответ в диапазоне низких рабочих температур.

*Подбирая подложки* с соответствующим параметром решётки и коэффициентом термического расширения, можно минимизировать механические натяжения и толщину переходных слоёв, которые являются одним из источников временной нестабильности параметров плёнки [23]. А при определённых условиях можно обеспечить даже эпитаксиальный рост металл-оксидных плёнок [24–26]. Кроме того, известно, что условия роста сильно зависят от начального состояния поверхности подложки (концентрации центров роста) [27]. Поэтому поверхностное модифицирование подложки перед осаждением различными наночастицами, предложенное в [28], даёт возможность контролировать рост зерна в особенности на начальном этапе.

*Легирование металл-оксидов* (объёмное и поверхностное) является наиболее распространённым и эффективным методом, позволяющим улучшить параметры газовых сенсоров. Введение легирующих добавок позволяет влиять на начальное состояние сенсора (хемосорбцию кислорода) и скорость каталитической реакции на этапе детектирования активного газа. В ряде случаев это влияние весьма радикально и позволяет менять указанную выше скорость на несколько порядков величины. Подробнее это будет рассмотрено в пунктах 1.3.1 и 1.3.2 этого параграфа.

*Обработка после осаждения* включает в себя отжиг после осаждения [29,30], различные радиационные обработки [31] и т.д. Как показали проведённые исследования [23], в процессе отжига в первую очередь объединяются самые малые зёрна. Поэтому такие термообработки могут быть успешно использованы для стабилизации свойств осаждённых плёнок. Кроме того, необходимо учитывать, что термообработка помимо

влияния на размер и форму кристаллитов сопровождается изменением концентрации поверхностных точечных дефектов, которые являются адсорбционными центрами для хемосорбированного кислорода и поверхностных частиц, участвующих в реакции газового детектирования.

Метод ионной имплантации для оптимизации газочувствительных характеристик не находит широкого применения. Необходимость в дорогостоящем оборудовании и генерация большой концентрации радиационных дефектов, которые при длительной эксплуатации могут оказаться нестабильными, по-видимому, заставляет разработчиков отказаться от данного метода.

### *1.3.1. Объёмное легирование.*

Н. Gleiter [32, 33] – один из первых, кто достиг усовершенствования микроструктуры посредством внедрения добавочных фаз (различные оксиды) в нанокристаллические системы. Для этих целей могут быть использованы как каталитически активные добавки (благородные металлы и переходные металл-оксиды), так и амфотерные примеси. Эти добавки могут изменять каталитическую активность основного оксида, стабилизировать отдельные валентные состояния, способствовать формированию активных фаз, стабилизировать процесс восстановления катализатора или увеличить скорость электронного обмена. Введение добавок в основной металл-оксид может изменять такие его параметры как концентрация носителей заряда, химические и физические свойства металл-оксидной матрицы, электронные и физико-химические свойства поверхности (энергетический спектр поверхностных состояний, энергию адсорбции и десорбции, коэффициент прилипания и др.), поверхностный потенциал и межкристаллитные барьеры, фазовый состав, размер кристаллитов и т.д. [17, 18, 20, 34–36].

Как известно, введение второй фазы даже в малых количествах может изменить условия роста основного оксида. Так легирование  $\text{SnO}_2$  такими металлами как: In, Sn и Nb (0.1–4моль%) приводит к уменьшению размера кристаллита от 220 нм для чистого  $\text{SnO}_2$  до 30 нм для образцов легированных Nb (0.1 моль%) (температура кальцинации составляла  $900^\circ\text{C}$ ) [37]. В работе [38] было установлено, что присутствие  $\text{Cr}^{3+}$  ускоряет скорость роста  $\text{SnO}_2$  в направлении (111) и замедляет её в направлении (110). Оценки, сделанные в работе [35] показали, что когда трехвалентные катионы адсорбируются на место  $\text{Sn}^{4+}$ , соседний со  $\text{Sn}^{4+}$  кислород дестабилизируется, что приводит к десорбции кислорода из ближайшей координационной сферы, так что электрическая нейтральность

сохраняется. Десорбция кислорода с S (stepped) поверхности является эквивалентной трансформацией S поверхности в неровную K (kinked) поверхность. Легирование летучими добавками является причиной процесса, который улучшает пористость газочувствительной матрицы. Щелочные и щелочноземельные металлы известны как активаторы электронного обмена, тогда как переходные металлы способствуют формированию активных центров адсорбции кислорода [18]. Так фазовая модификация открывает дополнительные возможности для изменения структуры, электрофизических и газочувствительных свойств металл-оксидных материалов. Необходимо отметить, что экспериментальные факты, связанные с влиянием индивидуальных добавок на газочувствительные свойства различных металл-оксидов можно найти в различных обзорах, посвященных химическим и твердотельным газовым сенсорам [16,17, 39–43].

Обычно вторые составляющие нанокompозитов, подбираются с учётом таких свойств как: способность образовывать оксиды различных степеней окисления; отсутствие химических реакций, приводящих к образованию тройных металл-оксидных соединений вплоть до 500°C; каталитическая активность; летучесть; величина и тип проводимости и их ограниченная взаимная растворимость с основным металл-оксидом. Последнее особенно важно для структурной инженерии, так как именно этот параметр будет определять фазовое состояние добавок в основном металл-оксиде, т.е. возможность образования кластеров на поверхности оксида при используемой концентрации вводимой примеси. Опираясь на оценки, предельная растворимость большинства оксидов в SnO<sub>2</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не превышает ~1–2вес.%. Лишь для некоторых оксидов, например, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в SnO<sub>2</sub> [37], считается, что предельная растворимость находится на уровне ~10%. Исследования таких двухфазных систем, в которых концентрация второй оксидной фазы намного меньше концентрации основного оксида, но больше предела растворимости, показали, что вторая фаза, как правило, является мелкодисперсной и формируется на поверхности зерен основного оксида [37, 44, 45].

Следует отметить, что данный метод структурной инженерии является наиболее непредсказуемым. В зависимости от концентрации добавок и условий кристаллизации, может происходить одновременно структурная модификация, сопровождаемая изменением размера зерна, появлением второй фазы в основном оксиде, т.е. образованием гетероструктуры, и изменение электрофизических и поверхностных свойств металл-оксидов [46]. Если не учитывать такого комплексного воздействия легирования на свойства металл-оксидов, то можно прийти к неправильным выводам. Поэтому, пытаясь определить механизм влияния легирования на газочувствительные характеристики

металл-оксидов, необходимо принимать во внимание изменение всех параметров исследуемых пленок. Только в этом случае можно понять, что изменение газочувствительных характеристик зачастую происходит не за счет появления дополнительных каталитически активных центров, а является следствием изменения размера зерна ( $t$ ) или концентрации свободных носителей заряда ( $N_d$ ) [47]. Например, в соответствии с [37] легирование  $\text{SnO}_2$  такими металлами как: Nb и Sb в пределах 0.01–1.0 моль% во время приготовления по методу золь-геля с последующим отжигом при  $T=900^\circ\text{C}$  приводит к падению сопротивления пленки в  $10^2$  и  $10^4$  раз соответственно, а легирование In сопровождается ростом сопротивления пленки примерно в  $10^2$  раз. При определенных условиях, влияние этих факторов ( $t$  и  $N_d$ ) может оказаться значительно сильнее.

При изготовлении керамических и толстопленочных газовых сенсоров проблема влияния добавок на размер зерна и объемную концентрацию свободных носителей заряда частично решается за счет введения дополнительных компонент не на этапе изготовления оксида, а на завершающем этапе подготовки керамики и паст. Например, этот процесс может включать механическое смешивание компонент, таких как порошки  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [48]. В этом случае мала вероятность, что свойства  $\text{SnO}_2$  будут определяться легирующими примесями ( $\text{Al}^{3+}$ ) в решетке диоксида олова. В такой системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , добавленный в диоксид олова, вероятно, играет роль вещества, который предотвращает спекание  $\text{SnO}_2$  кристаллитов. В результате стабильность и чувствительность сенсоров может быть повышена.

В тонкопленочной технологии исключить взаимное влияние добавок и базового оксида в ходе его осаждения невозможно, что создает определенные трудности при выборе оптимального состава газочувствительной матрицы. Тем не менее, в случае правильного выбора добавок, исходя из упомянутых выше эффектов, можно увеличить пористость наноструктурной газочувствительной матрицы, стабилизировать структуру кристаллита основного материала, видоизменять объемные и поверхностные свойства, уменьшить влияния окружающей среды, улучшить чувствительность и селективность газовых сенсоров, и способствовать более длительному сохранению активности.

Было установлено, что термическая стабильность нано-композитов может быть значительно выше, чем отдельно взятых компонентов сложного оксида. Появление новых межзёренных границ между смежными зёрнами  $\text{Me}^1\text{O}$  и  $\text{Me}^2\text{O}$  препятствует взаимной диффузии катионов и росту кристаллитов, благодаря сохранению поверхностной энергии в области контакта. Например, в [49] было показано, что NiO,  $\text{MoO}_3$ , CuO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  оксиды,

рассредоточенные на поверхности  $\text{SnO}_2$ , могут замедлять уменьшение удельной поверхности образцов и увеличение размера кристаллитов  $\text{SnO}_2$  в ходе кальцинации при  $T_{\text{отж}}=500^\circ\text{C}$ . Однако, выбирая добавки для стабилизации структуры пленок необходимо знать, что с ростом температуры отжига оптимизирующее влияние добавок становится не столь однозначным. В [28] было установлено, что добавки с низкой температурой плавления, например  $\text{CuO}$ , при высокотемпературных термообработках ( $T_{\text{отж}}>800^\circ\text{C}$ ) наоборот могут стимулировать рост зёрен  $\text{SnO}_2$ .

Необходимо отметить, что механизм воздействия активного газа на электрические свойства нано-композитов  $\text{Me}^1\text{O}-\text{Me}^2\text{O}$  является более сложным по сравнению с однородными оксидами и имеет специфические особенности. Исходя из [50] взаимодействие газа с твердым телом в таких системах включает селективные химические реакции на границах зерен с участием хемосорбированных молекул и решеточного кислорода. Когда  $\text{Me}^2$  является переходным элементом (d-элемент), эти реакции могут изменять степень окисления  $\text{Me}^2$ , координационное число, и распределение катионов на поверхности и в решетке. Обратимые изменения состояния окисления  $\text{Me}^2$  и его значение в присутствии характерных молекул газа может приводить к резкому изменению электронного состояния границ зерен и транспортных свойств носителей заряда в нанокристаллических материалах. Так, состояние границы зерна, ответственного за электрические свойства нано-композитов саморегулируется в зависимости от восстановительно-окислительных свойств атмосферы наряду с кристалло-химическими свойствами катионов  $\text{Me}^2$ , таких как электронная конфигурация и ионный радиус.

### ***1.3.2. Поверхностное легирование.***

Как известно, газовая чувствительность – это поверхностный эффект. Изменение концентрации электронов проводимости в металл-оксидах является следствием поверхностных химических реакций, таких как хемосорбция, восстановление/окисление и/или катализ, имеющих место при взаимодействии с окружающим газом. Результаты экспериментов и теоретических исследований демонстрируют, что в вышперечисленных процессах участвуют различные участки поверхности. Различные тестируемые газы взаимодействуют также по-разному с различными участками поверхности или поверхностными активными центрами. Например, в [51] для объяснения газового ответа  $\text{SnO}_2$  к метану предположили, что в газочувствительных эффектах на поликристаллическом  $\text{SnO}_2$  могут участвовать четыре различных типа активных



поверхностных центров: электрически нейтральный кислород, который катализирует метан; два электрически заряженных состояния кислорода, которые соответственно являются посредниками в ответе к метану и диссоциативной хемосорбции воды; и центр молекулярной хемосорбции воды. Авторы [51] считают, что нейтральная часть поверхности может относиться к координационно-ненасыщенному решётчному кислороду. Два электрически заряженных состояния могут ассоциироваться с кислородом, адсорбированным на одну или две различного типа поверхностные вакансии, связанные с восстановленными ( $\text{Sn}^{2+}$ ) катионами поверхности. Все эти поверхностные центры непосредственно связаны с поверхностной стехиометрией металл-оксидов. Таким образом, модификация поверхности, позволяет контролировать газовый ответ. Некоторые объяснения такого влияния стехиометрии поверхности на газочувствительные характеристики металл-оксидов были ранее даны в [15].

Наночастицы благородных металлов (Pd, Rh, Pt, Au, Ag), и оксиды других элементов (Co, Fe, Zn, В, Se, Cu, и т.д.), осажденные на поверхность металл-оксидов, могут играть роль поверхностных центров для адсорбатов, активаторов поверхностного катализа, или как элементы, способствующие улучшению термической стабильности наноструктуры пленки. Эти добавки могут действовать как ингибиторы или активаторы поверхностных реакций. Они могут обуславливать центры адсорбции и поверхностные электронные состояния, которые могут быть посредниками в процессе переноса электронов. В результате, параметры газовых сенсоров, такие как газовый ответ, скорость ответа и селективность, могут быть значительно улучшены посредством модификации поверхности [43,52–56]. Сдвиг максимума газового ответа в область низких рабочих температур при модификации поверхности благородными металлами может также иметь место.

Необходимо подчеркнуть, что независимо от используемого метода легирования поверхности (импрегнирование, электролиз, вакуумное осаждение, спрей и т.д.) после осаждения благородных металлов необходим последующий отжиг в диапазоне температур 300–600°C, который способствует формированию металлических кластеров, улучшает однородность их распределения по толщине слоя и стабилизирует свойства газочувствительной матрицы. Как было отмечено в [43,56], во время этого последнего этапа приготовления сенсора по методу золь-геля температуру поднимали только до значения достаточного для разложения соли, используемой для легирования зёрен, поэтому добавка близка к атомарному распределению. Как известно, это важный момент для достижения высокого газового ответа. Высокотемпературная обработка, при которой

происходит агломерирование частиц катализатора, приводит к ослаблению чувствительности и селективности.

Природа благородных металлов, их электронное состояние, степень окисления и распределение на поверхности оксида и в плёнке являются определяющими факторами для улучшения чувствительности и селективности сенсора. Правда, необходимо признать, что при использовании физических методов нанесения благородных металлов добиться однородного их распределения по толщине пленки очень сложно. Для этого требуются слишком высокотемпературные обработки, либо слишком длительный отжиг. При использовании металл-оксидов для модификации поверхности эта задача еще более усложняется [53]. На практике проблема улучшения распределения благородных металлов по толщине пленки решается зачастую использованием процедуры многократного послойного нанесения металл-оксида и благородного металла. Такой подход, например, был удачно использован в [57] при формировании газочувствительной матрицы Pt/ SnO<sub>2</sub> толщиной ~400 нм.

Влияние поверхностных металлов или неметаллических добавок, образующих поверхностные ассоциаты или кластеры может проявляться различным образом и иметь разную природу воздействия на электропроводность основного оксида. Можно выделить два основных механизма, ответственных за рост газовой чувствительности плёнок. Это так называемое химическое очувствление или химическая сенсibilизация и электронное очувствление или электронная сенсibilизация.

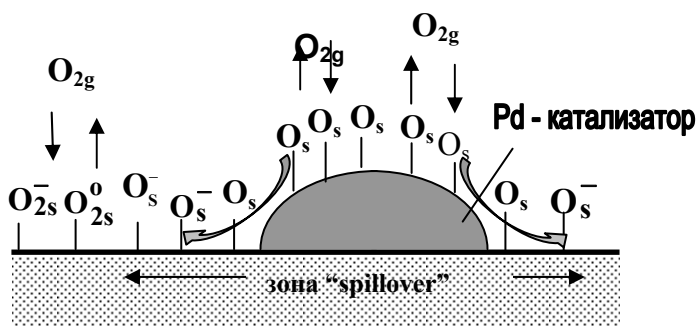


Рис.1.2. Влияние Pd на адсорбированные частицы на поверхности SnO<sub>2</sub>.

Первый процесс подразумевает влияние добавок на хемосорбционные свойства сенсора или химические реакции, сопровождающие процесс детектирования активного газа. В этом случае, по сути, добавка выступает, как катализатор реакции детектирования. Химическая сенсibilизация может влиять на исходное или конечное состояние сенсора, или на оба эти состояния одновременно. Типичное проявление первого механизма – это

так называемое явление “spillover” (Рисунок 1.2). Здесь Pd-кластер влияет, повышая концентрацию атомарного кислорода на поверхности самого кластера и в некоторой зоне вблизи кластера за счёт поверхностной диффузии кислорода. Ряд металлов, в том числе благородных, способны к диссоциации молекулы кислорода уже при комнатной температуре. Эта форма кислорода, как известно, наиболее активная и реакционно-способная, поэтому за счёт добавки такого типа происходит сдвиг максимума чувствительности сенсора в область пониженных температур.

Электронная сенсбилизация предполагает влияние возникающего на границе металлического кластера с оксидом барьера Шоттки на проводимость основного оксида. Модуляция высоты этого барьера определяется хемосорбцией или каталитическими реакциями на поверхности кластера. Поэтому строго говоря этот эффект не является чисто электронным. Степень влияния такого эффекта на проводимость оксида зависит от материалов кластера и основного оксида, их работ выхода электронов, концентрации электронов в оксиде, адсорбционных свойств металла и пр. В области контакта возможно изменение состава, взаимное подлегирование металла и оксида и даже образование новых фаз отличных от исходных.

Исследования, выполненные в [34,58,59] показали, что в системе Pd(Rh)–SnO<sub>2</sub> или In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образование сплавов благородный металл–Sn(In) может быть одним из решений, способствующих улучшению электронного обмена между нанокластером благородного металла и металл-оксидом. Такое поведение добавок может быть отнесено к электронной сенсбилизации SnO<sub>2</sub>. Согласно [59] специфичные свойства таких сплавов как (Pd–Sn) обусловлены сильным взаимодействием между Pd и Sn посредством гибридизации Pd4d и в Sn5s электронных состояний, приводящей к образованию сплава Pd–Sn с электронной структурой благородного металла.

Выбирая режимы осаждения, мы должны учитывать и влияние размерных эффектов, таких как размер поверхностных кластеров и среднее расстояние между ними. Еще на ранних стадиях изучения полупроводниковых газовых сенсоров отмечалось [38], что характер распределения катализатора по всему датчику и размер частиц катализатора, будет иметь важные воздействия на газовый отклик в дополнение к воздействию, возникающему из самой природы материала катализатора. Например, в [43] было установлено, что для достижения оптимального эффекта размер поверхностного кластера не должен превышать 1–5 нм. Исходя из [52,53] оптимальное расстояние между кластерами примерно равно диффузионной длине кислорода по поверхности при рабочей температуре. Исследования, выполненные для системы Pd–SnO<sub>2</sub>, показали, что, как

правило, эти условия достигаются при средней поверхностной концентрации благородных металлов ~1% монослоя (ML) [52,53]. При таких концентрациях, по-видимому, достигается оптимальное перекрытие спилов зон вокруг кластеров благородных металлов. Простые расчеты показывают, что при такой степени покрытия среднее расстояние между кластерами с размером от 1 до 5 нм может изменяться от 6 до 12 нм. В действительности это расстояние может быть еще меньше.

Необходимо помнить также, что при избыточной толщине слоя каталитически активных добавок они могут изменить свои функции, превратившись в шунтирующий слой, либо в активные мембраны (фильтры), участвующие в процессе детектирования газов. При определенных условиях это качество можно использовать для улучшения селективности разрабатываемых газовых сенсоров [19,60,61].

До сих пор большинство используемых фильтров это пассивные мембраны, имеющие различные диффузионные параметры, в соответствии с адсорбционными свойствами газовых молекул на решетчатом материале и соотношения размера молекул и пор. Например, простой фильтр, который задерживает проникновение нежелательных молекул, может быть реализован с использованием нескольких защитных покрытий, таких как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , цеолиты,  $\text{ZrO}_2$ , и Pd, Pt или в виде различных полимерных мембран. Адсорбционные фильтры такого типа могут насыщаться при больших концентрациях молекул газа [62]. Появление таких мембран также снижает общую чувствительность датчика. Механизм селективных каталитических реакций в фильтрующей мембране предполагает преодоление этих ограничений, посредством каталитической конверсии препятствующих частиц в безвредные молекулы. Высокое сопротивление, стабильность, каталитическая активность и пористость являются лучшими условиями для реализации таких свойств поверхностных слоев. Для этих целей могут быть использованы благородные металлы или металл-оксиды. Тем не менее, использование металл-оксидов более предпочтительно. В таких системах можно избежать взаимной диффузии, влияющей на стабильность параметров базовой газочувствительной матрицы, и за счет большей толщины покрытия можно добиться лучшей селективности.

Кроме этого, каталитически активные слои, такие как Pt и Pd на поверхности пассивных мембран ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{SiO}_2$ ) используют каталитическую активность в виде конверсии определённых нежелательных газов, то есть имеет место предварительная селекция. Реакционно-активные газы окисляются на поверхности каталитического слоя, тогда как менее активные достигают и взаимодействуют со слоем  $\text{SnO}_2$  [60]. Присутствие активных катализаторов на поверхности пассивной мембраны также может стимулировать

диссоциацию некоторых газов и способствовать их проникновению через мембрану. Такое техническое решение обеспечивает более высокую селективность газового ответа. Однако необходимо помнить, что катализаторы, основанные на благородных металлах, могут быть отравлены многими органическими и неорганическими химическими препаратами, содержащими серу ( $H_2S$ ,  $SO_2$ , тиолы) и фосфор [63].

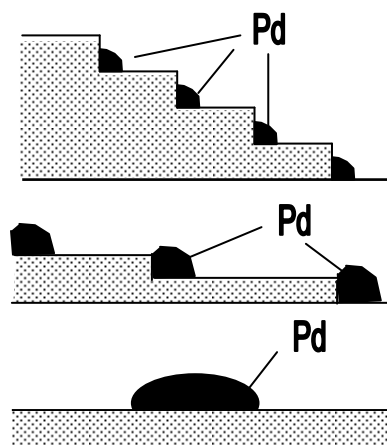


Рис.1.3. Влияние морфологии поверхности на размер и распределение кластеров Pd.

Оценивая последствия модификации поверхности на газочувствительные свойства, мы должны принимать во внимание исходную структуру модифицированных зерен. Недавно было подтверждено прямыми экспериментальными наблюдениями [64] что кластеры благородных металлов аккумулируются на краях ступеней, в угловых областях образованных двумя кристаллографическими плоскостями. Исходя из этого поведения благородных металлов, увеличение площади террасы может сопровождаться увеличением размера кластеров, которые могут аккумулироваться на краях ступеней террасы. Это означает, что для такой же степени покрытия поверхности благородными металлами, число кластеров будет меньшим и расстояние между кластерами будет больше на поверхности с большей площадью террасы. Иллюстрация этого процесса представлена на Рисунке 1.3. Из этого следует, что возникновение расширенных атомарно гладких плоскостей поверхности способствует процессу формирования кластеров. В тоже время наличие атомарно ступенчатых поверхностей, в случае малых по размеру нанозёрен, приводит с высокой вероятностью к возникновению условий для атомной дисперсии палладия. Подтверждением сказанному являются результаты, полученные в ходе модификации поверхности  $SnO_2$  палладием. Было установлено, что оптимизирующее влияние Pd на газочувствительные характеристики  $SnO_2$  пленок, содержащих маленькие

зёрна (сферолиты), наблюдается при значительно более низкой концентрации Pd, чем для кристаллитов большего размера с четко выраженной огранкой.

#### **1.4. Заключение к главе 1.**

Из выполненного анализа литературы, посвящённой изучению факторов контролирующей газовую чувствительность и способов управления параметрами газовых сенсоров, было установлено, что в данной области существует ряд задач и проблем требующих дальнейшего изучения и разработки подходов для их решения, а именно:

1. Проблема оптимизации характеристик газовых сенсоров это многоуровневая задача, требующая учёта множества взаимосвязанных композиционных и структурных факторов в конкретной технологии изготовления сенсора.
2. С помощью композиционно-структурной инженерии можно улучшить селективность, увеличить чувствительность, сдвинуть максимум чувствительности в низкотемпературную область и создать наноструктурные газовые сенсоры с улучшенными эксплуатационными параметрами.
3. Не существует универсального решения для одновременного улучшения всех параметров сенсора. Необходимо искать компромисс между высокой чувствительностью, высокой стабильностью и высокой селективностью сенсора.
4. Легирование различными добавками и способами является наиболее распространённым и эффективным методом позволяющим улучшить параметры газовых сенсоров. Однако многие количественные и качественные физико-химические аспекты его влияния на газовую чувствительность до сих пор под вопросом и требуют дальнейшего исследования.

Исходя из этого, была сформулирована цель данной работы и поставлены следующие конкретные задачи для её выполнения.

#### **Цель работы**

Основной целью данной работы являлось всестороннее и сравнительное исследование бинарных оксидов на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  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.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи

- Синтез ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) и осаждение пленок ( $\text{SnO}_2$ ) оксидов металлов различного состава с контролируемым содержанием второго компонента.
- Исследование структурных, электрофизических и газочувствительных свойств полученных материалов.
- Установление роли добавок на процессы роста оксидов металлов и формирование параметров.
- Получение основных знаний о взаимосвязи между составом многофункциональных оксидов металлов, их структурой и газочувствительными свойствами.

Поиск оптимальных технологических решений и использование этих новых технологических методов, новых знаний и основных идей для создания рациональной технологии синтеза  $\text{In}_2\text{O}_3$  или осаждения функциональных плёнок  $\text{SnO}_2$  с потенциально превосходящими свойствами, оптимальными для улучшения эксплуатационных характеристик сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  для детектирования озона и восстанавливающих газов CO и  $\text{H}_2$ .

## **2. МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЕНСОРОВ, ИХ КОНТРОЛЯ И ТЕСТИРОВАНИЯ.**

### **2.1. Золь-гель и спрей-пиролиз – основные методы синтеза, осаждения и модификации при формировании исследуемых объектов.**

#### *Золь-гель.*

Золь-гель метод включает несколько основных технологических фаз (Рисунок 2.1.). Первоначально получают водные или органические растворы исходных веществ. Из растворов образуют золи (коллоидные системы) с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. Для получения золя используют, например, гидролиз солей слабых оснований или алкоголятов. Можно использовать и другие реакции, приводящие к образованию стабильных и концентрированных золь (например, применение пептизаторов – веществ, препятствующих распаду агрегатов частиц в дисперсных системах). Эффективным является нанесение на наночастицы в процессе гидролиза защитного слоя из водорастворимых полимеров или ПАВ, добавляемых вместе с водой в процессе гидролиза.

В дальнейшем золь переводят в гель при удалении из него части воды нагреванием, экстракцией соответствующим растворителем. В ряде случаев проводят распыление водного золя в нагретую несмешивающуюся с водой органическую жидкость.

Переводя золь в гель, получают структурированные коллоидные системы. Твердые частицы дисперсной фазы соединены между собой в рыхлую пространственную сетку, которая содержит в своих ячейках жидкую дисперсионную среду, лишая текучести систему в целом. Контакты между частицами легко и обратимо разрушаются при механических и тепловых воздействиях.

Гели с водной дисперсионной средой называются гидрогелями, а с углеводородной – органогелями.

Высушиванием геля можно получать аэрогели или ксерогели – хрупкие микропористые тела (порошки). Порошки используют для формования изделий, плазменного напыления и так далее.

Гель можно использовать непосредственно для получения пленок или монолитных изделий.

В настоящее время золь-гель метод широко используется для получения наночастиц из неорганических неметаллических материалов.



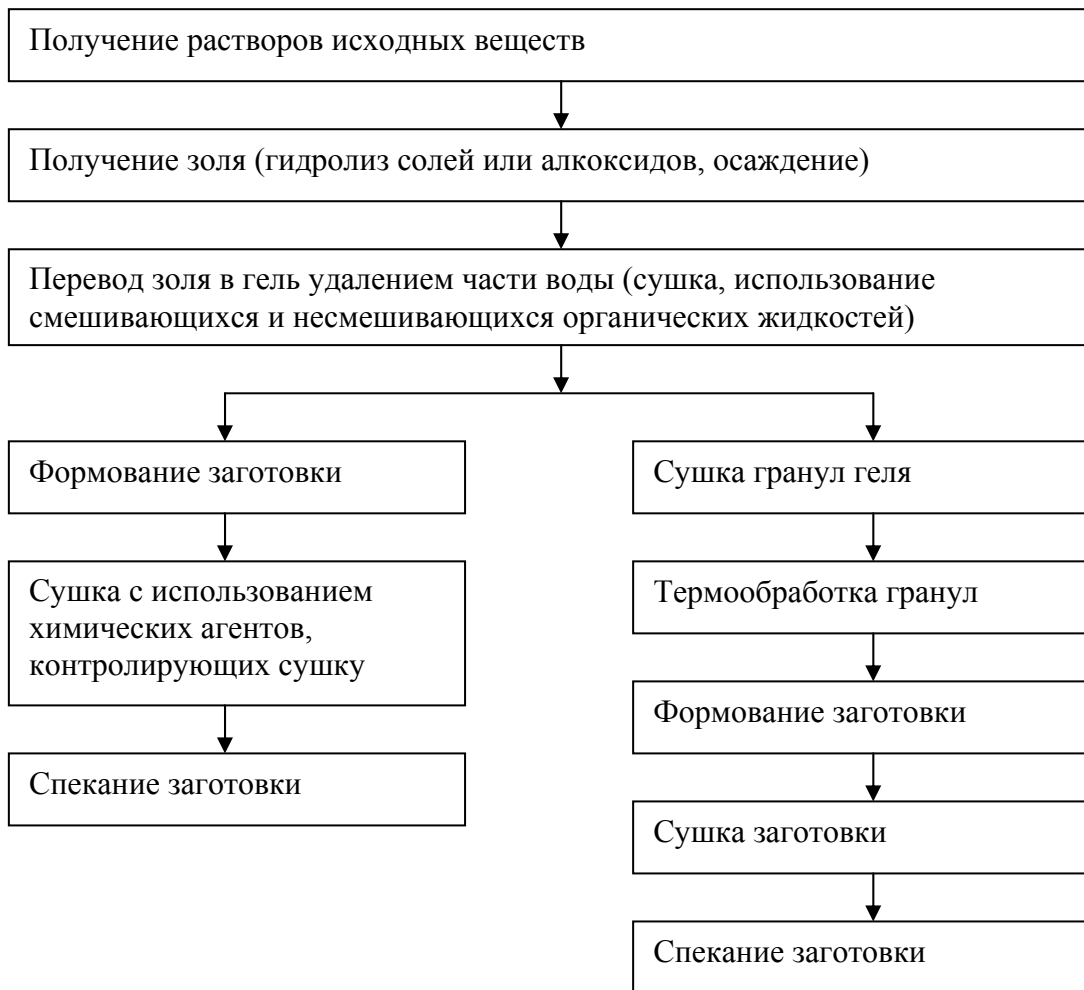


Рис. 2.1. Схема процессов получения нанопорошков золь-гель методом.

Образцы  $\text{In}_2\text{O}_3$  были изготовлены методом золь-геля путём высушивания в воздухе суспензии гидроксида индия при  $T=320\text{ K}$  и дальнейшей обработки при  $T=770\text{--}1270\text{ K}$ .

В качестве легирующих добавок использовались оксиды таких элементов как Cu, Zn, В, Al, Ga, P, Bi, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Исходная концентрация вводимой легирующей примеси варьировала между 1–10 вес.% [65].

### ***Спрей-пиролиз.***

Для получения плёнок  $\text{SnO}_2$  использовалась технология спрей-пиролиза. Метод спрей-пиролиза основан на термическом разложении аэрозоля раствора на горячих подложках. Аэрозольная фаза была получена пневматическим методом. На Рисунке 2.2 представлена принципиальная схема оборудования, используемого для осуществления этого процесса. Экспериментальная установка состоит из таких элементов как компрессор

(1), pulverизатор (2), держатель подложек (3), реакционная камера (4), печь (5), измерительный резервуар для распыляемого спрея (6). Используемая для пиролиза печь была цилиндрического типа: 0.1 м в диаметре и 0.2 метра в длину. Пульверизатор имел выпускное отверстие диаметром  $\sim 2.5 \times 10^{-4}$  м.

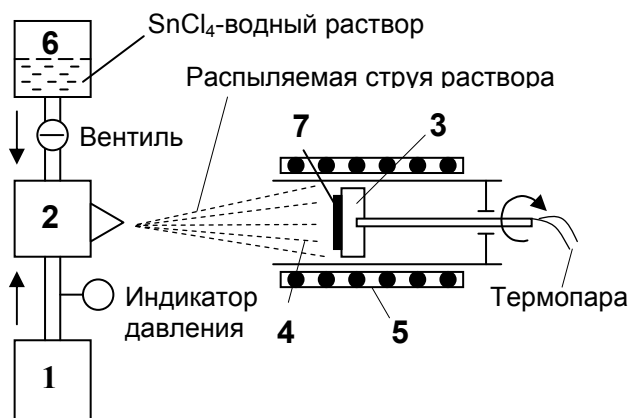
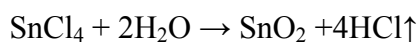


Рис.2.2. Принципиальная схема установки для получения пленок оксида индия по методу спрей-пиролиза: 1- компрессор воздуха; 2- пульверизатор; 3- держатель подложек; 4- реакционная камера; 5- печь; 6- измерительный резервуар; 7- подложка.

В роли газа-носителя выступал очищенный воздух под давлением 1.3–2.5 атм. В качестве прекурсора использовался водный раствор хлорида олова. Начальная концентрация водного раствора  $\text{SnCl}_4$  составляла 0.2 М. Эта концентрация является оптимальной для времени осаждения плёнки, влияющего на охлаждение подложки во время процесса осаждения и возможность контролировать толщину и скорость роста плёнки  $\text{SnO}_2$ . Кроме того, как было показано в [66], размер кристаллитов возрастает с ростом концентрации прекурсора. Поэтому использование высоких концентраций раствора является нежелательным. В качестве растворителя использовалась вода. Использование водного раствора  $\text{SnCl}_4$  предпочтительнее спиртового [67], так как это позволяет снизить температуру осаждения нелегированных плёнок  $\text{SnO}_2$  и повысить их чувствительность. Реакция пиролиза в присутствии воды заканчивается образованием оксида:



Одно из несомненных преимуществ этой реакции отсутствие пиролитического углерода как продукта реакции в случае со спиртовым раствором. В последнем случае углерод легко встраивается в структуру пленки, что негативно отражается на газочувствительных свойствах. Раствор распылялся на подогретые подложки из ситалла, кремния и кварца.

Температура подложки могла контролироваться в диапазоне  $T_{\text{пуг}}=300\text{--}550^\circ\text{C}$ . Ранее было найдено, что эти температуры являются оптимальными для изготовления газовых сенсоров. Плёнки, осаждённые при указанных температурах, обладают максимальной пористостью [20]. Скорость потока раствора во время осаждения составляла  $\sim 0.1$  мл/с, что соответствует скорости роста плёнки  $\text{SnO}_2 \sim 0.4$  нм/с при  $T_{\text{пуг}}=450^\circ\text{C}$ . Толщина плёнки, оценённая с использованием лазерного эллипсометра, варьировалась от 25 до 400 нм. Плёнки с толщиной, находящейся в этих пределах, могут быть использованы для изготовления твёрдотельных газовых сенсоров по тонкопленочной технологии.

В нашем эксперименте в качестве легирующих добавок были выбраны Fe, Cu, Co и Ni [68]. Их выбор был обусловлен тем, что с одной стороны эти примеси могут влиять на структуру плёнки [69,70], а с другой стороны они могут быть использованы для синтеза нанокompозитов перспективных для создания газовых сенсоров, варисторов, и для разбавленных магнитных полупроводников [69,71–75]. Добавки в виде хлоридов соответствующих металлов вводились в раствор, приготовленный для распыления. Концентрация легирующих элементов в растворе варьировалась в пределах 0–16 ат.%. Как было показано в выше перечисленных работах концентрация добавок, оптимальная для вышеупомянутых применений, находится в указанном диапазоне концентраций.

В качестве материала контактов использовали Au. Расстояние между контактами составляло 2–3 мм. Такое большое расстояние между контактами позволяет уменьшить влияние материала электродов на исследуемые газочувствительные характеристики. Для стабилизации газочувствительных характеристик образцы перед измерениями были отожжены при  $500^\circ\text{C}$  в обычной атмосфере в течение 30 мин.

## **2.2. Методы структурного и композиционного анализа.**

### **2.2.1. Рентгеновская дифракция.**

Рисунок 2.3 отражает основные принципы метода РД [75]. Здесь  $2\theta$  – дифракционный угол – угол между падающим и дифрагированным рентгеновскими лучами. Обычно, интенсивность дифракции измеряется как функция  $2\theta$ . Длина рентгеновской волны  $\lambda$  – обычно составляет 0.7–2 Å, что соответствует рентгеновским энергиям ( $E=12.4\text{кэВ}/\lambda$ ) 6–17 кэВ.

Рассмотрим условия необходимые для осуществления РД. Как известно, кристаллы состоят из плоскостей атомов, которые отстоят друг от друга на расстоянии  $d$  (Рисунок 2.3), но могут принадлежать многим атомным плоскостям, каждая из которых характеризуется своим расстоянием  $d$ . Чтобы их различить между собой, вводится система координат для кристалла, единичные вектора  $a$ ,  $b$ , и  $c$  которой – рёбра единичной ячейки. Для кубического кристалла, они формируют ортогональную систему. Любую атомную плоскость можно теперь отличить по её индексам Миллера.

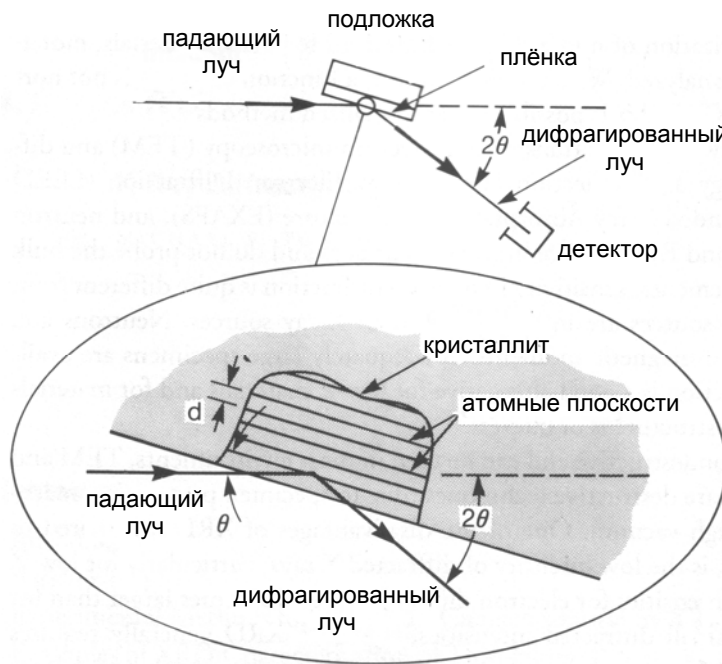


Рис. 2.3. Схема рентгеновской дифракции.

Это три взаимных пересечения плоскости с осями  $a$ ,  $b$ , и  $c$ , сведённых до самых маленьких целых чисел, имеющих то же отношение. Таким образом, плоскость  $(hkl)$  пересекает кристаллографические оси в точках  $a/h$ ,  $b/k$ , и  $c/l$ . Расстояние  $d$  между  $(hkl)$  плоскостями обозначается как  $d_{hkl}$ , и для кубических кристаллов:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (2.1)$$

где  $a_0$  – постоянная решетки кристалла.

Когда возникает интерференция рентгеновских лучей, рассеянных атомными плоскостями в кристалле, наблюдается дифракционный пик. Условие для интерференции от плоскостей с расстоянием  $d_{hkl}$  описывается законом Брэгга:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (2.2)$$

где  $\theta_{hkl}$  – угол между атомными плоскостями и падающим (и дифрагированным) рентгеновским лучом (Рисунок 2.3). Чтобы наблюдать дифракцию детектор должен быть помещен так, чтобы дифракционный угол был равен  $2\theta_{hkl}$ , кристалл должен быть ориентирован так, чтобы нормаль на дифракционную плоскость была копланарна с падающим и дифрагированным рентгеновскими лучами, а угол между дифракционной плоскостью и падающими рентгеновскими лучами был равен углу Брэгга  $\theta_{hkl}$ . Для монокристалла или эпитаксиальной тонкой плёнки, есть только одна ориентация образца для каждой плоскости (hkl), для которой эти условия дифракции удовлетворяются.

Тонкие плёнки, с другой стороны, могут состоять из множества зёрен или кристаллитов (маленькие кристаллические области), имеющих различные ориентации. Если это распределение полностью случайно, то дифракция происходит от любого кристаллита, который, случайно имеет необходимую ориентацию, удовлетворяющую дифракционным условиям. Дифрагированные рентгеновские лучи появляются как конусы около падающего луча с углом раствора  $2\theta_{hkl}$ . Тонкие плёнки часто относятся к промежуточному классу материалов между монокристаллами и порошками, так как могут обладать эффектом текстурированности (предпочтительное выделение одного параллельного подложке семейства атомных плоскостей из всего множества в силу условий роста). В результате дифракционная картина состоит из колец около нормали к плёнке.

При рассмотрении интенсивности дифракции, необходимо учитывать абсорбцию рентгеновских лучей, так как все материалы абсорбируют рентгеновские лучи. Таким образом, рентгеновский луч при прохождении через вещество ослабляется. Интенсивность экспоненциально затухает с пройденным через образец расстоянием, и линейный коэффициент поглощения  $\mu$  описывает это уменьшение. Пренебрегая незначительными геометрическими факторами, для суммарной интенсивности рентгеновских лучей, дифрагированных от тонкой плёнки получаем:

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}| e^{-2M} V, \quad (2.3)$$

где  $F_{hkl}$  – структурный фактор для (hkl) дифракционного пика, связанный с расположением атомов в элементарной ячейке, точнее,  $F_{hkl}$  – это преобразование Фурье

расположения атомов в элементарной ячейке,  $V$  – объём дифракции,  $e^{-2M}$  – фактор Дебая-Валлера.

Однако всё сказанное выше справедливо в кинематическом приближении, которое имеет смысл для слабых интенсивностей дифракции, являющихся результатом "несовершенства" кристаллов. Для совершенных кристаллов (возможных благодаря полупроводниковой промышленности), дифракционные интенсивности велики, и это приближение становится неадекватным. Здесь необходимо использовать динамическую теорию. В совершенных кристаллах падающие рентгеновские лучи подвергаются многократным отражениям от атомных плоскостей, и динамическая теория учитывает интерференцию между этими отражениями. Ослабление рентгеновского луча в кристалле больше не определяется поглощением ( $\mu$ ), а определяется способом, по которому многократно отражённые лучи интерферируют. Когда дифракционные условия выполняются, дифракционная интенсивность от совершенных кристаллов, по сути, равна падающей интенсивности. Ширина дифракционного пика зависит от  $2\theta_{hkl}$  и  $F_{hkl}$  и чрезвычайно мала ( $\sim 0.001^\circ - 0.005^\circ$ ).

Одно из наиболее важных применений тонкоплёночной РД – идентификация фаз. Эта идентификация производится путём сравнения расстояний  $d$  на дифракционной картине и, в меньшей степени, суммарных интенсивностей с известными стандартами. Для плёнок, содержащих несколько фаз, доля каждой фазы может быть определена по суммарным интенсивностям в дифракционной картине. Однако если есть некоторая преимущественная ориентация, то для определения доли фаз необходимо получить суммарные интенсивности для различных ориентаций образца, что требует затрат времени. Кроме того, для многофазовых образцов, преимущественная ориентация может затруднять идентификацию фаз. Эту особенность необходимо принимать во внимание, когда для исследования доступна только одна ориентация образца или если фазы производят много дифракционных пиков.

Положение дифракционных пиков, и, следовательно, атомные расстояния точно измеряются РД, что делает его лучшим методом для характеристики гомогенных и негомогенных напряжений или деформаций. Гомогенная или однородная упругая деформация изменяет положение дифракционного пика, и вклад упругого напряжения в направлении  $(hkl)$  определяется как величина  $(d_{hkl} - d_{0,hkl})/d_{0,hkl}$ , где  $d_{0,hkl}$ ,  $d_{hkl}$  – расстояния между соответствующими плоскостями в отсутствии и наличии напряжений.

Неоднородные упругие деформации изменяются от кристаллита к кристаллиту или в пределах отдельного кристаллита, и это приводит к расширению дифракционных пиков,

которые увеличиваются с  $\sin\theta$ . Расширение пиков также вызвано конечным размером кристаллитов, но здесь расширение не зависит от  $\sin\theta$ . Когда в ширину пика вносят вклад и размеры кристаллитов и негомогенные деформации они могут быть отделены аккуратным анализом форм пиков для нескольких дифракционных порядков (например, (111), и (222)). Кроме того, форма дифракционного пика может нести информацию относительно других типов дефектов (то есть, присутствия, степени, и типа дефектов упаковки). Если неоднородное напряжение отсутствует, размер кристаллита в направлении, совпадающем с нормалью к дифрагирующим плоскостям,  $\langle t \rangle$  определяется из полуширины пика  $\Delta(2\theta)$  по формуле Шеррера:

$$\langle t \rangle = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (2.4)$$

Для поликристаллических плёнок, величина преимущественной ориентации может быть оценена из сравнения суммарных интенсивностей (после учёта геометрических факторов) по известным стандартам или выражению для суммарной интенсивности (Формула 2.3). Чтобы определить более точно преимущественную ориентацию, интенсивность (hkl) пика, измеряется при различных ориентациях образца.

Толщина эпитаксиальных и высоко текстурированных тонких плёнок также может быть измерена с помощью РД. Наряду с обычными или первичными дифракционными пикам есть вторичные или вспомогательные максимумы дифракционной интенсивности, которые появляются из-за конечной толщины плёнки. Толщина плёнки обратно пропорциональна интервалу между этими максимумами и легко рассчитывается.

В большинстве тонкоплёночных исследований с помощью РД, информацию о зависимости структуры от глубины не получают, но такие измерения могут быть выполнены, используя зависимости РД от угла падения. Так как коэффициент преломления для рентгеновских лучей меньше 1, рентгеновские лучи испытывают полное внешнее отражение при углах падения меньших критического угла для полного отражения ( $\alpha_c$ ). Изменяя угол падения около  $\alpha_c$ , глубина проникновения падающих рентгеновских лучей изменяется от  $\sim 50\text{Å}$  до несколько  $\mu\text{m}$ . Из анализа дифракционных картин для различных углов падения может быть найдена зависимость структуры от глубины образца.

Взаимная диффузия двухслойных тонких плёнок также может быть измерена с помощью РД. Дифракционная картина первоначально состоит из двух пиков от чистых

слоев, а после отжига дифракционная интенсивность между этими пиками растет из-за взаимной диффузии слоёв. Анализ этой интенсивности даёт профиль концентрации, который позволяет вычислить коэффициенты диффузии.

РД – это мощный метод, используемый для идентификации кристаллических фаз, имеющих в материалах и определения их структурных свойств (натяжений, размера зёрен, эпитаксиальности, фазового состава, преимущественной ориентации и структурных дефектов). РД также используется для определения толщины тонких пленок и слоёв в многослойных структурах, атомного порядка в аморфных материалах (включая полимеры) и в интерфейсных областях.

РД предлагает уникальную точность в измерении атомных расстояний и является преимущественным методом для определения упругих напряжений в тонких плёнках. Это неконтактный и неразрушающий метод. Интенсивности, измеренные с помощью РД, могут обеспечивать количественную, точную информацию относительно расположения атомов в интерфейсных областях (например, в многослойных структурах). РД наиболее чувствителен к элементам с большим атомным номером, так как интенсивность дифракции от них намного больше, чем от элементов с малым атомным номером. Как следствие, чувствительность РД зависит от материала образца. В лабораторных условиях возможны исследования слоёв начиная от толщин  $\sim 50$  Å, но синхротронная радиация (из-за ее более высокой интенсивности) позволяет характеризовать намного более тонкие плёнки, и для многих материалов, могут быть проанализированы моноатомные слои.

Измерения РД наших пленок проводились на рентгеновском дифрактометре Rigaku Rotaflex, использующем в качестве источника вращающийся анод и монохроматическое излучение  $\text{CuK}\alpha$  с длиной волны  $1.5405$  Å и работающем в режиме измерения  $\theta/2\theta$ . Измерения, как правило, осуществлялись в режиме широкого сканирования ( $10^\circ$ – $90^\circ$ ) а затем узкого, с меньшим шагом по углу для нескольких наиболее сильных пиков. Средний размер кристаллитов в осаждённых плёнках оценивался по формуле Шеррера.

### ***2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия.***

Принцип действия любого СЭМ основывается на анализе вторичных электронов, возникающих при взаимодействии электронного зонда с веществом [76].

Источник электронов фокусируется (в вакууме) в узкий зонд, сканирующий поверхность образца (Рисунок 2.4). При проникновении электронов в образец и их взаимодействии с ним происходит эмиссия электронов или фотонов. Существенная доля



эмитированных электронов может быть собрана соответствующими детекторами, а выходной сигнал может быть использован для регулирования яркости электронно-лучевой трубки, чьи x-, y-входные сигналы синхронно меняются с x-y положением сканирующего луча. Таким образом, формируется изображение, каждое положение луча на поверхности образца отображается в соответствующую точку на экране.

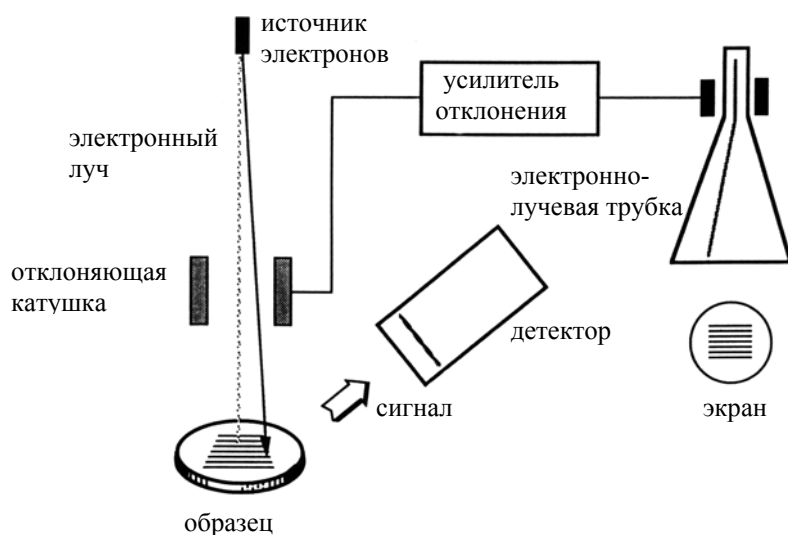


Рис. 2.4. Принцип действия сканирующего электронного микроскопа.

Изображения, полученные с помощью СЭМ, могут быть трёх типов: изображения вторичных электронов, изображения рассеянных электронов, рентгеновские карты элементов. Вторичные и рассеянные электроны условно различаются в соответствии с их энергиями. Механизмы их появления различны. Когда первичный электрон с высокой энергией взаимодействует с атомом, он подвергается неупругому рассеянию при взаимодействии с электронами и упругому при взаимодействии с атомным ядром. При неупругом столкновении с электроном, часть энергии передаётся этому электрону. Если переданная энергия превышает работу выхода материала, электрон может покинуть поверхность. Если энергия эмиттированного электрона меньше 50 эВ, условно он считается вторичным электроном. Большинство вторичных электронов производится внутри нескольких нанометров поверхности. Вторичные электроны, образующиеся глубже, испытывают дополнительные неупругие столкновения, в результате которых, их энергия понижается и становится недостаточной, чтобы покинуть образец.

Электроны с более высокой энергией это первичные электроны, которые рассеялись без потери энергии (т. е. упруго) ядром атома, хотя эти столкновения могут иметь место, после того как первичный электрон уже потерял часть энергии при неупругом рассеянии. Рассеянные электроны это электроны вышедшие из образца с энергией больше 50 эВ, включая оже-электроны. Большинство рассеянных электронов имеют энергию сравнимую с энергией первичных электронов. Чем больше атомный номер материала, тем более вероятно рассеяние. Так, при переходе луча от областей с малым атомным номером к областям с большим, яркость изображения возрастёт. Это позволяет характеризовать состав бинарных соединений.

Наиболее важный случай в СЭМ имеет место, когда первичный электрон сталкивается и выбивает электрон с внутренних оболочек атома. Возбуждённый атом возвращается в равновесное состояние посредством излучения рентгеновского фотона или эмиссии оже-электрона. Излучённые фотоны могут быть сортированы по энергии или длине волны. Это распределение является характеристическим свойством элементов, и СЭМ может использовать этот сигнал для изображения их пространственного распределения. Данный метод носит название рентгеновского микроанализа или дисперсионной рентгеновской спектроскопии. Таким образом, с помощью СЭМ можно получить не только топографическую информацию, но и информацию касательно состава приповерхностной области образца.

СЭМ позволяет получить исследователям сильно увеличенное изображение поверхности образца. Разрешение СЭМ достигает нескольких нанометров, а усиление составляет  $10\times-300000\times$ .

В наших исследованиях структура, морфология и элементный состав осаждённых плёнок  $\text{SnO}_2$  и керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$  контролировались СЭМ с возможностью рентгеновского микроанализа. Для этих целей использовались СЭМ Jeol JSM840 и Stereoscan JS360 Cambridge Instruments с максимальным разрешением  $\sim 3-4$  нм (30 кВ).

### ***2.2.3. Атомная силовая микроскопия.***

В 1981 году два швейцарских физика Герд Биннинг и Гейнрих Рорер сконструировали прибор совершенно нового типа, обладающий атомным разрешением. Создателям этого прибора – сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) – в 1986 году была присуждена Нобелевская премия.

Однако у СТМ есть один недостаток: с его помощью можно изучать только проводящие материалы. Такое ограничение вытекает из принципа работы СТМ – для эффективного туннелирования электронов через зазор между поверхностью исследуемого образца и чувствительным элементом прибора (иглой) на поверхности должно быть много электронных состояний. Поэтому для изучения с помощью СТМ непроводящих веществ их покрывают тонкой металлической пленкой.

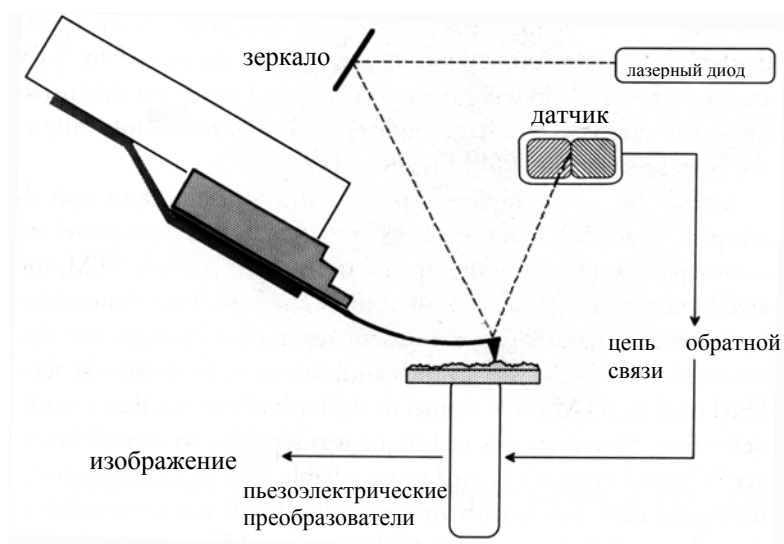


Рис. 2.5. Схема сканирующего атомного силового микроскопа.

В конце 1985 года Биннинг предложил конструкцию прибора нового поколения, который тоже позволяет исследовать поверхности с беспрецедентной детальностью, но уже вовсе не обязательно электропроводящие. Новый прибор был назван АСМ, и сегодня именно он представляет наибольший интерес для исследователей. Вообще, АСМ может быть отнесен к более широкому классу приборов, называемых сканирующими зондовыми микроскопами, где в каждом из типов используется тот или иной эффект взаимодействия иглы с поверхностью (туннельный, силовой, магнитный, емкостной и пр.) [77].

Принцип действия АСМ основан на использовании сил атомных связей, действующих между атомами вещества. Когда расстояние между поверхностью образца и скользящим над ней остриём становится порядка нескольких ангстрем, между атомами острия и образца начинают действовать силы Ван-дер-Ваальса, приводящие к деформации эластичного рычага, т.н. кантилевера, на котором оно закреплено (Рисунок 2.5). Эти деформации регистрируется датчиком. В качестве датчика в АСМ могут использоваться любые особо точные и чувствительные – прецизионные – измерители перемещений, например оптические, ёмкостные или туннельные датчики. Принципы управления,

основанные на обратной связи и улавливающие самые ничтожные изменения рельефа поверхности, в СТМ и АСМ практически одинаковы.

В зависимости от характера действия силы между кантилевером и поверхностью образца выделяют три режима работы АСМ:

1. Контактный (англ. *contact mode*)
2. «Полуконтактный» (англ. *semi-contact mode* или *tapping mode*)
3. Бесконтактный (англ. *non-contact mode*)

При работе в контактном режиме АСМ является аналогом профилометра. Остриё кантилевера находится в непосредственном контакте между образцом и поверхностью. При работе в бесконтактном режиме пьезовибратором возбуждаются колебания зонда на некоторой частоте (чаще всего, резонансной). Сила, действующая со стороны поверхности, приводит к сдвигу амплитудно-частотной и фазово-частотной характеристик зонда, и амплитуда и фаза изменяют значения. При работе в полуконтактном режиме также возбуждаются колебания кантилевера. В нижнем полупериоде колебаний кантилевер касается поверхности образца. Такой метод является промежуточным между полным контактом и полным бесконтактом. Этот метод наиболее универсален и лишен недостатков присущих 1-му (повреждение образца либо иглы) и 3-му (высокая чувствительность к адсорбату, либо работа в вакууме) из вышеперечисленных методов. Он позволяет получать разрешение до 1–5 нм. Несомненным преимуществом по сравнению с СЭМ, который даёт псевдотрёхмерное изображение поверхности образца, является то что, АСМ позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности.

АСМ может использоваться для определения микрорельефа поверхности любых веществ, как проводящих, так и непроводящих, с его помощью можно наблюдать всевозможные несовершенства структуры, локализованные на изучаемых поверхностях, например, дислокации или заряженные дефекты, а также всяческие примеси. Кроме того, АСМ позволяет выявить границы различных блоков в кристалле, в частности доменов. Основной причиной искажения изображения в АСМ является то, что каждая точка в изображении определяется формой острия и поверхности образца. Пока остриё тоньше структурных особенностей образца, будет наблюдаться истинное изображение поверхности. В противном случае изображение определяется формой острия.

В наших исследованиях снимки АСМ были получены с помощью MultiMode Scanning Probe Microscope with Nanoscope IIIa Controller of Digital Instruments. Эти измерения проводились в контактном сканирующем режиме с использованием сканера AS-0.5 (частота сканирования 2 Гц, разрешение 4 нм).

#### 2.2.4. Рамановская спектроскопия.

РС позволяет получить колебательный спектр вещества, создаваемый обычно видимым светом, но также ультрафиолетовым и ближним инфракрасным.

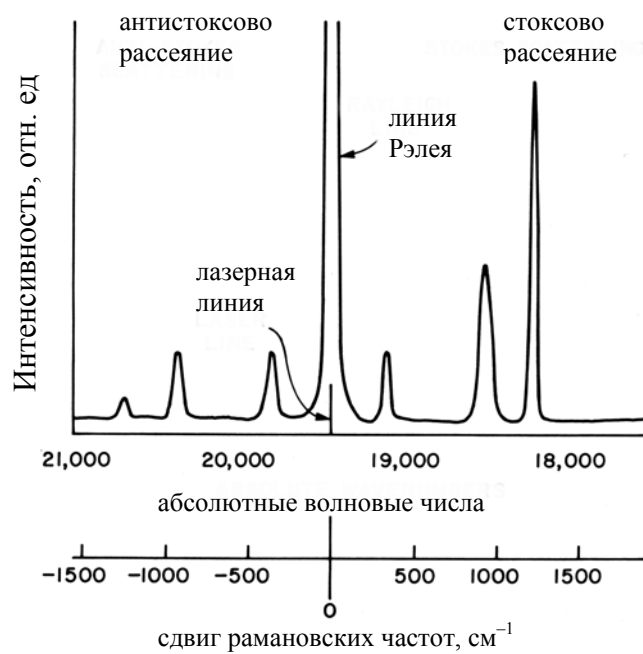


Рис. 2.6. Схема рамановского спектра рассеяния.

Механизм, по которому падающая радиация взаимодействует с молекулярными колебаниями, а также с колебаниями атомов в твёрдом теле, вытекает из основного явления света – рассеяния. Электромагнитная радиация взаимодействует с деформируемым (поляризуемым) электронным облаком, в результате чего модулируется внутримолекулярными колебаниями и решёточными колебаниями атомов. Большинство поглощённой энергии испускается при той же частоте, что и падающее возбуждающее излучение. Эта компонента известна как рассеяние Рэля и даёт сильную центральную линию в спектре рассеяния (Рисунок 2.6). Только небольшая порция поглощённой энергии ( $\sim 10^{-4}$ – $10^{-5}$ ), взаимодействуя с образцом, возбуждает вибрационные моды или т.н. фононные моды. Колебательная энергия выводится из энергии падающего луча и слабых линий, появляющихся в спектре при частотах меньших, чем у падающего луча. Это рамановские линии. Их отличие от рэлеевских линий – это смещенная частота колебаний в образце.

Обратный процесс также имеет место. Фононные колебания, которые были возбуждены термически, могут уничтожаться, добавляя энергию к падающим фотонам. Это проявляется как побочные линии при более высоких частотах. Рамановский процесс, который возбуждает молекулярные и кристаллические колебания, называется стоксовым, обратный – антистоксовым. Оба спектра являются зеркальным отражением относительно линии Рэлея. Однако, так как антистоксово рассеяние зависит от существования термически активированных колебаний, интенсивность антистоксового рассеяния имеет более сильную температурную зависимость. Поэтому антистоксово рассеяние измеряют реже.

Так как рамановский спектр определяется как разность между рамановскими и рэлеевской линиями, большинство спектрометров выдают сразу эту разницу, определяя возбуждающую частоту как 0. Характерной особенностью обычного рамановского рассеяния является взаимодействие с оптическими ветвями колебаний [78]. В альтернативном случае мы имеем дело с т.н. Бриллюэновским рассеянием. Однако поскольку в силу правил отбора в рассеянии участвуют фононы вблизи центра зоны Бриллюэна, то энергии акустических фононов весьма малы ( $<1\text{мэВ}$ ) и не диагностируются рамановскими установками.

Рамановский спектр молекул и кристаллов состоит из относительно резких линий, расположенных в пределах  $50\text{ см}^{-1} - 3500\text{ см}^{-1}$ . Ширина линии составляет  $1\text{ см}^{-1} - 5\text{ см}^{-1}$ . Рамановский спектр несёт довольно большую информацию и может быть использован для идентификации неизвестных материалов, путём прямого сравнения неизвестного спектра с эталонными.

В кристалле рамановский спектр полностью определяется полной пространственной симметрией образца, т.е. пространственной группой, а изменения в этом спектре зависят от степени разупорядочения основной структуры. Упорядоченные атомы основной структуры часто формируют производные структуры, имеющие различные пространственные группы. Понижение симметрии кристалла ведёт к ослаблению правил отбора, что в свою очередь приводит к появлению новых рамановских линий или расщеплению основных.

В некоторых материалах под действием температуры и давления происходят переходы от одной кристаллической структуры к другой. Рамановские спектры, полученные при различных температурах и давлениях, часто предоставляют полезную информацию касательно механизма фазового перехода.

Рамановские спектры твёрдых растворов, кристаллов и других систем, имеющих структурные несовершенства, характеризуются более широкими линиями по сравнению с упорядоченными структурами. Структурные дефекты, такие как вакансии, приводят к расширению линии, мало зависящему от температуры. Ориентационный беспорядок, обусловленный различными ориентациями атомов в кристалле, диполей в полярных кристаллах и несвязанных электронных пар в ионах приводят к расширению рамановских линий при комнатной температуре и их сужению при температуре жидкого азота или гелия.

Деформации и натяжения в кристаллах приводят к незначительным сдвигам рамановских линий иногда сопровождающихся небольшим расширением. В поликристаллическом образце с уменьшением размера кристаллита, переходе в наноразмерную область, наблюдается как сдвиг, так и уширение рамановских линий

РС – это очень удобный метод для идентификации кристаллических и молекулярных фаз, для получения структурной информации, идентификации молекулярных разновидностей в жидких растворах и для характеристики переходов твёрдое тело – жидкость. Этот неразрушающий метод позволяет исследовать плёнки, слои и поверхности. При этом образцы не нуждаются в дополнительной обработке, и исследования могут происходить в обычной атмосфере.

Кристаллографическая структура  $\text{In}_2\text{O}_3$  относится к кубической сингонии: пространственная группа  $206$  или  $Ia\bar{3}$ , структура биксбиита. Элементарная ячейка весьма сложна и содержит 32 атома индия и 48 атомов кислорода составляющих две подрешетки в зависимости от типа атома In (два базисных пространственных положения атомов In, генерирующие решетку, помимо атомов кислорода). При этом оба из данных сортов атомов In находятся в октаэдрическом окружении атомами кислорода. Вследствие структурных кислородных вакансий, присущих данной группе  $Ia\bar{3}$  (по 2 вакансии для каждого из  $2^x$  типов октаэдрического окружения), эти октаэдры, т.е.  $\text{InO}_6$ , являются искаженными, тригонально и тетрагонально соответственно [79] (Рисунок 2.7)

Рамановское представление колебаний, активных в рамановском спектре, для данной пространственной группы имеет следующий вид [80]:

$$\Gamma = 4A_g + 4E_g + 14T_g, \quad (2.5)$$

где  $A_g$ ,  $E_g$ ,  $T_g$  – т.н. неприводимые рамановские представления записываемые обычно в виде рамановских тензоров [81] и каждое из которых соответствует подгруппе идентичных элементов симметрии. В нашем случае это подгруппы осей 2-го, 3-го и инверсных осей 3-го порядка. Цифры в Формуле 2.5 означают число рамановских мод, а  $A$ ,  $E$ ,  $T$ , кроме всего прочего их степень вырождения (1, 2, 3 – соответственно). Индекс  $g$  соответствует рамановским модам симметричным (не меняющим знака) относительно центра инверсии. Исходя из Формулы 2.5 можно сделать вывод, что максимальное число линий на рамановском спектре и соответствующих нормальным рамановски-активным колебаниям в решетке  $In_2O_3$  составляет 22. Как правило, при комнатной температуре удается наблюдать не более 10 мод [82,83]. Измерения при низких температурах [80] позволили наблюдать и идентифицировать спектр, состоящий из 19 рамановских мод. Необходимо отметить, что все пики находятся в диапазоне  $100-650\text{ см}^{-1}$ , что соответствует энергиям фононов в диапазоне 12–80 мэВ. Полное описание и идентификация рамановского спектра даже для нелегированного  $In_2O_3$  еще в стадии исследований.

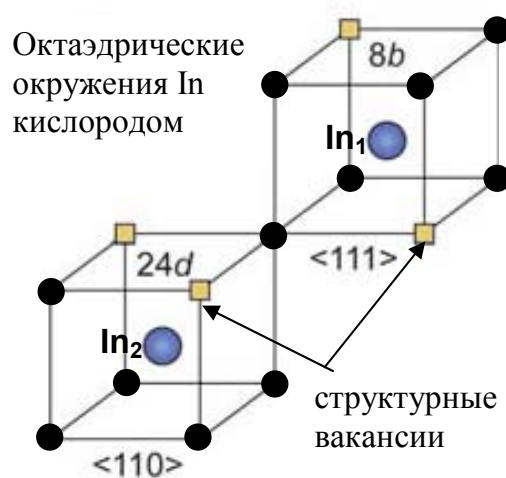


Рис. 2.7. Схематичное представление структуры  $In_2O_3$ , как двух подрешеток с двумя сортами атомов In в различных координационных окружениях атомами O:  $In_1$  и  $In_2$ . Октаэдры построенные вокруг атомов In (главная плоскость, прямоугольник содержащий In и 4 атома O, и оставшиеся два атома O – вершины) искажены соответственно тригонально и тетрагонально.



Для РС мы использовали спектрометр Jobin Yvon с линией аргонового лазера 514 нм мощностью 2 мВт. Перед каждой регистрацией рамановского спектра  $\text{In}_2\text{O}_3$ +добавка, мы снимали спектр кремния (как правило, подложка с ориентацией (001)). Сравнивая этот спектр с известной полосой кремния  $520 \text{ см}^{-1}$ , мы могли корректировать приборные ошибки наших спектров. Время составляло  $\sim 240$  с. Измерения проводились при комнатной температуре.

### **2.3. Методика контроля электрофизических и газочувствительных свойств сенсоров на основе $\text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{SnO}_2$ .**

#### ***Одноэлектродные сенсоры на основе $\text{In}_2\text{O}_3$ .***

Газочувствительные характеристики измерялись в стационарном режиме с использованием реактора проточного типа. В качестве тестируемых газов использовались воздушные смеси CO (40–2000 ppm),  $\text{H}_2$  (1000 ppm),  $\text{CH}_4$  (400–5000 ppm) и озон ( $\sim 1$  ppm). Установившийся газовый поток в измерительной ячейке составлял  $500 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Объём измерительной ячейки составлял  $\sim 10 \text{ см}^3$ . Влажность воздуха в процессе измерений поддерживалась на уровне 35–40% RH или 1–3% RH. При измерении чувствительности к влажности атмосферы, ее относительное значение варьировалось в диапазоне 1–50%. Все измерения проводились в условиях стабилизации по току ( $I_s$ ), варьируемого в пределах 10–140 мА. Соответствующее падение напряжения на сенсоре изменялось в пределах 0.1–2.0 В. В процессе измерений контролировались такие газочувствительные параметры, как абсолютный ( $\Delta U$ ) и относительный ( $\Delta U/U_{\text{air}}$ ) газовый ответ, где  $\Delta U$  – изменение падения напряжения на сенсоре при смене окружающей атмосферы ( $U_{\text{air}}$  и  $U_{\text{gas}}$ ):

$$\Delta U = U_{\text{air}} - U_{\text{gas}} \quad (2.6)$$

Из-за существенного различия в сопротивлении керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легированной различными добавками, наблюдается значительное различие в начальном сопротивлении сенсоров [65]. 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  $\sim 500$  °С.

### ***Плёнки SnO<sub>2</sub>.***

В ходе изучения газочувствительных свойств контролировались как значение, так и кинетика газового ответа [84,85]. Для этих целей использовалась измерительная ячейка (Рисунок 2.8) и специально разработанный компьютеризированный стенд (Рисунок 2.9), 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 ( $\sim 1$ ppm) и H<sub>2</sub> (1000ppm). Исследовались газочувствительные свойства осаждённых плёнок при использовании измерительных циклов воздух  $\rightarrow$  (O<sub>3</sub>+воздух)  $\rightarrow$  воздух и воздух  $\rightarrow$  (H<sub>2</sub>+воздух)  $\rightarrow$  воздух. В качестве источника озона использовался специальный озоновый генератор на основе ультрафиолетовой лампы. Измерения газочувствительных характеристик проводились в температурном диапазоне 25–450°С. Газовый ответ определялся как отношение сопротивлений плёнок SnO<sub>2</sub> в чистом воздухе и в воздухе с газовой примесью. Наша аппаратура позволяла контролировать переходные процессы с постоянной времени, превышающей 2–3 сек. Этот нижний предел определялся объёмом измерительной ячейки ( $\sim 1$ см<sup>3</sup>) и скоростью газового потока.



Рис. 2.8. Измерительная ячейка установки для контроля электрофизических и газочувствительных свойств наноплёнок.



Рис. 2.9. Компьютеризированный стенд для контроля электрофизических и газочувствительных свойств наноплёнок.

#### 2.4. Заключение к главе 2.

В данной главе были описаны методики изготовления сенсоров и пленочных структур, использованных в процессе выполнения данной работы. Было показано, что:

1. В настоящее время золь-гель является одним из наиболее распространенных методов при получении объемных и толстопленочных наноразмерных полупроводниковых оксидных материалов, таких как  $\text{In}_2\text{O}_3$  и их композитов.
2. Спрей-пиролиз является эффективным методом осаждения тонкопленочных оксидных газочувствительных плёнок в  $\text{SnO}_2$  с широкими возможностями контроля параметров плёнки. Неоспоримыми преимуществами этого метода являются простота исполнения, простота и оперативность контроля составов, высокие скорости роста, широкий диапазон напыляемых оксидов.

Были также описаны те методы структурного контроля и тестирования сенсоров, которые применялись в процессе выполнения данной работы:

1. К ним относятся методы РД, СЭМ, АСМ, РС – наиболее важные неразрушающие методы композиционного анализа, морфологии и структуры, без использования которых невозможно изучение наноразмерных материалов.

2. Приведена методика контроля электрофизических и газочувствительных свойств на специально разработанных компьютеризированных стендах обеспечивающих измерение сопротивлений сенсоров, их времен ответа и восстановления в широком диапазоне значений и в различных газовых средах.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ КЕРАМИКИ $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в следующих оригинальных работах автора [65,86–88].

#### 3.1. Метод изготовления и структурная характеристика одноэлектродных газовых сенсоров.

Внешний вид одноэлектродного газового сенсора представлен на Рисунке 3.1. Сенсоры были изготовлены по технологии, описанной в [89,90]. Такие сенсоры представляет собой платиновую проволоку в форме спирали, закапсулированную в керамику  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Платиновый проводник (термостойкий металл) выполняет роль нагревателя и измерительных электродов одновременно.

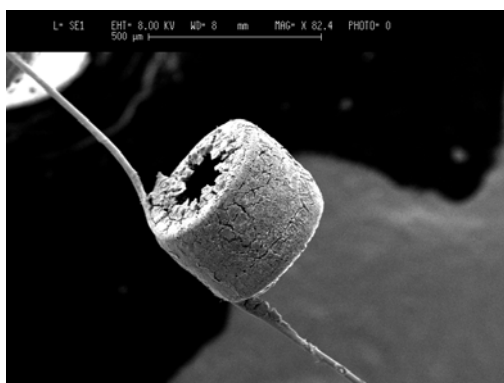


Рис. 3.1. Снимок СЭМ одноэлектродного газового сенсора на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Эквивалентная электрическая схема такого сенсора представлена на Рисунке 3.2, где  $R_{Pt}$  – сопротивление витка платиновой спирали;  $R_{\text{In}_2\text{O}_3}$  – сопротивление окружающей его керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$ ;  $R_S$  – полное сопротивление сенсора. Принцип действия одноэлектродного сенсора базируется на шунтировании платинового проводника полупроводниковым оксидом металла  $\text{In}_2\text{O}_3$  и за счёт этого изменении общего сопротивления сенсора в зависимости от окружающей газовой среды.

Диаметр платиновой проволоки составлял 20  $\mu\text{m}$ . Толщина металлооксидного покрытия порядка 30–200  $\mu\text{m}$ , длина чувствительного элемента – 300  $\mu\text{m}$ .

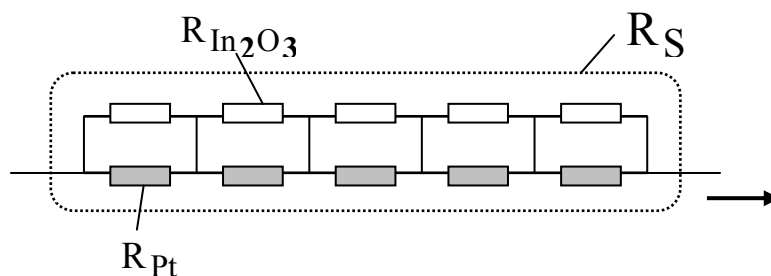


Рис. 3.2. Эквивалентная электрическая схема одноэлектродного газового сенсора.

Тестирование элементного состава керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$  с различными легирующими добавками было проведено методом РМА. Оно показало, что между величинами добавок, вводимыми в раствор в процессе приготовления керамики, и результатами экспериментального тестирования наблюдается некоторое различие. Причем, если для  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ , и  $\text{Fe}$  мы наблюдаем завышенные значения относительно расчетной величины, то для  $\text{Cu}$  наблюдается обратная ситуация. Концентрация меди в керамике находится на пределе чувствительности используемого оборудования. В принципе погрешность измерения в данном методе РМА сильно увеличивается для материалов с большой шероховатостью поверхности, что характерно для наших образцов. Поэтому в дальнейшем мы будем ссылаться на исходные, химически рассчитанные величины составов.

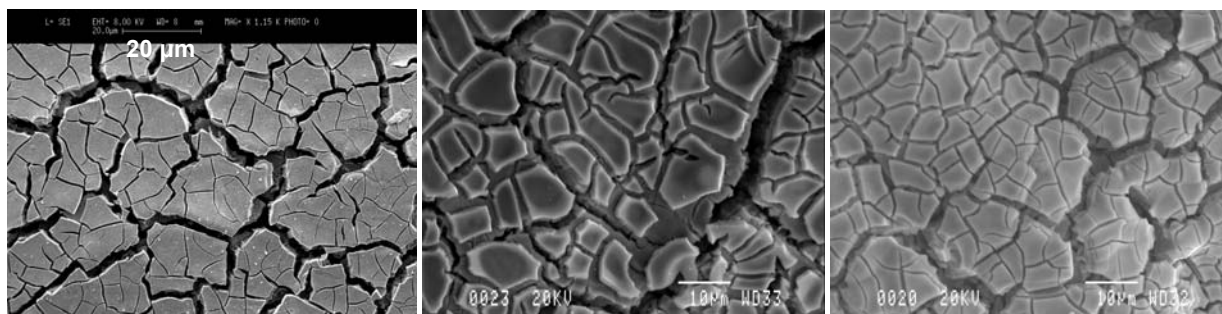


Рис. 3.3. Снимки СЭМ керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$  легированной различными добавками:

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. %).

Типичные снимки керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$  с различными добавками, полученные с помощью СЭМ, представлены на Рисунке 3.3. Как видно, керамика  $\text{In}_2\text{O}_3$  обладает макро-блочной (~5–20  $\mu\text{m}$ ) структурой, и как размер, так и форма макро-блоков зависят от легирующей добавки. Однако зависимости между такой макроструктурой керамики и её газочувствительными параметрами найдено не было. В нашем случае средние размеры макро-блоков превышали расстояние между витками платиновой проволоки (1–2  $\mu\text{m}$ ).

СЭМ снимок отдельного блока, представленный на Рисунке 3.4, подтверждает, что эти блоки являются сильно пористыми, то есть обладают высокой газопроницаемостью.

Результаты РД и СЭМ позволяют оценить средний размер зерен основной фазы, т.е.  $\text{In}_2\text{O}_3$ , величиной  $\sim 40\text{--}50$  нм. В общем-то, это достаточно типичные размеры основных кристаллитов  $\text{In}_2\text{O}_3$  при формировании керамики методом золь-гель, когда температуры отжига составляет  $\sim 900\text{--}950$  °С.

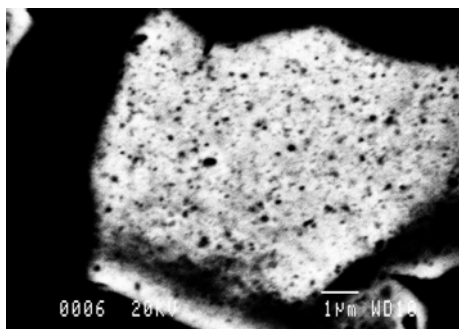


Рис. 3.4. Снимок СЭМ отдельного блока керамики  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Ni}$  (4 вес. %).

### 3.2. Общие газочувствительные свойства одноэлектродных газовых сенсоров на основе $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Типичные температурные зависимости относительного газового ответа одноэлектродных сенсоров к  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  представлены на Рисунке 3.5.

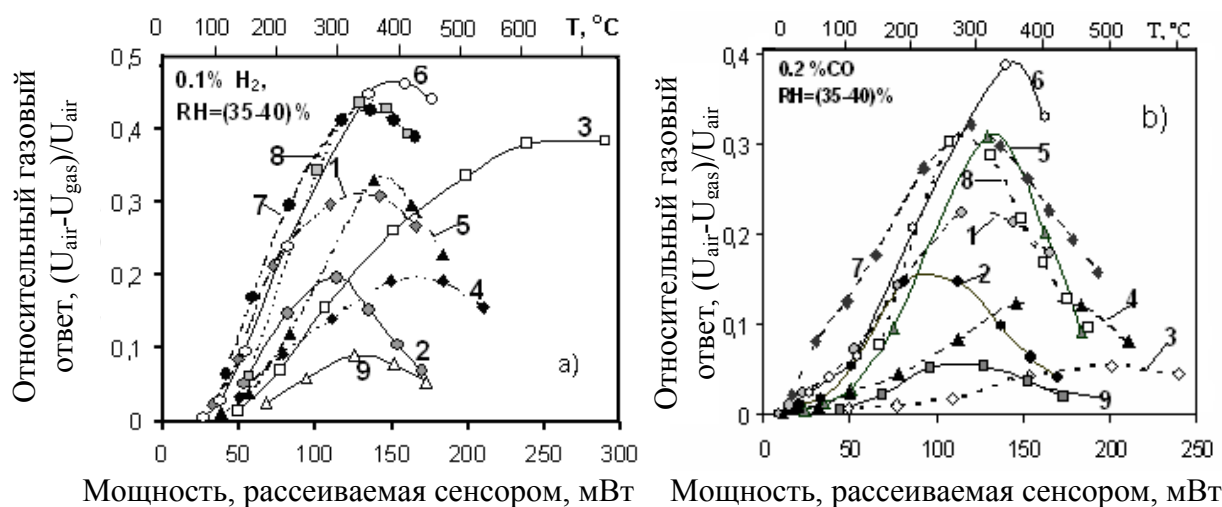


Рис. 3.5. Газовый ответ к  $\text{H}_2$  (а) и  $\text{CO}$  (б) нелегированных сенсоров  $\text{In}_2\text{O}_3$  (1) и сенсоров, легированных различными добавками: 2 %  $\text{NiO}$  (2), 10 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  (3), 4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4), 2 %  $\text{ZnO}$  (5), 4 %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (6), 1 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  (7), 2 %  $\text{CuO}$  (8), 2 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (9).

Влияние легирования на максимум газового ответа этих сенсоров к  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_3$  показано на Рисунке 3.6. Как видно, улучшение газового ответа керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$ , содержащей второй оксид на уровне 1–4 вес.%, наблюдается для таких элементов как  $\text{Cu}$  (I группа),  $\text{Zn}$  (II группа),  $\text{B}$ ,  $\text{Ga}$  (III группа),  $\text{P}$  (V группа). Для остальных добавок наблюдается уменьшение чувствительности.

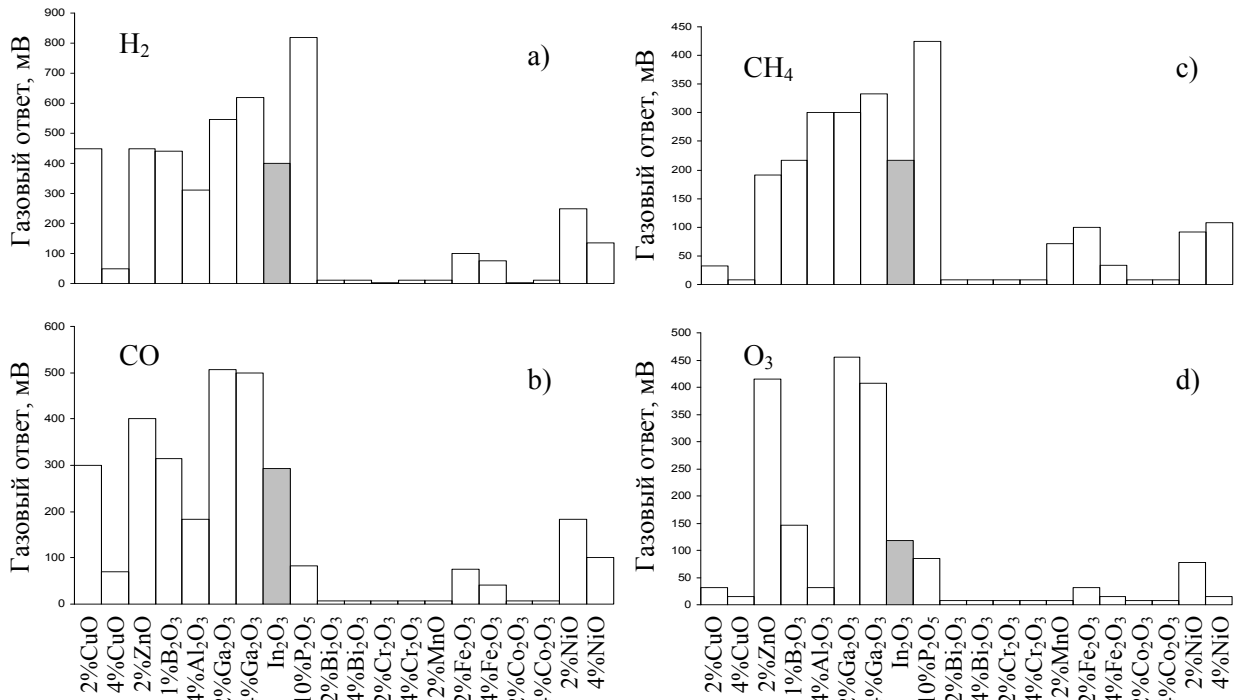


Рис. 3.6. Влияние легирования  $\text{In}_2\text{O}_3$  на максимум газового ответа сенсоров к  $\text{H}_2$  (a),  $\text{CO}$  (b),  $\text{CH}_4$  (c),  $\text{O}_3$  (d).

Газовый ответ некоторых сенсоров к различным концентрациям детектируемого газа в атмосфере воздуха с относительной влажностью  $<0.5\% \text{ RH}$  представлен на Рисунке 3.7.

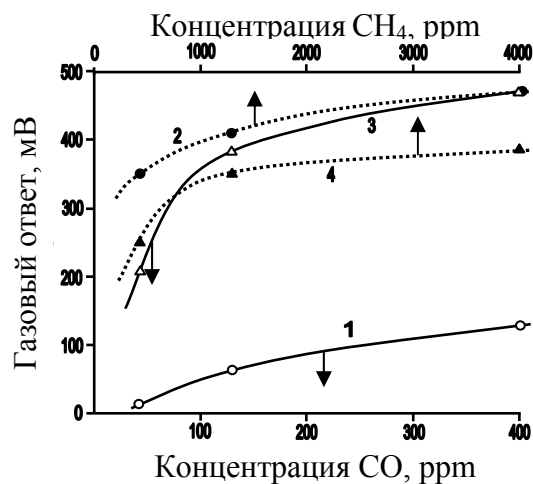


Рис. 3.7. Влияние концентрации детектируемых газов на газовый ответ сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легированных  $\text{P}_2\text{O}_5$  (1 вес. %) (1, 2) и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (1 вес. %) (3, 4), к  $\text{CO}$  (1, 3) и  $\text{CH}_4$  (2, 4).



Как видно, оптимально легированные  $\text{In}_2\text{O}_3$  сенсоры обладают очень низким порогом чувствительности и могут хорошо работать в ppm области.

Следует отметить, что для получения газочувствительного эффекта необходимо оптимальное соотношение между сопротивлениями металлооксидной керамики и платиновой проволоки. Относительный газовый ответ одноэлектродного газового сенсора определяется формулой:

$$\frac{\Delta U}{U_{air}} = \frac{\Delta R_{\text{In}_2\text{O}_3}}{R_{\text{In}_2\text{O}_3 (air)}} \cdot \frac{R_{Pt}}{R_{Pt} + R_{\text{In}_2\text{O}_3 (gas)}} = \frac{\Delta R_{\text{In}_2\text{O}_3}}{R_{\text{In}_2\text{O}_3 (air)}} \cdot \frac{1}{1 + R_{\text{In}_2\text{O}_3 (gas)} / R_{Pt}}, \quad (3.1)$$

где  $R_{Pt}$  и  $R_{\text{In}_2\text{O}_3}$  параметры, указанные на схеме одноэлектродного газового сенсора (Рисунок 3.2). Видно, что эффект шунтирования платинового нагревателя оксидом уменьшает относительный газовый ответ. В соответствии с (3.1) в случае, когда  $R_{\text{In}_2\text{O}_3} \gg R_{Pt}$ , относительный газовый ответ уменьшается в  $R_{\text{In}_2\text{O}_3} / R_{Pt}$  раз. Условие  $R_{\text{In}_2\text{O}_3} \ll R_{Pt}$  наиболее предпочтительно для получения максимума газового ответа одноэлектродных газовых сенсоров. Однако реализация этого условия на практике затруднительна, так как для его осуществления необходимо значительно уменьшить диаметр платиновой проволоки или сильно увеличить проводимость металлооксидной керамики. Первое неминуемо уменьшает надёжность газового сенсора, второе не является оптимальным для получения хорошей газовой чувствительности [13,60]. Связь между начальным падением напряжения на сенсоре, то есть начальным сопротивлением, и относительным газовым ответом при постоянной рассеиваемой мощности на сенсоре представлена на Рисунке 3.8. Как видно газовые сенсоры на основе высокоомной керамики проявляют минимальный газовый ответ.

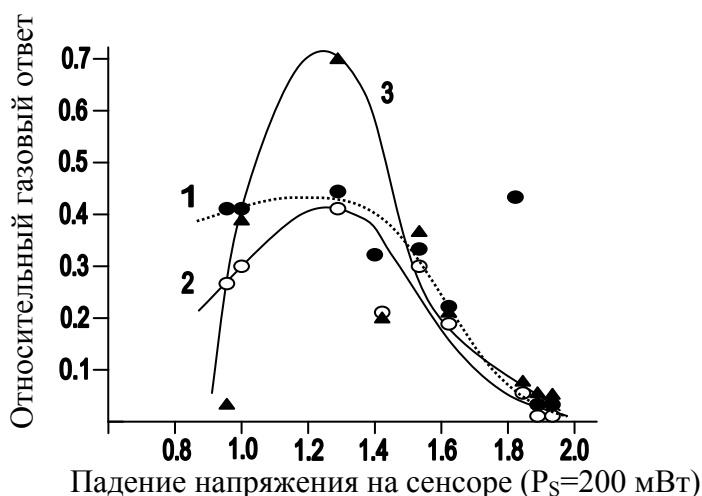


Рис. 3.8. Зависимость относительного газового ответа к  $\text{H}_2$  (1),  $\text{CO}$  (2) и  $\text{O}_3$  (3) от падения напряжения на сенсоре при постоянной рассеиваемой мощности  $P_S=200$  мВт.

Каталитические реакции, имеющие место на поверхности керамики во время газового детектирования могут стать причиной изменения рабочей температуры одноэлектродного газового сенсора. Однако исследования, проведённые в [91], показали, что температурными изменениями при используемых концентрациях детектируемого газа можно пренебречь. Таким образом, изменение соотношения между  $R_{In_2O_3}$  и  $R_{Pt}$  является основной причиной изменения газочувствительных характеристик одноэлектродных газовых сенсоров.

В тоже время, мы должны подчеркнуть, что этот вывод отражает только основные метрологические закономерности и не учитывает изменение физико-химических свойств легированной керамики  $In_2O_3$ , т.е. ее хеморезистивную активность к конкретному газу. Окислительная либо восстанавливающая природа газа имеет здесь принципиальное значение. Например, для газовых сенсоров на основе керамики  $In_2O_3:Cu$ , обладающих минимальным сопротивлением среди исследуемых образцов, ожидалась хорошая чувствительность к озону. Однако на практике эти сенсоры проявляют много меньшую чувствительность к озону, чем сенсоры на основе высокоомной керамики  $In_2O_3:Ga$  и  $In_2O_3:Zn$ .

### **3.3. Влияние легирования на электрофизические и газочувствительные свойства керамики $In_2O_3$ .**

Падение напряжения при постоянном токе в обычном воздухе, определённое для керамики  $In_2O_3$ , легированной различными элементами представлено на Рисунке 3.9. Видно, что легирование сильно влияет на электропроводящие свойства керамики  $In_2O_3$ . С учётом, что  $In_2O_3$  n-типа, качественные оценки позволяют сделать вывод, что добавки P и Bi являются донорами; B, Al, Ga, Fe, Cr – изовалентными примесями, а Zn, Cu, Ni, Co и Mn – акцепторами. Однако наблюдаемые изменения сопротивления  $In_2O_3:Me$  керамики не соответствует вышеприведённой закономерности и ожидаемым химическим свойствам используемых элементов. Было определено, что изовалентная примесь B и акцепторная Cu приводят к уменьшению сопротивления керамики  $In_2O_3$ . Остальные добавки приводят к увеличению сопротивления керамики  $In_2O_3$ . Особенно сильный эффект наблюдается для элементов V(A), VI(B), VII(B) групп, таких как Bi, P, Cr, Mn. Последние два относятся к металлам переходной группы IV периода.

Такое несоответствие между химическими свойствами элементов и их влиянием на сопротивление керамики  $In_2O_3$  свидетельствует о наличии других факторов,

контролирующих её физико-химические характеристики. С нашей точки зрения, одним из таких факторов является изменение структуры керамики, обусловленное появлением второй оксидной фазы в матрице  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Действительно, СЭМ снимки керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$  легированной Al, Fe, Ni, Co и особенно Mn (Рисунок 3.3) свидетельствуют о появлении зёрен с формой нехарактерной для  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

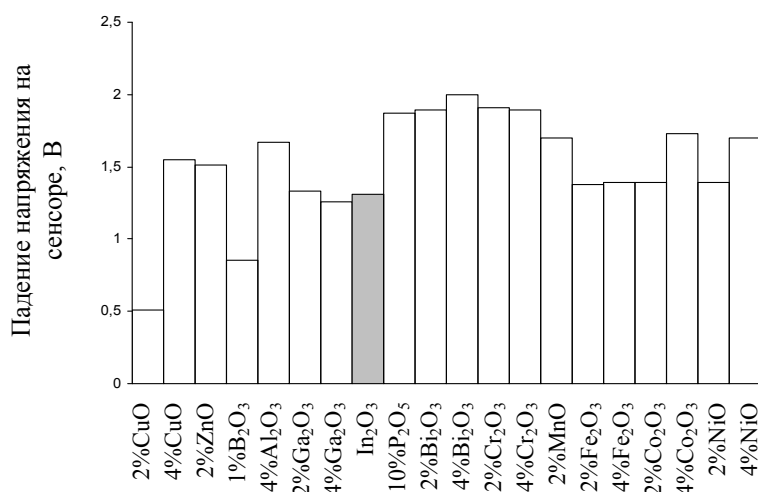


Рис. 3.9. Падение напряжения на одноэлектродных газовых сенсорах  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легированных различными добавками, при постоянном токе  $I_S=110$  мА в обычном воздухе.

Как известно, некоторые добавки образуют оксиды с ярко выраженными диэлектрическими свойствами ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), другие образуют оксиды р-типа ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) [92], что может сопровождаться формированием локальных р-п переходов в матрице  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Появление диэлектрических включений и р-п гетеропереходов должно приводит к увеличению сопротивления керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$  даже для изовалентных примесей. Из использованных добавок, только такие оксиды как  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  обычно проявляют n-тип проводимости. Интересно отметить, что для этих добавок мы наблюдаем максимальное улучшение газочувствительных характеристик. Кроме того, отмеченные оксиды металлов в отличие от оксидов других добавок являются хорошими газочувствительными материалами [93–95].

Влияние легирования  $\text{In}_2\text{O}_3$  на температурное положение максимума газового ответа ( $T_{\text{max}}$ ) (Рисунок 3.10) также подтверждает формирование второй оксидной фазы в матрице  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Было найдено, что легирование, как правило, смещает температурное положение максимума газового ответа в высокотемпературную область. Максимальный сдвиг наблюдается для керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легированной элементами V(A), VI(B)–VIII(B) групп, таких как Bi, Cr, Mn, и Co. Исключением являются только образцы легированные Fe при взаимодействии с CO, Ni при взаимодействии с  $\text{H}_2$ , В при взаимодействии с озоном.

Наблюдаемое влияние легирования на положение  $T_{\max}$  не может быть объяснено уменьшением каталитической активности легированной керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$  по отношению к  $\text{CO}$ , так как реакция конверсии  $\text{CO}$  для  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легированного большинством из исследуемых добавок имеет место при более низких температурах, чем для нелегированного  $\text{In}_2\text{O}_3$  [96,97] и с ростом температуры скорость конверсии растет. Здесь нужно учесть что реакция конверсии  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  идет с участием решеточного кислорода. Однако реакция детектирования более сложный процесс, чем реакция конверсии. Нами была прослежена взаимосвязь между температурным положением  $T_{\max}$  как для восстанавливающих, так и для окисляющих газов (Рисунки 3.10 а и 3.10 б соответственно) и теплотой формирования  $\Delta H$  (кДж/моль) второй металлооксидной фазы, которая предположительно образуется при легировании соответствующим элементом. Из нее видно, что увеличение  $\Delta H$  сопровождается сдвигом максимума чувствительности в высокотемпературную область при легировании  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Теплота формирования оксидов отражает силу связи  $\text{Me}-\text{O}$ , т.е. чем больше теплота формирования оксидов, тем сильнее энергия связи металл–кислород. Это означает, что в нашем случае диссоциативная активация хемосорбции кислорода, а потом и каталитических процессов с участием такого рода кислорода (а не решеточного) начнется при более высоких рабочих температурах. Таким образом, первая стадия реакции детектирования определяет сдвиг  $T_{\max}$  в область более высоких температур. Стоит отметить, что аналогичное явление наблюдалось в [98] при анализе взаимодействия легированной керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$  с озоном. Авторы [99] определили, что температурное положение пиков кривых газового ответа вероятно связано с энтальпией формирования гидроксидов из оксидов металлов, вводимых в керамику  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

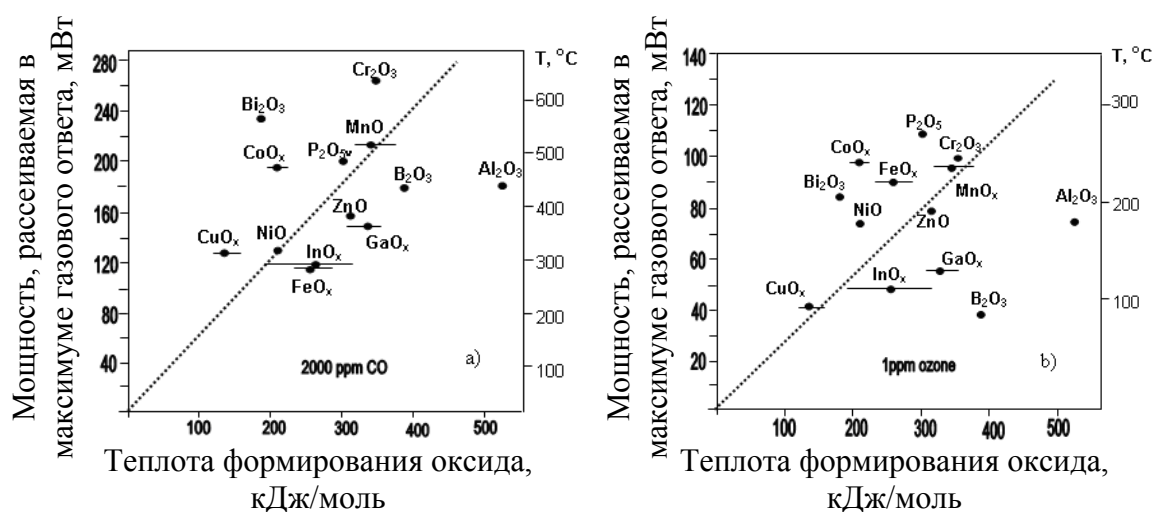


Рис. 3.10. Температурное положение максимума газового ответа в зависимости от теплоты формирования оксидов при детектировании  $\text{CO}$  (а) и  $\text{O}_3$  (б).

### 3.4. Структурный анализ керамики $\text{In}_2\text{O}_3$ с помощью рамановской спектроскопии.

Результаты исследований структуры легированной керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$  с помощью РС представлены на Рисунках 3.11–3.14. На Рисунках 3.11, 3.12 и 3.14 представлено влияние легирования на форму рамановского спектра, на Рисунке 3.13 влияние легирования на смещение основных пиков.

На основе анализа исследований рамановских спектров металлооксидных наноконкомпозитов было установлено 4 основных случая, приводящих к изменению спектров:

- Появление второй фазы в основном оксиде приводит к появлению добавочных пиков в рамановском спектре;
- Изменение химической и кристаллографической структуры → изменение формы рамановского спектра;
- Изменение размера зерна → расширение и смещение пиков;
- Изменение постоянной решётки → смещение пиков.

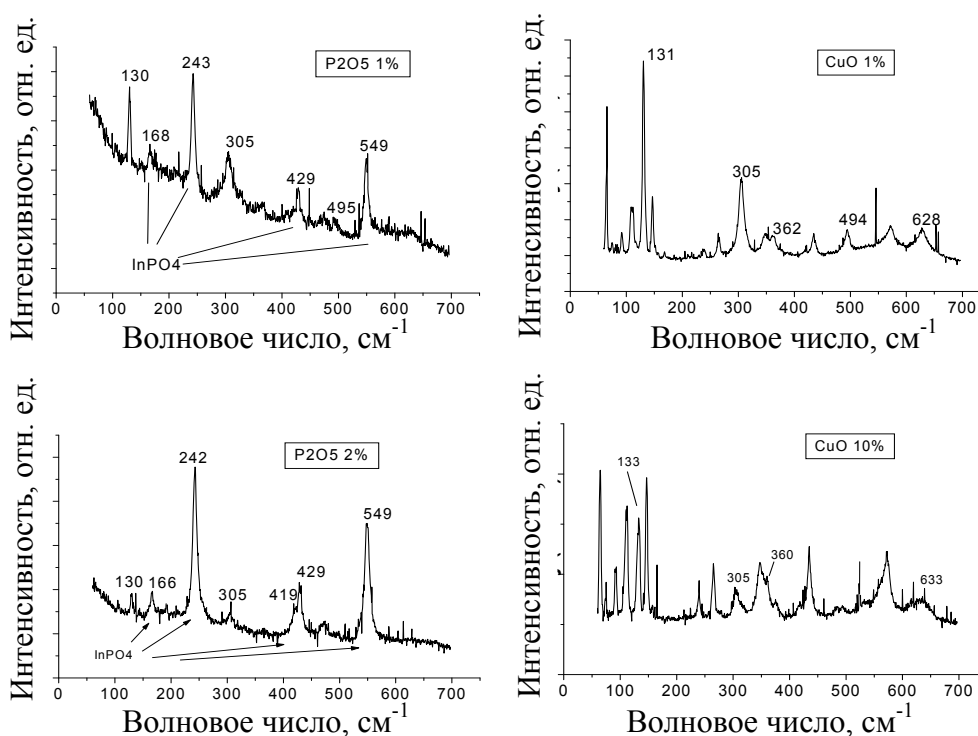


Рис. 3.11. Рамановские спектры керамики  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{P}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cu}$ .

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что все вышеприведённые случаи могут иметь место при легировании керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Легирование добавками Р и Сu приводит к наиболее сильным изменениям в рамановском спектре  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Рисунок 3.11). После легирования фосфором было найдено появление новых пиков относящихся к  $\text{InPO}_4$  ( $175 \text{ см}^{-1}$ ,  $243 \text{ см}^{-1}$ ,  $418 \text{ см}^{-1}$ ,  $548 \text{ см}^{-1}$  [18,99]) и уменьшение интенсивности пиков относящихся к  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $130 \text{ см}^{-1}$ ,  $308 \text{ см}^{-1}$ ,  $365 \text{ см}^{-1}$ ,  $490 \text{ см}^{-1}$ ,  $637 \text{ см}^{-1}$  [18,99]). В случае легирования медью ситуация более сложная. Новые пики не соответствует оксидам меди ( $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}_2$ ) [100,101]. Причиной наблюдаемых изменений в рамановском спектре может быть образование тройного соединения  $\text{In}_x\text{Cu}_y\text{O}_z$ .

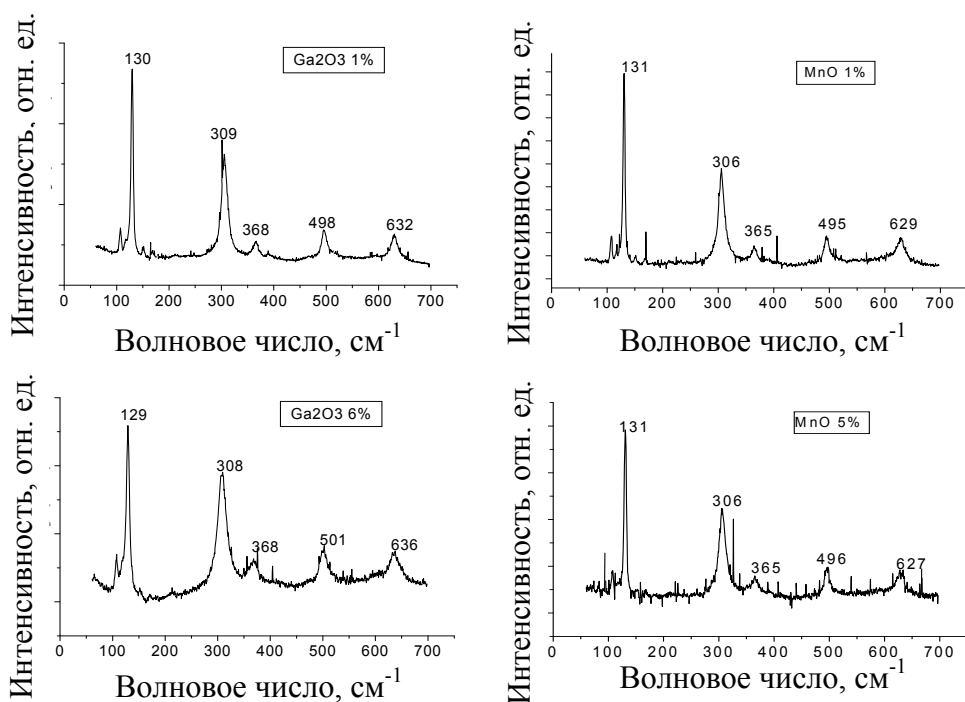


Рис. 3.12. Рамановские спектры керамики  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ .

В случае легирования  $\text{In}_2\text{O}_3$  добавками Ga и Mn структура рамановского спектра не изменялась (Рисунок 3.12). Это свидетельствует о том, что кристаллиты  $\text{In}_2\text{O}_3$  остаются доминирующей фазой в оксидной матрице. Только некоторое расширение пиков свидетельствует об уменьшении размеров зерна  $\text{In}_2\text{O}_3$  с увеличением концентрации Ga в  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Однако отсутствие пиков, относящихся к оксидам Ga и Mn, не является доказательством отсутствия этих фаз. РМА свидетельствует, что оксидные фазы Ga и Mn присутствуют в  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}$  в значительном количестве. Таким образом, мы предполагаем, что эти фазы находятся в матрице  $\text{In}_2\text{O}_3$  в высоко дисперсном состоянии. Учитывая [102] можно предположить, что размеры зерна этих фаз не превышают 1–2 нм. Исследования, проведённые в [102,103], показали, что рамановские спектры оксидов металлов с указанными размерами зерна не имеют чёткой структуры и интенсивность их

пиков мала. Этот вывод находит подтверждение и в [44,104]. Изучение двухфазных систем, в которых концентрация второй фазы много меньше, чем концентрация основного оксида, показало, что вторая оксидная фаза, как правило, находится в высоко дисперсном состоянии и формируется на поверхности зёрен основного оксида.

Однако необходимо подчеркнуть, что, несмотря на аналогию рамановских спектров  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ , существуют существенные различия во влиянии Ga и Mn на положение основных пиков. Если легирование Ga приводит к сильному смещению пиков  $\text{In}_2\text{O}_3$ , особенно при больших концентрациях Ga в  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Рисунок 3.13), то легирование Mn почти не изменяет положение этих пиков. Известно, что  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  обладают высокой взаимной растворимостью и могут образовывать твёрдые растворы [105]. Учитывая, что ионные радиусы Ga и Mn близки, данное различие может быть объяснено в рамках предположения, что растворимость Mn в  $\text{In}_2\text{O}_3$  очень низка по сравнению с растворимостью Ga. Это означает, что формирование оксидного слоя Mn на поверхности зёрен  $\text{In}_2\text{O}_3$ , который может контролировать проводимость сенсора, возможно уже при очень низкой концентрации добавки.

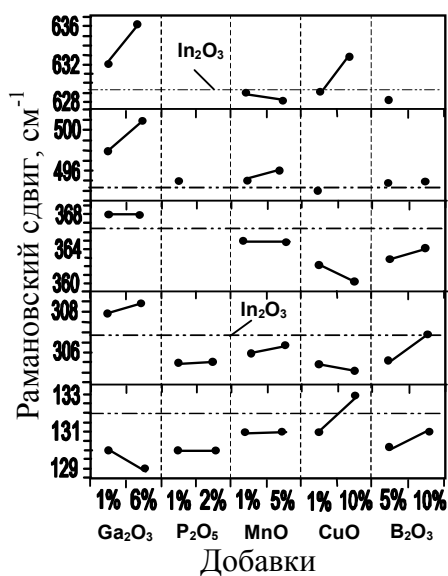


Рис. 3.13. Влияние легирования на положение главных рамановских пиков.

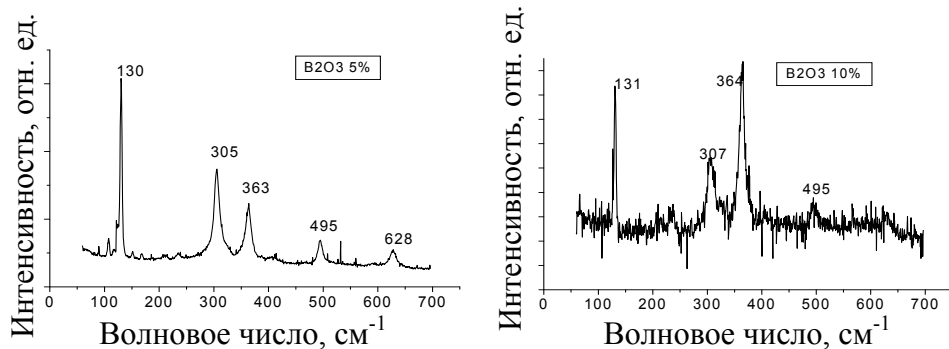


Рис. 3.14. Рамановский спектр керамики  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{B}$ .

При легировании  $\text{In}_2\text{O}_3$  добавкой В (Рисунок 3.14) мы имеем некоторый промежуточный случай. Структура рамановского спектра  $\text{In}_2\text{O}_3$  не меняется, однако, отношение интенсивностей отдельных пиков меняется существенно. Это свидетельствует, что легирование существенно воздействует на кристаллографическую структуру зёрен  $\text{In}_2\text{O}_3$ . При этом изменения имеют место в рамках одной пространственной кристаллографической группы. Причиной наблюдаемых изменений может быть формирование бората. Наше предположение подтверждается появлением небольших пиков при волновых числах соответствующих борату [106].

Таким образом, на основе проведённых исследований можно сделать вывод, что наблюдаемые различия в параметрах керамики легированных различными элементами являются следствием формирования во время легирования различных геометрических и композитных структур на основе наногранул. Примеры этих структур представлены на Рисунке 3.15.

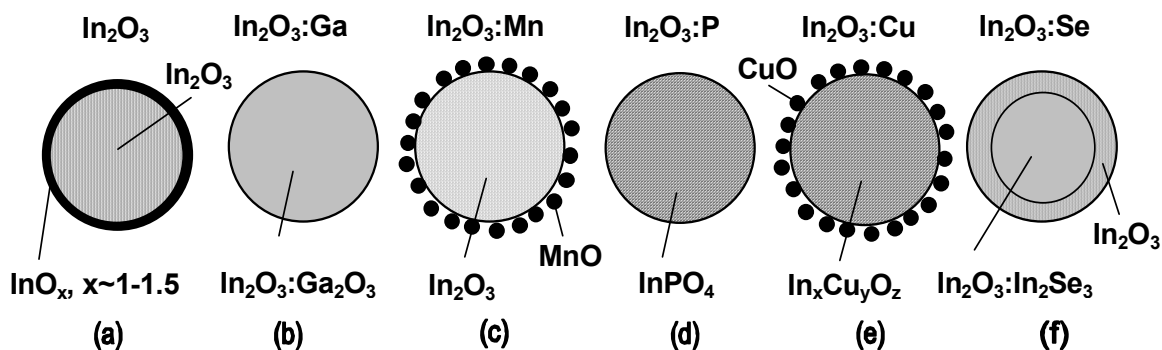


Рис. 3.15. Варианты композитных и пространственных структур наногранул легированного  $\text{In}_2\text{O}_3$  (a–f).



Формирование структуры f-типа, мы связываем с низкой химической стабильностью соединения  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и высокой летучестью оксида  $\text{SeO}_2$ . Как известно процесс производства керамики включает обработку при температурах выше температуры распада  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Кроме того, при анализе газочувствительных характеристик легированной керамики необходимо учитывать, что увеличение концентрации добавки, особенно в области предельной растворимости, может сопровождаться изменением структуры зерна. Например, при увеличении концентрации Ga в  $\text{In}_2\text{O}_3$  возможен переход от структуры b-типа к структуре e-типа.

### **3.5. Влияние легирования на скорость и селективность газового ответа керамики $\text{In}_2\text{O}_3$ .**

Тестирование газовых сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  керамики в нестационарном переходном режиме показало, что они обладают хорошим быстродействием. В большинстве случаев даже при рассеиваемой электрической мощности 60–70 мВт, что соответствует температуре в активной зоне  $\sim 200^\circ\text{C}$ , время ответа не превышает 60 сек, а время восстановления не превышает 3 мин. С ростом рабочей температуры характеристические времена существенно уменьшаются и не превышают 5–10 сек.

Однако когда рабочая температура превышает оптимальные рабочие температуры, соответствующие максимуму газового ответа, для нелегированных образцов наблюдается длинновременной дрейф газочувствительных характеристик. Характеристические времена становятся больше 2 мин. Введение легирующих добавок, таких как Al, Zn, Ni, Cu, Ga и Fe способствует подавлению этого эффекта, что указывает на положительный стабилизирующий эффект легирования  $\text{In}_2\text{O}_3$ . В таких сенсорах даже при рассеиваемой сенсором мощности 200 мВт какой-либо нестабильности, характерной для нелегированных образцов, обнаружено не было. При легировании фосфором такого стабилизирующего эффекта не было отмечено.

Указанная нестабильность параметров газовых сенсоров на основе нелегированной керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$ , по-видимому, является следствием восстановления  $\text{In}_2\text{O}_3$  в процессе взаимодействия с восстанавливающими газами [107], а отсутствие такого эффекта в газовых сенсорах на основе легированного  $\text{In}_2\text{O}_3$  может указывать на более высокую термодинамическую стабильность такой оксидной керамики [108]. Анализируя газочувствительные характеристики газовых сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легированного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1вес.%), можно предположить, что добавление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  стабилизирует решёточный

кислород в  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Последнее очень важно для  $\text{In}_2\text{O}_3$  газовых сенсоров. Как известно,  $\text{In}_2\text{O}_3$  проявляет невысокую стабильность электрофизических свойств, в том числе проводимости, при  $T_{\text{раб}} > 200^\circ\text{C}$  в атмосфере с пониженной концентрацией кислорода.

Улучшение селективности к конкретным газам – это другой важный результат легирования  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Влияние легирования на селективность газового ответа к  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  представлено на Рисунке 3.16.

Здесь под селективностью ответа в случае сравнения двух различных газов понимается отношение газовых ответов, и она была рассчитана как отношение максимумов газового ответа к этим газам при стандартных концентрациях. Видно, что легирование матрицы  $\text{In}_2\text{O}_3$  может существенно улучшить её селективность. Так например при введении  $\text{Cu}$  газовые сенсоры приобретают высокую чувствительность к  $\text{H}_2$  в атмосфере содержащей  $\text{CH}_4$ , при введении фосфора газовые сенсоры хорошо детектируют  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  в атмосфере содержащей  $\text{CO}$ , а при введении  $\text{Mn}$  газовые сенсоры приобретают хороший газовый ответ к  $\text{CH}_4$  в атмосфере  $\text{H}_2$ . Введение в  $\text{In}_2\text{O}_3$  керамику  $\text{Cu}$  и  $\text{P}$  подавляет чувствительность к озону. В результате введение таких элементов, как  $\text{Cu}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Al}$ , улучшает селективность к  $\text{H}_2$  в атмосфере озона.

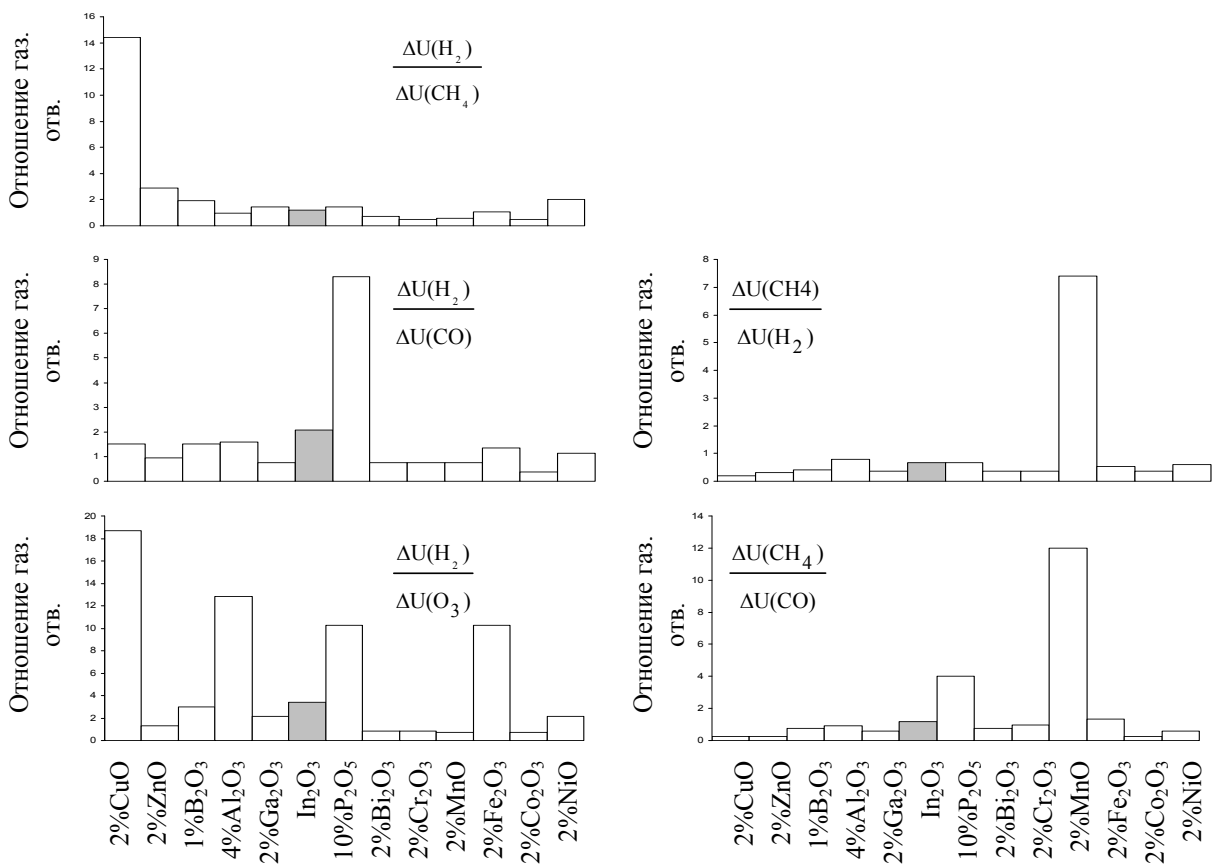


Рис. 3.16. Влияние легирования на селективность газового ответа для различных парных комбинаций газов.

### 3.6. Влияние влажности воздуха на газовый ответ одноэлектродных газовых сенсоров на основе $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Влияние влажности воздуха на газочувствительные параметры оценивалось по относительному изменению падения напряжения на сенсоре при смене влажности окружающей атмосферы. Для этого использовались следующие измерительные циклы: сухой воздух (1–3 %RH) ↔ влажный воздух (35–40 %RH) и 0.2 %CO + сухой воздух ↔ 0.2 %CO + влажный воздух. В абсолютных единицах 1–3 %RH соответствует при комнатной температуре примерно 250–750 ppm, а вторая величина, т.е. 35–40%RH ~9000 ppm. Результаты этих измерений приведены на Рисунке 3.17.

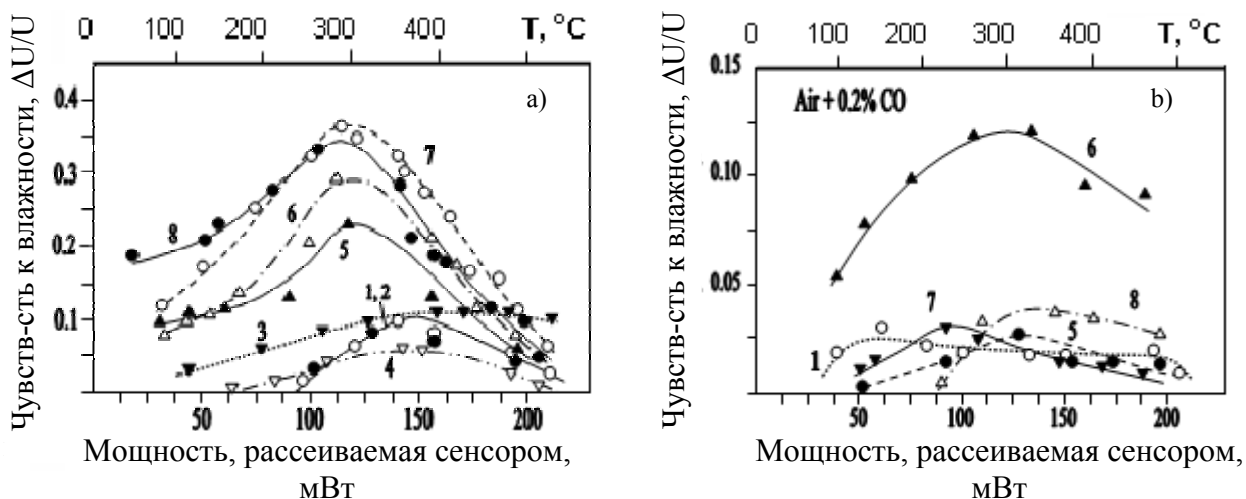


Рис. 3.17. Чувствительность сенсоров  $\text{In}_2\text{O}_3$  к влажности воздуха при измерительных циклах: сухой воздух ↔ влажный воздух (а), CO + сухой воздух ↔ CO + влажный воздух (б). 1 –  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (2%); 3 –  $\text{P}_2\text{O}_5$  (10%); 4 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4%); 5 –  $\text{ZnO}$  (2%); 6 –  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (4%); 7 –  $\text{B}_2\text{O}_3$  (1%); 8 –  $\text{CuO}$  (2%).

Кроме того, мы провели сравнительные тесты газового ответа к CO (40 ppm) и  $\text{CH}_4$  (4000 ppm) в синтетическом воздухе с различной влажностью. Результаты влияния влажности воздуха на газовый ответ некоторых сенсоров к CO и  $\text{CH}_4$  представлены на Рисунке 3.18. Видно, что во влажной атмосфере ответы сенсоров уменьшаются, но основные изменения имеют место в интервале 1–20 % RH. Как известно, в реальных условиях эксплуатации газовых сенсоров влажность воздуха варьирует в пределах 20–75% RH. Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что данные сенсоры

имеют хорошую стабильность рабочих параметров по отношению к влажности воздуха в реальных условиях работы.

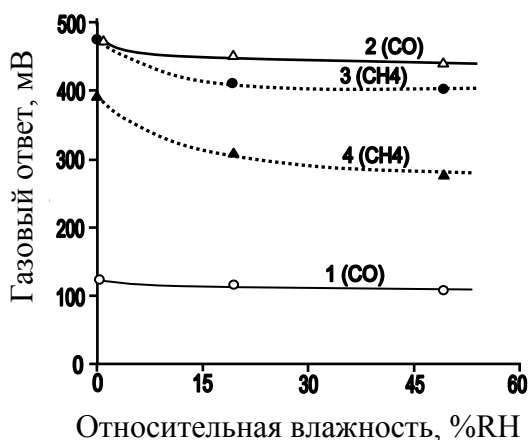


Рис. 3.18. Влияние влажности воздуха на газовый ответ сенсоров  $\text{In}_2\text{O}_3$  к CO (400 ppm) (1, 2) и  $\text{CH}_4$  (4000 ppm) (3, 4). 1, 3:  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5$  (1 вес. %); 2, 4:  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$  (1 вес. %).

Видно, что легирование оксидной матрицы  $\text{In}_2\text{O}_3$  влияет не только на её газовую чувствительность к данному газу, но и на чувствительность к влажности окружающего воздуха. Из всех исследуемых газовых сенсоров образцы на основе нелегированной керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$  и керамики, легированной Al и Ga при низких концентрациях, являются наиболее стабильными по отношению к влажности. Легирование другими элементами, такими как Cu, Zn, В и Ga, приводит к усилению влияния влажности воздуха на сопротивление сенсора. Наиболее сильное влияние влажности воздуха на газочувствительные характеристики наблюдалось для керамики  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легированной В и Cu. Легирование Ga приводит к увеличению чувствительности к состоянию окружающей атмосферы, а именно к наличию влаги, только когда его концентрация больше 2 вес. %.

Интересно отметить, что чувствительность сенсоров к влажности воздуха на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легированного фосфором оказалась неожиданно низкой. При ожидаемом формировании  $\text{P}_2\text{O}_5$  в  $\text{In}_2\text{O}_3$  керамики такое поведение из-за высокой гигроскопичности  $\text{P}_2\text{O}_5$  было бы невозможно. Это подтверждает, что в ходе синтеза  $\text{In}_2\text{O}_3$  керамики в присутствии фосфора происходят фазовые взаимодействия, приводящие к образованию в оксидной матрице более термодинамически стабильного широкозонного материала  $\text{InPO}_4$ . В [109] было показано, что между  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  уже при температурах  $\sim 400^\circ\text{C}$  возможно протекание реакции приводящей к образованию  $\text{InPO}_4$ . Кроме того, наличие  $\text{InPO}_4$  подтверждает проведённое рамановское исследование (Рисунок 3.11). Хорошая

чувствительность газовых сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{P}$  к  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  в атмосфере содержащей  $\text{CO}$  и низкая чувствительность этих сенсоров к влажности воздуха делает перспективным дальнейшее изучение данного материала.

Интересно отметить, что газовые сенсоры на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  значительно более чувствительны к изменению влажности воздуха при использовании измерительного цикла сухой воздух  $\rightarrow$  влажный воздух, чем при использовании измерительного цикла  $\text{CO} +$  сухой воздух  $\rightarrow \text{CO} +$  влажный воздух. Если в первом случае изменение  $\Delta U/U$  при изменении относительной влажности воздуха от 1–5 % до 35–40 % достигает более 0,3 исходной величины падения напряжения на газовом сенсоре, то для второго цикла эти изменения  $\Delta U/U$  не превышают 0,04. Указанное различие во влиянии влажности воздуха на поведение газовых сенсоров возможно лишь в том случае, когда поверхностные  $\text{OH}$ -группы участвуют в реакции детектирования газа и удаляются с поверхности в первую очередь [110]. Приведенные результаты интересны с точки зрения анализа механизма газового ответа газовых сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

### **3.7. Оценки порогов чувствительности прототипов одноэлектродных сенсоров на основе $\text{In}_2\text{O}_3$ с различными добавками.**

В данном параграфе приводятся оценки обнаружительной способности или порога чувствительности к газу изученных прототипов сенсоров для легирующих добавок, показавших наилучшую чувствительность к восстанавливающим ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) и окисляющим ( $\text{O}_3$ ) газам. Для одноэлектродных сенсоров этот параметр в большей степени отражает величину чувствительности к газу, чем абсолютный или относительный газовый ответ. Данные оценки были проведены на основе измерения концентрационных зависимостей сенсорного ответа, как правило, в диапазоне  $\sim 100 - 4000$  ppm представленных ранее в параграфе 3.2 и в [88,90], и их аппроксимации к низким значениям концентраций газов.

Таблица 3.1. Влияние легирования на порог чувствительности одноэлектродных сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  к  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_3$ .

Добавка	Порог чувствительности для $\text{CO}$ , ppm	Порог чувствительности для $\text{H}_2$ , ppm	Порог чувствительности для $\text{CH}_4$ , ppm	Порог чувствительности для $\text{O}_3$ , ppb
н.л.	20	15-20	25-40	100
4% Ga	3	8-10	10	20
10% P	30	4-5	7	200
2% Cu	10	15	200	500-1000
2% Zn	10-15	80-100	40	30

### 3.8. Заключение к главе 3.

Модификация  $\text{In}_2\text{O}_3$  керамики путём введения различных добавок, включая оксиды элементов I–V групп и переходных металлов, с концентрацией ~1–10 вес.% является многообещающим методом для улучшения газочувствительных характеристик газовых сенсоров на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Были выяснены принципиальные моменты физико-химического влияния добавок на электрофизические и газочувствительные свойства керамики на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  и предложены модели позволяющие объяснить природу их поведения. Оказалось, что в ряде случаев обнаруженное поведение и донорно-акцепторная природа добавок прямо противоположны ожидаемым. Причиной этого является сложная электронная структура комплексов, образуемых атомами лигатуры в объеме и на поверхности основного оксида, и сама пространственная и электронная структура  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Термодинамический анализ теплоты образования оксидов добавок оказался весьма плодотворным в предсказании каталитической и хемосорбционной активности и связи с газовым ответом конкретной добавки. Благодаря детальному анализу рамановских спектров стало возможным обнаружение и предсказание различных композитных и пространственных структур, образуемых при легировании и представляющих достаточно сложную матрицу наногранул основного оксида и его соединений с добавками.

Было показано и сделаны следующие выводы:

1. легирование оксидами Cu (2%), Zn (2%), В (1%) и Ga (2–4%) улучшает чувствительность к  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в 1.2–2 раза, модифицирование  $\text{In}_2\text{O}_3$  добавками P (10%) и Ga (2–4%) улучшает газовый ответ к  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$  в 1.5–2 раза;

2. в то же время легирование приводит к некоторому сдвигу чувствительности в высокотемпературную область, что связано с изменениями в процессе хемосорбции кислорода;
3. селективность сенсоров улучшается при введении: Cu (2%) для  $H_2(CH_4)$  ~ в 8 раз, P для  $H_2(CO)$  ~ в 4 раза и  $CH_4(CO)$  ~ в 3 раза, Mn для  $CH_4(H_2)$  ~ в 8 раз, Cu, Al, Fe, P для  $H_2(O_3)$  ~ в 2–4 раза (в скобках указан газ, чувствительность к которому подавлена);
4. 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;
5. введение Ga и Al, подавляет чувствительность к влажности в ~ 1.3–2 раза, в остальных случаях легирование увеличивает чувствительность сенсоров к влажности;
6. наблюдаемые различия сенсорных свойств керамики, легированных различными элементами являются следствием формирования во время легирования различных и композитных и пространственных структур на основе наногранул. Это означает, что наряду с объемным и поверхностным легированием кристаллитов основной фазы при некотором уровне в концентрации добавок становится возможным и появление новой фазы, как в объеме, так и на поверхности кристаллитов основной фазы.

#### 4. ИЗУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК SnO<sub>2</sub>, ЛЕГИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА.

В данной главе изучены структурные и газочувствительные характеристики тонких пленок SnO<sub>2</sub>, легированных металлами переходной группы 4 периода в достаточно широком диапазоне концентраций. Необходимо отметить, что систематических исследований такого рода пленок полученных методом спрей-пиролиза в литературе по газовой сенсорике не обнаруживается. Это и обусловило наш интерес к таким объектам. Наиболее интересные результаты с точки зрения газочувствительных свойств были нами получены для пленок легированных Co и Cu. Результаты, связанные с изучением такого рода свойств этих пленок и механизмов, ответственных за их проявление, представлены в разделах 4.2 и 4.3. Результаты представленные в данной главе опубликованы в следующих оригинальных работах автора [68,84,85,111,112].

##### 4.1. Закономерности влияния легирования на морфологию плёнок.

Как известно, предельная растворимость многих оксидов в SnO<sub>2</sub> не превышает 0.5–1.0 вес.% [113–115]. Поэтому при легировании на уровне 1–16 ат.% нами ожидалось появление на спектрах РД добавочных пиков, связанных с дифракцией рентгеновских лучей на кристаллической решётке второй оксидной фазы. Однако в пределах экспериментальной погрешности мы не наблюдали добавочных пиков, соответствующих другим оксидам даже при концентрации легирующей добавки превышающей 16 ат.% (Рисунки 4.1 и 4.2).

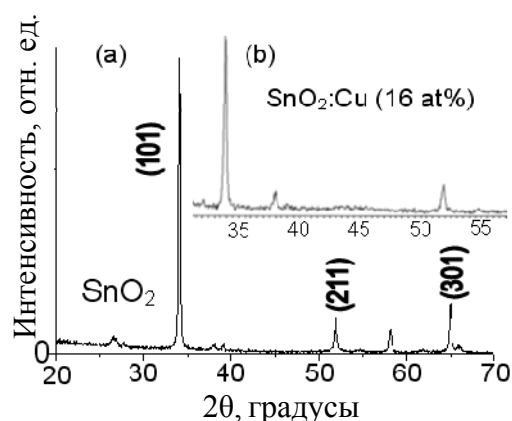


Рис. 4.1. Рентгеновский спектр нелегированных (а) и легированных (b) плёнок SnO<sub>2</sub>: (d~250 нм, T<sub>пир</sub>=350°C).

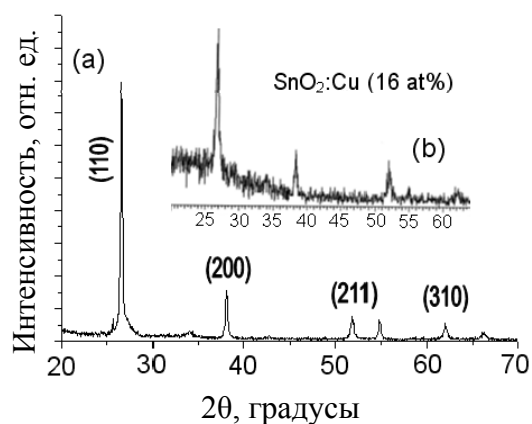


Рис. 4.2. Рентгеновский спектр нелегированных (а) и легированных (b) плёнок SnO<sub>2</sub>: (d~50–70 нм, T<sub>пир</sub>=450°C).



Как оказалось, легирование в используемых пределах концентраций, не меняет основные закономерности влияния  $T_{\text{рут}}$  и толщины плёнки на вид дифракционной картины  $\text{SnO}_2$ , определённой в [20,74]. Было найдено, что, как и для нелегированных плёнок  $\text{SnO}_2$ , имеющих структуру касситерита, на спектрах РД легированных плёнок  $\text{SnO}_2$ , полученных при низких  $T_{\text{рут}}$  (350 °С), доминируют пики, обусловленные РД от плоскости (101) (Рисунок 4.1), тогда как при  $T_{\text{рут}}=450^\circ\text{C}$  начинают доминировать пики, связанные с РД от плоскостей (110) и (200) (Рисунок 4.2). Легирование только немного меняет отношение интенсивностей этих пиков.

Между тем, данные РМА свидетельствуют, что введённые примеси действительно присутствуют в оксидной матрице в количестве близком к введённому в исходный раствор, используемый для распыления. Например, если концентрация легирующих элементов в распыляемом растворе составляла 16 ат.%, концентрация Co, Cu и Fe в плёнках  $\text{SnO}_2$ , оцененная методом РМА составляла 10–15, 10–12 и 10–13 ат.%, соответственно. Исследуемые плёнки были осаждены при  $T_{\text{рут}}=450^\circ\text{C}$ .

Таким образом, результаты РМА подтверждают, что второй оксид должен присутствовать в осажденной пленке  $\text{SnO}_2$ . Отсутствие характерных дифракционных пиков обусловленных присутствием второй металлооксидной фазы позволяет сделать вывод, что эти оксиды находятся в очень мелкодисперсном состоянии. Как было установлено в работах [45,104,116], только для кристаллитов с размером, превышающим 2–3 нм, на дифракционной картине должны появляться чёткие пики. Изучение двухфазных систем, в которых концентрация второй оксидной фазы мала, но выше предела растворимости, показало, что вторая фаза, как правило, является мелкодисперсной и формируется на поверхности зёрен основного оксида.

#### ***4.1.1. Влияние легирования на размеры зерна $\text{SnO}_2$ .***

Как было показано в [69,71–73], использование добавок оксидов металлов таких как Co, Ta, Er, Nb при синтезе порошка  $\text{SnO}_2$  методом золь-гель с последующим отжигом при  $T_{\text{ан}}=700\text{--}950^\circ\text{C}$ , задерживает рост размера зерна по сравнению с нелегированным материалом. Обычно, легированный порошок  $\text{SnO}_2$  после отжига имеет размер зерна в 2–5 раз меньше, чем нелегированный. Нами было установлено, что легирование диоксида олова методом спрей-пиролиза также приводит к изменениям в морфологии плёнок. На Рисунках 4.3 и 4.4 представлены снимки СЭМ соответственно нелегированной и легированных плёнок  $\text{SnO}_2$  осаждённых при  $T_{\text{рут}}=450^\circ\text{C}$ .

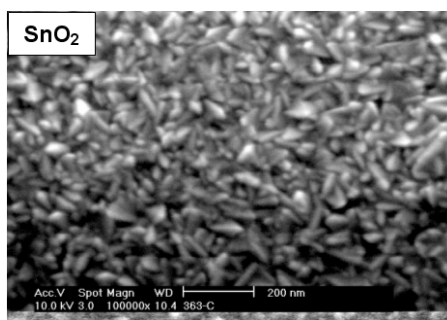


Рис. 4.3. Снимок СЭМ нелегированной плёнки SnO<sub>2</sub> (d~120 нм, T<sub>пуг</sub>=450°C).

Однако уменьшение размера зерна установленное на базе данных РД и снимков СЭМ, не было столь значительным, как для порошков SnO<sub>2</sub>, полученных авторами [71–73]. По данным, представленным в Таблице 4.1 и на Рисунке 4.5, можно сказать, что изменение среднего размера зерна не превышает 40 % от начального размера кристаллитов во всём диапазоне легирования плёнок. Следует отметить, что изменение среднего размера зерна сильно зависело от T<sub>пуг</sub> и толщины плёнки. Так значительное уменьшение размера зерна наблюдалось только для достаточно тонких плёнок (Рисунок 4.5). Необходимо отметить, что относительно слабое влияние легирующих добавок в пределах концентрации 0–16 ат.% на размеры зерна SnO<sub>2</sub> хорошо согласуется с результатами [27,70,117].

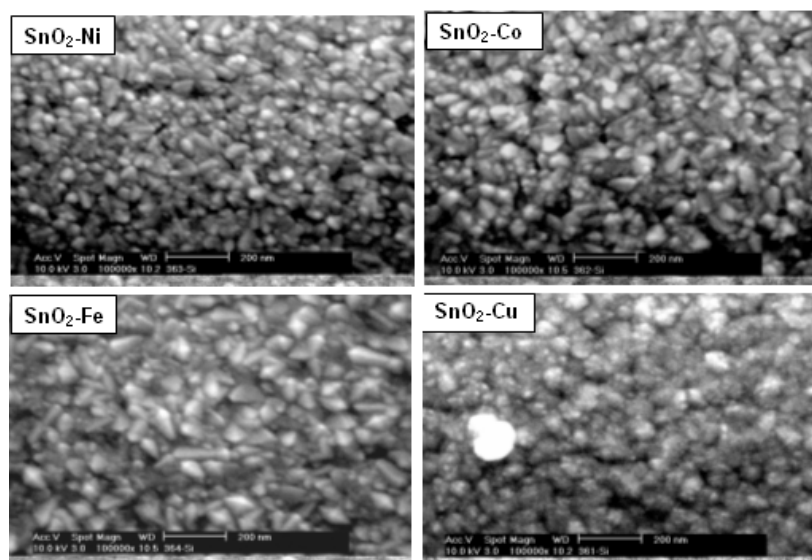


Рис. 4.4. Снимки СЭМ плёнок SnO<sub>2</sub>, легированных Ni, Co, Fe и Cu (16 ат. %) (d~120 нм, T<sub>пуг</sub>=450°C).

Таблица 4.1. Влияние легирования на средний размер зёрен и агломератов в плёнках SnO<sub>2</sub> (d ~ 120 нм, T<sub>пуг</sub>=450°C). (Концентрация добавок в растворе спрея ~ 16%, <t> – средний размер зерна, (110) – средний размер зерна в плоскости (110) параллельной подложке.)

Легировующий элемент	Размер зерна, нм				Размер агломератов, нм	
	АСМ	СЭМ	РД		АСМ	СЭМ
			(110)	<t>		
–	23±6	23±7	32	27	60–90	30–90
Cu	18±6	18±7	25	18	70–120	100–150
Co	24±6	23±6	26	25	70–120	60–80
Ni	22±5	21±5	27	22	60–90	50–80
Fe	22±8	22±6	21	23	60–80	40–90

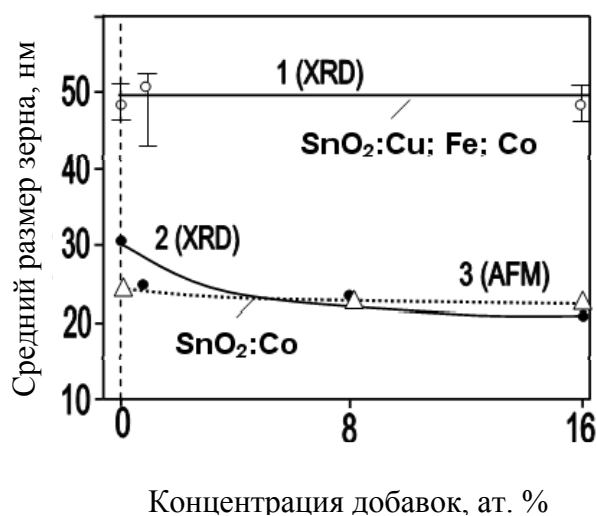


Рис. 4.5. Влияние концентрации добавок на размер зерна плёнок толщиной (1) ~ 400 нм, (2, 3) ~ 120 нм, T<sub>пуг</sub>=450°C: (1, 2) – размер зерна определённый методом РД; (3) – методом АСМ.

В соответствии с данными измерений РД (Таблица 4.1), полученными для плоскости SnO<sub>2</sub> (110), легирование железом обеспечивает максимальное уменьшение размера зерна. В это же время, в соответствии с данными измерений СЭМ и АСМ, легирование медью приводит к максимальному влиянию на морфологию плёнок (Рисунки 4.3 и 4.4). Кроме того, мы установили, что легирование Cu сопровождается максимальным уменьшением

интенсивности (~ 2 раза) пиков РД (Таблица 4.2). Легирование Fe приводит к почти такому же уменьшению интенсивности пиков РД. Легирование кобальтом и особенно никелем слабо влияет на интенсивность пиков РД.

Таблица 4.2. Влияние легирования на интенсивность РД от плоскости (110).  
(Концентрация добавок в растворе спрея ~ 16%.)

$T_{\text{пыр}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{нм}$	Легировующий элемент	Интенсивность РД (110)
350	250±20	–	80±5
		Cu	52±5
450	120±10	–	356±20
		Cu	158±15
		Fe	189±15
		Co	308±20
		Ni	365±20
450	400±20	–	1660±50
		Cu	1620±50
		Fe	1670±50
		Co	1400±40

Анализ полученных результатов, а именно значительное уменьшение в интенсивности пиков РД на фоне незначительного изменения среднего размера кристаллитов позволяет сделать следующий вывод. Наблюдаемый эффект – это следствие увеличения в осаждённых легированных плёнках SnO<sub>2</sub> содержания мелкодисперсной основной фазы, т.е. SnO<sub>2</sub>, которая, так же как и мелкодисперсная фаза второго оксида, не влияет на положение пиков РД. Мы предполагаем, что второй оксид создаёт добавочные многочисленные центры кристаллизации для роста SnO<sub>2</sub>. Рост плёнки SnO<sub>2</sub> во время осаждения имеет место не только благодаря увеличению размеров кристаллитов появляющихся на первой стадии роста, но и благодаря появлению новых зёрен-кластеров SnO<sub>2</sub> на поверхности основных кристаллитов, при этом значительно меньших по размеру по сравнению с уже существующими кристаллитами. Таким образом, введение второй фазы создает новый канал массопереноса для квазимолекул SnO<sub>2</sub> и их конечного формирования в виде мелкодисперсных гранул наряду с основными, значительно

большими по размеру. Мы также полагаем, что эта аморфно-подобная фаза  $\text{SnO}_2$  заполняет пространство между кристаллитами и способствует уплотнению металлооксидной матрицы, то есть уменьшению газопроницаемости осаждённых легированных плёнок  $\text{SnO}_2$ . Схематическая диаграмма структуры легированных плёнок  $\text{SnO}_2$ , включая мелкодисперсную фазу, представлена на Рисунке 4.6.



Рис. 4.6. Схематическая диаграмма структуры легированных плёнок  $\text{SnO}_2$ .

Мы считаем, что такие добавки как медь и железо обеспечивают максимальное увеличение содержания такой мелкодисперсной фазы  $\text{SnO}_2$ . Снимки АСМ осаждённых плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$  (Рисунок 4.7) подтверждают наш вывод. Видно, что на снимках зёрна  $\text{SnO}_2$  плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$  с максимальным содержанием мелкодисперсной фазы, обладают размытыми границами на изображении. Размытые изображения границ зёрен появляются из-за низкого разрешения аппаратуры АСМ, которое не позволяет различить мелкодисперсные зёрна, расположенные на поверхности кристаллитов основного оксида. В тоже время зёрна плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ , характеризующиеся, согласно данным РД, минимальным содержанием мелкодисперсной фазы, имеют на снимках чётко выраженные границы изображений.

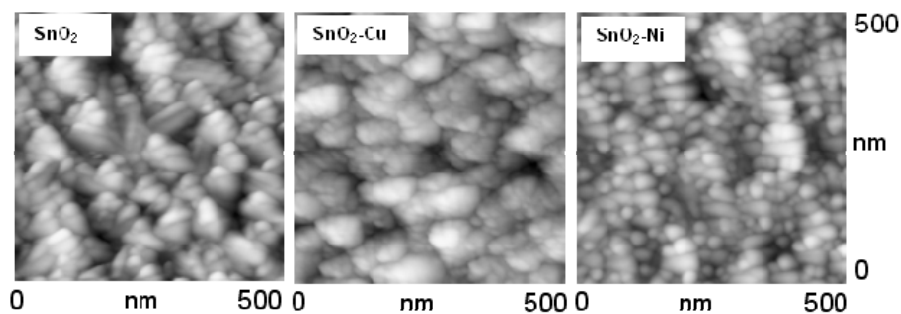


Рис. 4.7. Снимки АСМ (500 x 500 нм) нелегированной и легированных Cu и Ni (16 ат. %) плёнок  $\text{SnO}_2$  ( $d \sim 120$  нм,  $T_{\text{рфт}} = 450^\circ\text{C}$ ).

Необходимо отметить, что возможность одновременного присутствия в плёнках диоксида олова кристаллитов и мелкодисперсной аморфноподобной фазы было экспериментально подтверждено в [118]. Авторы этой работы наблюдали около 50% такой аморфноподобной фазы в плёнках SnO<sub>2</sub>, полученных методом химического вакуумного осаждения. Присутствие мелкодисперсной фазы SnO<sub>2</sub> также подтвердил термический отжиг наших пленок [119] при высоких температурах (>850 °C). После отжига эта фаза практически исчезала, коалесцируясь и давая рост основным кристаллитам. Это подтвердили все структурные методы (РД, СЭМ, АСМ) регистрируя радикальные изменения в морфологии пленок.

Проведя анализ полученных результатов, мы заключили, что при определённых условиях (сохранение режима осаждения и постоянной толщины плёнки) интенсивность пиков РД может считаться параметром, характеризующим кристалличность изучаемого материала. Чем меньше интенсивность пиков РД, тем хуже кристалличность изучаемого оксида металла, то есть больше содержание мелкодисперсной аморфноподобной фазы в изучаемой плёнке.

Следует отметить, что присутствие большого количества мелкодисперсной фазы, которая не участвует в формировании рентгеновской картины, вынуждает нас быть более осторожными с количественными оценками, сделанными на основе данных РД. В этом случае мы получаем информацию в большей степени о зёрнах, вносящих вклад в рентгеновскую картину, то есть в первую очередь о кристаллитах зарождающихся на начальной стадии роста и выросших на всю толщину плёнки. Недостаточно высокое разрешение СЭМ может также быть причиной в определении реальных размеров кристаллитов. При слабом разрешении, особенно в случае, когда в оксиде присутствует мелкодисперсная фаза, заполняющая пространство между кристаллитами, агломераты могут быть приняты за отдельные зёрна.

Сравнивая результаты, полученные на основе изучения различных плёнок SnO<sub>2</sub>, можно заключить, что добавки влияют как на морфологию плёнок, так и размеры зерна более сильно для плёнок осаждённых при низких температурах. Влияние добавок на структуру плёнок осаждённых при T~450°C не столь значительно, как для плёнок осаждённых при T~350°C.

Наши эксперименты также показывают, что влияние добавки на структуру плёнки зависит от толщины плёнки. Например, влияние добавок сильнее для тонких плёнок. Если для плёнок с толщиной ~400 нм как средний размер зёрен, так и интенсивность пиков РД практически не изменялись при легировании, то для плёнок с толщиной <100 нм это

влияние было заметно (Рисунок 4.5 и Таблица 4.2). Это означает, что влияние легирующих добавок более существенно на начальных стадиях роста плёнки.

#### 4.1.2. Влияние легирования на агломерацию плёнок $\text{SnO}_2$ .

Анализируя данные исследований РД и СЭМ, мы установили различие в размерах зёрен, оцененных для толстых ( $\sim 400$  нм) плёнок  $\text{SnO}_2$  на основе этих методов. Размер зерна, полученный из измерений со снимков СЭМ для толстых плёнок  $\text{SnO}_2$ , был значительно больше, чем рассчитанный на основе данных РД. Если количественные оценки на основе СЭМ плёнок нелегированного и легированного железом  $\text{SnO}_2$  толщиной  $\sim 400$  нм ( $T_{\text{рyт}}=450^\circ\text{C}$ ) (Рисунок 4.8) приводят к значениям размеров зёрен в пределах от 40 до 130 нм, то анализ данных РД показывает, что средний размер зерна равен  $\sim 40$  нм.

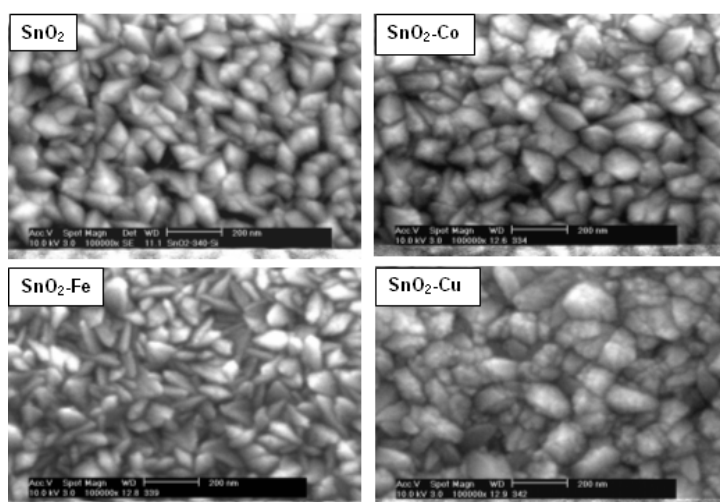


Рис. 4.8. Снимки СЭМ нелегированной и легированных Co, Fe и Cu (16 ат. %) плёнок  $\text{SnO}_2$  ( $d\sim 400$ , нм  $T_{\text{рyт}}=450^\circ\text{C}$ ).

В [20] мы предположили, что такое большое различие между результатами проведённых оценок может быть обусловлено особенностями роста зерна и присутствием механических напряжений неравномерно распределённых по толщине. Однако после более детального анализа снимков СЭМ и АСМ мы пришли к выводу, что кроме вышеперечисленных факторов, наблюдаемое различие обусловлено тенденцией к двойникованию кристаллитов  $\text{SnO}_2$ . Мы нашли экспериментальное подтверждение этого вывода в [120], посвящённой детальному изучению структуры плёнки  $\text{SnO}_2$  методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. В данной работе

наблюдался эффект многократного двойникования кристаллитов  $\text{SnO}_2$  с плоскостью двойникования параллельной плоскости решётки (101).

Если на снимках СЭМ сдвоенные кристаллиты выглядят как целые образования, то метод РД такие образования диагностирует, как состоящие из двух и более отдельных кристаллитов меньшего размера. Другими словами, большие образования, наблюдаемые на снимках СЭМ, это некоторого вида агломераты. Они могут быть определены по нехарактерной форме и по наличию огранки, несвойственной отдельным кристаллитам. Агломераты становятся видны чётче на снимках СЭМ  $\text{SnO}_2$ , легированного Cu и Co (Рисунок 4.8). Для  $\text{SnO}_2$ , легированного Ni и Fe, они не так чётко видны. Однако использование АСМ, имеющего лучшее разрешение, показало, что даже для этих плёнок, осаждённых при  $T < 450^\circ\text{C}$  образования, наблюдаемые на снимках СЭМ как цельные, представляли собой агломераты (Рисунок 4.9). Это относится как к плёнкам с толщиной 100 нм (Рисунки 4.3 и 4.4), так и к плёнкам с толщиной 400 нм (Рисунок 4.9). Изучение снимков АСМ показали, что агломераты, зависящие от размера и природы легирующей примеси, включают два и более кристаллитов.

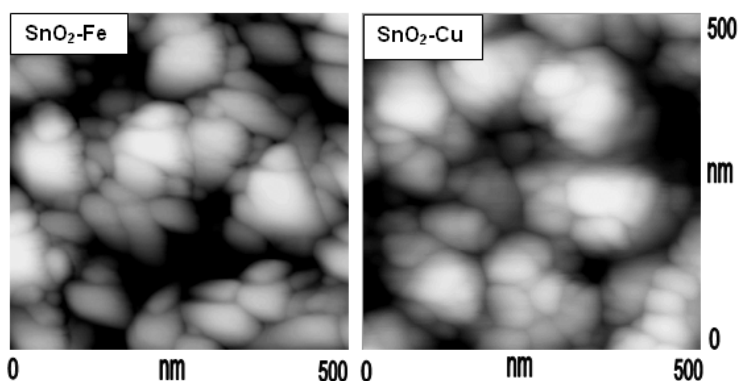


Рис. 4.9. Снимки АСМ (500 x 500 нм) плёнок  $\text{SnO}_2$  ( $d \sim 400$  нм,  $T_{\text{пуг}} = 450^\circ\text{C}$ ) легированных Fe и Cu (16 ат. %).

Было установлено, что форма агломератов зависит от  $T_{\text{пуг}}$ . При  $T_{\text{пуг}} \sim 350^\circ\text{C}$  агломераты имеют форму сферолитов, и их внешний вид не зависит от легирования (Рисунок 4.10). При  $T_{\text{пуг}} \sim 450^\circ\text{C}$  т.н. агломераты принимают форму октаэдрического типа (тетрагональная бипирамида) с чётко выраженной огранкой, характерной для отдельных кристаллитов (Рисунок 4.8).



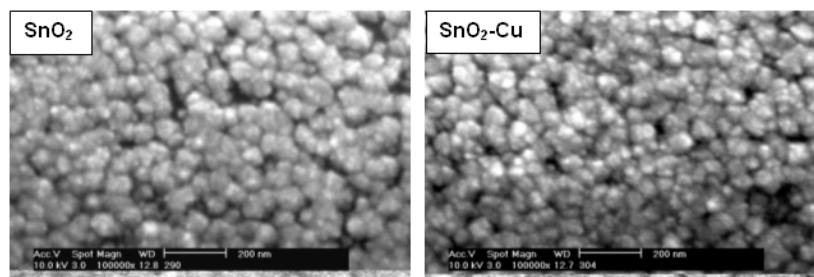


Рис. 4.10. Снимки СЭМ нелегированной и легированной Cu (16 ат. %) плёнок SnO<sub>2</sub> (d~80 нм, T<sub>пуг</sub>=350°C).

Анализ снимков СЭМ, представленных на Рисунке 4.8 также показывает, что форма агломератов зависит от природы используемой легирующей примеси. Если железо слабо влияет на форму агломератов, особенно для толстых плёнок, добавление никеля, кобальта, и особенно меди значительно меняет форму агломератов. В случае легирования Co агломераты становятся шире (в плоскости пленки) по сравнению с агломератами в нелегированном SnO<sub>2</sub>. При легировании Cu они трансформировались из октаэдрической формы в образования, которые не могут быть описаны ни одной из известных геометрических фигур.

Размер агломератов также зависит от легирующей добавки. Агломераты в плёнках SnO<sub>2</sub> легированных Cu были самыми большими. Если в нелегированных плёнках SnO<sub>2</sub> с толщиной ~ 120 нм (T<sub>пуг</sub>=450°C) размер агломератов был в пределах 60–90 нм; в плёнках SnO<sub>2</sub>, легированных медью, размер агломератов мог достигать 100–150 нм. Для плёнок легированных другими добавками, размер агломератов варьировал от 40 до 90 нм.

Таким образом, мы можем заключить, что роль легирующих добавок в формировании морфологии плёнки значительна. По всей видимости, природа легирующей добавки определяет специфику, как двойникования, так и агломерации кристаллитов во время роста плёнки SnO<sub>2</sub>.

## 4.2. Тонкие пленки SnO<sub>2</sub>, легированные кобальтом.

### 4.2.1. Газочувствительные характеристики плёнок SnO<sub>2</sub>, легированных Co.

Влияние легирования на температурные зависимости ответа сенсоров на основе SnO<sub>2</sub>:Co к озону и водороду представлено на Рисунках 4.11 и 4.12. Видно, что

легирование Co влияет на чувствительность SnO<sub>2</sub> к обоим газам независимо от толщины исследуемых плёнок.

Следует ещё отметить, что оптимизирующий эффект легирования Co не сопровождается сдвигом максимума чувствительности в низкотемпературную область, как это наблюдалось для палладия и платины [121–123]. Наоборот максимум чувствительности легированных образцов сдвигается в область высоких температур.

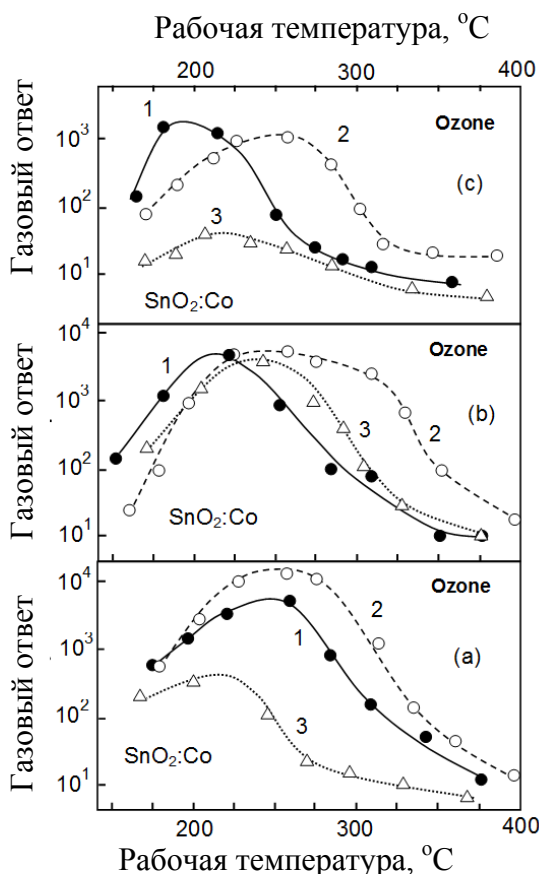


Рис. 4.11. Температурные зависимости газового ответа сенсоров на основе SnO<sub>2</sub>:Co к озону (1 ppm). (a)  $d \sim 25\text{--}30$  нм, 1: нелегированный, 2:  $C_{Co}=2\%$ , 3:  $C_{Co}=8\%$ ; (b)  $d \sim 60\text{--}80$  нм, 1: нелегированный, 2:  $C_{Co}=1\%$ , 3:  $C_{Co}=4\%$ ; (c)  $d \sim 250\text{--}300$  нм, 1: нелегированный, 2:  $C_{Co}=4\%$ , 3:  $C_{Co}=16\%$ .

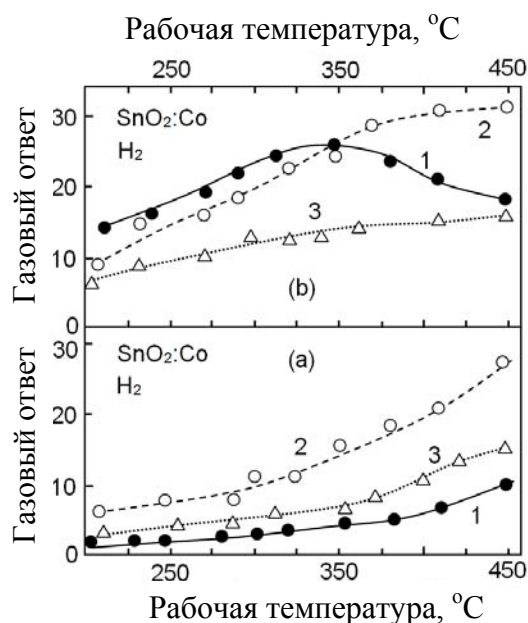


Рис. 4.12. Температурные зависимости газового ответа сенсоров на основе SnO<sub>2</sub>:Co к водороду (1000 ppm). (a)  $d \sim 60\text{--}80$  нм, 1: нелегированный, 2:  $C_{Co}=4\%$ , 3:  $C_{Co}=16\%$ ; (b)  $d \sim 250\text{--}300$  нм, 1: нелегированный, 2:  $C_{Co}=4\%$ , 3:  $C_{Co}=16\%$ .

На Рисунках 4.13 и 4.14 представлено влияние легирования на величину ответа сенсоров при детектировании восстанавливающего (H<sub>2</sub>) (Рисунок 4.13а) и окисляющего

(O<sub>3</sub>) (Рисунок 4.14) газов. Сенсорные ответы измерялись при фиксированных температурах, соответствующих максимуму чувствительности. Видно, что независимо от толщины плёнки, кривые чувствительности проявляют чёткий максимум при концентрациях легирующих добавок 2–4%. Учитывая, что при изменении толщины плёнки от 25 до 300 нм размер кристаллитов увеличивается от 6–8 нм до 30–40 нм [124,125], можно утверждать, что изменение размера кристаллитов не является главной причиной изменений в газочувствительных характеристиках, наблюдаемых во время процесса легирования.

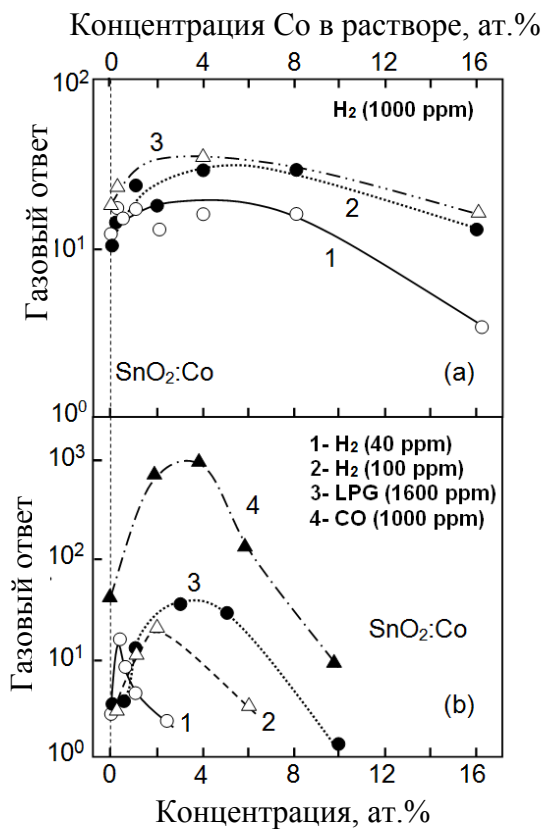


Рис. 4.13. Влияние концентрации Co на газовый ответ к H<sub>2</sub> сенсоров на основе SnO<sub>2</sub>:Co, изготовленных по тонкоплёночной (a) и толстоплёночной технологии (b). (a) 1: d ~ 25–30 нм; 2: d ~ 60–80 нм; 3: d ~ 250–300 нм, T<sub>pyr</sub>=450°C; (b) 1: [126]; 2: T<sub>oper</sub>=330°C [127]; 3: T<sub>oper</sub>=350°C [128]; 4: T<sub>oper</sub>=250°C [129].

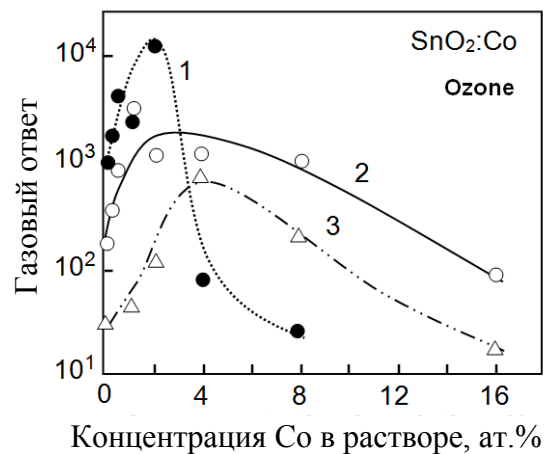


Рис. 4.14. Влияние концентрации Co на газовый ответ к озону (1 ppm) сенсоров на основе SnO<sub>2</sub>:Co (T<sub>pyr</sub>=270°C). 1: d ~ 25–30 нм; 2: d ~ 60–80 нм; 3: d ~ 250–300 нм.

Необходимо отметить, что вышеизложенная ситуация, то есть наличие максимума на кривых, связанных с зависимостью ответа сенсоров на основе  $\text{SnO}_2$  от концентрации легирующих добавок, достаточно типична для добавок, используемых для изменения газочувствительных свойств  $\text{SnO}_2$ . Так для сенсоров основе  $\text{SnO}_2:\text{Co}$ , разработанных по толстоплёночной технологии и технологии объемной керамики, максимум чувствительности наблюдался при этих же концентрациях легирующих добавок (Рисунок 4.13b). Это означает что эффект, наблюдаемый в наших экспериментах, имеет фундаментальную основу и не зависит от метода изготовления. Хотя максимум для тонкоплёночных сенсоров на зависимостях  $S=f(C_{\text{Co}})$ , полученных для восстанавливающих газов, не так чётко выражен как для керамических сенсоров. При малых концентрациях добавок нет такого резкого роста чувствительности, и соответственно нет резкого уменьшения чувствительности, пока не будет пройден некоторый порог концентрации. Существенное уменьшение ответа сенсоров на основе тонкоплёночных  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  наблюдалось только при концентрациях превышающих 8%. Тогда как для толстоплёночных сенсоров (керамик) на основе  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  резкое уменьшение ответа сенсора имеет место уже при концентрациях превышающих 2–4%. Однако при детектировании озона этот максимум чувствительности для тонкоплёночных сенсоров уже более выражен.

Значительное уменьшение времени ответа, наблюдаемое при низких концентрациях легирующих добавок, которое может достигать 1 порядка величины по сравнению с нелегированными образцами, является другим преимуществом сенсоров на основе  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  (Рисунки 4.15 и 4.16). Рисунок 4.15 отражает влияние легирования на время процессов ответа и восстановления, а Рисунок 4.16 представляет нормализованную зависимость изменения проводимости ( $[G(\infty)-G(t)]/[G(\infty)-G(0)]$ ), т.е. переходную характеристику ответа к озону для трёх концентраций легирующих добавок. Они имеют типичный для сенсоров на основе  $\text{SnO}_2$  вид [130]. Видно, что для очень тонких плёнок уменьшение времени ответа проявляется более чётко при концентрации легирования в пределах 1–3 ат.%. Для толстых плёнок этот эффект слабее. При дальнейшем увеличении концентрации добавки время ответа возрастает, достигая начального значения, и даже превосходя его. Схожий эффект также наблюдался ранее для сенсоров  $\text{SnO}_2$ , легированных Au и Pd [121,131]. Исходя из механизма газочувствительного эффекта, уменьшение времени ответа может быть связано как с уменьшением энергии активации адсорбции так и с увеличением скорости диффузионных процессов. Важно, что между изменением чувствительности и временем ответа наблюдается явная корреляция.

Минимум времени ответа и максимум чувствительности наблюдаются в одном и том же диапазоне концентраций.

Для времени восстановления не наблюдается какого-то оптимизирующего эффекта при легировании кобальтом (Рисунок 4.15). Более того, наблюдается некоторое увеличение его при легировании. Время восстановления увеличивается в 2–4 раза в зависимости от толщины плёнки. Ранее мы отмечали, что большое время восстановления это главный недостаток сенсоров озона на основе диоксида олова. Как видно, легирование кобальтом усугубляет этот недостаток.

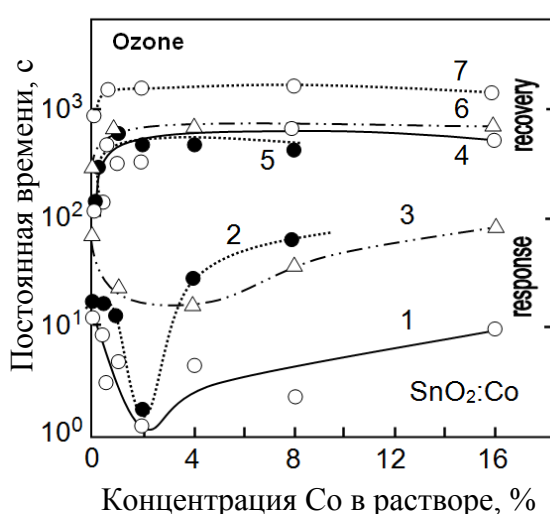


Рис. 4.15. Влияние концентрации  $\text{Co}$  на время ответа и время восстановления сенсоров на основе  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  ( $T_{\text{oper}}=220^\circ\text{C}$ ). 1–3: время ответа ( $\tau_{0,9}$ ), 4–7: время восстановления, 4–6:  $\tau_{0,5}$ , 7:  $\tau_{0,9}$ , 1 и 4:  $d \sim 25\text{--}30$  нм, 2 и 5:  $d \sim 60\text{--}80$  нм, 3, 6 и 7:  $d \sim 250\text{--}300$  нм.

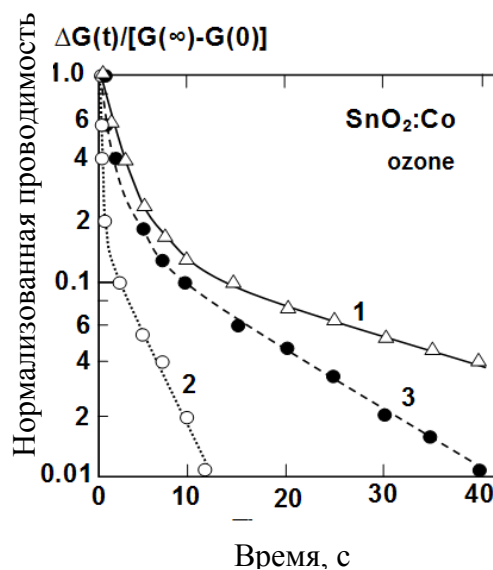


Рис. 4.16. Нормализованная зависимость изменения проводимости сенсоров на основе  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  при детектировании озона. “0” на оси времени соответствует началу запуска озона в измерительную ячейку:  $T_{\text{oper}}=220^\circ\text{C}$ ;  $d \sim 25\text{--}30$  нм; 1: нелегированный; 2:  $C_{\text{Co}}=1\%$ ; 3:  $C_{\text{Co}}=16\%$ .

#### 4.2.2. Морфологические, структурные и электрофизические факторы, влияющие на газочувствительные свойства при легировании $\text{Co}$ .

Для объяснения полученных результатов необходимо обязательно учитывать и рассматривать в той или иной степени комплексное влияние легирования на: 1)

морфологию плёнок (структуру), 2) объёмные электрофизические свойства  $\text{SnO}_2$ , обусловленные изменением концентрации точечных дефектов, 3) изменение межзёрненной высоты потенциального барьера, 4) изменение реакционной, каталитической активности поверхности, 5) изменение фазового состава в поликристаллической газочувствительной матрице плёнки.

### ***Морфологические (структурные изменения).***

Как уже было показано в 4.1, при малых концентрациях добавок ( $C_{\text{Co}} < 4\%$ ) влияние легирования на структуру плёнок минимально. Только при концентрации превышающей 8% имеет место изменение в морфологии плёнок (Рисунок 4.8). На Рисунке 4.8 представлены СЭМ снимки нелегированных и сильно легированных ( $C_{\text{Co}} = 16\%$ ) плёнок  $\text{SnO}_2$ . В частности, сильное легирование сопровождается уменьшением размера зерна. Анализ спектров РД легированных плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  также показал, что введение кобальта в пленку приводит к уменьшению среднего размера зерна, рассчитанного по полуширине пиков РД (Рисунок 4.5). При этом, чем больше концентрация добавки, тем меньше размер зерна.

Как известно, уменьшение размера зерна наиболее эффективный способ улучшения ответа сенсора [6,60,132,133]. Однако в нашем случае мы не наблюдали такого эффекта. Уменьшение среднего размера зерна, которое наблюдалось в сильно легированных плёнках, сопровождается резким падением чувствительности, а не ростом, как можно было бы предположить в этом случае (Рисунки 4.13 и 4.14). Кроме того, данные, представленные на Рисунках 4.13–4.15, свидетельствуют что максимум чувствительности и минимум времени ответа сенсоров на основе  $\text{SnO}_2$  легированного  $\text{Co}$  наблюдались при концентрациях добавок 2–4%, где изменения в размере зерна и морфологии плёнки минимальны. Таким образом, наблюдаемые изменения в газочувствительных свойствах плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Co}$ , включая улучшение при  $C_{\text{Co}} \sim 2\text{--}4\%$  и сильное ухудшение сенсорного ответа при  $C_{\text{Co}} > 4\text{--}6\%$  не связаны напрямую с изменениями текстуры плёнки и размера зерна, т.е. с видимыми изменениями морфологии пленки

Учитывая, что экстремумы на зависимостях  $S=f(C_{\text{Co}})$  и  $\tau_{\text{res}}=f(C_{\text{Co}})$  наблюдались при концентрациях близких к пределу растворимости  $\text{Co}$  в  $\text{SnO}_2$ , можно предположить, что изменения, имеющие место в газочувствительных свойствах плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Co}$ , с высокой степенью могут быть связаны с появлением второй фазы (оксида кобальта) в плёнках  $\text{SnO}_2$ . В соответствии с [115] предел растворимости кобальта в  $\text{SnO}_2$  не превышает 1–3%.

Анализ всех структурных данных проведенный в разделе 4.1 позволяет утверждать, что в интервале ~4–6% и даже при высоких концентрациях легирующих добавок вторая фаза  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  находится в плёнке  $\text{SnO}_2$  в очень мелкодисперсной форме. Эти, ненаблюдаемые стандартными методами морфологические изменения, по-видимому, ответственны за изменения в газочувствительных характеристиках сенсоров на основе  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  при  $C_{\text{Co}} > 4\%$ . В области  $C_{\text{Co}} > 8\%$ , как показали детальные исследования данных РД и СЭМ, описанные в 4.1, во время процесса осаждения в плёнках  $\text{SnO}_2$  формируется также и мелкодисперсная фаза  $\text{SnO}_2$ . Эта фаза заполняет пространство между кристаллитами и уменьшает пористость плёнок и газопроницаемость газочувствительной матрицы. Это в свою очередь приводит к ухудшению чувствительности и времени ответа сенсора.

Эффект двойникования растущих кристаллитов это другой структурный фактор, который может негативно влиять на газочувствительные свойства сильнолегированных плёнок  $\text{SnO}_2$ . В этом случае площадь контактов между кристаллитами растёт, и пористость плёнки уменьшается.

**Влияние легирования на электрофизические свойства.**

На Рисунке 4.17 показано влияние легирования на слоиное сопротивление плёнок  $\text{SnO}_2$ . Видно, что сопротивление имеет минимум в области концентраций  $C_{\text{Co}} \sim 1-2\%$ , соответствующей максимуму ответа сенсоров к  $\text{H}_2$  и озону (Рисунки 4.13 и 4.14).

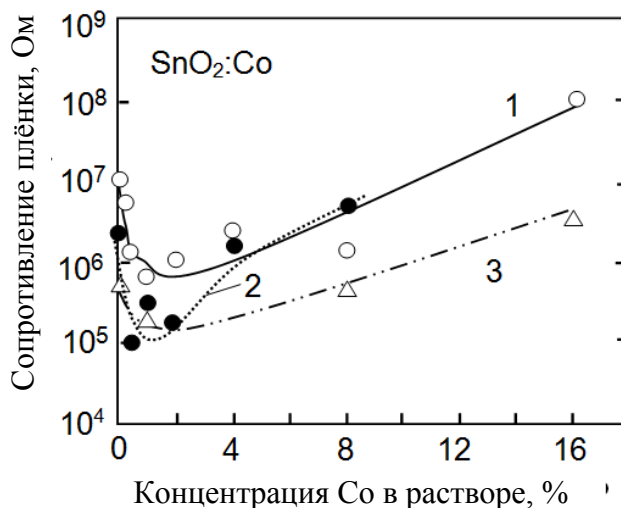


Рис. 4.17. Влияние концентрации Co на сопротивление плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Co}$ . 1:  $d \sim 25-30$  нм; 2:  $d \sim 60-80$  нм, 3:  $d \sim 250-300$  нм,  $T_{\text{oper}}=270^\circ\text{C}$ .

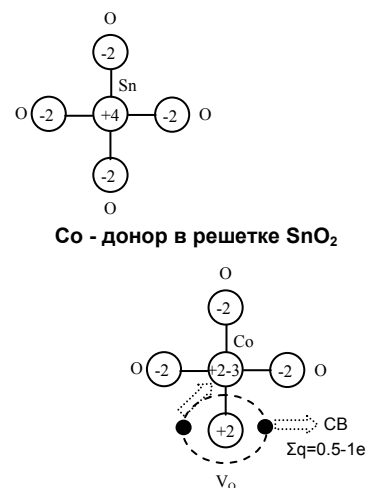


Рис. 4.18. Схема, описывающая механизм образования донорных состояний при легировании кобальтом  $\text{SnO}_2$ .

Следует отметить, что предсказание зависимости между электропроводимостью и газочувствительными свойствами оксидов металлов очень сложная задача, так как и проводимость плёнки и сенсорный ответ зависят от многих факторов. К ним относятся объёмная концентрация носителей заряда, пространственная упаковка зёрен и их размеры, а также поверхностные свойства, такие как хемосорбционная активность к данному газу, ориентация и стехиометрия поверхности и т. д. Изменение этих факторов не всегда проявляет однозначное влияние на сенсорные характеристики. Например, известно, что электрическая проводимость  $\text{SnO}_2$  определяется наличием в  $\text{SnO}_2$  собственных точечных дефектов и, в первую очередь, вакансиями кислорода [6,60].

Падение сопротивления плёнок при малых легирующих концентрациях, объясняется следующим образом. Известно, что ионный радиус кобальта (для  $\text{Co}^{2+}$   $r \sim 0.072\text{--}0.79$  нм) очень близок к ионному радиусу Sn (для  $\text{Sn}^{4+}$   $r \sim 0.083$  нм) и поэтому Co может замещать Sn в решётке  $\text{SnO}_2$ . Достоверность этого эффекта экспериментально подтверждалась во многих работах [134].

Однако основное оксидное состояние и  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  отличается от оксидного состояния основного атома решётки  $\text{Sn}^{4+}$ . В соответствии с рядом исследований атомы кобальта в решётке  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  находятся в оксидном состоянии  $2+$  [115,134]. 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  $\text{SnO}_2$  ( $C_{\text{Co}} \leq 1\text{--}2\%$ ). Это означает, что в данном случае мы имеем более сложную ситуацию. Исходя из представлений развитых в [115], встраивание атомов Co в зарядовом состоянии  $+2$  и координационным числом отличным от атома Sn (6) в решётку  $\text{SnO}_2$  будет приводить к образованию в соседнем узле кислородной вакансии (Рисунок 4.18). Именно ее появление и последующая ионизация 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  $\text{SnO}_2$ . Как мы отмечали ранее предел растворимости Co в  $\text{SnO}_2$  находится в диапазоне  $1\text{--}3\%$  [115,135]. 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 [135]



появление второй фазы оксида Co на поверхности кристаллитов SnO<sub>2</sub> сопровождается структурными нарушениями поверхности и локальными напряжениями в решетке. Это приводит к их распространению в объеме кристаллита с образованием и ростом концентрации структурных дефектов.

Необходимо отметить, что сильные изменения почти всех параметров легированных оксидов металлов при концентрации, превышающей предел растворимости добавок, и рост несовершенств в структуре SnO<sub>2</sub> – это типичные эффекты [136].

### *Механизм влияния легирования на газочувствительные характеристики SnO<sub>2</sub> легированного Co.*

В большинстве работ, анализирующих газочувствительные свойства легированных оксидов металлов [40,41,137], включая SnO<sub>2</sub>:Co [129,138] авторы полагают, что оптимизация газочувствительных свойств связана с присутствием на поверхности оксидов металлов кластеров каталитически активных металлов и образованием p-n переходов в двухфазных системах, таких как SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в нашем случае. Как известно Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [138] и CoO [139] являются материалами p-типа проводимости. Наши исследования показывают, что такой подход к объяснению результатов для объемно легированных оксидов металлов может быть ошибочным, несмотря на то, что кобальт это переходный металл, характеризующийся высокой каталитической активностью. Известно, что оксид кобальта это хороший центр для диссоциации озона (O<sub>3</sub>) и хороший катализатор для окисления CO и H<sub>2</sub> [140]. Это означает, что в соответствии с общим приближением, появление кластеров оксида Co на поверхности SnO<sub>2</sub> должно существенно увеличивать активность поверхности SnO<sub>2</sub> по отношению к этим газам.

Однако как видно из представленных результатов, увеличение чувствительности (Рисунки 4.13 и 4.14) и уменьшение времени ответа (Рисунок 4.15) наблюдаются для легирующих концентраций, которые меньше предела растворимости кобальта в SnO<sub>2</sub>. Это значит, что такие материалы не должны иметь второй фазы, то есть кластеров оксидов Co. В тоже время при концентрациях, когда кластеры каталитически активного кобальта должны появляться (C<sub>Co</sub>>3%), мы наблюдаем падение ответа сенсора, а не рост. Такое поведение газочувствительных свойств плёнок SnO<sub>2</sub>: Co подтверждает хорошо известное утверждение, что каталитическая активность не определяет ответ сенсора. Только катализ, который сопровождается хемосорбцией, то есть электронным обменом между адсорбированными частицами и полупроводником, может воздействовать на газовую

чувствительность. Как известно, для появления газовой чувствительности такой электронный обмен необходим, тогда как гетерогенный катализ может протекать без электронного обмена с зоной проводимости оксида металла. Это означает, что оксид кобальта находящийся на поверхности  $\text{SnO}_2$  как отдельная фаза (кластеры) может действовать как поверхностный фильтр, преобразующий детектируемый газ в другой продукт, который не влияет на заряд поверхности (например, разрушать молекулы озона). Так на основе представленных выше результатов, можно предположить, что при объёмном легировании появление максимума чувствительности при  $C_{\text{Co}} \sim 2\text{--}4\%$  обусловлено влиянием одного или двух факторов:

1) Кобальт, встроенный в решётку  $\text{SnO}_2$ , обеспечивает лучшие условия для поверхностной реакции с участием детектируемого газа по сравнению с кластерами  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ , присутствующими на поверхности  $\text{SnO}_2$ . Кластеры, т.е. мелкодисперсная фаза ухудшают поверхностные хемосорбционные свойства.

2) Генерирование дефектов, обусловленное сильным объёмным легированием, о которой мы упоминали ранее в 4.2.2.2, оказывает более сильное негативное влияние на газочувствительные свойства, чем появление на  $\text{SnO}_2$  поверхностных кластеров с высокой каталитической активностью. Поверхностное разупорядочивание, вызванное легированием, должно неизбежно сопровождаться ростом плотности поверхностных состояний  $N_{\text{SS}}$ , которые, как известно [13], могут приводить к фиксированию поверхностного уровня Ферми и уменьшению сенсорного ответа.

Важно отметить, что особое поведение температурных зависимостей сопротивления плёнок, измеренных в диапазоне температур  $200\text{--}450^\circ\text{C}$  также соответствует указанному диапазону концентраций ( $C_{\text{Co}} \sim 1\text{--}4\%$ ) (Рисунок 4.19).

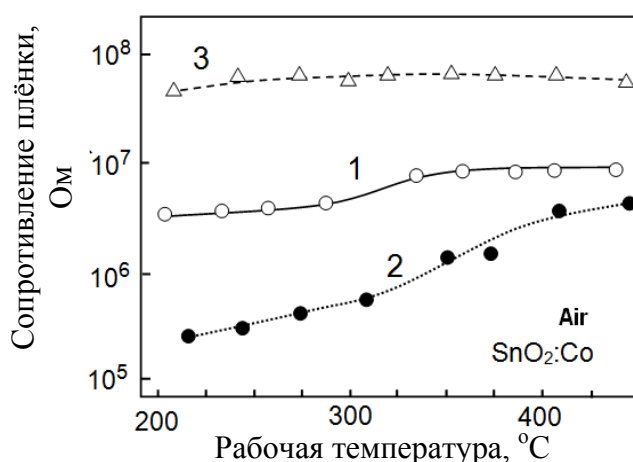


Рис. 4.19. Температурные зависимости сопротивления плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Co}$ :  $d \sim 25\text{--}30$  нм. 1: нелегированный, 2:  $C_{\text{Co}}=2\%$ , 3:  $C_{\text{Co}}=16\%$ . Измерения проводились при изменении температуры от больших значений к меньшим.

В этом температурном диапазоне наблюдались максимумы чувствительности к озону (200–275°C) и водороду (400–450°C) (Рисунки 4.11 и 4.12). Видно, что плёнки SnO<sub>2</sub>:Co с низкой концентрацией легирующих добавок (C<sub>Co</sub>~1–2%) имеют более выраженный относительный рост сопротивления в указанном температурном диапазоне, тогда как сопротивление сильно легированных плёнок SnO<sub>2</sub>:Co (C<sub>Co</sub>~16%) практически не зависит от температуры. Следует отметить, что рост сопротивления в температурном диапазоне 200–450°C характерно для SnO<sub>2</sub>, имеющего существенную чувствительность [8,141,142]. В большинстве работ этот рост объясняется ростом высоты потенциального барьера ( $\psi_s$ ) на границе зёрен, вызванного ростом концентрации хемосорбированного кислорода. Как известно, сопротивление наноструктурного SnO<sub>2</sub> во многих случаях контролируется межзёренными барьерами  $R \sim \exp(\psi_s/kT)$  [143]. Предполагается, что при T<200°C на поверхности SnO<sub>2</sub> преобладает вода в различных формах, а хемосорбированный кислород (O<sup>-</sup>) появляется на поверхности SnO<sub>2</sub> только при температурах превышающих 180–200°C [142–144]. Основываясь на вышесказанном, можно предположить, что появление центров Co<sub>Sn</sub> способствует росту концентрации хемосорбированного кислорода на поверхности SnO<sub>2</sub> в диапазоне высоких температур. Как известно, хемосорбированный кислород участвует в реакциях связанных с детектированием восстанавливающих газов, включая водород, и сильно контролирует этот процесс [141,145,146].

### **4.3. Тонкие пленки SnO<sub>2</sub>, легированные медью.**

#### ***4.3.1. Газочувствительные характеристики плёнок SnO<sub>2</sub>, легированных Си.***

Результаты влияния легирования на ответ сенсоров к H<sub>2</sub> на основе SnO<sub>2</sub>:Cu представлены на Рисунках 4.20 и 4.21. Анализируя данные результаты, мы обнаружили, что легирование Cu имеет значительное влияние на газочувствительные характеристики плёнок SnO<sub>2</sub>, но оптимизирующий эффект имеет место в очень узком диапазоне концентраций легирующих добавок. Только в пределах малых концентраций легирующих добавок можно обнаружить рост сенсорного ответа. Этот предел соответствует 0.5–2ат.%. Важно отметить, что, в соответствии с результатами, представленными в [147–154], можно заключить, что этот диапазон легирования является оптимальным для сенсоров на основе SnO<sub>2</sub>:Cu, независимо от метода изготовления газочувствительного слоя и типа детектируемого газа, включая H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub> и этанол. При большой концентрации

легирующих добавок ( $C_{Cu} > 2-3\%$ ) во всех случаях наблюдалось резкое падение сенсорного ответа.

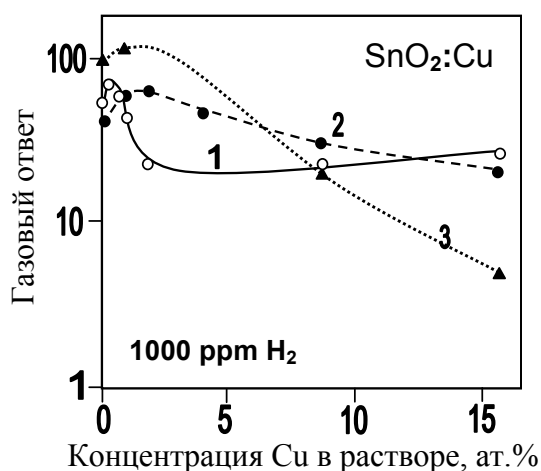


Рис. 4.20. Влияние концентрации Cu на газовый ответ к  $H_2$  сенсоров на основе  $SnO_2:Cu$  ( $T_{pyr}=450^\circ C$ ): 1 –  $d \sim 50-70$  нм; 2 –  $d \sim 120$  нм; 3 –  $d \sim 400$  нм.

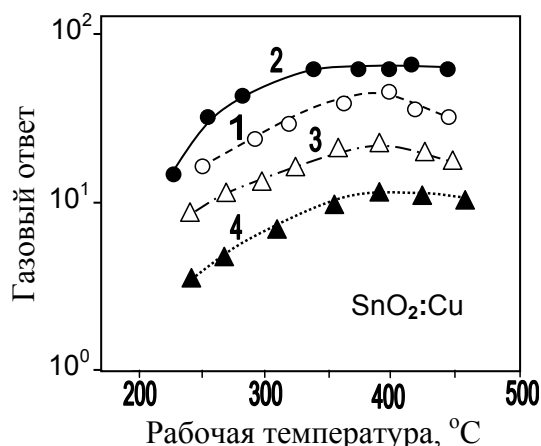


Рис. 4.21. Температурные зависимости газового ответа сенсоров на основе  $SnO_2:Cu$  к  $H_2$  ( $T_{pyr}=350^\circ C$ ,  $d \sim 45-55$  нм): 1 – нелегированный, 2 –  $C_{Cu}=0.25\%$ , 3 –  $C_{Cu}=1\%$ , 4 –  $C_{Cu}=16\%$ .

Наличие оптимизирующего эффекта в указанном диапазоне 1–3% для всех отмеченных выше сенсоров свидетельствует, что одинаковые процессы контролируют ответ сенсоров на основе  $SnO_2:Cu$  [147–149,150–154], и что требования к газочувствительным материалам, предназначенным для изготовления таких сенсоров, должны также предъявляться одинаковые. В частности, учитывая, что указанные выше концентрации соответствуют пределу растворимости Cu в  $SnO_2$  [148,155,156], можно предположить, что изменения в газочувствительных свойствах плёнок  $SnO_2:Cu$  с большой степенью может быть связано с процессами, относящимися к появлению второй фазы (оксиды Cu) в плёнках  $SnO_2$ . Наблюдаемое относительно малое расхождение диапазона концентраций легирующих добавок Cu, необходимых для получения максимального ответа сенсора (1–3%), по-видимому, обусловлено различными технологиями изготовления газочувствительного сенсора на основе  $SnO_2:Cu$ .

Что касается окисляющих газов, таких как озон, то наши эксперименты не выявили такого улучшения параметров пленок как в случае с Co. Вводимая добавка Cu достаточно резко уменьшает чувствительность сенсоров (Рисунок 4.22). Однако при малых концентрациях (0.25-0.5%) было отмечено некоторое ослабление зависимостей

чувствительности от рабочей температуры в интервале 200–350°C (Рисунок 4.23) и даже превышение ответа в интервале 200–250°C по сравнению с нелегированным случаем.

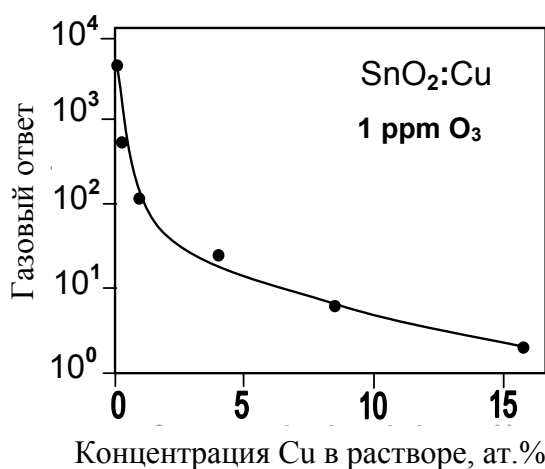


Рис. 4.22. Влияние концентрации Cu на газовый ответ к озону сенсоров на основе SnO<sub>2</sub>:Cu: T<sub>пур</sub>=450°C, d ~ 50–70 нм.

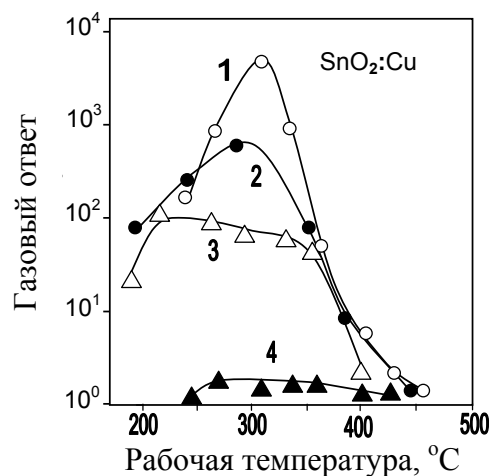


Рис. 4.23. Температурные зависимости газового ответа сенсоров на основе SnO<sub>2</sub>:Cu к озону (T<sub>пур</sub>=350°C, d ~ 45–55 нм): 1 – нелегированный, 2 – C<sub>Cu</sub>=0.25%, 3 – C<sub>Cu</sub>=1%, 4 – C<sub>Cu</sub>=16%.

#### 4.3.2. Морфологические, структурные и электрофизические факторы, влияющие на газочувствительные свойства при легировании Cu.

Существуют различные приближения, которые могут быть использованы для объяснения эффектов, связанных с влиянием легирования на газочувствительные параметры. Факторы, которые могут влиять на газочувствительные характеристики сенсоров на основе оксидов металлов, были детально рассмотрены в [4,69,133]. Было показано, что объёмное легирование, т.е. встраивание легирующих добавок в решетку основной фазы – кристаллитов SnO<sub>2</sub>, может влиять на многие параметры оксидов металлов. При этом было установлено, что изменения газочувствительных свойств пленок при такого рода легировании, связаны как с влиянием на объёмные электрофизические свойства, так и на поверхностную и каталитическую активность, а также структурные свойства, т.н. морфологию, кристалличность и пористость газочувствительных слоёв. Наши исследования показали, что все эти трансформации также присутствуют и в наших плёнках и могут влиять на параметры сенсоров. Рассмотрим их подробнее.

### *Морфологические и структурные изменения.*

Во многих случаях оптимизирующий эффект легирования связан с уменьшением размера зерна в металлооксидных газочувствительных матрицах [69,151]. Однако в нашем случае рост сенсорного ответа к  $H_2$  наблюдается только при малых концентрациях легирующей добавки, и которые, как показали результаты, приведённые в 4.1, не влияют на размер зерна. Это означает, что этот фактор не ответственен за наблюдаемые изменения в газочувствительных свойствах плёнок  $SnO_2:Cu$ . Значительное уменьшение размера зерна наблюдалось только при концентрации легирования, превышающей 10%. Однако в этой области легирующей концентрации оптимизирующего эффекта легирования не наблюдалось. Как видно на Рисунках 4.20 и 4.22 этот диапазон концентрации легирования соответствует сильному уменьшению ответа сенсора, в особенности для озона.

Слабые изменения в размерах зерна, определённые с помощью метода РД, не означают, что другие морфологические изменения, имеющие место в плёнках  $SnO_2:Cu$  при объёмном легировании, не влияют на газочувствительные свойства. Так в 4.1 было установлено, что указанные изменения имеют место и связаны с появлением в сильно легированных плёнках  $SnO_2$  мелкодисперсных зёрен  $SnO_2$  размером менее 2–3 нм. Было показано, что рост содержания мелкодисперсных зёрен  $SnO_2$  в легированных плёнках обусловлен появлением добавочных центров зародышеобразования для роста  $SnO_2$ , формируемых второй оксидной фазой ( $Cu_2O/CuO$ ). В свою очередь вторая оксидная фаза, появляющаяся во время роста пленки, как правило, сегрегируется на поверхности крупных кристаллитов основного оксида [44,45,116,158,159].

Мы полагаем, что появление мелкодисперсной фазы в сильно легированных  $SnO_2:Cu$  является важным эффектом сопровождающим процесс объёмного легирования, так как он приводит к уменьшению пористости и росту площади контактов между кристаллитами. Согласно [69,133] такие изменения в структуре плёнки должны вести к падению ответа сенсора. На основе данных представленных в 4.1 можно предположить, что этот эффект должен быть особенно сильным при концентрациях  $Cu$ , превышающих 8–16%, когда содержание мелкодисперсной фазы становится заметным. В диапазоне концентраций 0–4%, когда мы наблюдаем улучшение сенсорных параметров, влиянием легирования на основную геометрическую структуру плёнок  $SnO_2$  можно пренебречь. Результаты представленные в [160] соответствуют этому утверждению, так как влияние легирования медью в пределах 0.1–1.3 вес.% на пористость оксида  $SnO_2:Cu$  не было обнаружено.

Другая сторона объёмного легирования, которая может влиять на газочувствительные свойства плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ , – это образование всякого рода структурных дефектов (начиная от точечных и вплоть до трехмерных – кластеров) в растущих кристаллитах. Как известно, в оксидах металлов со структурными нарушениями плотность поверхностных состояний ( $N_{\text{SS}}$ ) должна резко увеличиться. В соответствии с теоретическими оценками [13] рост плотности поверхностных состояний может привести к фиксации поверхностного положения уровня Ферми, и поэтому к уменьшению сенсорного ответа. Появление добавочных поверхностных состояний в запрещённой зоне  $\text{SnO}_2$  при легировании наблюдалось экспериментально как в рентгеновском фотоэлектронном спектре [46], так и в оптическом спектре поглощения (абсорбции) [69].

### *Изменение электрофизических свойств.*

Видно, что факторы, проанализированные в предыдущем разделе, такие как появление мелкодисперсных зёрен  $\text{SnO}_2$  в газочувствительной матрице, также как и сильные структурные нарушения легированного  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ , хорошо описывают падение сенсорного ответа при высоких концентрациях легирования. В диапазоне малых концентраций, когда не наблюдается образование мелкодисперсных зёрен и сильного структурного разупорядочения наблюдается рост газового ответа к восстанавливающим газам (Рисунок 4.20).

Можно предположить, что улучшение ответа сенсора к восстанавливающим газам имеет место благодаря изменению электрофизических свойств плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ . Влияние легирования на сопротивление плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ , измеренное при температуре, соответствующей максимуму сенсорного ответа, представлено на Рисунке 4.24. Видно, что в диапазоне концентраций 0–4% наблюдается рост сопротивления, тогда как если концентрации превышают 4–8%, имеет место резкое падение сопротивления. Необходимо отметить, что рост сопротивления плёнки при легировании Cu типично для  $\text{SnO}_2$  независимо от метода осаждения плёнок [45,148].

Теоретически рост сопротивления плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$  может быть объяснён акцепторным поведением атомов Cu в решётке  $\text{SnO}_2$  (Рисунок 4.25). Известно, что главное оксидное состояние Cu – это  $2+$ , что отличается от оксидного состояния атома металла в решётке  $\text{SnO}_2$ ,  $4+$ . Это значит, что замещение атома Sn в решётке  $\text{SnO}_2$  на атом Cu (ионный радиус Cu очень близок к ионному радиусу Sn), благодаря появлению акцепторных центров  $[\text{Cu}_{\text{Sn}}^{2-}]$ , будет приводить к росту эффекта компенсации в  $\text{SnO}_2$ ,

имеющем n-тип проводимости. Появление кластеров  $\text{Cu}_2\text{O}$  на поверхности зёрен  $\text{SnO}_2$  при  $C_{\text{Cu}}$  превышающей предел растворимости (1–2% [148,155,154]) также может быть причиной повышения сопротивления  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ . Так как  $\text{Cu}_2\text{O}$  это полупроводник p-типа [92,161], появление второй фазы должно сопровождаться формированием локальных p-n переходов на поверхности между оксидами  $\text{SnO}_2$  и  $\text{CuO}$ . Это утверждение было экспериментально подтверждено в [148,150,155,156]. Было показано, что в слабо легированных нанокристаллах  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$  добавки находятся в решётке  $\text{SnO}_2$  главным образом на местах  $\text{Sn}^{4+}$ , а при концентрации меди выше 1–2%,  $\text{Cu}$  обнаруживается на поверхности кристаллитов  $\text{SnO}_2$  в металлооксидной форме.

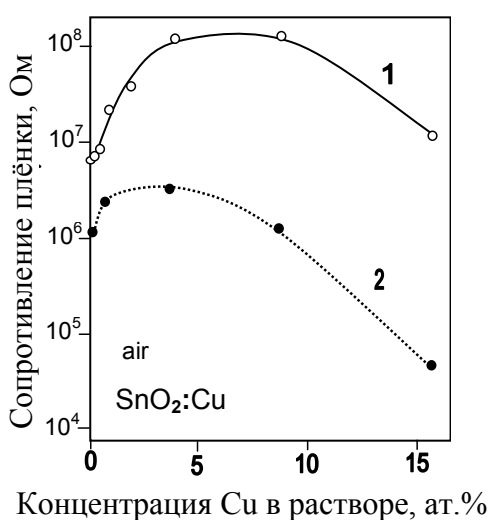


Рис. 4.24. Влияние концентрации  $\text{Cu}$  на сопротивление плёнок ( $T_{\text{пур}}=450^\circ\text{C}$ ): 1 –  $d \sim 50\text{--}70$  нм; 2 –  $d \sim 400$  нм.

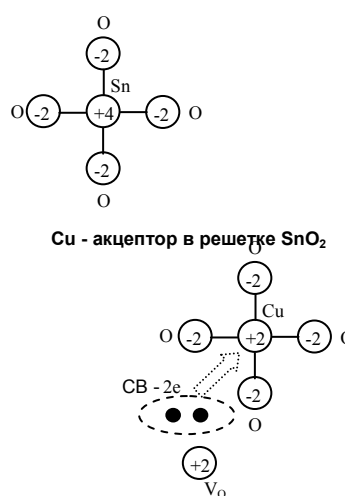


Рис. 4.25 Схема, описывающая механизм образования акцепторных состояний при легировании медью  $\text{SnO}_2$ .

Относительно механизма уменьшения сопротивления плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$  при  $C_{\text{Cu}}$ , превышающей 4–8% (Рисунок 4.24), можно предположить, что этот эффект связан с формированием сетки проводимости  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ . Известно, что  $\text{Cu}_2\text{O}$  низкоомный полупроводник p-типа, и поэтому сетка проводимости, образованная зёрнами  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 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  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$  однозначно указывает на p-тип проводимости. При концентрациях  $<4$  ат.% легированные плёнки  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$  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 SnO<sub>2</sub>:Cu. Такие специфичные свойства образцов SnO<sub>2</sub>:Cu позволяют сделать вывод, что до уровня легирования, соответствующего 4–8%, мы наблюдаем изолированные кластеры Cu<sub>2</sub>O на поверхности зёрен SnO<sub>2</sub>, и только при более высоких концентрациях возможно образование т.н. сплошной сетки протекания по зёрнам Cu<sub>2</sub>O.

#### ***4.3.3. Роль фазового состояния Cu в газочувствительных характеристиках.***

Достаточно часто для объяснения возрастания газочувствительных эффектов в оксидах металлов с развитой поверхностью используют кластерную модель. В соответствии с этой моделью оптимизация параметров газового сенсора имеет место благодаря появлению каталитически активных кластеров на поверхности оксидов металлов, которые изменяют газочувствительные свойства посредством механизмов химического и электронного очувствления (см. Глава 1). В частности, последний механизм, который сопровождается изменением потенциального барьера на границе кластер – оксид металла, используется для объяснения характеристик сенсоров H<sub>2</sub>S на основе SnO<sub>2</sub>:Cu [162]. В соответствии с этой моделью газочувствительный эффект имеет место благодаря образованию встроенных гетеропереходов SnO<sub>2</sub>–CuO/Cu<sub>2</sub>O (для простоты будем его обозначать SnO<sub>2</sub>–CuO) и изменению состояния границы SnO<sub>2</sub>–CuO, а именно высоты барьера, из-за фазовых переходов оксидов Cu при взаимодействии с тестируемым газом.

Однако все приведённые выше результаты заставляют нас усомниться в применимости в нашем случае общепринятой кластерной модели. Во-первых, максимум чувствительности наблюдается при концентрациях добавок, соответствующих пределу растворимости Cu в SnO<sub>2</sub> [148,155]. Это означает, что медь, до указанного предела, встраивается в решётку SnO<sub>2</sub> и только при больших концентрациях возможно появление кластеров CuO или Cu<sub>2</sub>O в матрице SnO<sub>2</sub>. Другими словами, при концентрациях добавок, соответствующих максимуму газового ответа, то есть ниже 1–2%, кластеры второй фазы не должны образовываться. В соответствии с результатами, представленными в [155,156] атомы (Cu<sup>2+</sup>) в решётке SnO<sub>2</sub> в основном находятся в местах Sn<sup>4+</sup>, а не на поверхности нанокристаллов. Во-вторых, гетеропереходы SnO<sub>2</sub>–CuO характеризуются плохими

электрическими характеристиками и, как правило, не проявляют выпрямляющих свойств при рабочих температурах сенсоров 100–400 °С [161]. В-третьих, если изменение сопротивления гетеропереходов может контролировать ответ сенсора, рост ответа сенсора должен коррелировать с ростом сопротивления SnO<sub>2</sub>:CuO, измеренного в воздухе. Однако, как это было показано ранее, мы не наблюдали такой корреляции. В-четвёртых, если участие именно кластеров (зёрен) CuO может обеспечить рост чувствительности, мы бы не наблюдали такого резкого падения чувствительности при небольшом возрастании концентрации меди. В-пятых, данные, полученные при изучении гетероструктур SnO<sub>2</sub>–CuO, полученных магнетронным распылением [161], показывают на слабую чувствительность электрофизических свойств данных структур к H<sub>2</sub>S. Только последующий отжиг при T~500°C, то есть диффузия меди и её внедрение в решётку SnO<sub>2</sub>, обеспечивает резкое увеличение ответа сенсора. И наконец, в соответствии с данными представленными в [163,164], максимальная каталитическая активность в системе SnO<sub>2</sub>–CuO наблюдается при абсолютно других пропорциях между Sn и Cu. Например, максимальная каталитическая активность системы SnO<sub>2</sub>–CuO к окислению монооксида углерода наблюдается при следующих пропорциях Cu/Sn ~0.5–1 [163]. Это означает, что эти системы SnO<sub>2</sub>–CuO содержат более 25–50% CuO. Как мы отмечали ранее, при такой концентрации меди наши сенсоры SnO<sub>2</sub>:Cu имеют очень низкий ответ. Это означает, что фактор, определяющий рост сенсорного ответа, не связан с появлением ни каталитически активных кластеров оксида меди на поверхности SnO<sub>2</sub>, ни гетеропереходов SnO<sub>2</sub>–CuO. Учитывая всё вышесказанное, можно предположить, что формирование кластеров Cu<sub>2</sub>O или CuO на поверхности зёрен SnO<sub>2</sub> при объёмном легировании не соответствуют условиям, улучшающим работу сенсоров.

Несомненно, в сенсорах на основе SnO<sub>2</sub>:CuO работает стандартный хемосорбционный механизм, а улучшение параметров сенсора достигается не каталитически активными кластерами Cu<sub>2</sub>O/CuO и образованием p-n-переходов, а оптимизацией поверхностных свойств самого оксида олова. Возможно, введение меди в решётку SnO<sub>2</sub> создает лучшие условия для электронного обмена при взаимодействии SnO<sub>2</sub> с окружающим газом по сравнению с кластерами Cu<sub>2</sub>O/CuO на поверхности зёрен SnO<sub>2</sub>.

Так базируясь на проведённый анализ, можно снова заключить, что для достижения максимума газового ответа, присутствие кластеров (зёрен) Cu<sub>2</sub>O/CuO в газочувствительной матрице SnO<sub>2</sub>:Cu нежелательно. Кроме того, оксид меди, присутствующий как отдельная фаза на поверхности зёрен SnO<sub>2</sub>, может действовать, как каталитически активный фильтр, конвертирующий детектируемый газ в другие продукты

без влияния на зарядовое состояние поверхности SnO<sub>2</sub>. Мы также полагаем, что появление кластеров или зёрен оксида меди, склонных к фазовым изменениям, кроме падения чувствительности могут иметь негативные последствия для газочувствительных эффектов с точки зрения термической и временной стабильности сенсора. Известно, что оксид меди в атмосфере восстанавливающего газа уже при низких температурах склонен к восстановлению. Исследования проделанные в [165] показывают что в атмосфере CH<sub>3</sub>OH+O<sub>2</sub> CuO начинает переходить в Cu<sub>2</sub>O уже при T~510 К. Этот процесс завершается около 650 К. В вакууме CuO начинает переходить в Cu<sub>2</sub>O при отжиге при 473 К [166], а между 673 и 700 К имеет место переход Cu<sub>2</sub>O в металлическую медь [165,167]. В присутствии водяных паров фазовые изменения возможны уже при комнатных температурах. Katti и др. [168] установили, что CuO при воздействии влаги на SnO<sub>2</sub>:CuO переходит в Cu(OH)<sub>2</sub> путём реакции: CuO+H<sub>2</sub>O→Cu(OH)<sub>2</sub>.

Естественно, указанные химические изменения от CuO через Cu<sub>2</sub>O к металлическому Cu и назад могут сильно влиять на величину и кинетику сенсорного ответа и восстановления, так как время восстановления и ответа могут контролироваться временем указанных фазовых переходов. Длительность этих фазовых переходов может зависеть от размера кластеров, морфологии плёнки, присутствия примесей и истории [169]. Например, в [170] было установлено, что рост толщины кластеров CuO от 2.5 нм до 20 нм в сенсорах на основе SnO<sub>2</sub>-CuO приводит к росту времени ответа при детектировании H<sub>2</sub>S больше, чем в 5 раз при температуре 150°C. Учитывая значительное изменение объёма кластеров при указанных фазовых переходах (окисление меди до CuO сопровождается ростом объёма более чем в 1.5 раз), можно утверждать, что указанные изменения CuO↔Cu<sub>2</sub>O↔Cu в матрице SnO<sub>2</sub>:Cu при детектировании восстанавливающих газов могут сопровождаться структурными изменениями на границе CuO/SnO<sub>2</sub> и образованием структурных дефектов. Известно, что упругие напряжения на границе CuO/SnO<sub>2</sub> ответственны за дефекты в объёме SnO<sub>2</sub>. Без сомнения, этот эффект не способствует созданию сенсоров со стабильными характеристиками.

#### **4.4. Сравнительный анализ чувствительностей и механизмы газового ответа сенсоров на основе SnO<sub>2</sub>:Co и SnO<sub>2</sub>: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. Это означает разную электронную, донорно-акцепторную природу 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 SnO<sub>2</sub>;
- 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 SnO<sub>2</sub>:Co происходит смещение пиков газового ответа в высокотемпературную область, чего не наблюдается для SnO<sub>2</sub>:Cu;
- 5) в случае с SnO<sub>2</sub>:Cu 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  $\Delta N_S$  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  $\Delta U_S$  (этап электронного перераспределения). Учитывая донорный эффект легирования Co и акцепторное поведение Cu (с частичной компенсацией в объеме SnO<sub>2</sub>) и, исходя из экспериментальных оценок для нелегированного SnO<sub>2</sub>, можно предполагать следующие уровни электронной концентрации в объеме зерен. Для нелегированного SnO<sub>2</sub>  $n \sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , для SnO<sub>2</sub>:Co –  $n \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , и для SnO<sub>2</sub>: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 SnO<sub>2</sub>:Co  $\Delta N_S$  существенно больше чем для SnO<sub>2</sub>:Cu. Это означает, что рецепторная функция для SnO<sub>2</sub>:Co, т.е. хемосорбция кислорода значительно выше чем для SnO<sub>2</sub>:Cu. Этот факт также подтверждает и высокая чувствительность к озону и сдвиг ответа в область повышенных  $T$ . В согласии с этими качественными оценками находятся и вышеотмеченные пункты 2 и 3. Что касается пленок на основе SnO<sub>2</sub>: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 для малых концентраций добавок. Это – отсутствие кластерообразования и их поверхностная атомная диспергированность. 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.

#### 4.5. Заключение к главе 4.

Изучение морфологии различных плёнок  $\text{SnO}_2$ , легированных переходными металлами IV периода (Co, Cu, Fe, Ni) в диапазоне 0-16 ат.% позволяет заключить:

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 ( $T_{\text{рyг}}=350^\circ\text{C}$ ) и для тонких плёнок (<100 нм), т.е. существенно на начальных стадиях роста плёнки;
2. введение добавки выше предела растворимости (1–3%) формирует мелкодисперсную фазу (<2–3 нм), как в виде оксида добавки, так и появления мелких наногранул  $\text{SnO}_2$  на поверхности основных кристаллитов; этот процесс наиболее выражен для  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$  и наименее – для  $\text{SnO}_2:\text{Ni}$ ;
3. природа легирующей добавки определяет специфику, как двойникования, так и агломерации кристаллитов во время роста плёнки  $\text{SnO}_2$  при этом размер агломератов зависит от легирующей добавки с трендом противоположным при росте зерна, так например агломераты в плёнках  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$  были самыми большими ~100–150 нм ( $d\sim 120$  нм,  $T_{\text{рyг}}=450^\circ\text{C}$ ).

Изучение газочувствительных свойств плёнок  $\text{SnO}_2$  легированных Co и Cu выявило:

1. оптимизирующий эффект для величины и времени ответа сенсоров при добавках 2–4% (Co) и 0.5–2% (Cu), что соответствовало в обоих случаях объемному легированию кристаллитов  $\text{SnO}_2$ ; для плёнок  $\text{SnO}_2:\text{Co}$  эффект имеет место как для восстанавливающих так и окисляющих газов, тогда как для  $\text{SnO}_2:\text{Cu}$  улучшение происходит для восстанавливающих газов; и частично – рост ответа для температур 200–250 $^\circ\text{C}$  для окисляющих газов;

2. природу примесных уровней в вышеуказанном диапазоне легирования; при этом Co проявляет донорные свойства, что в общем-то нестандартно для атома замещения с окисным состоянием +2, а Cu является типичным акцептором;
3. негативное влияние избыточного легирования в обоих случаях есть следствие структурных изменений в пленке – образование мелкодисперсной фазы, как оксида добавки, так и основной фазы SnO<sub>2</sub>;
4. неприменимость стандартной кластерной модели для объяснения эффекта оптимизации сенсора на основе SnO<sub>2</sub>:Co и SnO<sub>2</sub>:Cu, а сравнение газовых ответов позволило предложить модели роста чувствительности, основанные на росте рецепторной функции в первом случае и электронной сенсорной – во втором.

## ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

### Основные выводы в результате изучения керамики на основе $\text{In}_2\text{O}_3$ :

1. легирование оксидами Cu (2%), Zn (2%), В (1%) и Ga (2–4%) улучшает чувствительность к CO и  $\text{H}_2$  в 1.2–2 раза, модифицирование  $\text{In}_2\text{O}_3$  добавками P (10%) и Ga (2–4%) улучшает газовый ответ к  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$  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 $\text{SnO}_2$ :

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  $\text{SnO}_2$  на поверхности основных кристаллитов;
3. природа легирующей добавки определяет специфику, как двойникования, так и агломерации кристаллитов во время роста плёнки  $\text{SnO}_2$  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  $\text{SnO}_2$ ;

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 SnO<sub>2</sub>;
7. показана неприменимость стандартной кластерной модели для объяснения эффекта увеличения ответа сенсора на основе SnO<sub>2</sub>:Co и SnO<sub>2</sub>: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 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.

#### **Предлагаемые рекомендации.**

Результаты исследований, представленных в диссертационной работе позволяют:

1. оптимизировать легирование одноэлектродных газовых сенсоров на основе In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 SnO<sub>2</sub> при легировании переходными металлами; перспективным является возможность создания сенсора озона на основе SnO<sub>2</sub>:Co в микроэлектронном исполнении;
2. предложить модели формирования наноразмерных гранулированных структур при модифицировании In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub> различными добавками;
3. предложить механизмы и модели, объясняющие изменение газового ответа при модифицировании In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub> различными добавками.



## ЛІТЕРАТУРА

1. Korotcenkov G. (ed.) Chemical Sensors: Comprehensive Sensor Technologies. Sensors Applications. New York: Momentum Press, 2011, vol. 6.
2. Korotcenkov G. (ed.) Chemical Sensors: Comprehensive Sensor Technologies. Solid State Devices. New York: Momentum Press, 2011, vol. 4.
3. Korotcenkov G. Handbook of Gas Sensor Materials. New York: Springer 2013, vol. 1, 2.
4. 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.
5. 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.
6. Gopel W., Schierbaum K.D. SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects. In: Sensors and Actuators B, 1995, vol. 26-27, p. 1–12.
7. Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. In: Sensors and Actuators B, 1991, vol. 5, p. 7–19.
8. McAleer J.F. et al. Tin dioxide gas sensors. In: Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction 1, 1987, vol. 83, p. 1323–1346.
9. Geistlinger H. Electron theory of thin-film gas sensors. In: Sensors and Actuators B, 1993, vol. 17, p. 47–60.
10. Brynzari V., Korotcenkov G., Dmitriev S. Simulation of thin film gas sensors kinetics. In: Sensors and Actuators B, 1999, vol. 61, p. 143–153.
11. Samson S., Fonstad C.G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. In: Journal of Applied Physics, 1973, vol. 44, p. 4618–4621.
12. Kohl D. Oxidic semiconductor gas sensors. In: G. Sberveglieri (Ed.) Gas sensors, Kluwer, Dordrecht, 1992, p. 43–88.
13. Brynzari V., Korotchenkov G., Dmitriev S. Theoretical study of semiconductor thin film gas sensitivity: Attempt to consistent approach. In: Journal Electron Technology, 2000, vol. 33, p. 225–235.
14. Brinzari V. et al. Morphological rank of nano-scale tin dioxide films deposited by spray pyrolysis from SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O water solution. In: Thin Solid Films, 2002, vol. 408 (1/2), p. 51–58.
15. Brinzari V., Korotcenkov G., Schwank J. Optimization of thin film gas sensors for environmental monitoring through theoretical modeling. In: Proceedings of SPIE.

- Chemical Microsensors and Applications II, S. Buettgenbach (Ed.), 1999, vol. 3857, p. 186–197.
16. Meixner H., Lampe U. Metal oxide sensors. In: Sensors and Actuators B, 1996, vol. 37, p. 198–202.
  17. Gopel W., Scherbaum K.D. SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects. In: Sensors and Actuators B, 1995, vol. 26/27, p. 1–12.
  18. Morrison S.R. Selectivity in semiconductor sensors. In: Proceeding of the Second International Meeting on Chemical Sensors, Bourdeoux, 1986, p. 39–48.
  19. Wang C.C., Akbar A.A., Madou M.J. Ceramic based resistive sensors. In: Journal of Electroceramics, 1998, vol. 2 (4), p. 273–282.
  20. Korotcenkov G. et al. Faceting characterization of SnO<sub>2</sub> nanocrystals deposited by spray pyrolysis from SnCl<sub>4</sub>-5H<sub>2</sub>O water solution. In: Thin Solid Films, 2004, vol. 471 (1/2), p. 310–319.
  21. Korotchenkov G. et al. Peculiarities of SnO<sub>2</sub> thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application. In: Sensors and Actuators B, 2001, vol. 77(1/2), p. 244–252.
  22. Korotchenkov G., Brinzari V., Dmitriev S. SnO<sub>2</sub> films or thin film gas sensor design. In: Journal of Materials Science and Engineering B, 1999, vol. 63 (3), p. 195–204.
  23. Korotchenkov G. et al. Structural stability of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by spray pyrolysis during thermal annealing. In: Thin Solid Films, 2005, vol. 479, p. 38–51.
  24. Kamei M., Enomoto H., Yasui I. Origin of the crystalline orientation dependence of the electrical properties in tin-doped indium oxide films. In: Thin Solid Films, 2001, 392, p. 265–268.
  25. Tarre A. et al. New routs to SnO<sub>2</sub> heteroepitaxy. In: Vacuum 2002, vol. 67, p. 571–575.
  26. Lee D.S. et al. Sensing characteristics of epitaxially-grown tin oxide gas sensor on sapphire substrates. In: Sensors and Actuators B, 2001, vol. 77, p. 90–94.
  27. Palatnik L.S., Fuks M.I., Kosevich V.M. Mechanism of formation and substructure of condensed films. Moscow: Nauka, 1972.
  28. Panchapakesan B. et al. Nanoparticle Engineering and Control of tin oxide microstructures for chemical micro sensor applications. In: Nanotechnology, 2001, vol. 12, p. 336–349.
  29. Suzuki T., Yamazaki T. Effect of annealing on the gas sensitivity of thin oxide ultra-thin films. In: Journal of Materials Science Letters, 1990, vol. 9, p. 750–751.
  30. Serrini P. et al. Chemical composition and crystalline structure of SnO<sub>2</sub> thin films used as gas sensors. In: Thin Solid Films, 1997, vol. 304, p. 113–122.

31. Rosenfeld D. et al. Gas sensitive and selective SnO<sub>2</sub> thin polycrystalline films doped by ion implantation. In: *Sensors and Actuators B*, 1993, vol. 15/16, p. 406–409.
32. Gleiter H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. In: *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, p. 1–29.
33. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructures: retrospective and perspective. In: *Nanostructured Materials*, 1992, vol. 1, p. 1–19.
34. Skala T. et al. Study of Pd–In interaction during Pd deposition on pyrolytically prepared In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Applied Surface Science*, 2003, vol. 205, p. 196–205.
35. Kawamura F. et al. Habit modifications of SnO<sub>2</sub> crystals in SnO<sub>2</sub>–Cu<sub>2</sub>O flux system in the presence of trivalent impurity cations. In: *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, vol. 84, p. 1134.
36. Korotcenkov G. et al. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by spray pyrolysis as a material for ozone gas sensors. In: *Sensors and Actuators B*, 2004, vol. 99 (2/3), p. 304–310.
37. Szezuka D. et al. XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO<sub>2</sub>. In: *Applied Surface Science*, 2001, vol. 179, p. 301–306.
38. Kawamura F. et al. Impurity effect on [111] and [110] directions of growing SnO<sub>2</sub> single crystals in SnO<sub>2</sub>–Cu<sub>2</sub>O flux system. *Journal of Crystal Growth*, 2001, vol. 233, p. 259–268.
39. Gopel W., Hese J., Zemel J.N. (Eds.), In: *Sensors: Comprehensive Survey, Chemical and Biochemical Sensors. Part1*, vol. 2, Germany: VCH, 1991.
40. Madou M.J., Morrison S.R. *Chemical Sensing with Solid State Devices*. San Diego: Academic Press, Inc., 1989.
41. Moseley P.T., Tofield B.C. (Eds.). *Solid State Gas Sensors*. Bristol: Adam Hilger, 1987.
42. Yamazoe N., Miura N. New approaches in the devices of gas sensors. In: *Gas Sensors*. G. Sberveglieri (Ed.), The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1992.
43. McAleer J.F. et al. Tin dioxide gas sensors. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 1988, 84 (2), p. 441–457.
44. Carreno N.L.V. et al. The influence of cations segregation on the methanol decomposition on nanostructured SnO<sub>2</sub>. In: *Sensors and Actuators B*, 2002, vol. 86, p. 185–192.
45. Pagnier T. et al. Reactivity of SnO<sub>2</sub>–CuO nanocrystalline materials with H<sub>2</sub>S: a coupled electrical and Raman spectroscopic study. In: *Sensors and Actuators B*, 2001, vol. 71, p. 134–139.

46. Cabot A. et al. Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO<sub>2</sub> gas sensor performances. Where and how stay the catalytic atoms? In: *Sensors and Actuators B*, 2001, vol. 79, p. 98–106.
47. Fliegel W. et al. Preparation, development of microstructure, electrical and gas-sensitive properties of pure and doped SnO<sub>2</sub> powders. In: *Sensors and Actuators B*, 1994, vol. 18/19, p. 474–477.
48. Ihokura K., Watson J. *The Stannic Oxide Gas Sensor, Principle and applications*. CRC Press, 1994.
49. Yang G., Haibo Z., Biying Z. Monolayer dispersion of oxide additives on SnO<sub>2</sub> ultrafine particles. In: *Journal of Materials Science*, 2000, vol. 35, p. 917–923.
50. Gaskov A.M., Rumyantseva M.N. Nature of gas sensitivity in nanocrystalline metal oxides. In: *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, vol. 74 (3), p. 440–444.
51. Williams D.E., Pratt K.F.E. Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline tin dioxide. In: *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions*, 1998, vol. 94, p. 3493–3500.
52. Brinzari V. et al. 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 (1), p. 147–150.
53. Korotchenkov G. et al. 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 (1), p. 119–126.
54. Korotcenkov G. et al. Using of SILD technology for surface modification of SnO<sub>2</sub> films for gas sensor applications. In *MRS proceedings*. Kumar A., Merg W.J., Cheng Y.T. et. al., (Eds). *Surface Engineering, Synthesis, characterization, and applications*, 2003, vol.750, p. Y5.25.1–Y.5.25.6.
55. Korotcenkov G. et al. Influence of Cu, Fe, Co, and Mn oxide nanoclusters on sensing behavior of SnO<sub>2</sub> films. In: *Thin Solid Films*, 2004, vol. 467 (1/2), p. 209–214.
56. Cabot A. et al. Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO<sub>2</sub> sol–gel nanocrystals for gas sensors. In: *Sensors and Actuators B*, 2000, vol. 70, p.87–1000.
57. Holody P.R.J., Soltis R.E., Hangan J. Limiting particle growth in platinum/tin oxide nanocomposites. *Scripta Materialia*, 2001, vol. 44, p. 1821–1824.
58. Nehasil V. et al. Investigation of Behavior of Rh deposited onto polycrystalline SnO<sub>2</sub> by means of TPD, AES and EELS. In: *Surface Science*, 2003, vol. 532–535, p. 415–419.

59. Tsud N. et al. XPS, ISS and TPD study of Pd–Sn interaction on Pd–SnO<sub>2</sub> systems. In: *Thin Solid Films*, 2001, vol. 391, p. 204–208.
60. Barsan N., Schweizer-Berberich M., Gopel W. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO<sub>2</sub> gas sensors: a status report. In: *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1999, vol. 365, p. 287–304.
61. Frietsch M. et al. CuO catalytic membrane as selectively trimmer for metal oxides gas sensors. In: *Sensors and Actuators B*, 2000, vol. 65, p. 379–381.
62. Cabot A. et al. Mesoporous catalytic filters for semiconductor gas sensors. In: *Thin Solid Films*, 2003, vol. 436, p. 64–69.
63. Symons E.A. Catalytic gas sensors. In: G. Gas Sensors. Sberveglieri (ed.). The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1992, p. 169–185.
64. El-Azab A., Gan S., Liang Y. Binding and diffusion of Pt nanoclusters on anatase TiO<sub>2</sub>(001)-(1x4) surface. In: *Surface Science*, 2002, vol. 506, p.169–185.
65. Korotcenkov G. et al. 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.
66. Gourari H. et al. Elaboration and characterization of SnO<sub>2</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin layers prepared by electrostatic spray deposition. In: *Sensors and Actuaors B*, 1998, vol. 47, p. 189–193.
67. Korotcenkov G., Brinzari V., Dmitriev S. Processes development for low cost and low power consuming SnO<sub>2</sub> thin film gas sensors (TFGS). In: *Sensors and Actuaors B*, 1999, vol. 54, p. 202–209.
68. 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.
69. Korotcenkov G. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches. In: *Sensors and Actuators B*, 2005, vol. 107, p. 209–232.
70. Kawamura F., Yasui I., Sunagawa I. Effects of supersaturation and impurity on step advancement on TiO<sub>2</sub> (110) faces grown from high-temperature solution. In: *Journal of Crystal Growth*, 2001, vol. 233, p. 517–522.
71. Yamazoe N., Kurokawa Y.,Seiyama T. Effects of additives on semiconductor gas sensors. In: *Sensors and Actuators B*, 1983, vol. 4, p. 283–289.
72. Wang J. F. et al. Effects of Sr on the microstructure and electrical properties of (Co, Ta)-doped SnO<sub>2</sub> varistors. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, vol. 413, p. 35–39.

73. Qi P. et al. (Er, Co, Nb)-doped SnO<sub>2</sub> varistor ceramics. In: *Materials Chemistry Physics*, 2005, vol. 2, p. 578–584.
74. Korotcenkov G. et al. Structural characterization of SnO<sub>2</sub> gas sensing films deposited by spray pyrolysis. In: *Materials Science and Engineering B*, 2000, vol. 77, p. 33–39.
75. Toney M.F. X-Ray Diffraction. In: *Encyclopedia of materials characterization*. Brundle C.R., Evans C.A., Wilson Jr.S. (Eds), USA: Elsevier, 1992, p. 198–213.
76. Bindell J.B. Scanning Electron Microscopy. In: *Encyclopedia of materials characterization*. Brundle C.R., Evans C.A., Wilson Jr.S. (Eds), USA: Elsevier, 1992, p. 70–83.
77. Howland R.S., Kirk M.D. STM and SFM. In: *Encyclopedia of materials characterization*, Brundle C.R., Evans C.A., Wilson Jr.S. (Eds), USA: Elsevier, 1992, p. 85–98.
78. White W.B. Raman Spectroscopy. In: *Encyclopedia of materials characterization*. Brundle C.R., Evans C.A., Wilson Jr.S. (Eds), USA: Elsevier, 1992, p. 428–441.
79. Mryasov O.N., Freeman A.J. Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior. In: *Physical Review B*, 2001, 64, p. 2331111–2331117.
80. Kranert C., Schmidt-Grund R., Grundmann M. Raman active phonon modes of cubic In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Physica Status Solidi RRL*, 2014, p. 1–4.
81. Hayes W., Loudon R. *Scattering of light by crystals* (Dover Science Books). 1-st ed. (Dover Publications) 2004 p.12.
82. Gan J. et al. Oxygen vacancies promoting photochemical performance of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocubes. *Scientific reports* 2013, vol. 3, p. 1021–1028.
83. Berengue O.M. et al. Structural characterization of indium oxide nanostructures: a raman analysis. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, vol. 43, p. 0454011–0454014.
84. Korotcenkov G. et al. 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.
85. 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.
86. Korotcenkov G. et al. 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, 657–664.
87. Борис Ю. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> одноэлектродные газовые сенсоры с улучшенной селективностью. In: *Symposia Professorum. Inginerie și informatică*, 2003, p. 96–100.
88. Korotcenkov G. et al. 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.

89. 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.
90. 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.
91. Takada T., Mackawa T., Dougami N. A temperature drop on exposure to reducing gases for various metal oxide thin films. In: *Sensors and Actuators B*, 2001, vol. 77, p. 307–311.
92. Krilov O.V., Kisilev V.F. Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides. Moscow: Chemistry, 1981.
93. Gopel W., Hense J., Baltes H. (Eds.) *Sensors Update*. VCH, New York, 1996–2002, vol.1–8.
94. Frank J. et al. Enhancement of sensitivity and conductivity of semiconducting Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas sensors by doping with SnO<sub>2</sub>. In: *Sensors and Actuators B*, 1998, vol. 49, p. 110–114.
95. Bender M. et al. Production and characterization of zinc oxide thin films for room temperature ozone sensing. In: *Thin Solid Films*, 2002, vol. 418, p. 45–50.
96. Yamaura H. et al. Indium oxide-based gas sensor for selective detection of CO. In: *Sensors and Actuators B*, 1996, vol. 35–36, p. 325–332.
97. Yamaura H. et al. Mechanism of sensitivity promotion in CO sensor using indium oxide and cobalt oxide. In: *Sensors and Actuators B*, 2000, vol. 65, p. 39–41.
98. Takada T., Suzuki K., Nakane M. Highly sensitive ozone sensors. In: *Sensors and Actuators B*, 1993, vol. 13–14, p. 404–407.
99. Schwartz G.P., Thiel F.A., Gualtieri G.J. Raman study of thermally grown native oxide films on InGaP. In: *Thin Solid Films*, 1986, vol. 135, p. L1–L4.
100. Xu J.F. et al. Preparation and characterization of CuO nanocrystals. In: *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, vol. 147, p. 516–519.
101. Narang S.N., Kartha V.B., Patel N.D. Fourier transform infrared spectra and normal vibrations of CuO. In: *Physica C*, 1992, vol. 204, p. 8–14.
102. Dieguez A. et al. The complete Raman spectrum of nanometric SnO<sub>2</sub> particles. In: *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 90 (3), p. 1550–1557.
103. Abello L. et al. Structural characterization of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> by X-Ray and Raman spectroscopy. In: *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, vol. 135, p. 78–85.
104. Szezuko D. et al. XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO<sub>2</sub>. In: *Applied Surface Science*, 2001, vol. 179, p. 301–306.

105. Vigreux C., Binet L., Gourier D. Formation by laser impact of conducting  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions with composition gradients. In: *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, vol. 157, p. 94–101.
106. Shepherd I.W. Temperature dependence of phonon Raman Scattering in FeBO<sub>3</sub>, InBO<sub>3</sub>, and VBO<sub>3</sub>: evidence for a magnetic contribution to the intensities. *Physical Review B*, 1972, 5, p. 4524–4529.
107. Ivanovskaya M. et al. Properties of thin film and ceramic sensors for the detection of CO and NO<sub>2</sub>. In: *Proceedings of the 13<sup>th</sup> European Conference on Solid State Transducers EUROSENSORS XIII*, September 12–15, 1999, The Hague, The Netherlands, p. 145–148.
108. Tamaki J. et al. Sensing properties to dilute chlorine gas of indium oxide based thin film sensors prepared by electron beam evaporation. In: *Sensors and Actuators B*, 2002, vol. 83, p. 190–194.
109. Korotchenkov G., Skrishevsky V. Structural-chemical properties of InP own oxides. *MRS*, vol. 355. *Evolution of thin film and surface and morphology*. MRS. Pittsburg, 1995, p. 497–501.
110. Barsan N., Weimar U. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO<sub>2</sub> sensors in the presence of humidity. In: *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, vol. 15, p. R1–R27.
111. Korotcenkov G. et al. 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.
112. 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.
113. Dufour L. C., Novotny J. (Eds.). *Surface and near-surface chemistry of oxide materials*. Elsevier: Amsterdam, 1988.
114. Nowotny J. Surface segregation of defects in oxide ceramics materials. In: *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28-30, p. 1235–43.
115. 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.
116. Varela J.A et al. Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO<sub>2</sub> ceramics In: *Ceramics International*, 1999, vol. 25, p. 253–256.
117. Thompson C. V. Structure evolution during processing of polycrystalline films. In: *Annual Review of Materials Science*, 2000, vol. 30, p. 159–190.



118. Jimenez V.M. et al. SnO<sub>2</sub> thin films prepared by ion beam induced CVD: preparation and characterization by X-ray absorption spectroscopy. In: *Thin Solid Films*, 1999, vol. 353, p. 113–123.
119. Korotcenkov G., Han S.D. (Cu, Fe, Co and Ni)-doped SnO<sub>2</sub> Films deposited by spray pyrolysis: doping influence on thermal stability of SnO<sub>2</sub> film structure. In: *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 113, p. 756–763.
120. Pan X., Zheng J.G. Microstructure of and crystal defects in nanocrystalline tin dioxide thin films. In: *Polycrystalline thin films-structure, texture, properties and applications III*, MRS symposium proceedings, Im J., Yalisove S., Adams B., Zhu Y., Chen F-R (Eds), USA: Boston, 1997, vol. 472, p 87–92.
121. Korotcenkov G. et al. 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.
122. Rella R. et al. CO sensing properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by the sol-gel process. In: *Thin Solid Films*, 1997, vol. 304, p. 339–343.
123. Matsushima S. et al. New methods for supporting palladium on a tin oxide gas sensor. In: *Sensors and Actuators B*, 1992, vol. 9, p. 71–78.
124. Korotcenkov G. et al. Peculiarities of SnO<sub>2</sub> thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application. In: *Sensors and Actuators B*, 2001, vol. 77, p. 244–252.
125. Korotcenkov G., Cho B.K. Thin film SnO<sub>2</sub>-based gas sensors: film thickness influence. In: *Sensors and Actuators B*, 2009, vol. 142, p. 321–330.
126. Buvailo A.I. et al. Effect of SnO<sub>2</sub> particle size on the hydrogen sensitivity of adsorption-semiconductor sensors with Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/SnO<sub>2</sub> active coating. In: *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2010, vol. 46(3), p. 153–157.
127. Liua L. et al. Improved H<sub>2</sub> sensing properties of Co-doped SnO<sub>2</sub> nanofibers. In: *Sensors and Actuators B*, 2010, vol. 150, p. 806–810.
128. Kumar V., Srivastava S.K., Kiran Jain. Cobalt doped SnO<sub>2</sub> thick film gas sensors: Conductance and gas response characteristics for LPG and CNG gas. In: *Sensors and Transducers Journal*, 2009, vol. 101(2), p. 60–72.
129. Choi U.-S. et al. Sensing properties of SnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites to CO and H<sub>2</sub>. In: *Sensors and Actuators B*, 2004, vol. 98, p. 166–173.
130. Korotcenkov G. et al. Effect of air humidity on gas response of SnO<sub>2</sub> thin film ozone sensors. In: *Sensors and Actuators B*, 2007, vol. 122, p. 519–526.

131. Korotcenkov G. et al. SnO<sub>2</sub>-Au nanocomposite synthesized by Successive Ionic Layer Deposition (SILD) method: characterization and application in gas sensors. In: *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 128(3), p. 433–441.
132. Xu C. et al. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements. In: *Sensors and Actuators B*, 1991, vol. 3, p. 147–155.
133. Korotcenkov G. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. In: *Materials Science Engineering R.*, 2008, vol. 61, p. 1–39.
134. 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.
135. 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.
136. Kleinlogel C.M., Gauckler L.J. Mixed electronic-ionic conductivity of cobalt doped cerium gadolinium oxide. In: *Journal of Electroceramics*, 2000, vol 5(3), p. 231–243.
137. Moseley P.T., Norris J.O.W., Williams D.E. (Eds.). *Techniques and mechanisms in gas sensing*, Bristol: Adam Hilger, 1991.
138. Abe S. et al. Influence of ball-milling time on gas-sensing properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub> composites. In: *Sensors and Actuators B*, 2005, vol. 107, p. 516–522.
139. Lange F., Martin M. The electrical conductivity of CoO: Experimental results and a new conductivity model. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1997, vol. 101(2), p. 176–184.
140. Leendert Bezemer G. et al. Cobalt particle size effects in the Fischer–Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2006, vol. 128(12), p. 3956–3964.
141. Korotcenkov G. et al. Kinetics of gas response to reducing gases of SnO<sub>2</sub> films deposited by spray pyrolysis. In: *Sensors and Actuators B*, 2004, vol. 98, p. 41–45.
142. Yamazoe N. et al. Interactions of tin oxide surface with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>. In: *Surface Science*, 1979, vol. 86, p. 335–344.
143. Barsan N., Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors. In: *Journal of Electroceramics*, 2001, vol. 7, p. 143–167.

144. Chang S.C. Oxygen chemisorption on tin oxide: Correlation between electrical conductivity and EPR measurements. In: *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1980, vol. 17, p. 366–369.
145. Hahn S. et al. CO sensing with SnO<sub>2</sub> thick film sensors: role of oxygen and water vapour. In: *Thin Solid Films*, 2003, vol. 436, p. 17–24.
146. Zhang Y. et al. Electronic control of chemistry and catalysis at the surface of an individual tin oxide nanowire. In: *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, p. 1923–1929.
147. Rumyantseva M.N. et al. Influence of copper on sensor properties of tin dioxide films in H<sub>2</sub>S. In: *Materials Science Engineering B*, 1996, vol. 41, p. 228–234.
148. 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.
149. Kissine V.V., Voroshilov S.A., Sysoev V.V. A comparative study of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>:Cu thin films for gas sensor applications. In: *Thin Solid Films*, 1999, vol. 348, p. 304–311.
150. Ghimbeu C.M. et al. Electrostatic sprayed SnO<sub>2</sub> and Cu-doped SnO<sub>2</sub> films for H<sub>2</sub>S detection. In: *Sensors and Actuators B*, 2008, vol. 133, p. 694–698.
151. Niranjana R.S. et al. High H<sub>2</sub>S-sensitive copper-doped tin oxide thin film. In: *Materials Chemistry and Physics* 2003, vol. 80 (1), p. 250–256.
152. Gong S. et al. Highly sensitive SnO<sub>2</sub> thin film with low operating temperature prepared by sol–gel technique. In: *Sensors and Actuators B*, 2008, vol. 134, p. 57–61.
153. Liu L. et al. Improved ethanol sensing properties of Cu-doped SnO<sub>2</sub> nanofibers, *Materials Letters*, 2009, vol. 63, p. 2041–2043.
154. Labeau M. et al. Capacitance effects and gaseous adsorption on pure and doped polycrystalline tin oxide. In: *Sensors and Actuators B*, 1995, vol. 26-27, p. 49–52.
155. 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.
156. Davis S.R., Chadwick A.V., Wright J.D. A Combined EXAFS and diffraction study of pure and doped nanocrystalline tin oxide. In: *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, vol. 101, p. 9901–9908.
157. Sharma R.K. et al. Investigation of stability and reliability of tin oxide thin-film for integrated micro-machined gas sensor devices, In: *Sensors and Actuators B*, 2001, vol. 81, p. 9–16.
158. Szezuko D. et al. XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO<sub>2</sub>. In: *Applied Surface Science*, 2001, vol. 179, p. 301–306.

159. Tricoli A., Graf M., Pratsinis S.E. Optimal doping for enhanced SnO<sub>2</sub> sensitivity and thermal stability. In: *Advanced Functional Materials*, 2008, vol. 18, p. 1969–1976.
160. Mangamma G. et al. Effects of silica additions on H<sub>2</sub>S sensing properties of CuO–SnO<sub>2</sub> sensors. In: *Sensors and Actuators B*, 1998, vol. 53, p. 133–139
161. Vasiliev R. B. et al. Effect of interdiffusion on electrical and gas sensor properties of CuO/SnO<sub>2</sub> heterostructure. In: *Materials Science and Engineering B*, 1999, vol. 57, p. 241–246.
162. Pagnier T. et al. Coupled Raman and Impedance measurements of the reactivity of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> versus H<sub>2</sub>S. In: *Journal Solid State Chemistry*, 1999, vol. 143, p. 86–94.
163. Fuller M.J., Warwick M.E. The catalytic oxidation of carbon monoxide on SnO<sub>2</sub>-CuO Gels. In: *Journal of Catalysis*, 1974, vol. 34, p. 445–453.
164. Fuller M.J., Warwick M.E. The catalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide over SnO<sub>2</sub>-CuO Gels. In: *Journal of Catalysis*, 1976, vol. 42, p. 418–424.
165. Zhou L. et al. Reactivity of oxidized copper surfaces in methanol oxidation. In: *Journal of Catalysis*, 2005, vol. 235, p. 359–367.
166. Lee S.Y. et al. White J.M. Copper oxide reduction through vacuum annealing. In: *Applied Surface Science* 2003, vol. 206, p. 102–109.
167. Li J. et al. Influence of carbon on the enhanced oxygen loss in copper oxide films. In: *Applied Physics Letters*, 1991, vol. 58, p. 1344–1346.
168. Katti V.R. et al. Mechanism of drifts in H<sub>2</sub>S sensing properties of SnO<sub>2</sub>:CuO composite thin film sensors prepared by thermal evaporation. In: *Sensors and Actuators B*, 2003, vol. 96, p. 245–252.
169. Poulston S. et al. Temperature-programmed desorption studies of methanol and formic acid decomposition on copper oxide surfaces. In: *Catalysis Letters* 1998, vol. 52, p. 63–67.
170. Chowdhuri A. et al. Response speed of SnO<sub>2</sub>-based H<sub>2</sub>S gas sensors with CuO nanoparticles. In: *Applied Physics Letters*, 2004, 84 (7), p. 1180–1182.

## **Декларация об ответственности**

Нижеподписавшийся, заявляю под личную ответственность, что материалы, представленные в докторской диссертации, являются результатом личных научных исследований и разработок. Осознаю, что в противном случае, буду нести ответственность в соответствии с действующим законодательством.

Борис Юлия

Подпись

Число

## CV автора

**Фамилия, имя:** Борис Юлия  
**Дата и место рождения:** 31.12.1978, г. Кишинёв, Республика Молдова  
**Гражданство:** Республика Молдова



### Образование:

2001-2004 – Докторантура, Технический Университет Молдовы, Факультет Радиоэлектроники, специальность 01.04.10 «Физика полупроводников и диэлектриков».

1996-2001 – Высшее образование, Молдавский Государственный Университет, Факультет Физики, специальность – физика полупроводников.

**Стажировка:** Университет J. E. Purkyne, Usti nad Labem, Чехия, сентябрь – декабрь 2004

**Область научной деятельности:** газовая сенсорика

### Профессиональная деятельность:

2011-наст. время – лектор, Кафедра Прикладной Физики и Информатики, Факультет Физики, Государственный Университет Молдовы

2013-наст. время. – научный сотрудник, НИЛ «Физика и инженерия наноматериалов и синергетика им. Е. Покатилов», Государственный Университет Молдовы

2006-2008 – младший научный сотрудник, Лаборатория микро- и оптоэлектроники, Технический Университет Молдовы

### Участие в национальных и международных научных проектах

2015-наст. время: институциональный проект 15.817.02.29F;

2013-2014: институциональный проект 11.817.05.10F;

2001-2003: проекты INTAS 2000-0066 и 2001-0009;

2001-2002: проект ME2-3012, Moldovan Research and Development Association (MRDA);

2003-2004: проект MO-E2-2588-CH-04, Civilian Research and Development Foundation (CRDF).

**Участие в научных конференциях:**

- 15-ая международная научно-практическая конференция «Современные информационные и электронные технологии», Одесса, Украина, 2014;
- 14-ая, международная научно-практическая конференция «Современные информационные и электронные технологии», Одесса, Украина, 2013;
- Conferința științifică cu participare internațională “Interferențe Universitare – Integritate prin Cercetare și Inovare”, Chișinău, Moldova, 2012;
- 4-th International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chișinău, Moldova, 2005;
- Conferința tehnico-științifică a studenților și doctoranzilor, Кишинёв, Молдова, 2003;
- Symposia Professorum, Chișinău, Moldova, 2003;
- Conferința tehnico-științifică a studenților și doctoranzilor, Chișinău, Moldova, 2002;
- 4-th International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chișinău, Moldova, 2002.

**Научные публикации:** опубликовано 13 научных статей (из которых 10 с импакт фактором) и 31 тезис на национальных и международных конференциях.

**Награды:**

лауреат муниципальной премии для молодёжи в области науки, техники, литературы и искусства, Кишинёв, 2013

III-е и II-ое места на студенческих научных конференциях физического факультета, 2001

III-е место на студенческой научной конференции физического факультета, 2000

**Знание языков:** русский (родной), румынский (хорошо), английский (хорошо)

**Контактные данные:**

Адрес: ул. А. Матеевич 60, корпус 4а, оф. 209

Телефон: (+373) 22 577822, (+373) 79 573564

e-mail: [borisiulia@yahoo.com](mailto:borisiulia@yahoo.com)

**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 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.

### **Благодарности.**

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю Владимиру Ивановичу Брынзарю и научному консультанту Геннадию Сергеевичу Коротченкову за всестороннюю помощь в проведении научных исследований и обсуждении результатов диссертационной работы.

Автор благодарит коллектив НИЛ «Физики и инженерии наноматериалов им. Е. Покотилова» за поддержку при написании диссертации.

Автор также благодарит свою семью за помощь и понимание.