

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема "Вакуумно отложени Sn-O-Te слоеве като сензори за влага и редукиционни газове" с автор Биляна Чавдарова Георгиева за придобиване на образователната и научна степен "доктор" по специалност "Физикохимия", код 01.01.05

от доц. д-р Стефан Кирилов Андреев – Институт по физика на твърдото тяло, БАН

Актуалност на разработвания в дисертацията проблем

Твърдотелните газови сензори са намерили вече широко приложение в съвременната практика и продължават да разширяват областите на приложението си като допринасят за решаване на следните основни групи проблеми: мониторинг на околната среда, осигуряване на безопасни условия за труд и живот в закрити помещения, автоматизирано управление и контрол на технологични процеси. Специфична област на приложение е тази свързана с безопасността на движението (алкохолни сензори) и ефикасен контрол на процесите на изгаряне в автомобилните двигатели. Усилената изследователска дейност, която се провежда от многобройни колективи в редица страни генерира непрекъснато нови технологични и конструктивни решения. От научна гледна точка тази дейност непрекъснато обогатява на микро и нанониво познанието за процесите на повърхностната адсорбция и взаимодействието на повърхности с околната среда.

Аналитична характеристика на представения материал.

Представеният ми за рецензия дисертационен труд е с общ обем от 118 страници като съдържа 54 фигури и 6 таблици. Работата съдържа следните раздели: Увод (раздел 1), Литературен обзор (раздел 2), Постановка на задачата (раздел 3), Експериментална част (раздел 4), Резултати и дискусия (раздел 5), Изводи (раздел 6), Основни приноси (раздел 7), Списък на публикациите включени в дисертацията (раздел 8) и Литература (раздел 9). От представените фигури 39 броя са включени в разделите 4 и 5 като илюстрират получени в хода на работите резултати и използвани схеми и устройства. Дисертацията включва 6 публикации на автора, а в раздела за ползуваната литература са включени 122 заглавия и една частна комуникация..

Аналитичната характеристика на Раздели 2-6 на представения труд ще бъде направена по раздели, както следва:

Литературен обзор (Раздел 2). Литературният обзор е построен в логична последователност с въвеждането на някои по-обща дефиниции и понятия, които се използват по-нататък в работата и последователно преминаване към специалната тематика на дисертационния труд. В началото авторът въвежда (съгласно литературни данни) някои понятия и дефиниции отнасящи се към сензорите като прибори изобщо и по-специално към полупроводниковите газови сензори. Разгледани са и някои основни понятия свързани с адсорбцията на повърхността, дефинирана е разликата между химическа и физическа адсорбция като е подчертана обратимостта на процесите при физическата адсорбция.

Предвид важната роля, която сензорите за влага играят в ежедневната практика е проследено историческото им развитие от класическите хигрометри и психрометри до съвременните решения като сензори на базата на пиезоефект, на базата на керамични и полимерни материали и полупроводникови сензори за влага, сензори на основата на наноструктури (нанотръбички и нанонишки) и други. Обърнато е внимание и на използването на структури с полев ефект (field effect transistors). Като пример е представена структурата HUMIFET със слой от A_2O_3 , която осигурява висока чувствителност и бърз отговор.

Предвид конкретната тема на дисертацията особено внимание е отделено на сензорите на основата на оксиди (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , перовскити). Подчертани са:

- отдавна утвърдилото се широко приложение в практиката на сензорите за влага (а и газови сензори) на основата на обемен SnO_2 и на тънки слоеве от същия материал.

Голямата част от конструктивните решения на такива сензори работят при повишена температура (до няколко стотин градуса), което изисква допълнителна консумация на енергия.

- възможностите за създаване на структури на базата на полеви ефект с гейт - тънък слой от SnO_2 и за модифициране на сензорните характеристики и управление на чувствителността и селективността на слоевете SnO_2 чрез дотиране.
- основните предимства на сензорите на база SnO_2 (висока чувствителност, опростена конструкция, малки размери и ниска цена), както и основните им недостатъци (сравнително ниски стабилност и селективност, необходимост от периодично калибриране), преодоляването на които изисква по-нататъшни изследователски и развойни работи.

Подраздел 2.2 е посветен на SnO_2 като материал за изготвяне на сензорни прибори. Описани са състава и структурата на SnO_2 като обемен материал – широкозонен полупроводник ($E_g=3.6\text{eV}$) от n-тип, кристализиращ в рутилова структура. Обърнато е внимание на факта, че структурата на повърхността на SnO_2 се различава значително от тази на обема. Разгледани са и видовете дефекти на повърхността. Тези въпроси са от съществено значение тъй като именно повърхността взаимодейства с околната среда и нейната структура и дефекти до голяма степен определят сензорното поведение на материала. При отлагането на SnO_2 във вид на тънък слой зърнестата структура на слоя и свойствата на повърхността имат решаващо значение. Направен е достатъчно пълен преглед на съществуващите в литературата модели за адсорбцията на повърхността на SnO_2 и зависимостта на проводимостта на тънки слоеве от материала от концентрацията на адсорбати на повърхността, която зависимост представлява основния работен механизъм при газовите сензори на SnO_2 . Тук трябва да се отбележи, че въпреки дългогодишната практика в използването на този вид сензори, все още са необходими допълнителни изследователски работи за създаването на пълна и еднозначна представа за процесите протичащи на повърхността и влиянието им върху проводимостта и други параметри (напр. отделителната работа) на слоя. В работата логично особено внимание е обърнато на адсорбцията на кислородни и водни адсорбати и на зависимостта на сензорното поведение от размера на кристалитите, от които се състои слоя. Във връзка с темата на дисертацията отделно са разгледани резултатите от работи [74] и [75] от библиографията, касаещи изследване на дотирани с I и Te слоеве и работи [76] до [82], касаещи изследвания на сензори за етанол на базата на дотирани SnO_2 слоеве. Дотирането с I и Te води до съществена промяна на повърхността и микрорелефа, нарастване на броя на адсорбционните центрове и създава възможност за променяне на чувствителността към различни газове чрез вариране на режима на получаване на слоевете. При сензорите за етанол дотирането с материали като La_2O_3 , Pt, Pd, CaO допринася за повишаване на чувствителността и съкращаване на времето за отговор.

В подраздел 2.4. са разгледани известните в литературата методи за получаване на тънки слоеве от SnO_2 . От гледна точка на оптимизация на сензорното поведение на слоевете интензивна изследователска дейност се провежда от различни изследователски групи за разработката на нови и модифицирането на известни методи за отлагане на такива слоеве. Тук са изброени 21 различни метода разделени на две групи съгласно литературата: химични и физични. От тях авторът се спира по-подробно на най-често използваните, както следва: химично CVD отлагане, спрей пиролиза, зол-гел метод, разпръскване, лазерно изпарение, реотаксиално израстване (RGTO) и термично вакуумно изпарение.

Постановка на задачата (Раздел 3). От направения литературен обзор логично са направени следните основни изводи:

- основни изисвания към газовите сензори са: висока чувствителност, висока селективност, стабилност във времето, кратко време за отговор и възстановяване, ниска цена и ниска консумирана енергия. Въпреки дългогодишните изследвания и натрупания опит от практиката реализацията на сензорни структури с високи показатели едновременно по всяко от изброените изисквания е все още непостижимо и всеки тип от съществуващите сензори (включително и тези намерили широко

приложение) представлява определен компромис в зависимост от конкретното приложение

- един от най-подходящите материали за реализация на газови сензори е SnO_2 особено във вид на тънък слой.
- тънкослойните SnO_2 структури са подходящи за изграждане на сензори за влага с най-широко приложение в практиката. Голяма част съществуващите сега сензори на тази база работят при повишени температури, което изисква допълнителна консумирана енергия и представлява пречка за интеграцията на един чип със системи за обработка на сигнала (т.н. интелигентни сензори). Поради това изследването на възможностите за работа при стабилни температури представлява актуален интерес.
- сензорното поведение на тънките слоеве от SnO_2 съществено зависят от състава, структурата и метода на получаване. Редица изследователски групи са насочили усилията си към разработката на нови и усъвършенстване на съществуващите методи.

От друга страна авторът има предвид, че в Института по оптични материали и технологии е разработен нов метод за получаване на тънки слоеве Sn-O-Te чрез съвместно вакуумно отлагане на Sn и TeO_2 (работа [115] от библиографията). Методът позволява смесване на компонентите в желани съотношения, контролирана промяна на състава и структурата на слоя, получаване на директно дотирани слоеве и допълнително включване на различни дотиращи елементи. Не на последно място методът е съвместим с конвенционалната микроелектроника, което разкрива перспективи за интегриране и реализиране на интелигентни сензорни системи на един чип.

На основа на изложеното дотук аргументирано е дефинирана **целта на дисертационния труд – да се изследват сензорните свойства на получените по разработения метод Sn-O-Te слоеве по отношение на влага и етанол.**

Намирам за целесъобразно дефинирани и четирите основни задачи за постигане на целта касаещи : намиране на условия за възпроизводимо получаване на тънки Sn-O-Te слоеве съгласно метода; характеризирание и определяне на съществените параметри на получените слоеве и изследване на влиянието на температурни обработки ; определяне на вида на взаимодействие на водните пари с повърхността на слоевете ; намиране на условия за получаване сензорен ефект и към други газове с цел реализацията на комбинирани сензори.

Експериментална част (Раздел 4). Тази част на изложението започва с описание на процеса на отлагане на тънките слоеве Sn-O-Te . Съгласно публикувани по-преди материали са представени основните реакции, които протичат при съвместното изпарение на Sn и TeO_2 от два независими тигела. В резултат се получават слоеве с контролиран състав и съотношение $R_{\text{Sn/Te}}$ между Sn и Te . Изпаряваните потоци от двете вещества се контролират с кварцови осцилатори. Основните параметри на тиглите и дебелините и състава на получените слоеве се изчисляват с помощта на разработени в ИОМТ програми и методики публикувани по-преди [115]. В Табл.4.1 и на Фиг.4.7 са сравнени теоретично пресметнати данни и такива получени чрез EDS на експериментално изготвени слоеве. Демонстрирано е много добро съвпадение.

За целите на дисертационния труд тънките Sn-O-Te слоеве с $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0.3-2.3$ са отлагани по правило върху стъклени подложки с гребеновиден електрод от Ag или Cr (топология и вертикален разрез на структурата са представени на Фиг.4.8 и 4.9). Използувани са и електроди от други метали (Ni , Au) и с друга геометрия (процеп) изградени под или над сензорния слой. За целите на EDS и Auger анализите слоевете са отлагани върху Si и C подложки, а за TEM и SAED – върху стъкло с изпарен слой от PVA и върху слюда с изпарен тънък слой от въглерод. Изпарението на TeO_2 и Sn е осъществявано от два независими тигела тип Кнудсен, като за изпарението на Sn се е наложило да бъде конструиран и специализиран високотемпературен източник. Дотирането с Pt е извършвано в отделен вакуумен цикъл. Приложени са и допълнителни термични обработки на слоевете в изотермичен и неизотермичен режим.

За изследване на сензорното поведение на слоевете е конструирана специализирана климатична камера, чиято принципна схема е представена на Фиг.4.10. Камерата осигурява контролирана относителна влажност на въздуха и контролирана концентрация на примеси (алкохолни пари). Измерваният параметър е електрическото съпротивление на изследваните слоеве. Измерването

на съпротивлението е осъществявано с многоканален омметър с брой на паралелно измерваните проби – 16 и обхват 10^4 до $10^9 \Omega$. Представено е описание на параметрите на прибора, а на Фиг.4.11 е представена електрическата схема за измерване.

За охарактеризиране на получените слоеве са извършени анализи със SEM и TEM, Auger спектроскопия и оптична интерферометрия с бяла светлина.

Резултати и дискусия (Раздел 5). Получените резултати от TEM, SEM и SAED анализите доказват, че изготвените слоеве в целия диапазон от съотношения на Sn към Te ($R_{\text{Sn/Te}} \approx 0.3-2.3$) са аморфни с финозърнеста структура. Освен финозърнестата се наблюдава и колонна структура. Тези резултати са представени чрез микрофотографии на Фиг.5.1 -5.3. Те демонстрират и потвърждават на микроново резултатите от проведени по-рано макроизследвания (чрез тегловен метод), при които са получени ниски стойности на плътността на слоевете в сравнение с плътността на обемния материал. Изложеното дотук свидетелствува за добре развита адсорбционна (свободна) повърхност, което е съществена предпоставка за добри сензорни характеристики.

С оглед на евентуална необходимост от работа на сензорните слоеве при високи температури е изследвано влиянието на термично третиране върху състава и структурата на слоевете. Установена е промяна на структурата на слоя и трансформация на колоните (микрофотография представена на Фиг.5.3). Термичното третиране е провеждано в два режима : изотермично (при постоянна температура) и неизотермично (при постепенно повишаваща се на стъпки температура). Чрез споменатите по-горе аналитични методи и при двата режима се наблюдава появата на кристални фази. При изотермичното третиране се променя драстично и състава (съотношението $R_{\text{Sn/Te}}$). При неизотермичното третиране, обаче, $R_{\text{Sn/Te}}$ остава непроменено, което съществено е използвано в работата по-нататък.

За изработка на образците за изследване са използвани стъклени подложки с високо специфично съпротивление и висока гладкост. Използувани са електроди тип “гребен” и тип “процеп” като при проектиране на размерите и геометрията на електродите са взети мерки за елиминирание на наблюдаваните миграционни процеси при много близо разположени електроди и съответно висок интензитет на електрическото поле.

В резултат на изследването на поведението на получените слоеве като сензори за влага е установено, че добри сензорни свойства притежават само нетретирани термично слоеве (аморфни, така както се получават при изпарението им). Представени са данни за слоеве с $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0.3-1.3$ в интервала на $RH = 30-100\%$ при стайна температура. За слоеве $R_{\text{Sn/Te}}$ вън от тези граници е установено рязко спадане на чувствителността, което е обяснено с ниско съдържание на SnO_2 при $R_{\text{Sn/Te}} < 0.3$ и ниско съдържание на Te (наличието на който по литературни данни допринася за по-развита адсорбционна повърхност) при $R_{\text{Sn/Te}} > 1.3$. От данните представени на Фиг.5.11 за образци с гребеновидни електроди е направен извода, че добра чувствителност притежават слоевете с $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0.4-0.9$ като най-висока е чувствителността при $R_{\text{Sn/Te}} = 0.7-0.9$. За тези образци отговорът има експоненциален характер като съпротивлението на образците е от порядъка на $10^9 \Omega$ при $RH=30\%$ и спада с 3-4 порядъка в изследвания интервал на относителната влажност. Най-висока чувствителност (изменение от 5 порядъка). е измерена при слоеве с $R_{\text{Sn/Te}} = 0.8$ с електроди тип процеп (Фиг.5.12.), но тук съпротивлението при $RH=30\%$ е от порядъка на $10^{11} \Omega$. Установено е, че дотиране на слоевете с Pt води до намаляване на съпротивлението при ниска влажност с около порядък без намаляване на чувствителността. По отношение на селективността не е установено изменение на съпротивлението на слоевете при въздействие на пари от концентрирани киселини (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl), основи (NH_4OH) и някои органични разтворители (напр. етилов алкохол) при стайна температура. Проведените експерименти със скокообразно изменение на RH от 6% на 82% и обратно демонстрират времена за отговор и за възстановяване от порядъка на няколко секунди. Това свидетелствува за физическа адсорбция на водните молекули. При плавно изменение на RH отговорът следва изменението в рамките на 1-2 s като хистерезис не е наблюдаван. На Фиг.5.16 са представени данни от тестове за дълговременна стабилност, провеждани в продължение на девет години. Не се забелязват съществени изменения на съпротивлението и характера на отговора, което говори за много добра стабилност на слоевете. Образци с $R_{\text{Sn/Te}} = 0.8$ са изследвани по отношение на

възпроизводимост на отговора при многократни измервания като представените на Фиг.5.17 данни демонстрират добра стабилност за образци с контакти разположени върху и под слоя. Изследването на поведението на съпротивлението на образците и сензорния отговор към RH при различни температури в обхвата 25-80°C показва силна температурна зависимост. На Фиг.5.18 са представени данни от експерименти с аргумент RH и при различни температури T (T като параметър). От фигурата се вижда, че практически при температури над 40°C образците губят чувствителността си към RH. От друга страна нагряването до 80°C с последващо връщане към стайна температура не води до съществени изменения в отговора, което означава, че няма и промени в структурата и състава на слоя. Чрез изследване на температурната зависимост при аргумент температура и параметър RH е изчислена активационната енергия $E_a = 0.44 \text{ eV}$. Изследвана е чувствителността на получените слоеве към етанол. Логично вниманието е насочено към неизотермично третиране слоеве и към влиянието на дотирането с Pt, тъй като от литературни данни е известно, че такова дотиране повишава чувствителността на SnO_2 слоеве към етанол. На Фиг.5.22 са представени данни за чувствителността на слоеве дотирани с Pt преди термичното третиране. Установена е чувствителност при определени стойности на $R_{\text{Sn/Te}}$ (1.7 и 2.3) като при $R_{\text{Sn/Te}} = 2.3$ чувствителността е значително по-висока. Измерванията са направени при температура на подложката 120°C. При $R_{\text{Sn/Te}} = 2.3$ е изследвано влиянието на последователността на процесите на дотиране и термично третиране върху наблюдаваната чувствителност. При недотирани термично третирани слоеве се наблюдава пренебрежимо малка чувствителност. Значително по-висока е чувствителността на слоевете дотирани с Pt след термичното третиране. Многократно по-висока чувствителност е регистрирана при слоеве дотирани преди термичното третиране (т.е. кристализирани в присъствието на Pt). Проследена е чувствителността на Sn-O-Te-Pt слоевете към етанол (2000 ppm) при различни температури на подложката. Намерено е характерно поведение при което чувствителност се проявява в определени дискретно разположени температурни интервали. Висока чувствителност е наблюдавана при температури 120°C и 240°C като при 240°C чувствителността е приблизително два пъти по-висока. С допълнителни експерименти е показано, че концентрацията на водни пари не влияе върху чувствителността. Възстановяването на слоевете след въздействието на етанола и привеждането им в готовност за следващ цикъл на индикация на етанол се извършва чрез нагряване до 320°C. От тук следва и необходимостта от вграден в сензорната конструкция нагревател, който да осигурява както работната температура, така и по-високата температура за възстановяване.

Изводи (раздел 6). Формулираните в този раздел 7 извода правилно отразяват и обобщават представените по-горе резултати

Избрана методика за изследване.

Както се вижда от изложеното по-горе избраната методика за изследване е комплексна като включва : проектиране, технологична реализация и допълнителни обработки на образците; използване на съвременни аналитични методи като TEM, SEM и Auger спектроскопия за охарактеризиране на слоевете; автоматизирано измерване на сензорния отговор на голям брой образци.

Научни и научно приложни приноси на дисертационния труд

В Раздел 7 на дисертацията са формулирани четири основни приноса, както следва:

1. За първи път са демонстрирани възможностите на разработения в предишни изследвания метод за получаване на Sn-O-Te чрез съвместно изпарение на слоеве Sn и Te за създаване на тънкослойни газови сензори. Слоевете са подробно охарактеризирани по отношение на структура и състав в широк интервал от съотношения между Sn и Te.
2. За първи път е оптимизиран съставът на слоеве Sn-O-Te с оглед приложението им като селективни сензори за влага **при стайна температура** и за етанол при 120°C и 240°C.

3. Получени са нови експериментални доказателства за физическа адсорбция на водните пари на повърхността на сензорния слой, което е принос към изясняване на механизма на тяхната детекция.
4. Поставена е основа за бъдещи разработки на сензори, чувствителни и към други редукиционни газове.

Намирам тези приноси за добре формулирани и за съответни на получените резултати. Те могат да бъдат отнесени към категорията "Получаване и доказване на нови факти" и могат действително да станат основа за бъдещи разработки, което се потвърждава и от отбелязаните в дисертацията съвместни работи с ТУ-Габрово.

Преценка на публикациите.

Дисертацията е основана на 6 научни труда, от които 4 са публикувани в реферирани международни издания като Journal of Physics (2 броя), Journal of Optoelectronics and Advanced Materials и Solid State Phenomena. Най-ранната работа (2003г.) е публикувана в изданието Nanoscience and Nanotechnology на Heron Press, Sofia. Последната работа е докладвана на 17-ата конференция ISCMP – Варна, 2012г. и е приета за печат.

На пет от представените публикации Б.Георгиева е първи автор, а на последната - втори.

Забелязани са 5 независими цитата в чуждестранни издания.

Приложен е и списък на 11 участия по тематиката в научни конференции като първи автор на докладваните материали е Б.Георгиева.

Забележки и препоръки

По представената дисертация имам следните препоръки и забележки:

Както вече отбелязах Литературният обзор е построен в логична последователност от по-обща към по-специална тематика. Считаю, обаче, че на някои места тази логика е нарушена. Така например на страници 34 и 35 под заглавието "Сензори за газове на база SnO_2 " има текст, който е валиден за всички твърдотелни газови сензори и изложението би спечелило ако този текст бъде преместен в по-предните и по-общи раздели.

За Фиг.17 а) и б) е пропуснато обяснението на използваните символи (както под фигурите, така и в текста).

Така изложените забележки имат технически и редакционен характер и не повлияват по никакъв начин на научното качество на дисертацията.

Заклучение

На основа на изложеното по-горе считам, че изискванията за образователната и научна степен "доктор" са изцяло изпълнени и давам **положителна оценка** за присъждането на научно-образователната степен "доктор" на Биляна Георгиева.

София, 11.10.2012г.

Рецензент:


(доцент д-р Стефан Андреев)