

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ОПТИЧНИ МАТЕРИАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ
“Акад. Йордан Малиновски”

Вакуумно отложени Sn-O-Te слоеве като сензори
за влага и редукционни газове

АВТОРЕФЕРАТ
за получаване на образователна и научна степен
“доктор”

Специалност “Физикохимия”
Код 01.05.05

Биляна Чавдарова Георгиева

Научен ръководител: Доц. д-р Веселина Платиканова

Консултант: Гл. ас. Ирена Подолешева

Научно жури:

1. Проф. д-р Снежана Китова – ИОМТ БАН
2. Доц. д-р Веселина Платиканова – ИОМТ БАН
3. Проф. дхн Дориана Малиновска – ЦЛ СЕНЕИ БАН
4. Доц. д-р Стефан Андреев – ИФТТ БАН
5. Доц. д-р Диана Нихтянова – Институт по минералогия БАН

София, 2012

Дисертационният труд е написан на 118 печатни страници, включва 54 фигури и 6 таблици. Цитирани са 123 литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден на редовно заседание на Колоквиума на Институт по оптически материали и технологии „Акад. Йордан Малиновски” състояло се на 19. 07. 2012 г., на което е взето решение за откриване на процедура по защита.

Защитата на дисертационния труд ще се проведе на 01.11.2012 г. от 10 часа в залата на Института по оптични материали и технологии на заседание на Научното жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в библиотеката на ИОМТ-БАН (ул. Акад. Георги Бончев, бл. 109).

1. УВОД

Газосензорните технологии играят важна роля в различни области на индустрията – автоматизация на процесите, контрол на емисиите от автомобилите, утечки на газ в домашни условия и на работните места и др., с цел опазване на околната среда и здравето на хората.

Преди 60 години Bardeen и сътр. [1] откриват, че адсорбцията на газ върху повърхността на полупроводник води до промяна на неговата проводимост. От тогава голям брой изследователи работят за реализацията на търговски полупроводникови устройства за регистрация на газове, т.нар. газови сензори.

Идеалният газов сензор трябва да притежава следните параметри - висока чувствителност към минимални количества газ. Той трябва да показва добра селективност, т.е. да бъде чувствителен към точно определен газ, както и да притежава бърз отговор и кратко време за възстановяване. Най-важното при устройствата е точността и възможността да работи голям брой цикли без хистерезис. Нещо повече, сензорният материал трябва да има висока стабилност и дълъг живот. За да се свържат сензорните материали в електронно устройство с ниска консумация на ток, за предпочитане са материали, работещи на ниска температура [2].

Един от най-изследваните материали за газови сензори през последните 3-4 десетилетия е SnO_2 [3]. Първите разработени сензорни устройства са на базата на дебел, керамичен слой от SnO_2 [4]. По-късно, SnO_2 под формата на тънък слой започва да намира все по-нарастващо приложение като сензор за редукиционни газове. Основно негово предимство е, че показва много висока чувствителност към голям брой газове, както и към относителната влажност на въздуха. Съвременните газови сензори на база SnO_2 регистрират много ниски концентрации на запалими или токсични газове, както и органични пари и влага.

Един от основните недостатъци на сензорите на база SnO_2 е тяхната ниска селективност, т.е. невъзможността да се открие наличието на даден газ в смес от много газове [5]. Възможните начини за решение на този проблем е допълнителното дотиране с различни дотиращи елементи (благородни метали) или оксиди. Друг основен проблем на газовите сензори на база SnO_2 е стабилността във времето и необходимостта от често калибриране.

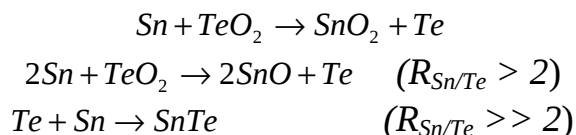
Тънките слоеве на база SnO_2 са подходящи за измерване на един от основните параметри на околната среда – влагата. Точното измерване и контролиране на влагата е от решаващо значение в различни области на индустрията, селското стопанство и опазването на околната среда като например в хранително-вкусовата промишленост, производството на

хартия, на дървен материал, тютюн, в химически производства, в микроелектрониката, при контрола на качеството на въздуха и пр.

Една част от използваните днес в практиката сензори за влага на база SnO_2 работят при температури по-високи от стайна. Това е съществен недостатък от практическа гледна точка и значително ограничава възможностите за интеграция. Ето защо на изследванията на чувствителността на слоевете при стайна температура се придава особено значение.

Електричните свойства на слоевете от SnO_2 , както и тяхната чувствителност и селективност по отношение на влагата и други газове в много голяма степен зависят не само от състава, но и от структурата им, съответно от метода за получаване. Поради това, усилията на много изследователски групи са насочени към разработването на нови и усъвършенстване на съществуващите методи за получаване на тънки слоеве от SnO_2 , предназначени за адсорбционни газови сензори. Целта е да се постигне по-висока чувствителност и най-вече да се подобри селективността към определен газ в присъствието на смес от газове.

В Института по оптични материали и технологии, е разработен нов метод за получаване на тънки Sn-O-Te слоеве чрез съвместно вакуумно отлагане на Sn и TeO_2 от два независими източника[6]. Константинов и сътр. установяват, че по време на кондензацията между двете вещества протича окислително-редукционна реакция, в резултат на което се формират SnO_2 , SnO, Te и SnTe в зависимост от атомното съотношение, $R_{\text{Sn/Te}}$, между Sn и Te [7]:



Методът притежава следните предимства:

- ✓ Смесване на компонентите на атомно ниво в желаните съотношения
- ✓ Възможност за получаване директно на дотирани слоеве
- ✓ Възможност за допълнително включване на различни дотиращи елементи
- ✓ Съвместимост с конвенционалната микроелектроника

Целта на настоящия дисертационен труд е да се изследват сензорните свойства на получените по този метод тънки Sn-O-Te слоеве по отношение на влага и други газове.

За постигането на тази цел е необходимо да се решат следните задачи:

1. Да се намерят условия за възпроизводимо получаване на тънки Sn-O-Te слоеве чрез съвместно изпарение на Sn и TeO₂.
2. Да се охарактеризират слоевете получени при изпарението и да се изследва влиянието на температурна обработка върху структурата и състава на слоя. Да се изследват основните параметри на сензорните слоеве – чувствителност, селективност, стабилност във времето, време за отговор, възстановителен период.
3. Да се определи вида на взаимодействие на водните пари с повърхността на сензорния слой.
4. Да се намерят условия за получаване на сензори за други газове, с цел получаването на комбиниран датчик за влага и други газове.

Резултатите от тези изследвания биха били полезни за установяване на връзката между условията на получаване, структурата и свойствата на сензорните слоеве.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

2.1. Метод за получаване на тънките Sn-O-Te слоеве

Както беше споменато, в Института по оптични материали и технологии, Константинов и сътр.[6] са разработили нов метод за получаване на Sn-O-Te тънки слоеве, чрез съвместна кондензация на Sn и TeO₂ от два независими източника.

За получаването на слоеве с равномерно разпределение на компонентите в дълбочина, изпарението се провежда върху статична подложка. По време на цялото изпарение потоците на двете вещества се поддържат постоянни и се следят независимо един от друг с кварцови осцилатори, което осигурява добър контрол на целия процес на изпарение на двете вещества. За пресмятане на състава и дебелината на слоя във всяка точка от пространството на базата на измерените с осцилаторите потоци, се използваха специално разработени в института компютърни програми. Те позволяват освен това, като се знае желаните състав и дебелина, предварително да се пресметнат необходимите потоци на веществата. По този начин много лесно може да се планира експериментът.

2.2. Получаване на образците

Тънките Sn-O-Te слоеве, с атомно съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,3 \div 2,3$ се получаваха върху стационарни подложки, разположени над източниците на изпарение и под вакуум по-добър от 10^{-4} Pa.

Подложките, използвани за отделните експерименти, бяха:

- ✓ Стъклена, с гребеновиден електрод от Cr или със Ag електрод тип процеп за електричните измервания
- ✓ Si и C за EDS-анализите в SEM и за AES

✓ Стъклена с изпарен подслоя от PVA и слюда с изпарен тънък въглерод за TEM и SAED.

За изследванията върху електроди бяха използвани и други метали (Ni, Au, Ag) с различна геометрия (тип гребен или с процеп) изградени както под, така и над сензорния слой.

Изпарението на TeO_2 ставаше от тигел тип Кнудсен, капсулован, платинен, с диаметър на стопилката 12,2 mm и диаметър на отвора 2 mm. Изпарението на Sn се осъществяваше също от тигел тип Кнудсен, плътно затворен, от остъклен въглерод, с диаметър на стопилката 17,6 mm и диаметър на отвора 3 mm. Тъй като температурата, при която Sn има измерим парен натиск е над 1000 °C, беше конструиран и специален източник за изпарение при висока температура. Освен това той позволява и използването на тигел с по-големи размери, което от своя страна води също до по-висока скорост, съответно до по-разумни времена на изпарение на веществата и до по-голяма точност на контролиране на потока.

Дотирането с Pt преди или след термичното третиране на слоевете се извършваше в отделен вакуумен цикъл. Изпарението се осъществяваше от W-източник, тип кошничка при температури над 1600 °C. За постигането на дотиране в рамките на няколко % (2-3 at %) се изпаряваше Pt-жица с диаметър 0,1 mm и дължина 4 mm. За изследванията с Оже спектроскопия, за да се влезе в рамките на чувствителността на апаратурата, се изпаряваше повече Pt (10 at %).

Скоростите на изпарение на Sn, при получаването на слоевете с различно атомно съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,3 \div 2,3$ бяха поддържани в интервала от 0,011 до 0,014 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, а на TeO_2 – между 0,009 до 0,026 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Изпаряваха се слоеве с дебелина около 60 nm.

Термичното третиране на слоевете се извършваше изотермично и неизотермично. Изотермичното представлява нагряване при определена температура (в случая от 125 °C до 400 °C) за определено време (в случая 15 min) в пещ, нагрята предварително до желаната температура, а неизотермичното – стъпково нагряване в определен интервал (в случая от стайна до 360 °C със стъпка 40 °C) за определено време (15 min) при всяка температура.

Като мярка за чувствителността на сензорните слоеве беше използвана промяната в електрическото им съпротивление $R [\Omega]$. Изменението му по отношение на относителната влажност беше измервана в интервала 20 - 100% RH при стайна температура, а чувствителността S ($S = \frac{\Delta R}{R_{\text{gas}}} = \frac{R_{\text{air}} - R_{\text{gas}}}{R_{\text{gas}}}$, където R_{air} е съпротивлението на сензорния слой на въздух, а R_{gas} е съпротивлението му в среда на газ) към етанолови пари – като функция на температурата на подложката в интервала 40 – 280 °C. Температурната зависимост на слоевете, чувствителни към влага, се измерваше при определена влажност и промяна на температурата от

стайна до 80 °C. Експериментите свързани с времето на отговор и възстановителния период (кинетичните измервания) на сензорните слоеве се извършваха с помощта на разтвори на химични вещества. Както е известно, съществуват такива вещества, които поддържат точно определена стойност на RH [%] над повърхността на наситения си разтвор. Използваните от нас вещества бяха разтвор на NaOH, която поддържа RH = 6% и разтвор на (NH₄)₂SO₄, който поддържа RH = 82%. Образците се поставяха над единия разтвор и се измерваше промяната на R [Ω] през интервал от 2 s, след което образецът се поставяше над другия разтвор и отново се измерваше R [Ω] през същия интервал от време.

За измерване на R [Ω] на образците се използваше многоканалния омметър на National Instruments. Обработката на измерваните стойности, както и контролът на омметъра бяха компютъризирани, като програмите бяха разработени в средата на Lab View. Измерването на съпротивлението на всяка проба се извършваше с резистивен делител, образуван от измерваното съпротивление и еталонен резистор. Делителят се захранваше с положително или отрицателно напрежение, което позволява измерването на съпротивлението в двете посоки. Чрез съответния канал на АЦП се измерваше пада на напрежението върху еталонния резистор, от където се пресмята съпротивлението на пробата по формулата:

$$R_x = \frac{R^*(U_0 - U)}{U},$$

където R_x – измерваното неизвестно съпротивление

R - еталонно съпротивление

U_0 – приложено напрежение

U – пад на напрежението

За постигане на максимална точност се избираше оптималният измервателен обхват на АЦП. Всички измервателни делители бяха свързани паралелно, така че захранващото напрежение се подава едновременно на всички проби, а се сканират измервателните канали

2.3. Методи за охарактеризиране на получените Sn-O-Te тънки слоеве

Както беше описано по-горе, количеството на двете вещества, както и атомното им съотношение ($R_{Sn/Te}$), върху всяка точка от подложката се изчисляваха от показанията на кварцови кристали. Принципът на действието им е промяна на честотата на трептене при натрупване на веществото върху повърхността им. Изпаряваха се слоеве с дебелина около 60 nm. Дебелината на тънките слоеве се определяше с профилометър Talystep на фирмата Rank Taylor Hobson. Точността на уреда е ± 5 nm.

Данните, изчислени за състава и $R_{Sn/Te}$, както и наличието на Pt в дотираните слоеве, се контролираха с EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) анализ в SEM (сканиращ електронен микроскоп) (Philips 505 SEM и Philips

525 SEM, оборудван съответно с EDAX 91006/60 и EDAX 9900 analytical system). За целта, слоевете се изпаряваха върху Si шайби, едновременно с изпарението върху стъклени подложки.

Повърхностната структура и морфологията, както и съставът на тънките сензорни слоеве бяха изследвани чрез TEM (трансмисионен електронен микроскоп) и SAED (електронна дифракция от избрана област). Нетретираните термично образци, предназначени за изследване в TEM, се изпаряваха върху стъклени подложки с разтворим PVA подслой, а термично третирани и дотирани - върху слюда с отложен на повърхността й въглерод. След това слоевете се отделяха от подложката във вода и се захващаха върху мрежички, предназначени за наблюдение в TEM. Дебелината на тънките слоеве позволяваше директно наблюдение в микроскопа.

Тъй като слоевете се изграждат чрез съвместна кондензация на двете вещества Sn и TeO₂ и протичаща между тях химична реакция, е важно да се провери, дали те са хомогенни, т.е. дали разпределението на елементите в тяхната дълбочина е равномерно. За изследване на хомогенността на всички видове слоеве (термично нетретиран и термично третиран), се използваше Оже електронна спектроскопия (AES). Със същия метод беше сравнено и разпределението на Pt в зависимост от това, дали дотирането се извършва преди или след термичното третиране.

Гладкостта на стъклената подложка, използвана за отлагане на тънките слоеве беше изследвана с интереферометър MicroXam S/N 8038 Phase Shifting. Разделителната способност на уреда е 1 nm във вертикална и от 1–3 μm в латерална посока.

3. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

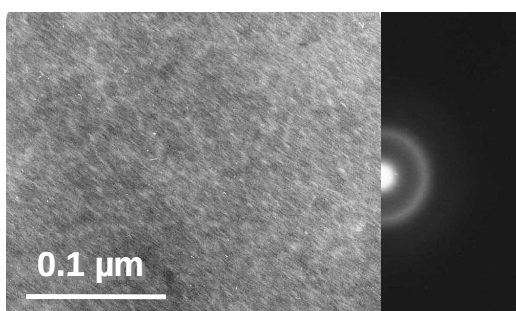
3.1. Морфология, структура и състав на слоевете

Морфологията на повърхността на тънките слоеве беше изследвана с помощта на TEM, а структурата на профила – чрез SEM. Съставът и разпределението на елементите по дълбочина бяха изследвани съответно с помощта на SAED и AES. Контролът на съотношението $R_{\text{Sn/Te}}$ се осъществяваше чрез EDS анализ в SEM и TEM.

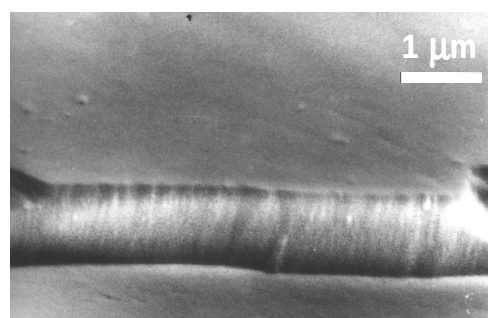
3.1.1. Изследвания на слоевете чрез TEM, SEM и SAED

Отложените слоеве в целия диапазон от съотношения ($R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,3 \div 2,3$) са аморфни и притежават финозърнеста структура. Електронната дифракция не показва наличие на каквато и да било кристална фаза. Това е показано на фигура 3.1. изобразяваща TEM микрофотографията и електронната дифракция от избрана област на отложен слой с атомно съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,8$. Както се вижда от SEM микрофотографията на профила на слой със същия състав, освен зърнеста,

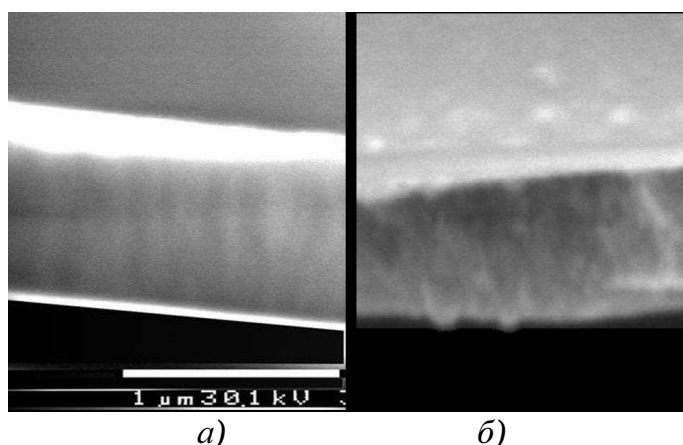
той притежава и колонна структура (фигура 3.2). Подобна колонна структура притежават всички слоеве с атомни съотношения от 0,3 до 2,3. На фигура 3.3а е даден пример с профила на слой с $R_{\text{Sn/Te}} \approx 2,3$. Този резултат от изследването на профила чрез SEM в комбинация с нанозърнестата структура е индикация за голяма свободна повърхност, което е в съгласие с много ниската плътност на слоевете, установена при предишни изследвания чрез тегловен метод ($\rho \approx 4 \text{ g/cm}^3$, което е доста по-ниско от съответните плътности на обемните материали TeO_2 , Te , Sn и SnO_2 $5,7 \div 7,3 \text{ g/cm}^3$) [6]. Наличието на такава развита повърхност е предпоставка за добрите сензорни характеристики на тънките Sn-O-Te слоеве, които ще бъдат показани по нататък. След термично третиране структурата, съответно профилът на слоя се променя. Както се вижда на фигура 3.3б, наблюдава се трансформация във формата на колоните вследствие на термичното третиране.



Фигура 3.1. ТЕМ микрофотография на Sn-O-Te слой със съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,8$



Фигура 3.2. SEM микрофотография на профила на Sn-O-Te слой с дебелина $1 \mu\text{m}$ и $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,8$

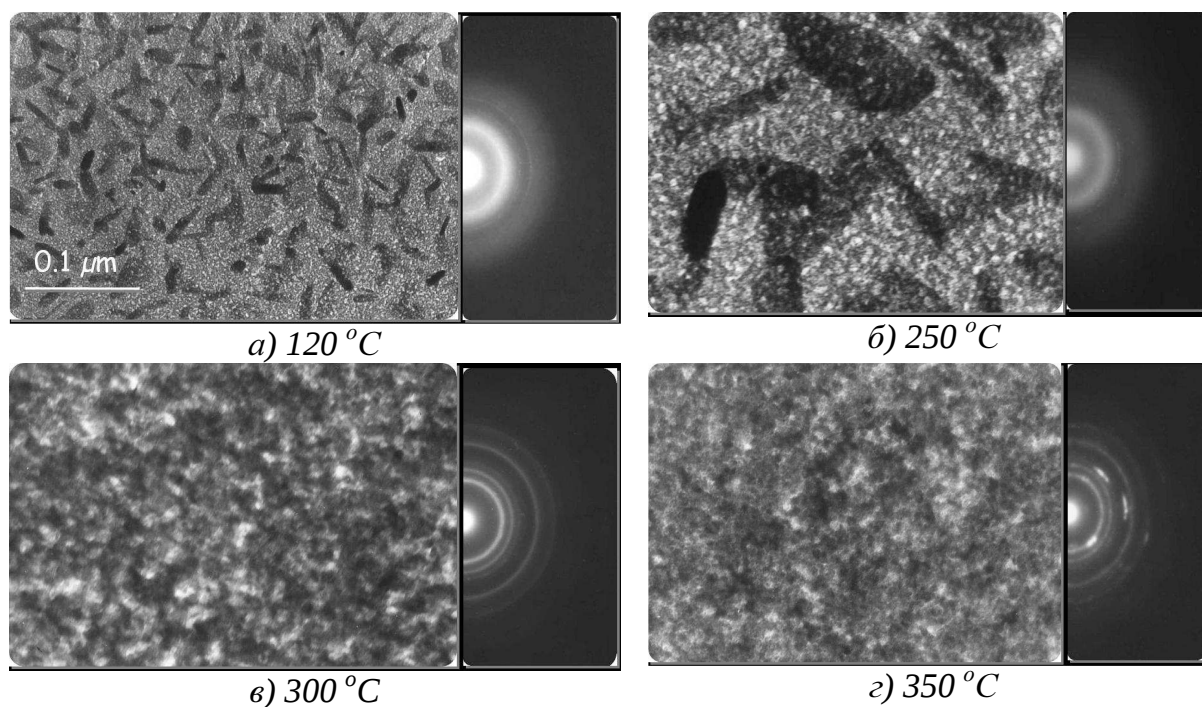


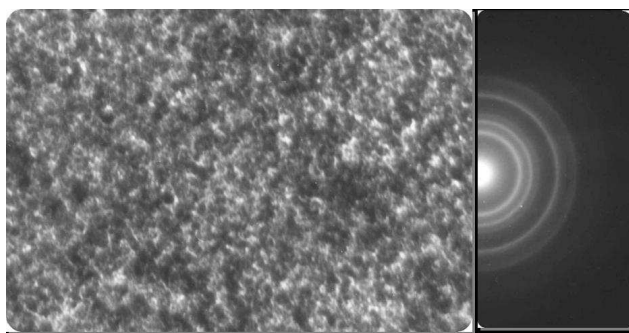
Фигура 3.3. SEM микрофотография на профила на а) аморфен и б) термично третиран Sn-O-Te слой със съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 2,3$

Тъй като от литературни данни е известно, че повечето сензори на база SnO_2 работят при температури по-високи от стайна, се наложи термично третиране на слоевете, защото би могло да се очаква промяна в състава и структурата им при работа при високи температури.

Термичното третиране влияе както на структурата, така и на състава на слоевете заради температурнозависими процеси като дифузия, сегрегация, кристализация и изпарение. Това е представено на ТЕМ микрофотографиите и електронните дифрации на фигура 3.4 за слоеве с атомно съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 1,5$ и изотермично третирани (15 min при определена температура). При температура около 125°C фино диспергираният телур започва да сегрегира и да кристализира върху повърхността на слоя чрез дифузия от обема му (фигура 3.4а). При по-висока температура от около 250°C (фигура 3.4б), структурата на матрицата започва да се променя от аморфно в поликристално състояние. Стойността на $R_{\text{Sn/Te}}$ започва драстично да расте заради дифузия на диспергираният телур към свободната повърхност на слоя и изпарение. При температури около 300°C и по-високи, се наблюдават кристални фази на смес от TeO_2 и SnO (фигура 3.4в), TeO_2 Sn_3O_4 (фигура 3.4г) и чист SnO_2 (фигура 3.4е). Кристалитите са с размер няколко нанометра. Крайният състав на слоевете зависи не само от изходното съотношение между Sn и Te и от температурата, при която се грейт слоевете, а и от режима на греење. При изотермично нагряване на слоевете съотношението $R_{\text{Sn/Te}}$ драстично се увеличава (в случая от $R_{\text{Sn/Te}} \approx 1,5$ на $R_{\text{Sn/Te}} \approx 5$).

Фазите на слоевете изследвани чрез ТЕМ и PDF данните на фигурите 3.1 и 3.4. са описани в таблица 3.1.





д) 400 °C

Фигура 3.4. TEM микрофотография и електронни дифракции на Sn-O-Te слоеве със съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 1,5$ термично третирани при различни температури

Таблица 3.1. Данни за фазите от SAED и съответните PDF

Фигура	Фази	PDF
3.1.	аморфна	-
3.4a	аморфна хексагонален Te	- 36-1452
3.4б	Аморфна Начало на кристализация	-
3.4в	TeO ₂ SnO	Парателурит 42-1365 Ромаршит 6-395
3.4г	TeO ₂ Sn ₃ O ₄	Парателурит 42-1365 20-1293
3.4д	SnO ₂	Каситерит 41-1445

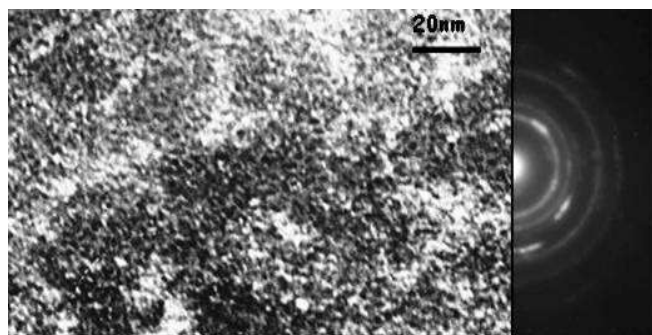
При неизотермично третиране слоеве (стъпково за определено време през определена температура) атомното съотношение се запазва почти същото като изходното. На фигура 3.5 е показана TEM микрофотографията и електронната дифракция на неизотермично третиран слой с атомно съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 2,3$ и дотиран с Pt след термичното третиране.

Както може да се види, слойът е със зърнеста, наноразмерна структура. Електронната дифракция от избрана област показва, че слойът е кристален и съдържа следните нанокристални фази: SnO₂, TeO₂, Sn₃O₄.

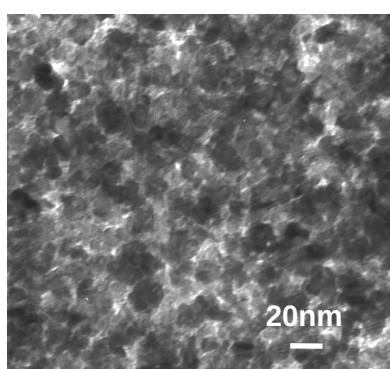
Наличието само на оксидни фази потвърждават и данните от оже-анализа (виж по-надолу в автореферата), че слойът след термично третиране при температури над 250 °C е изцяло изграден от оксиди.

TEM микрофотографията (светло полева и тъмно полева) и електронната дифракция на слоеве дотирани с Pt преди термичното третиране, са показани съответно на фигура 3.6а и б. При тези слоеве фазите също са поликристални. Интерпретацията на електронната дифракция показва наличието на: SnO₂, Sn₂O₃, Sn₃O₄, TeO₂.

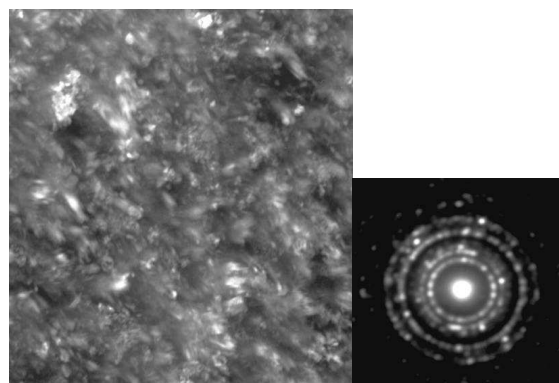
Данните за фазите разчетени от електронните дифракции на фигурите 3.5 и 3.6 са дадени в таблица 3.2.



Фигура 3.5. ТЕМ микрофотография и електронна дифракция на неизотермично третиран и допълнително дотиран с Pt след термично третиране слой със съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 2,3$



а)



б)

Фигура 3.6. ТЕМ микрофотография а) светлополева и б) тъмно полева и електронна дифракция на термичнотретиран слой със съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 2,3$ и дотиран с Pt преди термичното третиране

От направеното изследване на слоевете чрез електронна дифракция от избрана област се вижда, че в зависимост от поредността на термичното третиране и дотирането с Pt, се наблюдава разлика в състава на слоевете – слоеве дотиран с Pt и след това термично третирани съдържат един калаен оксид повече - Sn_2O_3 . Изследванията на сензорните свойства на тези слоеве, както ще бъде показано по-нататък, показват разлика в чувствителността към етанол, което според нас се дължи на разликата в състава.

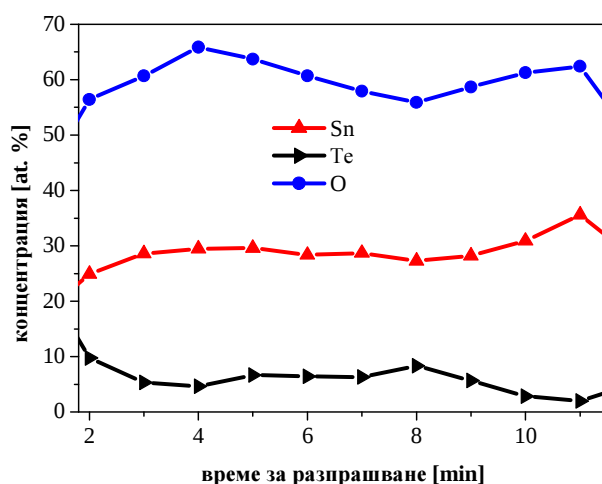
Таблица 3.2. Данни за фазите от SAED и съответните PDF

Фигура	Фази	PDF
3.4	SnO_2	Каситерит 41-1445
	TeO_2	Парателурит 42-1365
	Sn_3O_4	20-1293
3.5.	TeO_2	Парателурит 42-1365
	SnO_2	Каситерит 41-1445
	Sn_2O_3	25-1259
	Sn_3O_4	20-1293

3.1.2. Изследване чрез AES

За изследване на хомогенността на слоевете, т.е. разпределението на елементите, изграждащи слоевете по дълбочина, беше използвана Оже електронна спектроскопия. За съжаление, директното приложение на метода при аморфните слоеве е невъзможно поради високата подвижност на елементния Те под въздействието на електронния и йонния лъч. Това би компрометирало оценката му в изходното разпределение на елементите по дълбочината на слоя. От друга страна, известно е, че останалите компоненти в системата (Sn и O) не притежават подобна подвижност при взаимодействие с лъча. Следователно, ако се премахне атомарният телур от слоя чрез облъчване с електронен лъч преди извършване на оже анализа, разпределението на останалите елементи би могло да се използва за оценка на хомогенността на слоевете. Изследваните слоеве са със съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,8$ и 2,3 (за които по-късно ще бъде показано, че представляват интерес като база за разработване на сензори).

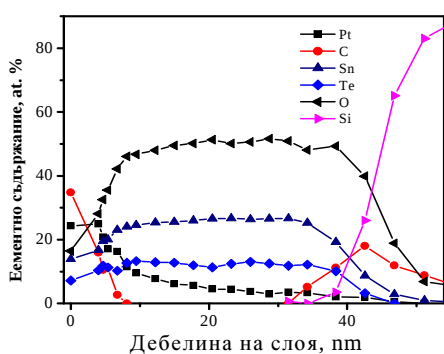
Слоеве със съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,8$ съдържат 20 части O, 10 части Те и 8 части Sn (респективно, 52,6, 26,3 и 21,1 ат. %). След протичане на химичната реакция между Sn и TeO_2 , се получават 8 части SnO_2 , 2 части TeO_2 и 8 части атомарен Те. След премахване на атомарния телур съставът остава O:Te:Sn = 66,7:6,7:26,7. Тяхното разпределение би трябвало да е хомогенно, ако е било хомогенно и в изходния слой. Действително профилите, получени след облъчване с цел изгонване на атомарния телур с доза превишаваща около 5×10^4 пъти тази от EDS-анализа, имат подобно поведение (фигура 3.7). Те са приблизително хомогенни; средните концентрации от платото са O:Te:Sn $\approx 61(\pm 1):6,4(\pm 0,4):28,6(\pm 0,3)$. (в слоя има 4 % въглеродно замърсяване, ако се редуцира съставът, O ще бъде ~ 64 ат. %).



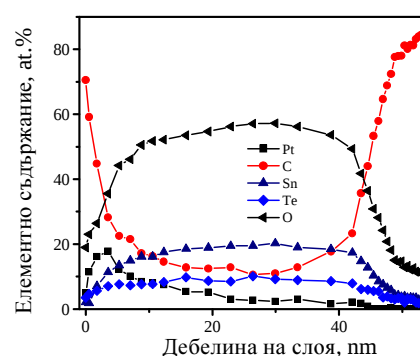
Фигура 3.7. Концентрация на елементите като функция на времето за разпращане на Sn-O-Te слой със съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,8$

Оже-анализ беше приложен и за изследване на разпределението на елементите в дълбочина на слоеве с атомно съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 2,3$ аморфни и термично третирани. Със същия метод беше сравнено и разпределението на Pt в зависимост от това, дали дотирането се извършва преди или след термичното третиране. Слойовете бяха отложени върху Si и C подложки.

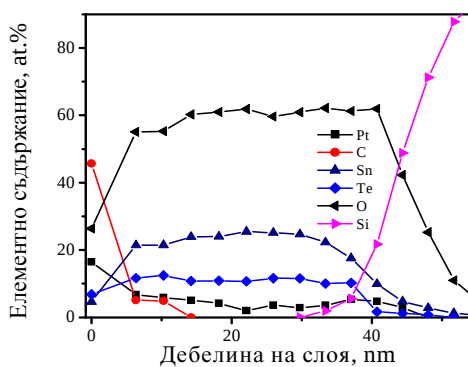
Получените профили са представени на фигура 3.8. В таблица 3.3 са дадени средните концентрации на елементите в нетретирания термично, т.е. аморфен (образец 3, Si-подложка), неизотермично третирани и дотирани с Pt преди (образец 2 и 4, C-подложка и Si-подложка, съответно) и след термичното третиране (образец 1, C-подложка) слоеве.



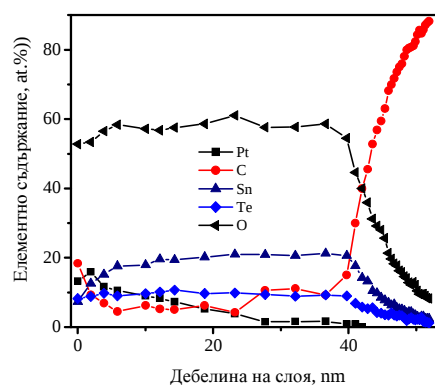
а) Аморфен слой, дотиран с Pt, Si-подложка (образец 3)



б) Кристален слой, дотиран с Pt след кристализация, C-подложка (образец 1)



в) Кристален слой, дотиран с Pt преди кристализация, Si-подложка (образец 4)



г) Кристален слой, дотиран с Pt преди кристализация, C-подложка (образец 2)

Фигура 3.8. Разпределение на елементите по дълбочина на Sn-O-Te-Pt слоеве със съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 2,3$

Таблица 3.3. Средни концентрации на елементите

Образец No	Концентрация, at. %					C (– графит), at %				Pt/m, %
	Sn	O	Te	Pt	C	Sn	O	Te	Pt	
1	17,0	50,8	8,4	5,7	18,1	20,8	62,0	10,2	7,0	18,4
2	19,1	57,4	9,5	5,7	8,3	20,9	62,7	10,3	6,2	16,6
3	23,5	45,5	11,4	7,9	11,5	26,6	51,5	12,9	9,0	18,6
4	22,1	56,8	10,6	5,9	4,6	23,2	59,6	11,1	6,2	15,2

Резултатите от Оже анализа могат да се обобщят, както следва:

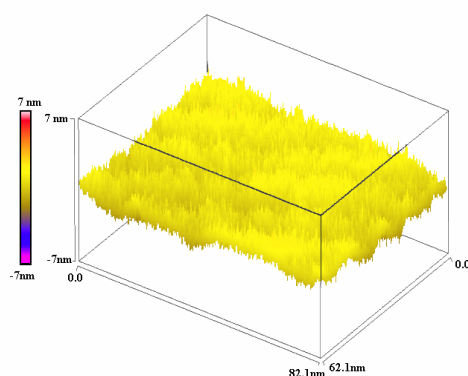
- ✓ Всички слоеве с $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,8$ и 2,3 (аморфни и термично третирани) показват хомогенно разпределение на елементите по дълбочина.
- ✓ Степента на окисление на слоя зависи от условията на получаването му и се увеличава при термичното третиране на въздух. При слоевете, които не са термично третирани (аморфните слоеве) кислородното съдържание е недостатъчно да окисли целия Sn до SnO_2 . При слоеве с атомно съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 2,3$ по време на термичното третиране окислението на Te започва след като целия Sn е окислен. Крайният резултат е пълно окисление на Sn и Te.
- ✓ Pt прониква по цялата дебелина на слоя по време на дотирането. Разпределението ѝ е слабо нехомогенно, но не се влияе от термичното третиране.
- ✓ Видът на подложката (Si, C) не влияе на състава и дотирането на слоя.
- ✓ Анализът на слоя потвърждава коректността на моделирането на процеса на изпарение, използван за получаване на слоеве с желан състав и дебелина.

Част от получените резултати от изследването на неизотермично третирани Sn-O-Te слоеве и дотирани с Pt, чрез Оже анализ, които не са публикувани, ще бъдат обобщени в отделна статия.

3.2. Избор на подложка и електроди

За да се изучат сензорните свойства на тънки слоеве от Sn-O-Te, получени чрез съвместно изпарение на Sn и TeO_2 , беше необходим внимателен подбор на електродите и подложката, върху които да се изпаряват слоевете за лабораторните изследвания. При ниски стойности на относителната влажност на въздуха (RH %), стойностите на електрическото съпротивление, $R [\Omega]$, на слоевете са много високи - от порядъка на $10^{13-14} \Omega$. Поради тази причина, за да се избегне влиянието на подложката върху съпротивлението на слоевете, е необходимо нейното съпротивление да е от същия порядък. Тъй като слоевете са изключително

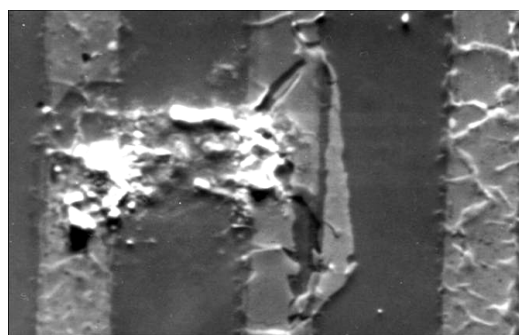
тънки (50-60 nm), подложката трябва да е гладка, за да се избегне пробив на слоя от наличието на грапавини по-високи от 50-60 nm. Подходяща за изследванията на получените от нас сензорни слоеве е стъклената подложка. Тя е със съпротивление от същия порядък като слоевете и с гладка повърхност (средно квадратичната стойност $rms = 0,76 \text{ nm} \pm 0,02$) – фигура 3.9. Освен това нашият институт има дългогодишен опит в обработката и почистването на стъклени плаки за целите на микроелектрониката, което позволява провеждането на голям брой лабораторни изследвания.



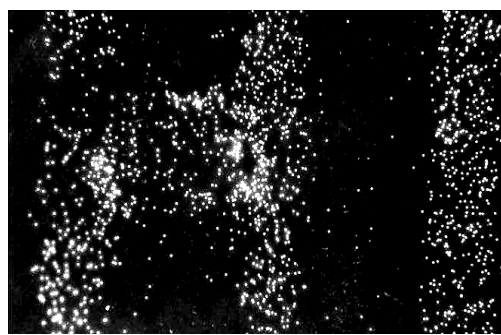
Фигура 3.9. *Повърхностна морфология на стъклена подложка, получена чрез Интерферометрия с бяла светлина (WLI)*

Първоначалните изследвания на електрическите свойства на сензорните слоеве се извършваха със електроди тип “процеп” (с ширина на процепа 1 mm, изградени под или над сензорния слой, нанесени във вакуум през маска). Установено беше обаче, че съпротивлението на слоевете при ниски влажности е твърде високо – $10^{13-14} \Omega$, което би довело до нежелателни усложнения в конструкцията на сензора. Затова бяха проведени изследвания върху електроди с конфигурация тип “гребен” с ширина на гребените и разстояния между тях 22 μm , които значително понижиха съпротивлението при ниски влажности - $\sim 10^{11} \Omega$. Както е известно, като материал за електродите най-подходящо е Au, тъй като то осигурява омичен контакт между електрода и сензорния слой [8]. Изборът на стъклена подложка наложи обаче необходимостта от подходящ адхезивен подслой за златните електроди, тъй като Au има лоша адхезия към стъклото. Използваните метали като подслой бяха Cr и Ni, тъй като те имат много добра адхезия както към стъклената подложка, така и към Au. Те се нанасяха чрез изпарение във вакуум, а изображението на електродите тип “гребен” в тях се изграждаше с помощта на фотолитографска техника, разработена в института [9]. Върху тях Au се нанасяше чрез електроотлагане [10]. Освен сложната процедура, получените по този метод Au електроди показват наред с много добрите си качества и един

съществен недостатък, а именно, че поради настъпващо закъсяване не могат да се използват за многократни измервания. Това е илюстрирано на фигура 3.10. Показана е SEM микрофотография на сензор с електрод от Au и подслой Ni (3.10а) и съответното изображение на елементно картиране по Ni (3.10б) след многократно измерване на $R [\Omega]$ на слоевете като функция на RH [%]. За сравнение са дадени и съответното изображение и елементно картиране по Ni на слой с електрод от чист Ni (3.10в и 3.10г). Ясно се виждат “мостове” между електродите (закъсяване) след прилагането на електрично поле ($D.C \pm 10 V$), независимо от промяната на поляритета на тока (честота $> 0,2 \text{ Hz}$) като то и в двата случая се дължи на електродифузия на Ni. Елементното картиране по основните елементи на системата, Te (Te $L\alpha$) и Sn (Sn $L\alpha$) показва, че те са равномерно разпределени в образеца (фигура 3.10д и 3.10е, съответно). Трябва да се подчертае, че тези електроди показват добра стабилност при високи температури, без да се прилага електричен ток. Аналогични резултати се получават и когато адхезивният подслой е от Cr (фигура 3.10ж и з).



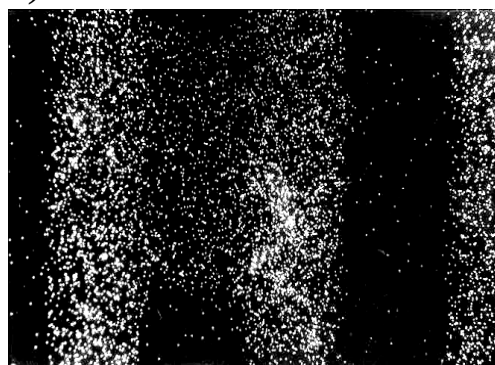
а) Ni



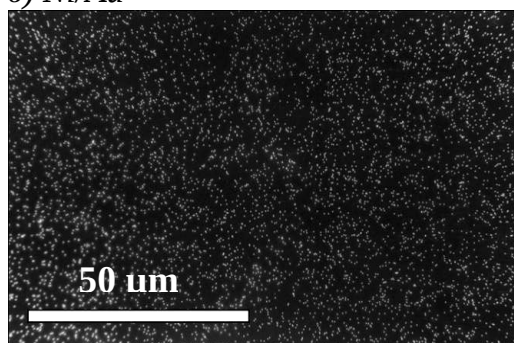
б) Ni $K\alpha$



в) Ni/Au



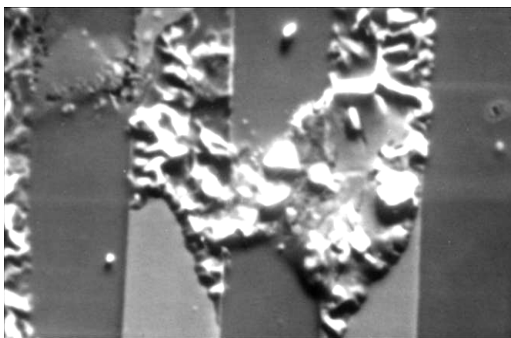
г) Ni $K\alpha$



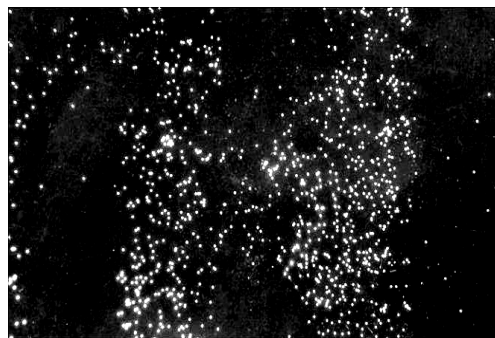
д) Te $L\alpha$



е) Sn $L\alpha$



ж) Cr



з) Cr Kα

Фигура 3.10. SEM микрофотографии на сензори ($R_{Sn/Te} \approx 0,8$) с Ni - а), Ni/Au - в) Cr – електрод ж). Съответните микрофотографии на елементното картиране Ni Kα б) и з), Te (Te Lα) д), Sn (Sn Lα) е) и Cr (Cr Kα) з)

За да се избегне електродифузията на Cr и последващо закъсяване, за лабораторните изследвания се използваха електроди тип “гребен”, изградени чрез фотолитография, но с голямо разстояние между гребените – 0,8 mm, с ширина на гребените 1 mm и разстояние между площадките 0,5 cm. За изследвания, които не изискват нагряване на образците, бяха използвани и Ag електроди, тип “процеп”. Те са неприложими за термично третиране образци поради настъпващата термодифузия на Ag в образца. За конструирането на устройство за измерване на относителната влажност на въздуха (влажномер), се използват миниатюрни керамични подложки със Au гребеновиден електрод, нанесен чрез ситопечат.

* * *

- Получените при изпарението Sn-O-Te слоеве са аморфни, с голяма развита повърхност, ниска плътност и с хомогенно разпределение на елементите по дълбочина.
- След термично третиране, тънките слоеве претърпяват промяна както в структурата, така и в състава си. Структурата от аморфна преминава в поликристална. Съставът на термично третирани слоеве силно зависи от изходното съотношение $R_{Sn/Te}$ и от вида на нагряването. При слоеве, нагрявани изотермично, $R_{Sn/Te}$ драстично се увеличава. При неизотермично нагрявани слоеве атомното съотношение почти не се променя в сравнение с изходното.

3.3. Сензори за влажност на база Sn – O – Te тънки слоеве

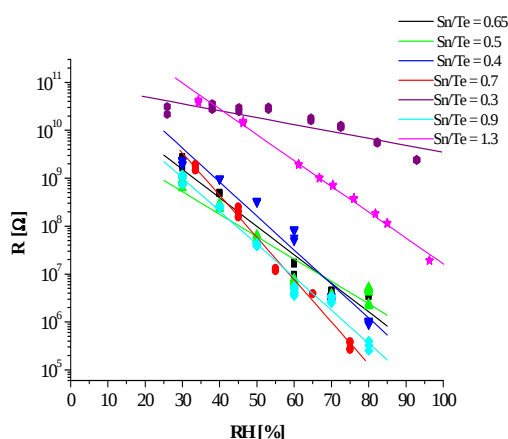
3.3.1. Чувствителност и селективност на сензорите за влага

За изучаването на чувствителността на сензорните слоеве към влагата, беше проследено изменението на електрическото съпротивление $R [\Omega]$ при промяна на относителната влажност на въздуха RH [%] на слоеве със съотношение $R_{Sn/Te}$ от 0,3 до 1,3, както аморфни (както се получават при изпарението им), така и термично третирани над 300 °C.

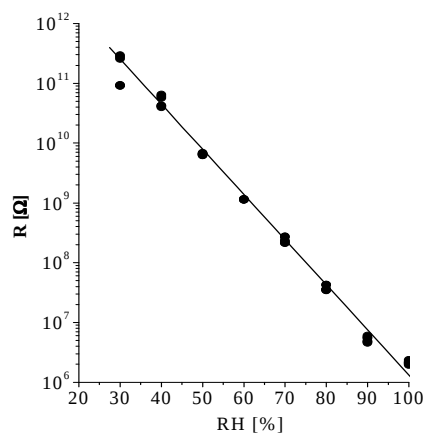
Беше установено, че добри сензорни свойства към влагата притежават само аморфните слоеве. Затова всички описани по-долу изследвания на параметрите на сензорите за влага са направени само за такива слоеве.

От направените изследвания, беше установено, че добра чувствителност към RH [%] притежават слоеве с $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,4 \div 0,9$ (фигура 3.11). За сравнение, слоеве с по-ниски $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,3$ и по-високи $R_{\text{Sn/Te}} \approx 1,3$ съотношения не притежават същата добра чувствителност към влагата. Както се вижда от фигурата, с нарастване на RH, съпротивлението на слоя спада. Кривата на отговор показваща експоненциалната зависимост между съпротивлението на сензора и RH [%], спада с 3-4 порядъка при линеализиране, чрез логаритмуване на стойностите на съпротивлението. Важно е да се отбележи, че тази чувствителност на слоевете се наблюдава **при стайна температура**. Това е много съществено предимство на получените от нас Sn-O-Te тънки слоеве като сензори за влага. Прави впечатление, че чувствителността се наблюдава при $R_{\text{Sn/Te}} < 1$. В тези слоеве има повече Te, а от литературата е известно, че той допринася за по-развита повърхност [11].

От всички изследвани атомни съотношения $R_{\text{Sn/Te}}$ най-голямо изменение на съпротивлението с промяна на относителната влажност на въздуха от 30 до 100 % се наблюдава за Sn-O-Te слоеве с атомно съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,8$ (фигура 3.12). При тези слоеве съпротивлението спада с около 5 порядъка.



Фигура 3.11. $R [\Omega]$ като функция на RH [%] на аморфни слоеве с $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,3 \div 1,3$ (измерването е направено с гребеновидни електроди, с разстояние между гребените 22 μm)

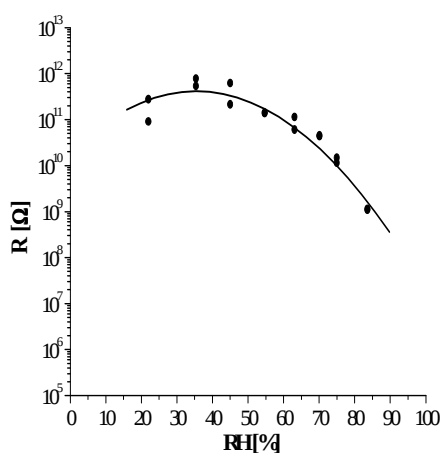


Фигура 3.12. $R [\Omega]$ на аморфен слой с $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,8$ като функция на RH [%] (измерването е направено с електроди тип "процеп")

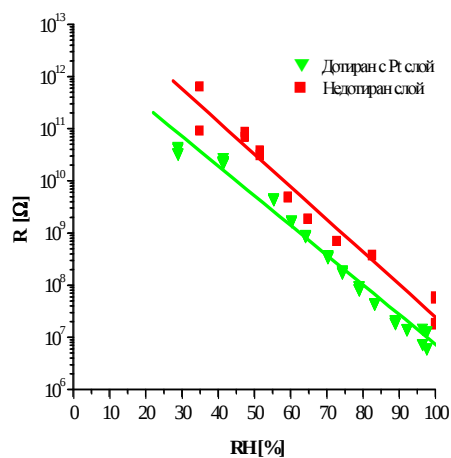
За сравнение, като пример, на фигура 3.13 е даден отговорът на поликристален слой (неизотермично третиран) с приблизително същото съотношение $R_{\text{Sn/Te}}$ към промяната на RH. Зависимостта на

съпротивлението от относителната влажност не е линейна и както се вижда, съпротивлението спада с по-малко от два порядъка.

От фигура 3.12 става ясно, че при 30 % RH, съпротивлението е от порядъка на $10^{11} \Omega$ (при по-ниски стойности на RH, съпротивлението, както беше казано по-горе е $10^{13-14} \Omega$). Това съпротивление беше постигнато чрез използване на електрод тип “процеп”. При използването на гребеновиден електрод, с разстояние между гребените $22 \mu\text{m}$, както е показано на фигура 3.11, съпротивлението при 30 % RH спада на $10^9 \Omega$. Друг възможен начин за преодоляване на този проблем, е допълнително дотиране, например с метал (Pt). Ефектът на 2-3 ат. % Pt върху отговора на сензорния слой с $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,7$ и електрод тип “процеп” е показан на фигура 3.14. Както се вижда, дотирането с Pt води до намаляване на съпротивлението при ниска влажност с около порядък сравнено с недотиран с Pt слой. От фигурата става ясно още, че чувствителността на дотирания с Pt слой не се променя, т.е. спадът в съпротивлението на слоя от 4 порядъка при промяна на RH от 30 до 100 % се запазва. Следователно, едно значително понижение на съпротивлението при ниска влажност, без да се допуска промяна в чувствителността на слоевете, би могло да се постигне чрез оптимизация на концентрацията и вида на дотирания елемент в слоя.



Фигура 3.13. $R [\Omega]$ на поликристален слой с $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,8$ като функция на RH [%] (измерването е направено с електроди тип “процеп”)



Фигура 3.14. $R [\Omega]$ като функция на RH [%] на аморфен дотиран и недотиран с Pt слой с $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,7$ (измерването е направено с електроди тип “процеп”)

По отношение на друг основен параметър на сензорите за влага - селективността - беше проследено изменението на електрическото съпротивление на слоевете с най-висока чувствителност в среда на пари на концентрирани киселини (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl), основи (NH_4OH) и пари на някои органични разтворители, като $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Установено беше, че дори и

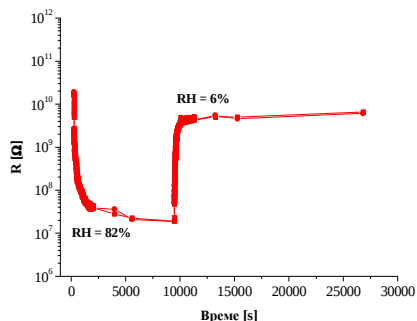
при високи концентрации (пари на конц. разтвори на основи и киселини) не настъпва изменение в електрическото съпротивление. Очевидно, стайната температура не е достатъчна за взаимодействие на тези пари с повърхността на слоя, което да доведе до промяна в съпротивлението. Следователно може да се направи заключението, че Sn-O-Te слоевете на стайна температура не притежават кръстосана чувствителност към други газове, т.е. те показват добра селективност по отношение само на водните пари във въздуха.

3.3.2. Отговор, период на възстановяване и стабилност във времето на сензорите за влага

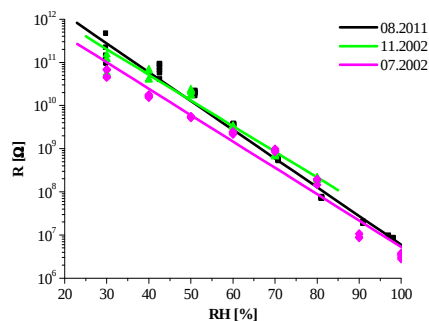
Известно е от литературни данни [12], че едни от важните параметри на газовите сензори са времето на отговор и възстановителният период. На фигура 3.15 е представено кинетичното измерване на съпротивлението на Sn-O-Te сензорен слой със състав $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,8$ при скокообразна промяна в RH [%] от 6 на 82 % (двете стойности на влажността се поддържат над наситен разтвор, съответно на NaOH и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). От графиката се вижда ясно, че времето за отговор е в рамките на няколко секунди. При обратната промяна на RH [%], от 82 на 6 %, се прави проверка на периода на възстановяване на стойностите на електрическото съпротивление. При изследваните от нас сензорни слоеве той също е в рамките на секунди (същата фигура). Това означава, че не се налага подгряване на слоя, с цел десорбция на водните молекули от повърхността му. По определение, когато десорбцията протича при същата температура като адсорбцията, се касае за физична адсорбция. Следователно водните молекули са физически адсорбирани на повърхността на слоя и съответно се десорбират много бързо от там при спадане на RH [%]. В подкрепа на този резултат трябва да се каже, че експерименталната установка ни позволява непрекъснато проследяване на изменението на $R [\Omega]$ с относителната влажност в реално време. Установено беше от това наблюдение, че изменението на $R [\Omega]$ на слоевете следва в рамките на 1-2 s изменението на влажността. Почти не се наблюдава и ефект на хистерезис.

От изключително значение за качеството на работа на сензорите е тяхната стабилност във времето. Това е един от основните проблеми на устройствата за измерване концентрации на различни газове във въздуха и в частност на сензорите на база SnO_2 [13]. Затова беше проверена стабилността на показанията на Sn-O-Te слоеве, т.е. на изменението на съпротивлението като функция на RH [%] за период от няколко години в условията на естествено стареене. Резултатите от тази проверка се виждат на фигура 3.16. За периода от 2002 до 2011 г. стойностите на $R [\Omega]$ при промяна на RH [%] не претърпяват съществена промяна. Следователно изводът, който може да се направи е, че слоевете, получени от нас притежават много добра стабилност във времето. От литературни данни е

известно, че слоеве от SnO_2 се стабилизират с различни оксиди. Не е изключено наличието на TeO_2 в нашите слоеве да допринася за тази стабилност.



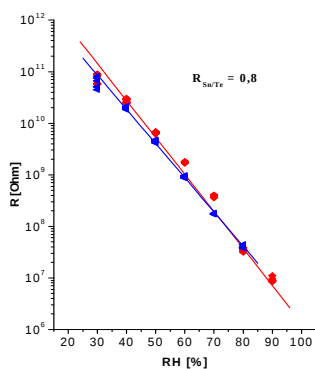
Фигура 3.15. $R [\Omega]$ като функция на времето [s] при $RH [\%] = 82$ и 6 %



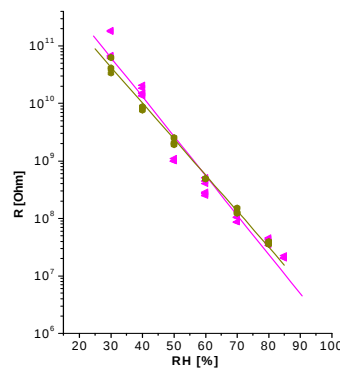
Фигура 3.16. Стабилност във времето на сензорните Sn-O-Te слоеве

3.3.3. Възпроизводимост на отговора на сензорните слоеве към RH %

За изследване на възпроизводимостта на показанията на $R [\Omega]$ с промяна на $RH [\%]$, бяха направени многократни измервания на различни образци с $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,8$, със Ag електроди тип “процеп” изградени под или над сензорния слой. На фигура 3.17а и б са представени кривите на изменението на съпротивлението на образците с изменение на относителната влажност. Както се вижда, при планарните Ag електроди, изпарени както преди (а), така и след активния слой (б), не се наблюдават големи отклонения в хода кривите, т.е. слоевете притежават добра възпроизводимост на показанията си, без значение къде се намират електродите – под или над сензорния слой. Резултатът не е изненадващ като се има предвид малката дебелина на слоя—60 nm.



а)

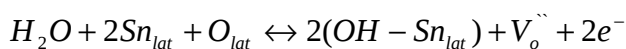


б)

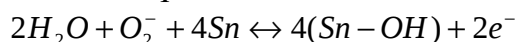
Фигура 3.17. Измервания на изменението на $R [\Omega]$ като функция на $RH [\%]$ за образци със Ag електроди, изградени а) под и б) над сензорния слой

3.3.4. Механизъм на сензорния ефект

Според литературни данни, причината за ниската проводимост на сензорите на база SnO_2 са кислородните частици (O_2^- , O^{2-} , O^-) адсорбирани на повърхността на сензорния слой [14]. Те действат като акцептори и привличат електрони от обема на слоя към себе си като по този начин се покачва съпротивлението му, при което се образува пространствено заредена област от слоя, която е бедна на електрони. Във влажна среда, водните молекули реагират с повърхността на сензора според следните реакции [15,16,17]:



при което тези електрони се освобождават и връщат обратно в обема на слоя. Така съпротивлението на сензора спада. При температури под 150°C на повърхността на сензорния слой са адсорбирани O_2^- частици [18]. Слоевете получени от нас работят на стайна температура, следователно на повърхността им е адсорбиран кислород в тази форма (O_2^-). Следователно, най-вероятно на повърхността на нашите слоеве протича следната реакция:



Реакцията е обратима, тъй като протича и в обратната посока при намаление в RH, заради физически адсорбираните водни молекули на повърхността на слоя.

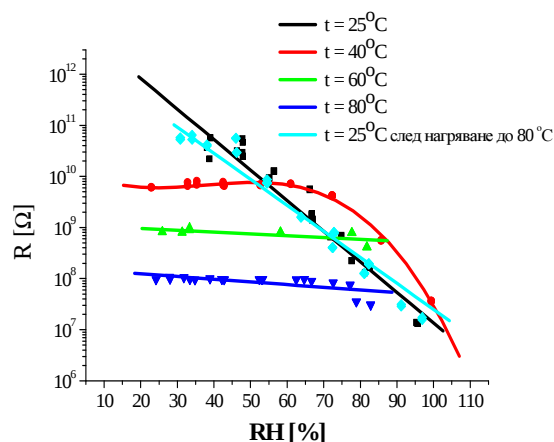
3.3.5. Температурна зависимост на сензорните слоеве на база SnO_2

Korotchenkov и сътр. са изследвали промяната на съпротивлението на слоеве от SnO_2 във влажна атмосфера и до температури от порядъка на 500°C [19]. Както беше показано в предишната точка, при слоевете получени от нас, настъпват структурни промени при температури над 100°C . Затова ние изследвахме температурната зависимост до температури по-ниски от 100°C и сме проследили влиянието им върху сензорните свойства на слоевете.

На фигура 3.18 е представена зависимостта на $R [\Omega]$ от относителната влажност RH [%] измерена при различни температури – 25, 40, 60 и 80°C на слоеве със съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,8$.

Сензорите практически не са чувствителни към водните пари при температура на подложката $T > 40^\circ\text{C}$. Синьозелената крива е получена след нагриване на образца до 80°C и последващото му охлаждане до стайна температура. Както се вижда, тя почти съвпада с черната, която е получена преди отгрева до 80°C . Следователно, нагриването до 80°C не води до промени в структурата и състава на слоя. Това означава, че

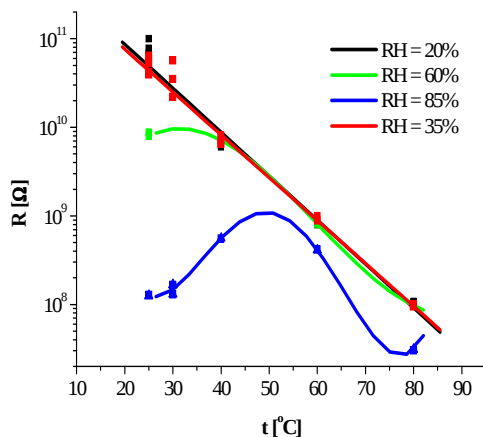
временни температурни промени до 80 °C няма да доведат и до промяна в сензорните свойства на образците.



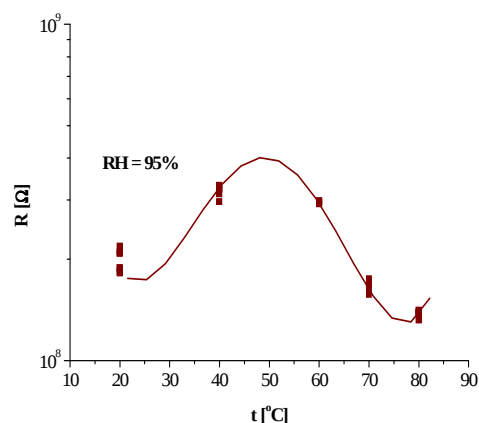
Фигура 3.18. Съпротивление $R [\Omega]$ като функция на относителната влажност на въздуха $RH \%$ на аморфни слоеве със съотношение $R_{Sn/Te} \approx 0,8$ при различни температури

На следващата фигура 3.19 е проследена зависимостта на съпротивлението на слоевете от температурата при различни стойности на относителната влажност. При ниски стойности на RH (25%), зависимостта е линейна. Същата е зависимостта и при 35 % RH .

При по-високи стойности на влажността в кривата се явява максимум. При 60 % той е при приблизително 30 °C, при 85 % (фигура 3.19) и 95 % (фигура 3.20) влажност – при 50 °C, като е по-ясно изразен при 85 %. Тези зависимости могат да бъдат обяснени по следния начин. При ниски стойности на температурата съпротивлението се контролира от влажността на въздуха – адсорбираните водни молекули са донори на електрони и с нарастване на влажността електрическото съпротивление спада (при висока влажност - 85-95 %, съпротивлението е с 4 порядъка по ниско отколкото при ниски влажности). При повишаване на температурата се наблюдава максимум в съпротивлението. Предполагаме, че при тази температура настъпва процес на десорбция на водните молекули от повърхността на слоя, което води до това нарастване на съпротивлението. При последващо повишение на температурата съпротивлението отново спада, тъй като проводимостта вече зависи само от температурата.



Фигура 3.19. $R [\Omega]$ като функция на температурата при различни стойности на $RH [\%]$



Фигура 3.20. $R [\Omega]$ като функция на температурата при $RH = 95 \%$

* * *

От направените изследвания върху сензорните свойства по отношение на влагата на Sn-O-Te слоеве, получени чрез съвместна кондензация на Sn и TeO_2 , могат да се направят следните изводи:

- Аморфните Sn-O-Te слоеве получени чрез съвместно изпарение на Sn и TeO_2 и съотношение $R_{Sn/Te} \approx 0,4 \div 0,9$ показват много добри характеристики като сензори за влага, работещи на **стайна температура**. Съпротивлението спада средно с около 4 порядъка при промяна на влажността на въздуха от 20 до 90 %.
- Сензорните слоеве притежават бърз отговор, кратък възстановителен период, много добра възпроизводимост, както и стабилност във времето. Почти не се наблюдават и ефекти на хистерезис.
- Не се наблюдава никаква промяна в сензорните свойства на слоевете при нагряване до 80 °C и последващо охлаждане до стайна температура.
- При температурно третиране водещо до изкрystalизиране на матрицата, поликристалните слоеве губят сензорните си свойства.
- На базата на кинетичните изследвания е направено заключението, че водните молекули са физически адсорбирани на повърхността на сензорния слой.

3.4. Сензори за алкохол на база Sn-O-Te-Pt

От литературни данни [5] е известно, че сензорите на база SnO_2 са чувствителни към различни редукиционни газове като липсата на селективност се явява един от основните им недостатъци. За да се подобри

този параметър е необходимо да се намерят оптимална работна температура и подходящ дотиращ елемент.

Методът на получаване на Sn-O-Te тънки слоеве чрез съвместно изпарение на Sn и TeO₂, беше приложен за разработване на сензори, чувствителни към други редукционни газове. Газът, към който бяха направени изследванията на чувствителността и селективността на сензорния слой, беше етанол. Проследено беше влиянието на следните параметри:

- ✓ атомното съотношение $R_{Sn/Te}$, и допълнителното дотиране с Pt, т.е. съставът на слоя
- ✓ работната температура

с цел намиране на оптимални условия за получаване на слоеве чувствителни към етанол. Pt като допълнителен дотиращ елемент беше избрана, тъй като от литературни данни е известно, че в нейно присъствие се повишава чувствителността на слоеве от SnO₂ към етанол [20]. Тя се изпаряваше върху слоевете преди или след термичното третиране. Електрическите измервания се извършваха с електроди от Cr, тип гребен, с разстояние между гребените 0,8 mm.

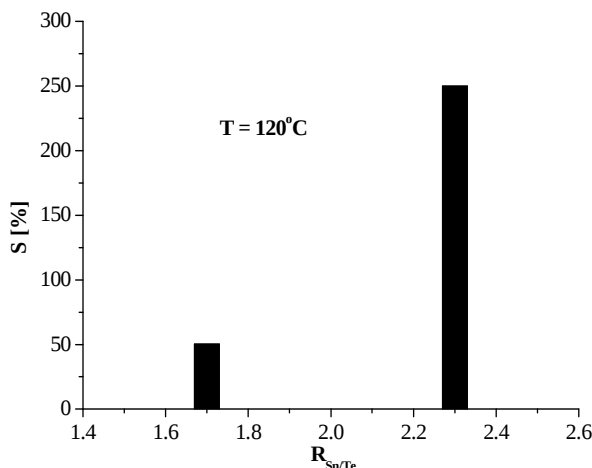
3.4.1. Чувствителност и селективност на сензорите към алкохол

3.4.1.1. Изследване влиянието на състава на слоя и дотирането с благороден метал

От направените изследвания върху селективността на сензорите за влага беше установено (виж т. 3.3.1.), че аморфните слоеве не притежават никаква чувствителност към етанол. Затова изследванията върху този параметър (чувствителността) се насочиха към кристални (неизотермично третирани, тъй като при тях атомното съотношение $R_{Sn/Te}$ след третирането не се променя) Sn-O-Te слоеве. Изследвано беше влиянието на състава на слоя (съотношението $R_{Sn/Te}$), както и на присъствието на дотиращ елемент – Pt, върху чувствителността към етанол. Пресмятането на чувствителността, S , беше по формула $S = \frac{\Delta R}{R_{gas}}$, където $\Delta R = R_{air} - R_{gas}$ (R_{air} е съпротивлението на сензора на въздух, а R_{gas} е съпротивлението в присъствие на газ). Резултатите са обобщени на фигури 3.21 и 3.22.

За установяване на влиянието на състава на слоевете, беше проследен целият диапазон от съотношения $R_{Sn/Te}$. На фигура 3.21 са показани резултатите за слоеве, дотирани с Pt преди термичното третиране. Вижда се, че чувствителност към 2000 ppm етанол притежават слоеве с $R_{Sn/Te} \approx 1,7$ и $2,3$ като при съотношение $R_{Sn/Te} \approx 2,3$ чувствителността е много по-висока. Този резултат не е неочакван, тъй като при тези високи съотношения $R_{Sn/Te}$, словете са по-богати на калаени оксиди, за които е известно, че са сензори за алкохоли. Изследването беше

направено при температура на подложката 120 °C, защото, както е показано по-нататък, при тази температура се наблюдава чувствителност към етанол.

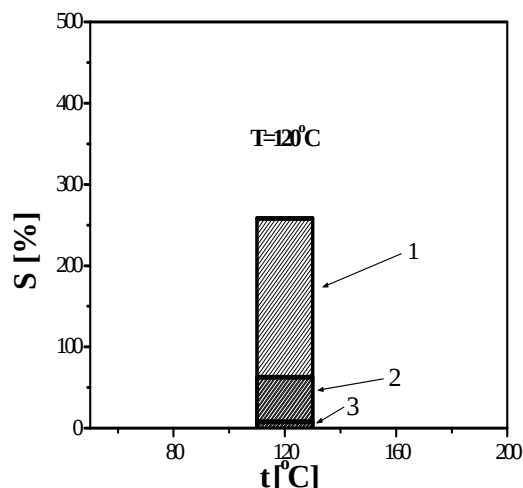


Фигура 3.21. Чувствителност S [%] като функция на съотношението $R_{Sn/Te}$ при температура на подложката 120 °C (дотирането с Pt е преди термичното третиране на слоевете)

Както беше споменато, дотиращият елемент Pt беше избран тъй като от литературни данни е известно, че Pt повишава чувствителността на SnO_2 сензорни слоеве към етанол.

Изследванията по отношение на дотирането с Pt бяха направени върху слоеве с атомно съотношение $R_{Sn/Te} \approx 2,3$ недотирани и допълнително дотирани с Pt преди или след термичното третиране.

На фигура 3.22 е показана промяната на чувствителността на Sn-O-Te-Pt слоевете (недотирани и дотирани с Pt преди и след термичното третиране към 2000 ppm етанол) при температурата на подложката 120 °C. От фигурата се вижда, че недотираните слоеве практически са нечувствителни към етанол (3). Както се очакваше, дотирането с Pt доведе до съществено увеличаване на чувствителността на слоевете към етанол. Нещо повече, последователността на дотирането и термичното третиране играе основна роля за подобряване на чувствителността – слоевете кристализирали в присъствие на Pt (1) показват по-висока чувствителност към етанол от тези, дотирани след кристализацията (2). Тук е важно да се припомни, че слоевете дотирани с Pt и след това термично третирани се различават по състав от тези, които са първо термично третирани и дотирани след това с Pt. Първите съдържат един калаен оксид повече – Sn_2O_3 (виж таблица 3.7). Предполагаме, че разликата в сензорните отнасяния се дължи именно на разликата в състава на слоя.



Фигура 3.22. Чувствителност S [%] на термично третиранни слоеве към етанол – 1) дотирани преди термичното третиране, 2) дотирани след термичното третиране, 3) недотиранни слоеве

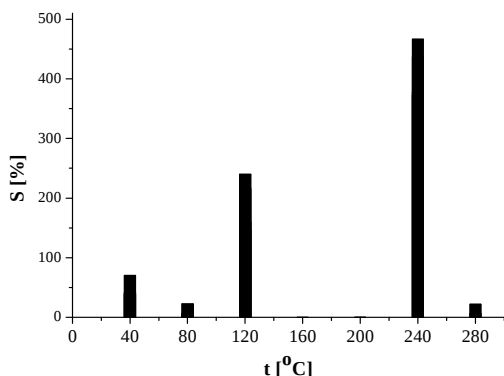
3.4.1.2. Изследвания върху работната температура

От изследванията върху сензори за влага стана ясно, че слоевете не притежават чувствителност към етанол на стайна температура. Затова беше проследена чувствителността, S , на Sn-O-Te-Pt слоевете в присъствие на 2000 ppm алкохол с промяна на температурата на подложката. Интервалът беше между 40 и 280 °C.

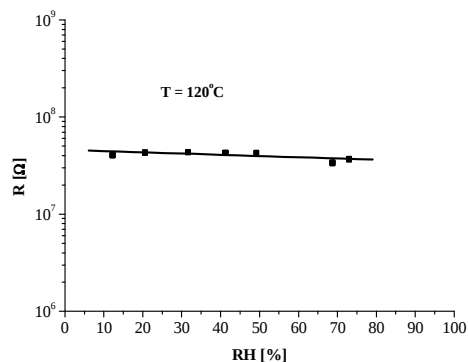
На фигура 3.23 са показани резултатите от това изследване. Както се вижда, наблюдава се чувствителност към етанол в температурен интервал 120 и 240 °C, като най-силно изразена е при 240 °C. Наличието на известна чувствителност при 40 °C би могло да се тълкува и с влияние на водните пари от въздуха. За да се изключи въздействието върху чувствителността на водните пари при по-високи температури, беше направено изследване за кръстосана чувствителност на слоевете към относителната влажност на въздуха при температура на подложката 120 °C. От фигура 3.24 се вижда, че съпротивлението на слоевете не се променя с промяна RH от 10 до 80 %. Това означава, че няма влияние на относителната влажност на въздуха върху чувствителността на Sn-O-Te-Pt слоевете при температура на подложката 120 и 240 °C.

По отношение на кръстосаната чувствителност (селективността), освен към водните пари, беше направено изследване за чувствителност на Sn-O-Te-Pt слоеве към амоняк при температура на подложката 120 °C. Слойовете се поставяха в среда на концентрирани пари на амоняк и се следеше на монитора дали настъпва промяна в електрическото им съпротивление. Не беше установена никаква чувствителност към амоняка на кристалните слоеве. Явно температурата не е достатъчна за да протече взаимодействие между амоняка и слоя, което да доведе до промяна в

съпротивлението. Този обнадеждаващ резултат, както и липсата на чувствителност към водните пари при температура на подложката 120 °С, дава възможност слоеве получени на базата на Sn-O-Te-Pt да бъдат използвани за селективно откриване на алкохол в присъствието на амоняк и влага.

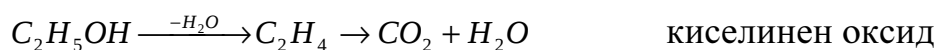
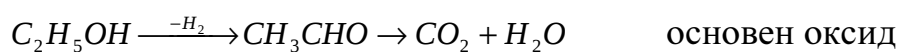


Фигура 3.23. Чувствителност S [%] на сензорните Sn-O-Te-Pt слоеве с $R_{Sn/Te} \approx 2,3$ към 2000 ppm етанол при различни температури на подложката



Фигура 3.24. R [Ω] като функция на RH [%] на слоеве с $R_{Sn/Te} \approx 2,3$ при температура на подложката 120 °С

От литературни данни е известно, че различните алкохоли (пропанол, етанол, метанол) добре се адсорбират върху повърхността на SnO₂, окисляват се и водят до значителна промяна в проводимостта му [21]. От гледна точка на електронната структура, SnO₂ е киселина на Люис, тъй като може да приеме една двойка електрони на незапълнената си орбитала 5s²5p², докато алкохолите са Люисова основа, тъй като съдържат ОН-група, кислородът от която има свободна двойка електрони, които може да отдаде. Следователно добрата адсорбция на пари от алкохолите може да се обясни с взаимодействие киселина-основа. Вече адсорбирани, алкохолите имат тенденцията да отделят един Н (слаби киселини) от хидроксилната група (образуват алкоксид - CH₃O, C₂H₅O, C₃H₇O). За да се промени проводимостта на SnO₂, обаче трябва да протече реакцията на окисление. От катализата е известно, че алкохолните пари могат да се окисляват по два пътя – чрез дехидрогениране до CH₃CHO или чрез дехидратация до C₂H₄, като и в двата случая окислението продължава до CO₂ и H₂O:



Пътят, по който ще се извърши окислението, зависи силно от примесите, съдържащи се в SnO_2 . Установено е така например, че елементите, които значително повишават чувствителността към етанол принадлежат към алкалните, алкалоземните и редките метали (La^{3+} , Sm^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Gd^{3+}), от които най-силно изразено действие има La^{3+} . В присъствие на техните оксиди (те образуват основни оксиди) окислението на етанола протича през ацеталдехид, а към него SnO_2 има много по-висока чувствителност, отколкото към C_2H_4 (по този път на окисление се преминава, когато дотиращият оксид е киселинен). Именно поради това, с избора на пътя на окисление, се обяснява високата чувствителност на дотираните с тези елементи сензори. Допълнително внасяне на благородни метали (Pd , Pt), които са катализатори на окислението, води до ускоряване на отговора на сензора [22]. При получените от нас сензорни слоеве е трудно да се каже по кой път преминава окислението на алкохола, тъй като дотиращият оксид, TeO_2 , е с амфотерен характер. Необходими са допълнителни изследвания за да стане ясен механизма.

От изследванията, направени по отношение на адсорбционно – десорбционните процеси, които протичат на повърхността на Sn-O-Te-Pt слоевете, получени от нас, трябва да се отбележи, че те не променят стойностите на съпротивлението си, измерено в присъствие на етанол, когато образците се продухават със сух и чист въздух. За да бъде измерено отново съпротивлението в среда на алкохолни пари, слоевете трябва да бъдат предварително нагряти до 320°C . Следователно може да се направи заключението, че при евентуално конструиране на устройство за измерване на концентрацията на алкохолни пари във въздуха, е необходимо да се изгради нагревател на обратната страна на подложката на сензорния слой, който да осигурява работната температура на сензора и да го подгръва до 320°C преди всяко следващо измерване.

* * *

- Методът на получаване на Sn-O-Te слоеве, чрез съвместно изпарение на Sn и TeO_2 , е приложен за разработване на сензори за етанол. Слоевете са неизотермично третиран и допълнително дотирани с Pt .
- От изследванията върху работната температура става ясно, че най-висока чувствителност към етанол се наблюдава при 120 и 240°C . За постигане на по-висока чувствителност към етанол, сензорите се дотират с Pt преди термичното третиране. По-добри сензорни свойства показват слоевете с атомно съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 2,3$.
- Не се наблюдава кръстосана чувствителност към водните пари във въздуха и към амоняка при температури на подложката 120°C .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базата на резултатите получени в настоящия дисертационен труд може да се направи заключението, че разработеният нов метод за получаване на тънки Sn-O-Te слоеве, чрез съвместно изпарение на Sn и TeO₂, е успешно приложен за получаване на сензорни слоеве, чувствителни към относителната влажност на въздуха. Предимствата на сензорните слоеве, чувствителни към влагата е, че те работят на стайна температура, показват много добри чувствителност, селективност и стабилност. Кристализацията на слоевете, както и допълнителното дотиране с Pt, води до получаване на сензорни слоеве, чувствителни към алкохолни пари. Методът и получените резултати от изследванията дават основание да смятаме, че е възможно конструиране на комбинирано, сензорно устройство измерващо концентрацията на относителната влажност на въздуха и на алкохолни пари.

На този етап съвместно с ТУ-Габрово разработваме сензорно устройство на база Sn-O-Te за измерване на RH, т.нар. влагомер.

5. ОСНОВНИ ПРИНОСИ

1. За първи път са демонстрирани възможностите на разработения в предишни изследвания метод за получаване на Sn-O-Te слоеве чрез съвместно изпарение на Sn и TeO₂ 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 от Sn-O-Te с оглед приложението им като селективни сензори за влага при стайна температура и за етанол при 120 и 240 °C.
3. Получени са нови експериментални доказателства за физическа адсорбция на водните пари на повърхността на сензорния слой, което е принос към изясняването на механизма на тяхната детекция.
4. Поставена е основа за бъдещи разработки на сензори, чувствителни и към други редукиционни газове.

ЛИТЕРАТУРА

1. W.H. Brattain and J. Bardeen, *Bell Syst. Tech. J.*, 32 (1953)
2. I.S. Mulla, N.S.Ramgir, Y.K.Hwang and J. Chang, *J. Ind. Eng. Chem*, Vol.10, No7,(2004) 1242-1256
3. M. Batzill, U. Diebold, *Progress in Surface science* 79 (2005) 47-154
4. G. Heiland and D. Kohl, in T. Seiyama (ed.), *Chemical Sensor Technology*, Vol. 1, Kodansha, Tokyo/Elsevier, Amsterdam, 1988, pp. 15-38

5. M. N. Romyantseva, O. V. Safonova, M. N. Boulova, L. I. Ryabova, and A. M. Gasrkov, Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 52, No. 6, pp. 1217–1238, June, 2003
6. I. Podolesheva, P. Gushterova, V. Platikanova, and I. Konstantinov, J. Vac. Sci. Technol. A 16(2), Mar/Apr (1998), 674-678
7. E. Kuzmann, K. Nomura, I. Podolesheva, P. Gushterova, Z. Homonnay and A. Vertes, Hyperfine Interactions 130/140: 251-257, 2002
8. M. Micocchi, A. Serrs, P. Siciliano, A. Tepore, Z. Ali-Adib, Vacuum, 47 (10) 1996, 1175-1177
9. Mednikarov B and Sahatchieva M 2005 J. Optoelectr. Adv. Mater. 7 1415
10. Частна комуникация с Магдалина Радоева
11. М.В. Бестаев, Д.Ц. Димитров, А.Ю. Илин, В.А. Мошников, Ф. Трэгер, Ф. Штиц, Физика и техника полупроводников, 1998р том 32р №6
12. Tetsuya Kida, Toru Kuroiwa, Masayoshi Yuasa, Kengo Shimanoe, Noboru Yamazoe, Sensors and Actuators B 134 (2008) 928–933
13. Jong Hyun Park, Kwang Ho Kim, Sensors and Actuators B 56 _1999. 50–58
14. Noboru YAMAZOE, Jun FUCHIGAMI, Masato KISHIKAWA and Tetsuro SEIYAMA, Surface Science 86 (1979) 335-344
15. A. Tischner, T. Mayer, C. Stepper, A. Kock, Sensors & Actuators B 134 (2008) 796-802
16. F. Hernandez-Ramires et al, Nanotechnology 18 (2007) 424016 (6pp)
17. Dorota Koziej , Nicolae Barsan, Udo Weimar, Jacek Szuber, Kengo Shimanoe, Noboru Yamazoe, Chemical Physics Letters 410 (2005) 321–323
18. T.F. McAleer, P.I. Mosely, J.O.W. Norris, J. Chem. Soc. Faraday Trans.83 (1987) 1323–1346
19. Ghennady Korotchenkov *, Vladimir Brynzari, Serghei Dmitriev, Sensors and Actuators B 54 (1999) 197–201
20. P. Ivanov, E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, X. Correig, Sensors and Actuators B 99 (2004) 201–206
21. H. Gong et al., Sensors and Actuators B 54 (1999) 232-235
22. Tomoki Maekawa, Jun Tamaki, Norio Miura, Noboru Yamazoe, Shigenori Matsushima, Sensors and Actuators B: Chemical Volume 9, Issue 1, July 1992, Pages 63-69

Списък на публикациите, включени в дисертацията

1. **B. Georgieva**, I. Podolesheva, D. Nihtianova, I. Konstantinov
Nanosized Tin-oxide layers – new method of preparation and humidity sensing properties
Nanoscience&Nanotechnology, Heron Press, Sofia, **3**, 2003
2. **B. Georgieva**, I. Podolesheva*, J. Pirov, V. Platikanova
Tin oxide humidity sensors operating at room temperature, obtained by coevaporation of TeO₂ and Sn
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 7, No 5, October 2005, p.2595 – 2600
3. **B. Georgieva**, I. Podolesheva, G. Spassov
Characterization and ethanol sensing properties of Pt doped Sn-O-Te thin films

- Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena 159, (2009) pp. 133-136
4. **B. Georgieva**, D. Nihtianova, J. Pirov and I. Podolesheva
Morphology and gas sensing properties of as-deposited and thermally treated doped SnO_x layers
Journal of Physics: Conference Series **223** (2010) 012018
 5. **B. Georgieva**, I. Podolesheva and G. Spasov
Room temperature humidity sensors based on co-evaporated TeO₂ and Sn
Journal of Physics:ConferenceSeries **356** (2012) 012033
 6. G. Spasov, **B. Georgieva** and I. Podolesheva
AES study of ethanol sensitive Pt-doped thin Sn-O-Te films
Ще бъде публикувана

Списък на участията в научни мероприятия

1. **B. Georgieva**, I. Podolesheva, D. Nihtianova, I. Konstantinov
Nanosized Tin-oxide layers – new method of preparation and humidity sensing properties
Progress in Materials Science through Electron Microscopy, 28.09 - 3.10.2002, Berlin – постер
2. **B. Georgieva**, I. Podolesheva, D. Nihtianova, I. Konstantinov
Nanosized Tin-oxide layers – new method of preparation and humidity sensing properties
Fourth Workshop on Nanoscience & Nanotechnology, октомври 2002 - постер
3. **Georgieva B.**, Podolesheva I., Pirov J., and Platikanova V.
Tin oxide Humidity sensors operating at room temperature, obtained by coevaporation of TeO₂ and Sn
3rd International Symposium on irradiation phenomena in chalcogenide, oxide and organic thin films, Tryavna, Bulgaria, June 15-19, 2005 – постер
4. **Georgieva B.**, Podolesheva I., Pirov J., and Platikanova V.
Humidity sensing properties of amorphous doped SnO₂ layers
7th National Workshop Nanoscience&Nanotechnology 2005 - постер
5. **B. Georgieva**, I. Podolesheva
Thin polycrystalline SnO₂ layers as a base for resistivity gas sensors
9th National Workshop Nanoscience & Nanotechnology, November 28 – 30, 2007 Sofia, Bulgaria- постер
6. **Б. Георгиева**, И. Подолешева,
Тънки поликристални слоеве от SnO₂ като основа за съпротивителни газови сензори
10-ти юбилеен зимен семинар на младите учени и докторанти, 14 - 16 декември, 2007 г. ТД – БАН, Витоша - устен доклад
7. **Б. Георгиева** и И. Подолешева,
Нов метод за получаване на тънки слоеве от SnO₂
I пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН „Интердисциплинарна химия” – 16-18 май 2008 г. ТД – БАН, Витоша - устен доклад

8. **B. Georgieva**, I. Podolesheva and J. Pirov
Nanostructured layers for ethanol sensors on the basis of Pt doped SnOx
10th National Workshop Nanoscience & Nanotechnology, November 27 – 28, 2008 Sofia, Bulgaria – постер
9. **B. Georgieva**, I. Podolesheva, G. Spasov
Characterization and ethanol sensing properties of Pt doped Sn-O-Te thin film
2nd International Conference NANO HARD 2009, May, 24-27, Sozopol, Bulgaria - постер
10. **B. Georgieva**, D. Nihtianova, J. Pirov and I. Podolesheva
Morphology and gas sensing properties of as-deposited and thermally treated doped SnOx layers
16th International Summer School, 28 Sept – 02 Oct 2009, Sunny Beach, Bulgaria – постер
11. **B. Georgieva**, I. Podolesheva and G. Spasov
Room temperature humidity sensors on the base of co-evaporated TeO₂ and Sn
17th International summer school on vacuum, electron and ion technologies, 19 - 23 September 2011, Sunny Beach, Bulgaria – постер

Списък на цитатите на авторските статии

1. **Georgieva B.**, Podolesheva I., Pirov J., and Platikanova V.
Tin oxide Humidity sensors operating at room temperature, obtained by coevaporation of TeO₂ and Sn
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 7, No 5, October 2005, p.2595 – 2600
 - 1.1. Popescu, M. - *Angström-science, angström-technology, angström-devices: A new challenge* 2006 Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 8 (2), pp. 755-768
 - 1.2. Savastu, D., Miclos, S., Savastu, R. - *Infrared chalcogenide microlenses* 2006 Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 8 (3), pp. 1165-1172
 - 1.3. Lorinczi, A., Sava, F., Tomescu, A., Simion, C., Socol, G., Mihailescu, I.N., Popescu, M. - *(Te/SnSe₂)₃ multilayers deposited by pulsed laser deposition. Structure and gas sensing properties*, 2007 Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 9 (11), pp. 3489-3492
 - 1.4. Aruldoss, U., Kennedy, L.J., Vijaya, J.J., Umapathy, M.J. - *Synthesis and characterization of plant ceramics doped tin oxide for humidity sensing application*, 2011 *Proceedings of IEEE Sensors*, art. no. 6127404, pp. 1378-1381
 - 1.5. Muhammad Rivai, Tasripan, c Totok Mujiono, Increasing the level IDENTIFICATION OF GAS IN THE OPEN AIR TRANSFORMATION USING FOURIER AND PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS, 104 Jurnal Ilmiah KURSUS Vol. 6, No. 2, Juli 2011, hlm. 103-110