

УДК 541.182

Ю. С. ГАЙДУК, М. С. КРЕМЕНЕВСКАЯ, А. А. САВИЦКИЙ, И. А. ТАРАТЫН

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ Fe₂O₃ НА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ In₂O₃–Ga₂O₃**

Минский НИИ радиоматериалов

(Поступила в редакцию 05.11.2013)

Введение. Металлоксидные полупроводники (SnO₂, ZnO, TiO₂, In₂O₃, WO₃) традиционно используются для изготовления газовых сенсоров, чувствительных к H₂, CO_x, NO_x, углеводородам, парам летучих органических соединений. Как правило, гетерофазные наноконпозиты, в которых рецепторная и преобразовательная функции сенсора разделены между отдельными фазами, демонстрируют лучшие характеристики по сравнению с фазово-однородными структурами [1]. Газочувствительные свойства оксидных композиций Ga₂O₃:In₂O₃, полученных различными методами, изучаются длительное время [2]. Например, известно, что сенсоры на основе In₂O₃:Ga₂O₃ (96:4), полученного твердофазным синтезом, в температурном интервале 200–350 °С обладают высокой чувствительностью как к NO₂, так и к H₂, CO, CH₄, этанолу, летучим органическим соединениям [2].

В работе [1] сообщалось, что тонкопленочные сенсоры на основе наноконпозитов Fe₂O₃–In₂O₃ не чувствительны к CH₄, NH₃ и низким концентрациям CO, но демонстрируют высокий сенсорный отклик к NO₂ при низких (до 200 °С) температурах, причем величина отклика зависит от условий синтеза Fe₂O₃ и оказывается наиболее высокой при осаждении гидроксида железа из солей Fe(II) при 70 °С для композиции состава In₂O₃/Fe₂O₃ = 9:1.

Настоящая работа посвящена изучению газочувствительных свойств наноконпозитов In₂O₃–Ga₂O₃–Fe₂O₃ в области 200–450 °С с целью создания промышленных резистивных газовых сенсоров с низким порогом детектирования NO₂.

Экспериментальная часть. Нанодисперсные золи оксида железа (II, III) получали осаждением из водных растворов FeSO₄·7H₂O и FeCl₃ при добавлении аммиака. Исследуемые композиции получали смешением совместно осажденных золь гидратированных оксидов индия и галлия (с содержанием галлия в пересчете на оксид 2, 5, 8 мас.%), с необходимым количеством золя гидратированного оксида железа (II, III) (2,5; 5; 10 мас.%, в пересчете на Fe₂O₃). Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре «ДРОН-3М» (Cu_{Kα}-излучение, λ = 0,15418 нм).

Для исследования газочувствительных свойств использованы поверочные газовые смеси, содержащие 2 и 10 ppm NO₂ в азоте (производство РУП «Белорусский государственный институт метрологии»), и CO 5000 ppm, CH₄ 5000 ppm и H₂ 5 ppm в синтетическом воздухе (21 об.% O₂, 79 об.% N₂, производство ОАО «Минский НИИ радиоматериалов»). Детектирование целевых газов проводили при помощи газового сенсора типа «пеллистор», представляющего собой спиралевидную платиновую микропроволоку, встроенную в шаровидную керамическую капсулу [3]. Капсула образовывалась после нанесения на спираль коллоидного раствора исследуемой оксидной композиции, сушки и последующего окончательного отжига при 400–600 °С в течение 5 ч. Нижняя граница содержания Ga₂O₃ в композиции с In₂O₃ величиной 2 мас.% определяется особенностями изготовления сенсоров типа «пеллистор». Капсулы удовлетворительного качества ввиду реологических свойств коллоидного раствора оксидов индия и галлия образуются при содержании Ga₂O₃ не менее 2 мас.%, причем оптимальными являются коллоидные растворы с содержанием Ga₂O₃ 4–8 мас.%.

Нагревание платиновой спирали со сформированным на ней керамическим слоем оксидной композиции осуществляли стабилизированным постоянным током при помощи источника питания БП-510. Напряжение на сенсоре определяли при помощи цифрового амперовольтметра В7-40 в режиме стабилизации источника питания по току (в интервале 90–200 мА). Температуру рабочего элемента сенсора T определяли при помощи ИК пирометра IMPAC IP-140 (Luma Sense Technologies), оснащенного оптическим видеоискателем (точность 2 °С до 400 °С, 0,3 % измеряемой величины + 1 °С выше 400 °С). Сенсорный отклик ($\Delta U = U_{\text{газ}} - U_{\text{воздух}}$) определяли как разность между напряжением на сенсоре при воздействии активного газа ($U_{\text{газ}}$) и напряжением на сенсоре в воздухе ($U_{\text{воздух}}$) при неизменном значении тока нагревателя. Потребляемую мощность находили как $P = I \times U_0$, где U_0 – напряжение на токоподводах сенсора до подачи исследуемого газа.

Результаты и их обсуждение. Методом рентгенофазного анализа установлено образование в процессе отжига в интервале температур 400–600 °С твердого раствора $(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$ на основе кристаллической структуры $\text{C-In}_2\text{O}_3$. Совместная термическая обработка композиций $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ и зольей Fe_2O_3 приводит к преимущественному сохранению обособленных фаз $(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, растворение Fe_2O_3 в $(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$ крайне незначительно.

В ряде работ подробно изучались структурные превращения оксида железа, полученного аммонолизом водных растворов солей двух- и трехвалентного железа. С точки зрения газочувствительных свойств композиций, содержащих Fe_2O_3 , наиболее важным оказываются переход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, преимущественно образующийся из солей двухвалентного железа, в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при термической обработке нанокomпозитов, а также растворение Fe_2O_3 в In_2O_3 . Сообщалось, что соответствующие железосодержащие твердые фазы обладают выраженными различиями в газовой чувствительности [1].

Из данных РФА следует, что после отжига 5 ч при 600 °С в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ процесс перехода $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ завершается практически полностью. Фазовый состав композиций, полученных с использованием $\text{Fe}(\text{SO}_4) \times 7\text{H}_2\text{O}$ и FeCl_3 , практически идентичен.

Введение Ga_2O_3 в состав In_2O_3 увеличивает выходной сигнал и понижает электрическое сопротивление чувствительного слоя. Снижение электрического сопротивления наблюдается, однако, при концентрации Ga_2O_3 не выше 4 мас.%. Если образцы с содержанием Ga_2O_3 2 и 4 мас.% по величине сенсорного отклика на NO_2 отличаются незначительно, образец с содержанием Ga_2O_3 8 мас.% демонстрирует существенно меньшую величину отклика в области небольших мощностей. На рис. 1–3 представлены результаты для образцов с Fe_2O_3 , осажденных из $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и отожженных 5 ч при 600 °С.

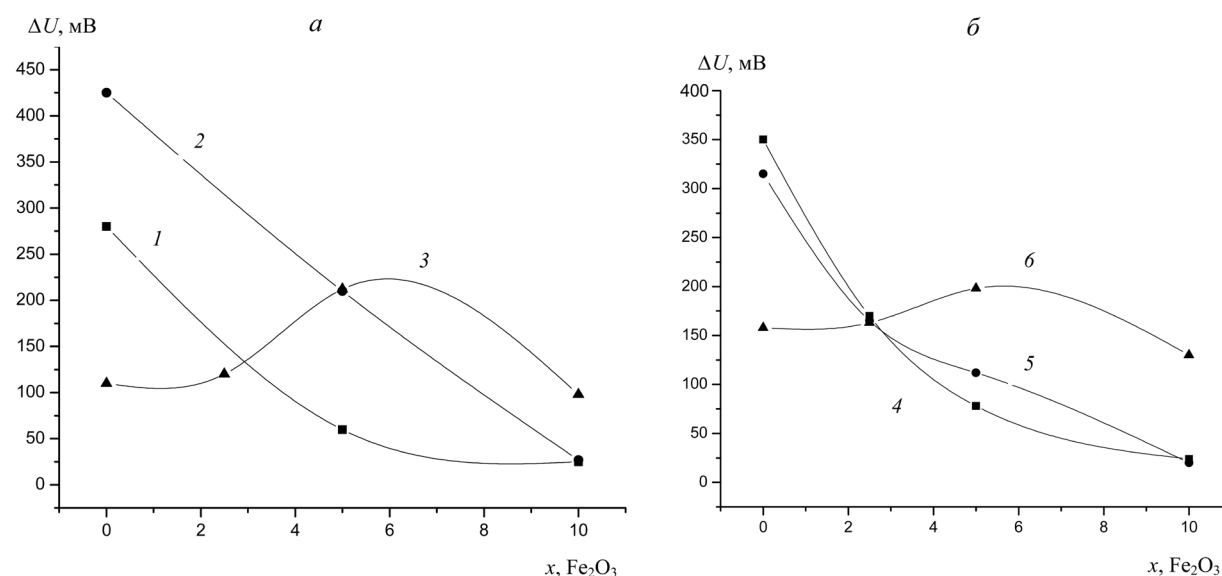


Рис. 1. Зависимость выходного сигнала сенсора ΔU от содержания добавки Fe_2O_3 при детектировании CO (5000 ppm), CH_4 (5000 ppm), NO_2^- (10 ppm) при потребляемой мощности 200 мВт: 1 – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = (96-x):4:x$, 5000 ppm CO ; 2 – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = (96-x):4:x$, 5000 ppm H_2 ; 3 – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = (96-x):4:x$, 10 ppm NO_2 ; 4 – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = (92-x):8:x$, 5000 ppm CO ; 5 – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = (92-x):8:x$, 5000 ppm CH_4 ; 6 – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = (92-x):8:x$, 10 ppm NO_2

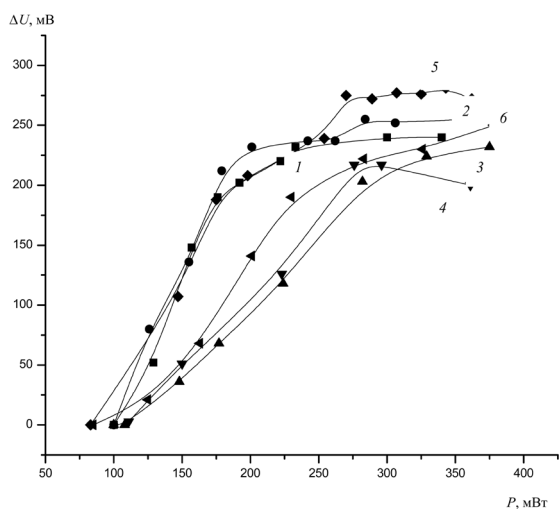


Рис. 2. Зависимость выходного сигнала сенсора ΔU от потребляемой мощности при детектировании NO_2 (10 ppm): 1 – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 92:8:0$; 2 – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 93:2:5$; 3 – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 87:8:5$; 4 – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 89,5:8,2,5$; 5 – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 91:4:5$; 6 – $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 82:8:10$

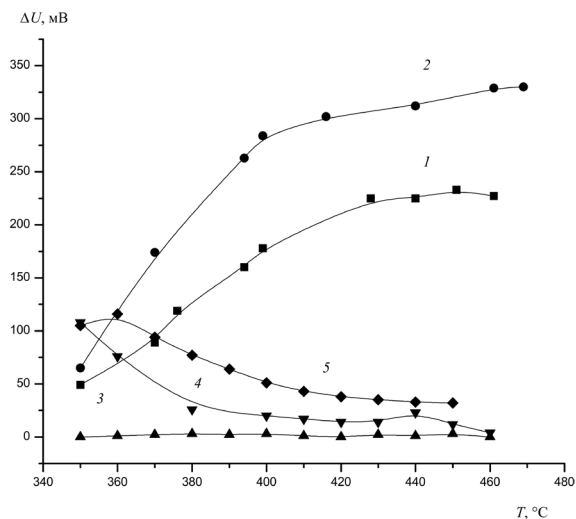


Рис. 3. Температурная зависимость сенсорного отклика $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 87:8:5$ в сенсорах на основе Ртмикронагревателя («пеллистор»): 1 – 2 ppm NO_2 в N_2 ; 2 – 10 ppm NO_2 в N_2 ; 3 – 5 ppm H_2 в воздухе; 4 – 5000 ppm CO в воздухе; 5 – 5000 ppm CH_4 в воздухе

Установлено, что введение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в состав газочувствительных слоев $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ с содержанием Ga_2O_3 от 2 до 8 мас.% приводит к монотонному снижению чувствительности к CO , CH_4 и H_2 , причем в наибольшей степени к CO (рис. 1). При этом состав $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 98:2$ без добавки оксида железа не обладает заметной селективностью при определении NO_2 в присутствии H_2 , CO и CH_4 . Увеличение содержания $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ во всех композициях $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{Ga}_2\text{O}_3$ до 5 мас.% приводит к росту выходного сигнала сенсоров на NO_2 , дальнейшее же увеличение содержания добавки снижает величину выходного сигнала и приводит к повышению потребляемой мощности сенсора (рис. 2). В этой связи можно предположить, что распределение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в объеме твердого раствора $(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$ в виде преимущественно нанодисперсных высокодефектных включений, сравнимых по величине с удвоенным значением дебаевского расстояния, повышает количество активных адсорбционных центров, способных к специфической хемосорбции NO_2 и NH_3 , и в свою очередь увеличивает сенсорный отклик к указанным газам [4]. Ухудшение электрофизических характеристик слоев с дальнейшим ростом концентрации добавки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно объяснить преимущественно снижением удельной электропроводности чувствительного слоя, связанной с накоплением оксида железа как в плохопроводящей фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и в фазе твердого раствора $(\text{Fe}, \text{Ga})\text{In}_2\text{O}_3$.

На рис. 3 представлены температурные зависимости выходного сигнала сенсора на основе газочувствительного слоя $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 87:8:5$ к исследованным газовым смесям. Во всем исследованном температурном интервале наблюдается высокая (до 100 мВ) разница между выходными сигналами к 2 и к 11 ppm NO_2 в N_2 .

Во всем исследованном температурном интервале 350–470 °С, соответствующем рабочему току нагревателя 90–200 мА, газовые сенсоры на основе $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ (содержание Ga_2O_3 2–8 мас.%) с добавкой 5–10 мас.% Fe_2O_3 не показали чувстви-

тельности к парам этанола и изопропанола. Время достижения максимального сигнала и время восстановления сенсора при детектировании NO_2 (2 и 10 ppm) чувствительными слоями всех исследованных составов составляло 25–30 и 5–8 с соответственно, а при детектировании CO (5000 ppm) и CH_4 (5000 ppm) – 8–10 и 3–7 с.

Заключение. Введение в состав оксидной композиции $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к существенному повышению селективности детектирования NO_2 в газовых смесях. Небольшая мощность (около 200 мВт) изготовленных на базе слоев составов $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = (100 - x - y) : x : y$ при $x = 2 \div 4$ и $y = 5 \div 10$ мас.% рабочих моделей газовых сенсоров позволяет предположить возможность создания технологии промышленных высокотемпературных (рабочая температура до 450 °С) селективных сенсоров NO_2 с низким порогом чувствительности (2 ppm и менее) и удовлетворительным временем срабатывания и восстановления.

Литература

1. Ивановская М. И., Котиков Д. А. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск, 2003.
2. Алексанян М. С., Аракелян В. М., Арутюнян В. М., Адамян А. З., Шахназарян Г. Э. // Изв. НАН Армении. Физика. 2010. Т. 45. С. 477–455.
3. Гринчук А. П., Таратын И. А., Хатько В. В. // Приборы и методы измерений. 2010. № 1. С. 51–55.
4. Yamazoe N. // Sensors and Actuators B: Chemical. 1991. Vol. 5. P. 7–19.

Yu. S. HAIDUK, M. S. KREMENEVSKAYA, A. A. SAVITSKY, I. A. TARATYN

THE EFFECT OF Fe₂O₃ DOPING ON THE GAS SENSITIVE PROPERTIES OF In₂O₃-Ga₂O₃ COMPOSITION

Summary

The sensitivity of nanocomposites In₂O₃:Ga₂O₃ (98:2, 96:4, 92:8 wt.%), both pure and doped with Fe₂O₃ (0,5–10 wt.%), has been investigated. Nanocomposites In₂O₃:Ga₂O₃ have been obtained by the sol-gel method, Fe₂O₃ has been obtained by various methods of Fe (II) and Fe (III) salts deposition. Standart gas mixtures contained 5000 ppm CH₄ in air, 5000 ppm CO in air, as well as 2 and 10 ppm NO₂ in nitrogen. The possibility of selective detection of NO₂ over CH₄, CO, ethanol vapor and other volatile organic compounds at low sensor power consumption (200 mW) has been established.