

**Д.И. МЫЧКО, Ю.Н. ЛЫЧКОВСКИЙ, Г.Ф. КАРКОЦКИЙ,  
Н.Е. БОБОРИКО**

## **СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ИНДИЯ, ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ**

В работах, начатых под руководством В.В. Свиридова и Г.А. Браницкого, показано, что оксидные системы на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  могут быть эффективно использованы в качестве газочувствительных материалов химических сенсоров [1]. Принцип использования таких устройств заключается в измерении выходного сигнала, связанного с изменением электропроводности оксидной пленки или керамики под влиянием состава газо-воздушной среды.

В ранее проведенных исследованиях показано, что наиболее перспективными газочувствительными материалами для детектирования  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  в присутствии других газов является не чистый  $\text{In}_2\text{O}_3$ , а созданные на его основе гетерофазные наноконпозиты, в которых две функции химических сенсоров (рецепторная и преобразовательная) разделены между отдельными фазами. В качестве таких фаз могут выступать образованные из индивидуальных оксидов (например,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) наноразмерные смешанооксидные структуры или твердые растворы, распределенные в матрице основного оксида [2-4].

В работе рассмотрены возможности улучшения газочувствительных характеристик сенсоров (селективность, воспроизводимость и стабильность параметров в процессе эксплуатации) за счет структурных изменений в  $\text{In}_2\text{O}_3$ , вызванных твердофазными превращениями при легировании оксидами алюминия и галлия.

### **МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Чувствительные элементы газовых сенсоров были изготовлены в одноэлектродном варианте в виде полых цилиндров с использованием золь-гель метода, включающего нанесение гидроксидов из коллоидного раствора на 12-витковую спираль из платиновой проволоки (диаметр 20 мкм) с последующей их термической дегидратацией и обработкой при  $800^\circ\text{C}$ . Образующееся на спирали полупроводниковое покрытие, изолируя и скрепляя витки спирали, имеет толщину 30-100 мкм и выступает в роли шунта платинового терморезистора (рис. 5).

Золи  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , используемые для получения газочувствительных материалов, были синтезированы отдельно осаждением аммиаком из водных растворов соответствующих нитратов, отмывались при центрифугировании и были стабилизированы концентрированной азотной кислотой. Для придания формируемым структурам гетерофазности, смешанооксидные системы ( $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ ) наносились из растворов, полученных путем смешивания в требуемых соотношениях золь индивидуальных гидроксидов.

Газочувствительные характеристики сенсоров измерялись в стационарном режиме с использованием проточного реактора. В качестве измерительного цикла использовался воздух  $\rightarrow$  (тестируемый газ + воздух)  $\rightarrow$  воздух. Контролировался выходной сигнал сенсора ( $\Delta U$ ) или относительный выходной сигнал ( $\Delta U/U$ ), где  $\Delta U$  – падение напряжения на сенсоре при изменении состава атмосферы.

Методики изготовления сенсоров и измерения их характеристик описаны в [5,6].

Структурные особенности рассматриваемых систем изучались с использованием стандартных методик.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что во всем диапазоне изученных составов систем на основе легированного оксида индия формируемые газовые сенсоры обладают более выраженной воспроизводимостью характеристик по сравнению с сенсорами на основе индивидуального оксида индия.

Присутствие соединений галлия и алюминия в структуре  $\text{In}_2\text{O}_3$  оказывает заметное влияние на величину выходного сигнала сенсоров (рис. 1). Сенсоры, приготовленные из золь, содержащих добавку  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , обладают меньшими, а сенсоры, приготовленные из золь, содержащих  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  – большими значениями выходного сигнала по сравнению с сенсорами из индивидуального золя  $\text{In}(\text{OH})_3$ . Зависимость значения выходного сигнала от содержания галлия в  $\text{In}_2\text{O}_3$  носит экстремальный характер (рис. 3) с максимумом при содержании 30% по массе  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (или ~16 ат.% Ga). Для сенсоров с таким составом полупроводникового покрытия значение выходного сигнала на порядок выше по сравнению с сенсорами на основе чистого  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Сенсоры, приготовленные из индивидуальных золь гидроксидов алюминия и галлия, в рассматриваемом диапазоне рабочего тока и концентраций газа чувствительностью к метану не обладают.

Повышение газовой чувствительности систем  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ , очевидно, можно связать с изменением электрофизических характеристик оксида индия под влиянием добавки галлия. Об этом свидетельствуют «нулевые показания» сенсоров, снятые на воздухе. Из представленных на рис. 2 данных видно, что наиболее выраженные изменения в соотношении  $U/I$  характерны для систем  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ , содержащих 30% по массе  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , т.е. для тех, которые обладают наибольшим выходным сигналом (рис. 3).

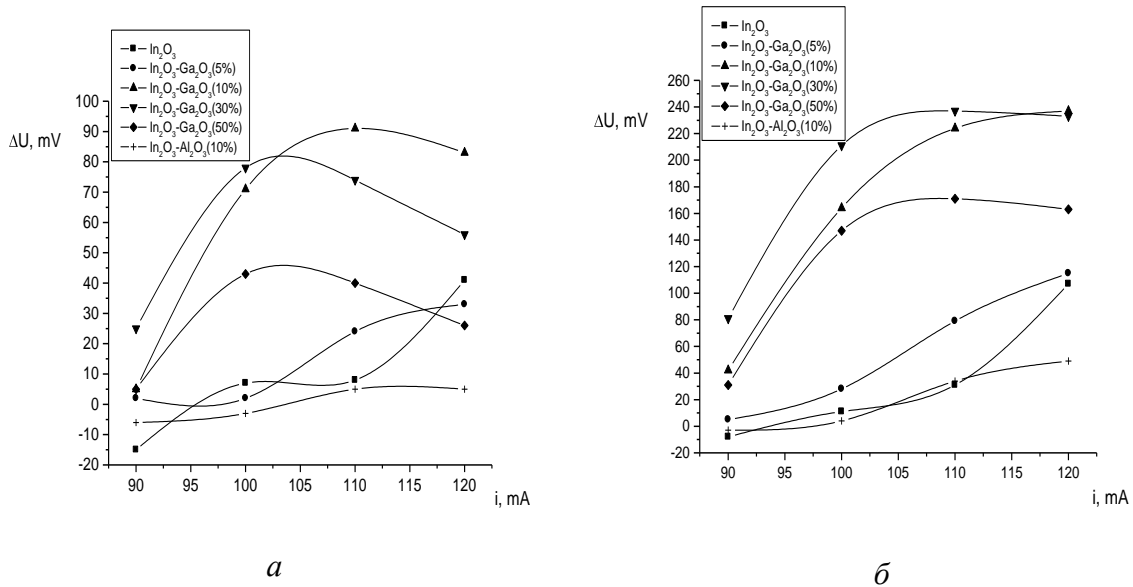


Рис. 1. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока и концентрации метана в метан-воздушных средах: а – концентрация метана 0,01об%; б – 0,1об%

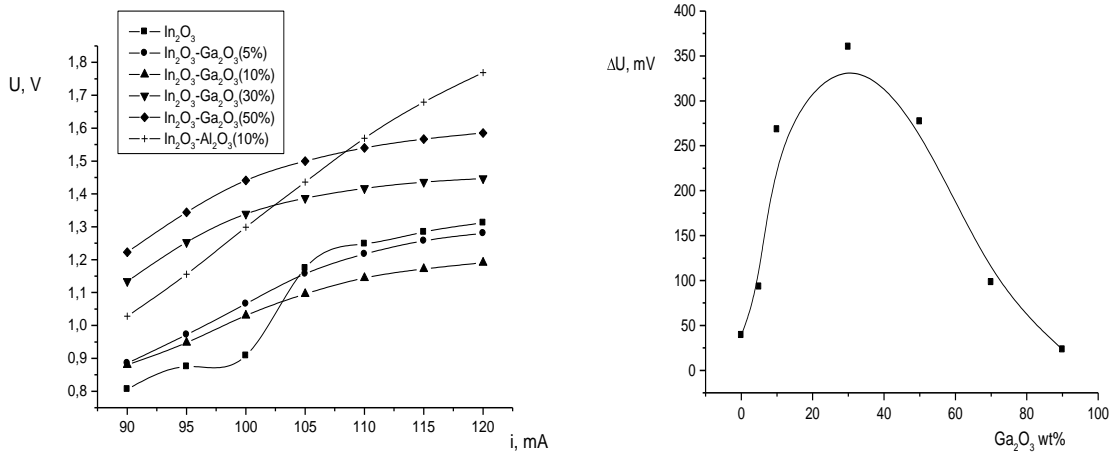


Рис. 2. Вольтамперная характеристика сенсоров на воздухе.

Рис. 3. Зависимость величины выходного сигнала сенсоров от содержания  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в системе  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  при концентрации метана в газовой среде 1 об%.

Введение оксида галлия в оксид индия приводит к улучшению селективности сенсоров по отношению к  $H_2$  в сравнении с чувствительностью к  $CO$  и  $CH_4$  (рис. 4).

Проведенное физико-химическое исследование формирования систем  $Ga_2O_3-In_2O_3$  позволило выявить ряд корреляций между соотношением компонентов в системе, ее фазовым составом и значением выходного сигнала.

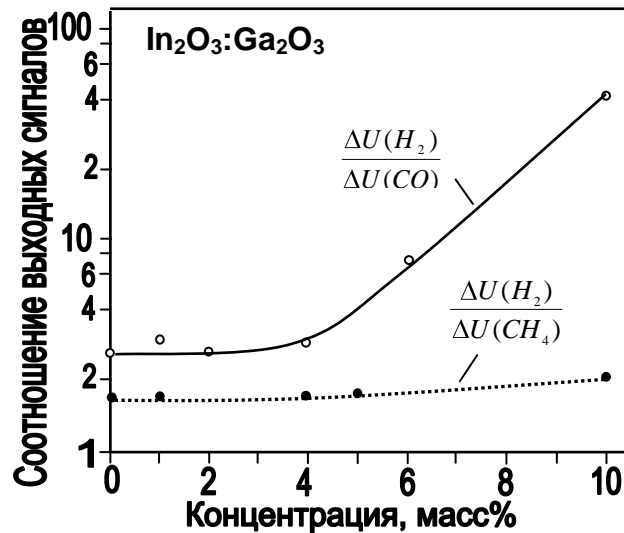


Рис. 4. Зависимость выходного сигнала сенсора индия по отношению к  $H_2$  в сравнении с чувствительностью к  $CO$  и  $CH_4$  от концентрации галлия в системе

На рис. 6 представлен типичный фрагмент SEM-изображения поверхности полупроводникового покрытия чувствительного элемента, которая, судя по всему, является развитой для протекания адсорбционно-каталитических процессов.

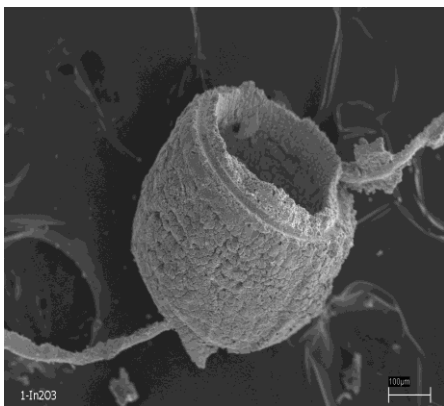


Рис. 5. SEM- изображение чувствительного элемента на основе  $In_2O_3$

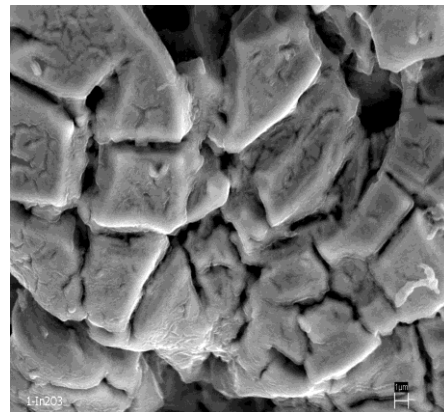


Рис. 6. SEM- изображение поверхности чувствительного элемента на основе  $In_2O_3$

По данным ТЕМ размер частиц высушенных зольей  $\text{In}(\text{OH})_3\text{-Ga}(\text{OH})_3$  не превышает 40 нм. Зависимость среднего диаметра частиц от содержания гидроксида галлия в золе гидроксида индия носит экстремальный характер с минимумом ( $d=15$  нм) для состава с 30% по массе на  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (состав с наибольшим выходным сигналом).

Рентгенофазовый анализ высушенных при 60 °С зольей показал, что частицы гидроксида индия имеют близкую к рентгеноаморфной структуру с признаками кубической фазы. Термообработка при 800 °С приводит к формированию хорошо выраженной фазы кубического  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Введение в золь гидроксида индия гидроксида галлия (5–30 масс.% по  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) не нарушает рентгеноаморфности структуры, однако появляются признаки формирования фазы ромбоэдрического  $\text{In}_2\text{O}_3$ , исчезающие при увеличении содержания галлия. В системе  $\text{Ga}(\text{OH})_3\text{-In}(\text{OH})_3$  фаза галлия регистрируется только в образцах, в которых соотношение  $\text{Ga} : \text{In}$  более чем 1,5:1.

Сегрегация фазы галлия в системе  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  происходит и с более низким соотношении  $\text{Ga} : \text{In} = 1:1,5$  ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$  30 % по массе), но после термообработки при 800 °С. В этом образце наряду с двумя фазами оксида индия (ромбоэдрической и кубической) наблюдается появление фазы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , а также возможно присутствие фазы  $(\text{Ga,In})_2\text{O}_3$ .

Исследование образцов  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  различного состава, прогретых при 800 °С, методом ИК-спектроскопии показало, что линии поглощения, характерные для  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , проявляются только при высоком содержании  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в системе (более 30 масс%). Появление линий поглощения в диапазоне 409-459  $\text{cm}^{-1}$ , нехарактерных ни для  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , ни для  $\text{In}_2\text{O}_3$ , возможно связано с негомогенным распределением оксида галлия в  $\text{In}_2\text{O}_3$ , а также образованием твердого раствора  $(\text{Ga,In})_2\text{O}_3$ .

Этот вывод подтверждается результатами КР-спектроскопии системы  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  (рис.7).

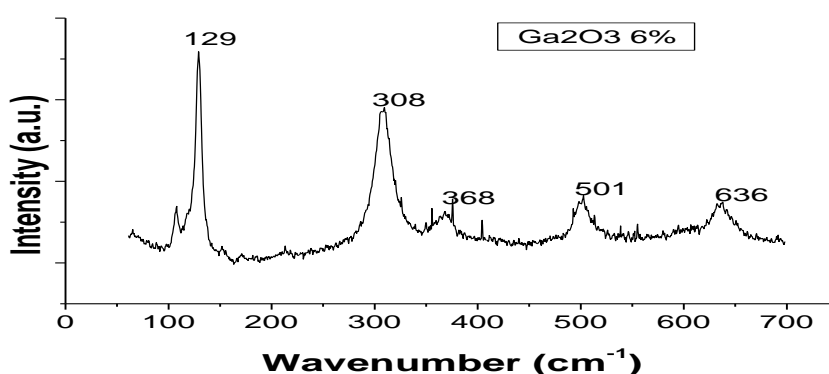


Рис. 7. Спектр комбинационного рассеяния для системы  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (содержание  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  6%)

При введении добавок галлия в оксид индия структура спектра комбинационного рассеяния не изменяется, что указывает на то, что кристаллиты  $\text{In}_2\text{O}_3$  остаются доминирующей фазой в оксидной матрице. Однако уширение некоторых пиков свидетельствует об уменьшении размеров частиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  при увеличении концентрации галлия в системе. Введение добавок галлия также сопровождается сильным сдвигом пиков  $\text{In}_2\text{O}_3$ , особенно при больших концентрациях галлия, что может объясняться высокой взаимной растворимостью  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  и образованием твердых растворов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных результатов следует, что повысить выходной сигнал и селективность сенсоров на основе оксида индия можно введением в его структуру галлия. По данным проведенных физико-химических исследований улучшение газочувствительных характеристик  $\text{In}_2\text{O}_3$  коррелирует со структурно-химическими изменениями в оксиде индия при его легировании галлием, выявляемыми уже на стадии приготовления смешанного золь  $\text{Ga}(\text{OH})_3\text{--In}(\text{OH})_3$ , используемого для формирования газочувствительных наноконкомпозитов.

Оптимальное соотношение Ga : In в системе  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$  с точки зрения ее газочувствительных характеристик связано с появлением при определенном содержании галлия в  $\text{In}_2\text{O}_3$  гетероструктуры, состоящей из ромбоэдрического и кубического оксида индия, фаз  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и  $(\text{Ga,In})_2\text{O}_3$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Свиридов, Г.А. Браницкий. Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 293.
2. *N.Yamazoe, Y.Kurokawa, T.Seiyama* // *Sensors and Actuators*. В. 1983. N4. P. 283-289.
3. *М.И. Ивановская, Д.А. Котиков*. Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 2003. С.135–151.
4. *Y.Boris, G.Korotcenkov, V.Brinzari, M.Ivanov, Yu.Lychkovsky, G.Karkotsky, V.Golovanov, E.Rossinyol* // *Proceeding of International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chisinau, Moldova, 2002*. Vol. 1. P. 344-347.
5. *S. N. Malchenko, Y. N. Lychkovsky, M. Y. Baykov* // *Sensors and Actuators*. В. 1992. Vol.7. P. 505-506.
6. *S. N. Malchenko, Y. N. Lychkovsky, M. Y. Baykov* // *Sensors and Actuators*. В. 1993. Vol. 13-14. P. 159-161.