

Исследование бактерицидной активности показало, что выживаемость клеток после УФ-облучения на поверхности фотоактивных покрытий, полученных с использованием коммерческого диоксид-титанового фотокатализатора, в 5 раз ниже, чем на исходной золь-гель пленке в его отсутствие.

Гибридные пленки на основе  $\text{TiO}_2\text{—SiO}_x : \text{ZrO}_x$  способны выполнять роль антикоррозионного покрытия по отношению к металлам и сплавам. Антикоррозионные свойства указанных покрытий могут быть радикально повышены за счет введения в поры ингибиторов коррозии.

Авторы выражают благодарность Н. А. Белясовой и Л. И. Антоновской в проведении биологических экспериментов. Работа была поддержана Белорусским республиканским Фондом фундаментальных исследований (гранты X07-095 и X07M-175), а также и грантом CLG 982758.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tada H., Honda H. // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. P. 3438—3443.
2. Kayano S., Kikuchi Y., Fujishima A. // Environ. Sci. Technol. 1998. Vol. 32. P. 726—730.
3. Skorb E. V., Ustinovich E. A., Kulak A. I. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2008. Vol. 193. P. 97—105.
4. Устинович Е. А., Скорб Е. В., Свиридов Д. В. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2004. Вып. 1. С. 58—61.
5. Zhang X.-T., Sato O., Taguchi M. et al. // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 696—704.
6. Shchukin D. G., Zheludkevich M., Yasakau K. et al. // Adv. Mater. 2006. Vol. 18. P. 1672—1678.
7. Shieh D.-L., Li J.-S. // Macroporous and Mesoporous Materials. 2007. Vol. 98. P. 339—342.
8. Скорб Е. В., Антоновская Л. И., Белясова Н. А. и др. // Доклады АН Беларуси. 2007. № 3. С. 62—66.
9. Zheludkevich M., Shchukin D. G., Yasakau K. A. et al. // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 402—411.

УДК 521+541.182

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 газовой среды.

В ранее проведенных исследованиях показано, что наиболее перспективными газочувствительными материалами для детектирования CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> в присутствии других газов является не чистый In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 синтезируемые из индивидуальных оксидов (например, MoO<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) наноразмерные двух- и более компонентные оксидные структуры, представляющие собой твердые растворы или гетерогенные системы, где один оксид распределен в матрице другого оксида [2—4].

В работе рассмотрены возможности улучшения газочувствительных характеристик сенсоров (селективность, воспроизводимость и стабильность параметров в процессе эксплуатации) за счет структурных изменений в In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 °С. Образующееся на спирали полупроводниковое покрытие, изолируя и скрепляя витки спирали, имеет толщину 30—100 мкм и выступает в роли шунта платинового терморезистора.

Золи In(OH)<sub>3</sub>, Ga(OH)<sub>3</sub> и Al(OH)<sub>3</sub>, используемые для получения газочувствительных материалов, были синтезированы отдельно осаждением аммиаком из водных растворов соответствующих нитратов, отмыты центрифугированием и стабилизированы концентрированной азотной кислотой. Для придания формируемым структурам гетерофазности смешанные оксидные системы (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) наносили на спирали из растворов, полученных путем смешивания в требуемых соотношениях золь индивидуальных гидроксидов.

Газочувствительные характеристики сенсоров измеряли в стационарном режиме с использованием проточного реактора. В качестве измерительного цикла использовали воздух → (тестируемый газ + воздух) → воздух. Контролировали выходной сигнал сенсора ( $U$ ) 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 работах [5, 6].

Структурные особенности рассматриваемых систем изучали 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 зольей, содержащих добавку  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , обладают меньшими, а сенсоры, приготовленные из зольей, 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. 2) с максимумом при содержании 30 масс. %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . (В дальнейшем в статье состав оксидных систем выражен в массовых процентах.)

Для сенсоров с полупроводниковым покрытием такого состава значение выходного сигнала на порядок выше по сравнению с сенсорами на основе чистого  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Сенсоры, приготовленные из индивидуальных зольей гидроксидов алюминия и галлия, в рассматриваемом диапазоне рабочего тока и концентраций газа чувствительностью к метану не обладают.

Повышенная газовая чувствительность систем  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ — $\text{In}_2\text{O}_3$  по сравнению с  $\text{In}_2\text{O}_3$  может быть обусловлена изменением электрофизических характеристик оксида индия под влиянием добавки оксида галлия, о чем свидетельствуют показания сенсоров, снятые на воздухе. Так, из представленных на рис. 3 данных видно, что наибольший скачок в соотношении  $U/I$  происходит при увеличении содержания  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  до 30 масс. %. Эти же системы обладают наибольшим выходным сигналом (рис. 2).

Введение оксида галлия в оксид индия приводит к улучшению селективности сенсоров по отношению к  $\text{H}_2$  в сравнении с чувствительностью к  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  (рис. 4).

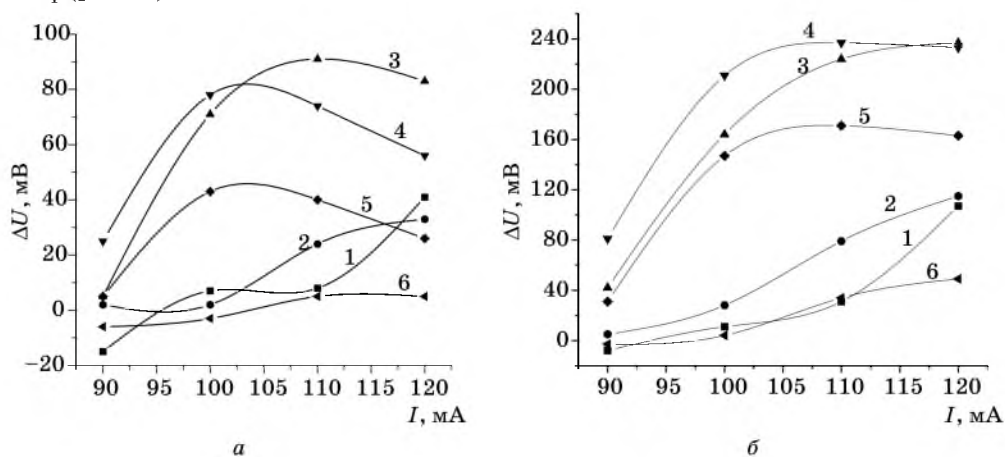


Рис. 1. Зависимости выходного сигнала сенсоров от рабочего тока при разной концентрации метана в метан-воздушных средах, равной 0,01 об. % (а) и 0,1 об. % (б): 1 —  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 2 —  $\text{In}_2\text{O}_3$ — $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (5 %); 3 —  $\text{In}_2\text{O}_3$ — $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (10 %); 4 —  $\text{In}_2\text{O}_3$ — $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (30 %); 5 —  $\text{In}_2\text{O}_3$ — $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (50 %); 6 —  $\text{In}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 %)

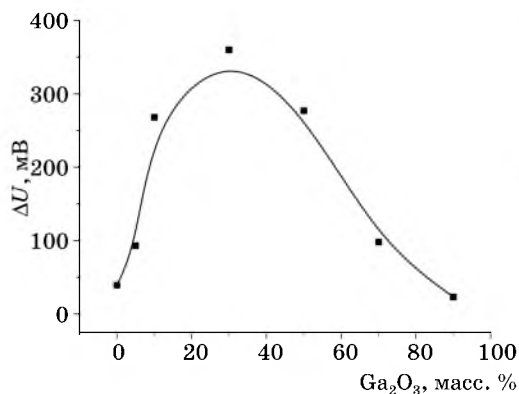


Рис. 2. Зависимость величины выходного сигнала сенсоров от содержания Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в системе Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при концентрации метана в газовой среде 1 об. %

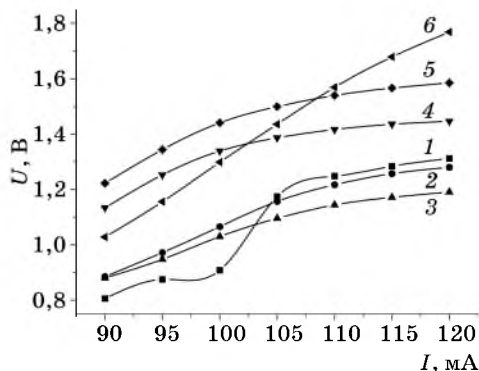


Рис. 3. Вольтамперная характеристика сенсоров на воздухе:  
1 — In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 — In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 %); 3 — In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 %); 4 — In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 %); 5 — In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 %); 6 — In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 %)

Проведенное физико-химическое исследование формирования систем Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволило выявить ряд корреляций между соотношением компонентов в системе, ее фазовым составом и значением выходного сигнала.

На рис. 5, 6 представлен типичный фрагмент SEM-изображения поверхности полупроводникового покрытия чувствительного элемента, которая, судя по всему, является развитой для протекания адсорбционно-каталитических процессов.

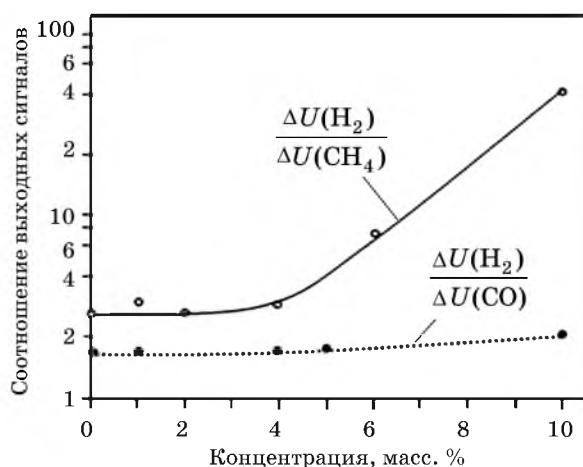


Рис. 4. Зависимость выходного сигнала сенсора на основе оксида индия по отношению к H<sub>2</sub> в сравнении с чувствительностью к CO и CH<sub>4</sub> от концентрации оксида галлия в системе



Рис. 5. SEM-изображение чувствительного элемента на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$

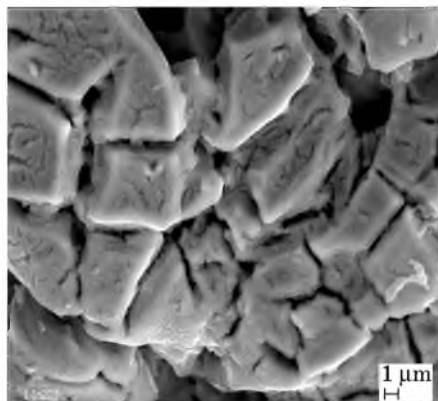


Рис. 6. SEM-изображение поверхности чувствительного элемента на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$

По данным ТЕМ, размер частиц высушенных золь  $\text{In}(\text{OH})_3\text{—Ga}(\text{OH})_3$  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 масс. %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (состав с наибольшим выходным сигналом).

Рентгенофазовый анализ высушенных при 60 °С золь показал, что частицы гидроксида индия имеют близкую к рентгеноаморфной структуре 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. %) не изменяет рентгеноаморфную структуру, 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 оксида галлия регистрируется только в образцах, в которых соотношение  $\text{Ga} : \text{In}$  превышает 1,5 : 1,0.

Сегрегация фазы оксида галлия в системе  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—In}_2\text{O}_3$  происходит и при более низком соотношении  $\text{Ga} : \text{In} = 1,0 : 1,5$  (30 масс. %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), но наблюдается лишь 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, присутствует фаза  $(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$ .

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  $\text{см}^{-1}$ , не характерных ни для  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , ни для  $\text{In}_2\text{O}_3$ , возможно, связано с неомогенным распределением оксида галлия в  $\text{In}_2\text{O}_3$ , а также с образованием твердого раствора  $(\text{Ga}, \text{In})_2\text{O}_3$ .

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

При введении добавок галлия в оксид индия структура спектра комбинационного рассеяния не изменяется, что указывает на то, что кристаллиты

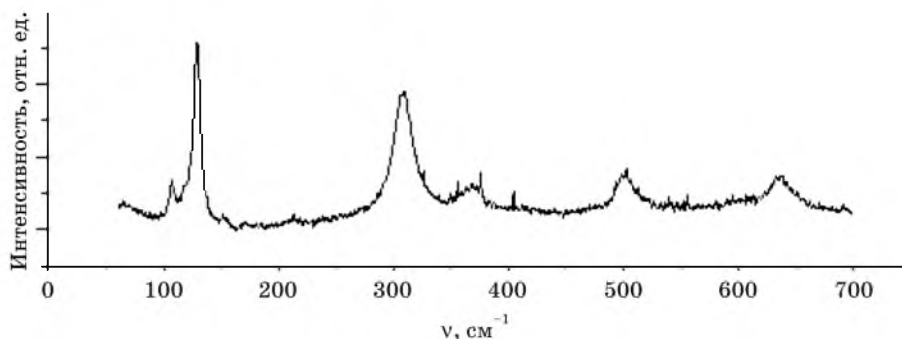


Рис. 7. Спектр комбинационного рассеяния для системы  $\text{In}_2\text{O}_3\text{—Ga}_2\text{O}_3$  (содержание  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  — 6 %)

$\text{In}_2\text{O}_3$  остаются доминирующей фазой в оксидной матрице. Однако уширение некоторых пиков свидетельствует об уменьшении размеров частиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  при увеличении концентрации оксида галлия в системе. Введение добавок оксида галлия также сопровождается сильным сдвигом пиков  $\text{In}_2\text{O}_3$ , особенно при больших концентрациях оксида 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 оксида галлия. По данным проведенных физико-химических исследований улучшение газочувствительных характеристик  $\text{In}_2\text{O}_3$  коррелирует со структурно-химическими изменениями при легировании оксидом галлия, выявляемыми уже на стадии приготовления смешанного золя  $\text{Ga}(\text{OH})_3\text{—In}(\text{OH})_3$ , который используется для формирования газочувствительных нанокompозитов.

Наилучшие газочувствительные характеристики в системе  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{—In}_2\text{O}_3$  могут быть обусловлены появлением при определенном содержании оксида галлия (30 масс. %) 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. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск, 1998. С. 293.
2. Yamazoe N., Kurokawa Y., Seiyama T. // Sensors and Actuators. В. 1983. № 4. P. 283—289.
3. Ивановская М. И., Котиков Д. А. Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск, 2003. С. 135—151.
4. Boris Y., Korotcenkov G., Brinzari V. et al. // Proceeding of International Conference on Microelectronics and Computer Science, Chisinau, Moldova, 2002. Vol. 1. P. 344—347.
5. Malchenko S. N., Lychkovsky Y. N., Baykov M. Y. // Sensors and Actuators. В. 1992. Vol. 7. P. 505—506.
6. Malchenko S. N., Lychkovsky Y. N., Baykov M. Y. // Sensors and Actuators. В. 1993. Vol. 13—14. P. 159—161.