ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Т. 55, № 8/2 ФИЗИКА 2012

УДК 546:539.232:681.586.72

А.С. БРИЧКОВ, В.Ю. БРИЧКОВА**, Е.Ю. СЕВАСТЬЯНОВ**, А.В. ЗАБОЛОТСКАЯ**, В.В. КОЗИК*, О.П. ТОЛБАНОВ***

ГАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И *d*-МЕТАЛЛОВ

Миниатюрные газовые сенсоры на основе тонкопленочных систем состава SiO_2–Co_3O_4 и SiO_2–NiO характеризуются заметной чувствительностью к бутану, метану и водороду, обусловленной не только развитой структурой пленок, но и преобладанием на их поверхности апротонных центров основного типа. Установлено, что нанокомпозиты на основе SiO_2–TiO_2 обладают минимальным адсорбционным откликом на метан, но характеризуются высокой чувствительностью к водороду, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных систем для создания селективных к водороду в среде CH_4–H_2–воздух газовых сенсоров.

Ключевые слова: *золь-гель, пленки, оксиды d-металлов, сенсоры.*

В последние годы возрос интерес к разработке эффективных газовых сенсоров на основе доступных и недорогих металлооксидных тонкопленочных материалов, способных значительно изменить характеристики существующих датчиков [1, 2]. В качестве основы газочувствительного элемента нередко требуются полупроводниковые тонкопленочные композитные системы, в которых индивидуальные наночастицы одного компонента равномерно распределены в инертной матрице второго компонента, которые, вследствие этого, характеризуются стабильностью физико-химических характеристик. В связи с этим, актуальны исследования в области синтеза и комплексного изучения свойств пленок диоксида кремния, модифицированных оксидами *d*-металлов – TiO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO.

Пленки состава SiO_2–M_xO_y (M = Ti, Fe, Co, Ni) с концентрацией M_xO_y 30 мас. % синтезировали по золь-гель-технологии из пленкообразующих растворов на основе алкоксидов ($Si(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$), этилового спирта, воды, соляной кислоты и соли соответствующего металла на кремниевых подложках, а также на поверхности рабочего элемента миниатюрных газовых сенсоров с последующей ступенчатой термообработкой: 30 мин при 60 °С и 1 ч при 700 °С. Кислотно-основные свойства дисперсных материалов изучали с помощью мультитест-электрода марки ЭСК-10601/7. Морфологию поверхности полученных пленок исследовали на сканирующем электронном микроскопе Carl Ziess NVision 40 при ускоряющем напряжении 1 кВ. Газовую чувствительность пленок оценивали по изменению их электросопротивления в режиме постоянного нагрева и при термоциклировании в специально изготовленных камерах с использованием электронных устройств, управляемых с помощью персонального компьютера [3]. За адсорбционный отклик принимали относительное изменение сопротивления $\Delta R_c/R_0$, где R_0, R_c – сопротивления сенсоров в воздухе и газовоздушной смеси соответственно $\Delta R_c = R_c - R_0$.

Установлено, что нанокомпозиты на основе SiO_2–TiO_2 обладают минимальным откликом на метан, но характеризуются высокой чувствительностью к водороду, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных систем для создания селективных к водороду в среде CH_4–H_2–воздух газовых сенсоров. Адсорбционный отклик пленок SiO_2–Co_3O_4 и SiO_2–NiO на газообразный водород в несколько раз выше такового для датчиков на основе индивидуальных оксидов, что связано с формированием более развитой для протекания адсорбционно-каталитических процессов поверхности (рис. 1 и 2).

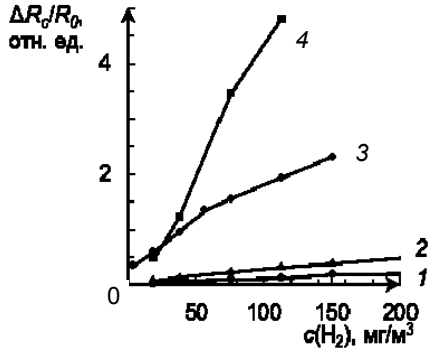


Рис. 1. Концентрационные зависимости адсорбционного отклика пленок на воздействие водорода: кр. *1* – Co_3O_4; кр. *2* – NiO; кр. *3* – SiO_2-NiO; кр. *4* –SiO_2–Co_3O_4

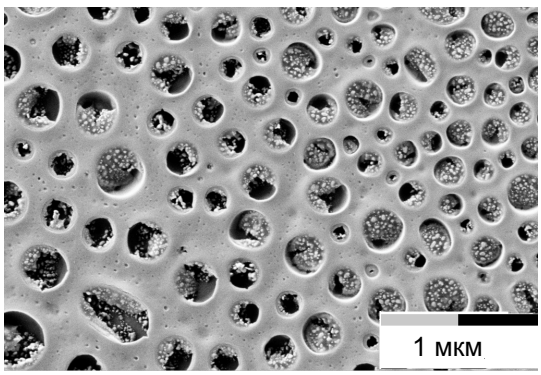


Рис. 2. Микрофотография образца пленки SiO_2–Co_3O_4 с концентрацией Co_3O_4 30 мас. %

Сравнительный анализ газочувствительных свойств синтезированных композитов (таблица) показал, что их адсорбционный отклик определяется не только дефектностью поверхности пленок, но и типом центров адсорбции.

Адсорбционный отклик пленок состава SiO_2–M_xO_y (M = Fe, Co, Ni) на воздействие газов

Газ	Содержание газа, г/м^3	Адсорбционный отклик пленок $\Delta R_c/R_0$, отн. ед.		
		SiO_2–Fe_2O_3	SiO_2–Co_3O_4	SiO_2–NiO
CH_4	28	–0,49	0,20	0,57
C_4H_{10}	48	–0,73	1,38	0,98
CO	1,5	–0,92	-	0,24
H_2	0,11	-	4,80	1,9
NH_3	0,06	–0,68	-	-

По данным кислотно-основного анализа поверхности порошков исследуемых систем (рис. 3) установлено, что системы SiO_2–Co_3O_4 и SiO_2–NiO характеризуются более высокими значениями pH изоионной точки (7,86 и 7,66 соответственно), а система SiO_2–Fe_2O_3 – самым низким (7,36). Это позволило предположить, что относительно высокая чувствительность пленок SiO_2–Co_3O_4 и SiO_2–NiO по отношению к бутану и водороду обусловлена не только их развитой структурой, но и преобладанием на поверхности этих пленок апротонных центров основного типа, способных ослаблять связи H–H и C–H адсорбирующихся молекул. Изменение проводимости сенсоров на основе системы SiO_2–Fe_2O_3 при подаче в камеру аммиака или угарного газа объясняется повышенной концентрацией на поверхности пленок апротонных центров кислотного типа.

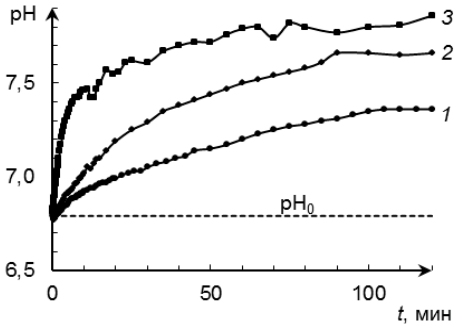


Рис. 3. Кинетические кривые изменения pH водных суспензий двойных оксидов SiO_2–M_xO_y: кр. *1* – SiO_2–Fe_2O_3; кр. *2* – SiO_2–NiO; кр. *3* – SiO_2–Co_3O_4

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что синтезированные тонкопленочные материалы обладают стабильными физико-химическими характеристиками и перспективны для создания на их основе высокоэффективных газовых сенсоров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rudov F.V., Anisimov O.V., Maksimova N.K., et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2010. – V. 84. – No. 7. – P. 1220–1225.
2. Бричкова В.Ю., Бричков А.С., Егорова Л.А. и др. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. – Вып. 11. – С. 139–142.
3. Замятин Н.В., Севастьянов Е.Ю. // Доклады ТУСУРа. Управление, Вычислительная техника и информатика. – 2010. – № 1 (21). – С. 207–212.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия
**Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова
Национального исследовательского Томского государственного университета, г. Томск, Россия
E-mail: anton_br@rambler.ru

Поступила в редакцию 15.06.12.

Бричков Антон Сергеевич, аспирант;
Бричкова Виктория Юрьевна, магистр химии, науч. сотр.;
Севастьянов Евгений Юрьевич, к.т.н., доцент;
Заболотская Анастасия Владимировна, к.т.н., науч. сотр.;
Козик Владимир Васильевич, д.т.н., профессор;
Толбанов Олег Петрович, д.ф.-м.н., профессор.