

УДК 546:539.232:681.586.72

А.С. БРИЧКОВ, В.Ю. БРИЧКОВА, В.В. КОЗИК

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ ОКСИДОВ *d*-МЕТАЛЛОВ И КРЕМНИЯ¹

Золь-гель-методом синтезированы тонкопленочные материалы на основе систем оксидов $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, получены температурные, а также концентрационные зависимости сопротивления пленок от состава и условий синтеза, на воздухе и газовой смеси и установлены зависимости чувствительности многофазных пленок к восстановительным газам. Показаны возможности использования пленок в сенсорах чувствительных к водороду.

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

Введение

Газочувствительные, фотокаталитические, оптические свойства тонкопленочных и дисперсных материалов на основе диоксида титана, их магнитная восприимчивость, а также каталитическая активность интенсивно исследуются в последние годы. Повышенный интерес к изучению физико-химических свойств титансодержащих оксидных композиций обусловлен уникальным сочетанием в них экситон-образующей способности TiO_2 и стабильностью функциональных характеристик получаемых материалов и перспективностью в практическом использовании [1–4].

Известно, что диоксид титана является широкозонным полупроводником *n*-типа [5]. Введение соединений кобальта в состав тонкопленочных и дисперсных материалов на основе диоксида титана приводит к изменению типа проводимости, к росту их фотокаталитической активности, снижению сопротивления и росту газовой чувствительности к ряду восстановительных газов [6–8]. Однако стабильность и долговечность работы тонкопленочных газовых сенсоров на основе системы оксидов TiO_2 , Co_xO_y , во многом определяются адгезионной способностью пленок, увеличение которой можно добиться введением в их состав диоксида кремния [9].

Целью работы являлось получение тонкопленочных материалов на основе систем оксидов TiO_2 , Co_3O_4 , SiO_2 золь-гель-методом, исследование их электрофизических характеристик и газовой чувствительности от состава и условий синтеза.

Экспериментальная часть

Для получения тонкопленочных материалов на основе систем оксидов TiO_2 , Co_3O_4 , SiO_2 готовили спиртовые пленкообразующие растворы (ПОР) из тетрабутоксититана, тетраэтоксилана, шестиводного хлорида кобальта(II), соляной кислоты и воды. Проявление пленкообразующей способности добивались выдерживанием свежеприготовленных растворов при комнатной температуре в течение суток. Готовый ПОР наносили с помощью стеклянного капилляра на поверхность сапфировых подложек, являющихся основой рабочего элемента миниатюрных газовых сенсоров. Полученные образцы пленок сушили при 333 К в течение 30 мин, после чего подвергали отжигу при температуре 973 К в течение 1 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре фирмы «Shimadzu» XRD-6000 (CuK_α -излучение). Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием базы данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 23.

Электрофизические характеристики тонкопленочных материалов, их газочувствительные свойства исследовали с использованием автоматизированного измерительного стенда в режимах постоянного нагрева и термоциклирования [10, 11]. Для исследования газовой чувствительности пленок за адсорбционный отклик принимали относительное изменение сопротивления $\Delta R/R_0$, где $\Delta R = R_c - R_0$, R_0 , R_c – сопротивление сенсоров в чистом воздухе и газовой смеси соответственно.

¹ Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России (задание № 11.801.2014/К).

Результаты и их обсуждение

Процессы, протекающие на поверхности оксидных полупроводников, относятся к реакциям, в которых полупроводник играет роль катализатора гетерогенного окисления активных газов с участием хемосорбированного на поверхности кислорода [12]. В процессе золь-гель синтеза пленок на основе системы оксидов $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ образуются многофазные составы (табл. 1). Образующиеся соединения кобальта, имеющие более низкие, по сравнению с TiO_2 , значения ширины запрещенной зоны (2.2 эВ – CoTiO_3 [13], 1.89 эВ – Co_3O_4 [14]), благоприятствуют протеканию адсорбционных и каталитических процессов.

Таблица 1

Данные РФА материалов на основе систем оксидов титана, кремния и кобальта

Состав пленок, мол. %	Соотношение фаз в образцах, об. %					
	TiO_2 (анатаз)	TiO_2 (рутил)	Co_2TiO_4	CoTiO_3	Co_3O_4	аморфн.
70 TiO_2 , 20 Co_3O_4 , 10 SiO_2	36	-	7	35	12	10
50 TiO_2 , 20 Co_3O_4 , 30 SiO_2	17	12	8	24	14	25
40 TiO_2 , 10 Co_3O_4 , 50 SiO_2	32	-	-	-	58	10
80 TiO_2 , 10 Co_3O_4 , 10 SiO_2	47	-	-	39	-	14
30 TiO_2 , 20 Co_3O_4 , 50 SiO_2	5	15	11	26	23	20

Характер температурной зависимости сопротивления пленок в чистом воздухе R_0 представлен на рис. 1.

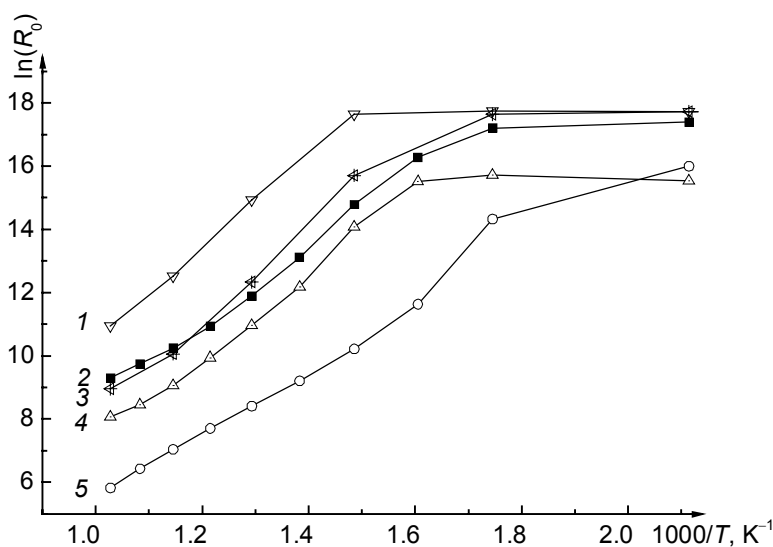


Рис. 1. Температурные зависимости логарифма сопротивления пленок оксидной системы $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ от состава, мол. %: кр. 1 – 80 TiO_2 , 10 Co_3O_4 , 10 SiO_2 ; кр. 2 – 40 TiO_2 , 10 Co_3O_4 , 50 SiO_2 ; кр. 3 – 50 TiO_2 , 20 Co_3O_4 , 30 SiO_2 ; кр. 4 – 70 TiO_2 , 20 Co_3O_4 , 10 SiO_2 ; кр. 5 – 30 TiO_2 , 20 Co_3O_4 , 50 SiO_2

Увеличение содержания TiO_2 в пленках $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ приводит к росту количества координационно ненасыщенных поверхностных центров Ti^{4+} , прочнее удерживающих, по сравнению с Si^{4+} и Co^{2+} , адсорбированную из воздуха воду [15], что влечет за собой изменение сопротивления полупроводниковых пленок.

В табл. 2 приведены значения энергии активации проводимости пленок $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Тонкопленочные материалы на основе системы оксидов состава 50 TiO_2 , 20 Co_3O_4 , 30 SiO_2 характеризуются самым высоким, среди исследуемых систем, значением энергии активации проводимости за счет образующейся аморфной фазы (табл. 1), распределенной между кристаллами, образующими пленки, и препятствующей перемещению заряда в них от кристалла к кристаллу.

Таблица 2
Энергия активации проводимости пленок на основе системы оксидов
 $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$

№ п/п	Состав пленок, мол. %	ΔE , эВ
1	80TiO ₂ , 10Co ₃ O ₄ , 10SiO ₂	1.27
2	40TiO ₂ , 10Co ₃ O ₄ , 50SiO ₂	1.06
3	70TiO ₂ , 20Co ₃ O ₄ , 10SiO ₂	1.15
4	50TiO ₂ , 20Co ₃ O ₄ , 30SiO ₂	1.29
5	30TiO ₂ , 20Co ₃ O ₄ , 50SiO ₂	0.84

Исследование газовой чувствительности пленок позволило установить, что наибольшей чувствительностью к водороду обладают пленки состава, мол. %: 40TiO₂, 10Co₃O₄, 50SiO₂ и 50TiO₂, 20Co₃O₄, 30SiO₂ (рис. 2), что обусловлено участием фазы оксида кобальта Co₃O₄ в окислительно-восстановительных процессах, протекающих на поверхности.

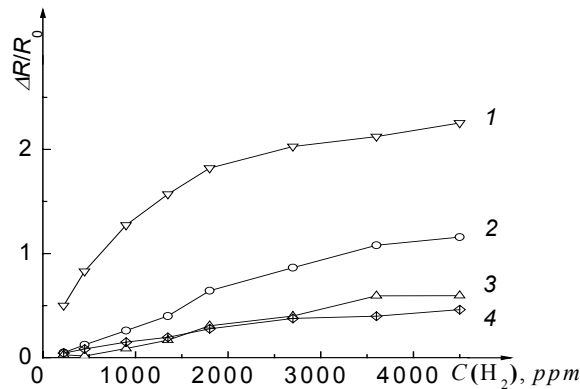


Рис. 2. Зависимости относительного сопротивления пленок различного состава от концентрации водорода при температуре 873 К (состав приведен в мол. %): кр. 1 – 50TiO₂, 20Co₃O₄, 30SiO₂; кр. 2 – 40TiO₂, 10Co₃O₄, 50SiO₂; кр. 3 – 70TiO₂, 20Co₃O₄, 10SiO₂; кр. 4 – 30TiO₂, 20Co₃O₄, 50SiO₂

Увеличение содержание фазы Co₃O₄ до 58 % в пленках сенсорных структур состава 40TiO₂, 10Co₃O₄, 50SiO₂ обуславливает их высокую чувствительность не только к водороду, но и к пропан-бутановой смеси.

Концентрационные зависимости изменения относительного сопротивления пленок на метан и угарный газ приведены на рис. 3.

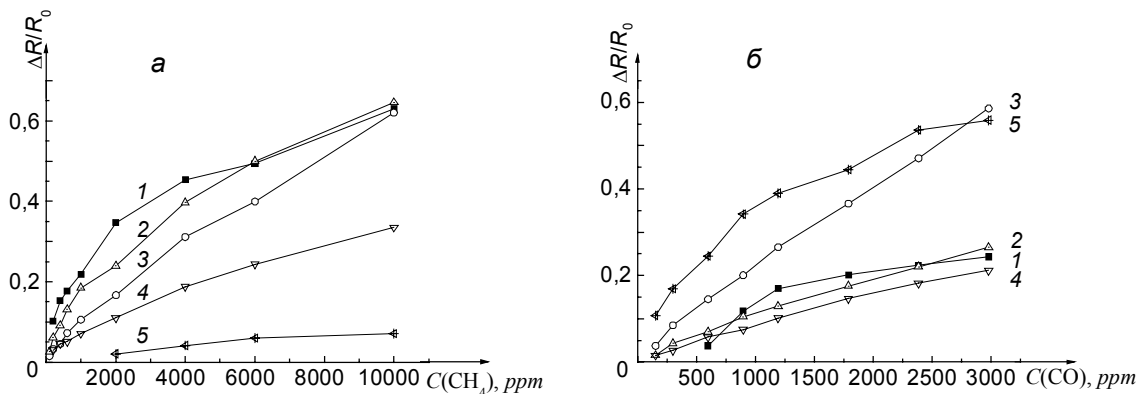


Рис. 3. Концентрационные зависимости изменения относительного сопротивления пленок на метан (а) и угарный газ (б) при температуре 873 К: кр. 1 – 80TiO₂, 10Co₃O₄, 10SiO₂; кр. 2 – 70TiO₂, 20Co₃O₄, 10SiO₂; кр. 3 – 40TiO₂, 10Co₃O₄, 50SiO₂; кр. 4 – 50TiO₂, 20Co₃O₄, 30SiO₂; кр. 5 – 30TiO₂, 20Co₃O₄, 50SiO₂ (состав приведен в мол. %)

Следует отметить, что по отношению к метану и угарному газу чувствительность у всех исследуемых составов пленок невысокая. Установленная зависимость связана с термодинамической

стабильностью молекул метана и относительно большим размером молекул СО. Для больших молекул СО проникновение в занятые ионами O^- пустоты между зернами TiO_2 , Co_3O_4 , $CoTiO_3$ и Co_2TiO_4 , находящимися в тесном контакте, затруднено [15].

Заключение

Таким образом, золь-гель-методом были синтезированы тонкопленочные материалы на основе оксидной системы $TiO_2-Co_3O_4-SiO_2$, установлены температурные зависимости сопротивления пленок от состава, а также исследована их газовая чувствительность к водороду, метану и угарному газу.

Увеличение мольного соотношения оксидов $TiO_2:Co_3O_4$ и уменьшение содержания SiO_2 в пленках $TiO_2-Co_3O_4-SiO_2$ приводит к увеличению их сопротивления. Показано, что наибольшей чувствительностью к водороду характеризуются сенсоры на основе оксидов состава: $40TiO_2$, $10Co_3O_4$, $50SiO_2$ и $50TiO_2$, $20Co_3O_4$, $30SiO_2$. По отношению к метану и угарному газу чувствительность у всех исследуемых систем невысока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бричкова В.А., Бричков А.С., Егорова Л.А., Заболотская А.В., Иванов В.К. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2011. – № 11. – С. 139–142.
2. Бричков А.С., Бричкова В.Ю., Севастьянов Е.Ю., Заболотская А.В., Козик В.В., Толбанов О.П. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 8/2. – С. 105–106.
3. Cao C., Hu C., Shen W., et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 550. – P. 137–143.
4. Fan Yu., Zhang N., Shao H., et al. // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 94. – P. 285–293.
5. Lim S.H., Ferraris C., Schreyer M., et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – V. 180. – P. 2905–2915.
6. Liang Y.Q., Cui Z.D., Zhu S.L., et al. // Nanoscale. – 2013. – V. 5(22). – P. 10916–10926.
7. Wang L., Deng J., Lou Z., et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2(26). – P. 10022–10028.
8. Dai G., Liu S., Liang Yi., et al. // Applied Surface Science. – 2013. – V. 264. – P. 157–161.
9. Machida M., Norimoto K., Watanabe T. // Journal of Materials Science. – 1999. – V. 34. – P. 2569–2574.
10. Гаман В.И., Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 3. – С. 44–49.
11. Козик В.В., Бричков А.С., Бричкова В.Ю. и др. // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 445. – № 5. – С. 535–538.
12. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. – М.: Наука, 1987. – 432 с.
13. Kao K.-H., Chuang S.-H., Wu W.-C., et al. // Applied Physics Letters. – 2008. – V. 93. – No. 8. – P. 1–2.
14. Kandjani A.E., Amiri S.E.H., Vaez M.R., et al. // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2010. – V. 12. – No. 10. – P. 2057–2062.
15. Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С., Баранникова Т.И. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75. – № 5. – С. 724–728.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия
E-mail: anton_br@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.08.14.

A.S. BRICHKOV, V.Yu. BRICHKOVA, V.V. KOZIK

PROPERTIES OF GAS SENSORS BASED ON THIN FILM MATERIALS OF OXIDES *d*-METALS AND SILICON

The thin film materials based on systems oxides $\text{TiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ have been synthesized by sol-gel method. Temperature and concentration dependence of the resistivity of the films on the composition and synthesis conditions were obtained. The dependence of sensitivity of multiphase films to reducing gases were set. The possibilities of using the films in sensors of hydrogen were shown.

Keywords: *sol-gel film, semiconductor sensors, d-metals and silicon oxides.*

REFERENCES

1. Brichkova V.Yu., Brichkov A.S., Egorova L.A., Zabolotskaya A.V., Ivanov V.K. *Izv. vuzov. khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2011, no. 11, pp. 139–142.
2. Brichkov A.S., Brichkova V.Yu., Sevast'yanov E.Yu., Zabolotskaya A.V., Kozik V.V., Tolbanov O.P. *Izvestiya vuzov. Fizika*, 2012, vol. 55, no. 8/2, pp. 105–106.
3. Cao C., Hu C., Shen W., et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 550, pp. 137–143.
4. Fan Yu., Zhang N., Shao H., et al. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 94, pp. 285–293.
5. Lim S.H., Ferraris C., Schreyer M., et al. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, vol. 180, pp. 2905–2915.
6. Liang Y.Q., Cui Z.D., Zhu S.L., et al. *Nanoscale*, 2013, vol.5 (22), pp. 10916–10926.
7. Wang L., Deng J., Lou Z., et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2(26), pp. 10022–10028.
8. Dai G., Liu S., Liang Yi., et al. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 264, pp. 157–161.
9. Machida M., Norimoto K., Watanabe T. *Journal of Materials Science*, 1999, vol. 34, pp. 2569–2574.
10. Gaman V.I., Sevast'yanov V.I., Maksimova N.K., et al. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika*, 2014, vol. 57, no. 3, pp. 44–49.
11. Kozik V.V., Brichkova V.Yu., Brichkov A.S., et al. *Doklady Akademii nauk*, 2012, vol. 445, no. 5, pp. 535–538.
12. Volkinshein F.F. *Elektronnyye processy na poverkhnosti poluprovodnikov pri khemosorbtsii*. Moscow, Nauka, 1987, 432 p.
13. Kao K.-H., Chuang S.-H., Wu W.-C., et al. *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 93, no. 8, pp. 1–2.
14. Kandjani A.E., HashemiAmiri S.E., Vaez M.R., et al. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2010, vol. 12, no. 10, pp. 2057–2062.
15. Murashkevich A.N., Lavitskaya A.S., Barannikova T.I., et al. *Jurnal prikladnoy spektroskopii*, 2008, vol. 75, no. 5, pp. 724–728.