

УДК 543.27

ВЛИЯНИЕ ТИПА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ In_2O_3 НА ЕГО ПРОВОДИМОСТЬ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ ДЕТЕКТИРОВАНИИ ВОДОРОДА

© 2023 г. М. И. Иким^{1*}, Е. Ю. Спиридонова¹, В. Ф. Громов¹,
Г. Н. Герасимов¹, Л. И. Трахтенберг^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ikimmary1104@gmail.com

Поступила в редакцию 09.12.2022;

после доработки 14.12.2022;

принята в печать 20.12.2022

Оксид индия синтезирован гидротермальным способом из водного или спиртового раствора нитрата индия. Исследованы фазовый состав, структура синтезированных образцов, а также их проводимость и сенсорный отклик при детектировании водорода. Изменение условий проведения гидротермального синтеза приводит к тому, что наряду с основной кубической фазой оксида индия происходит образование метастабильной ромбоэдрической фазы. Показано, что увеличение концентрации ромбоэдрической фазы в оксиде индия приводит к увеличению его проводимости и максимальной сенсорной чувствительности к водороду.

Ключевые слова: оксид индия, гидротермальный метод, кубическая и ромбоэдрическая фазы, наночастица, проводимость, сенсорный отклик, водород.

DOI: 10.31857/S0207401X23050035, EDN: GCDPDI

1. ВВЕДЕНИЕ

Для детектирования в атмосфере различных взрывоопасных и токсичных газов в настоящее время наиболее распространены кондуктометрические сенсоры, в которых в качестве чувствительного слоя используют полупроводниковые оксиды металлов, такие как SnO_2 , ZnO , WO_3 , In_2O_3 и др. [1–3]. Для улучшения эксплуатационных свойств таких сенсоров в настоящее время используют такие способы, как изменение морфологии и размера частиц, входящих в состав чувствительного слоя, создание гетеропереходов и легирование ионами металлов [2]. Одним из эффективных способов оптимизации сенсорных свойств может быть регулирование фазового состава.

Наиболее подходящим оксидом для сенсоров кондуктометрического типа является оксид индия из-за наличия большого количества свободных электронов в зоне проводимости, а также кислородных вакансий и активных форм хемосорбированного кислорода [4]. Кроме того, In_2O_3 имеет две кристаллические фазы — кубический биксбиит (c- In_2O_3) и ромбоэдрический корунд (rh- In_2O_3), физико-химические свойства которых

различаются, что может повлиять на сенсорные характеристики.

Однако до настоящего времени связь между характеристиками кристаллических фаз чувствительных материалов и их проводящими и сенсорными свойствами остается малоисследованной. В данной работе методом гидротермального синтеза [5, 6] были получены оксиды индия, содержащие либо только кубическую фазу, либо смесь фаз. Проведено сравнение структуры, проводимости и сенсорных свойств при детектировании водорода таких систем, которое позволило определить влияние вида кристаллической фазы оксида индия на соответствующие свойства.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид индия получали методом гидротермального синтеза и в качестве прекурсора использовали нитрат индия $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В процессе синтеза нитрат индия и мочевины растворяли в дистиллированной воде или этиловом спирте. Далее раствор переносили в автоклав объемом 25 мл и выдерживали при температуре 160 °C в течение 5 или 10 ч для проведения гидротермальной реакции. Степень заполнения автоклава составляла

50% или 80%. После естественного охлаждения автоклава до комнатной температуры образовавшийся осадок собирали путем центрифугирования, несколько раз промывали водой и затем сушили при 100 °С. Затем полученный продукт отжигали при 500 °С в течение 2 ч.

Структурные характеристики оксидов индия определяли методами рентгеновской дифракции (XRD), просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Спектры XRD записывали с помощью рентгеновского дифрактометра Smartlab SE производства компании Rigaku (Japan) с использованием $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучения с длиной волны 1.5406 Å. Средний размер наночастиц рассчитывали из данных XRD по формуле Дебая–Шеррера: $D = 0.9\lambda/(\beta \cos \theta)$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, β – полуширина пика, θ – дифракционный угол, соответствующий данному пику. Морфологию частиц и распределение ионов металлов определяли методами ТЕМ и EDX с использованием просвечивающего электронного микроскопа Tescan Osiris производства компании FEI (USA), снабженном системой энергодисперсионного анализа.

Для определения проводимости и сенсорных свойств синтезированные оксиды индия смешивали с дистиллированной водой. Полученную пасту наносили на поликорковые пластины, снабженные платиновым нагревателем и контактами для снятия сопротивления. Далее постепенно поднимали температуру до 550 °С до достижения постоянного сопротивления полученной пленки. Проводимость и сенсорный отклик синтезированных образцов при детектировании 0.9% H_2 измеряли на специальной установке в диапазоне температур от 300 до 550 °С. Сенсорный отклик определяли как отношение R_0/R_g , где R_0 – начальное сопротивление сенсорной пленки (до введения анализируемой смеси), R_g – минимальное значение сопротивления пленки, достигаемое после введения анализируемого газа.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На спектрах XRD оксида индия, синтезированного из растворенного в воде нитрата индия, регистрируются пики только от кубической фазы In_2O_3 . В то же время в спектре оксида индия, синтезированного из растворенного в спирте прекурсора, наблюдаются как пики от основной кубической фазы $\text{c-In}_2\text{O}_3$, так и от метастабильной ромбоэдрической фазы $\text{rh-In}_2\text{O}_3$. Оксид индия, полученный из спиртового раствора $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ без проведения гидротермальной обработки, не содержит фазы $\text{rh-In}_2\text{O}_3$. Степень заполнения автоклава для гидротермального синтеза также влияет на содержание в образцах метастабильной фазы оксида индия.

Так, при 50%-ном заполнении реактора преобладает кубическая фаза (60 вес.%), а при 80%-ном заполнении – ромбоэдрическая (65 вес.%).

Кроме того, был исследован фазовый состав высушенных осадков, полученных в результате гидротермальной реакции без последующего отжига, который и приводил к окончательному формированию оксида индия. Оказалось, что в спектрах XRD промежуточных продуктов, получаемых в процессе синтеза оксида индия из растворенного в воде нитрата индия, регистрируются пики от кубической фазы $\text{In}(\text{OH})_3$, а в предшественниках из спиртового раствора наряду с пиками от гидроксида индия присутствуют пики от окиси гидроксида индия InOOH . Последняя получается путем дегидратации $\text{In}(\text{OH})_3$ и образуется при гидролизе ионов In^{3+} на ранней стадии гидротермального процесса. Согласно изложенному в работе [7], именно разложение $\text{In}(\text{OH})_3$ приводит к формированию $\text{c-In}_2\text{O}_3$, в то время как $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ образуется при разложении InOOH .

Сообщалось, что время, необходимое для превращения $\text{In}(\text{OH})_3$ в InOOH , превышает 8 ч [8]. Однако в данной работе более длительное гидротермальное воздействие в течение 10 ч не приводило к увеличению концентрации фазы $\text{rh-In}_2\text{O}_3$. То есть образованию оксигидроксида индия в результате гидротермальной реакции и формированию ромбоэдрической In_2O_3 -фазы способствует более высокое давление, создаваемое в автоклаве. Размер частиц кубического оксида индия, синтезированного из растворенного в воде нитрата индия, составляет 17 нм. А размер частиц смешанной фазы оксида индия составляет 22 нм для $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ и 44 нм для $\text{c-In}_2\text{O}_3$. При этом изменении давления и длительности гидротермального синтеза размер частиц не меняется.

Согласно ТЕМ-измерениям оксид индия, синтезированный из водного раствора нитрата индия, представляет собой агломераты наночастиц практически сферической формы размером около 20 нм с регулярными мезопорами. В свою очередь, оксид индия, представляющий собой смесь фаз, состоит из крупных и мелких наночастиц с некоторой агломерацией. При этом высоко разрешающий ТЕМ-метод показал, что межплоскостные расстояния крупных и мелких частиц составляют соответственно 0.29 и 0.28 нм, что отвечает плоскости (222) кубического и плоскости (104) ромбоэдрического In_2O_3 . Эти результаты по размерам частиц находятся в согласии с рентгеновскими данными.

Измерения проводимости сенсорных пленок на воздухе проводили в интервале температур от 300 до 520 °С. На рис. 1а представлена температурная зависимость сопротивления пленок оксида индия, содержащих разные количества ромбо-

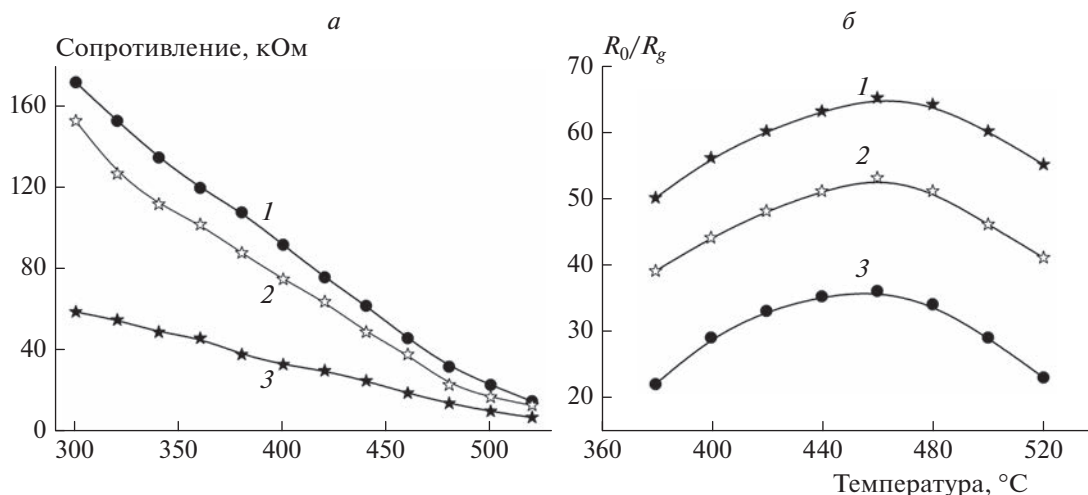


Рис. 1. *a* – Температурная зависимость сопротивления пленок на воздухе: 1 – $\text{c-In}_2\text{O}_3$, 2 – 40% rh- In_2O_3 + 60% $\text{c-In}_2\text{O}_3$, 3 – 65% rh- In_2O_3 + 35% $\text{c-In}_2\text{O}_3$; *б* – температурная зависимость сенсорного отклика пленок (R_0/R_g) при детектировании 0.9% H_2 : 1 – 65% rh- In_2O_3 + 35% $\text{c-In}_2\text{O}_3$, 2 – 40% rh- In_2O_3 + 60% $\text{c-In}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{c-In}_2\text{O}_3$.

эдрической фазы, на воздухе. Характер изменения проводимости от температуры одинаков для всех образцов. В указанном температурном интервале проводимость всех синтезированных систем растет с повышением температуры, что характерно для n -типа полупроводников. Повышение температуры приводит к увеличению проводимости в 8–12 раз.

Следует отметить, что проводимость образцов, содержащих смесь фаз, выше, чем у образца, содержащего только кубическую фазу. При этом, чем больше содержание ромбоэдрической фазы, тем выше проводимость системы. Скорее всего, это связано с несколькими факторами. Согласно данным методов XRD и TEM размер частиц оксида индия, содержащих только кубическую фазу, меньше, чем у образцов, содержащих смесь фаз rh- In_2O_3 и $\text{c-In}_2\text{O}_3$. Структурные характеристики систем, а именно размер частиц, влияют как на проводимость, так и на сенсорные свойства [2, 9]. Кроме того, образование наряду с кубической фазой оксида индия ромбоэдрической фазы с другими электрофизическими характеристиками также влияет на проводимость.

Характер проводимости в оксидных пленках определяет особенности сенсорных эффектов при детектировании восстановительных газов. Температурные зависимости сенсорного отклика при детектировании 0.9% H_2 имеют максимум (см. рис. 1б). Рабочая температура оказывает заметное влияние на кинетику химических реакций и концентрацию молекул кислорода на поверхности. Наличие максимума обусловлено конкуренцией двух процессов – реакции анализируемого газа с кислородными центрами на поверхности

сенсора и десорбции газа с поверхности. Изменение фазового состава оксида индия не влияет на оптимальную рабочую температуру, которая составляет 460 °C. При этом максимальная сенсорная чувствительность к водороду кубической фазы оксида индия меньше в 1.5–2 раза, чем у оксидов, содержащих смесь фаз (см. рис. 1б). Увеличение содержания в образце ромбоэдрической фазы приводит к увеличению чувствительности к водороду.

Согласно принятой в настоящее время модели сенсорного процесса при детектировании водорода, сенсорный эффект определяется двумя процессами: адсорбцией водорода и кислорода на поверхности частиц металлоксидного сенсора и реакцией адсорбированных соединений с активными кислородными центрами на этой поверхности. В связи с этим есть несколько причин увеличения отклика оксида индия, содержащего две фазы. Во-первых, реализуется n – n -гетеропереход между кубической и ромбоэдрической фазами, причем здесь ромбоэдрическая фаза выступает в роли каталитически активного компонента. Согласно расчетам поверхность (104), являющаяся одной из основной для фазы rh- In_2O_3 , считается благоприятной для адсорбции газа, что способствует увеличению сенсорного эффекта [10]. В то же время данные, полученные по структуре рассматриваемых систем, показали, что размер частиц кубической фазы оксида индия в несколько раз больше, чем ромбоэдрической. Уменьшение размера частиц каталитически активного компонента приводит к увеличению чувствительности сенсоров на основе оксида индия при детектировании водорода [11]. Во-вторых, росту сенсорной чувствительности к водороду также способствует мень-

шее сопротивление систем, содержащих ромбоэдрическую фазу.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы структура, проводимость и сенсорные свойства оксида индия, синтезированного гидротермальным методом из водного и спиртового раствора нитрата индия с последующей термической обработкой. Показано, что используя спиртовой раствор прекурсора для образования оксида индия, можно получить смесь кристаллических фаз — кубический биксбиит ($c\text{-In}_2\text{O}_3$) и ромбоэдрический корунд ($rh\text{-In}_2\text{O}_3$). При этом, изменяя давление гидротермального процесса, можно варьировать содержание $rh\text{-In}_2\text{O}_3$. С помощью методов XRD и ТЕМ установлено, что размер частиц кубической фазы в 2 раза больше, чем ромбоэдрической, а у образца, содержащего только фазу $c\text{-In}_2\text{O}_3$ размер частиц был самым маленьким. Увеличение в образце содержания $Rh\text{-In}_2\text{O}_3$ приводит к росту проводимости и сенсорной чувствительности к водороду. Таким образом, регулирование содержания кристаллических фаз может быть одним из способов повышения эффективности сенсорных систем.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00010; <https://rscf.ru/project/22-79-00010/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krishna K.G., Parne S., Pothukanuri N. et al. // Sens. Actuators A. 2022. V. 341. P. 113578.
2. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 65.
3. Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // Sens. Actuators, B. 2017. V. 240. P. 613.
4. Курмангалеев К.С., Кожушнер М.А., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 89.
5. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 79.
6. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № . С.
7. Sui N., Cao S., Zhang P., Zhou T., Zhang T. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 418. P. 126290.
8. Song P.-Y., Zhang W.-D. // Mater. Res. Bulletin. 2014. V. 53. P. 177.
9. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 76.
10. Song L., Dou K., Wang R. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 1270.
11. Gerasimov G.N., Ikim M.I., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // J. Alloys Compd. 2021. V. 883. P. 160817.