

УДК 543.27

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ ZnO–In₂O₃ НА ИХ СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРОВОДИМОСТЬ

© 2024 г. М. И. Иким^{1*}, Е. Ю. Спиридонова¹, В. Ф. Громов¹,
Г. Н. Герасимов¹, Л. И. Трахтенберг^{1,2}

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

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

*E-mail: ikimmary1104@gmail.com

Поступила в редакцию 28.10.2022;
после доработки 01.11.2022;
принята в печать 21.11.2022

Композиты на основе оксида индия, содержащие разные количества оксида цинка, синтезированы гидротермальным способом и методом импрегнирования. Исследованы фазовый состав, структура и удельная поверхность полученных композитов различными физико-химическими методами и проведено их сравнение электрофизических свойств. Показано, что способ формирования оказывает значительное влияние на структурные характеристики композитов, что в свою очередь, приводит к реализации различных механизмов проводимости.

Ключевые слова: металлоксидные композиты, оксид индия, оксид цинка, гидротермальный метод, метод импрегнирования, удельная поверхность, проводимость.

DOI: 10.31857/S0207401X24010128 EDN: mdvshc

1. ВВЕДЕНИЕ

Наблюдаемое в последнее время ухудшение экологической обстановки, связанное с интенсивным развитием промышленного производства и попаданием в атмосферу различных вредных веществ, требует проведения непрерывного контроля за состоянием окружающей среды. Наиболее эффективным средством такого контроля являются сенсоры на основе структурированных на наномасштабе частиц полупроводниковых металлоксидов [1], имеющих размер в диапазоне от 1 до 100 нм. Такие материалы обладают высокой площадью поверхности на единицу массы, что обуславливает их относительно высокую поверхностную энергию, которая может быть использована для преодоления энергии активации поверхностных реакций [2]. Кроме того, нанометровый размер частиц способствует появлению новых физико-химических свойств. Важно также, что удельная поверхность, а также отношение поверхности к объему резко возрастают при уменьшении размера материала.

Согласно существующей в настоящее время модели сенсорного процесса (см, например, [3, 4]) одним из основных факторов, определяющих проводимость структурированных на наномасштабе систем, а также их сенсорный эффект при детектировании восстановительных соединений, является

хемосорбция детектируемого газа и кислорода на поверхности отдельных металлоксидных частиц. Способность газов адсорбироваться на поверхности твердых тел во многом зависит от морфологии чувствительного сенсорного слоя, а именно размера частиц, их пористости и т.п. [5, 6]. Различие в размере частиц металлоксидных частиц позволяет полагать, что такие частицы имеют различную морфологию, что может приводить, в частности, к изменению адсорбционных свойств чувствительных металлоксидных слоев по отношению к различным газам и, как следствие, к изменению их сенсорной активности.

Размер и структура структурированных на наномасштабе сенсорных частиц зависят от метода формирования металлоксидного композита [7]. Ранее нами были изучены сенсорные свойства композитных бинарных систем ZnO–In₂O₃, сформированных методом трафаретной печати из смеси коммерческих порошков оксидов индия и цинка с размером частиц порядка 50 нм [8], а также исследованы проводящие и сенсорные свойства при детектировании водорода, паров спирта [9]. В данной работе с помощью современных методов физико-химического анализа проведено сравнение структурных характеристик и проводимости структурированных на наномасштабе частиц композитов ZnO–In₂O₃, полученных двумя

другими методами, а именно гидротермальным [10] и методом импрегнирования [11]. Известно, что гидротермальный метод синтеза композитных материалов позволяет формировать системы, которые включают наночастицы обоих оксидов, имеющих узкое распределение по размеру – в пределах 10–20 нм. С другой стороны, при использовании метода импрегнирования образуются композиты, состоящие из довольно крупных наночастиц (размером до 50–100 нм) матричного металлоксида, на поверхности которых расположены более мелкие нанокластеры (размером от 3 до 15 нм) другого компонента.

Сравнение структурных данных композитов ZnO–In₂O₃, полученных различными методами, позволило сделать определенные выводы о влиянии размера входящих в состав композита металлоксидных частиц на морфологию образующихся пленок и их электрические свойства.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиты ZnO–In₂O₃ были получены двумя методами. Для синтеза гидротермальным методом в качестве источников индия и цинка использовали химические реактивы In(NO₃)₃·4H₂O и Zn(NO₃)₂·6H₂O соответственно. Для синтеза композитов ZnO–In₂O₃ соли индия и цинка смешивали в разных весовых соотношениях и при постоянном перемешивании к смеси добавляли раствор Na(OH), взятый в большом избытке, для поддержания постоянного значения pH. Полученный в результате реакции осадок отделили центрифугированием и несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления нитрата натрия. Для проведения гидротермальных реакций полученные суспензии перемещали в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием объемом 25 мл и выдерживали при 180 °С в течение 1 ч, а затем охлаждали естественным путем до комнатной температуры. Полученный осадок несколько раз промывали дистиллированной водой, затем собирали центрифугированием при 4000 об/мин в течение 15 мин, сушили при 80 °С в течение 24 ч и прокаливали при 500 °С в течение 3 ч на воздухе для преобразования в металлоксидные композиты ZnO–In₂O₃. Гидротермальным методом были получены композиты с содержанием оксида цинка 5, 10, 20, 40, 65, 85 вес. %.

Также для сравнения структуры, проводимости и сенсорных свойств были синтезированы композиты ZnO–In₂O₃ с содержанием оксида цинка 5, 10, 20, 40, 65, 85 вес. % методом импрегнирования. Метод импрегнирования заключается в том, что нанодисперсный порошок оксида индия помещают в вод-

ный раствор соли нитрата цинка и выдерживают полученную суспензию в течение длительного времени. Такая обработка приводит к полному смачиванию поверхности твердого оксида раствором соли. При этом молекулы соли не только адсорбируются на поверхности твердого порошка, но и диффундируют в его приповерхностные слои. После удаления воды и соответствующей термической обработки образуется конечный продукт, представляющий собой нанодисперсный порошок оксида индия, на поверхности которого располагаются малые кластеры второго оксида.

Структуру композитов определяли методами рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (SEM и TEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Удельную площадь поверхность и средний размер пор определяли методами BET и ВЖН. Спектры XRD записывали с помощью рентгеновского дифрактометра Smartlab SE компании Rigaku (USA) с использованием излучения Cu(K_α) с длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Средний размер наночастиц определяли по данным XRD согласно формуле Дебая–Шеррера: $D = 0,9\lambda / (\beta \cos \theta)$, где β — полуширина пика, θ — дифракционный угол, соответствующий данному пику. Структуру частиц в композитах и распределение ионов металлов между компонентами композита, определяли методами SEM и EDX с использованием электронного микроскопа JCM-6000PLUS, фирмы JEOL (Japan), снабженного системой энергодисперсионного анализа. Удельную поверхность и пористость композитов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA Series 1200e компании Quantachrome (USA).

Для определения проводимости синтезированных композитов их смешивали с дистиллированной водой. Полученную пасту наносили на поликорковые пластины, снабженные платиновым нагревателем и контактами для снятия соответствующих электрофизических характеристик, и формировали, постепенно поднимая температуру до 550 °С до достижения постоянного сопротивления полученной пленки. Проводимость на воздухе измеряли на специальной установке в диапазоне температур 300–550 °С.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены XRD-спектры композитов ZnO–In₂O₃ с различным содержанием оксида цинка, синтезированных гидротермальным методом. Независимо от содержания оксида цинка в компо-

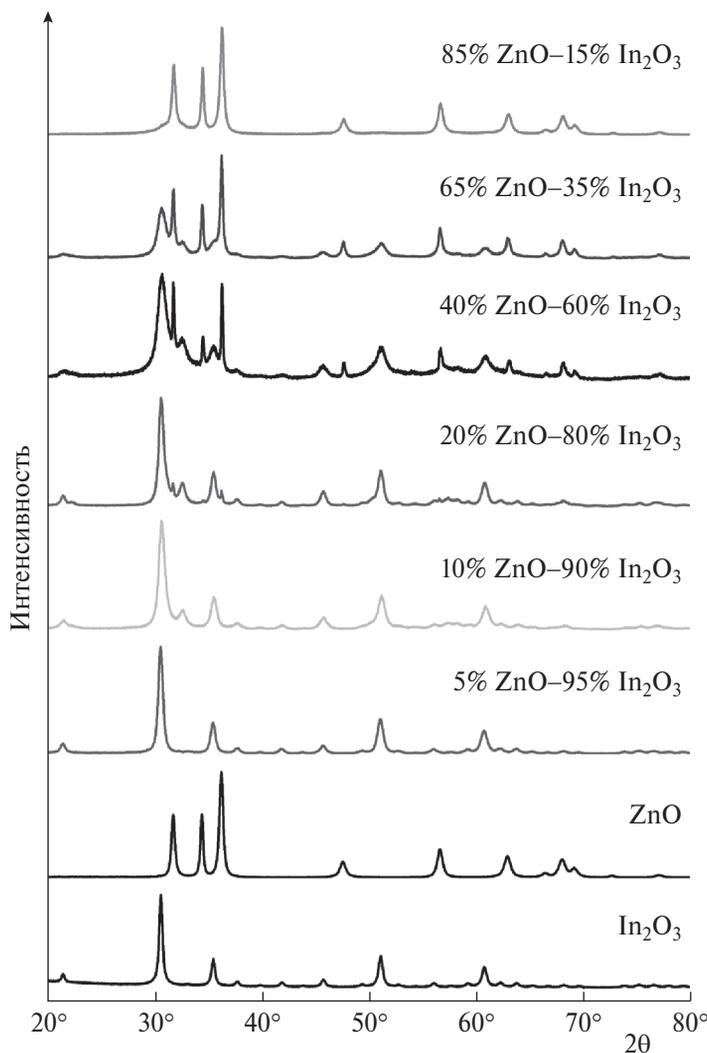


Рис. 1. Обзорные рентгеновские спектры композитов ZnO–In₂O₃ различного состава, полученных гидротермальным методом.

зитах во всех синтезированных композитах регистрируются пики при дифракционных углах 21.5°, 30.6°, 35.5°, 51.0°, 60.6°, которые относятся соответственно к плоскостям (211), (222), (400), (440) и (622) кубической модификации In₂O₃. В композитах, синтезированных гидротермальным способом и содержащих до 20% ZnO, не наблюдалось явных дифракционных пиков ZnO, что может быть связано с внедрением ионов Zn в решетку оксида индия или образованием рентгенаморфной оксидной фазы. При содержании оксида цинка в композитах более 20% на спектрах появляются пики при углах 31.79°, 34.44°, 36.26°, 47.53°, 56.59°, 62.85°, 67.97°, соответствующие рефлексам ZnO со структурой вюрцита. В гидротермальных композитах положение дифракционного пика, соответствующего плоскости (222) оксида индия, смещается в сторону больших углов по сравнению с положением чистого In₂O₃, синтезированным также гидротермальным методом в от-

сутствие ZnO (см. табл. 1). Поскольку ионный радиус Zn (0.74 Å) меньше, чем радиус In (0.81 Å), смещение этого пика указывает на то, что Zn частично встраивается в структуру In₂O₃.

Внедрение Zn в структуру оксида индия в таких композитах подтверждается и данными, полученными методами SEM и EDX. На рис. 2 показано SEM-изображение гидротермального композита 5%ZnO–95%In₂O₃, состоящего из частиц оксида индия неоднородной рыхлой структурой, в которых равномерно по поверхности распределены ионы цинка согласно EDX. Кроме того, средний размер наночастиц оксида индия в гидротермальных композитах, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера, уменьшается от 25 до 9 нм при увеличении содержания оксида цинка в композите по сравнению с чистым оксидом индия. Это еще раз подтверждает, что ионы Zn внедряются в решетку In₂O₃, так как легирование может эффективно сдерживать рост

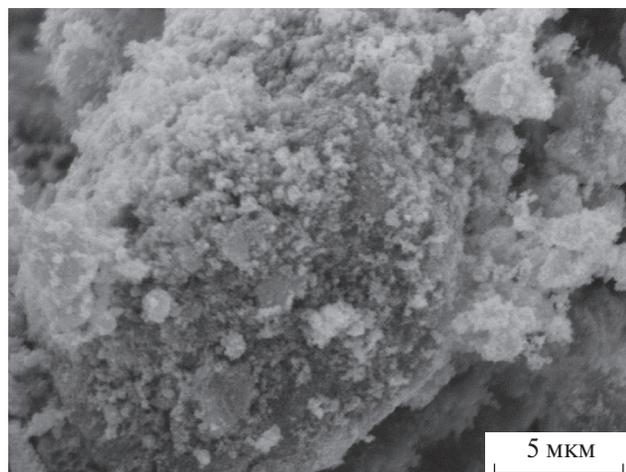


Рис. 2. SEM-изображение гидротермального композита 5% ZnO–95% In₂O₃.

зерна. При этом размер частиц оксида цинка намного больше, чем размер частиц In₂O₃, однако по мере увеличения содержания ZnO в композите от 20 до 85 вес. % он уменьшается от 72 до 25 нм. Такое большое различие в размерах частиц композита и их удельной поверхности может приводить к полному покрытию поверхности одного оксида другим оксидом, т. е. к образованию структуры типа ядро–оболочка.

В отличие от гидротермального метода, метод импрегнирования приводит к образованию только двухфазных систем ZnO–In₂O₃ при различном содержании оксида цинка (см. табл. 1). Согласно данным XRD размер частиц оксидов индия и цинка в

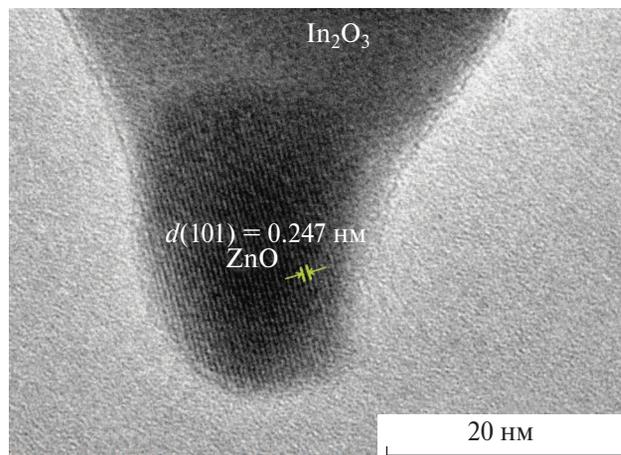


Рис. 3. ТЭМ-изображение композита 10% ZnO–90% In₂O₃, полученного методом импрегнирования.

композитах, полученных методом импрегнирования, практически не изменяется в зависимости от содержания ZnO (табл. 1). Однако данные ТЭМ показали, что размер наночастиц оксида цинка, наблюдаемых в импрегнированных образцах ZnO–In₂O₃ при концентрации оксида цинка от 5 до 60%, составляет приблизительно 20–25 нм (см. рис. 3), а при содержании ZnO более 60% размер частиц последнего уменьшается и составляет приблизительно 5–10 нм. Из рис. 3 видно, что на поверхности относительно крупных наночастиц оксида индия (до 100 нм) появляются наночастицы оксида цинка с близкой к сферической формой.

Как известно, большая удельная поверхность и высокая пористость способствуют улучшению сен-

Таблица 1. Данные, полученные методом XRD для композитов ZnO–In₂O₃, синтезированных разными методами

Образец	θ, град	d_{222} , нм	D , нм	θ, град	d_{101} , нм	D , нм
	In ₂ O ₃ (222)			ZnO(101)		
Гидротермальный метод						
In ₂ O ₃	30.562	0.29196	24.74	—	—	—
5% ZnO–95% In ₂ O ₃	30.596	0.29227	16.72	—	—	—
10% ZnO–90% In ₂ O ₃	30.656	0.2914	13.18	—	—	—
20% ZnO–80% In ₂ O ₃	30.634	0.29160	15.31	36.260	0.247544	72.2
40% ZnO–60% In ₂ O ₃	30.608	0.29184	8.53	36.2724	0.247463	65.7
65% ZnO–35% In ₂ O ₃	30.682	0.29116	8.90	36.254	0.247587	33.4
85% ZnO–15% In ₂ O ₃	30.809	0.28999	9.9	36.3398	0.247020	25.4
Метод импрегнирования						
In ₂ O ₃	30.586	2.9215	33.48	—	—	—
5% ZnO–95% In ₂ O ₃	30.588	2.9203	31.52	36.253	2.4759	31.53
10% ZnO–90% In ₂ O ₃	30.589	2.9201	30.96	36.267	2.4750	33.72
20% ZnO–80% In ₂ O ₃	30.595	2.9196	30.30	36.260	2.4754	35.65
40% ZnO–60% In ₂ O ₃	30.592	2.9199	31.18	36.260	2.47539	35.22
85% ZnO–15% In ₂ O ₃	30.600	2.9191	31.99	36.256	2.47565	33.34

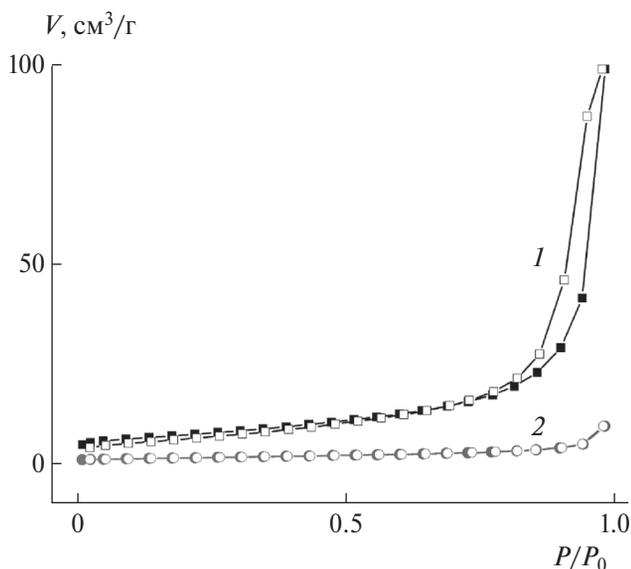


Рис. 4. Изотермы адсорбции (заполненные символы) и десорбции (пустые символы) N_2 при температуре 77 К: 1 – импрегнированный образец 5%ZnO–95% In_2O_3 , 2 – гидротермальный образец 5%ZnO–95% In_2O_3 .

сорных характеристик материала. На рис. 4 представлены изотермы адсорбции и десорбции азота N_2 для синтезированных разными методами композитов, содержащих 5% оксида цинка. Изотерма десорбции повторяет ход изотермы адсорбции. Изотермы импрегнированного образца имеют вид, характерный для макропористых образцов. В случае гидротермального композита изотермы адсорбции и десорбции образуют гистерезис, что характерно для образцов с наличием мезопор. Удельная поверхность образцов составляет $25 \text{ м}^2/\text{г}$ для гидротермального образца и $5 \text{ м}^2/\text{г}$ для импрегнированного образца. Более высокая удельная площадь поверхности и меньший средний размер пор (19 нм) гидротермального образца по сравнению с импрегнированным композитом облегчают адсорбцию O_2 и целевого газа, что дополнительно может приводить к ускорению процессов отклика–восстановления на соответствующий детектируемый газ.

Следует отметить, что, по своему характеру приведенная на рис. 5 кривая изменения сопротивления импрегнированного композита в зависимости от его состава сильно отличается от кривой, наблюдаемой для композита ZnO– In_2O_3 , сформированного гидротермальным методом. Как отмечалось выше, импрегнированные композиты содержат две фазы – оксид индия и оксид цинка, т.е. такие композитные пленки обладают электронным типом проводимости. Контакты между кристаллами этих оксидов приводят к переносу электронов от In_2O_3 к ZnO, поскольку

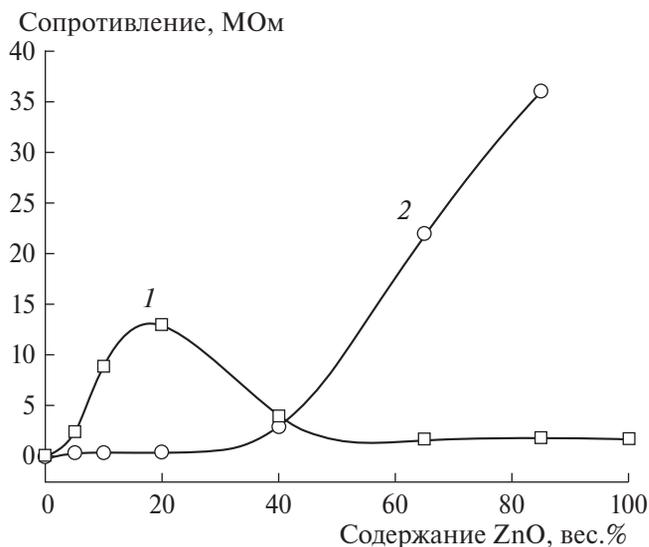


Рис. 5. Концентрационная зависимость сопротивления на воздухе нанокompозитных пленок ZnO– In_2O_3 : 1 – гидротермальный метод, 2 – метод импрегнирования ($T=330 \text{ °C}$).

работа выхода электрона из ZnO (5.2 эВ) больше работы выхода электрона из In_2O_3 (4.3 эВ). Поэтому в пленках композита ZnO– In_2O_3 проводимость можно рассматривать на основе известной перколяционной модели [12]. В результате нанокристаллы In_2O_3 приобретают положительный заряд, а кристаллы ZnO заряжаются отрицательно. Такой перенос электронов увеличивает сопротивление композита, поскольку вызывает уменьшение концентрации электронов в проводящих кластерах In_2O_3 при увеличении содержания оксида цинка в композите (см. рис. 5). Таким образом, между контактирующими нанокристаллами In_2O_3 и ZnO возникает электрическое поле, которое в зависимости от своего направления этого поля по отношению к внешнему полю может как повышать, так и понижать барьер для переноса электрона.

При рассмотрении композитов ZnO– In_2O_3 , полученных гидротермальным методом следует иметь в виду, что при содержании оксида цинка до 20% в системе не формируется частицы ZnO, а ионы цинка внедряются в матрицу оксида индия. Это приводит к модификации электронной структуры In_2O_3 и снижению концентрации электронов проводимости, что повышает сопротивление нанокристаллов In_2O_3 (рис. 5). Увеличение сопротивления в композитах, содержащих до 20% оксида цинка, обусловлено образованием дырок, так как ионы Zn^{2+} будут являться акцепторами при замещении In^{3+} в кристаллической решетке In_2O_3 . При этом электроны будут компенсироваться дырками, генериру-

емыми акцепторами и, следовательно, сопротивление *будет* увеличиваться. Внедрение цинка в структуру оксида индия способствует образованию дефектов *p*-типа и, следовательно, увеличивает сопротивление гидротермальных образцов, содержащих до 20% оксида цинка в системе.

При содержании ZnO в смеси более 20% в композите уже появляются кристаллы оксида цинка, которые контактируют с модифицированными кристаллами In₂O₃; при этом резко снижается сопротивление пленок. При замещении In³⁺ на Zn²⁺ в структуре оксида индия образуются дополнительные кислородные вакансии, а при увеличении содержания ZnO количество кислородных вакансий сделает структуру еще более неустойчивой. Дальнейшее увеличение содержания может приводить к образованию различного рода структурных дефектов, таких как твердый раствор внедрения с целью сохранения структуры. Уменьшение сопротивления связано с изменением твердого раствора замещения на твердый раствор внедрения для сохранения стабильности кубической структуры оксида индия.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии способа формирования металлоксидных композитов на их структурные характеристики и проводимость. В рассмотренных композитах реализуются различные виды взаимодействия между компонентами. Метод импрегнирования приводит к взаимодействию, которое обусловлено специфическими контактами между разнородными металлоксидными частицами, составляющими композит, а именно между частицами оксидов индия и цинка. Проводимость этой системы монотонно понижается с увеличением концентрации оксида цинка в композите. В свою очередь, взаимодействие наночастиц в гидротермальных композитах приво-

дит к изменению структуры этих частиц в результате встраивания ионов металла одного металлоксида в кристаллическую решетку другого оксида, которое происходит в процессе формирования композита. При этом сопротивление такого композита достигает максимума при содержании ZnO 20%. Таким образом, различный тип взаимодействия наночастиц в композитах ZnO–In₂O₃, синтезированных разными методами, приводит к различной зависимости их проводимости от состава.

Работа выполнена в рамках госзадания тема № 122040500071-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsan N., Koziej D., Weimar U. // Sens. Actuators B. 2007. V. 121. P. 18.
2. Walker J. M. J. M., Akbar S. A. S. A., Morris P. A. P. A. // Ibid. 2019. V. 286. P. 624.
3. Moseley P. T. // Meas. Sci. Technol. 2017. V. 28. P. 082001.
4. Курмангалеев К. С., Кожушнер М. А., Трахтенберг Л. И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 11. С. 89.
5. Wang L., Yin L., Zhang D., Xiang R. G. R. G. // Sensors. 2010. V. 10. P. 2088.
6. Герасимов Г. Н., Громов В. Ф., Иким М. И., Трахтенберг Л. И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 65.
7. Korotcenkov G., Cho B. K. // Progr. Cryst. Growth Charact. Mater. 2012. V. 58. P. 167.
8. Trakhtenberg L. I., Gerasimov G. N., Gromov V. F., Belysheva T. V., Pegbusi O. J. // Sens. Actuators B. 2013. V. 187. P. 514.
9. Бельшева Т. В., Спиридонова Е. Ю., Иким М. И. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 39.
10. Иким М. И., Спиридонова Е. Ю., Громов В. Ф., Герасимов Г. Н., Трахтенберг Л. И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 1.
11. Громов В. Ф., Иким М. И., Герасимов Г. Н., Трахтенберг Л. И. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 76.
12. Эфрос А. Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982.

EFFECT OF THE FORMATION METHOD OF ZNO-IN₂O₃ COMPOSITES ON THEIR STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND CONDUCTIVITY

M.I. Ikim^{1*}, E.Yu. Spiridonova¹, V.F. Gromov¹,
G.N. Gerasimov¹, L.I. Trakhtenberg^{1,2}

¹*Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*E-mail: ikimmary1104@gmail.com

Composites based on indium oxide containing different amounts of zinc oxide were synthesized by hydrothermal and impregnation methods. The phase composition, structure, and specific surface of the obtained composites were studied by various physicochemical methods. The electrophysical properties of composites synthesized by different methods are compared. It is shown that the method of formation has a significant effect on the structural characteristics of the composites, which in turn leads to the implementation of various conduction mechanisms.

Key words: metal oxide composites, indium oxide, zinc oxide, hydrothermal method, impregnation method, specific surface area, conductivity.

REFERENCES

1. N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, *Sens. Actuators B*. 121, 18 (2007).
2. J.M. Walker, S.A. Akbar, P.A. Morris, *Sens. Actuators B*. 286, 624 (2019).
3. P.T. Moseley, *Meas. Sci. Technol.* 28, 082001 (2017).
4. K.S. Kurmangaleev, M.A. Kozhushner, L.I. Trakhtenberg, *Russ. J. Phys. Chem. B* 14, 1063 (2020).
5. L. Wang, L. Yin, D. Zhang, R.G. Xiang, *Sensors*. 10, 2088 (2010).
6. G. N. Gerasimov, V. F. Gromov, M. I. Ikim, L. I. Trakhtenberg, *Russ. J. Phys. Chem. B* 15, 1072 (2021).
7. G. Korotcenkov, B.K. Cho, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 58, 167 (2012).
8. L.I. Trakhtenberg, G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, T.V. Belysheva, O.J. Ilegbusi, *Sens. Actuators B*. 187, 514 (2013).
9. T.V. Belysheva, E.Y. Spiridonova, M.I. Ikim et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* 14, 298 (2020).
10. M.I. Ikim, E.Y. Spiridonova, V.F. Gromov, G.N. Gerasimov, L.I. Trakhtenberg, *Russ. J. Phys. Chem. B* 16, 1 (2022).
11. V. F. Gromov, M. I. Ikim, G. N. Gerasimov, L. I. Trakhtenberg, *Russ. J. Phys. Chem. B* 15, 1084 (2021).
12. A.L. Efros, *The Physics and the Geometry of Disorder* (Nauka, Moscow, 1982) [in Russian].