

которых было зафиксировано ранее при исследовании осаждения индивидуальных металлов на воздухе [4–6]. Цепочечные агрегаты характеризуются высокой монодисперсностью составляющих их частиц и имеют диаметр 0,2–0,3 мкм при длине 2–10 мкм в зависимости от природы осаждаемого металла и сплава. Наиболее короткие цепочки свойственны порошкам железа.

Таким образом, в процессе исследования установлено, что проведение осаждения металлов подгруппы железа и их сплавов комплексами $Ti(III)$ в инертной атмосфере не оказывает влияния на вид кинетических кривых, однако способствует возрастанию степени восстановления металла и увеличению скорости параллельно протекающей каталитической реакции разложения воды. Проведение синтеза в бескислородной атмосфере обеспечивает практически полное расходование восстановителя, в то время как на воздухе (в сопоставимых условиях) его расходуется лишь 50–60%. На основании полученных результатов можно заключить, что возрастание степени использования $Ti(III)$ в аргоне вызвано не столько предотвращением его непроизводительного окисления кислородом воздуха, сколько возросшей эффективностью его использования в реакции каталитического восстановления воды в результате изменения каталитической активности формирующихся порошков. При соосаждении никеля с кобальтом и железом формируются сплавы, в которых содержание кобальта или железа более высокое по сравнению с составом раствора. Существенное возрастание степени восстановления железа при соосаждении с никелем увеличивает практическую значимость данной реакции для получения металлических ферромагнитных порошков.

Данное исследование профинансировано Фондом фундаментальных исследований Беларуси. А.С.Суша и Ю.А.Федутик выражают благодарность Белорусскому фонду Сороса за выделение стипендий в рамках программы образования в области точных наук.

1. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987.
2. Kim S. G., Brok J. B. R. // J. of Colloidal and Interface science. V.116. №2. 1987. P.431.
3. Rutkevich D. L., Shevchenko G. P., Sviridov V. V., Osipovich N. P. // J. Electrochem. Soc. V.140. 1993. P.3473.
4. Свиридов В.В., Шевченко Г.П., Дьяб Н. // Вестн. БГУ. Сер.2. №2. 1991. С.6.
5. Свиридов В.В., Шевченко Г.П., Суша А.С., Федутик Ю.А. // Вестн. АН БССР. Сер. хім. навук. №4. 1996. С.62.
6. Шевченко Г.П., Суша А.С., Свиридов В.В. // Вестн. АН БССР. Сер. хім. навук. №4. 1995. С.5.
7. Шевченко Г.П., Осипович Н.П., Суша А.С., Шевченко Е.В. // Вестн. БГУ. Сер.2. №3. 1995. С.3.
8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М. 1979.
9. Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии. М. 1965.
10. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М., 1971.
11. Gangasingh D., Talbot J. B. // J. Electrochem. Soc. V.138. 1991. P.3605.

Поступила в редакцию 04.02.97.

УДК 543.274

А.Ч.ГУРЛО

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ИНДИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Sol-gel obtained In_2O_3 thin films show high sensitivity to NO_2 compared with e-beam deposited films. Sol-gel prepared In_2O_3 films make it possible to detect low levels (several hundreds ppb) of nitrogen dioxide in air.

Оксид индия (In_2O_3) – полупроводник n -типа – применяется для изготовления чувствительных элементов полупроводниковых газовых сенсоров для детектирования CO , углеводородов, озона и паров этанола в воздухе [1–3]. Описаны различные методы получения пленок оксида индия, но наиболее широко используются методы физического напыления [4] и золь-гель метод [3].

Цель настоящей работы – сравнение свойств пленок оксида индия, полученных золь-гель методом и электронно-лучевым напылением, используемых как чувствительные элементы полупроводниковых сенсоров для детектирования диоксида азота в воздухе.

Для изготовления сенсоров использовали сапфировые подложки со встречно-штыревой структурой Pt-электродов и расположенными на обратной стороне Pt-нагревателем и Pt/Rh-термопарой [5]. Пленки оксида индия получали на подложках данного типа золь-гель методом (из стабилизированного азотной кислотой золя гидроксида индия) и электронно-лучевым напылением. Золь гидроксида индия готовили осаждением гидроксида индия аммиаком из раствора нитрата индия с последующим центрифугированием, отмывкой и пептизацией HNO_3 по методике [3]. Выбор стабилизатора золя (HNO_3) осуществлен ранее при разработке технологии получения керамических и пленочных полупроводниковых сенсоров на основе In_2O_3 [3]. Для получения пленок In_2O_3 золь-гель методом стабилизированный золь гидроксида индия наносили на подложки и высушивали; полученные пленки ксерогеля прокаливали на воздухе при 400 и 700°C в течение 1 ч. Для нанесения пленок методом электронно-лучевого напыления использовали порошок оксида индия, полученный прокаливанием ксерогеля гидроксида индия на воздухе при 700°C в течение 1 ч.

Исследование морфологии поверхности и дисперсности пленок проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе DM 962 Zeiss при 15 кВ.

Измерение газочувствительных свойств сенсоров осуществляли в проточной камере со скоростью потока газа 0,2 л/мин по стандартной методике [5] в интервале концентраций NO_2 от 200 до 4000 ppb (ppb – частей на миллиард) в синтетическом воздухе. Относительную влажность синтетического воздуха и газовой смеси поддерживали постоянной (50%). Рабочую температуру сенсоров (T) изменяли от 150 до 350°C. Выходной сигнал сенсоров ($S = R_{\text{NO}_2} / R_0$) определяли как отношение сопротивления сенсоров в газовой смеси (R_{NO_2}) к сопротивлению сенсоров в синтетическом воздухе (R_0).

Измерения осуществляли при последовательном воздействии (впуске в измерительную камеру) синтетического воздуха (60 мин) и газовой смеси (30 мин). Контроль за скоростью подачи, процессом смешения газов и изменением электрических параметров сенсоров осуществляли с помощью компьютерной системы.

Результаты и их обсуждение

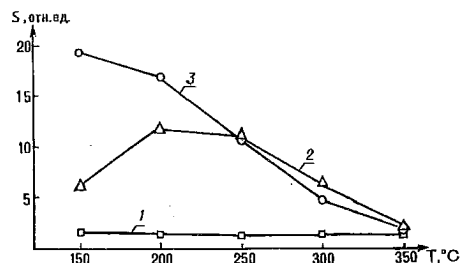


Рис.1. Зависимость выходного сигнала сенсора от рабочей температуры при анализе 1000 ppb NO_2 в воздухе. Пленка оксида индия получена электронно-лучевым напылением (1) и золь-гель методом (2 и 3). Температура отжига пленки 400 (3) и 700°C (1 и 2)

Исследования показали, что сенсоры на основе In_2O_3 чувствительны к низким концентрациям диоксида азота в воздухе. На рис.1 показана температурная зависимость выходного сигнала сенсоров к 1000 ppb NO_2 , из которой следует, что в области рабочих температур 150–250°C сенсоры с чувствительным элементом, нанесенным золь-гель методом, показывают значительно более высокий выходной сигнал к NO_2 по сравнению с сенсорами с чувствительным элементом, нанесенным электронно-лучевым напылением, выходной сигнал которых к NO_2 невелик во всем температурном интервале.

По данным электронно-микроскопического исследования, пленки оксида индия, полученные разными методами, различаются по дисперсности (таблица). Средний диаметр частиц (d) для пленок, полученных золь-гель методом, составляет 6 нм и 20 нм после прокаливания при 400 и 700°C соответственно, а полученных электронно-лучевым напылением – 50–100 нм. Пленки в обоих случаях обладают пористой структурой, их толщина 100 ± 20 нм.

Считается [6], что высокая чувствительность тонкопленочных полупроводниковых сенсоров к NO_2 , наблюдающаяся при достаточно низких рабочих температурах ($T < 300^\circ\text{C}$), может быть объяснена эффектом заряжения поверхности

полупроводника при обратимом процессе адсорбции электроноакцепторных молекул диоксида азота из воздушной среды в виде ионных форм. Однако для нанокристаллического полупроводника, в котором размер частиц меньше длины дебаевского экранирования, объем кристалла уже не является нейтральным и его влиянием на свойства сенсоров нельзя пренебрегать [7]. Как было показано [8,9], в таких материалах наблюдается увеличение чувствительности к диоксиду азота и изменяется механизм его детектирования.

Способ нанесения пленок In_2O_3	Температура прокаливания пленок, T , °C	Средний диаметр частиц, d , нм	Выходной сигнал сенсоров, (S) , отн.ед*	Время отклика сенсоров, (t_{90}) , с*
Электронно-лучевое напыление	700	50–100	< 2	> 120
Золь-гель метод	400	6	18	< 60
	700	20	12	< 60

Примечание: * – анализ 1000 ppb NO_2 в воздухе, рабочая температура сенсоров 200°C

Известно [10], что при получении оксида индия из стабилизированного азотной кислотой золь гидроксида индия образуется высокодефектная структура $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, в которой стабилизируются ионы In^{2+} и F-центры. Высокая чувствительность к NO_2 пленок оксида индия, приготовленных золь-гель методом, позволяет предположить, что в качестве активных центров в реакции адсорбции диоксида азота выступают восстановленные места структуры – поверхностные ионы In^{2+} и F-центры.

Следует отметить, что для сенсоров с чувствительным элементом, приготовленным золь-гель методом и прокаленных при 700°C, максимум детектирования наблюдается при 200°C, а для сенсоров, прокаленных при 400°C, – при 150°C. Вероятно, наблюдаемое различие объясняется адсорбционными свойствами частиц оксида индия, прокаленных при разных температурах, обусловленными как разной дисперсностью частиц, так и неодинаковой дефектностью структуры. Как установлено ранее [8], In_2O_3 , прокаленный при 400°C, отличается наибольшей дефектностью кристаллической структуры по сравнению с In_2O_3 , прокаленным при более высоких температурах (600–800°C).

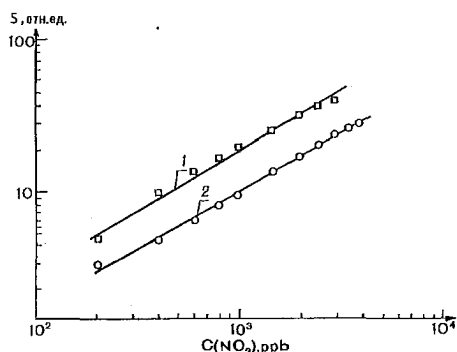
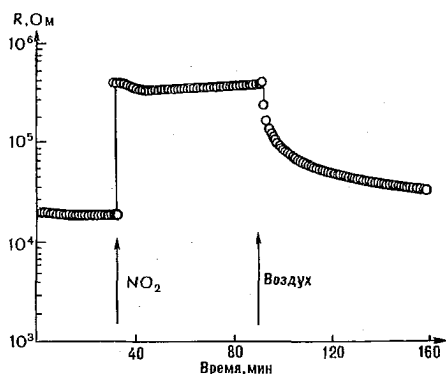


Рис. 2. Динамическое изменение сопротивления сенсора при анализе 1000 ppb NO_2 . Пленка оксида индия получена золь-гель методом. Температура отжига 400°C, рабочая температура сенсора 200°C

Рис. 3. Зависимость выходного сигнала сенсора от концентрации NO_2 (C_{NO_2} , ppb). Пленка оксида индия получена золь-гель методом. Температура отжига 400 (1) и 700°C (2), рабочая температура сенсора 200°C

Высокая чувствительность In_2O_3 -сенсоров, полученных золь-гель методом, к низким концентрациям NO_2 , позволяет использовать их для экологического контроля содержания NO_2 в воздушной среде. Показано, что пленочные In_2O_3 -сенсоры характеризуются хорошими динамическими параметрами в области рабочих температур. С увеличением температуры сенсоров от 150 до 250°C время отклика сенсоров (t_{90} – время достижения 90% величины выходного сигнала) на NO_2 снижается. Оптимальное сочетание параметров – времени откли-

ка (рис.2) и величины выходного сигнала (см. рис.1) – при анализе NO_2 достигается при 200°C . При этой рабочей температуре для сенсоров, приготовленных золь-гель методом, наблюдается логарифмическая зависимость выходного сигнала от концентрации диоксида азота (рис.3).

Таким образом, пленки оксида индия, приготовленные золь-гель методом, отличаются значительно большей чувствительностью к NO_2 по сравнению с пленками, полученными с помощью традиционного метода электронно-лучевого напыления. Сенсоры с пленочным чувствительным элементом на основе оксида индия, приготовленные золь-гель методом, могут быть использованы для детектирования низких концентраций диоксида азота (200–4000 ppb) в воздухе.

Исследование выполнено в Центре аналитических исследований поверхности и сенсоров Института физической и теоретической химии Тюбингенского университета (Германия) при финансовой поддержке DAAD.

1. Yasukawa Y., Seki T., Muramatsu J. et al. // *Sensors and Actuators B*. 1993. V.13–14. №3. P.613.
2. Takada T., Tanjou H., Satio T., Harrada K. // *Ibid*. 1995. V.24–25. №3. P.548.
3. Orlik D.R., Ivanovskaya M.I., Branitsky G.A., Bogdanov P.A. // *Tech. Digest of Int. Conf. "Sensors/Techno"*. Sankt-Peterburg. 1993. P.68.
4. Jeong J.I., Moon J.M., Hong J.H. et al. // *J.Vac.Sci.Technol.A*. 1996. V.14. P.293.
5. Schierbaum K.-D., Vaihinger S., Göpel W. et al. // *Sensors and Actuators B*. 1995. V.1. №3. P.548.
6. Madou M.J., Morrison S.R. *Chemical Sensing with Solid State Devices*. New York, 1989.
7. Киселев В.Ф., Крылов О.В. *Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках*. М., 1979.
8. Göpel W., Schierbaum K.-D. // *Sensors and Actuators B*. 1995. V.26–27. №1. P.1.
9. Tamaki J., Zhang Z., Fujimori K. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1994. V.141. №8. P.2207.
10. Gurlo A., Ivanovskaya M., Pfau A. et al. // *Tech. Digest, E-MRS Spring Meeting 1996*. Strasbourg (France), June 4–7, 1996. Strasbourg, 1996. P.18.

Поступила в редакцию 28.01.97.

УДК 539.216.2:541.138.3

Н.П.ОСИПОВИЧ, Е.А.СТРЕЛЬЦОВ, Л.С.ИВАШКЕВИЧ, А.С.ЛЯХОВ

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ В УСЛОВИЯХ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ УРОВНЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ

The possibility of electrodeposition of solid solutions in system Pb–Se–Te from aqueous acidic solutions, containing Se(IV), Te(IV) and Pb(II), has been demonstrated. It is found, that periodic mode of electrodeposition permits to obtain multilayer periodic structures $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{PbSe}_{1-y}\text{Te}_y$ with periods $\Lambda=2,5-10$ nm.

Значительный прогресс в области электрохимии полупроводников, достигнутый в последние два десятилетия, показал, что электрохимический метод весьма перспективен для получения сверхтонких пленок и наноструктур [1]. В значительной мере успехи в электроосаждении полупроводников связаны с развитием работ по электрокристаллизации эпитаксиальных пленок [2–4], синтезу квантоворазмерных полупроводников [5,6] и получению многослойных периодических структур (МПС) [7–9]. Электрохимическое получение МПС достигается при периодическом изменении поляризации рабочего электрода. При этом может быть использован периодический режим как по току [7], так и потенциалу [9]. Во втором случае образуются МПС с более резким изменением концентрации компонентов на межслойной границе [10].

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей электроосаждения многослойных систем $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{PbSe}_{1-y}\text{Te}_y$ при периодическом изменении уровня поляризации. Селенид и теллурид свинца, а также твердые растворы и МПС на их основе относятся к узкозонным полупроводникам и широко используются в электронике. Нами было установлено, что как пленки индивидуальных халькогенидов свинца PbSe и PbTe [11], так и пленки на основе их твердых растворов получают в результате совместного катодного восстановления анионных форм Se(IV), Te(IV) и катионных форм Pb(II). Образование непрерывного ряда твердых растворов в системе Pb–Se–Te позволяет надеяться, что периодическое изменение условий электроосаждения (потенциала рабочего электрода) будет приводить к периодическому изменению состава селенида-теллурида свинца и, следовательно, к формированию МПС.