

MODIFICAREA SUPRAFETEI SnO_2 ȘI In_2O_3 CU METALE NOBILE ȘI SENSIBILITATEA LA GAZE

¹V.Brînzari, ¹V.Blaje, ¹G.Corotcencov, ²I.Damaschin

¹Universitatea Tehnică a Moldovei

²Institutul de Fizică Aplicată al Academiei de Științe a Moldovei

1. INTRODUCERE

În ultimele decenii sunt intens studiate senzorii semiconductori de gaze, care au fost elaborați în baza oxizilor de metal nanostructurați [1]. Trecerea la materiale nanostructurate a permis obținerea senzorilor de gaze cu valoarea necesară a sensibilității la gaze [2,3]. Problema principală a senzorilor rezistivi de metal-oxizi prezintă selectivitatea gazului detectat, deoarece semnalul senzorului în prezența mai multor gaze prezintă o superpoziție complexă a răspunsurilor. În acest context în ultimul timp s-a pus accentul pe posibilitatea folosirii în scopul nominalizat mai sus a structurilor nanodimensionale cu suprafața activă, care servește drept filtru pentru bararea gazelor nedorite. Funcția unor așa filtre este nu numai protecția pasivă a elementului rezistiv, ci și conversia gazelor nedorite în formațiuni neactive pentru senzor.

Crearea structurilor nanodimensionale pe bază de SnO_2 și In_2O_3 poate fi considerată ca o metodă de modificare a suprafeței. Calitatea acestor structuri (morfologia) este determinată de tehnologia de depunere a materialelor, cum ar fi metoda pirolizei în flux și cea de depunere selectivă a ionilor de metale nobile (Au și Rh). În cele ce urmează ne-am propus să obținem și să supunem unui studiu amănunțit structurile sensibile cu suprafețe modificate și sensibilitate ridicată la gaze reducătoare (CO , H_2) și cu suprimarea aceteia la gaze oxidante (O_3 și NO_x).

2. METODOLOGIA STUDIULUI EXPERIMENTAL

În experimente la stadiul inițial au fost utilizate pelicule ale oxizilor de SnO_2 și In_2O_3 obținute prin metoda pulverizării din soluții acvatice de SnCl_4 și InCl_3 la $T = 350\text{-}550^\circ\text{C}$, metodă numită „spray” piroliză. Pe aceste pelicule cu grosimea de 40-50 nm, în scopul modificării ulterioare a suprafeței lor au fost depuse straturi de Au prin metoda SILD (metoda de depunere selectivă a ionilor de metale

nobile) [4]. În calitate de precursor pentru modificarea suprafeței cu atomi de Au a fost folosit HAuCl_4 . După depunerea din soluție peliculele au fost tratate termic la temperatura de 400°C timp de o jumătate de oră în aer. Pentru efectuarea controlului grosimii, microstructurii și morfologiei peliculelor depuse, au fost folosite metodele difracției razelor X, microscopiei electronice cu scanare, microscopiei atomice de forță AFM (Atomic Force Microscopy) și elipsometriei laser. Grosimea peliculelor varia între 25 și 200 nm. Dimensiunea cristaliților în peliculele depuse depinde atât de temperatura pirolizei, cât și de grosimea peliculelor și varia între 5 și 60 nm. Pentru studiul caracteristicilor de suprafață a fost folosită metoda de spectrometrie fotoelectronică a razelor X (XPS). Pentru studiul caracteristicilor de sensibilitate la gaze a fost utilizat stand automatizat, care permitea efectuarea măsurătorilor atât în condiții staționare, cât și în condiții de control „in situ” al proceselor tranzitorii. Valoarea absolută a sensibilității la gaze și dinamica răspunsului au fost studiate pe mostre, care au fost amplasate în reactor de tip flux continuu cu atmosferă și umiditate controlată. Instalația permitea efectuarea controlului proceselor tranzitorii cu constanta de timp mai mare de 3-5 secunde. Măsurătorile sensibilității la gaze au fost efectuate în domeniul de temperaturi $25\text{-}450^\circ\text{C}$. În calitate de sursă de ozon a fost folosit un generator pe baza unui tub de emisie ultravioletă. Concentrația ozonului în gazul testat a fost de circa 1 ppm (particule per mol). Pe mostrele studiate au fost depuse contacte de aur, iar distanța dintre ele era de 2-3 nm. Distanța relativ mare contribuie la reducerea efectelor de contact asupra caracteristicilor studiate a sensibilității la gaze.

3. CARACTERISTICILE DE SUPRAFAȚĂ ȘI STRUCTURĂ ALE PELICULELOR MODIFICATE CU AUR

Controlul suprafeței după depunerea aurului a fost realizat preponderent prin metoda microscopiei

electronice cu scanare (SEM) și spectrometria fotoelectronică (XPS). Spectrele tipice ale orbitelor electronice $4f_{5/2}$ și $4f_{7/2}$ în atomul de Au sunt prezentate în fig. 1,2.

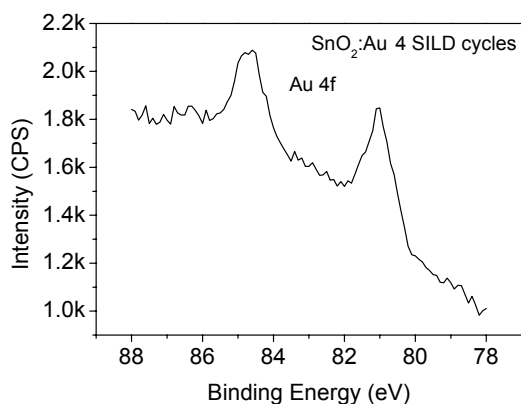


Figura 1. Spectrul tipic obținut prin metoda XPS al orbitelor electronice $4f_{5/2}$ și $4f_{7/2}$ ale atomilor de aur pentru sistemul Au/ SnO_2 (4 cicluri SILD).

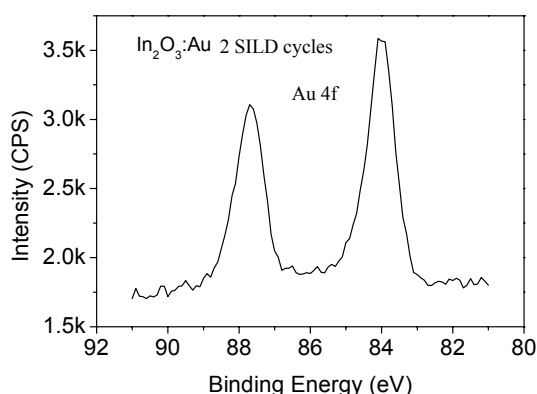


Figura 2. Spectrul tipic obținut prin metoda XPS, al orbitelor electronice $4f_{5/2}$ și $4f_{7/2}$ ale atomilor de aur pentru sistemul Au/ In_2O_3 (2 cicluri de depunere a Au).

Poziția energetică a acestor linii demonstrează că Au se află în stare metalică. Aici putem menționa că starea oxidată a Au, care corespunde stării $3+$, a fost depistată doar în cazurile tratamentului suprafeței cu plasmă a oxigenului și a fost stabilă numai până la temperaturi nu mai mari de 100°C [5]. Liniile spectrale corespunzătoare valorilor energetice 84 și 88 eV sunt depistate clar deja la gradul de acoperire a suprafeței de 0,5 cicluri SILD. Pentru domeniul de valori de la 0 la 8 cicluri se observă o dependență liniară.

Studiul liniilor spectrale ce corespund metalului din oxidul de bază (In^{3d} sau Sn^{3d}) a demonstrate, că după depunerea Au nu se observă o oarecare interacțiune chimică cu oxidul de bază. Prin urmare,

nu au fost descoperite componente spectrale ce corespund unor stări de oxidare a metalului, inferioare tipurilor Sn^{2+} , Sn^0 (pentru SnO_2) sau In^{2+} , In^0 (pentru In_2O_3).

Studiul morfologiei peliculelor prin metoda microscopiei (SEM) (vezi fig. 3,4) demonstrează

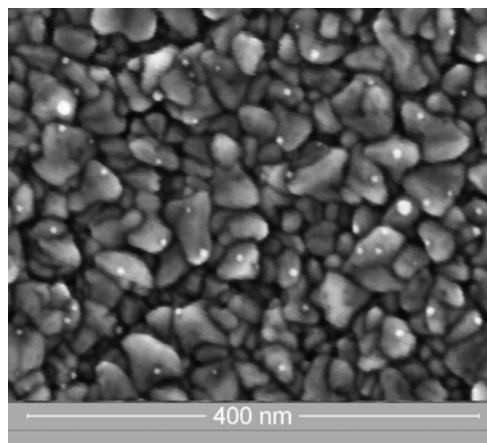


Figura 3. Imaginea, obținută prin metoda SEM, a suprafeței SnO_2 , modificată cu Au (4 cicluri SILD). Bulinele mici luminoase reprezintă clusterii de Au.

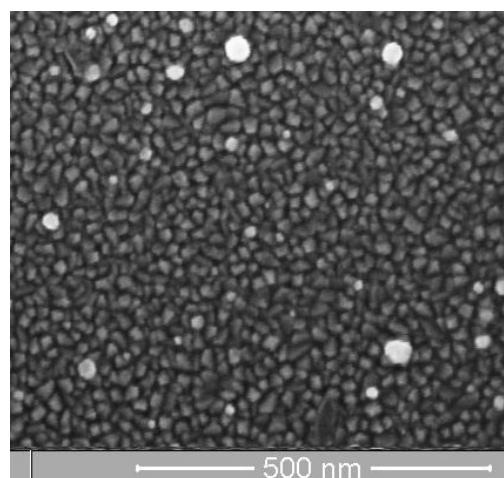


Figura 4. Imaginea SEM a suprafeței Au/ In_2O_3 (4 cicluri de depunere a aurului).

că creșterea clusterilor are loc preponderent în domeniul vîrfurilor cristalitelor și în interiorul adînciturilor formate de cîțiva cristaliti ai materialului de bază. Acest fapt poate fi explicat prin numărul maxim în aceste locuri de legături rupte ale atomilor oxidului, care pot reacționa cu atomii de Au. Însă valoarea medie a dimensiunii clusterului, care se formează în vîrfuri în acest caz, este mai mică. Această regulă se află în concordanță cu formarea clusterilor pe suprafețe netede [6], unde clusterii cresc preponderent pe marginile

teraselor, unde atomii substratului au valoarea maximă a legăturilor necoordonate. În tabelul 1 de mai jos sunt prezentate dimensiunile estimate ale clasterilor de Au pentru cazul peliculelor depuse la temperatura de 450°C .

Tabelul 1.

Numărul de cicluri SILD, M	0.5	1	2	4	8
Dimensiunea clasterului Au pe pelicula de SnO_2 , nm	< 4	3 - 6	4 - 7	5 - 10	10 - 30
Dimensiunea clasterului Au pe pelicula de In_2O_3 , nm	< 4	4 - 7	4 - 10	15 - 30	40 - 70

Dimensiunile cristaliților în aceste cazuri au constituit 25 ± 15 și 25 ± 5 nm pentru fiecare oxid. S-a observat că peliculele inițiale de In_2O_3 sunt mai omogene din punct de vedere al dimensiunilor cristaliților, însă dimensiunea medie a clasterului este mai mare ca în cazul peliculei de SnO_2 . Dimensiunea clasterilor în ambele cazuri crește lent până la 4 cicluri de depunere, iar în continuare crește brusc și depășește valoarea medie a dimensiunii cristalitului. Pentru $M=0.5$ dimensiunile clasterilor sunt aproape de dimensiunea cristaliților cu cel mai mare efect catalitic și este determinată ca fiind de aproximativ 3 nm [7].

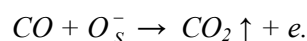
Concentrația clasterilor pe suprafața peliculei poate fi estimată mai exact numai după 4 cicluri de depunere. Dacă această valoare este raportată la distanța medie dintre clasteri ea constituie 20 nm. Prin urmare, numărul mediu de clasteri raportat la un cristalit depășește unu. În cazul Au/ SnO_2 această valoare depășește 2. Din fig.3 se vede, că practic pe fiecare cristalit de oxid se află cel puțin 2 clasteri de aur. În domeniul valorilor mici ale concentrației (0.5 – 1 cicluri de depunere) nu pe fiecare cristalit de oxid se găsesc clasteri de aur. Nu este clarificat definitiv faptul existenței fazei atomo-disperse a aurului pe suprafața oxidului. Atomii de aur pot fi adsorbiți în condițiile depunerii pe așa defecte punctiforme ca vacanșiile oxigenului [6].

4. EFECTUL MODIFICĂRII CU AUR ASUPRA SENSIBILITĂȚII LA GAZE.

Pentru studiul caracteristicilor de sensibilitate la gaze a peliculelor au fost folosite gaze standard de testare – CO , H_2 , O_3 . În afară de efectul direct al modificării suprafeței peliculei asupra sensibilității la gaze reducătoare, alt moment important în cercetările noastre a fost efectul aurului asupra conductivității peliculelor. Majoritatea studiilor descries în publicații au fost realizate în condiții de

vid supraînalt (UHV) și sunt orientate, de regulă, în direcția studierii morfologiei formării clasterilor și studierea interacțiunilor de suprafață prin metode spectrometrice. Reieșind din rezultatele acestor experimente au fost propuse o serie de modele, care

încearcă să explice efectul catalitic de creștere a vitezei de conversie a CO pentru nanoparticulele de aur. O parte din rezultate presupune efecte cuantice [7], care modifică stările electronice de suprafață și diagrama energetică a nanoclusterilor de aur, iar o altă parte asociază aceste efecte de prezența unui număr mare de atomi de aur neordonati între clasterii mici, care devin mai activi chimic[8]. Conform modelului Marss-Krevelen [9] se ține cont și de rolul substratului în procesul de conversie a monoxidului de carbon. Aici la prima etapă a reacției perimetrul clasterului, fiind cel mai activ chimic, participă la adsorbția CO , iar zona adiacentă de oxid – la adsorbția disociativă a oxigenului cu participarea vacanșiilor de suprafață ale oxigenului, care se formează datorită reacției cu CO . La etapa a doua are loc conversia definitivă a monoxidului de carbon în bioxid de carbon cu participarea oxigenului atomic, conform relației:



Sensul transferului electronic între claster și substrat în acest model nu este luat în considerație. Cîteva concluzii de acest gen le găsim în [6] pentru sistemul Au/ TiO_2 , în care, conform autorilor, transferul de electroni este orientat de la oxid spre claster. Rezultatul acestui efect este reducerea conductivității peliculelor cercetate. Rezultatele cercetărilor noastre ale peliculelor de SnO_2 și In_2O_3 modificate cu aur demonstrează, că variațiile conductivității electrice sunt neesențiale în funcție de materialul substratului, gradul de acoperire cu Au și temperatura de operare. Deoarece pentru In_2O_3 conductivitatea în condițiile atmosferei libere crește nemonoton cu numărul de cicluri SILD, și anume, de 10 ori pentru $M=0.5$ (vezi fig.5) și scade brusc pentru $M=2$ aproape până la valori corespunzătoare mostrei nedopate și ulterior crește liniar cu gradul de acoperire a substratului cu Au. Pentru SnO_2 se observă un comportament invers al conductivității (vezi fig.6) și curbele respective au un minimum pentru $M=0.5$ (o descreștere de o

jumătate de ordin) și manifestă o slabă diminuare a conductivității în cazul majorării gradului de acoperire.

Din punct de vedere al fluxului de electroni acest fapt semnifică transferul electronilor de la suprafață

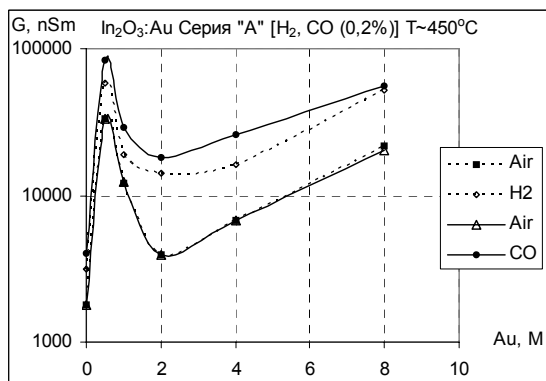


Figura 5. Conductivitatea $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$ în dependență de numărul M de cicluri SILD în diferite gaze la temperatura de operare $T_{\text{oper}}=450^\circ\text{C}$

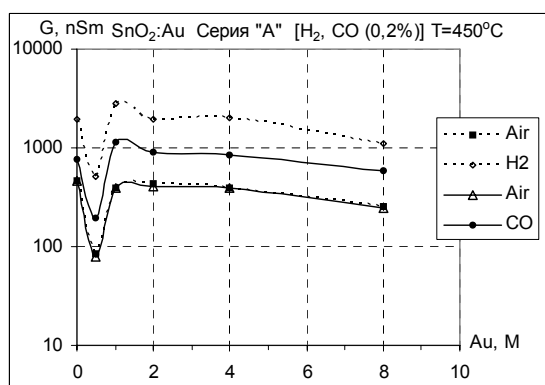


Figura 6. Conductivitatea Au/SnO_2 în dependență de numărul M de cicluri SILD în diferite gaze la $T_{\text{oper}}=450^\circ\text{C}$.

spre volum în cazul peliculelor de In_2O_3 și vice-versa – în cazul SnO_2 . Spre deosebire de stările inițiale ale peliculelor, care sunt diferite în absența gazului activ, răspunsul la H_2 și CO este aproximativ identic și atinge o valoare maximă pentru gradul de acoperire a suprafeței de 1-2 M (fig.7,8). S-a demonstrat, că doparea SnO_2 și In_2O_3 practic nu afectează dinamica răspunsului la gaze în domeniul de valori ale temperaturii de operare T_{oper} mai mare de 400°C , însă la temperaturi mai joase dinamica răspunsului la gaze depinde de tipul acestora și de materialul oxidului. În tabelul 2 sunt prezentate valorile relative ale decrementului (în raport cu valorile materialului nedopat) creșterii constantei de timp a răspunsului la gaze în peliculele de In_2O_3 și SnO_2 modificate cu Au . S-a observat, că pentru detectarea monoxidului de

carbon sunt preferabile peliculele Au/SnO_2 , iar pentru detectarea hidrogenului- $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$.

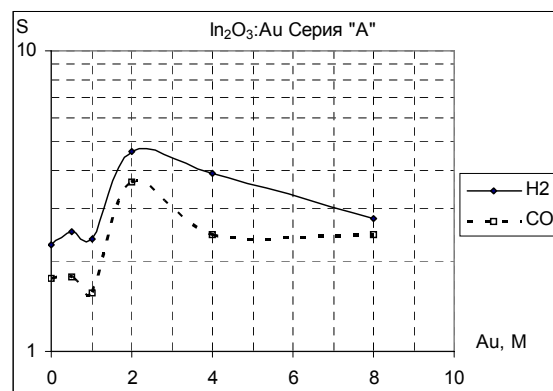


Figura 7. Sensibilitatea la H_2 și CO (0.2%) a sistemului $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$ în dependență de numărul M de cicluri SILD.

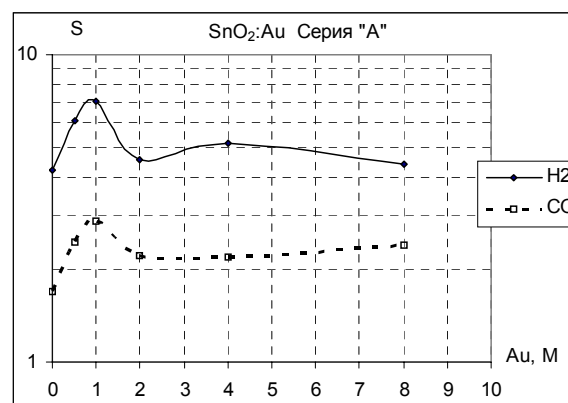


Figura 8. Sensibilitatea la H_2 și CO (0.2%) a sistemului Au/SnO_2 în dependență de M .

Un factor important în elaborarea senzorilor cu selectivitate avansată a gazelor reducătoare este gradul de rejecție a sensibilității la gaze oxidante și, în particular, la ozon. În cercetările noastre s-a descoperit, că structurile $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$ practic nu suprimă sensibilitatea la ozon, iar în peliculele Au/SnO_2 în vecinătatea $T_{\text{oper}}=350^\circ\text{C}$ ea este suprimată mai mult de 10 ori. Efectul este obținut datorită deplasării curbei de sensibilitate la ozon spre temperaturi mai joase.

Tabelul 2.

	Tipul gazului	CO	H_2
Oxidul			
In_2O_3 , decrementul τ		1 – 10	0.01– 0.1
SnO_2 , decrementul τ		0.3– 1	3 – 10

5. CONCLUZII

1. Creșterea sensibilității la gaze reducătoare poate fi cauzată de modificarea cu Au a suprafeței stratului de oxid, fapt descoperit la valori mici ale numărului M de cicluri SILD.

2. Capacitatea de reacție a clusterilor de Au este maximală, când dimensiunile acestora sunt aproape de valorile optime (3 nm).

3. A fost evidențiat faptul, că, pe lângă mecanismul pe clasteri, metalul atomar-dispers de Au joacă și el un rol important în reacțiile cu gazele active.

4. Straturile de Au/ SnO_2 sunt preferabile, din punct de vedere al timpului de răspuns, la detectarea monoxidului de carbon, iar cele de Au/ In_2O_3 – la detectarea hidrogenului.

5. La modificarea cu Au a suprafețelor, odată cu creșterea sensibilității la gaze reducătoare are loc și reducerea acestora la gaze oxidante, datorită deplasării sensibilității la gaze oxidante spre domeniul temperaturilor joase.

dimensional nanoparticles. Surf.Sci.552, 2004, p.27-34.

9. **R.J.H.Grisel, B.E.Nieuwenhuys**, *Selective oxidation of CO over supported Au catalysis, J. of Catalysis 199, 2001, p.48-59.*

Bibliografie

1. **W.Goepel, K.D.Schierbaum**, *SnO₂ sesors: current status and future prospects. Sens.Actuators B. 26-27, 1995, p.1-12.*

2. **N.Yamazo**, *New approaches for improving semiconductor gas sensors. Sens. Actuators B5, 1991, p.7-19.*

3. **N.Barsan, U.Weimar**, *Conduction model of metal oxide gas sensors. J.Electroceramics, 7, 2001, p. 143-167.*

4. **G.Korotcenkov, V.Tolstoy, J.Schwank**, *Successive ionic layer deposition (SILD) as a new sensor technology synthesis and modification of metal oxides, IOP, Meas. Sci. Technol. 17, 2006, p. 1861-1869.*

5. **H.Tsai, E.Hu, K.Peng, M.Chen, J.Wu, Y.Chang**, *Instability of gold oxide Au₂O₃. Surf. Sci. 537, 2003, p.447-450.*

6. **T.Minato, T.Susaki, S.Shiraki, H.S.Kato, M.Kawai, K.Aika**, *Investigation of the electronic interaction between TiO₂ (110) surfaces and Au clusters by PES and STM. Surf.Sci.566-568, 2004, p.1012-1017.*

7. **A.K.Santra, D.W.Goodman**, *Catalytic oxidation of Co by platinum group metals from ultrahigh vacuum to elevated pressures. Electrochem. Acta 47, 2002, p.3595-3609.*

8. **C.Lemire, R.Meyer, Sh.K.Shaikhutdinov, H.J.Freund**, *CO adsorption on oxide supported gold from small clusters to monolayer islands and three-*

Recomandat spre publicare:13.07.2009.