

УДК 544.72 + 546.26

ОДНОЭЛЕКТРОДНЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА In_2O_3 /ГРАФЕН

© 2024 г. Ю. С. Гайдук^{1, *}, И. А. Таратын², А. Е. Усенко¹,
Д. В. Ивашенко¹, В. В. Паньков¹

¹Белорусский государственный университет, Беларусь, 220050 Минск, пр. Независимости, 4

²Белорусский национальный технический университет, Беларусь, 220013 Минск, пр. Независимости, 65

*e-mail: haidukys@bsu.by

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.

После доработки 31.10.2023 г.

Принята к публикации 02.11.2023 г.

Золь–гель-методом получены композиты оксида индия с графеном $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Gr}$ (содержание добавки графена 2.0 и 4.0 мас. %). Исследованы микроструктура и газочувствительные свойства полученных материалов (в составе одноэлектродных керамических сенсоров). Композит представляет собой гетерогенную систему, в состав которой входят отдельные фазы In_2O_3 с размерами кристаллитов 7–12 нм и фаза графена. Микроструктура композита зависит от способа получения. Сенсоры на основе $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Gr}$ характеризуются более высокой чувствительностью к восстановительным (CH_4) и окислительным (NO_2) газам по сравнению с сенсорами на основе In_2O_3 , а также имеют меньшее время срабатывания и восстановления. Причинами повышения газовой чувствительности могут быть образование пространственно разделенных положительно и отрицательно заряженных областей, приводящее к перераспределению концентрации электронов в отдельных фазах, а также повышенная дефектность фаз оксида индия и графена в композите, высокая удельная поверхность графена.

Ключевые слова: оксид индия, графен, полупроводниковые газовые сенсоры, золь–гель-синтез

DOI: 10.31857/S0002337X24010077, **EDN:** MHMVIU

ВВЕДЕНИЕ

Газовые сенсоры широко используются в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и экологии. По принципу действия газовые сенсоры весьма разнообразны. Наиболее распространены полупроводниковые и термокаталитические сенсоры. Определение концентрации газа термокаталитическими сенсорами основано на повышении температуры чувствительного элемента за счет выделения тепла. В полупроводниковых сенсорах определение концентрации газов основано на изменении электропроводности чувствительного элемента при адсорбции газов. Полупроводниковый сенсор обычно представляет собой диэлектрическую подложку с нагревателем и двумя измерительными электродами, поверх которых нанесен газочувствительный материал. Также широко используются одноэлектродные

керамические сенсоры, в которых нагреватель и измерительный электрод объединены в один металлический резистор [1].

К газовым сенсорам предъявляется множество требований. Основными характеристиками являются чувствительность, селективность, стабильность показаний, воспроизводимость, предел обнаружения и рабочая температура. Сенсорный отклик (S) для простых газоздушных смесей определяется как отношение измеренного сигнала (например, электрического сопротивления) в газовой среде к сигналу в воздухе. Среди разнообразных газочувствительных материалов в настоящее время исследуются графен [25], функционализированные графеновые материалы [6–8], композиты графена с полимерами [9, 10] и композиты графена с полупроводниковыми оксидами металлов [11–14].

Оксиды SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 и ZnO считаются одними из лучших чувствительных материалов для обнаружения окислительных (NO_2 , Cl_2 , O_3 и др.) и восстановительных (CH_4 , CO , H_2 и др.) газов, а также летучих органических соединений [15–17]. В отличие от других полупроводниковых оксидов, часто используемых в газовых сенсорах, таких как SnO_2 и WO_3 , оксид индия проявляет меньшую склонность к росту зерен во время высокотемпературной обработки или эксплуатации. Кроме того, оксид индия является очень привлекательным материалом для полупроводниковых газовых сенсоров из-за относительно низкой энергии активации проводимости. Это важные факторы, позволяющие создавать чувствительные элементы с большей площадью поверхности. Поэтому значительная часть одноэлектродных газовых сенсоров изготавливается на основе оксида индия [1, 18–20].

Было показано, что графен в чистом виде проявляет газочувствительные свойства даже при комнатной температуре [21]. Однако чувствительность сенсоров из графена или оксида графена невысока. Основная причина плохих сенсорных характеристик графена заключается в низкой дефектности его структуры и малом количестве свободных ненасыщенных связей, необходимых для физической и химической адсорбции молекул газа.

Наоборот, присутствие графена и графеноподобных материалов в оксидных композитах может значительно улучшить их сенсорные свойства. Основной причиной этого считается вероятное образование электронных p – n -гетеропереходов или p – p -гомопереходов между графеном и полупроводниковыми оксидами, что приводит к проявлению синергетического эффекта между компонентами композита и усиливает сенсорный отклик. Нанокompозиты на основе графена и его композитов с другими материалами, такими как полимеры и оксиды, уже изучались в качестве газочувствительных материалов двухэлектродных сенсоров [10, 22–24]. Сенсорный отклик двухэлектродных сенсоров равен изменению сопротивления чувствительного слоя, измеренного меж-

ду двумя электродами. В одноэлектродных сенсорах измеряется изменение полного сопротивления сенсора (R_s), которое включает в себя сопротивление платиновой катушки R_{Pt} и сопротивление керамической капсулы, нанесенной на катушку R_{MO} [1].

Изменение напряжения постоянного тока на токоподводах обычно принимается в качестве отклика одноэлектродного сенсора, зависящего от химической природы газа – восстановительной (1) или окислительной (2)

$$S = \Delta U = U_{\text{воздух}} - U_{\text{газ}}, \quad (1)$$

$$S = \Delta U = U_{\text{газ}} - U_{\text{воздух}}. \quad (2)$$

Одноэлектродные сенсоры обычно имеют рабочий ток 100 – 140 мА, а их потребляемая мощность не превышает 200 мВт. На поверхности и в объеме керамической капсулы протекают различные процессы (адсорбция, десорбция, окисление, восстановление, хемосорбция, электронный обмен между объемом полупроводника и адсорбированными ионами, диффузия адсорбированных ионов на поверхности, объемная диффузия, диффузия по границам кристаллитов). Эти процессы описаны в различных обзорах, например [25–28].

В ряде работ на примере двухэлектродной системы показана чувствительность композита оксида индия с оксидом графена к различным газам, особенно высокая к диоксиду азота [29, 30]. Ранее показано, что одноэлектродные сенсоры на основе композита оксида индия с графеном (0–6.0 мас. %) имеют более высокий отклик к ряду газозооных смесей по сравнению с сенсорами из оксида индия [31]. При этом для метана и диоксида серы наибольший отклик наблюдался у сенсоров с 2.0 мас. % графена, для диоксида азота – 4.0 мас. %.

Цель данной работы – изучение структурных свойств композита оксида индия с графеном и функциональных характеристик одноэлектродных сенсоров на его основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение геля $\text{In}(\text{OH})_3$. Оксид индия In_2O_3 получали золь–гель-методом по сле-

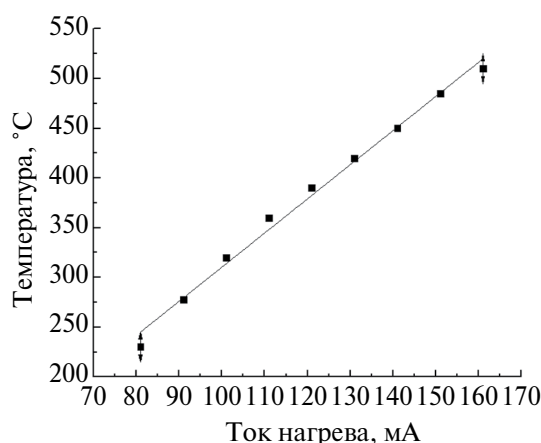


Рис. 1. Пересчет рабочего тока сенсоров в температуру чувствительного элемента (ИК-пирометрия).

дующей методике: 9.24 М водный раствор NH_3 по каплям добавляли в 0.38 М водный раствор нитрата индия ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \times 4.5\text{H}_2\text{O}$). Образование золя начиналось при $\text{pH} \sim 6-7$ и заканчивалось при $\text{pH} \sim 9$. Золь ($\text{pH} \sim 11$) перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин для выравнивания концентрации и созревания, после чего трижды промывали методом декантации от примесей электролита, помещали в сушильный шкаф при температуре не выше 80°C и путем частичного испарения воды получали гель гидроксида индия $\text{In}(\text{OH})_3$.

В настоящей работе приготовление золя $\text{In}(\text{OH})_3$ осуществлялось в суспензии графена в растворе нитрата индия, т.е. графен добавлялся до осаждения золя. В предыдущей работе [31], в отличие от настоящей, графен вводился в уже образовавшийся гель $\text{In}(\text{OH})_3$ непосредственно перед ультразвуковой обработкой. Использовался графен, полученный методом низкотемпературного синтеза в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению [32]. В [31] представлен спектр комбинационного рассеяния этого материала и СЭМ-изображения порошка. По результатам ТГ–ДТА-анализа термическое разложение графена начиналось выше 550°C , а после нагрева до 750°C остаточная масса составляла $\sim 14\%$ [31].

Получение композита In_2O_3 /графен. Для получения композита In_2O_3 /графен исполь-

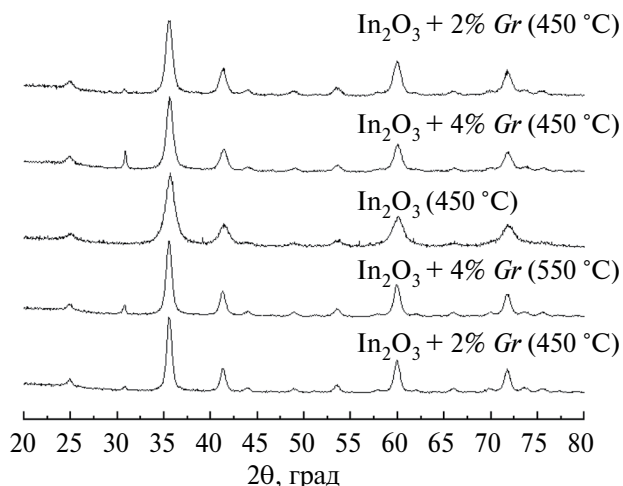


Рис. 2. Дифрактограммы композитов оксида индия с графеном.

зовали суспензию графена в растворе нитрата индия, которую постоянно перемешивали. Дальнейшая процедура проводилась аналогично приготовлению геля $\text{In}(\text{OH})_3$. Смесь гель+порошок высушивали в сушильном шкафу при 120°C до образования ксерогеля. Конечный порошок композита In_2O_3 /графен готовили обжигом ксерогеля при 450°C в течение 2 ч или при 550°C в течение 2 ч с последующим ручным помолем в ступке.

Изготовление сенсоров. В работе использовали платформы стандартных одноэлектродных сенсоров со спиралью из Pt-проволоки диаметром 20 мкм. Гель $\text{In}(\text{OH})_3$ с добавкой графена разбавляли водой и капельно наносили на разогретую спираль. После этого гель высушивали, подавая ток нагрева 120 мА ($\sim 370^\circ\text{C}$), а затем прокаливали в течение 2 ч на воздухе *in situ*, подавая ток нагрева 141 мА, что соответствует температуре 450°C на поверхности керамической капсулы (чувствительного элемента), или 171 мА, что примерно соответствует температуре 550°C на поверхности керамической капсулы. Режим обжига сенсоров в этом случае аналогичен режиму обжига порошков. Обработка геля перед нанесением на спираль сенсора ультразвуком (29 кГц, 2 мин) приводила к незначительному снижению откликов сенсора с одновременным снижением потребляемой мощности. В работе

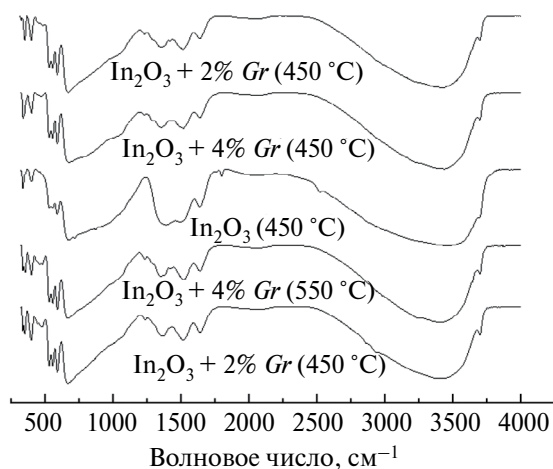


Рис. 3. ИК-спектры композитов оксида индия с графеном.

описаны сенсоры, изготовленные без применения ультразвуковой обработки.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CoK_α -излучение, $\lambda = 0.1790$ нм) в интервале углов $2\theta = 6^\circ\text{--}90^\circ$. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных отражений (метод Шеррера). Данные РФА обрабатывали с помощью рентгеноструктурного табличного процессора RTP 3.3.

Степень кристалличности ($d_c, \%$) оценивали по соотношению:

$$\left(1 - \frac{I_{\text{фон}}}{I_{222}}\right) \times 100 \%$$

Инфракрасные спектры с фурье-преобразованием (FTIR) регистрировали на фурье-спектрометре Tenzor 27 (Bruker) при комнатной температуре (таблетки с KBr).

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измеряли на конфокальном спектрометре Nanofinder High End (LOTIS ТП, Беларусь—Япония). Для возбуждения сигнала использовали твердотельный лазер (длина волны излучения 473 нм, мощность 8 мВт). Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца объективом $50\times$ (числовая апертура 0.8), что определяло размер области возбуждения (порядка 1 мкм).

Сенсорный отклик в различных условиях изучали с помощью проточной камеры с расходом газа ~ 2 л/ч (поверочные смеси CH_4 + воздух (0.5 об. %, 5000 ppm), NO_2 + воздух (0.00152 об. %, 15.2 ppm). Рабочий ток подавался от источника постоянного тока Б5-49; условия измерения и параметры сенсора контролировались мультиметром Б740/4. Измерялось напряжение на токоподводах сенсора при различных токах на воздухе, затем сенсор помещался в газовую камеру и напряжение измерялось при различных токах нагрева в газовой среде. Выходной сигнал одноэлектродных сенсоров определялся по формуле (1). Время срабатывания соответствует времени достижения максимального сигнала, а время восстановления — времени полного возврата к исходному значению напряжения. Оба параметра определялись при помощи секундомера. Температуру чувствительных элементов одноэлектродных сенсоров измеряли с помощью лазерного пирометра с микроцелеуказателем Impac IN140 (Luma Sense Technologies). Отклик сенсоров измерялся в диапазоне 80–160 мА ($\sim 220\text{--}500^\circ\text{C}$). На рис. 1 представлено соответствие тока нагрева температуре чувствительного элемента (коэффициент корреляции 0.99079).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После обжига ксерогеля гидроксида индия на воздухе (450°C , 2 ч) образуется кубический оксид индия (пр. гр. $Ia3$) (PDF 6-416). На рис. 2 представлены дифрактограммы порошкового композита оксида индия с графеном. После сушки и обжига смеси геля гидроксида индия и графена образуется двухфазный композит, содержащий $\text{C-In}_2\text{O}_3$ и графен.

Характеристический пик графена (около 30°) присутствует на всех дифрактограммах композита. Интенсивность основного пика растет с увеличением содержания добавки и максимальна при 4.0 мас. %. Все спектры также показывают образование хорошо закристаллизованной кубической структуры оксида индия. Дифракционные рефлексы характеризуются высокой интенсивностью и малым уширением. Это указывает на формирование высокоупорядоченной кристал-

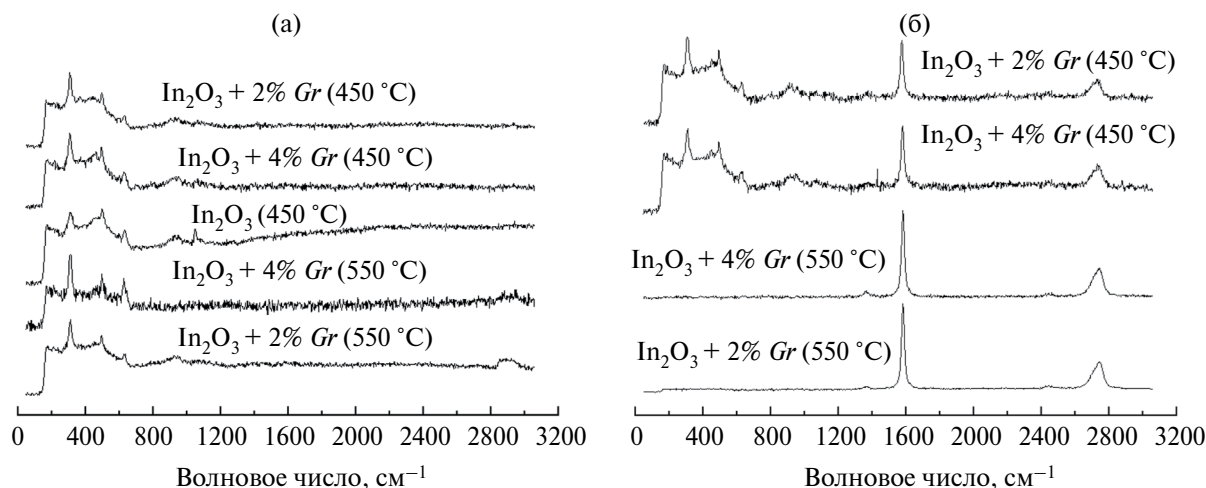


Рис. 4. Спектры КРС композитов оксида индия с графеном.

лической решетки. Структурные параметры кристаллической решетки исследованных порошков приведены в табл. 1.

Основным отличием в микроструктуре полученного композита по сравнению с композитом [31], где графен вводился в гель гидроксида индия после его формирования перед ультразвуковой обработкой смеси, являются большие размеры ОКР оксида индия. Кроме того, в данной работе получены материалы с более высокой степенью кристалличности.

ИК-спектры композита оксида индия с графеном представлены на рис. 3.

Таблица 1. Расчетные параметры кубической решетки оксида индия (пр. гр. *Ia3*)

Образец	a , Å	V , Å ³	Размер кристаллитов d , нм
In_2O_3	10.179	1035.795	7
In_2O_3 / 2.0 мас. % графена (450 °C)	10.1347	1040.948	10
In_2O_3 / 4.0 мас. % графена (450 °C)	10.1225	1037.191	10
In_2O_3 / 2.0 мас. % графена (550 °C)	10.1356	1041.240	12
In_2O_3 / 4.0 мас. % графена (550 °C)	10.1277	1038.815	11

Примечание. Степень кристалличности d_c = 96%.

Колебания в диапазоне 485–500 см⁻¹ являются характеристическими колебаниями связи In–O, они хорошо выражены во всех представленных спектрах. Колебания 780–1153 см⁻¹ соответствуют связи InOH. Поглощение в этой области практически отсутствует, что свидетельствует о низкой концентрации OH-групп после обжига ксерогеля при 450 °C. Большое поглощение наблюдается в области 1428–1545 см⁻¹. Поглощение вблизи 1500 см⁻¹ обусловлено колебаниями связи In–O [33]. Полосы поглощения около 1385 и 1640 см⁻¹ можно сопоставить с колебаниями связей нитрат-иона и деформационными колебаниями воды соответственно. Эти результаты согласуются с данными [3437].

Спектры исследованных порошков схожи, но в зависимости от количества графена и температуры обжига форма и интенсивность пиков незначительно различаются. Структурные отличия индивидуального оксида индия от композита оксида индия с графеном проявляются в изменениях формы и интенсивности пиков при 450–700 см⁻¹ что обусловлено изменением длин связей In–O, а также появлением структурных дефектов и образованием кислородных вакансий.

Полоса поглощения около 1652 см⁻¹ соответствует колебаниям δ (НО–Н). Полоса поглощения при 3430 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям ν (ОН). Различие в интенсивности этой полосы указывает на

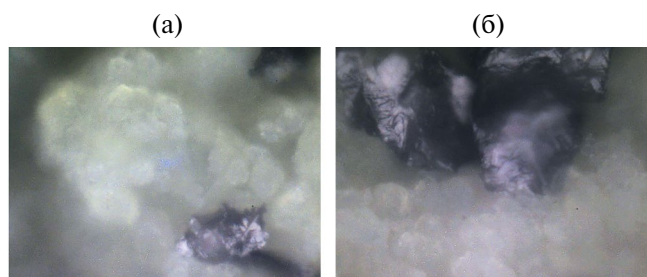


Рис. 5. Изображения композитов оксида индия с графеном, полученные при помощи спектрометра КРС: а – 2 мас. % графена, 550 °С; б – 4.0 мас. % графена, 550 °С.

разное количество адсорбированной воды в образцах.

В диапазоне $900\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ возникают симметричные и асимметричные колебания О–Н координационно связанной воды, колебания О–Н в молекуле воды, а также колебания связей $\text{In}\text{--}\text{OH}_2$ и ряд других. Поглощение в этой области выражено для всех порошков примерно в одинаковой степени. Высокая интенсивность поглощения свидетельствует о наличии большого количества поверхностных ОН-групп (кислотных центров по Бренстеду). Считается, что такие группы способствуют адсорбции и окислению газов восстановительной природы [36]. Полученные ИК-спектры в целом соответствуют спектрам, представленным в работе [31], когда композит готовился другим способом (графен вводился в уже сформированный гель гидроксида индия). Имеются небольшие различия в интенсивностях пиков, которые наиболее заметны в области выше 3150 см^{-1} и обусловлены координационно связанной водой.

Спектры КРС порошков оксида индия и композитов представлены на рис. 4. Как известно, изменение спектров КРС металлооксидных композитов связано с несколькими

основными причинами: при появлении второй фазы возникают дополнительные пики, при изменении постоянной решетки наблюдается смещение пиков, при изменении размера зерна пики расширяются и сдвигаются, изменение химической и кристаллографической структуры влияет на форму спектра КРС.

В зависимости от выбранной точки в спектрах композита одного и того же состава могут присутствовать рефлексы, относящиеся преимущественно к оксиду индия (рис. 4а), преимущественно к графену (рис. 4б, два нижних спектра) или к обоим фазам (рис. 4б, два верхних спектра). Поскольку появление новых пиков, помимо характерных для оксида индия и графена, на спектрах не фиксируется, дополнительные фазы в композите отсутствуют. Вместе с тем наблюдается небольшое смещение основных рефлексов оксида индия при введении добавки графена и довольно заметное увеличение интенсивности основных рефлексов. Таким образом, графен влияет на кристаллическую структуру зерен In_2O_3 . Эти изменения проявляются в пределах одной кристаллографической группы. Вероятно, наибольший вклад в изменение соотношения интенсивностей рефлексов (увеличение амплитуды) вносит рост кристаллитов, а в смещение рефлексов – изменение постоянной решетки оксида индия, что подтверждается РФА. Небольшой пик вблизи 1000 см^{-1} в спектре In_2O_3 может принадлежать следам неразложившегося гидроксида индия.

Спектры КРС наряду с электронной микроскопией высокого разрешения являются наиболее надежными способами идентификации графена и графеноподобных материалов. Спектры КРС позволяют уверенно

Таблица 2. Функциональные характеристики керамического сенсора $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Gr}$ (2 мас. %) при воздействии ряда метановоздушных смесей (рабочий ток 100 мА)

Концентрация метана в воздухе, об. %	$U_{\text{возд}}$, мВ	$U_{\text{газ}}$, мВ	$S = U_{\text{возд}} - U_{\text{газ}}$, мВ	τ , с
0.5	1534	1424	110	1
1.0	1534	1376	158	1
2.0	1535	1304	231	2

Примечание. Время восстановления 2 с; τ – время срабатывания.

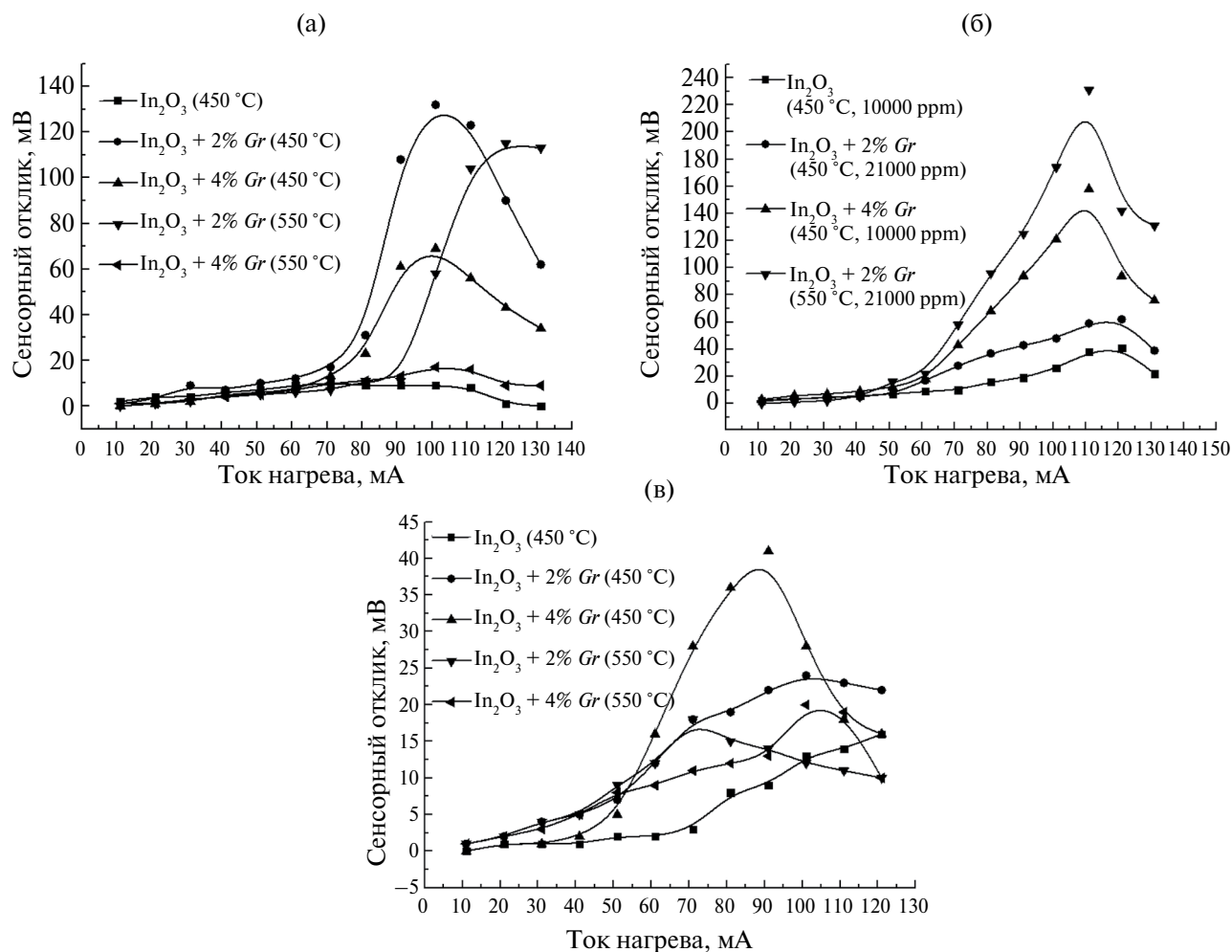


Рис. 6. Зависимости сенсорного отклика от рабочего тока: а – 5000 ppm CH_4 в воздухе; б – 10000 и 21000 ppm CH_4 в воздухе; в – 15.2 ppm NO_2 в воздухе.

регистрировать двойные и сопряженные углеродные связи, которые формируют интенсивные пики в соответствующей области спектра (в нашем случае в области 2700–2800 cm^{-1}). С увеличением числа слоев графена положение этих характеристических рефлексов смещается [38]. Широкие рефлекссы присутствуют в спектрах образцов, обожженных при 450 и при 550 °C, что доказывает отсутствие разложения графена в указанных условиях термообработки. Поскольку интенсивности рефлекссов при обеих температурах близки, различие в газовой чувствительности материалов можно объяснить изменениями в структуре оксида индия.

На рис. 5 представлены полученные при помощи спектрометра КРС фотоизображения композитов оксида индия с графеном (по оси абсцисс примерно 120 мкм). Хлопья

темного цвета относятся к фазе графена, светлая зернистая структура – оксид индия.

Изучены реакции сенсоров на газозоошнне смеси, содержащие метан, оксид углерода и диоксид азота. Первые два газа являются восстановительными, при воздействии на них сопротивление сенсоров снижается. Диоксид азота имеет окислительную природу и вызывает усиление отклика сенсоров. Ранее нами было показано, что увеличение газовой чувствительности сенсоров происходит при добавлении 2.0 и 4.0 мас. % графена, а затем начинает снижаться. Поэтому изучали сенсоры, содержащие 2.0 и 4.0 мас. % графена, после обжига при 450 и 550 °C (рис. 6).

Чувствительность сенсора из оксида индия к диоксиду азота низкая. Отклик начинает проявляться при 70 мА (~ 200 °C)

и достигает максимального значения при 120 мА ($\sim 350^\circ\text{C}$). При 120 мА величина отклика составляет 15 мВ. Сенсоры, содержащие 2.0 и 4.0 мас. % графена, показали более высокую реакцию на диоксид азота. При этом наибольший отклик получен для сенсора, содержащего 4.0 мас. % графена, как и в работе [30]. В то же время наличие добавки графена способствует снижению рабочей температуры. Времена отклика и восстановления сенсоров в случае 15.2 ppm диоксида азота короткие и составляют 10 и 15 с соответственно (при детектировании оксидов азота полупроводниковые сенсоры часто характеризуются длительным процессом восстановления).

Помимо детектирования диоксида азота, сенсоры представляют интерес для определения концентрации в воздухе метана. В области токов нагрева 121–141 мА ($\sim 370 - 470^\circ\text{C}$) сенсор, содержащий 2.0 мас. % графена, демонстрирует высокий отклик к различным концентрациям метана ($S = 120$ мВ для 5000 ppm и 200 мВ для 10000 ppm). Такие значения отклика сопоставимы с величинами отклика одноэлектродных керамических сенсоров на основе оксидных композитов In_2O_3 и Ga_2O_3 [39] и значительно превышают величины отклика ряда других одноэлектродных сенсоров, например $\text{TiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [39] или $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [40].

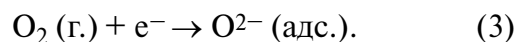
В табл. 2 представлены величины отклика, а также времена срабатывания и восстановления сенсоров на основе композита $\text{In}_2\text{O}_3 + 2.0$ мас. % графена (рабочий ток 100 мА, температура чувствительного элемента $\sim 300^\circ\text{C}$). Времена срабатывания и восстановления сенсоров на основе оксида индия без графена выше и составляют 4–6 с.

Из практики применения одноэлектродных сенсоров в аналитическом приборостроении можно предположить, что полученные величины отклика соответствуют минимальной обнаруживаемой концентрации метана в воздухе не менее ~ 20 ppm (0.002 об.%)

Известно, что In_2O_3 проявляет электропроводность n -типа, в то время как дефектный или частично окисленный графен — p -типа. В целом композиты при небольшом

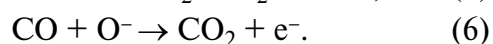
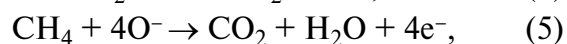
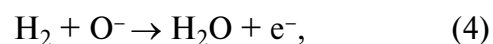
количестве графена (2.0 и 4.0 мас. %) проявляют сенсорные сигналы в соответствии с n -типом проводимости: сопротивление сенсоров увеличивается при воздействии диоксида азота и снижается при воздействии метана.

Механизм газовой чувствительности исследованных сенсоров является поверхностно-управляемым, что объясняет изменение сопротивления при воздействии газов различной природы. В воздушной среде на поверхности чувствительных сенсоров кислород хемосорбируется на поверхности чувствительного элемента с образованием различных ионов кислорода (до 150°C преобладают ионы O^{2-} , при более высоких температурах — преимущественно O^- и O^{2-}) [41]. Ионы образуются за счет захвата электронов из зоны проводимости

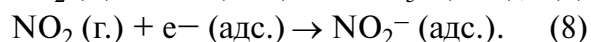
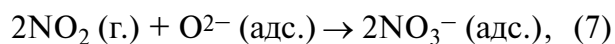


Данный процесс приводит к истощению зоны проводимости и к повышению электрического сопротивления композита.

При воздействии на сенсор газов восстановительной природы, например, водорода (H_2), метана (CH_4) или оксида углерода (CO), высвобождается электрон в зону проводимости полупроводникового материала и сопротивление чувствительного элемента снижается:



При воздействии на сенсор диоксида азота происходит взаимодействие молекул NO_2 с поверхностными ионами кислорода или электронами с поглощением электрона, так что сопротивление чувствительного элемента растет [41]:



В настоящее время нет общепринятого описания механизма газовой чувствительности композитов на основе полупроводникового оксида и графена. В качестве одной из возможных причин повышения отклика

и снижения рабочей температуры композита по сравнению с индивидуальным оксидом предлагается рассмотрение синергетического эффекта вследствие электронного взаимодействия (в том числе образования химических связей, например, слабых связей $\text{In}-\text{O}-\text{C}$ на межфазных границах зерен In_2O_3 и графена). Перенос электронов от оксида к графену приводит к образованию пространственно разделенных положительно и отрицательно заряженных областей и перераспределению концентрации электронов. Увеличение концентрации свободных электронов позволяет адсорбировать большее число молекул окислительных газов, уменьшение — восстановительных [41–43]. Стабильность различных адсорбированных ионов кислорода (O^- , O_2^- и $\text{O}_2^{\cdot-}$) с разной реакционной способностью зависит от природы полупроводникового оксида и рабочей температуры. Добавление дефектного графена может увеличить скорость образования адсорбированных ионов кислорода на поверхности полупроводника, способствуя повышению газовой чувствительности [22, 44, 45]. Кроме того, листы графена с большой площадью поверхности создают иерархическую наноструктуру, тем самым облегчая диффузию молекул газа [31].

Известны две основные методики измерения сенсорного отклика в составе чувствительных элементов сенсоров, как одноэлектродных, так и двухэлектродных. По первому способу измеряется напряжение на токоподводах сенсора, помещенного в камеру, через которую подается воздух, при различных токах нагрева — как правило, от 10 мВ до тока предварительного обжига сенсора (в нашем случае 140 мВ). Затем сенсор извлекается из камеры с воздухом и помещается в камеру с испытуемой газовой смесью, после чего повторно измеряется напряжение при тех же токах нагрева. После этого рассчитывается отклик по формулам (1) или (2).

По второму способу сенсор помещают в камеру с искусственным воздухом и в камеру с испытуемой смесью, при этом записываются значения напряжения при каждом токе нагрева отдельно в каждой камере. Результат расчета величины отклика по фор-

мулам (1) или (2) для всех известных сенсоров на основе оксидных композитов, а также для индивидуального оксида индия в обоих случаях практически совпадает. Однако для сенсоров In_2O_3 /графен в случае измерений по первому способу (использован в данной работе) отклик оказывался значительно выше. Данный эффект отражает, вероятно, особенности электронного переноса в графеновой фазе. На практике это означает необходимость использования специальных режимов нагрева (когда перед снятием показаний сенсор разогревается меняющимся постоянным током), в частности метода импульсного нагрева, с целью получения наиболее высокого сигнала сенсора.

Интересно отметить, что формирование композита In_2O_3 /графен по использованной в данной работе методике привело к незначительному увеличению напряжения сенсоров на воздухе по сравнению с сенсорами на основе индивидуального In_2O_3 , в то время как использованная ранее методика [31] приводила к снижению сопротивления сенсоров. Этот эффект может быть использован для подбора оптимального напряжения сенсоров исходя из требований конструкции конкретных газоаналитических приборов.

Потребляемая мощность сенсоров при рабочих токах нагрева 90–120 мА, независимо от способа формирования композита, не превышала 200 мВт. Эффект снижения времен срабатывания и восстановления сенсоров, содержащих в чувствительном элементе добавку графена, подлежит обсуждению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь–гель-методом получены композиты оксида индия с графеном, представляющие собой двухфазную систему с размером кристаллитов оксида индия 7–12 нм. Установлено, что микроструктура композита зависит от способа его формирования.

Изготовленные с применением композита одноэлектродные газовые сенсоры демонстрируют значительно более высокие отклики по сравнению с сенсорами из оксида индия. При этом наибольший отклик к метану наблюдается в случае 2.0 мас. % графена, к диоксиду азота — 4.0 мас. %.

Рабочая температура (температура максимального отклика) сенсоров на основе полученного композита при детектировании NO₂ ниже, чем у In₂O₃, а оптимальная температура предварительного обжига составляет 450 °C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовом содействии Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (договор X21MC-012).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Korotcenkov G.* Practical Aspects in Design of One-Electrode Semiconductor Gas Sensors: Status Report // *Sens. Actuators, B.* 2007. V. 121. № 2. P. 664–678.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.04.092>
2. *Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S.* Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene // *Nature Mater.* 2007. V. 6. № 10. P. 652–655.
<https://doi.org/10.1038/nmat1967>
3. *Dutta D., Hazra A., Hazra S.K., Das J., Bhattacharyya S., Sarkar C.K., Basu S.* Performance of a CVD Grown Graphene-based Planar Device for a Hydrogen Gas Sensor // *Meas. Sci. Technol.* 2015. V. 26. № 11. P. 115104.
<https://doi.org/10.1088/0957-0233/26/11/115104>
4. *Yavari F., Castillo E., Gullapalli H., Ajayan P.M., Koratkar N.* High Sensitivity Detection of NO₂ and NH₃ in Air Using Chemical Vapor Deposition Grown Graphene // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. № 20. P. 203120.
<https://doi.org/10.1063/1.4720074>
5. *Yu K., Wang P., Lu G., Chen K.H., Bo Zh., Chen J.* Patterning Vertically Oriented Graphene Sheets for Nanodevice Applications // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. № 6. P. 537–542.
<https://doi.org/10.1021/jz200087w>
6. *Dai J., Yuan J., Giannozzi P.* Gas Adsorption on Graphene Doped with B, N, Al, and S: A Theoretical Study // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. № 23. P. 232105.
<https://doi.org/10.1063/1.3272008>
7. *Ricciardella F., Vollebregt S., Polichetti T., Miscuglio M., Alfano B., Miglietta M., Massera E., Di Francia G., Sarro P.* Effects of Graphene Defects on Gas Sensing Properties towards NO₂ Detection // *Nanoscale.* 2017. V. 9. № 18. P. 6085–6093.
<https://doi.org/10.1039/c7nr01120b>
8. *Salehi-Khojin A., Estrada D., Lin K., Bae M., Xiong F., Pop E., Masel R.* Polycrystalline Graphene Ribbons as Chemiresistors // *Adv. Mater.* 2011. V. 24. № 1. P. 53–57.
<https://doi.org/10.1002/adma.201102663>
9. *Zou Y., Wang Q., Xiang C., Tang Ch., Chu H., Qui Sh., Yan E., Xu F., Sun L.* Doping Composite of Polyaniline and Reduced Graphene Oxide with Palladium Nanoparticles for Room-Temperature Hydrogen-Gas Sensing // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. № 11. P. 5396–5404.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.02.023>
10. *Simon I., Haiduk Y., Mülhaupt R., Pankov V., Janiak Ch.* Selected Gas Response Measurements Using Reduced Graphene Oxide Decorated with Nickel Nanoparticles // *Nano Mater. Sci.* 2021. V. 3. № 4. P. 412–419.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.03.004>
11. *Kim H.W., Kwon Y.J., Mirzaei A., Kang S.Y., Choi M.S., Bang J.H., Kim S.S.* Synthesis of Zinc Oxide Semiconductors-Graphene Nanocomposites by Microwave Irradiation for Application to Gas Sensors // *Sens. Actuators, B.* 2017. V. 249. P. 590–601.
<https://doi.org/10.1016/J.SNB.2017.03.149>
12. *Bhati V.S., Ranwa S., Rajamani S., Kumari K., Raliya R., Biswas P., Kumar M.* Improved Sensitivity with Low Limit of Detection of Hydrogen Gas Sensor Based on rGO Loaded Ni Doped ZnO Nanostructures // *Nanostruct. ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. № 13. P. 11116–11124.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b17877>
13. *Zhang Z., Zou R., Song G., Yu L., Chen Z., Hu J.* Highly Aligned SnO₂ Nanorods on Graphene Sheets for Gas Sensors // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 43. P. 17360–17365.
<https://doi.org/10.1039/C1JM12987B>
14. *Majhi S.M., Mirzaei A., Kim H.W., Kim S.S.* Reduced Graphene Oxide (rGO)-Loaded Met-

- al-Oxide Nanofiber Gas Sensors: An Overview // *Sensors*. 2021. V. 21. № 4. P.1352.
<https://doi.org/10.3390/s21041352>
15. Barsan N., Koziej D., Weimar U. Metal Oxide-Based Gas Sensor Research: How to? *Sensors and Actuators B: Chemical* // *Sens. Actuators, B*. 2007. V. 121. № 1. P. 18–35.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047>
 16. Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonja A., Binions R. Metal Oxide Semi-conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring // *Sensors*. 2010. V. 10. № 6. P. 5469–5502.
<https://doi.org/10.3390/s100605469>
 17. Kumar R., Al-Dossary O., Kumar G., Umar A. Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas-Sensor Applications: A Review // *Nano-Micro Lett.* 2015. V. 7. № 2. P. 97–120.
<https://doi.org/10.1007/s40820-014-0023-3>
 18. Gurlo A., Bârsan N., Ivanovskaya M., Weimar U., Göpel W. In₂O₃ and MoO₃–In₂O₃ Thin Film Semiconductor Sensors: Interaction with NO₂ and O₃ // *Sens. Actuators, B*. 1998. V. 47. № 1–3. P. 92–99.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00033-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00033-1)
 19. Qurashi A., El-Maghraby E.M., Yamazaki T., Kikuta T. Catalyst Supported Growth of In₂O₃ Nanostructures and Their Hydrogen Gas Sensing Properties // *Sens. Actuators, B*. 2010. V. 147. № 1. P. 48–54.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.024>
 20. Chu D., Zeng Y.-P., Jiang D., Masuda Y. In₂O₃–SnO₂ Nano-Toasts and Nanorods: Precipitation Preparation, Formation Mechanism, and Gas Sensitive Properties // *Sens. Actuators, B*. 2009. V. 137. № 2. P. 630636.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.12.063>
 21. Yoon H.J., Jun D.H., Yang J.H., Yang X., Zhou Z., Yang S.S., Cheng M.M.C. Carbon Dioxide Gas Sensor Using a Graphene Sheet // *Sens. Actuators, B*. 2011. V. 157. № 1. P. 310–313.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.035>
 22. Sun D., Luo Y., Debligny M., Zhang C. Graphene-Enhanced Metal Oxide Gas Sensors at Room Temperature: A Review // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. V. 9. № 1. P. 2832–2844.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.9.264>
 23. Han M., Liu W., Qu Y., Du L., Wei H. Graphene Oxide–SnO₂ Nanocomposite: Synthesis, Characterization, and Enhanced Gas Sensing Properties // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2017. V. 28. № 22. P. 1697316980.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7619-6>
 24. Haiduk Y., Khort A., Lapitskaya V., Kuznetsova T., Moskovskikh D., Savitsky A., Lapchuk N., Makhavikou M., Pankov V. WO₃–Graphene–Cu Nanocomposites for CO, NO₂ and Acetone Gas Sensors // *Nano-Struct. Nano-Objects*. 2022. V. 29. P. 100824.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100824>
 25. Yamazoe N. New Approaches to Improvement Semiconducting Gas Sensors // *Sens. Actuators, B*. 1991. V. 5. № 1–4. P. 7–19.
[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80213-4](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80213-4)
 26. Fine G.F., Cavandagh L.M., Afonja A., Binions R. Metal Oxide Semi-conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring // *Sensors*. 2010. V. 10. № 6. P. 54695502.
<https://doi.org/10.3390/s100605469>
 27. Yamazoe N., Shimanoe K. Theory of Power Laws for Semiconductor Gas Sensors // *Sens. Actuators, B*. 2008. V. 128. № 2. P. 566573.
<https://doi.org/10.1016/J.SNB.2007.07.036>
 28. Korotcenkov G., Cho B.K. Instability of Metal Oxide-based Conductometric Gas Sensors and Approaches to Stability Improvement (Short Survey) // *Sens. Actuators, B*. 2011. V. 156. № 2. P. 527–538.
<https://doi.org/10.1016/J.SNB.2011.02.024>
 29. Yang W., Wan P., Zhou X., Hu J., Guan Y., Feng L. Additive-Free Synthesis of In₂O₃ Cubes Embedded into Graphene Sheets and Their Enhanced NO₂ Sensing Performance at Room Temperature // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. № 23. P. 21093–21100.
<https://doi.org/10.1021/am505949a>
 30. Choi M.S., Mirzaei A., Bang J.H., Oum W., Kim S.S., Kim H.W. Improvement of NO₂ Sensing Properties in Pd Functionalized Reduced Graphene Oxides by Electron-Beam Irradiation // *Front. Mater.* 2019. V. 6. Article P. 197.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00197>
 31. Гайдук Ю.С., Усенко А.Е., Рутковская Л.С., Голодок Р.П., Тимоненкова А.С., Паньков В.В. Композиция оксида индия с графеном, полученная золь-гель методом, и одноэлектродные газовые сенсоры на ее основе // *Журн. неорганич. химии*. 2023. Т. 68. № 1. С. 145–154.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601365>

32. *Новиков В.П., Кирик С.А.* Низкотемпературный способ получения графена // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 12. С. 4446. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/12591>. Дата доступа: 15.01.2023.
33. *Marezio M.* Refinement of the Crystal Structure of In_2O_3 at Two Wavelengths // *Acta Crystallogr.* 1966. V. 20. № 6. P. 723–728. <https://doi.org/10.1107/S0365110X66001749>
34. *Khan M., Khan W., Ahamed M., AlSalhi M., Ahmed T.* Crystallite Structural, Electrical and Luminescent Characteristics of Thin Films of In_2O_3 Nanocubes Synthesized by Spray Pyrolysis // *Electron. Mater. Lett.* 2013. V. 9. № 1. P. 5357. <https://doi.org/10.1007/s13391-012-2088-9>
35. *Ivanovskaya M.I., Ovodok E.A., Kotsikau D.A.* Sol–Gel Synthesis and Features of the Structure of $\text{Au–In}_2\text{O}_3$ Nanocomposites // *Glass Phys. Chem.* 2011. V. 37. № 5. P. 560–567. <https://doi.org/10.1134/S1087659611050051>
36. *Sobotta H., Neumann H., Kiin G., Riede V.* Infrared Lattice Vibrations of In_2O_3 // *Cryst. Res. Technol.* 1990. V. 25. № 1. P. 61–64. <https://doi.org/10.1002/crat.2170250112>
37. *Liu Y., Ma X., Wang Sh., Gong J.* The Nature of Surface Acidity and Reactivity of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ and $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{–SiO}_2$ for Transesterification of Dimethyl Oxalate with Phenol: A Comparative Investigation // *Appl. Catal., B.* 2007. V. 77. № 12. P. 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.07.011>
38. *Wall M.* The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness // *Thermo Fisher Scientific.* 2011. [https://www.researchgate.net/publication/368591264_The_Raman_Spectroscopy_of_Graphene_and_](https://www.researchgate.net/publication/368591264_The_Raman_Spectroscopy_of_Graphene_and_the_Determination_of_Layer_Thickness)
- [the_Determination_of_Layer_Thickness](https://www.researchgate.net/publication/368591264_The_Determination_of_Layer_Thickness) Дата доступа: 28.10.2022.
39. *Мычко Д.И., Лычковский Ю.Н., Каркоцкий Г.Ф., Боборики Н.Е.* Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 4. Минск: БГУ, 2008. <https://elib.bsu.by/handle/123456789/20740>
40. *Malchenko S.N., Lychkovsky Y.N., Baykov M.V.* In_2O_3 -based Gas Sensors // *Sens. Actuators, B.* 1993. V. 13. № 1–3. P. 159161. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(93\)85350-j](https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)85350-j)
41. *Румянцев М.И., Макеева Е.А., Гаськов А.М.* Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности // *Рос. хим. журн.* 2008. Т. 52. № 2. С. 122–129.
42. *Zhang H., Feng J.C., Fei T., Liu S., Zhang T.* SnO_2 Nanoparticles-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for NO_2 Sensing at Low Operating Temperature // *Sens. Actuators, B.* 2014. V. 190. P. 472–478. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.067>
43. *Yuan W.J., Liu A.R., Huang L., Li Ch., Shi G.* High-Performance NO_2 Sensors Based on Chemically Modified Graphene // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. № 5. P. 766–771. <https://doi.org/10.1002/adma.201203172>
44. *Jie X., Zeng D., Zhang J., Xu K., Wu J., Zhu B., Xie Ch.* Graphene-wrapped WO_3 Nanospheres with Room-Temperature NO_2 Sensing Induced by Interface Charge Transfer // *Sens. Actuators, B.* 2015. V. 220. P. 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.047>
45. *Qi P., Wang Z., Wang R., Xu Y., Zhang T.* Studies on QCM-type NO_2 Gas Sensor Based on Graphene Composites at Room Temperature // *Chem. Res. Chin. Univ.* 2016. V. 32. № 6. P. 924928. <https://doi.org/10.1007/s40242-016-6129-z>