

УДК 546.814-31

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ОТ ВЛАЖНОСТИ АТМОСФЕРЫ

© 2010 г. А. В. Адакимчик*, Н. И. Горбачук*, М. И. Ивановская**, Д. А. Котиков**, М. Г. Лукашевич*, В. Б. Оджаев*, Ю. В. Сидоренко*

*Белорусский государственный университет, Минск

**НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск

E-mail: odzaev@bsu.by

Поступила в редакцию 03.04.2009 г.

Исследовано влияние влажности на электрофизические характеристики пленочных композитов $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных золь–гель-методом. Установлено, что на воздухе при комнатной температуре электропроводность композитов определяется в основном электропроводностью слоя адсорбированной воды. Показано, что электропроводность изменяется на несколько порядков при изменении влажности воздуха от 40 до 98%, при этом время установления стационарного значения электропроводности не превышает нескольких десятков секунд, что позволяет рассматривать пленочные композиты $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в качестве перспективного материала для высокочувствительных быстродействующих датчиков влажности.

Нанокompозиты на основе $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$, представляющие собой высокодисперсные частицы оксидов железа в аморфной пленке диоксида кремния, являются удобными объектами для изучения магнитных явлений, обусловленных наноразмерным состоянием магнитной фазы, поскольку матрица SiO_2 обеспечивает стабилизацию наночастиц Fe_2O_3 [1, 2]. Представляет интерес также изучение оптических [3] и каталитических [4] свойств таких систем. Одним из возможных методов создания подобных объектов является золь–гель-технология, предусматривающая получение золь индивидуальных гидроксидов железа и кремниевой кислоты, их смешение с последующей термообработкой [5]. Отличительной особенностью нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$, полученных таким методом, является возможность стабилизации наночастиц оксида железа с заданной структурой ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) без примеси других фаз.

В [6] показано, что в нанокompозите $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (до 8 мас.% Fe_2O_3) фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размерами частиц до 5 нм стабильна в интервале температур 300–900°C. В отсутствие SiO_2 переход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в наноразмерном оксиде происходит при 460°C. Диоксид кремния, синтезированный золь–гель-методом и модифицированный аэросилом, обладает высокой удельной поверхностью и открытой пористостью, что положительно влияет на функциональные свойства материалов на его основе (сенсорные, каталитические и др.). Развитая поверхность и высокая гидрофильность диоксида кремния [7] способствуют значительной адсорбции молекул воды, изменяя электро-

физические свойства композиционных материалов, что может представлять интерес для разработки на их основе сенсоров влажности.

Поиск материалов, пригодных для малоинерционных и высокочувствительных сенсоров влажности, является актуальной задачей [8, 9]. Для ее успешного решения необходимо изучить механизмы электропроводности композитных материалов во влажной воздушной среде и определить роль структурной и адсорбированной воды в переносе заряда. Известны работы, посвященные исследованию процессов токопереноса в спеченных оксидных системах ZnO--TiO_2 [10] и ZnO [11] при контакте их с жидкой средой. Процессы на границе “твердая фаза/влажная воздушная среда” в случае тонкопленочного материала $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$, не обладающего полупроводниковыми свойствами, могут иметь иную природу, чем в указанных выше системах с полупроводниковыми свойствами.

Цель работы – изучение влияния влажности воздушной среды на электрические характеристики пленочных нанокompозитов $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированных золь–гель-методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки композитов $\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 мас.% Fe_2O_3) толщиной ~200 нм получали нанесением смеси золь $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ методом центрифугирования на поверхность ситалловых подложек (4.2 × 25.4 × 0.8 мм), снабженных Pt-электродами со встречно-штыревой геометрией на лицевой стороне. После сушки подложки с

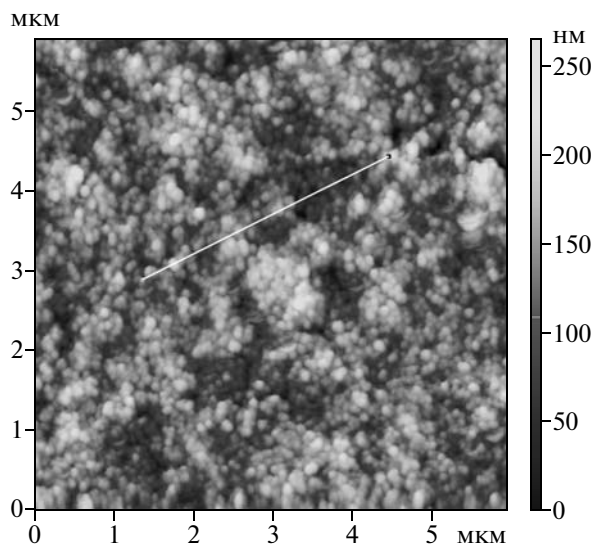


Рис. 1. Поверхность пленки $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Изображение получено с помощью атомного силового микроскопа.

пленкой прогревали на воздухе при 400°C (6 ч). Такая термообработка обеспечивает переход $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, по данным термического анализа и магнитных измерений он завершается в нанокompозите при 300°C [6].

Морфология поверхности исследовалась методом атомно-силовой микроскопии при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ в полуконтактном резонансном режиме на частоте 145 кГц микроскопом Solver P147. Использовались кантилеверы серии NSG 01 с радиусом закругления 10 нм. Обработка результатов проводилась с помощью программного обеспечения НТ-МДТ.

На постоянном токе сопротивление образцов измеряли в режиме стабилизированного напряжения. Измерения модуля импеданса $|Z|$ и угла сдвига фаз φ на переменном токе выполняли в диапазоне частот $f = (25\text{--}10^6)$ Гц на приборе E7–20. Амплитуда синусоидального сигнала составляла 40 мВ. Измерения проводили в замкнутом объеме (~ 0.1 дм³) при температуре $\approx 22^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $\sim 40, 60, 75, 90$ и 98% . Воздушную среду с требуемой относительной влажностью создавали в замкнутых сосудах над водными растворами глицерина с разной концентрацией. Величину относительной влажности контролировали измерителем влажности Testo 625. Для изучения роли адсорбированной воды в изменении электропроводности композитов проводили измерения при комнатной и повышенных температурах ($\sim 80^\circ\text{C}$), а также в атмосфере с относительной влажностью 30% .

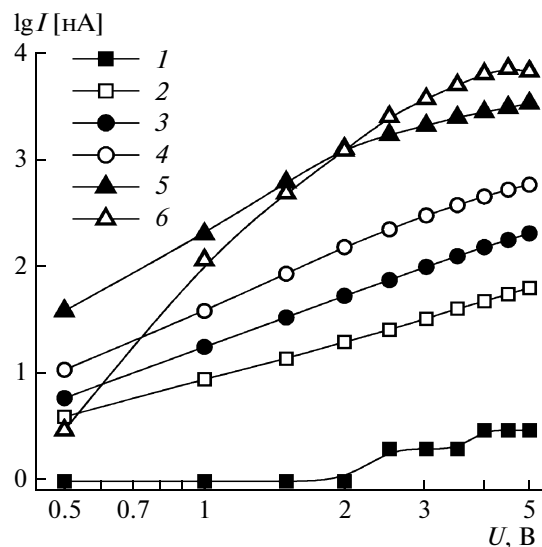


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики пленок $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 мас. % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) при влажности воздуха 30 (1), 40 (2), 60 (3), 75 (4), 90 (5), 98% (6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным атомно-силовой микроскопии, полученные после прогрева при 400°C пленки $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеют глобулярную структуру с размерами глобул SiO_2 15–25 нм (рис. 1). Частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на снимке различить невозможно по причине их значительно меньших размеров, чем размеры SiO_2 . Кроме того, частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ распределены внутри пористой структуры SiO_2 . Размер частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2–4 нм) и их распределение в порах SiO_2 установлены ранее методом просвечивающей электронной микроскопии. Магнитные измерения методом сквид-магнитометрии находятся в хорошем соответствии с данными электронной микроскопии о структуре образцов $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12].

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что увеличение влажности воздуха приводит к значительному росту проводимости — сопротивление пленок уменьшается примерно на два порядка при увеличении влажности от ~ 30 до 98% . При влажности 40–50% вольт-амперные характеристики (ВАХ) композитов практически линейны. Существенная нелинейность ВАХ наблюдается лишь при влажности воздуха $> 60\%$. В этом случае при увеличении разности потенциалов U , приложенной к образцу, наблюдается также временной дрейф силы тока I с выходом на стационарное значение в течение 10–100 с.

Направление дрейфа (в сторону больших либо меньших значений) зависит от величины приложенной разности потенциалов. При $|U| < 3$ В сила тока увеличивается (ВАХ — сверхлинейна), при $|U| > 3$ В — уменьшается (ВАХ — сублинейна). При

температурах измерения больших 80°C сопротивление образцов возрастает на несколько порядков (по сравнению с измерениями при комнатной температуре) и ВАХ становится линейной. Сушка образцов при комнатной температуре, но в условиях пониженной влажности, обеспечиваемых в закрытом объеме над силикагелем, приводит к увеличению сопротивления образцов и линеаризации ВАХ. Высушенные образцы сохраняют способность к последующей адсорбции воды, т.е. эффект изменения проводимости композитов при адсорбции воды является обратимым.

Нелинейность и временной дрейф вольт-амперных характеристик композитов $\text{SiO}_2-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут быть вызваны влиянием структурных и поверхностных ОН-групп, а также адсорбированных молекул воды [13]. Для поверхности исследованных пленок $\text{SiO}_2-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных из водных золей, характерна высокая гидрофильность. Содержание различных форм гидроксильных групп и воды в композитах $\text{SiO}_2-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ подтверждается данными ИК-спектроскопии [14].

Электропроводность композитов при наличии развитой поверхности, открытой пористости и большом содержании гидроксильных групп и адсорбированной воды должна быть преимущественно ионной, а присутствие сверх- и сублинейных участков на ВАХ композитов может вызываться либо электрохимическими процессами на Pt-электродах, либо разогревом влагосодержащего композита. Например, при токах меньших 10 мА разогрев образца вызывает рост подвижности гидроксильных ионов и ионов гидроксония в тонких пленках адсорбированной воды. Это приводит к формированию сверхлинейного участка ВАХ в интервале от -3 до $+3$ В. Дальнейший разогрев образца интенсифицирует испарение физически адсорбированной воды. Поэтому, если адсорбированные формы воды образуют “кластер”, связывающий два электрода, то испарение воды приводит к его разрушению и росту сопротивления по механизму, характерному для перколяционных систем [15]. Это проявляется в наличии сублинейного участка на ВАХ композитов при напряжениях $|U| > 3$ В.

Преимущественно ионный характер электропроводности композитов $\text{SiO}_2-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ подтверждается результатами измерений на переменном токе. На рис. 3 показаны зависимости действительной части импеданса Z' пленки $\text{SiO}_2-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от частоты f переменного тока. Зависимость I получена в ходе измерений при относительной влажности: 1 – 40, 2 – 60, 3 – 75, 4 – 90, 5 – 98%. В области частот $f \leq 10^3$ Гц зависимость Z' от влажности H выражена наиболее ярко и уменьшение

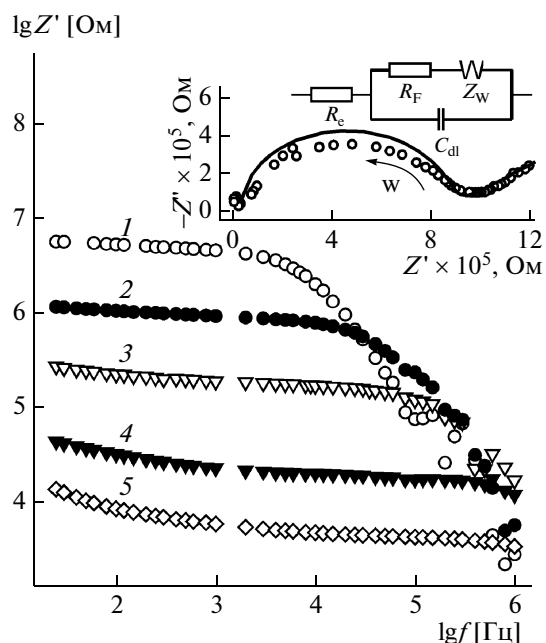


Рис. 3. Зависимости действительной части импеданса Z' пленок композитов $\text{SiO}_2-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 мас. % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) от частоты переменного тока f при влажности воздуха 40 (1), 60 (2), 75 (3), 90 (4), 98% (5). На вставке – эквивалентная схема замещения, годограф импеданса, построенный по результатам измерений пленок композитов при влажности воздуха 60%, (кружки) и зависимость его аппроксимирующая (сплошная линия).

действительной части импеданса при увеличении влажности от 40 до 98% составляет более двух порядков. Видно также, что для всех значений влажности наблюдается значительная дисперсия Z' .

На вставке рис. 3 кружками показан годограф (кривая 1) импеданса пленки $\text{SiO}_2-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, построенный по результатам измерения при влажности 60%. Вид годографов (наличие двух участков: полукруга и луча, наклоненного под углом $\sim 45^\circ$ к оси Z') позволяет утверждать, что основным механизмом переноса заряда во влажной композитной пленке является ионная электропроводность. Простейшей эквивалентной схемой (ЭС) замещения, описывающей проводимость электрохимической ячейки, является схема Эршлера–Рэндлса (см. вставку на рис. 3) для окислительно-восстановительной реакции, не осложненной адсорбционными явлениями [16, 17]. Схема включает в себя: резистор R_e соответствующий сопротивлению электролита (в нашем случае – сопротивлению адсорбированной пленки воды с растворенными в ней остаточными примесями), последовательно соединенную с ним параллельную цепь из конденсатора C_{dl} , введенного для учета емкости двойного электрического слоя на границе раздела электрод/электролит, а также последовательно соединенных резистора R_f (фарадеевское сопротивление переноса

Параметры элементов эквивалентной схемы замещения

Элемент ЭС	Влажность, %				
	40	60	75	90	98
R_e , Ом	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^4$	$(1.5 \pm 0.4) \times 10^4$	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^3$	$(7.4 \pm 0.6) \times 10^3$	$(2.9 \pm 0.3) \times 10^3$
R_F , Ом	$(4.63 \pm 0.05) \times 10^6$	$(8.3 \pm 0.2) \times 10^5$	$(1.48 \pm 0.05) \times 10^5$	$(1.14 \pm 0.05) \times 10^4$	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^3$
C_{dl} , Ф	$(3.5 \pm 0.1) \times 10^{-12}$	$(3.9 \pm 0.2) \times 10^{-12}$	$(4.6 \pm 0.3) \times 10^{-12}$	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-11}$	$(1.1 \pm 0.5) \times 10^{-10}$

заряда через границу электрод–электролит) и импеданса Варбурга Z_W .

Импеданс Варбурга зависит от частоты следующим образом: $Z_W = (1 - i)W\omega^{-0.5}$, где i – мнимая единица, $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота, W – частотно независимая часть импеданса. Тогда импеданс ячейки можно записать в виде [16, 17]:

$$Z = R_e + (i\omega C_{dl} + 1/[R_F + Z_W])^{-1}. \quad (1)$$

Для случая низких частот (в пределе $\omega \rightarrow 0$) в выражении (1) можно пренебречь всеми слагаемыми содержащими частоту в степени большей 0.5. Тогда имеем:

$$Z'' = 2W^2C_{dl} - R_e - R_F + Z'. \quad (2)$$

Выражение (2) описывает прямую с наклоном 45° к оси Z' , и пересекающей ее в точке $R_e + R_F - 2W^2C_{dl}$. Для случая высоких частот (в пределе $\omega \rightarrow \infty$) в выражении (1) пренебрегаем членами содержащими $\omega^{-0.5}$. Тогда

$$(Z' - R_e - R_F/2)^2 + Z''^2 = (R_F/2)^2. \quad (3)$$

Выражение (3) описывает окружность радиусом $R_F/2$, центр которой расположен на оси действительной части импеданса в точке $(0, R_e + R_F/2)$. Она

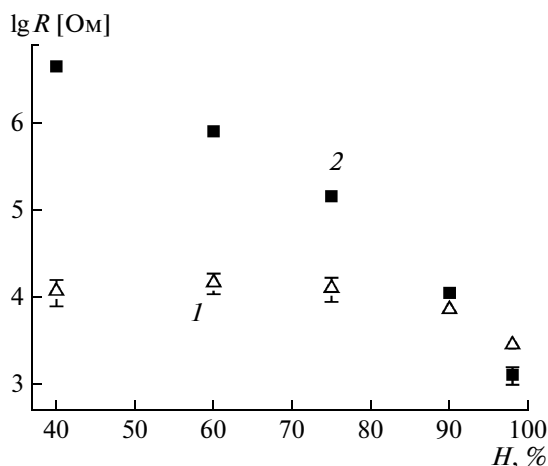


Рис. 4. Зависимости от влажности воздуха сопротивления R_e адсорбированной пленки воды (1) и фарадеевского сопротивления R_F (2).

отсекает на оси Z' отрезки, по которым можно определить величину сопротивлений R_e и $R_e + R_F$.

На вставке рис. 3 сплошной линией представлена зависимость, полученная аппроксимацией экспериментальных данных. Учитывая простейший вид эквивалентной схемы замещения, результаты аппроксимации можно считать удовлетворительными. Значения фарадеевского сопротивления R_F , сопротивления адсорбированной пленки воды R_e и емкости двойного электрического слоя C_{dl} , полученные аппроксимацией частотных зависимостей импеданса пленок $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, измеренных на воздухе с относительной влажностью ~40, 60, 75, 90 и 98%, приведены в таблице.

На рис. 4 показаны зависимости сопротивления R_e (1) пленки адсорбированной воды и фарадеевского сопротивления R_F (2) от относительной влажности воздуха H . Видно, что сопротивление R_F сильнее зависит от влажности воздуха, чем сопротивление R_e . Это может быть связано с тем, что пористая структура пленки анизотропна. Доминируют поры, ось которых направлена перпендикулярно плоскости пленки $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Тогда перенос заряда осуществляется по пленке воды (при малой влажности – по слою, включающему связанные ОН-группы [18]) толщиной d , покрывающей $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и непосредственно контактирующей с электродами только в порах. Сопротивление слоя адсорбированной воды на поверхности $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ будет обратно пропорционально толщине d . Фарадеевское сопротивление обратно пропорционально площади контакта. Если пренебречь капиллярными эффектами, то площадь контакта пленки воды и электрода пропорциональна $r^2 - d^2$, где r – средний радиус пор. Таким образом, при условии одинаковой адсорбции воды на поверхности и в порах пленки $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с ростом влажности сопротивление R_F должно уменьшаться быстрее, чем R_e , что и наблюдается в эксперименте.

Полученные результаты позволяют предположить возможность использования исследованных пленочных систем в качестве сенсоров влажности. Одной из важнейших характеристик промышленных сенсоров влажности является их быстродействие. Для определения перспективности пленок $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в качестве сенсоров была

выполнена серия экспериментов по измерению времени установления стационарного состояния электропроводности при ступенчатом изменении влажности (время релаксации τ_G). Согласно [9] значения τ_G определяли как время, необходимое для установления электропроводности на уровне 90% от нового стационарного значения. Измеряли как время нарастания электропроводности τ_{G1} (при увеличении влажности H от 30 до 40, 60, 75, 90, либо 98%), так и время спада τ_{G2} (при уменьшении влажности от значений H до 30%). Измерения проводили при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ и напряжении на структуре 1.5 В.

На рис. 5 представлены зависимости времени релаксации (нарастания — τ_{G1} и спада — τ_{G2}) электропроводности от влажности воздуха. Обращает на себя внимание два обстоятельства: во-первых, время нарастания электропроводности больше времени спада, во-вторых, при увеличении влажности τ_{G1} растет, а τ_{G2} — уменьшается. Известно, что явление капиллярной конденсации пара в тонких порах твердых адсорбентов происходит при давлениях меньших, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью [19]. По этой причине можно ожидать противоположного эффекта в изменении указанных величин. Поэтому наиболее вероятной причиной превышения τ_{G1} над τ_{G2} и противоположного хода их зависимостей от H является разогрев влажных пленок $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ протекающим через них электрическим током. Действительно, разогрев пленок пропорционален их проводимости, которая в свою очередь возрастает по мере увеличения влажности. Повышение температуры пленок замедляет процесс адсорбции и ускоряет процесс десорбции, причем с увеличением влажности (а значит и проводимости) эффект должен усиливаться. В поддержку данной гипотезы говорит отмеченный выше факт нестабильности и временного дрейфа ВАХ, а также то, что анализ кинетики нарастания и спада электропроводности показал их не экспоненциальный характер.

Из данных, представленных на рис. 5 следует, что величина как τ_{G1} , так и τ_{G2} менее 60 с при всех величинах влажности, а для $H < 75\%$ не превышает 10 с. Это является вполне достаточным для большинства областей использования датчиков влажности [9]. Отметим также, что явление саморазогревания сенсоров влажности при соответствующей методике калибровки и использовании микропроцессорной техники может представлять интерес при разработке быстродействующих автоматизированных систем контроля.

Таким образом, результаты исследований показали, что наноконкомпозиты $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут быть использованы в качестве материала для резистивных сенсоров влажности воздушной среды. Установлена высокая чувствительность электропроводности пленок $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ к парам воды в воздухе.

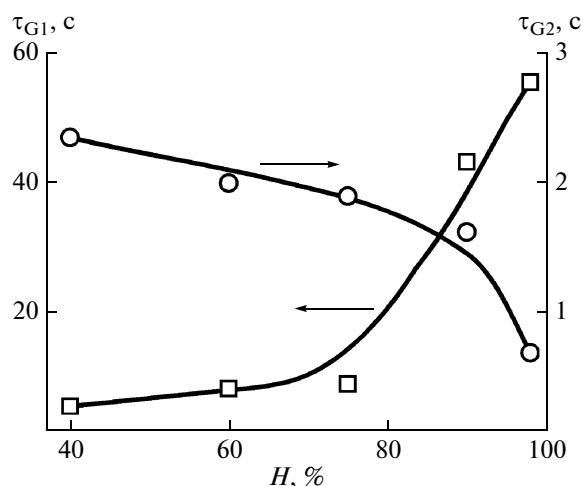


Рис. 5. Зависимости времени нарастания τ_{G1} и спада τ_{G2} электропроводности от влажности воздуха пленок $\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (8 мас. % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Показано, что сопротивление пленок при увеличении относительной влажности от ~ 30 до 98% изменятся на два порядка, а время релаксации электропроводности при изменении влажности составляет ~ 10 с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздаев И.П. Нанотехнология: физикохимия кластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Комкнига, 2006. С. 522.
2. Cannas C., Gatteschi D., Musini A. et al. // J. Phys. Chem. B. 1988. V. 102. P. 7721.
3. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А. и др. // Докл. АН. Сер. хим. 2007. Т. 415. № 2. С. 206.
4. Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И., Смирнов В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 10. С. 1705.
5. Ivanovskaya M. // Electron Technology. 2000. V. 33. № 1/2. P. 108.
6. Паньков В.В., Ивановская М.И., Котиков Д.А. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. Вып. 3 / Под ред. О.А. Ивашкевича. Минск, 2008. С. 24.
7. Айлер Р. Химия кремнезема: В 2 ч. М.: Мир, 1982. Ч. 2. 712 с.
8. Подлепецкий Б.И., Симаков А.Б. // Зарубежная электронная техника. 1987. № 2. С. 64.
9. Фрайден Дж. Современные датчики: Справочник. М.: Техносфера, 2005. 592 с.
10. Глот А.Б. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 8. С. 985.
11. Куприянов Л.Ю. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 715.

12. *Ivanovskaya M., Kotsikau D., Pankov V., Lyubina J.* // Proc. 7th Intern. Conf. "Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers": Vancouver, Canada, 2008. P. 139.
13. *Kohl D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 42. P. R125.
14. *Ivanovskaya M., Kotsikau D., Pankov V.* // Intern. Conf. Functional Materials (ICFM-2007): Krym, Ukraine, 2007. P. 416.
15. *Горбачук Н.И., Гурин В.С., Поклонский Н.А.* // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27. № 6. С. 762.
16. Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems/Ed. by J. R. Macdonald. N.Y.: Wiley, 1987. 346 p.
17. *Графов Б.М., Укше Е.А.* Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. 128 с.
18. *Sodolski H., Kozłowski M.* // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 194. № 1. P. 241.
19. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 2004. 445 с.