

Е.А. Генкина, Э.В. Панов, А.В. Смаглий, Т.С. Глушак

СОСТАВ И ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ОЛОВА, ДОПИРОВАННОГО СУРЬМОЙ И ВИСМУТОМ

Обсуждается влияние типа прекурсора на эффективность допирования и выход при синтезе нанокристаллического диоксида олова в нитратном расплаве. Показано, что квантоворазмерные эффекты, характерные для кристаллитов с $d < 10$ нм, обеспечивают высокие скорости, а оптимальные температуры и допирующие добавки — селективность газовых Red-Ox-реакций с участием кетонов и спиртов на синтезированных в расплавах фазах $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$).

Широкозонный полупроводник SnO_2 (n -типа) широко применяется в чувствительных элементах газовых сенсоров адсорбционно-кондуктометрического типа — наиболее простых и эффективных [1]. Причина такой востребованности материала на основе SnO_2 заключается в высоких коррозионной стойкости и адсорбционной активности SnO_2 в условиях протекания на нем газовых реакций, участия в них электронов зоны проводимости SnO_2 . Последние обуславливают сильную зависимость поверхностной проводимости (G) SnO_2 от количества адсорбированных на поверхности молекул газа. Эффект сильной зависимости G от кинетики и механизма процесса адсорбции формирует отклик газового сенсора. Первый шаг в оптимизации этого отклика — использование в чувствительных элементах нанокристаллов диоксида олова, то есть реализация размерного эффекта в полупроводниках [2], придающего материалу каталитическую активность. Второй — допирование нанокристаллов в процессе их роста с целью получения однородного нанодисперсного сложного оксида, селективного к конкретной реакции. Оба эти приема можно совместить при синтезе нанодисперсных SnO_2 в ионных расплавах [3].

Цель настоящей работы — оценить эффект изменения электропроводности нанокристаллических фаз в системах Sn—Sb—O и Sn—Bi—O в зависимости от условий синтеза при адсорбции на них воздуха и его смесей с некоторыми кетонами и спиртами.

Для оптимизации процесса синтеза и функциональных свойств порошков SnO_2 выполнен синтез с различными прекурсорами (хлоридами, нитратами, гидроксидами), для характеристики целевого продукта — химический и рентгенофазовый анализ (РФА, ДРОН-3М), электронная микроскопия (JEM 100 CX II). Электропроводность пленок $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$) измеряли

зондовым методом при постоянном токе с помощью оригинальной установки. Эти пленки осаждали из полимерной суспензии на диэлектрические подложки по методике [3], толщина пленок $\delta \leq 100$ мкм. После нанесения омических контактов образцы помещали в камеру, подключенную к установке для поддержания заданных газовой среды и температуры, и при заданном постоянном напряжении на образце измеряли ток I (мкА), проходящий через него в диапазоне температур 20—300 °С. При этом вычисленное сопротивление образцов составляло 10^4 — 10^6 Ом (для разных составов и температур) при размере пленки 1×2.5 см. В качестве среды синтеза (и окислителя) использовали расплав KNO_3 при 450—500 °С, в качестве прекурсоров — хлориды, нитраты, гидроксиды олова, сурьмы, висмута.

Испытаны две схемы синтеза: с прекурсорами $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1) и с прекурсорами $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (2), которые вводили в расплав KNO_3 . Согласно дериватограммам, характер взаимодействия этих прекурсоров с расплавом KNO_3 и между собой существенно различается. Помимо дегидратации, взаимодействие хлоридов с KNO_3 наблюдается еще до его плавления. Выход нанодисперсной фазы сложного оксида $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ низок (<10%), остальное — простые крупнодисперсные оксиды олова, висмута, сурьмы. Это происходит потому, что образование оксида олова и его доокисление до SnO_2 завершается уже при 250—280 °С, в то время как соединения сурьмы и особенно висмута еще термически устойчивы. В случае нитрата висмута на первой стадии взаимодействия (280—300 °С) из него удаляется гидратная вода, гидролиз соли не наблюдается. Разложение $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ начинается в интервале температур 300—350 °С, то есть после образования SnO_2 , а продукт реакции (BiONO_3) устойчив в расплаве KNO_3 до 500 °С. Поэтому выход целевого продукта — на-

нодисперсного $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ — низок. Напротив, взаимодействие прекурсоров гидроксидов Sb и Bi с хлоридом олова наблюдается уже при температуре его разложения с образованием нанодисперсных фаз со средним размером частиц 3 ($\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$) и 9 нм ($\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$) (по данным электронной микроскопии и уширению рефлексов рентгеновской дифракции). При этом в пределах концентраций Sb, Bi 1—5 % ат., по данным РФА, образуются твердые растворы Sb и Bi в SnO_2 .

Далее представляет интерес обсудить электрические свойства пленок SnO_2 , синтезированных по схеме (2). Для всех образцов характерен полупроводниковый тип проводимости: их электропроводность, определенная по методике [3] в атмосфере сухого воздуха в интервале 20—400 °С, монотонно увеличивается с ростом температуры. Характерно, что обратный ход (охлаждение) графиков $G(T)$ имеет воспроизводимый гистерезис. Это может означать десорбцию воды, которая освобождает центры адсорбции, зани-

маемые затем кислородом в форме O^{2-} ; при этом увеличивается G .

Механизм влияния газовых Red-Ox-реакций на электрофизические свойства допированного SnO_2 понятен из рис. 1, а. При обычных условиях в атмосфере воздуха на поверхности пленки SnO_2 образуется слой адсорбированного кислорода. Вначале происходит физическая адсорбция O_2 , переходящая в хемосорбцию, которая приводит к захвату электронов проводимости из приповерхностного слоя пленки SnO_2 по схеме: $0.5\text{O}_{2\text{газ}} \leftrightarrow \text{O}_{\text{адс}}$ и, далее, $\text{O}_{\text{адс}} + \lambda e^- \leftrightarrow \text{O}^{\lambda-}$, $\text{O}_{\text{адс}} + 2e^- \leftrightarrow \text{O}_{\text{адс}}^{2-}$.

Присутствие на поверхности SnO_2 хемосорбированного кислорода доказано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [1]: на спектрах РФС, помимо энергии связи электронов $E_{\text{св}}(01s) = 530.6$ эВ (SnO_2), есть пик $E_{\text{св}}(01s) = 532.6$ эВ ($\text{O}_{\text{адс}}$), соответствующий хемосорбированному кислороду. В результате хемосорбции O_2 и оттока электронов из зоны проводимости SnO_2 вблизи поверхности полупроводника образуется обедненный по носителям тока слой, протяженность (L) которого зависит от концентрации легирующей добавки (методики синтеза SnO_2) и количества адсорбированного кислорода (оно также влияет на концентрацию носителей и на величину поверхностного барьера V_s). Изменение обеих величин (L , V_s) при хемосорбции O_2 приводит к изменению поверхностной проводимости G SnO_2 , то есть к уменьшению G при замене вакуума (V) воздухом (A) (рис. 1, а). Важно, что хемосорбированный O_2 обладает большей реакционной способностью в Red-Ox-реакциях, чем кислород кристаллической решетки. Поэтому присутствие на поверхности n - SnO_2 следов других газов может также изменять электрофизические свойства полупроводника и, в итоге, величину G . Газы-восстановители (например, CO, этанол) делокализуют электроны с $\text{O}_{\text{адс}}^{2-}$ снижают концентрацию поверхностного кислорода и увеличивают G материала n -типа. Газы-окислители (например, CO_2 , ацетон) приводят к обратному эффекту.

Эти же данные (рис. 1, а) свидетельствуют о высокой скорости процессов адсорбции-десорбции кислорода: за 10 с амплитуда сигнала изменяется на 2/3 величины.

Исследование электрофизических свойств полученных пленок показало высокую чувствительность пленок с Sb к кетоновой, а пленок с Bi — к спиртовой группе (рис. 1, б, рис. 2), то есть селективность материалов в реакциях с кетона-

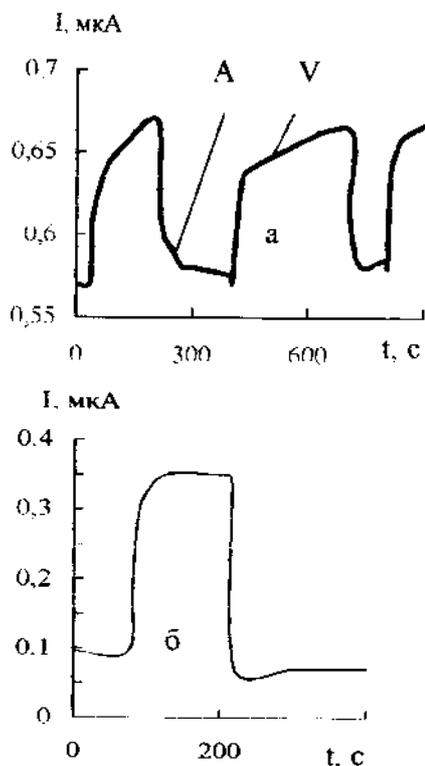


Рис. 1. Процесс релаксации тока: а — в образце нелегированного диоксида олова при изменении атмосферы воздуха на вакуум (10^{-2} мм.рт.ст., 20 °С; б — в образце $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_2$ при изменении атмосферы воздуха на атмосферу смеси паров этанола с воздухом (избыточное давление паров этанола — 0.15 атм; $T=254.3$ °С).

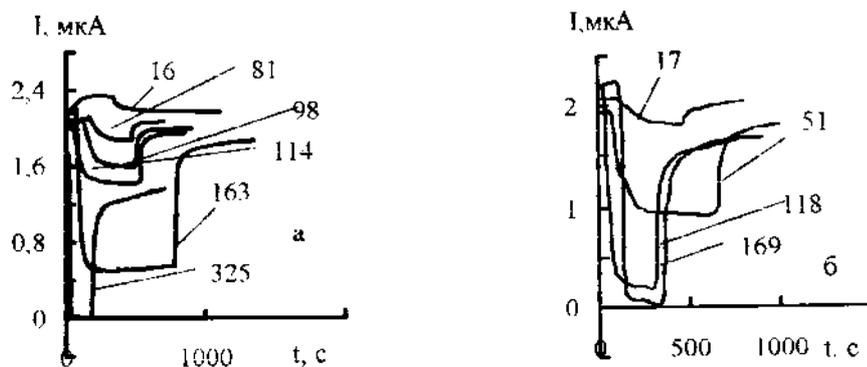


Рис. 2. Процесс релаксации тока в образце $\text{Sn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{O}_2$ при изменении атмосферы воздуха на атмосферу паров ацетона (а) и метилэтилкетона (б). Цифры у кривых — концентрации паров в $\text{мкг}/\text{см}^3$, $T=21^\circ\text{C}$.

ми и спиртами. При циклической смене состава газовой фазы быстро и обратимо изменяются значения G : при разбавлении воздуха парами кетон они монотонно уменьшаются, при разбавлении парами спиртов — возрастают.

РЕЗЮМЕ. Обговорюється вплив типу прекурсор на ефективність допування та вихід при синтезі нанокристалічного діоксиду стануму у нітратному розплаві. Показано, що квантоворозмірні ефекти, характерні для кристалітів з $d < 10$ нм, забезпечують високі швидкості, а оптимальні температури та допуючі добавки — селективність газових Red-Ox-реакцій за участю кетонів та спиртів на синтезованих у розплавах фазах $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Sb}, \text{Bi}$).

SUMMARY. The influence of the precursor type on the effectiveness of doping and nanocrystalline tin dioxide synthesize yield in the nitrate melt is discussed. It has been showed that quantumdimensional effects, which are typical for crystallites, that have diameter 10 nm, provide high speeds, and optimum temperatures and doping addings provide the selectivity of gas Red-Ox-reactions with participation of ketones and alcohols on the phases $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Sb}, \text{Bi}$), which have been synthesized in melts.

1. Гаськов А.М., Румянцев М.Н. // Неорганич. материалы. -2000. -36, № 3. -С. 369—378.
2. Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии. -1998. -67, № 2. -С. 125—139.
3. Генкина Е.А., Малеванный С.М., Панов Э.В. // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 3. -С. 11—13.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 07.06.2005

УДК 541.138+541.135.3

С.А. Кочетова, Н.И. Буряк, Н.Х. Туманова, С.В. Волков

ОСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНЫ В ВИДЕ ПОКРЫТИЙ ИЛИ ПОРОШКОВ МАКРО- И НАНОСТРУКТУРЫ ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВОВ

Исследовано электрохимическое поведение Pt в низкотемпературных расплавах на основе карбамида и ацетамида. Показано, что при электролизе карбамид-хлоридного расплава металл осаждается в виде гальванопокрытия макроструктуры. Электролиз расплавов на основе ацетамида позволяет получить платиновую чернь в виде мельчайших наноразмерных частичек либо в объеме расплава, либо на катоде в виде покрытия.

Металлы платиновой группы характеризуются рядом ценнейших свойств — высокой коррозионной стойкостью, жаропрочностью, ката-

литической активностью и др., и потому широко используются как при проведении научных исследований, так и в промышленности. Для умень-

© С.А. Кочетова, Н.И. Буряк, Н.Х. Туманова, С.В. Волков, 2006