

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ДИОКСИДА ОЛОВА, ДОПИРОВАННЫХ Mo, Bi, Pb. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА, ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЫ

Е.А. Генкина, С.М. Малёванный, Э.В. Панов

*Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского
Национальной академии наук Украины,
пр. Палладина, 32/34, 03680, Киев-142, Украина panov@ionc.kar.net*

В расплаве KNO_3 (723 K) синтезированы нанокристаллы SnO_2 (≤ 10 нм), допированные Mo, Bi, Pb. Образование твердого раствора Bi с SnO_2 приводит к возникновению вакансий кристаллической решетки и уменьшению кристаллов SnO_2 . Все допированные кристаллы SnO_2 чувствительны к хемосорбированному кислороду и парам этанола.

The nanocrystallines SnO_2 (≤ 10 нм) doped with Mo, Bi, Pb in KNO_3 melts (723 K) have been synthesized in KNO_3 melts (723 K). Formation of solide solution Bi with SnO_2 leads to appearance of vacancies and decrease of SnO_2 crystallines. All doped SnO_2 crystallines are sensitive to chemisorbed oxygen and ethanol vapour.

Введение

При адсорбции и десорбции газов происходит наиболее значительное возмущение энергетического состояния поверхностных слоев кристаллов. Чем больше отношение поверхности кристаллов к их объему, тем эффективнее работа сенсора и выше его чувствительность к газам [1]. Это одна из причин широкого использования кристаллических материалов нанометровых размеров в сенсорной электронике. Малый размер зерен обуславливает большую активную поверхность материала. Кроме этого, сами зерна могут иметь различные дефекты, например, вакансии, количество или распределение которых качественно иное, чем в крупных зернах размером 5 – 10 мкм и более [2]. Наконец, если размеры твердого тела по одному, двум или трем параметрам соизмеримы с некоторыми характерными физическими параметрами, имеющими размерность длины, то для соответствующих свойств будут иметь место размерные эффекты – комплекс явлений, вызывающих изменение свойств вещества вследствие изменения размера частиц и одновременно возрастания доли поверхностного вклада в общие свойства системы.

Одной из главных задач при разработке газовых сенсоров на основе оксидов металлов является оптимизация сенсорной чувствительности. На пути решения этой проблемы определенные перспективы открываются при использовании для создания чувствительных элементов нанокристаллов диоксида олова. Уникальность диоксида олова как материала для газовых сенсоров вызвана рядом его фундаментальных, физических и химических свойств [3]. Во-первых, он широкозонный полупроводник n-типа, вследствие чего электропроводность SnO_2 оказывается чрезвычайно чувствительной к состоянию поверхности как раз в области температур 300 – 800 K, при которой на поверхности оксидов наблюдаются окислительно-восстановительные реакции. Во-вторых,

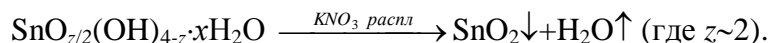
поверхность диоксида олова обладает высокими адсорбционными свойствами и реакционной способностью, которые обусловлены наличием свободных электронов в зоне проводимости полупроводника, поверхностных и объемных кислородных вакансий, а также активного хемосорбированного кислорода.

К чувствительным материалам газовых сенсоров предъявляется ряд требований, такие как монодисперсность, постоянство состава по всему объему частицы, размер частиц менее 10 нм (это условие реализации размерного эффекта – повышения каталитической активности материала), возможность введения допирующих добавок в процессе синтеза. Всем этим требованиям удовлетворяет новый метод синтеза в нитратных расплавах [4 – 6].

В настоящем сообщении обсуждаются данные по синтезу в нитратных расплавах нанопорошков диоксида олова, допированного оксидами Mo, Bi и Pb, способы получения толстых пленок на их основе, зависимость их электропроводности от температуры и состава газовой среды.

Методика эксперимента

В качестве исходных веществ для синтеза использовали хлориды олова, нитраты Mo, Bi и Pb, из которых осаждали гидроксиды. Образование гидроксидов происходило при взаимодействии солей с аммиаком. Далее, вследствие реакции гидроксидов олова, молибдена, висмута, свинца с расплавом нитрата калия образовывались нанодисперсные кристаллические фазы $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Mo, Bi, Pb). Схема проведения синтеза такова. Смесь гидроксидов Sn и допанта с нитратом калия (все «чда») в корундовых тиглях подвергали изотермической обработке при рабочей температуре 723 К в шахтной печи фирмы Карболит с терморегулятором КУП БАЙТ ТРП-08-ТП7. Взаимодействие в расплаве KNO_3 , как реакционной среде, протекает по схеме:



Концентрации изменяли в пределах 1 – 10 ат. % Mo, 2 – 20 % Bi, 1 – 5 % Pb. Использовали следующие методы исследования: для изучения взаимодействия солей Sn, Mo, Bi и Pb в расплаве KNO_3 применяли термический анализ (дериватограф «Q1500», ТГ, ДТА-зависимости), для установления фазового состава и среднего размера частиц $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (по формуле Шерера) – обрабатывали дифрактограммы порошков (дифрактометр «ДРОН-3», Cu, $\text{K}\alpha$ -излучение), морфологию частиц изучали электронной микроскопией («JEM 100 CX-II»), концентрацию допанта определяли химическим анализом, измерение электропроводности пленок $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ проводили на специально разработанном стенде (рис. 1) для испытания сенсорочувствительных элементов на основе пленок $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (СЭ). Стенд включал камеру для образца с контролируемой температурой и газовой средой, а также установку, обеспечивающую эти условия и считывание тока через образец (отклика сенсора).

Пленки SnO_2 на диэлектрической подложке получали методом седиментационного осаждения или по «screen-printing technology» из коллоидных растворов (раствор гранул PVDF в 1-метил-2-пирролидоне с добавкой порошка $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$). За этой операцией следовала сушка и термообработка (773 – 873 К) пленки. Измерение электросопротивления пленки выполняли зондовым методом на постоянном токе.

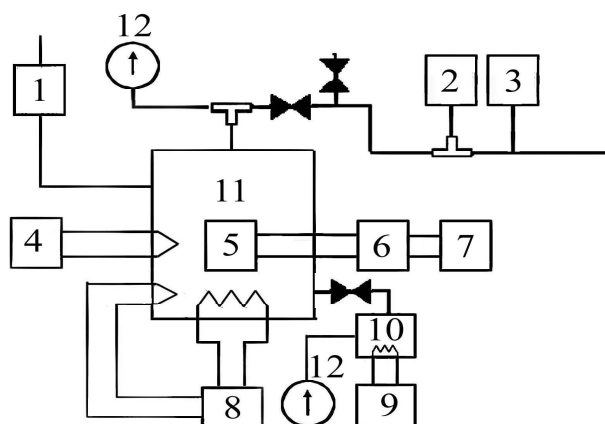


Рис. 1. Установка для тестирования газовых сенсоров: 1 – осушитель воздуха; 2 – форвакуумный насос; 3 – вакуумметр термомпарный; 4 – цифровой милливольтметр; 5 – образец; 6 – преобразователь сопротивления; 7 – самопишущий потенциометр; 8 – терморегулятор; 9 – источник питания нагревателя; 10 – емкость для анализта; 11 – герметичный корпус держателя образца; 12 – манометр.

Результаты и их обсуждение.

Особенности влияние допирующей добавки на фазовые и структурные свойства кристаллов SnO_2 можно проследить на примере висмута. На дифрактограммах всех образцов, полученных в расплаве нитрата калия, наблюдали существенное уширение дифракционных максимумов. Это указывает на то, что размеры кристаллов синтезированных порошков близки к 10 нм. Замечено, что при увеличении содержания Вi в образце растёт и полуширина дифракционных максимумов. Для расчета размеров кристаллов по форме дифракционных максимумов по уравнению Шерера ($d = 0,9\lambda (V \cos\theta)$) использовали образцы, полученные при одинаковых условиях синтеза (723 К, 1 ч выдержки, расплав нитрата калия). Для всех образцов проводили анализ профиля 3-х рефлексов (1 1 0); (1 0 1) и (2 1 1) для устранения влияния других факторов на уширение максимумов. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние содержания висмута на средний размер кристаллов SnO_2 .

Содержание Вi, ат. %	Средний размер кристаллов, нм
0	11,25
2	11,74
4	10,06
10	8,70
15	7,62
20	6,25

Наблюдали существенное уменьшение размера кристаллов с увеличением содержания висмута, что может свидетельствовать о преимущественном распределении висмута в поверхностных слоях кристалла.

Поскольку образцы с содержанием висмута 2 – 20 % однофазные и имеют чётко выраженное окрашивание, а с увеличением содержания висмута линии на дифрактограмме смещаются в сторону меньших углов, то было предположено образование твердых растворов на основе тетрагонального SnO_2 с гетеровалентным замещением катионов олова на катионы висмута. Для определения параметров решётки анализировали рефлексy (3 2 1); (4 0 0) и (2 2 2) тетрагональной решётки. Полученные данные при-

ведены в табл. 2. Легирование висмутом приводит к слабому увеличению параметров решётки SnO₂, в большей мере параметра *c*. Наиболее очевидный механизм образования твердого раствора – это гетеровалентное замещение катионов с образованием вакансии в анионной подрешётке:

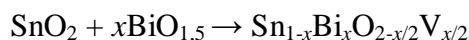


Таблица 2. Параметры кристаллической решетки SnO₂ при разном содержании Bi:

Чистый SnO ₂	10 % BiO _{1,5}	20 % BiO _{1,5}
a = 4,738 Å	a = 4,7425 ± 0,0006 Å	a = 4,7445 ± 0,0008 Å
c = 3,188 Å	c = 3,2115 ± 0,0011 Å	c = 3,2365 ± 0,0014 Å

На спектрах ЭПР для всех образцов SnO₂, легированного висмутом, обнаружен ЭПР-сигнал, хотя для индивидуальных оксидов олова и висмута такого сигнала нет. Сигнал характеризуется *g*- фактором 2,238 (рис. 2). Интенсивность сигнала возрастает с увеличением содержания висмута в образце, но в значительно большей степени зависит от финальной его сушки. Так интенсивность сигнала образца, высушенного при 623 К, выше в 60 – 90 раз интенсивности сигнала такого же образца, высушенного при 393 К. Это свидетельствует о высоком влиянии состояния поверхности на физико-химические свойства полученных порошков SnO₂. Есть все основания отнести ЭПР сигнал к возникновению неспаренного электрона, который захватывается анионной вакансией.

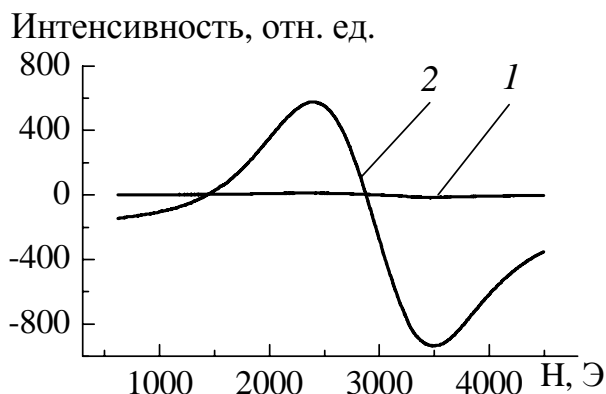


Рис. 2. ЭПР-спектр образца Sn_{0,93}Bi_{0,07}O₂:
1 – сушка порошка при 623 К,
2 – сушка порошка при 393 К,
g = 2,238.

Электрофизические свойства пленок, полученных из синтезированных нанокристаллов Sn_{1-x}M_xO₂ (M = Mo, Bi, Pb), показаны на рис. 3 – 5.

При рассмотрении температурных зависимостей электросопротивления (*R*, *T*) допированных образцов SnO₂ (рис. 3) обращает на себя внимание полупроводниковый характер зависимости *R*, *T*: в диапазоне *T* ≤ 373 К величина *R* линейно падает с ростом *T*. Наиболее близка к теоретической зависимость *R*, *T* для образца в (Sn_{0,95}Pb_{0,05}O₂). Этот образец, в отличие от образцов *a*, *b*, *z*, был дополнительно отожжен в вакууме при 623 К. Известно [3 – 7], что поверхность кристалла SnO₂ плотно покрыта на воздухе адсорбированными OH-группами. По-видимому, термическая обработка приводит к десорбции с поверхности диоксида олова этих групп. Этот процесс должен способствовать повышению плотности свободных адсорбционных мест и, в итоге, росту количества адсорбированного на поверхности SnO₂ кислорода, т.е. увеличению сенсорной чувствительности к целевому анализу. Максимум при 453 К на графиках *R*, *T* для образца (рис. 3, б) подобен полученному ранее [6] в случае SnO₂, допированного сурьмой, для которого он обусловлен перестройкой молекул воды на поверхности оксида. Отмечается также

существенное увеличение сопротивления образца с Pb (примерно в 2 раза) после восстановительного отжига (сравните рис. 3, *з* и *в*).

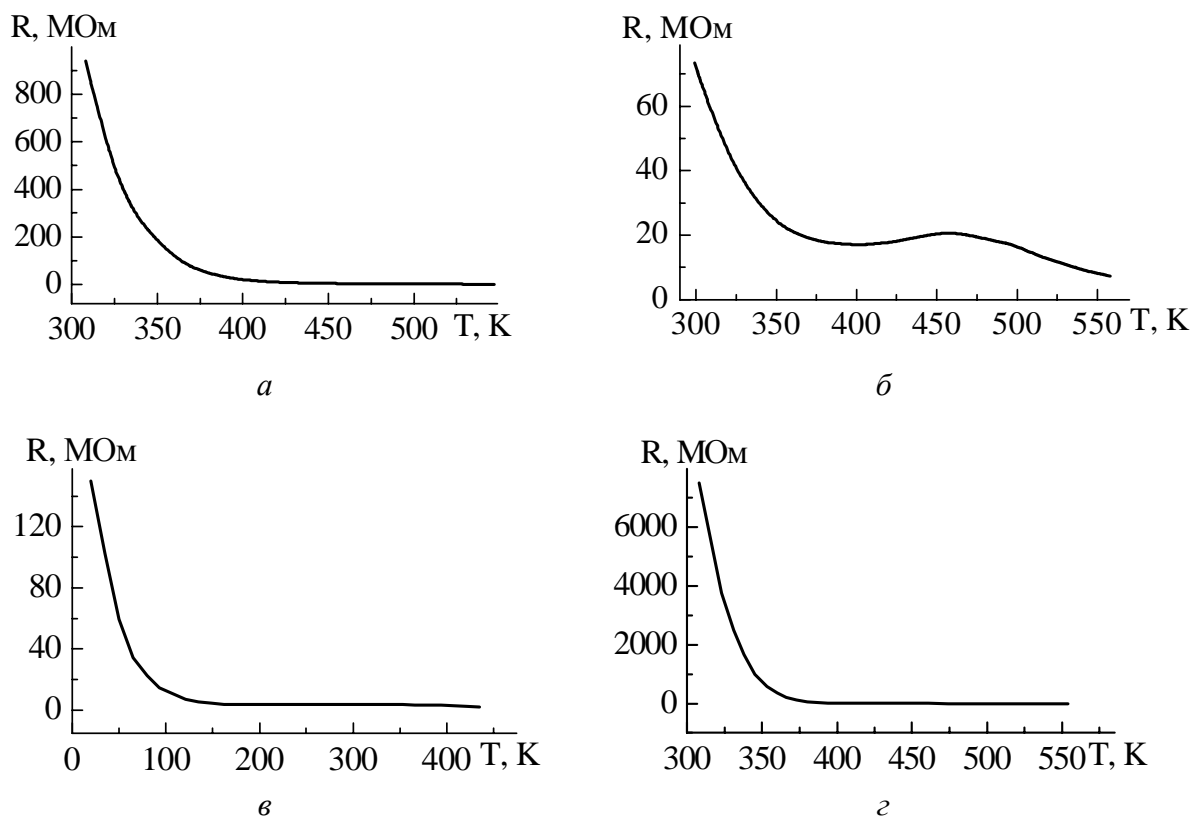
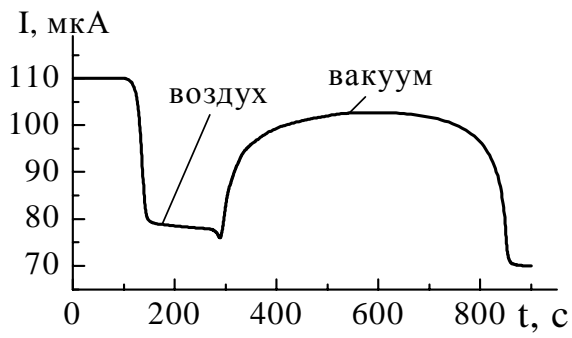


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления пленочных образцов $\text{Sn}_{0,98}\text{Bi}_{0,02}\text{O}_2$ (*а*), $\text{Sn}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_2$ (*б*), $\text{Sn}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{O}_2$ (сушка порошка после синтеза при 623 К) (*в*), $\text{Sn}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{O}_2$ (сушка порошка после синтеза при 393 К) (*з*).

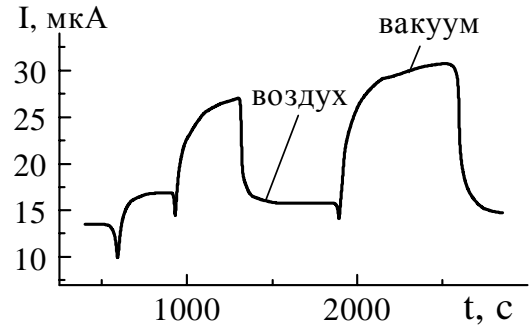
Скорость адсорбции кислорода на сенсорном материале из допированного SnO_2 [4 – 6] определяет как чувствительность сенсора, так и его динамические характеристики, т.е. время отклика на изменение концентрации аналита. Это видно на рис. 4, *а-в* для сенсорного материала с Bi и Pb: стационарное состояние тока восстанавливается быстро и далее воспроизводится. Для образца с Mo стационарные значения тока плохо воспроизводятся во времени, что свидетельствует о медленном и необратимом процессе адсорбции кислорода.

Чувствительность $S = G_g/G_a$ (G_g и G_a – поверхностная электропроводность соответственно в парах и на воздухе) пленок SnO_2 к парам этанола видна на рис. 5. Для всех пленок характерно хорошее быстроедействие ≥ 5 с и стабильность величины отклика во времени (5 – 7 %). Величина S уменьшается в ряду пленок № 64 ($\text{Sn}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{O}_2$, отжиг порошка после синтеза 623 К), № 67 ($\text{Sn}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{O}_2$), № 50 ($\text{Sn}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_2$), № 46 ($\text{Sn}_{0,98}\text{Bi}_{0,02}\text{O}_2$).

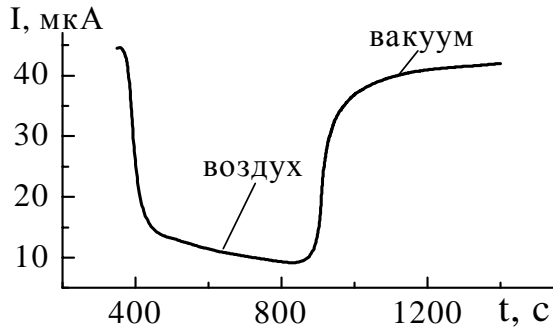
Снижение S в случае неотожженного образца $\text{Sn}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{O}_2$ (пленка № 67) обусловлено, помимо понижения адсорбционной активности его поверхности, шунтирующим влиянием объема пленки, связанного с уменьшением ее электросопротивления в 2 раза (по сравнению с № 64).



a



б



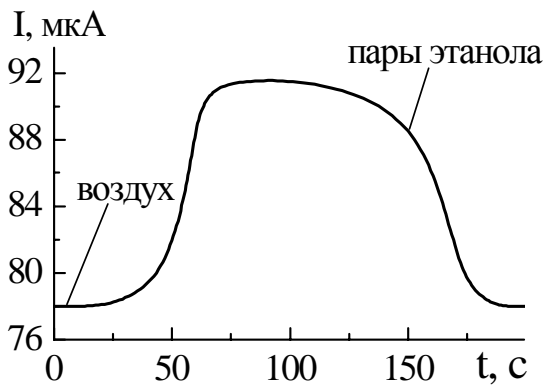
в

Рис. 4. Зависимость электропроводности пленок при изменении состава газовой среды:

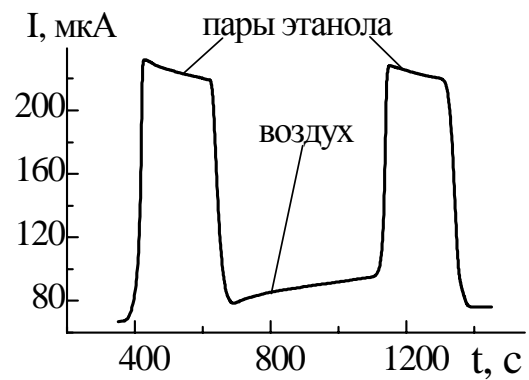
a – $\text{Sn}_{0,98}\text{Bi}_{0,02}\text{O}_2$ (527 K),

б – $\text{Sn}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_2$ (557 K),

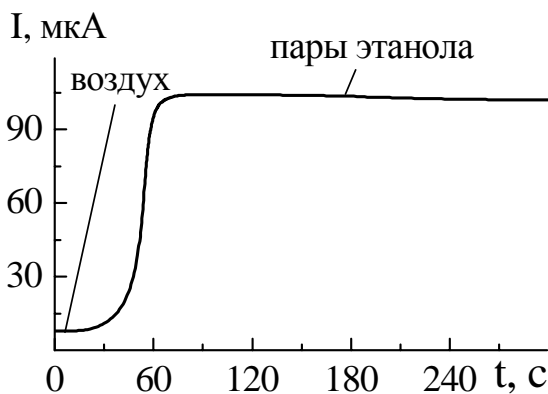
в – $\text{Sn}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{O}_2$ (558 K).



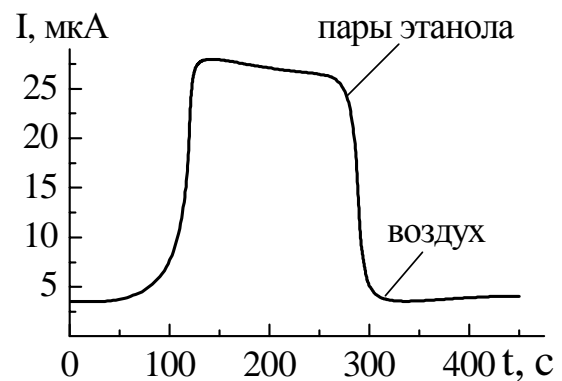
a



б



в



г

Рис. 5. Тестирование пленок $\text{Sn}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_2$ (*a*), $\text{Sn}_{0,98}\text{Bi}_{0,02}\text{O}_2$ (*б*), $\text{Sn}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{O}_2$ (*в*), ($\text{Sn}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{O}_2$ (*г*) температура при измерении тока везде 553 K, концентрация паров этанола 329 мкг/л.

Выводы

Полученные данные позволяют сделать некоторые выводы о физико-химических и сенсорных свойствах синтезированных в нитратных расплавах образцов диоксида олова. Все пленки имеют проводимость n-типа, чувствительную к кислороду и этанолу; последняя возрастает после дополнительного отжига (образцы с Pb) в 5 раз. Для всех образцов характерна хорошая динамика сенсорного отклика, а для пленок с Bi и Pb – обратимая адсорбция кислорода. На примере Bi показано образование твердого раствора допанта с SnO₂ по механизму гетеровалентного замещения, приводящее к искажению тетрагональной решетки SnO₂, образованию анионной вакансии, изменению окраски кристаллов, уменьшению его размеров и возникновению ЭПР-сигнала, интенсивность которого увеличивается после термообработки материала. Роль этих процессов в изменении чувствительности и избирательности сенсорного материала покажут дополнительные исследования пленок с Pb и Mo.

Литература

1. Рембеза С.И. Нужен ли человечеству искусственный нос? // Природа. – 2005. – № 2. – С. 5 – 12.
2. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы. Методы получения и свойства // Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 113 с.
3. Румянцева М.Н., Сафонова О.В., Булова М.Н. Газочувствительные материалы на основе диоксида олова. // Сенсор. – 2003. – № 2. – С. 29 – 34.
4. Генкина Е.А., Малеванный С.М., Панов Э.В. Синтез в нитратных расплавах нанокристаллических фаз диоксида олова, пленки на их основе, свойства полученных пленок // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, № 3. – С. 11 – 13.
5. Панов Э.В., Генкина Е.А., Глушак Т.С. Электропроводность пленок нанокристаллического диоксида олова: влияние условий синтеза, температуры, газовой среды // Вест. Харьковск. ун-та, серия хим. – 2005. – № 648. – С. 52 – 56.
6. Генкина Е.А., Панов Э.В., Смаглий А.В. Состав и поверхностная электропроводность нанокристаллического диоксида олова, допированного сурьмой и висмутом // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, № 1. – С. 51 – 54.
7. Гаськов А.М., Румянцева М.Н. Выбор материалов для твердотельных газовых сенсоров // Неорг. мат. – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 369 – 378.