

УДК 543.272.7

С.М. Малеваный, Э.В. Панов, Е.А. Генкина, Т.С. Глушак, В.Ф. Лапшин

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДОПИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ОЛОВА

Изучена возможность модифицирования поверхности нанопорошка путем синтеза и допирования его в нитратном расплаве. Такой прием существенно трансформирует химические и электрофизические свойства поверхности SnO_2 , что адекватно отражается на поверхностной электропроводности нанокристаллов SnO_2 .

ВВЕДЕНИЕ. Изменение поверхностной электропроводности при адсорбции газов — примесей воздуха на поверхности полупроводников впервые изучил J. Vardeen в 1954 году [1]. Особенно чувствительна к газам электропроводность широкозонных полупроводниковых оксидов металлов SnO_2 , ZnO , In_2O_3 и др. [2, 3]. Поведение электропроводности этих полупроводников отличается рядом особенностей. Их величина критически чувствительна к химическому и фазовому составу поверхности [4, 5]. При этом σ обратимо изменяется при протекании поверхностных газовых реакций с участием хемосорбированного кислорода воздуха (O_2^- , O^- , O^{2-}) и многих компонентов газовой примеси в воздухе. Такая обратимость сохраняется в области температур до 400°C . Однако главная особенность широкозонных оксидов и, в первую очередь, кристаллов SnO_2 — коррозионная стабильность в атмосфере смесей воздуха с агрессивными газами при $T \leq 400^\circ\text{C}$, относительная дешевизна и простота их получения в нанокристаллической форме. Все эти преимущества нанокристаллического SnO_2 стали причиной большого количества исследований по выяснению возможностей использования поликристаллических пленок на основе SnO_2 в качестве чувствительных элементов твердотельных полупроводниковых газовых сенсоров. Ожидаемые преимущества таких сенсоров — дешевизна и простота их изготовления и применения, возможность модификации поверхности сенсорных материалов допантами — оксидами некоторых поливалентных металлов. При выборе допантов обычно руководствуются двумя подходами — структурно-фазовым и каталитическим. В первом случае допант изменяет стехиометрию, фазовый состав и концентрацию дефектов поверхности базового оксида, во втором — его каталитическую активность. Последнюю связывают либо с влиянием на зонную структуру оксид-

ной матрицы, либо на реакционную способность поверхностных комплексов.

В настоящей работе суммированы результаты исследований по влиянию условий получения, состава и структуры допированных нанокристаллов $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}$) на их поверхностную электропроводность и сенсорную чувствительность. В отличие от известных методов химического соосаждения оксидов сложного состава из растворов с последующей термообработкой, в настоящей работе использован альтернативный метод [6, 7], согласно которому допированные оксиды получают при взаимодействии прекурсоров базового оксида и допанта в специфической реакционной среде — ионном расплаве. В настоящей работе рассматривается синтез кристаллов $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ в нитратных расплавах. Главными особенностями такого синтеза являются: сравнительно низкие (по сравнению с твердофазным) температуры взаимодействия ($150\text{—}450^\circ\text{C}$), высокая растворимость многих неорганических солей в этом расплаве, низкая растворимость в расплаве оксидов и, особенно, оксидных комплексов, высокая окислительная и средняя реакционная активность среды, высокая скорость собственно химической реакции и ее транспортных стадий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Нанокристаллические допированные диоксиды олова $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mo}$) были синтезированы в расплаве системы $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ при $400\text{—}450^\circ\text{C}$. В качестве прекурсоров использовали $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нитраты или хлориды Sb , Pb , Bi , Cu , Fe , Ni и Na_2MoO_4 . Прекурсоры вводили в кристаллическом виде в расплав и выдерживали реакционную смесь 2 ч при $400\text{—}450^\circ\text{C}$. После этого расплав замораживали, размывали дистиллированной водой. Осадок отделяли центрифугированием и после тщательной отмывки от солей высушивали при 120°C в течение 6 ч. В отдельных

© С.М. Малеваный, Э.В. Панов, Е.А. Генкина, Т.С. Глушак, В.Ф. Лапшин, 2010

случаях применяли термообработку порошка в вакууме при $T \leq 400$ °С продолжительностью 2—3 ч.

При выборе оптимальных условий взаимодействия прекурсоров в реакционной среде (расплаве нитратов) использовали данные дериватографии указанных расплавов. Для идентификации синтезированных порошков применяли методы: химического анализа (содержание ионов K^+ , Na^+ , Cl^- , контроль концентрации допантов), рентгенофазового (фазовый состав, средний размер частиц d , нм по формуле Шеррера), ИК-, ЯМР, ЭПР-спектроскопии (примесные и структурные дефекты), ПЭМ-, СЭМ-электронной микроскопии и локальной электронной дифракции (размер, форма частиц, агломераты, поверхность пленок, кристалличность образцов) и измерение электропроводности при постоянном напряжении зондовым методом, импедансную спектроскопию пленок $SnO_2+M_xO_y$ в диапазоне частот переменного тока 10 Гц—1000 кГц с использованием импеданс-метра (определение поверхностной электропроводности, механизма электропроводности пленок, их сенсорной чувствительности). Пленки изготавливали на подложках из конденсаторной керамики Al_2O_3 по технологии spin-coating из смеси порошка и раствора PVDF в 1-метил-2-пирролидоне. Контактные площадки на подложку наносили серебрясодержащей пастой и вжигали при 600 °С 2 ч. Измерения сопротивления сенсорных пленок на основе $SnO_2+M_xO_y$ проводили в вакууме, сухом воздухе, смеси воздуха с парами этанола в области температур 20—350 °С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Взаимодействие прекурсоров базового оксида и допанта в нашем случае существенно отличается от известного высокотемпературного гидролиза. По данным дериватографии при 120 °С на воздухе происходит гидролизное разложение по схеме: $SnCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow SnO_2 \cdot xH_2O + 2HCl \uparrow$. В расплаве нитратов протекают три процесса — обменная реакция с образованием $Sn(NO_3)_2$ (100—220 °С), образование оксинитрата $SnO_{2-x}(NO_3)_{2x}$ с последующим доокислением (200—240 °С) и формированием выше 240 °С оксидных фаз SnO_{2-x} . Похожие схемы реализуются и при взаимодействии прекурсоров допантов в нитратном расплаве (реакционной среде). Обязательным условием при формировании допированного оксида является участие в реакции оксинитратов как формы с высокой реакционной способностью. Из-за благоприятных условий (массопереноса и кристаллизации) при

синтезе в нитратных расплавах формируются нанопорошки $SnO_2+M_xO_y$ с хорошей кристалличностью, близкие по форме и размерам, с хорошей воспроизводимостью химического и фазового состава. Порошки представляют собой слабо агрегированные частицы размером 5—20 нм в зависимости от состава и условий получения (рис. 1).

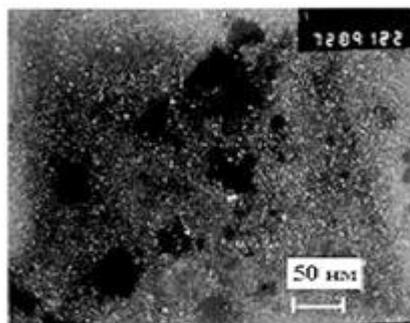


Рис. 1. ПЭМ-фотография порошка $Sn_{0.95}Bi_{0.05}O_2$.

Введение в SnO_2 в процессе его синтеза в расплаве допирующей добавки приводит к изменению химических и физических параметров оксида. Для выяснения параметров, коррелирующих с поверхностной электропроводностью, изучена их зависимость от типа и концентрации допанта. В широком диапазоне концентраций изучены два допанта — Bi_2O_3 и Sb_2O_5 . Первый (Bi_2O_3) может изменить структурно-фазовые характеристики кристаллов SnO_2 , второй (Sb_2O_5) является электронно-донорной добавкой к полупроводнику SnO_2 n -типа. При допировании SnO_2 возможны два случая: образование твердого раствора с допантом или сегрегация допанта на поверхности базового оксида.

Проследим изменение параметров a и c элементарной ячейки SnO_2 при введении допанта. Для вычисления этих параметров из полученных спектров рентгеновской дифракции использовали отражения от граней 110, 101 и 211 (рис. 2).

Для чистого SnO_2 имеем $a=4.738$ Å, $c=3.188$ Å, для образца SnO_2+20 % мол. Bi_2O_3 получили $a=4.7445 \pm 0.0008$ Å и $c=3.2365 \pm 0.0014$ Å. Увеличение параметров a и c согласуется с соотношением ионных радиусов Sn^{4+} (0.69 Å), Bi^{3+} (0.66 Å) и происходит благодаря образованию твердого раствора (при малых x на основе касситерита). Здесь, по-видимому, реализуется схема гетеровалентного замещения Sn^{4+} на Bi^{3+} в катионной подрешетке SnO_2 с образованием кислородных вакансий

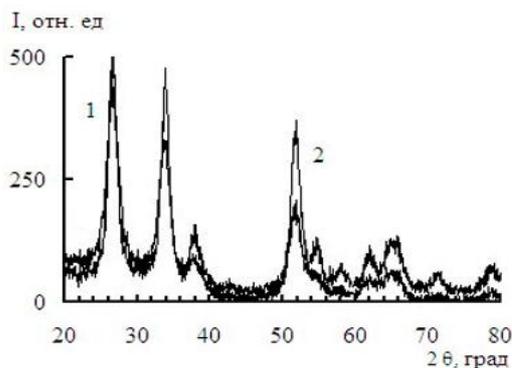


Рис. 2. Рентгеновская дифракция для образцов $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ (1), $\text{SnO}_2 + 10\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ (2).

V^0 по схеме: $\text{SnO}_2 + x\text{BiO}_{1.5} \rightarrow \text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-x/2}V^0_{x/2}$. Кислородные вакансии играют существенную роль в процессе адсорбции и при прохождении газовых реакций на поверхности SnO_2 . Ошибка определения величин a и c из рентгенографических данных для нанокристаллических образцов может быть значительной из-за сильного уширения рефлексов на дифрактограммах (см., например, рис. 3). Это означает, что при увеличении концентрации x допанта размер d частиц SnO_2 уменьшается.

Ниже приведены величины d , вычисленные по уширению рефлексов для 110 по формуле Шеррера:

Содержание Bi_2O_3 , % мол.	0	2	4	10	15	20
Размер кристалла $\text{SnO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$, нм	11.25	11.74	10.06	8.70	7.62	6.25

Видно монотонное уменьшение d с ростом x . Такой же характер имеет зависимость d от x (при $x > 5\%$) для Bi_2O_3 , PbO и NiO (рис. 4). Это может означать локализацию твердого раствора вблизи поверхности базового кристалла SnO_2 , что препятствует дальнейшему его росту.

Были рассмотрены два возможных механизма формирования твердого раствора в системе $\text{SnO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.

1. Гетеровалентное замещение Sn^{4+} на Bi^{3+} в катионной тетрагональной подрешетке SnO_2 . Этот процесс сопровождается образованием вакансий в анионной подрешетке для компенсации заряда по схеме: $\text{SnO}_2 + x\text{BiO}_{1.5} \rightarrow \text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-x/2}V^0_{x/2}$.

2. В нашем случае KNO_3 является реакционной средой, то есть катионы калия присутствуют в избытке. Они могут включаться в кристалл SnO_2 для компенсации заряда. При таком внедрении образование вакансий не происходит, а имеет место

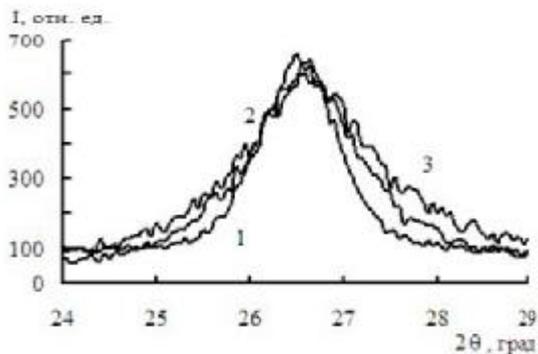


Рис. 3. Профиль рефлекса 110 касситерита порошка $\text{SnO}_2 + x\text{PbO}$ при значениях x , % мол.: 1.5 (1); 3 (2), 6 (3).

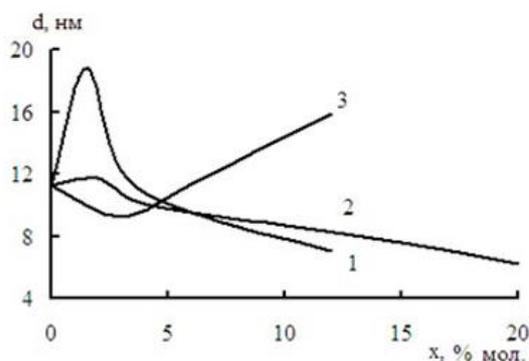
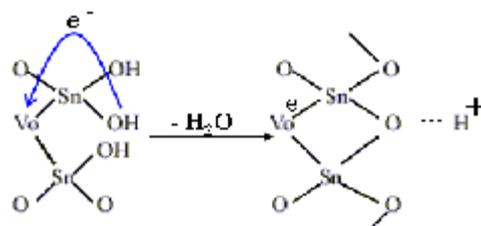


Рис. 4. Зависимость размера d кристаллов SnO_2 от концентрации x допантов: PbO (1), Bi_2O_3 (2), NiO (3).

реакция: $\text{SnO}_2 + x\text{BiO}_{1.5} \rightarrow \text{K}_y\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$. Для реализации этого механизма молярное содержание калия должно быть эквивалентно содержанию висмута. Химический анализ образцов $\text{SnO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ (10% мол.) показал содержание K^+ не более 0.06%. Это позволяет сделать вывод в пользу формирования твердого раствора по механизму образования вакансий (см. выше).

Образование твердого раствора означает возможность протекания двух процессов:

1. Скачок электрона как механизм формирования суперкислотного центра:



2. Скачок электрона как частичное восстановление SnO_2 :



Образование кислородных вакансий подтверждено данными ЭПР-спектроскопии — величина сигнала ЭПР существенно зависит от режима сушки и термообработки, то есть от концентрации кислородных вакансий (рис. 5).

Процессы фазообразования, как будет показано ниже, существенно влияют на адсорбционные и каталитические свойства поверхности кристаллов $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ и, в результате, на их электропроводность.

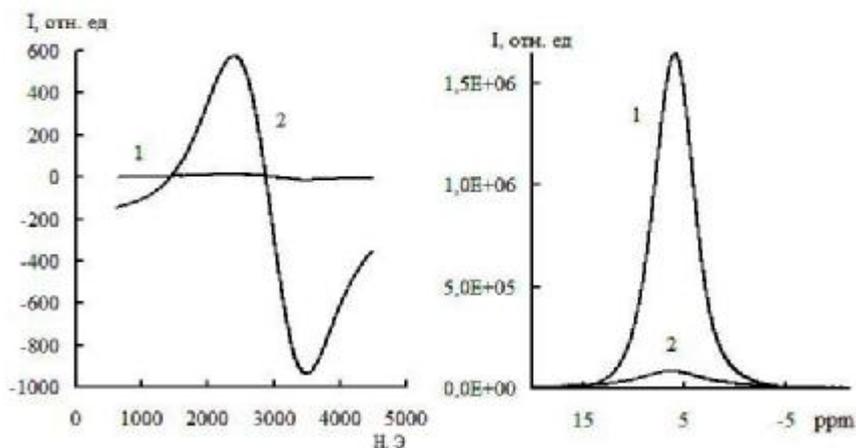


Рис. 5. Спектр ЭПР образца $\text{SnO}_2 + 7\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ после сушки (1) и термообработки при 400°C в вакууме (2).

Рис. 6. Спектр ЯМР образца $\text{SnO}_2 + 7\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ после сушки на воздухе при 120°C (1) и в вакууме (2).

Помимо структурных дефектов, поверхность кристалла $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ насыщена примесными дефектами — координированной поверхностью водой или ОН-группами. Уменьшить их концентрацию оказалось возможным с помощью термообработки в вакууме. Для контроля использовали данные ЯМР- (рис. 6) и ИК-спектроскопии, которые показали, что даже после термообработки при $T \leq 400^\circ\text{C}$ в течение 2—3 ч в вакууме нельзя полностью удалить функциональные группы с поверхности нанокристалла.

Температурная зависимость электропроводности σ , $1/T$ объемного поликристаллического образца чистого SnO_2 имеет вид (рис. 7), характерный для полупроводников. Энергия активации E_a электропроводности σ переноса электронов, вычисленная по зависимости Аррениуса $\sigma = \sigma_0/T \cdot [\exp(E_a/RT)]$ из графика рис. 7, составляет 0.9 эВ . Подобный вид имеют графики σ , $1/T$ для наших пленок, отличающихся составом и условиями по-

лучения (рис. 8). Вычисленная по ним энергия активации электропроводности E_a пленок приведена в таблице. Обращает на себя внимание существенное отличие величин E_a для пленок различного состава и условий термообработки. Только для пленок $\text{SnO}_2 + 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ в случае измерения σ в вакууме имеем $E_a = 0.9\text{ эВ}$. На воздухе эта величина уменьшается до 0.6 эВ . Уменьшение величины E_a для этой и других пленок (таблица), по-видимому, связано с тем, что в этом случае суммарная электропроводность включает в себя как электронную, так и ионную составляющую. Последняя может быть связана с ионным (протонным) переносом тока. Для пленок $\text{SnO}_2 + 5\% \text{PbO}$ такое предположение подтверждено экспериментально: после термообработки в вакууме по данным ЯМР-спектроскопии резко уменьшается содержание координированной поверхностью кристалла SnO_2 воды и, соответственно, увеличивается энергия активации с 0.33 до 0.66 эВ (таблица).

Измеренные спектры импеданса в диапазоне частот $10\text{ Гц} — 1\text{ МГц}$ пленок $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\% \text{CuO}$ в форме годографа импеданса (Z' — действительная, Z'' — мнимая составляющие) представлены на рис. 9, кривая 2. Наличие одной полуокружности в координатах Z' vs Z'' свидетельствует о наличии одного процесса переноса заряда.

Наличие одной полуокружности в координатах Z' vs Z'' свидетельствует о наличии одного процесса переноса заряда.

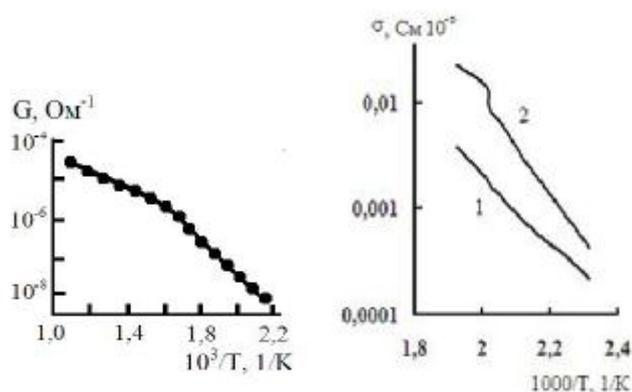


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности (G , $1/T$) поликристаллического образца чистого SnO_2 .

Рис. 8. Температурные зависимости электропроводности (G , $1/T$) поликристаллической пленки состава $\text{SnO}_2 + 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$: на воздухе (1) и в вакууме (2).

Состав, энергия активации электропроводности (E_a), размеры кристаллов допированных пленок SnO₂

Номер пленки	Состав образца	E_a , эВ	Размер частиц, нм
46	SnO ₂ + 2 % Bi ₂ O ₃	0.49	11.7
67	SnO ₂ + 5 % PbO*	0.33	12.0
64	SnO ₂ + 5 % PbO**	0.66	19.0
80	SnO ₂ + 8 % CuO	0.16	6.2
45	SnO ₂ + 5 % Fe ₂ O ₃ ***	0.62	14.0
45	SnO ₂ + 5 % Fe ₂ O ₃ ****	0.90	14.0
50	SnO ₂ + 10 % MoO ₃	0.19	20.0

* Сушка при 120 °С на воздухе, 2 ч; ** термообработка при 400 °С в вакууме, 2 ч; *** электропроводность измерена на воздухе, **** в вакууме.

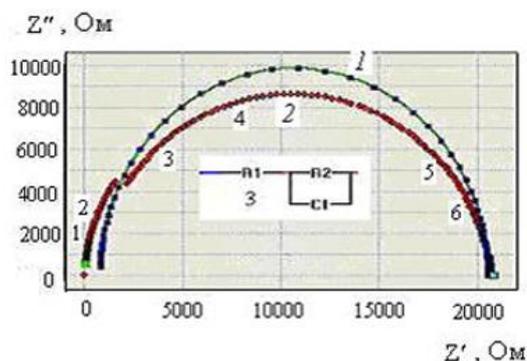


Рис. 9. Годограф импеданса Z' , Z'' : 1 — эквивалентной схемы 3; 2 — поликристаллической пленки состава SnO₂ + 2 % Sb₂O₅ + 2 % CuO на воздухе, $t=20$ °С. Номера точек 1—6 на кривой 2 соответствуют частоте f , кГц: 20, 30, 70, 350, 830, 1740.

натах Z' , Z'' с центром на оси Z' свидетельствует о том, что процесс можно моделировать согласно [8] простой эквивалентной схемой из параллельно включенных конденсатора и резистора. Это означает, что электронный ток через пленку контролируется переносом через объем зерен SnO₂ + M_xO_y , при отсутствии лимитирующей стадии переноса на границах зерен. С помощью программы EIS Spectrum Analyser и измеренных нами значений импеданса проведен анализ импеданса эквивалентной схемы (рис. 9, кривая 3). Найдены значения величин ее элементов: $C_1=3.70 \cdot 10^{-11}$ Ф, $R_1=800$ Ом, $R_2=19700$ Ом. Этим значениям отвечает годограф импеданса, приведенный на рис. 9, кривая 1. Наблюдаемое характеристическое вре-

мя процесса переноса заряда через пленку составляет: $\tau = R_2C_1 = 7.5$ мкс. Емкость C_1 отвечает за релаксационные процессы на границе зерен SnO₂ + M_xO_y , а сумма R_1+R_2 характеризует электропроводность пленки.

Газовые реакции на поверхности кристалла SnO₂ способствуют существенному изменению концентрации поверхностных электронов проводимости и, соответственно, величины поверхностной электропроводности полупроводника n -типа SnO₂. Это видно на примере хемосорбции кислорода воздуха, которая протекает на поверхности SnO₂ при $T>200$ °С по схеме: $\frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow O_s^-$; $O_s^- + e^- \leftrightarrow O_s^{2-}$. Эта адсорбция сопровождается переходом электронов проводимости на адсорбированный кислород и, соответственно, уменьшением σ (рис. 10). Переходный процесс адсорбции–десорбции кислорода (рис. 10) протекает на SnO₂ обратимо с постоянной времени $\tau \approx 5$ с. Взаимодействие паров этанола с хемосорбированным кислородом O_s^- при наличии на поверхности SnO₂ сильных кислотных центров протекает по схеме окислительного дегидрирования:



Эта реакция, напротив, способствует увели-

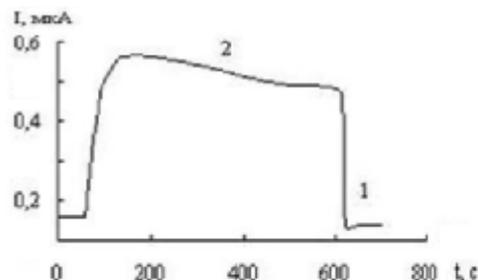


Рис. 10. Релаксация тока в образце SnO₂ + 4 % MoO₃ при замене воздуха (1) вакуумом (2), $t=280$ °С.

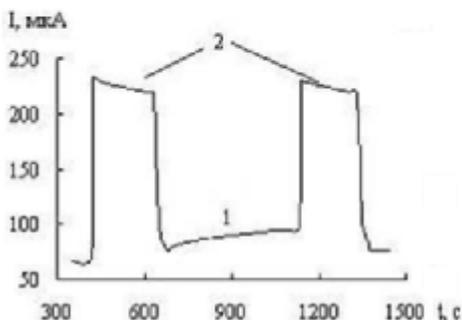


Рис. 11. Релаксация тока в образце SnO₂ + 10 % MoO₃ при изменении атмосферы воздуха (1) на атмосферу паров этанола (2). $C=329$ мкг/л, $t=280$ °С.

чению концентрации поверхностных электронов на SnO₂ и соответствующему росту, как видно на рис. 11, поверхностной электропроводности σ .

ВЫВОДЫ. В солевом расплаве в “мягких” условиях (450 °С) можно синтезировать нанокристаллы диоксида олова с одновременным допированием их оксидами Sb, Pb, Bi, Cu, Fe, Ni, Mo. Введение допантов с концентрацией 0.5—10 % мол. в базовый оксид олова имеет двойное действие — приводит к образованию либо твердого раствора, либо нанокompозита допанта со SnO₂. Формирование твердого раствора со SnO₂ по механизму гетеровалентного замещения Sn⁴⁺ на M³⁺ вызывает образование вакансий в анионной под решетке, которые стимулируют процессы формирования суперкислотных центров и частичного восстановления SnO₂. Эти два типа центров активно участвуют в поверхностных реакциях SnO₂. Твердый раствор, как и допант, не образующий твердого раствора, локализуется у поверхности SnO₂ и существенно влияет на химию поверхности и ее электропроводность. При этом наблюдается определенная корреляция этих свойств. С помощью допанта возможно изменение фазового, химического состава, стехиометрии, структуры, дефектности поверхности, размеров кристаллов SnO₂. Указанные параметры влияют на поверхностную электропроводность σ кристалла SnO₂ и соотношение ее составляющих (электронной и ионной). Вклад ионной составляющей σ уменьшается при снижении концентрации поверхностных OH⁻-групп. Поверхностные и газовые реакции с участием кислорода и паров этанола изменяют концентрацию электронов приповерхностного слоя кристаллов SnO₂ и тем самым его σ . Введение в поверхностный слой оксидов-катализаторов (Fe, Mo, Cu) позволяет также управлять окислительно-восстановительными свойствами кристаллов SnO₂ и, таким образом, величиной σ .

РЕЗЮМЕ. Нанокристаллы SnO₂, доповані оксидами Sb, Pb, Bi, Cu, Fe, Ni, Mo, одержано в нітратному роз-

плавi. Продукти синтезу ідентифіковано методами РФА, ПЕМ, ЕПР, ЯМР. Показано, що допування суттєво трансформує хімічні і електрофізичні властивості поверхні SnO₂. Допант змінює розмір часток SnO₂ і такі фактори поверхні, як фазовий состав, стехіометрію, склад і концентрацію дефектів і, в результаті, концентрацію активних центрів на поверхні. Вивчено кореляцію між вказаними параметрами модифікування і поверхневою електропровідністю σ плівок SnO₂, виготовлених з цих порошків, індивідуальність модифікуючого фактору окремих допантів. Для цього було досліджено залежності σ від температури та складу газового середовища.

SUMMARY. SnO₂ nanocrystals, doped with Sb, Pb, Bi, Cu, Fe, Ni, Mo oxides, have been synthesized in nitric melt. Products of the synthesise have been indetificated with X-ray phase analysis, TEM, EPR, NMR methods. It is showed that the doping considerably transforms chemical and electrophysical properties of SnO₂ surface. The dopant changes the size of SnO₂ particles and so surface factors as phase composition, stehiometry, composition and concentration defects and as result — surface concentration of active centers. The correlation between modification parametrs mentioned and surface electroconductivity σ SnO₂ films, made from these powders, individuality of modifying factor of single dopants have been studied. σ , 1/T dependences and σ of gas atmosphere dependence have been studied for it.

1. Bardeen J. Morrison S.R. // Physica. -1954. -**20**. -P. 873—878.
2. Noboru Yamazoe // Sensors and Actuators: Chemical. -2005. -**108**. -P. 2—14.
3. Gopel W., Schierbaum K.D. // Ibid. -1995. -**26**. -P. 1—12.
4. Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гаськов А.М., Паньє Т. // Рос. хим. журн. -2007. -**11**, № 6. -С. 61—70.
5. Korotcenkov G. // Sens. Actuators. -2005. -107. -P. 209—232.
6. Волков С.В., Малеваний С.М., Панов Э.В. // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 11. -С. 1749—1754.
7. Генкіна О.О., Панов Е.В., Малеваний С.М. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 13—15.
8. Stoynov Z., Vladikova D. Differential Impedance Analysis. -Sofia: Marin Drinov Academ. Publ. House, 2005. -P. 40—42.

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

Поступила 22.02.2010