

УДК 546.814

О.И.Милованова, С.М.Малеваный, Э.В.Панов, Т.С.Глушак

СВОЙСТВА НЕСТАЦИОНАРНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНОК SnO₂ ПРИ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ-ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Изучен механизм изменения электропроводности G пленок из нанокристаллов SnO₂/M (M = Pd, Pt, Pd+MoO₃, Co₃O₄), синтезированных в нитратном расплаве. Характер поведения электропроводности (G) при взаимодействии SnO₂/M с парами этанола, бутанола, ацетона при 200 °С можно объяснить в рамках простой модели пленки SnO₂: пленка сформирована из зерен SnO₂/M и межзеренной области (в основном допант M), в газовой реакции преимущественно участвует один тип активных центров SnO₂, поведение G формирует межзеренная область как зона газовой реакции.

Ключевые слова: SnO₂, толстые пленки, газовый сенсор.

ВВЕДЕНИЕ. Величина электропроводности G поликристаллических пленок SnO₂ чувствительна к составу адсорбированных газов и удельной плотности их молекул на поверхности SnO₂. Обычно измеряемыми в эксперименте параметрами, характеризующими адсорбционную и реакционную способность газов, являются стационарная (установившаяся) величина электропроводности G_c пленки SnO₂, время ее установления t_c и время восстановления t'_c величины G на воздухе (G_0) при отсутствии в нем активного газа. В эксперименте измеряют значения, соответствующие $0.9G_c$ и $0.9G_0$, которым отвечают времена $\tau_{res} = 0.9t_c$ и $\tau_{rec} = 0.9t'_c$.

Важным для понимания кинетики адсорбции (десорбции) газов-восстановителей и их реакций с молекулами кислорода, адсорбированными на SnO₂ из воздуха, являются параметры переходного процесса — изменение G во времени (графики G, t) при взаимодействии пленки SnO₂ с газами. Однако при анализе опытных данных графики переходного процесса G, t обычно не рассматриваются (см., например, обзоры [1, 2]), хотя по ним можно определить такие важные данные, как время начала реакции t_0 , когда температуры газа и пленки будут одинаковы, и время релаксации процесса адсорбции τ_a . Величины $G_0, G_c, \tau_{res}, \tau_{rec}$, как и t_0, τ_a , характеризуют кинетику газового взаимодействия на пленке SnO₂ и существенно зависят от электрофизических свойств широкозонного полупроводни-

ка n -типа SnO₂. Собственная электропроводность G_i изучаемой нами пленки SnO₂, то есть нелегированного SnO₂, целиком определяется концентрацией кислородных вакансий V_o^+ [1], то есть дефектностью его структуры. Величина G_i зависит от размера частиц d SnO₂, их микроstructures и морфологии. Все эти параметры можно изменить при допировании SnO₂ платиновыми металлами и оксидами d -металлов [1]. Указанные физико-химические параметры также существенно зависят от метода синтеза порошков SnO₂ [1, 2].

Нами был предложен [3–5] метод синтеза нанокристаллических фаз SnO₂ и их допированных модификаций в расплавах неорганических солей. Этот метод сохраняет все преимущества жидкофазного синтеза и при этом позволяет организовывать кристаллизацию тугоплавкого оксида при невысоких температурах, исключив из процесса термообработку при 700–800 °С. Метод позволяет получить в значительной степени монодисперсные SnO₂ и его допированные образцы — как твердые растворы с допантом, так и нанокомпозиты. Последние очень чувствительны к адсорбции активных газов, поскольку она преобладает на межзеренной границе, которая и определяет электропроводность пленки SnO₂. Для пленок из порошков SnO₂, синтезированных в расплавах, еще недостаточно опытных данных для построения корреляционных зависимостей алгоритм синтеза—параметры газо-

чувствительных свойств электропроводности G пленки SnO_2 .

Такие данные нужны и для построения моделей, связывающих кинетику газовых реакций на SnO_2 с параметрами G , и для целенаправленного подбора сенсорных материалов, селективных к целевым реакциям.

Анализ зависимостей G , t лучше проводить на примере взаимодействия SnO_2 с газами-восстановителями, для которых газовая чувствительность S пленок SnO_2 наиболее эффективна. Методически самые удобные газовые объекты для пленок SnO_2 — пары этанола и ацетона, в случае которых можно с достаточной для анализа точностью приготовить газоз воздушные смеси с содержанием этанола (ацетона) от 0.1 ppm.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Порошки $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_2$ получали путем взаимодействия $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SbCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с расплавами на основе KNO_3 при 450°C . Sb добавляли в SnO_2 для увеличения электропроводности нанокристаллов. Для получения допированных порошков SnO_2/M прекурсоры допантов добавляли в расплав KNO_3 ($\text{M} = \text{MoO}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$) или синтезированные в расплаве порошки пропитывали растворами PdCl_2 и HPtCl_4 с последующим восстановлением их до металлов. Для изучения морфологии, микроструктуры, химического и фазового составов использовали электронные микроскопы JEOL JEM 2100 (ТЭМ) и JEOL JSM 6060 (СЭМ) с их модулями для элементного анализа, а также дифрактометр ДРОН-4. Пленки SnO_2/M синтезировали по технологии screen printing. Тестирование пленок SnO_2/M газами выполняли на стенде с контролируемой температурой и составом газовой среды в кварцевой ювенте с пленкой SnO_2/M . Электропроводность G пленки измеряли с помощью мультиметра UT61E с выводом результатов на компьютер.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Возьмем за основу рассмотрения модель пленки из работы [6]. Здесь пленка SnO_2 структурно сформирована ленточками из зерен SnO_2 с перемычками (межзеренная область) из похожего материала. В случае введения допанта M в кристалл SnO_2 возможно образование двух типов структур SnO_2/M : твердого раствора компонента M в SnO_2 ($\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$) или нанокompозита (SnO_2/M). В первом случае G обуславливается электронной проводимостью объема, во втором G определя-

ет граница раздела зерен. Известно, что именно электрофизические свойства границы зерен весьма чувствительны к газовым реакциям. Поэтому свойства G нанокompозитов SnO_2 как перспективных газочувствительных материалов для сенсоров широко изучаются в последние годы, особенно, вклад межзеренной области в величину G . Объекты исследования данной работы являются нанокompозитами [4, 5], поэтому при рассмотрении измеренных G внимание будет обращено на область границы зерен. Считается [1, 6], что центрами адсорбции молекул газа на SnO_2 являются ионы O_2^- , O^- и O^{2-} . Для упрощения задачи будем принимать во внимание только один тип центров.

Тогда, следуя результатам работ [7, 8] и принимая во внимание изложенное выше, попытаемся в рамках обозначенной упрощенной модели пленки SnO_2/M рассмотреть наши экспериментальные данные для образцов SnO_2/M ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Pd}+\text{MoO}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$).

На примере поликристаллической пленки SnO_2 можно рассмотреть механизм формирования зависимости G , t .

Уравнение для скорости изменения плотности адсорбированных молекул ацетона на поверхности кристалла SnO_2 согласно [7] можно представить как:

$$N_{\text{в}}(t) = N_{\text{вс}}[1 - \exp(-t/\tau_{\text{а}})] \quad \text{при} \quad (1)$$

$$\tau_{\text{а}} = \left[\alpha P \exp\left(-\frac{E_{\text{ads}}}{kT}\right) + \nu \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где $\tau_{\text{а}}$ — время релаксации процесса адсорбции; E_{ads} и E_{des} — энергии активации процессов адсорбции и десорбции молекул ацетона; P — его парциальное давление; α и ν — некие кинетические постоянные для газа.

Следуя анализу работы [8], выражение (2) для $\tau_{\text{а}}$ можно переписать в более удобном для вычислений виде:

$$\tau_{\text{а}} = \frac{\nu^{1/2} \exp[E_{\text{des}}/2kT]}{rP^{1/2} + 1}. \quad (3)$$

Для нестационарной электропроводности $G(t)$ и одного типа адсорбционных центров выражение (3) приводится к виду [8]:

$$\frac{\Delta G(t)}{G_0} = \frac{\Delta G_{\text{с}}}{G_0} \left[t - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{а}}}\right) \right]. \quad (4)$$

Выражение (4) пригодно для анализа экспериментальных графиков $G(t)$ в форме:

$$\ln M_G = t/\tau_a, \quad (5)$$

где $M_G = \Delta G_c / [\Delta G_c - \Delta G(t)]. \quad (6)$

Из наклона графика $\ln M_G, t$ можно получить время релаксации τ_a , а из пересечения его с абсциссой — t_0 , то есть время, за которое температура поступившего газа становится равной температуре пленки SnO_2 .

Примеры графиков $\ln M_G, t$, результаты обработки их (значения τ_0, τ_a) и графиков G, t (значения $\tau_{\text{res}}, \tau_{\text{rec}}$) для пленок SnO_2/M ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Pd}+\text{MoO}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$) представлены на рис. 1–3 и в таблице. Для этанола получены графики $\ln M_G, t$, подобные показанным на рис. 1, 2 для ацетона. Высокая концентрация паров ацетона (этанола) выбрана с целью обеспечить заполнение всех активных центров газовой реакции на поверхности кристаллов SnO_2/M .

По форме графиков $\ln M_G, t$ (рис. 1–3) мы наблюдаем два вида взаимодействия паров ацетона на поверхности пленки SnO_2/M . В первом случае (рис. 1) преобладает один тип центров. Это подтверждается линейностью графиков $\ln M_G, t$, построенных по нашим данным для

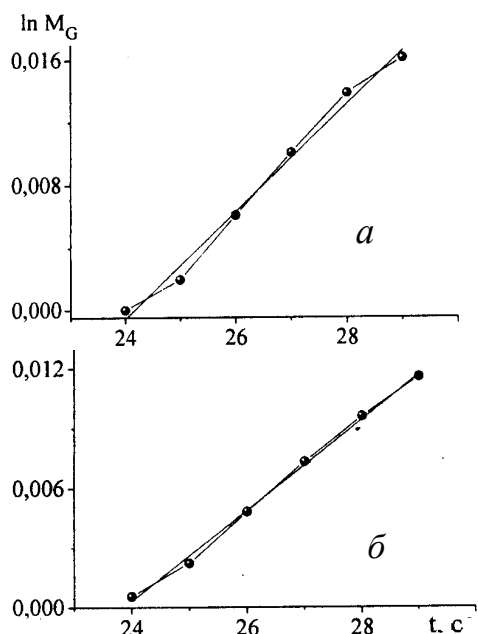


Рис. 1. Зависимость $\ln M_G, t$ для пленок состава $\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$ (а) и $\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2/5\% \text{at. Pd}$ (б) при 200°C в присутствии паров ацетона концентрацией 350 ppm.

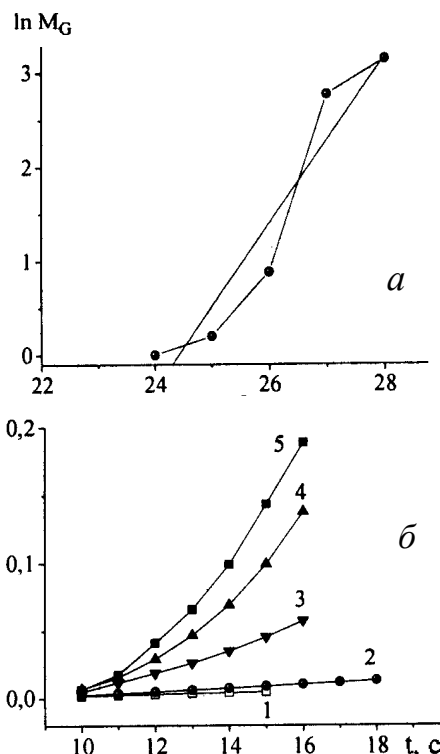


Рис. 2. Зависимость $\ln M_G, t$ для пленок состава $\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2/5\% \text{at Pt}$ (а) и $\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2/1\% \text{mol. Co}_3\text{O}_4$ (б) при 200°C в присутствии паров ацетона концентрацией 350 ppm (а) и 5 (1), 10 (2), 50 (3), 100 (4), 350 (5) ppm (б).

пленок SnO_2 и SnO_2/Pd . Для Pd этими центрами будут ионы O^- , которые генерируют поверхностные атомы Pd по механизму диссоциативной адсорбции молекул O_2 [4], а для чистого SnO_2 центрами могут быть кислородные вакансии V_o^+ , всегда присутствующие в SnO_2 и обеспечивающие его собственную электронную проводимость [1]. У допантов Pt, $\text{MoO}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$ возможно возникновение сразу нескольких активных центров. Для Pt, помимо ионов $\text{O}^{2-}, \text{O}_2^-$, эту функцию выполняют различные поверхностные OH-группы. В MoO_3 [5] и, по-видимому, в Co_3O_4 к ним добавляются продукты взаимодействия ионов молибдена и кобальта с кислородными вакансиями V_o^+ в SnO_2 . Таким образом, только на примере SnO_2 и SnO_2/Pd мы получаем один тип центров. В случае других допантов (рис. 2, 3) наличие нескольких центров реакции приводит к нелинейности графиков $\ln M_G-t$.

Отдельных комментариев требуют параме-

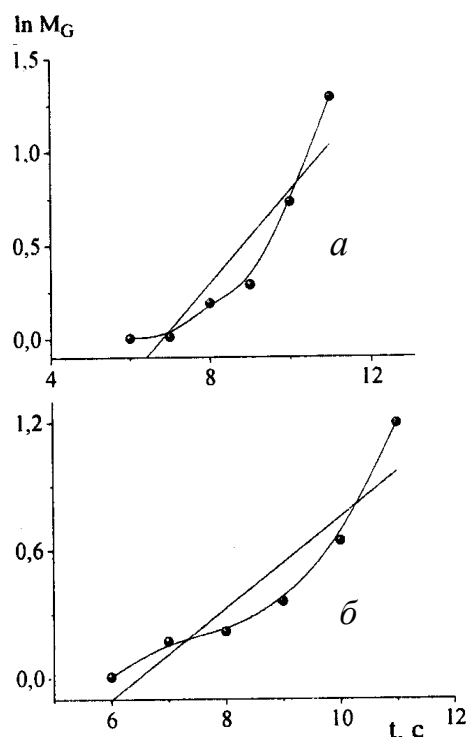


Рис. 3. Зависимость $\ln M_G, t$ для пленки состава $\text{SnO}_2/0.2\% \text{ ат. Pd} + 1\% \text{ мол. MoO}_3$ при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии паров ацетона (а) и этанола (б) концентрацией 552 ppm.

тры $t_0, \tau_a, \tau_{\text{res}}, \tau_{\text{rec}}$, представленные в таблице. Так, время начала газовой реакции t_0 близко по величине для всех пленок и, по-видимому, определяется параметрами процесса тепломассопереноса в кювете с пленкой SnO_2/M . Они во время всех измерений были одинаковыми. Отклоне-

Значения параметров $t_0, t_a, t_{\text{res}}, t_{\text{rec}}$ (в с) при $200\text{ }^\circ\text{C}$ для пленок SnO_2/M разного состава

Состав пленки	Газ	t_0	τ_a	τ_{res}	τ_{rec}
$\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$	Eth*	27	580	64	118
	Acet*	24	260	65	68
$\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2/5\text{ ат. Pd}$	Eth	24	252	60	15
	Acet	22	81	59	10
$\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2/5\text{ ат. Pt}$	Eth	32	168	49	143
	Acet	25	26	7	45
$\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2/1\text{ мол. Co}_3\text{O}_4$	Eth	9	1150	90	117
	Acet	17	2000	80	70

* Eth — этанол, Acet — ацетон (концентрация 350 ppm).

ние величин t_0 для пленок с Pt и Co_3O_4 вызвано большой ошибкой определения t_0 по нелинейным графикам $\ln M_G, t$.

На примере ацетона видно (таблица) влияние допантов на кинетику газовой реакции: Pt улучшает кинетику адсорбции и газовой реакции (самые малые $\tau_a, \tau_{\text{res}}$), Pd увеличивает поверхностную плотность основного реагента — атомарного кислорода. Оксиды молибдена и кобальта формируют лишь универсальные центры реакций окисления, которые не обязательно селективны к изучаемым в данной работе парам.

При малых концентрациях паров ацетона над пленкой $\text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ можно наблюдать линейность графиков $\ln M_G, t$, то есть участие в газовой реакции одного типа центров (рис. 2, б, 5–10 ppm). Это, возможно, характерные для SnO_2 вакансии V_O^+ , концентрация которых уменьшилась из-за взаимодействия их с ионами кобальта. При увеличении концентрации ацетона в реакцию вступает все многообразие центров и графики $\ln M_G, t$ становятся нелинейными.

Остается невыясненным вопрос о резком (в 10–15 раз) увеличении электропроводности газами в случае пленок $\text{SnO}_2/0.2\% \text{ ат. Pd} + 1\% \text{ мол. MoO}_3$.

ВЫВОДЫ. Простая модель изменения электропроводности G толстой пленки SnO_2 позволяет решить две важные задачи. Первую (теоретическую) — о характере влияния условий синтеза нанокристаллов SnO_2 и типа допанта на кинетику взаимодействия газа-восстановителя с их поверхностью, а также о составе активных поверхностных центров. Вторую (прикладную) — о возможностях формирования в процессе синтеза как активных центров, так и динамики сенсорного отклика. Рассмотренная модель подтверждается полученными экспериментальными данными в случае пленок, в которых предположительно работает один тип центров — ионы O^- (SnO_2 и SnO_2/Pd), и не согласуется с данными для поверхностей со стандартными катализаторами окисления низкомолекулярных спиртов и кетонов ($\text{SnO}_2/\text{Pt}, \text{SnO}_2/\text{MoO}_3, \text{SnO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$), которые активируют множество различающихся центров (например, ионы $\text{O}^{2-}, \text{O}_2^-, \text{O}^-$).

РЕЗЮМЕ. Вивчено механізм зміни електропровідності G плівок із нанокристалів SnO_2/M ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Pd}+\text{MoO}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$), синтезованих у нітратному розплаві. Характер поведінки G при взаємодії SnO_2/M з парами етанолу, бутанолу, ацетону при 200°C можна пояснити в рамках простої моделі плівки SnO_2 : плівка сформована із зерен SnO_2/M та міжзернової ділянки (здебільшого допант M), у газовій реакції переважно приймає участь один тип активних центрів SnO_2 , поведінку G формує міжзернова ділянка як зона газової реакції.

Ключові слова: SnO_2 , товсті плівки, газовий сенсор.

SUMMARY. The change mechanism of electroconductivity G of films based on SnO_2/M ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Pd}+\text{MoO}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$) nanocrystals, synthesized in nitrate melt has been studied. The G behavior pattern under interaction of SnO_2/M with ethanol, butanol, acetone vapor at 200°C can be explained within the framework of simple model of SnO_2 film: film is formed of SnO_2/M grains and intergranular region (mainly dopant M), primarily one type of SnO_2 active sites take part in gas

reaction, G behavior is formed by intergranular region as the gas reaction zone.

Keywords: SnO_2 , thick film, gas sensor.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Korotcenkov G.* // Sensors and Actuators B. -2005. -**107** (1). -P. 209—232.
2. *Korotcenkov G., Cho B.K.* // Progress in Crystal Growth. -2012. -**58**. -P. 167—208.
3. *Малеваний С.М., Генкина Е.А., Панов Э.В.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 3. -С. 11—15.
4. *Панов Э.В., Милованова О.И., Малеваний С.М., Генкина Е.А.* // Химия, физика и технол. поверхности. -2014. -**5**, № 3. -С. 309—316.
5. *Панов Э.В., Милованова О.И., Малеваний С.М.* // Укр. хим. журн. -2015. -**81**, № 5. -С. 47—53.
6. *Barsan N., Koziej D., Weimar U.* // Sensors and Actuators B. -2007. -**121**. -P. 18—35.
7. *Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю.* Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. -М.: Наука, 1991.
8. *Анисимов О.В., Гаман В.И., Максимов В.И. и др.* // Физика и техника полупроводников. -2006. -**40**, № 5. -С. 724—729.

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

Поступила 27.08.2015