

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

УДК 543.27

СТРОЕНИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРИРОВАННЫХ НА НАНОУРОВНЕ КОМПОЗИТОВ $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПРЕГНИРОВАНИЯ

© 2019 г. Г. Н. Герасимов^{1,2}, В. Ф. Громов^{1,2}, М. И. Иким^{1*},
Е. Ю. Спиридонова^{1,2}, М. М. Грехов³, Л. И. Трахтенберг^{1,2}

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: ikim1104@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.12.2018;

после доработки 21.12.2018;

принята в печать 21.01.2019

Исследованы структура и сенсорные свойства композитов $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$, синтезированных методом импрегнирования и состоящих из нанокристаллов In_2O_3 , на поверхности которых расположены нанокластеры SnO_2 размером 5–7 нм. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что нанокластеры SnO_2 содержат ионы индия, в результате чего в таких кластерах возрастает число каталитически активных кислородных вакансий. Максимальная эффективность синтезированных композитов при детектировании водорода в воздухе достигается при содержании SnO_2 в композите около 40 вес.%. В этом случае высокая сенсорная чувствительность композита объясняется каталитической активностью кластеров SnO_2 , содержащих ионы индия, и высокой удельной поверхностью агрегатов SnO_2 , обеспечивающих проводимость композита.

Ключевые слова: нанокompозит, метод импрегнирования, кластер, сенсорный отклик, водород.

DOI: 10.1134/S0207401X19100030

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающие проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды и безопасностью, свидетельствуют о необходимости мониторинга состояния окружающей среды в реальном времени. С этой целью в настоящее время в качестве сенсоров используются полупроводниковые нанокристаллические металлоксиды, электропроводность которых изменяется в зависимости от состава окружающей газовой атмосферы. При детектировании восстановительных газов, таких как водород, углевodороды, окись углерода и других, сенсорный эффект обусловлен изменением электропроводности сенсора в результате химической (сенсорной) реакции газа с кислородными анионными центрами на поверхности нанокристаллов сенсора [1–3]. Такая реакция, сопровождающаяся освобождением захваченных электронов и переходом их в зону проводимости металлоксида, приводит к росту электропроводности сенсора.

Сенсорные свойства структурированной на наноуровне металлоксидной системы определяются морфологией системы, электронной структурой частиц и взаимодействием между частица-

ми [4, 5]. В связи с этим новые возможности для создания эффективных быстродействующих сенсоров открываются при использовании композитных систем, состоящих из металлоксидов с различными электронными и каталитическими свойствами. В зависимости от природы и содержания компонентов в таком композите изменяются его чувствительность и селективность при детектировании различных соединений (см., например, [6–8]).

Сенсорные эффекты в бинарных металлоксидных системах обусловлены как специфическими контактами между разнородными металлоксидными частицами, так и внедрением ионов металла одного металлоксида в кристаллическую решетку другого оксида, которое может происходить при формировании композита. Особое значение для сенсорных свойств металлоксидного полупроводникового структурированного на наноуровне композита имеет морфология композита, в частности размер наночастиц, принимающих участие в сенсорном процессе. С уменьшением размера наночастиц растет удельная поверхность чувствительного слоя сенсора и, соответственно, увеличивается кон-

центрация молекул кислорода и детектируемого газа, хемосорбированных в этом слое, что приводит к повышению сенсорного эффекта [9, 10]. Особенно важно то, что характерная структурная гибкость нанокристаллических металлоксидных зерен размером менее 10 нм под действием напряжений, вызванных внедрением в их решетку посторонних ионов, открывает возможности для направленной модификации наночастиц с целью повышения чувствительности и селективности сенсора. Показано, в частности, что при допировании SnO_2 ионами индия растворение последних в решетке SnO_2 наблюдается только для наночастиц SnO_2 размером 5–10 нм [11].

Размер наночастиц в структурированном на наноуровне композите зависит от способа его формирования. Ранее было установлено, что импрегнирование металлоксидных нанокристаллов раствором соли металла с последующей термической обработкой импрегнированного образца при определенных условиях приводит к формированию на поверхности матричных нанокристаллов металлоксидных нанокластеров другого оксида размером до 10 нм [12–15]. В данной работе методом импрегнирования были сформированы нанокомпозиты, состоящие из нанокристаллов In_2O_3 размером 30–40 нм с нанокластерами SnO_2 размером 5–8 нм на поверхности этих нанокристаллов. Исследованы структура, электропроводность и сенсорные характеристики полученных нанокомпозитов при детектировании водорода. Показано, что высокая сенсорная чувствительность достигается при определенном составе нанокомпозита, обусловленном его специфической структурой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиты SnO_2 – In_2O_3 получали методом импрегнирования нанокристаллов In_2O_3 водным раствором SnCl_4 с последующей термической обработкой импрегнированных образцов. В работе использовали коммерческие образцы нанопорошков In_2O_3 (AnalaR grade, 99.5%, BDH/Merck Ltd., Lutterworth, Leicestershire, UK). Для получения образцов суспензию нанокристаллов In_2O_3 в водном растворе SnCl_4 перемешивали в течение 24 ч и затем выдерживали дополнительно еще 24 ч, чтобы обеспечить равномерное поступление раствора во все поры порошка. Концентрация SnCl_4 в растворе составляла 0.014 моль/л. После этого воду выпаривали на воздухе при 70 °С, а полученный импрегнированный порошок выдерживали при 100 °С в течение 5 ч и затем нагревали на воздухе при 500 °С еще 5 ч. Такая термическая обработка приводила к гидролизу хлорида олова и последующему образованию SnO_2 . Содержание ок-

сида олова в образовавшемся импрегнированном композите рассчитывали, исходя из количества соли, добавленной на 1 г порошка In_2O_3 к исходной суспензии.

Для определения проводимости и сенсорных свойств синтезированных материалов их смешивали с дистиллированной и деионизованной водой. Полученную пасту наносили на поликорковые пластины и отжигали при 550 °С до достижения постоянного сопротивления полученной пленки.

Структуру композитов определяли методами рентгеновской дифракции (XRD), просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Спектры XRD записывали с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV компании Rigaku ($\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 0.154056$ нм), снабженного узким щелевым анализатором, повышающим разрешение рентгенограмм, и графитовым монохроматором, позволяющим выявить на рентгенограмме слабые пики.

Средний размер наночастиц (D) определяли по спектрам XRD согласно формуле Дебая–Шеррера: $D = 0.9\lambda/(\beta \cos \theta)$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, β – полуширина пика, θ – дифракционный угол, соответствующий данному пику. Относительное расположение и контакты частиц в композитах определяли методом ТЕМ на приборе JEM-2100 фирмы Jeol (Japan). Спектры EDX, характеризующие, в частности, распределение ионов металлов между компонентами композита, записывали на приборе JOEL JSM-5610, снабженном системой энергодисперсионного микроанализа X-MaxN 100TLE компании Oxford Instruments.

Сенсорную активность композитов при детектировании водорода измеряли в интервале температур 300–450 °С. Точность поддержания температуры составляла ± 1 °С. Чистый воздух или воздух, содержащий 1100 ppm водорода, прокачивали со скоростью 200 см³/мин через измерительную камеру объемом около 1 см³, в которой находился сенсор. Сенсорный эффект S определяется как $S = R_0/R_g$, где R_0 и R_g – сопротивление сенсорной пленки в чистом воздухе и в воздухе, содержащем анализируемый газ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные нанокристаллы In_2O_3 имеют кубическую структуру с параметром решетки, равным 1.012 нм. Данные рентгеновского анализа показали, что в полученных композитах эта структура кристаллов In_2O_3 сохраняется, а нанокластеры SnO_2 , формирующиеся в процессе импрегнирования,

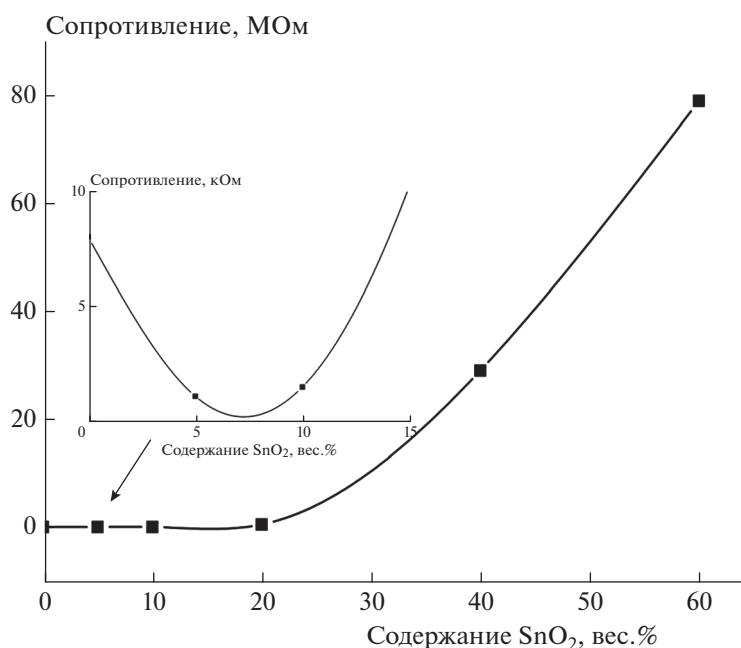
Таблица 1. Рентгенографические характеристики кристаллов SnO_2 и In_2O_3

Содержание SnO_2 , %	SnO_2 , тетрагональная решетка, пик (110)			In_2O_3 , кубическая решетка, пик (400)		
	2θ , град	β , град	Размер наночастицы, нм	2θ , град	β , град	Размер наночастицы, нм
0	—	—	—	35.46	0.265	35
40	26.55	1.75	5	35.49	0.251	37
100	26.59	0.181	49	—	—	—

имеют характерную для кристаллов SnO_2 тетрагональную структуру. Рентгенографические данные представлены в табл. 1 для пиков (110) и (400) соответственно в тетрагональной решетке SnO_2 и в кубической решетке In_2O_3 . Эти пики выбраны, поскольку они не перекрываются даже частично другими пиками в спектре композита. Обозначения в табл. 1 даны в соответствии с формулой Дебая—Шеррера. Средний размер D исходных нанокристаллов In_2O_3 , определенный по данным XRD, согласно формуле Дебая—Шеррера составляет 35 нм и практически не меняется при формировании композитов SnO_2 — In_2O_3 методом импрегнирования этих кристаллов (см. табл. 1).

В композите при концентрациях SnO_2 до 10 вес.% обнаруживаются только кристаллы In_2O_3 . Известно, что SnO_2 в малых количествах растворяется в кристаллах In_2O_3 , не изменяя практически их структуру [16]. Подтверждением образова-

ния твердых растворов SnO_2 в кристаллах In_2O_3 является увеличение проводимости композита по сравнению с проводимостью чистого In_2O_3 (рис. 1). Этот эффект наблюдается и в композитах, полученных совместным осаждением SnO_2 и In_2O_3 из раствора солей олова и индия [17]. Он обусловлен тем, что увеличение локализованного положительного заряда при замене In^{3+} в решетке In_2O_3 на ионы Sn^{4+} компенсируется образованием отрицательно заряженных кислородных вакансий, содержащих электроны, слабо связанные с решеткой. Переход этих электронов в зону проводимости In_2O_3 приводит к росту проводимости композита при малых концентрациях SnO_2 , когда пути тока в композите образованы кристаллами In_2O_3 . Характерно, что частицы In_2O_3 , наблюдаемые в просвечивающем микроскопе (рис. 2а), являются, очевидно, сростками кристаллов, регистрируемых рентгенографически.

Рис. 1. Зависимость сопротивления импрегнированного композита SnO_2 — In_2O_3 от содержания SnO_2 .

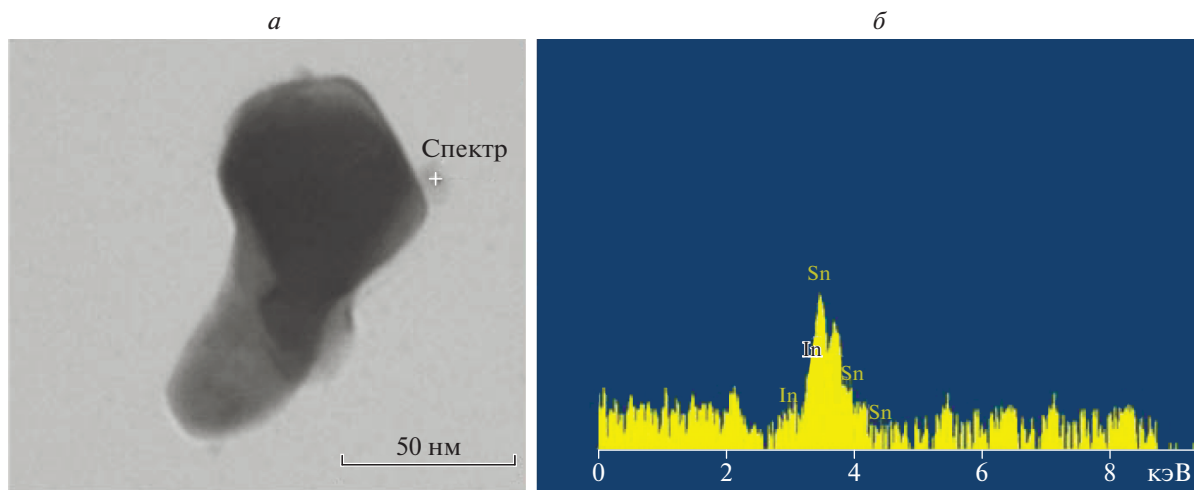


Рис. 2. *а* — Изображение частицы композита In_2O_3 с кластером SnO_2 на ее поверхности в просвечивающем микроскопе; *б* — спектры ЭДС кластера SnO_2 .

Предел растворимости SnO_2 в In_2O_3 , согласно данным работы [18], составляет 10–15 вес.%, что соответствует 5–7 ат.% Sn. При росте концентрации SnO_2 выше этого предела в композите формируются нанокластеры SnO_2 , средний размер которых, согласно данным XRD, составляет около 5 нм (см. табл. 1).

По мере накопления нанокластеров SnO_2 пути тока с низким сопротивлением, состоящие из нанокристаллов In_2O_3 , “разрываются” включениями нанокластеров SnO_2 , сопротивление которых на три порядка выше сопротивления нанокристаллов In_2O_3 . Одновременно возникают и “размножа-

ются” пути тока через агрегаты из нанокластеров SnO_2 . Все это приводит к росту сопротивления композита (рис. 1). Из-за столь малого размера нанокластеров SnO_2 и, соответственно, большой ширины их пиков в спектрах XRD образующиеся нанокластеры отчетливо фиксируются только при общей концентрации SnO_2 около 40 вес.%. Считая, что примерно 10 вес.% SnO_2 растворено в In_2O_3 , концентрацию нанокластеров SnO_2 в этом случае можно оценить в 30 вес.%. В синтезированных структурированных на наноуровне композитах SnO_2 – In_2O_3 отношение $D_{\text{In}}/D_{\text{Sn}}$ равно примерно семи. Расчеты на основании теории перколяции [19] показывают, что при таком отношении $D_{\text{In}}/D_{\text{Sn}}$ все пути тока через кристаллы In_2O_3 полностью прерываются нанокластерами SnO_2 при содержании последних в композите около 30%. Таким образом, окончательный перколяционный переход к проводимости через SnO_2 в наших композитах SnO_2 – In_2O_3 происходит при общей концентрации SnO_2 около 40 вес.%.

Сенсорный эффект S в исследованных нанокомпозитах SnO_2 – In_2O_3 , так же как и в других структурированных на наноуровне металлоксидных сенсорах, изменяется в зависимости от температуры, и при определенном ее значении — T_{max} достигает максимального значения — S_{max} (рис. 3). Зависимость S_{max} при детектировании водорода импрегнированным композитным сенсором SnO_2 – In_2O_3 от концентрации SnO_2 представлена на рис. 4. Малые добавки SnO_2 (до 10 вес.%), которые растворяются в кристаллах In_2O_3 , одновременно с ростом проводимости вызывают снижение сенсорного эффекта. Ранее падение S при увеличении проводимости нанокристаллическо-

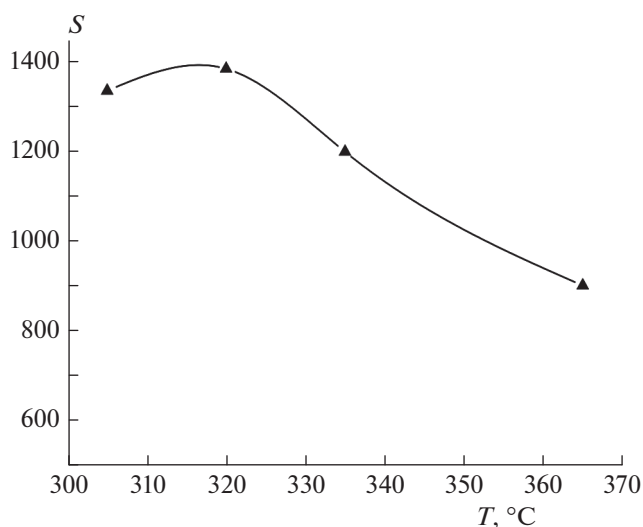


Рис. 3. Температурная зависимость сенсорного отклика S нанокompозитной пленки 40% SnO_2 –60% In_2O_3 , полученной методом импрегнирования.

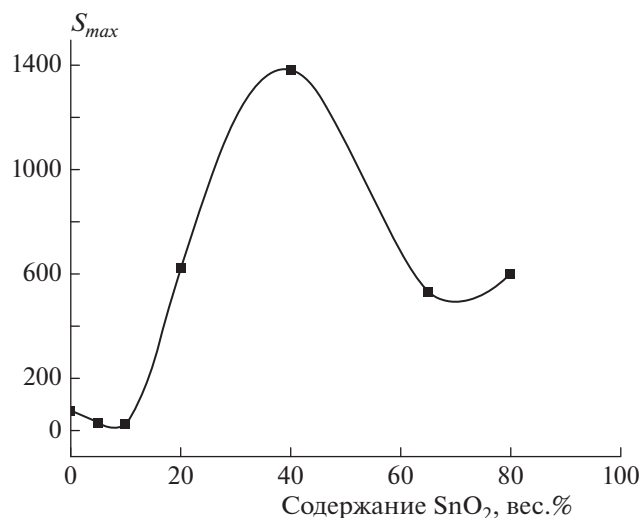


Рис. 4. Зависимость максимального сенсорного эффекта S_{max} в композитах $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ от содержания SnO_2 .

го сенсора было обнаружено для сенсорных пленок SnO_2 , полученных аэрозольным методом [20].

При малых концентрациях SnO_2 в композитах $\text{SnO}_2\text{--In}_2\text{O}_3$ ток протекает через кристаллы In_2O_3 . В этом случае возможной причиной снижения сенсорного эффекта является повышение концентрации электронов проводимости, n_c , при введении ионов Sn в решетку In_2O_3 . Величина S равна отношению скорости (V_r) реакции детектируемого восстановительного газа с кислородными анионами O^- к скорости V_0 гибели этих анионов в отсутствие газа [1, 2]. Отношение V_r/V_0 определяется механизмом гибели O^- в отсутствие газа.

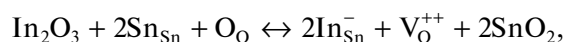
При мономолекулярной гибели в результате отщепления электрона от аниона O^- [1, 9] отношение $V_r/V_0 = k_r[A]/k_{O1}$, где k_r — константа скорости реакции O^- с адсорбированным газом, $[A]$ — концентрация адсорбированного газа, k_{O1} — константа скорости реакции $\text{O}^- \rightarrow \text{O} + e^-$, не зависит от $[\text{O}^-]$. При гибели O^- в результате бимолекулярной реакции $2\text{O}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2e^-$ с константой скорости k_{O2} [2] отношение V_r/V_0 определяется уравнением $V_r/V_0 = k_r[A]/k_{O2}[\text{O}^-]$. Увеличение n_c однозначно приводит к росту $[\text{O}^-]$, так что в этом случае отношение V_r/V_0 и, соответственно, величина S должны уменьшаться с ростом n_c . По-видимому, в исследованной системе гибель O^- на поверхности In_2O_3 происходит путем рекомбинации этих анион-радикалов, и это объясняет снижение S при увеличении n_c в результате внедрения ионов Sn в решетку In_2O_3 .

Перколяционный переход к проводимости через SnO_2 , сопровождающийся ростом сопротивле-

ния композита, приводит к постепенному повышению сенсорного эффекта (рис. 4). Характерно, что наибольшая величина сенсорного эффекта достигается при 40 вес. % SnO_2 , когда в композите в соответствии с теорией перколяции происходит окончательный перколяционный переход к проводимости через нанокластеры SnO_2 .

Агрегаты из контактирующих друг с другом нанокластеров SnO_2 , которые образуют пути протекания тока в таком композите, обладают исключительно высокой удельной поверхностью. Это является одной из причин увеличения сенсорного эффекта после перколяционного перехода к проводимости в композите через SnO_2 , поскольку, как показывают теоретический анализ [9, 21] и экспериментальные данные [22], сенсорный эффект в структурированной на наноуровне системе растет с увеличением удельной поверхности такой системы. Другой причиной является структура частиц SnO_2 , контактирующих с кристаллами In_2O_3 . Как показывают данные EDX (рис. 2б), эти частицы содержат ионы In вследствие растворения In_2O_3 в SnO_2 .

Образование твердого раствора In_2O_3 в SnO_2 облегчается для малых наночастиц SnO_2 , поскольку такие наночастицы легче деформируются при замещении в решетке SnO_2 ионов Sn^{4+} более крупными ионами In^{3+} , так что в малых частицах SnO_2 доля растворенного In по отношению к Sn в таких нанокластерах может составлять до 20% [11]. Растворение In_2O_3 в SnO_2 можно представить уравнением [23]



где Sn_{Sn} и O_{O} — ионы Sn^{4+} и O^{2-} в решетке SnO_2 ; In_{Sn}^- — ион In^{3+} , замещающий Sn^{4+} в решетке SnO_2 и создающий в решетке локализованный отрицательный заряд; V_{O}^{++} — положительно заряженная кислородная вакансия, компенсирующая отрицательный заряд на In_{Sn}^- . Появление положительно заряженных кислородных вакансий приводит к уменьшению n_c и, соответственно, проводимости композита. Кроме того, такие вакансии являются центрами адсорбции водорода с образованием H-атомов [24] и, таким образом, увеличивают каталитическую активность композита в сенсорной реакции детектируемого водорода с анион-радикалами O^- на поверхности наночастиц SnO_2 .

Характерно, что сенсорный эффект растет с повышением концентрации SnO_2 до 40 вес.%, а затем уменьшается (рис. 4). Этот результат можно объяснить тем, что в композитах In_2O_3 — SnO_2 при содержании SnO_2 40 вес.%, по-видимому, достигает максимума концентрация нанокластеров SnO_2 , контактирующих с кристаллами In_2O_3 и содержащих ионы индия, повышающие каталитическую активность этих наночастиц в сенсорной реакции.

Таким образом, высокая сенсорная чувствительность композита обусловлена: каталитической активностью частиц SnO_2 , содержащих ионы индия, в реакции диссоциативной хемосорбции H_2 и малым (5–7 нм) размером этих частиц, определяющих в соответствии с теорией перколяции проводимость композита при содержании SnO_2 более 30 вес.%. В этом случае агрегаты частиц SnO_2 , образующие пути протекания тока, имеют особенно высокую удельную поверхность, увеличивающую сенсорный отклик композита. Еще одним фактором, вызывающим повышение сенсорного отклика композита в этих условиях, может быть перенос электронов от In_2O_3 к SnO_2 , который увеличивается в результате сенсорной реакции. На это указывают результаты исследования композитов In_2O_3 — SnO_2 , полученных путем смешения нанопорошков In_2O_3 и SnO_2 [7]. Очевидно, что степень переноса электронов между In_2O_3 и SnO_2 максимальна тогда, когда концентрация наночастиц SnO_2 , контактирующих с кристаллами In_2O_3 , достигает наибольшей величины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы структура и сенсорные свойства композита SnO_2 — In_2O_3 , синтезированного методом импрегнирования нанокристаллов In_2O_3 водным раствором SnCl_4 с последующим формированием нанокластеров SnO_2 при термической обработке импрегнированных образцов. Показано, что такой метод позволяет получать нанокластеры SnO_2 раз-

мером 5–7 нм на поверхности кристаллов In_2O_3 . С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что такие нанокластеры SnO_2 содержат ионы индия, в результате чего в кластерах возрастает число каталитически активных кислородных вакансий.

Максимальная эффективность детектирования водорода в воздухе синтезированными композитными сенсорами SnO_2 — In_2O_3 достигается при содержании SnO_2 в композите около 40 вес.%, когда в соответствии с теорией перколяции путями протекания тока являются агрегаты из кластеров SnO_2 , контактирующих с кристаллами In_2O_3 . В этом случае высокая сенсорная чувствительность композита объясняется каталитической активностью кластеров SnO_2 , содержащих ионы индия, и высокой удельной поверхностью агрегатов SnO_2 , обеспечивающих проводимость композита.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 45.22 № 0082-2018-0003 “Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами” (АААА-А18-118012390045-2), и грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 17-07-00131а, № 18-07-00551а, № 19-07-00141а и № 19-07-00251а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsan N., Weimar U. // J. Electroceram. 2001. V. 7. P. 143.
2. Yamazoe N., Shimanoe K. // Sens. Actuators, B. 2008. V. 128. P. 566.
3. Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. // Ibid. 2017. V. 240. P. 613.
4. Brinzari V., Damaskin I., Trakhtenberg L. et al. // Thin Sol. Films. 2014. V. 552. P. 225.
5. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Aleksandrova L.N., Potapov V.K. // Radiat. Phys. Chem. 2002. V. 65. P. 479.
6. Moon W.J., Yu J.H., Man C.G. // Sens. Actuators, B. 2002. V. 87. P. 464.
7. Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F. et al. // Ibid. 2012. V. 169. P. 32.
8. Kim K.-W., Cho P.-S., Kim S.-J. et al. // Ibid. 2007. V. 123. P. 318.
9. Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Bodneva V.L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 11440.
10. Korotcenkov G., Han S.-D., Cho B.K., Brinzari V. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2009. V. 34. P. 1.
11. Gnanasekar K.I., Jiang X., Jiang J.C. et al. // J. Nanosci. Nanotech. 2002. V. 2. P. 189.
12. Natile M.M., Glisenti A. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 2515.
13. Герасимов Г.Н., Иким М.И., Тимашов П.С. и др. // ЖФХ. 2015. Т. 89. С. 1002.

14. Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшиева Т.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 76.
15. Герасимов Г.Н., Грехов М.М., Громов В.Ф. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 8. С. 67.
16. Kim H., Gilmore C.M., Piqué A. et al. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 6451.
17. Wen S.J., Coutirier G., Chaminade J.P. et al. // J. Solid State Chem. 1992. V. 101. P. 203.
18. Enoki H., Echigoya J., Suto H. // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 4110.
19. Savage N., Chwieroth B., Ginwalla A. et al. // Sens. Actuators, B. 2001. V. 79. P. 17.
20. Korotcenkov G., Brinzari V., Schwank J. et al. // Ibid. 2001. V. 77. P. 244.
21. Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Landerville A.C. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 11562.
22. Li G.J., Zhang X.H., Kawi S. // Sens. Actuators, B. 1999. V. 60. P. 64.
23. Maier J., Gopel W. // J. Solid State Chem. 1988. V. 72. P. 293.
24. Gopel W., Rocker G., Feierabend R. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 3427.