

На правах рукописи



Румянцева Марина Николаевна

**ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ОЛОВА**

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия
02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 2009

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук, профессор
Губин Сергей Павлович
Институт общей и неорганической химии
им Н.С. Курнакова РАН

доктор физико-математических наук, профессор
Суздалев Игорь Петрович
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН

доктор химических наук, профессор
Романовский Борис Васильевич
Химический факультет МГУ
имени М.В. Ломоносова


ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Российский научный центр
«Курчатовский институт»,
Институт прикладной химической физики

Защита состоится “26” июня 2009 г. в “14⁰⁰” час. на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, МГУ, Химический факультет, ауд. 337.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Автореферат разослан “6” апреля 2009г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

 Еремина Е.А.

Введение

Актуальность. Оксиды металлов SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 являются широкозонными полупроводниками *n*-типа проводимости и выделены в группу «прозрачных проводящих оксидов» благодаря уникальному набору функциональных свойств, из которых наиболее важными являются электропроводность, прозрачность в широком диапазоне спектра и высокая реакционная способность поверхности. Материалы на их основе нашли применение для создания прозрачных электродов, электрохромных покрытий, оптоэлектронных и фотовольтаических преобразователей, транзисторов, электродов для получения алюминия и катализаторов. Одной из наиболее актуальных областей применения полупроводниковых оксидов являются химические газовые сенсоры - устройства, преобразующие информацию об изменении состава газовой фазы в электрический сигнал. Установлено, что сенсорным эффектом обладают все полупроводники, однако именно группа полупроводниковых оксидов SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 характеризуется рекордной газовой чувствительностью. Физические принципы действия полупроводниковых газовых сенсоров основаны на высокой чувствительности электрофизических свойств поверхности полупроводников к составу окружающей атмосферы. Хемосорбция молекул из газовой фазы и химические реакции на поверхности приводят к существенным изменениям зонной структуры в узком приповерхностном слое, образованию энергетических барьеров на границах раздела твердое тело – газ, что сказывается на величинах работы выхода и поверхностной проводимости полупроводниковых материалов. Микроструктура материалов, размеры пор и кристаллитов оказывают влияние на сенсорные параметры материалов, наивысшие значения сенсорного сигнала характерны для нанокристаллических материалов, обладающих большой удельной поверхностью и, следовательно, высокой адсорбционной способностью. Значительный вклад в развитие теории полупроводниковых сенсоров внесли работы Ф.Ф. Волькенштейна, И.А. Мясникова, Б.Ф. Мясоедова [1 – 3]. Проблемы химических сенсоров обсуждаются на ежегодных международных конференциях Eurosensors, IMCS (International Meeting on Chemical Sensors), ISOEN (International Symposium on Olfaction and Electronic Nose), IS-TCO (International Symposium on Transparent Conductive Oxides) и публикуются в специализированных журналах Sensor and Actuators, Sensors, IEEE Sensors, а также научных журналах по физике и химии полупроводниковых материалов. Улучшение специфичности взаимодействия с газовой фазой является одним из основных направлений исследований в области материалов для химических сенсоров.

Настоящая работа посвящена созданию материалов на основе нанокристаллического диоксида олова с высокой специфичностью взаимодействия с различными газами. Диоксид олова SnO_2 нашел наибольшее практическое применение в качестве чувствительного материала полупроводниковых газовых сенсоров. Уникальность диоксида олова как материала для газовых сенсоров вызвана рядом его фундаментальных физических и химических свойств. Во-первых, SnO_2 является широкозонным полупроводником *n*-типа, вследствие чего его электропроводность оказывается чрезвычайно чувствительной к состоянию поверхности как раз в той области температур 300-800 К, при которой адсорбированные на поверхности молекулы активно вступают в химические 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. Кроме того, диоксид олова может быть получен в стабильном высокодисперсном состоянии с размером кристаллитов 3-50 нм. Немаловажным является высокая стабильность SnO₂ на воздухе и его относительно низкая стоимость. Широкий спектр собственных адсорбционных центров является основной причиной низкой селективности диоксида олова как сенсорного материала. Одним из путей улучшения селективности является химическая модификация поверхности диоксида олова путем нанесения на поверхность каталитических добавок, как правило, металлов платиновой группы или оксидов переходных металлов. Такие материалы представляют собой сложные гетерогенные системы с сопряженной электронной структурой, в которой модификатор должен обеспечивать специфичность реакционной способности поверхности материала (функция рецептора), а матрица – диоксид олова отвечает за преобразование полученной «химической» информации в электрический сигнал (функция преобразователя). Подобные системы, например SnO₂-Fe₂O₃, SnO₂-V₂O₅, SnO₂-MoO₃ активно используются в гетерогенном катализе, однако процесс детектирования газов с использованием полупроводниковых сенсоров имеет свою специфику. В первую очередь, обязательный перенос электронов при взаимодействии чувствительного материала с газовой фазой, необходимость определять следовые концентрации молекул, а также накладываемые требования к температуре и длительности измерений делают невозможным прямое использование результатов каталитических исследований для прогноза сенсорных свойств.

Учитывая нано-размер кристаллитов диоксида олова и неизвестное *a priori* распределение модификаторов, предсказать строение и реакционную способность таких гетерогенных систем не представляется возможным. В зависимости от условий синтеза кластеры металлов платиновой группы и оксидов переходных металлов могут взаимодействовать между собой и с диоксидом олова и влиять, таким образом, на состав поверхности и объема кристаллитов, размеры кристаллитов и пор, электропроводность. Каждый из перечисленных параметров влияет на реакционную способность чувствительного материала. Таким образом, детальный анализ влияния каталитических модификаторов на сенсорные свойства SnO₂ представляет собой многопараметрическую задачу, включающую исследование состава, микроструктуры, состояние поверхности, электрических и сенсорных свойств в зависимости от условий синтеза модифицированного диоксида олова.

Цель работы: Разработка физико-химических основ направленного синтеза нанокристаллических материалов на основе химически модифицированного диоксида олова для химических газовых сенсоров.

Для достижения указанной цели решались **следующие задачи:**

1. Разработка методик синтеза нанокристаллического диоксида олова с размером кристаллитов, контролируемым в диапазоне 3-50 нм и величиной удельной поверхности 100 -180 м²/г химическим осаждением из растворов.

2. Разработка методик синтеза тонких пленок нанокристаллического диоксида олова с размером кристаллитов 3-50 нм методом пиролиза аэрозолей органических прекурсоров.
3. Разработка методов соосаждения и пропитки для химической модификации диоксида олова каталитическими добавками золота, металлов платиновой группы: Pt, Pd, Ru и оксидами переходных металлов: CuO, NiO, Fe₂O₃, La₂O₃, V₂O₅, MoO₃, WO₃.
4. Исследование состава и структуры модифицированных порошков и тонких пленок нанокристаллического диоксида олова методами локального рентгеноспектрального анализа, рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции. Определение закономерностей строения нанокристаллических материалов на основе SnO₂.
5. Определение электронного состояния модификатора и его распределения между поверхностью и объемом диоксида олова методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оже-электронной спектроскопии, EXAFS-XANES, спектроскопии КР.
6. Исследование электрофизических свойств синтезированных материалов методами измерения электропроводности на постоянном токе и спектроскопии полного импеданса.
7. Исследование природы кислотных центров и окислительно-восстановительной способности поверхности модифицированного диоксида олова методами термопрограммируемой десорбции аммиака и термопрограммируемого восстановления водородом.
8. Исследование реакционной способности синтезированных материалов при взаимодействии с газами O₂, NO₂, CO, H₂S, NH₃, C₂H₅OH с использованием методов спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, EXAFS-XANES, Мессбауэровской спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и электрических измерений *in situ*.
9. Создание лабораторных прототипов химических сенсоров на основе синтезированных материалов с использованием микроэлектронных чипов и исследование их сенсорных свойств в лабораторных условиях.

Объекты исследования

Для выполнения поставленных задач использовали порошки, тонкие пленки, толстые пленки и керамические образцы чистого и химически модифицированного нанокристаллического диоксида олова.

Порошки нанокристаллического диоксида олова получены с использованием различных вариантов химического осаждения из растворов. Химическое модифицирование порошков нанокристаллического SnO₂ проводили методом пропитки солями соответствующих металлов, путем соосаждения гидроксидов, а также методом анионной

адсорбции. Для получения толстых пленок синтезированные порошки наносили в виде пасты на микроэлектронный чип с платиновыми контактами и платиновым меандром в качестве нагревателя на подложке Al_2O_3 . Тонкие пленки чистого и модифицированного нанокристаллического диоксида олова получены методом пиролиза аэрозолей органических соединений.

Керамические образцы для электрофизических измерений прессовали под давлением 100 МПа в таблетки, на поверхность которых методом вакуумного испарения наносили золотые или серебряные контакты.

Научная новизна определяется тем, что в работе сформулирован новый подход к решению проблемы селективности химических сенсоров путем создания сложных гетерогенных нанокристаллических материалов – нанокомпозитов, содержащих модификатор – катализатор, выполняющий функцию рецептора, и полупроводниковый диоксид олова для электрического преобразования сигнала.

- Разработаны методики воспроизводимого синтеза нанокомпозитов в виде тонких пленок и порошков с размером кристаллитов, контролируемым в диапазоне 3-50 нм и определенным содержанием и распределением модификатора;
- Впервые проведено систематическое исследование влияния модификаторов на состав поверхности и объема кристаллических зерен, реальную структуру и электрофизические свойства нанокристаллического диоксида олова;
- Впервые определена зависимость формы хемосорбированного кислорода от размера кристаллитов диоксида олова, природы модификатора и температуры;
- Впервые с использованием зондовых молекул методами термопрограммируемой десорбции и восстановления определено влияние модификаторов на природу и концентрацию активных центров на поверхности и реакционную способность нанокомпозитов при взаимодействии с газами различной химической природы;
- Впервые на основе комплексного исследования микроструктуры, электрофизических свойств и химии поверхности прогнозируется и экспериментально подтверждается направленный выбор сенсорных материалов для селективного детектирования ряда токсичных и взрывоопасных газов в воздухе.

Практическая значимость работы обусловлена необходимостью решения проблемы повышения чувствительности и селективности химических газовых сенсоров. Химические газовые сенсоры используются для мониторинга качества воздуха, в системах оповещения для обнаружения токсичных и взрывчатых продуктов в газовой фазе, в медицине для ранней диагностики заболеваний, в спортивной медицине и т. д. Мониторинг воздуха является одним из основных приоритетов по охране жизни людей, особенно для больших городов, где угроза выброса промышленных химических загрязнений больше, а уровень токсичных и взрывоопасных веществ таких как: CO , NO_2 , H_2S и NH_3 превышает предельно допустимые концентрации.

Проблема мониторинга воздуха не решена, в основном, из-за эффекта интерференции различных газовых примесей и их относительно низкой концентрации в воздухе ($10^{-3} - 10^{-6}$ %, ppm-ppb уровень концентрации). Наибольшие возможности для решения проблемы мониторинга воздуха и создания портативной мультисенсорной системы имеют полупроводниковые сенсоры, основными преимуществами которых являются высокая чувствительность, простота конструкции, возможность интегрирования в современные информационные системы. Основным недостатком химических сенсоров является их низкая селективность, которая не позволяет выделить вклад определенного типа молекул в интегральный электрический сигнал. Низкая селективность существенно ограничивает применимость сенсоров для анализа газовых смесей, создания многоканальных и мультисенсорных детекторов (анализаторов типа «электронный нос») и является причиной ложных срабатываний систем оповещения. Это обусловлено наличием широкого спектра активных адсорбционных мест на поверхности полупроводниковых оксидов металлов. Поиск и исследование новых классов нанокристаллических материалов, обладающих высокой специфичностью во взаимодействии с газовой фазой, являются ключевым направлением в разработке технологии мультисенсорных систем.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов при определении состава, структуры и состояния поверхности материалов. В связи с ограничениями рентгеновской дифракции для повышения отношения сигнал/шум исследование кристаллической структуры проведено с использованием синхротронного излучения и дополнено результатами анализа методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Информация о размере кристаллитов, полученная из уширений линий рентгеновской дифракции, подтверждена исследованием материалов методами просвечивающей электронной микроскопии. Исследование состава тонких пленок проведено с использованием рентгеноспектрального анализа с учетом влияния подложки по методу Пушу-Пишуара. Для получения достоверных результатов по химическому состоянию поверхности нанокомпозитов использован комплекс методов: оже-электронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, мессбауэровская спектроскопия. Достоверность информации о величине сенсорного сигнала полученных в работе нанокомпозитов подтверждена многократными воспроизводимыми параллельными измерениями, проведенными на микроэлектронных чипах с использованием аттестованных газовых смесей. Воспроизводимость сенсорных характеристик синтезированных материалов позволила использовать их для создания мультисенсорного газоанализатора.

Положения, выносимые на защиту:

1. методики воспроизводимого синтеза тонких пленок и порошков диоксида олова с размером кристаллитов, контролируемым в диапазоне 3-50 нм и величиной удельной поверхности $100 - 180 \text{ м}^2/\text{г}$;
2. методики химического модифицирования поверхности нанокристаллического диоксида олова методами соосаждения и пропитки;

3. результаты комплексного исследования влияния размера кристаллитов на реакционную способность и электрофизические свойства SnO_2 ;
4. результаты комплексного исследования влияния модификаторов на кристаллическую структуру, состав, электропроводность и химию поверхности нанокристаллического диоксида олова;
5. наиболее вероятные, по мнению автора, механизмы взаимодействия нанокomпозитов с рядом токсичных газов H_2S , CO , NO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NH_3 , эффекты модификаторов на сенсорный сигнал указанных газов;
6. критерии выбора модификаторов для повышения селективности нанокристаллического диоксида олова.

Личный вклад автора

Диссертационная работа представляет собой обобщение результатов исследований, выполненных в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в 1993 – 2008 гг. лично автором и при его непосредственном участии. Вклад автора в настоящую работу заключается в постановке задач, обработке, обобщении и анализе результатов, а также в выполнении экспериментальной работы по синтезу и исследованию свойств полученных нанокристаллических материалов. Часть экспериментальной работы выполнена дипломниками химического факультета и ФНМ МГУ под руководством автора. Часть работы по синтезу и исследованию тонких пленок выполнена автором в Национальном политехническом институте г. Гренобль (Франция).

Работа выполнена в рамках научных исследований по проектам Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 98-03-32843, 01-03-32728, 06-03-32395, 06-03-39001, и 07-03-12111), проектов ФЦП Индустрия наносистем 2006-2008, международных проектов ИНТАС 93-0091 и 2000-0066, программы НАТО «Наука для мира» (проект СБР.NR.NRSFP 982166), Международного научно-технического центра (проект МНТЦ#3424), программы РФФИ-PICS (грант РФФИ 98-03-2207 – PICS-592). Часть работы выполнена при финансовой поддержке Правительства Франции в рамках соглашения о совместном руководстве аспирантами между Национальным политехническим институтом г. Гренобль (Франция) и МГУ имени М.В. Ломоносова.

Работа проведена в кооперации с Национальным политехническим институтом г. Гренобль (Франция), Университетом г. Барселона (Испания), Университетом г. Брешиа (Италия), лабораторией мессбауэровской спектроскопии и радиохимических методов и лабораторией кинетики и катализа Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам кафедры неорганической химии, лаборатории мессбауэровской спектроскопии и радиохимических методов и лаборатории кинетики и катализа Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за активную поддержку, ценные советы и обсуждение результатов.

Апробация работы

Результаты работы представлены на 18 Всероссийских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов: EUROSENSORS XXII (Dresden, Germany, 7 – 10 Septembre 2008), 2nd International Symposium on Transparent Conductive Oxides (Crete, Greece, 22 – 26 October 2008), NATO Advanced Study Institute “Sensors for Environment, Health and Security: Advanced Materials and Technologies” (Vichy, France, 16 – 27 September 2007), E-MRS 2006 Spring Meeting (Nice, France, 29 May – 2 June 2006), EUROSENSORS XIX (Barcelona, Spain, 11 – 14 Septembre 2005), 7th International Workshop on High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering (Moscow, 20 – 25 June 2004), II Всероссийская конференция "Прикладные аспекты химии высоких энергий" (Москва, 26 – 28 октября 2004), E-MRS 2004 Fall Meeting (Warsaw, Poland, 6 – 10 September 2004), VII Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела» (Черноголовка, 16 – 18 июня 2004), EUROSENSORS XVII (Guimaraes, Portugal, 21 – 24 Septembre 2003), Materials Research Society 2001 Fall Meeting (Boston, MA, USA, 26 – 30 November 2001), 25th International Conference on the Physics of Semiconductors (Osaka, Japan, 17 – 22 September 2000), EUROSENSORS XIV (Copenhagen, Denmark, 27 – 30 August 2000), Всероссийская конференция «Сенсор-2000. Сенсоры и микросистемы» (Санкт-Петербург, 21 – 23 июня 2000), Всероссийская конференция «Функциональные материалы и структуры для сенсорных устройств» (Москва, 17 – 19 ноября 1999), I Всероссийская конференция «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург – Хилово, 27 сентября – 01 октября 1999), High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering (Moscow, 24 – 29 March 1998), EUROSENSORS XI (Warsaw, Poland, 21 – 24 September 1997).

Публикации

По теме диссертации опубликованы 54 научных статьи, в том числе 6 обзоров, в реферируемых отечественных и международных научных журналах, книгах и сборниках.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, краткого литературного обзора, 4-х экспериментальных разделов, посвященных синтезу химически модифицированного нанокристаллического диоксида олова, анализу состава полученных материалов, исследованию распределения модификаторов, реальной структуры, электрофизических свойств, реакционной способности модифицированного диоксида олова во взаимодействии с газовой фазой, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 394 страницах, содержит 176 рисунков, 49 таблиц, 347 ссылок на литературные источники.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и задачи работы.

В первом разделе представлен краткий литературный обзор, обобщающий информацию о фазовой диаграмме системы Sn – O, кристаллической структуре, свойствах поверхности и электрофизических свойствах диоксида олова. Рассмотрены имеющиеся

данные о влиянии различных модификаторов на сенсорные свойства нанокристаллического SnO₂. Отмечено, что к настоящему времени в литературе, посвященной созданию материалов для газовых сенсоров, не существует единой концепции, позволяющей осуществить осознанный выбор модификатора с целью селективного повышения чувствительности нанокристаллического SnO₂ к определенному типу детектируемого газа.

Второй раздел посвящен синтезу чистого и модифицированного диоксида олова в виде нанокристаллических порошков SnO₂ – M_nO_m (M_nO_m = V₂O₅, Fe₂O₃, NiO, CuO, MoO₃, RuO₂, Pd_nO_m, In₂O₃, Sb_nO_m, La₂O₃, CeO₂, WO₃, Pt_nO_m, Au) и тонких пленок SnO₂ – M_nO_m (M_nO_m = Fe₂O₃, NiO, CuO, RuO₂, Rh₂O₃, Pd_nO_m, Pt_nO_m).

Среди основных методов получения нанокристаллических оксидных порошков, применяющихся в настоящее время на практике, можно выделить две основные группы:

1. Метод осаждения малорастворимых соединений (гидратов оксидов, основных карбонатов) с использованием гидролиза неорганических солей;
2. Методы, основанные на применении в качестве прекурсоров коллоидных растворов (золь – гель метод, криозоль-метод).

К достоинствам метода осаждения следует отнести его простоту (отсутствие сложного и дорогостоящего оборудования) и разнообразие существующих методик, позволяющих получать широкий спектр материалов с заданной микроструктурой (размером зёрен, пористостью, величиной удельной площади поверхности). Метод также дает возможность введения добавок на разных этапах синтеза, обеспечивая, таким образом, контроль состава и взаимного распределения компонентов. Основными параметрами синтеза являются: (i) состав и концентрация исходных растворов, (ii) температура осаждения, (iii) pH осаждения, (iv) температурная обработка полученного осадка. В настоящей работе синтез нанокристаллического SnO₂ осуществлялся четырьмя различными способами: осаждением геля α-оловянной кислоты раствором аммиака (*серия g*), криозоль методом (*серия k*), осаждением геля α-оловянной кислоты раствором гидрата гидразина (*серия h*), осаждением геля α-оловянной кислоты раствором аммиака в присутствии ПАВ – бромида *n*-цетилтриметиламмония (СТАВ) (*серия s*).

Обоснован выбор способов введения модификаторов: метод пропитки по влагоемкости, соосаждение гидроксидов Sn(IV) и модификатора, метод анионной адсорбции.

Наноконпозиты SnO₂ – M_nO_m на основе SnO₂ ($x = \frac{[M]}{[M] + [Sn]} < 0.25$) синтезированы путем

пропитки геля α-оловянной кислоты солями соответствующих металлов с последующим термическим разложением. Наноконпозиты на основе M_nO_m ($x > 0.25$) синтезированы посредством соосаждения α-оловянной кислоты и гидроксидов соответствующих металлов с последующей термической обработкой. Метод анионной адсорбции использован для синтеза наноконпозитов SnO₂ – Au.

Нанокристаллические пленки SnO₂ и SnO₂ – M_nO_m (M_nO_m = Fe₂O₃, NiO, CuO, RuO₂, Rh₂O₃, Pd_nO_m, Pt_nO_m.) получены методом пиролиза аэрозоля органических соединений. В основе метода лежит термолиз аэрозоля, полученного распылением раствора, содержащего

прекурсоры, на нагретой подложке. Основными преимуществами метода являются: (i) простота и относительно низкая стоимость, поскольку синтез происходит при атмосферном давлении, (ii) возможность широкого выбора прекурсоров, (iii) возможность получения многокомпонентных пленок контролируемого состава, (iv) синтез в диапазоне умеренных температур 100 – 500 °С, (v) высокая скорость синтеза.

Варьируемыми операционными параметрами системы, определяющими состав, толщину и реальную структуру получаемых пленок, были состав $[M]_{sol} = 100 \frac{[M]}{[M] + [Sn]}$ исходного раствора, содержащего прекурсор олова $(Bu)_2Sn(OAc)_2$ и прекурсор модификатора, температура пиролиза и длительность синтеза. Скорость роста пленок оценена из результатов прямых измерений толщины полученных пленок и длительности синтеза. Толщина пленок определена на свежих сколах методом сканирующей электронной микроскопии. Пленки характеризуются равной толщиной по всей площади. Точность измерений, оцененная из воспроизводимости, составила ± 0.2 мкм. Зависимости скорости роста пленок чистого и модифицированного SnO_2 от температуры пиролиза и состава исходного раствора были использованы для выбора условий получения пленок с заданной толщиной 1 – 1.5 мкм.

Третий раздел посвящен анализу свойств полученного в настоящей работе нанокристаллического диоксида олова, синтезированного в форме порошков и в виде тонких пленок. Исследования проведены методами рентгеновской дифракции, в том числе с использованием синхротронного излучения, оже-электронной спектроскопии (ОЭС), масс-спектрометрии вторичных нейтральных частиц (SNMS), спектроскопии КР, ИК спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3), термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ- H_2), спектроскопии полного импеданса, низкотемпературных измерений электропроводности на постоянном токе. Полученные экспериментальные данные используются в дальнейшем для анализа влияния модификаторов на параметры микроструктуры, химию поверхности, электрофизические свойства и механизм взаимодействия SnO_2 с газовой фазой.

Основным отличием диоксида олова в нанокристаллическом состоянии от объемного материала является зависимость его химических и электрофизических свойств от размеров частиц. Уменьшение размеров кристаллических зерен приводит к повышению дефектности приповерхностных слоев кристаллитов, что сопровождается появлением поверхностных колебательных мод в спектрах КР и ИК (рис. 1а), а также снижением температуры восстановления материала водородом (рис. 1б). Уменьшение размеров кристаллитов, кроме того, обуславливает увеличение вклада межкристаллитных границ в транспорт носителей заряда.

Характеристической величиной, ограничивающей нанокристаллическое состояние SnO_2 , следует считать размер кристаллических зерен $d_{XRD} = 25$ нм, поскольку при увеличении размера кристаллитов выше этого значения:

- доля поверхностных атомов N_s/N_v не превышает 3%, в результате спектры КР становятся аналогичными спектру крупнокристаллического материала,
- протяженность обедненного слоя $L < d_{XRD}/2$, при этом в процессах переноса носителей заряда участвует объем кристаллитов, не обедненный электронами;
- температура, соответствующая максимальному поглощению водорода в условиях термопрограммируемого восстановления SnO_2 , увеличивается на $\sim 200^\circ$.

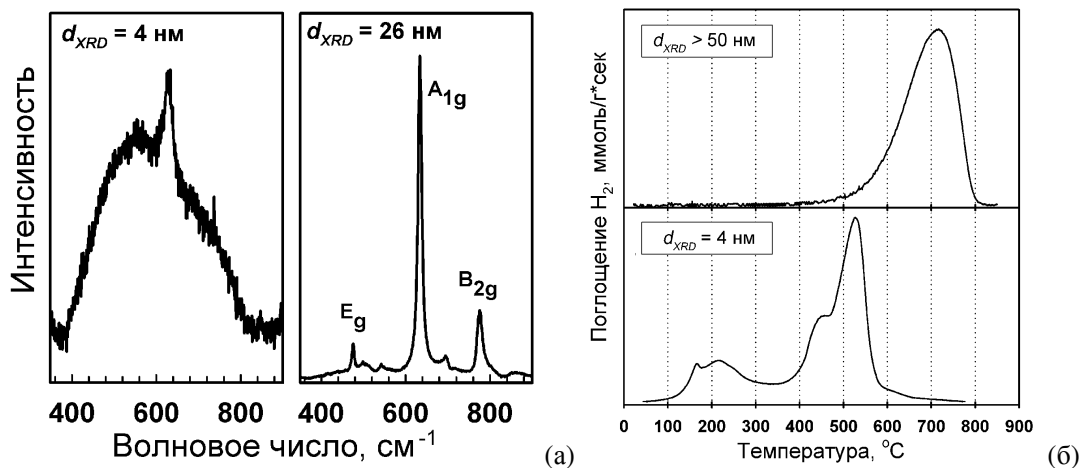


Рис. 1. Спектры КР (а) и профили ТПВ- H_2 (б) диоксида олова с разным размером кристаллитов d_{XRD} .

Диоксид олова может быть получен в нанокристаллическом состоянии как в виде порошков методами осаждения из раствора, так и в виде тонких пленок методом пиролиза аэрозоля. Во всех случаях исключительно важную роль играет термическая обработка, определяющая как параметры микроструктуры (размер частиц, удельную площадь поверхности (рис. 2а), диаметр пор), так и состав поверхности материала (концентрацию поверхностных гидроксильных групп (рис. 2б), количество хемосорбированного кислорода, соотношение числа сильных и слабых кислотных центров (рис. 2в)).

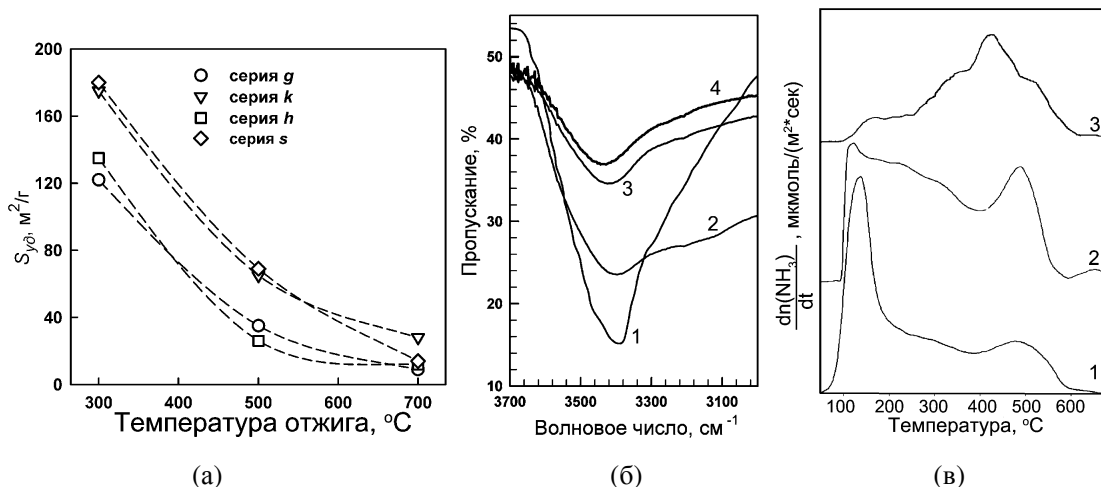


Рис. 2. Влияние температуры отжига на свойства нанокристаллического SnO_2 : (а) Изменение удельной площади поверхности; (б) Изменение ИК спектров в диапазоне, отвечающем колебаниям OH -групп; (в) Изменение профилей ТПД- NH_3 .

Повышение температуры синтеза приводит к увеличению размеров кристаллитов, уменьшению удельной площади поверхности, росту степени агломерации частиц, что может быть причиной нестабильности функциональных свойств в условиях работы сенсорного материала при $T \geq 300$ °С. Экспериментально показанное разнообразие активных центров на поверхности SnO₂ обуславливает его низкую селективность во взаимодействии с газовой фазой. Эти недостатки могут быть в определенной мере устранены при химическом модифицировании диоксида олова, целью которого является:

1. повышение стабильности структуры материала при сохранении размеров частиц в диапазоне $d_{XRD} < 25$ нм в условиях термической обработки;
2. формирование на поверхности активных центров преимущественно одного типа, специфичных при взаимодействии с газовой фазой.

Четвертый раздел посвящен изучению свойств полученного в настоящей работе модифицированного нанокристаллического диоксида олова, синтезированного в форме порошков и в виде тонких пленок.

Элементный состав порошков нанокомпозитов исследован методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). Для всех исследованных систем состав нанокompозитов по катионам, установленный методом ЛРСА, удовлетворительно соответствует заложенному при синтезе (рис. 3а). В образцах, синтезированных пропиткой высушенного геля α -оловянной кислоты, наблюдается точное совпадение соотношения $[M] / ([M] + [Sn])$ с заданным при синтезе при низких концентрациях модификатора. При увеличении концентрации модификатора содержание соответствующего элемента оказывается завышенным, поскольку при расчёте количества реагентов для синтеза пренебрегали химически связанной водой в высушенном геле SnO₂·nH₂O. Отклонение состава образцов, полученных сосаждением гидроксидов, от заложенного при синтезе может быть связано с несоответствием количества гидратной воды брутто-формуле в использованных реактивах либо частичным удалением одного из гидроксидов в виде коллоидного раствора на стадии промывки геля.

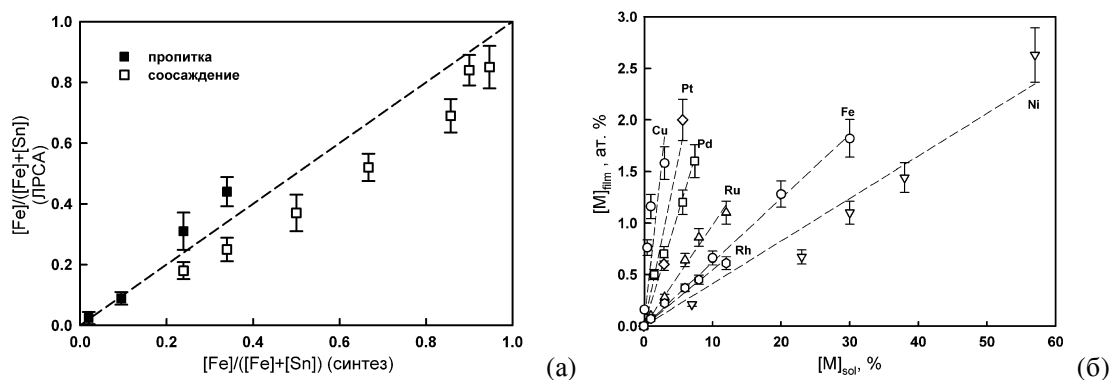


Рис. 3. Сравнение содержания модификаторов в нанокompозитах (а) и пленках (б) SnO₂ – M_nO_m с количеством, заложенным при синтезе.

Состав нанокристаллических пленок $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ изучен методом ЛРСА. Для учета эффекта проникновения первичного электронного пучка в подложку состав пленок рассчитан методом итераций с использованием функции распределения рентгеновского излучения по глубине $\varphi(\rho z)$ по модели Пушу-Пишуара для двухслойной структуры $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}_{\text{подложка}}$. Содержание модификаторов в пленках не превышает 2.5 ат% (рис. 3б). Коэффициент распределения примесей между пленкой и исходным раствором

$$K_d = \frac{[M]_{\text{film}}}{[M]_{\text{sol}}}$$

во всех случаях меньше 1. При постоянном составе раствора содержание Ni, Ru,

Rh, Pd, Pt в пленках увеличивается с ростом температуры пиролиза. Обратная зависимость наблюдается при синтезе пленок $\text{SnO}_2 - \text{CuO}$, для которых максимальное содержание меди в пленках отвечает минимальной температуре пиролиза 460 °С. Обозначенные тенденции в распределении модификаторов между исходным раствором и пленкой $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ могут

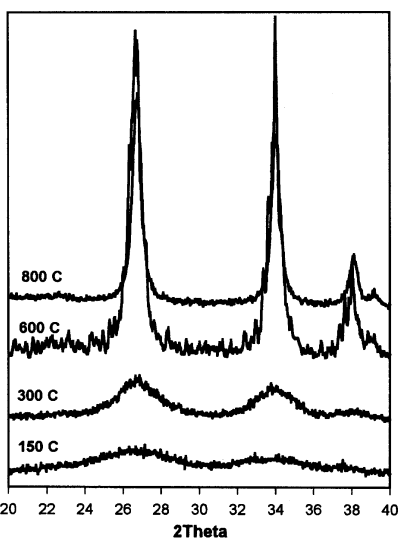


Рис. 4. Дифрактограммы SnO_2 , полученного при различных температурах отжига.

определяться набором параметров: термической устойчивостью прекурсоров модификаторов, их влиянием на физические свойства раствора и аэрозоля, характером распределения и коэффициентами диффузии модификатора в матрице SnO_2 .

Распределение модификатора между объемом и поверхностью кристаллических зерен основной фазы играет исключительно важную роль в формировании функциональных свойств нанокомпозитов. Фазовый анализ синтезированных в работе материалов представляет собой сложную задачу в связи со значительным уширением рефлексов на рентгенограммах вследствие ультрадисперсного состояния вещества (рис. 4). Поэтому помимо традиционных исследований методом рентгеновской дифракции требуется привлечение

дополнительных методов. В настоящей работе фазовый состав и взаимное распределение компонентов наиболее детально исследованы для нанокомпозитов $\text{SnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2 - \text{CuO}$, $\text{SnO}_2 - \text{MoO}_3$ и $\text{SnO}_2 - \text{WO}_3$.

Фаза оксида M_nO_m в нанокомпозитах обнаруживается только при высоких температурах отжига и достаточно большой атомной доле катиона М (рис. 5а). Аналогично, когда оксид M_nO_m является основной фазой, не детектируется фаза SnO_2 . В таких случаях возможно образование твердого раствора и/или сегрегации на поверхности кристаллитов основной фазы. Однозначный вывод об образовании твердого раствора может быть сделан, если наблюдается изменение параметров кристаллической решетки основной фазы с

увеличением значения $x = \frac{[M]}{[M] + [\text{Sn}]}$ (рис. 5б). Однако в нанокристаллических системах

точное определение параметров из рентгенографических данных затруднено из-за уже упоминавшегося значительного уширения рефлексов на дифрактограммах. Ценная

информация о характере взаимного распределения компонентов в нанокompозитах может быть получена дополнительно методами: просвечивающей электронной микроскопией (рис. 6), электронной дифракцией, спектроскопией КР (рис. 7) и мессбауэровской спектроскопией.

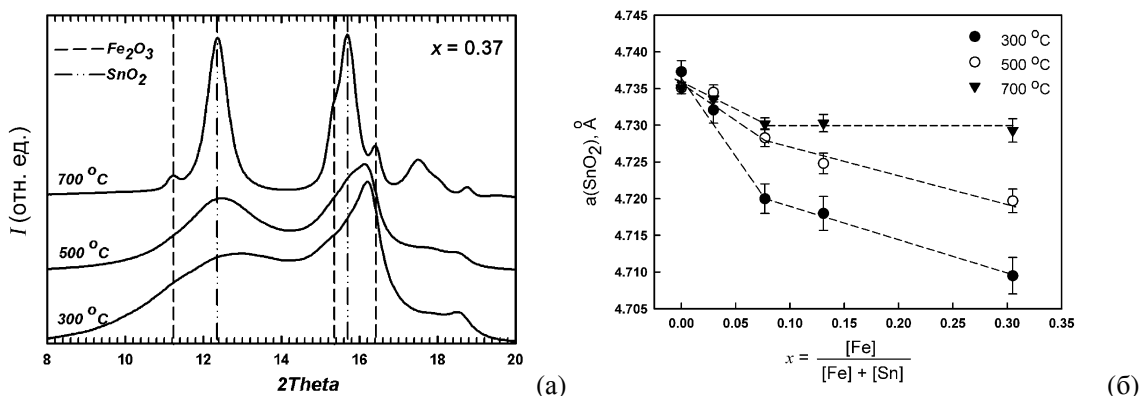


Рис. 5. (а) Дифрактограммы нанокompозитов $\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, отожженных при различных температурах ($x = \frac{[\text{Fe}]}{[\text{Fe}] + [\text{Sn}]} = 0.37$); (б) Изменение параметра a элементарной ячейки SnO_2 с увеличением содержания железа в нанокompозитах $\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

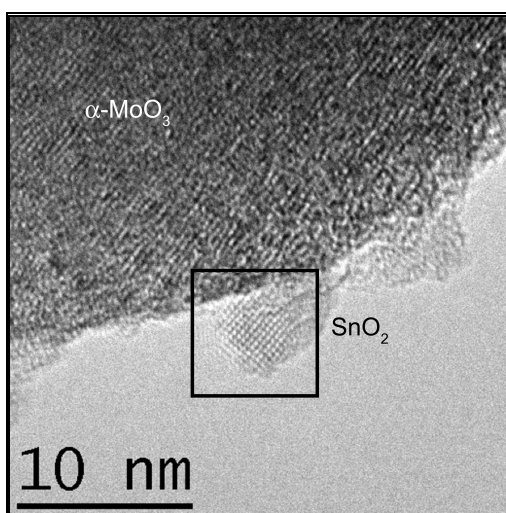


Рис. 6. Микрофотография (ПЭМ) нанокompозита $\text{SnO}_2 - \text{MoO}_3$ ($x = \frac{[\text{Mo}]}{[\text{Mo}] + [\text{Sn}]} = 0.60$).

На поверхности крупных частиц (> 100 нм) ромбической фазы $\alpha\text{-MoO}_3$ находятся маленькие (3 нм) частицы SnO_2 .

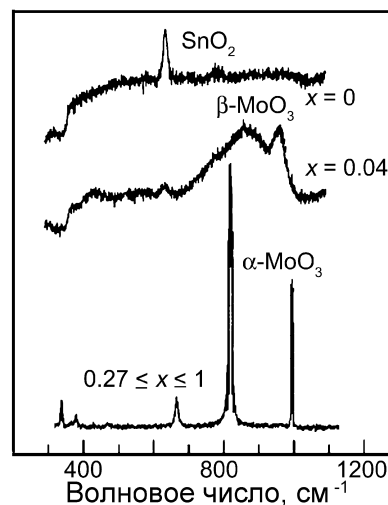


Рис. 7. Спектры КР нанокompозитов $\text{SnO}_2 - \text{MoO}_3$. Для диапазона составов $0.04 \leq x \leq 0.17$ доказано образование на поверхности зерен SnO_2 сегрегации термодинамически нестабильной фазы $\beta\text{-MoO}_3$ с моноклинной структурой.

Экспериментальные данные, полученные комплексом физико-химических методов исследования, позволили выявить следующие основные закономерности фазового состояния сложных систем на основе нанокристаллических оксидов металлов в температурном интервале $T = 300 - 700$ °C:

1. Метод синтеза оказывает влияние на распределение модификатора между объемом и поверхностью кристаллических зерен основной фазы нанокompозитов $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$, что

указывает на неравновесность этих систем. При синтезе порошков введение второго компонента (модификатора) методом пропитки приводит к его концентрированию на поверхности кристаллитов основной фазы. Использование метода соосаждения обеспечивает высокую степень гомогенизации компонентов, короткие диффузионные пути и возможность образования твердых растворов.

2. Методом рентгенофазового анализа (РФА) показано, что во всех синтезированных пленках $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ присутствует фаза SnO_2 (касситерит). Фазы, содержащие элементы-модификаторы, не обнаружены. Это может быть связано как с низким содержанием этих фаз, так и с малым размером их кристаллитов.

3. С увеличением содержания второго компонента в нанокompозитах $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ последовательно наблюдается образование твердого раствора на основе компонента, присутствующего в большей концентрации, сегрегация оксида второго компонента в виде монослоя или островков на поверхности кристаллитов основной фазы, и затем переход к двухфазной области (рис. 8).

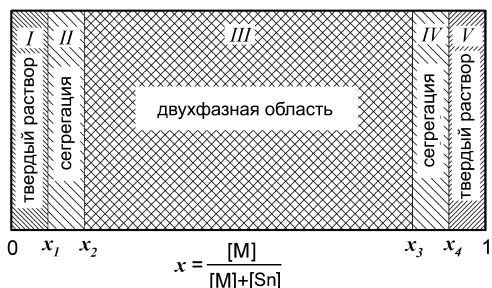


Рис. 8. Схема взаимного распределения компонентов в нанокompозитах $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$.

Таблица 1. Положение границ двухфазной области для нанокompозитов $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$.

Нанокompозит	$T_{\text{отж}}$, °C	Границы двухфазной области	Литературные данные о равновесных фазовых диаграммах
$\text{SnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$	500	$0.27 < x_2 < 0.53$ $0.90 < x_3 < 1$	Система характеризуется простой эвтектикой с $T_E = 625 \pm 10$ °C в области $x_E \approx 0.5$. Образование твердого раствора замещения V(IV) в SnO_2 подтверждено методом ЭПР, предел растворимости при 900-1200°C оценен как 2 ат. % V.
$\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	300	$0.31 < x_2 < 0.37$ $0.52 < x_3 < 0.69$	Система характеризуется эвтектикой с $T_E = 1450$ °C, $x_E \approx 0.83$. Двухфазная область соответствует интервалам $0.45 \leq x \leq 0.86$ (1450 °C), $0.39 \leq x \leq 0.90$ (1400 °C), $0.31 \leq x \leq 0.93$ (1300 °C), $0.02 \leq x \leq 0.98$ (1100 °C)
	500	$0.31 < x_2 < 0.37$ $0.52 < x_3 < 0.69$	
$\text{SnO}_2 - \text{MoO}_3$	700	$0.13 < x_2 < 0.31$ $0.85 < x_3 < 1$	Установлено образование одного соединения $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$, которое устойчиво в области температур 490÷903 °C. При 903 °C этот молибдат плавится конгруэнтно, ниже 490 °C – разлагается на SnO_2 и MoO_3 . Максимальная растворимость SnO_2 в MoO_3 составляет ≈ 10 мол. % SnO_2 . Сведения о растворимости триоксида молибдена в диоксиде олова противоречивы.
	300	$0.06 < x_2 < 0.12$ $0.70 < x_3 < 0.75$	
$\text{SnO}_2 - \text{WO}_3$	500	$0.17 < x_2 < 0.22$ $0.75 < x_3 < 0.77$	В тройной системе W-Sn-O при 700 °C обнаружены 9 тройных соединений различного состава, содержащих W^{6+} , W^{4+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} . Исследование системы $\text{SnO}_2 - \text{WO}_3$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии показало отсутствие твердых растворов.
	700	$0.22 < x_2 < 0.26$ $0.83 < x_3 < 1$	
	800	$0.33 < x_2 < 0.50$ $0.67 < x_3 < 0.90$	

* Двухфазная область не обнаружена.

4. Положение границ x_1, x_2, x_3, x_4 (рис. 8, таблица 1) определяется соотношением ионных радиусов M^{n+} и Sn^{4+} и дефектностью структуры SnO_2 . Протяженность областей твердых растворов составляет единицы процентов. Положение границ x_1 и x_4 является условным, поскольку коэффициент распределения второго компонента между твердым раствором и поверхностной сегрегацией не может быть точно определен. С ростом температуры отжига от 300 до 700 °С дефектность структуры SnO_2 и растворимость второго компонента уменьшаются. Распределение компонентов в нанокompозитах отличается от обнаруженного для равновесных кристаллических систем согласно фазовым диаграммам при высоких температурах (таблица 1).

5. Методами рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), EXAFS-XANES показано, что модификаторы в синтезированных материалах $SnO_2 - M_nO_m$ преимущественно находятся в окисленном состоянии за исключением нанокompозитов $SnO_2 - Au$ и пленок $SnO_2 - Pt_nO_m$ с высоким содержанием платины, в которых она присутствует в виде восстановленных кластеров Pt.

6. Распределение модификатора между объемом и поверхностью кристаллитов диоксида олова в нанокристаллических пленках $SnO_2 - M_nO_m$, синтезированных методом пиролиза аэрозоля, определяется соотношением ионных радиусов катиона модификатора M^{n+} и Sn^{4+} . На основании данных, полученных методом РФЭС, выдвинуто предположение, что катионы Ni^{2+} и Ru^{4+} , радиусы которых наиболее близки к радиусу Sn^{4+} , преимущественно встраиваются в кристаллическую решетку SnO_2 с образованием твердого раствора, то время как обладающие большими размерами медь, палладий и платина преимущественно распределены в виде MO_x на поверхности зерен SnO_2 .

7. Нанокристаллическое состояние приводит к стабилизации термодинамически метастабильной фазы $\beta-MoO_3$ и высокотемпературной модификации $\beta-WO_3$, а также к смещению структурных фазовых переходов в область более низких температур.

Исследованы основные закономерности в изменении размера кристаллических зерен и удельной площади поверхности нанокompозитов в зависимости от состава синтезированных материалов. Наиболее подробно изучены нанокompозиты $SnO_2 - V_2O_5$, $SnO_2 - Fe_2O_3$, $SnO_2 - MoO_3$ и

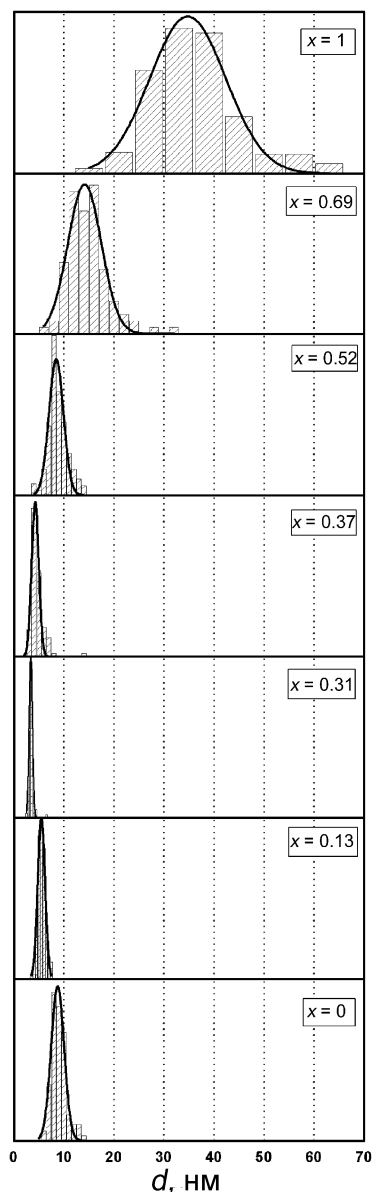


Рис. 9. Распределение частиц по размерам (ПЭМ) в нанокompозитах $SnO_2 - Fe_2O_3$ ($T_{отж} = 500$ °С).

SnO₂ – WO₃ и нанокристаллические пленки SnO₂ – M_nO_m (M_nO_m = Fe₂O₃, CuO, NiO, Pd_nO_m, Pt_nO_m, Rh₂O₃, RuO₂). Кроме того, для обсуждения привлекаются данные, полученные для наноконкомпозитов SnO₂ – In₂O₃, SnO₂ – La₂O₃, SnO₂ – CeO₂.

По данным ПЭМ в наноконкомпозитах SnO₂ – Fe₂O₃ введение второго компонента вызывает уменьшение размера частиц как SnO₂, так и Fe₂O₃. Наименьший средний размер и наиболее узкое распределение частиц по размеру в наноконкомпозитах SnO₂ – Fe₂O₃, отожженных при T = 500 °C, соответствуют $x = \frac{[Fe]}{[Fe] + [Sn]} = 0.31$ (рис. 9). Наиболее сильно этот эффект проявляется для наноконкомпозитов с высокими температурами отжига.

Отмеченные особенности являются общими для всех рассмотренных нанокристаллических систем. Относительное изменение размеров кристаллических зерен $d_{омн} = \frac{d_0 - d}{d_0}$, где d – размер кристаллитов данной фазы в наноконкомпозите, d₀ – размер кристаллитов чистого оксида при той же температуре отжига, определяется свойствами основной фазы (рис. 10). Так, характер изменения размеров кристаллитов SnO₂ не зависит от того, какой именно оксид (V₂O₅, Fe₂O₃, MoO₃ или WO₃) является вторым компонентом наноконкомпозита. Относительное изменение размеров кристаллитов d_{омн} при введении второго компонента в основную фазу увеличивается в ряду V₂O₅ ≈ MoO₃ ≈ WO₃ < Fe₂O₃ < SnO₂. Эта тенденция коррелирует с ростом температуры Таммана (0.5T_{пл}) этих оксидов: V₂O₅ (482 K) < MoO₃ (534 K) < WO₃ (873 K) < Fe₂O₃ (919 K) < SnO₂ (1136 K). Таким образом, чем ниже подвижность ионов кристаллической решетки основной фазы наноконкомпозита, тем бóльшим оказывается эффект второго компонента на скорость роста кристаллических зерен матрицы.

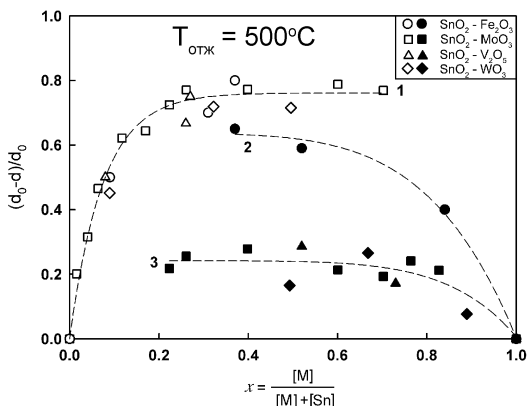


Рис. 10. Относительное изменение размера кристаллитов в наноконкомпозитах SnO₂ – M_nO_m: (1) – d_{омн}SnO₂, (2) – d_{омн}Fe₂O₃, (3) – d_{омн}MoO₃, d_{омн}WO₃, d_{омн}V₂O₅.

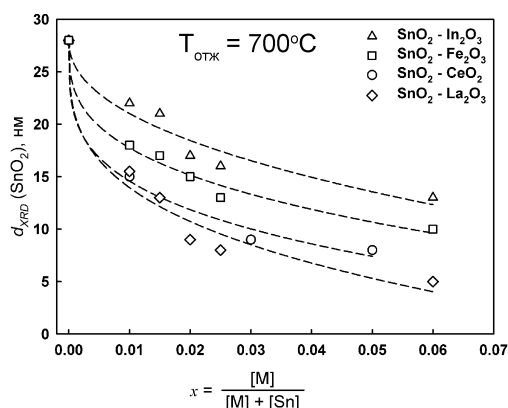


Рис. 11. Зависимость размеров кристаллитов SnO₂ от состава в наноконкомпозитах SnO₂ – M_nO_m (M_nO_m = In₂O₃, Fe₂O₃, La₂O₃, CeO₂).

Наблюдаемые тенденции в изменении размеров кристаллитов SnO₂ от состава наноконкомпозитов связаны с распределением модификатора между объемом и поверхностью зерен диоксида олова. Наличие примесей на поверхности растущих кристаллитов замедляет скорость их роста в условиях изотермического отжига вследствие т.н. диффузионного

торможения Смита-Зенера, согласно которому максимальный размер кристаллического зерна D_m определяется объемной долей f и размером r частиц примесей, сегрегированных на его поверхности $D_m = a \frac{r}{f^b}$. На рис. 11 представлена зависимость размеров кристаллических зерен SnO₂ от состава в нанокompозитах SnO₂ – M_nO_m (M_nO_m = In₂O₃, Fe₂O₃, La₂O₃, CeO₂) с низким содержанием модификатора $x \leq 0.07$ (температура отжига 700 °C). Рассматриваемая область состава для нанокompозитов SnO₂ – Fe₂O₃ отвечает существованию твердого раствора на основе касситерита, однако концентрация Fe(III) в твердом растворе во всех случаях ниже его общего содержания в нанокompозитах. Таким образом, снижение размеров кристаллитов SnO₂ обусловлено сегрегацией модификатора, не вошедшего в твердый раствор, на поверхности зерен диоксида олова. При одном и том же общем содержании модификатора в нанокompозитах его влияние на размер кристаллитов SnO₂ увеличивается в ряду In₂O₃ < Fe₂O₃ < CeO₂ ≈ La₂O₃. Эта тенденция согласуется с характером распределения рассматриваемых модификаторов между объемом и поверхностью зерен диоксида олова. Известно, что в кристаллическую решетку SnO₂ может встраиваться до 70 % от общего введенного количества In(III). В то же время, La(III) и Ce(IV) образуют с диоксидом олова метастабильные твердые растворы, распадающиеся при $T > 500$ °C, с выделением модификатора на поверхности кристаллитов SnO₂. Таким образом, в указанном выше ряду возрастает доля модификатора, сегрегированного на поверхности кристаллитов диоксида олова, что и обеспечивает более значительное уменьшение их размера. Аналогичные тенденции прослеживаются при анализе влияния элемента-модификатора на размер кристаллических зерен диоксида олова в нанокристаллических пленках SnO₂ – M_nO_m.

Введение модификатора позволяет получить материалы с бóльшей площадью поверхности по сравнению с чистым диоксидом олова, как в случае порошков нанокompозитов, так и для нанокристаллических пленок. На зависимости $S_{y\partial}$ от состава нанокompозитов (рис. 12) можно выделить некоторые области, соответствующие фазовым полям на рис. 8. Область I (рис. 12), соответствует системе, в которой детектируется только одна кристаллическая фаза – SnO₂ ($0 \leq x \leq x_2$, рис. 8), и отвечает максимальным значениям удельной площади поверхности. Величина $S_{y\partial}$ увеличивается с ростом x вследствие уменьшения размера частиц SnO₂. В наибольшей степени этот рост проявляется при синтезе нанокompозитов методом соосаждения (SnO₂ – Fe₂O₃, SnO₂ – WO₃, SnO₂ – V₂O₅, рис. 12), обеспечивающим гомогенное распределение компонентов в прекурсор – геле гидроксидов, что препятствует образованию частиц оксида модификатора M_nO_m. Область III, соответствующая аналогичной области со стороны M_nO_m ($x_3 \leq x \leq 1$, рис. 8), характеризуется наименьшими значениями $S_{y\partial}$, что согласуется с большим размером частиц M_nO_m. Область II (рис. 12), отвечающая диапазону составов $x_2 < x < x_3$ включает промежуточные значения $S_{y\partial}$, причем величина удельной поверхности уменьшается с ростом x из-за возрастания доли и размера частиц M_nO_m.

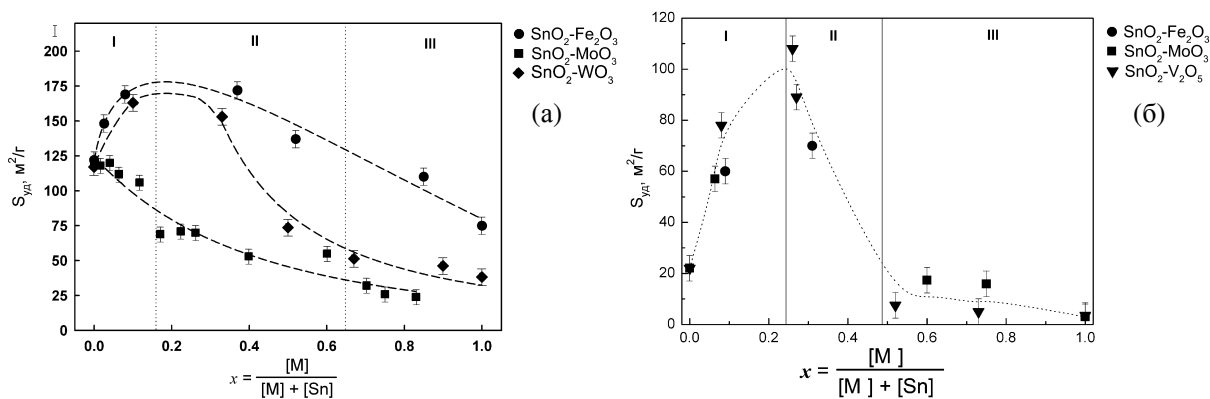


Рис. 12. Зависимость величины удельной площади поверхности S_{sp} от состава нанокмпозитов, отожженных при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) и $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б).

Влияние модификаторов на электрофизические свойства нанокристаллического диоксида олова изучено на примере нанокмпозитов $\text{SnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2 - \text{MoO}_3$, $\text{SnO}_2 - \text{WO}_3$, а также нанокристаллических пленок $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ ($\text{M}_n\text{O}_m = \text{CuO}$, NiO , Pd_nO_m , Pt_nO_m , Rh_2O_3 , RuO_2). Исследования проведены на постоянном токе при низких температурах $77 - 300\text{ K}$ и в диапазоне $25 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, отвечающем температуре работы полупроводникового газового сенсора, изучены температурные зависимости сопротивления материалов. Методом спектроскопии полного импеданса оценен вклад ионной (протонной) и электронной составляющих проводимости при комнатной температуре, исследовано влияние влажности на проводимость материалов. Высокочастотные измерения выполнены на LCR-метре LCR-819 Goodwill Instruments в частотном диапазоне $10^5 - 12\text{ Гц}$, амплитуда приложенного переменного напряжения не превышала 0.15 В . Частотная зависимость комплексного сопротивления Z анализировалась графоаналитическим методом с использованием программного пакета ZView2.3 (Scribner Associates). Ошибка аппроксимации составила $\sim 1\%$.

Исследования электрофизических свойств нанокмпозитов $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$, синтезированных в виде порошков, проведены на керамических образцах в форме таблеток с золотыми или серебряными контактами, нанесенными методом вакуумного испарения соответствующего металла. При комнатной температуре образцы имеют вольт-амперные характеристики, характерные для систем, представляющих собой электрохимический конденсатор, при этом эффект накопления заряда на обкладках конденсатора можно ассоциировать с наличием ионной компоненты в проводимости. В этих условиях протонная составляющая вносит основной вклад в величину общей проводимости высокодисперсных материалов на основе диоксида олова, что приводит к неустойчивости тока при измерениях в условиях постоянного стабилизированного напряжения (рис. 13, 14) и высокой чувствительности проводимости к влажности атмосферы (рис. 15).

Во всех рассмотренных случаях модифицирование диоксида олова приводит к уменьшению величины электропроводности (рис. 14, 16). В нанокмпозитах $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ введение модификатора сопровождается возникновением акцепторных примесных центров, компенсирующих собственные донорные дефекты в SnO_2 , и формированием поверхностной

сегрегации, повышающей сопротивление границ кристаллических зерен диоксида олова. Минимальные величины проводимости отвечают области с максимальной величиной удельной площади поверхности, что косвенно указывает на преобладающую роль границ кристаллических зерен в транспорте носителей заряда.

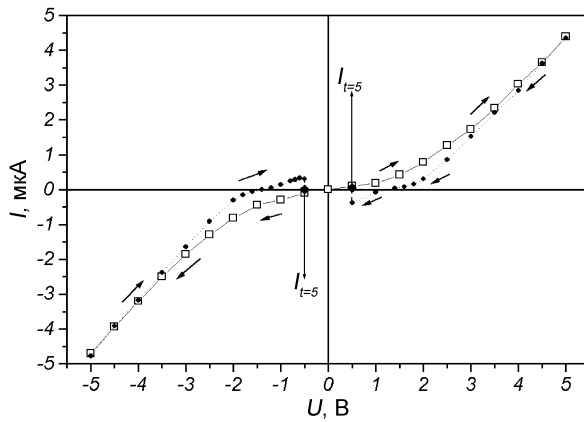


Рис. 13. Вольтамперная характеристика ($T = 25^\circ\text{C}$) нанокompозита $\text{SnO}_2 - \text{WO}_3$ ($x = 0.5$, $T_{\text{отж}} = 300^\circ\text{C}$).

Открытые символы отвечают значениям тока, полученным при увеличении приложенного потенциала, закрытые символы – полученным при уменьшении абсолютного значения потенциала.

Дополнительно отмечены значения $I_{t=5}$, соответствующие релаксации тока после выдержки в течение 5 мин при стабилизированном $U = 0.5$ В.

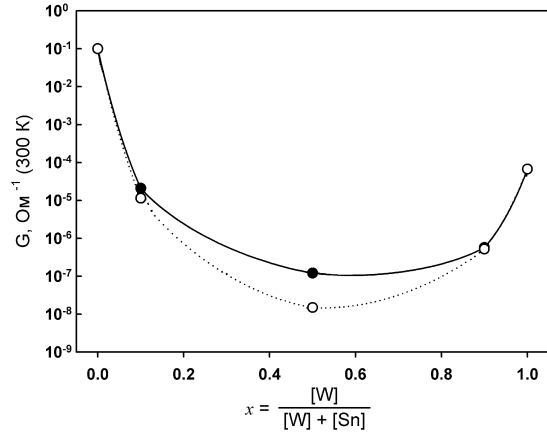


Рис. 14. Проводимость нанокompозитов $\text{SnO}_2 - \text{WO}_3$ ($T_{\text{отж}} = 300^\circ\text{C}$) в атмосфере сухого гелия при $T = 25^\circ\text{C}$.

Сплошными линиями соединены точки, соответствующие значению тока, измеренному сразу после подачи импульса поля $U = 0.5$ В.

Пунктир соединяет соответствующие значения, полученные через 5 минут выдержки при стабилизированном напряжении $U = 0.5$ В.

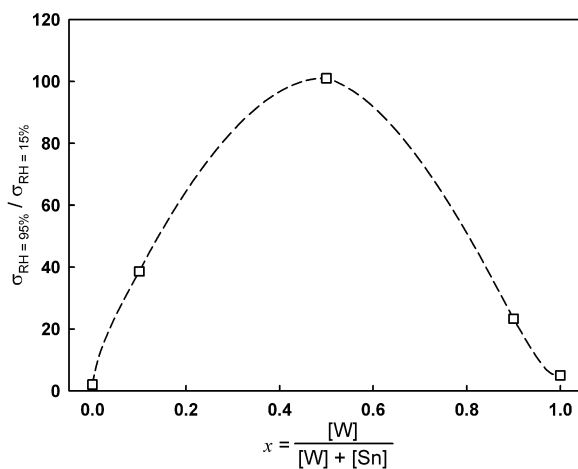


Рис. 15. Относительное изменение общей проводимости ($T = 25^\circ\text{C}$) нанокompозитов $\text{SnO}_2 - \text{WO}_3$ ($T_{\text{отж}} = 300^\circ\text{C}$) при увеличении относительной влажности от 15 до 95 %.

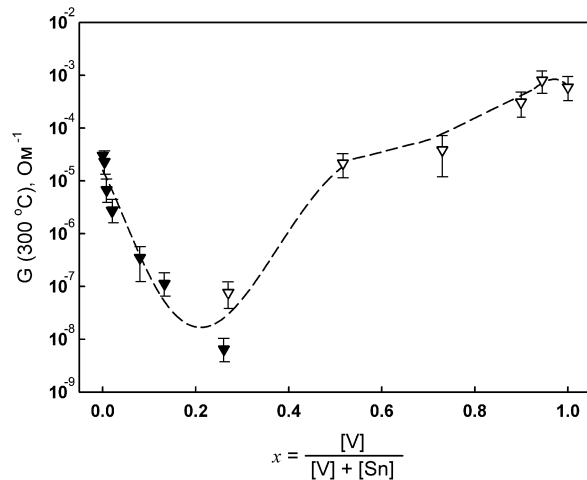


Рис. 16. Зависимость электропроводности ($T = 300^\circ\text{C}$) от состава нанокompозитов $\text{SnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ ($T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$). Заполненные символы отвечают образцам, полученным методом пропитки, открытые – методом соосаждения гидроксидов.

Энергия активации проводимости в зависимости от состава наноконпозитов (таблица 2) меняется немонотонно и определяется, по-видимому, набором параметров: концентрацией носителей заряда в приповерхностном слое кристаллитов SnO_2 и оксида модификатора, размером частиц и соответствующим вкладом границ в процесс транспорта носителей заряда, механизмом и энергией активации проводимости оксида модификатора.

Таблица 2. Энергия активации проводимости наноконпозитов в температурном интервале 350 – 500 °С.

$\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{отж}} = 300$ °С)		$\text{SnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ ($T_{\text{отж}} = 500$ °С)	
$x = \frac{[\text{Fe}]}{[\text{Fe}] + [\text{Sn}]}$	E_a , эВ	$x = \frac{[\text{V}]}{[\text{V}] + [\text{Sn}]}$	E_a , эВ
0	0.34	0	0.23
0.01	0.43	0.13	0.38
0.09	0.91	0.27	0.40
0.85	0.68	0.52	0.30
1	1.10	1	0.12

Типичные температурные зависимости сопротивления в координатах $\lg R - 1/T$ представлены на рис. 17 для пленок $\text{SnO}_2 - \text{CuO}$, $\text{SnO}_2 - \text{Pd}_n\text{O}_m$ и $\text{SnO}_2 - \text{NiO}$ с различным содержанием модификаторов. Для пленок SnO_2 , модифицированного другими примесями, рассмотренными в настоящей работе, зависимости $R(T)$ имеют аналогичный вид. Можно выделить две основные тенденции, наблюдаемые при модифицировании диоксида олова:

- (i) сопротивление пленок увеличивается с концентрацией модификатора,
- (ii) на зависимостях $\lg R - 1/T$ появляется линейный участок, свидетельствующий об активационном характере проводимости.

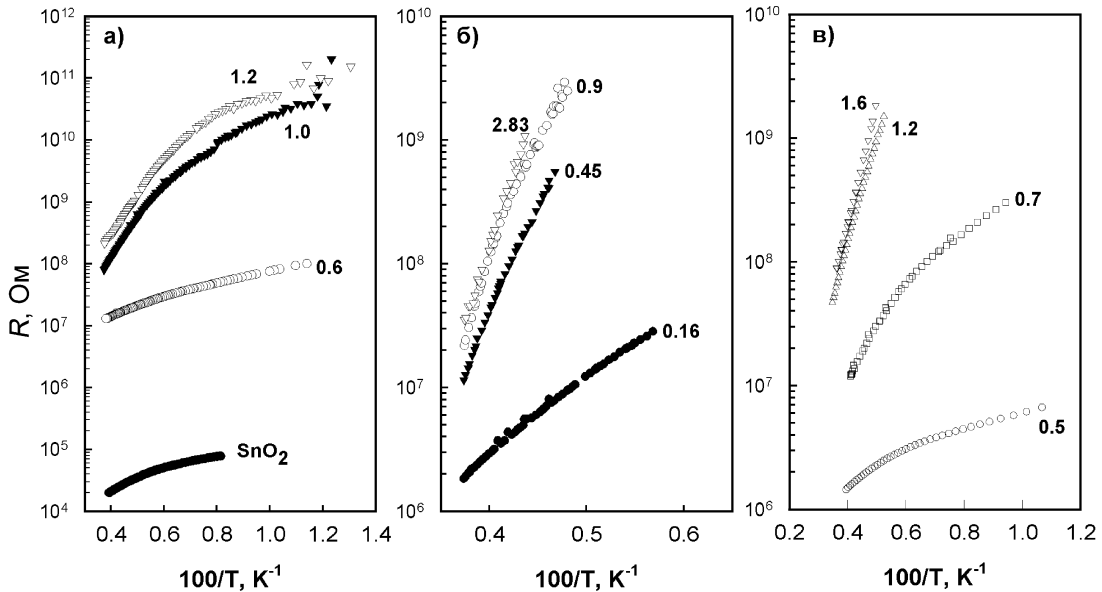


Рис. 17. Температурные зависимости сопротивления пленок $\text{SnO}_2 - \text{CuO}$ (а), $\text{SnO}_2 - \text{NiO}$ (б) и $\text{SnO}_2 - \text{Pd}_n\text{O}_m$ (в). Содержание модификаторов указано в атомных процентах.

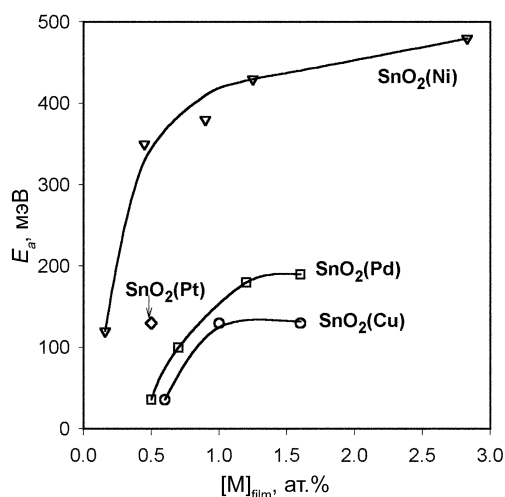


Рис. 18. Энергия активации проводимости E_a в зависимости от концентрации модификатора $[M]_{\text{film}}$ в пленках $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$.

Величина энергии активации проводимости E_a , рассчитанная из уравнения Аррениуса $R \propto \left(\frac{E_a}{kT}\right)$, приведена на рис. 18 в зависимости от концентрации введенной примеси. В нанокристаллических пленках $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ различия в поведении проводимости обусловлены разной растворимостью модификатора в кристаллической структуре SnO_2 в сочетании с особенностями формирования примесных состояний на поверхности нанокристаллитов. Для никеля наиболее вероятным является распределение в позициях олова в объеме кристаллита, что приводит к высокой степени компенсации донорного действия вакансий кислорода акцепторной примесью. Основное количество меди и палладия образует сегрегации на поверхности зерен диоксида олова с формированием на межкристаллитных границах обедненного слоя, сравнимого по толщине с размером зерна. В результате перенос носителей заряда определяется модуляцией зонного рельефа на поверхности, а величина E_a - активацией носителей на край подвижности.

Исследование влияния модификаторов на кислотные и окислительные свойства поверхности материалов проведено для нанокомпозитов $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$. Аналогичные эксперименты на пленках малоинформативны из-за недостаточного количества вещества и возможного влияния подложки.

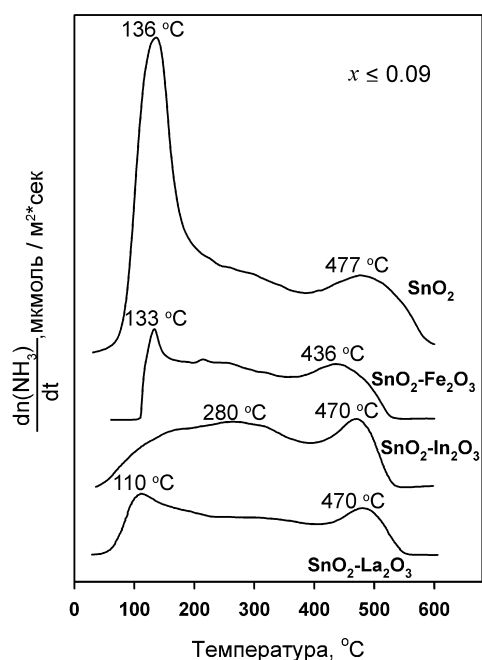


Рис. 19. Профили ТПД- NH_3 нанокомпозитов $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ ($x \leq 0.09$) ($T_{\text{отж}} = 300^\circ\text{C}$).

В работе проведено сравнение кислотных свойств материалов, содержащих катионы металлов с различной величиной $\frac{q^2}{r}$:

$$\text{La}^{3+} (8.5) < \text{In}^{3+} (11.1) < \text{Fe}^{3+} (14.0) < \text{Sn}^{4+} (23.2) < \text{V}^{5+} (46.3) < \text{Mo}^{6+} (60.0).$$

Исследования проведены методом термопрограммируемой десорбции аммиака ТПД- NH_3 . Наиболее подробно изучены кислотные свойства поверхности нанокомпозитов $\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{отж}} = 300^\circ\text{C}$), $\text{SnO}_2 - \text{MoO}_3$ ($T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$) и $\text{SnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ ($T_{\text{отж}} = 500^\circ\text{C}$). Кроме того, для обсуждения привлекаются данные, полученные для нанокомпозитов $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{SnO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$. На рис. 19 для сравнения приведены профили NH_3 -ТПД нанокомпозитов $\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0.09$), $\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ ($x = 0.06$) и $\text{SnO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ ($x = 0.06$) ($T_{\text{отж}} = 300^\circ\text{C}$). Во

всех случаях наблюдается сдвиг пика, отвечающего десорбции аммиака с сильных льюисовских кислотных центров при $T > 400\text{ }^\circ\text{C}$, в область более низких температур, что свидетельствует о некотором снижении кислотности поверхностных катионов олова с координационным числом 4 в нанокompозитах по сравнению с немодифицированным диоксидом олова. Кроме того, введение модификаторов, характеризующихся меньшим значением $\frac{q^2}{r}$, чем Sn^{4+} , приводит к снижению общего количества адсорбированного аммиака в основном за счет уменьшения числа слабых кислотных центров, десорбция с которых происходит при $T < 200\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 19).

В нанокompозитах $\text{SnO}_2 - \text{MoO}_3$ и $\text{SnO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ ($T_{\text{отж}} = 500\text{ }^\circ\text{C}$) с увеличением содержания модификаторов наблюдается рост общего количества кислотных центров на поверхности образцов (рис. 20). Наибольший вклад в общую кислотность поверхности в этом случае вносят слабые (бренстедовские) центры, десорбция аммиака с которых происходит при $T < 200\text{ }^\circ\text{C}$.

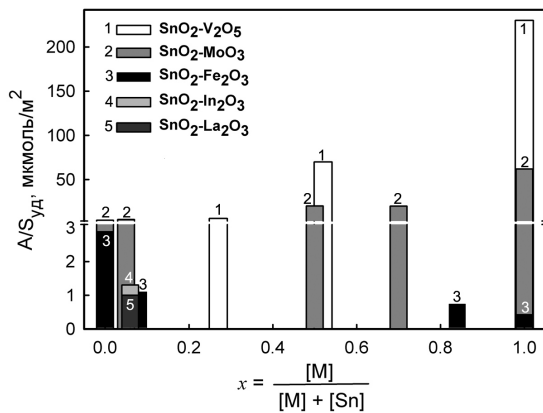


Рис. 20. Общее число кислотных центров на 1 м^2 поверхности нанокompозитов $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$.

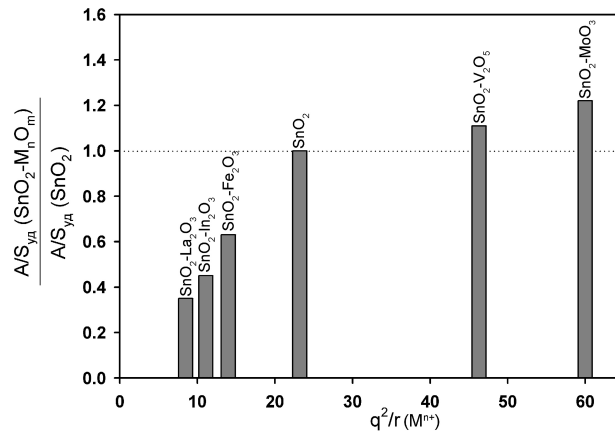
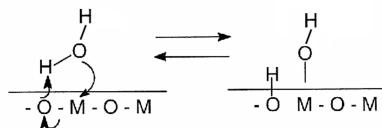


Рис. 21. Корреляция между общим числом кислотных центров на 1 м^2 поверхности нанокompозитов $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ ($x \approx 0.05$), нормированным на соответствующую величину для немодифицированного SnO_2 , отожженного при той же температуре, и величиной q^2/r катиона-модификатора M^{n+} .

Общее число кислотных центров на поверхности нанокompозитов $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ при близких значениях $x = \frac{[M]}{[M]+[Sn]}$ коррелирует (рис. 21) с величиной $\frac{q^2}{r}$ в ряду $\text{La}^{3+} < \text{In}^{3+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Sn}^{4+} < \text{V}^{5+} < \text{Mo}^{6+}$. Эта тенденция обусловлена в первую очередь изменением числа слабых кислотных центров, в качестве которых могут выступать поверхностные гидроксильные группы. Связь между числом поверхностных гидроксильных групп и величиной $\frac{q^2}{r}$ не однозначна. Однако можно предположить, что увеличение плотности положительного заряда на катионе металла на поверхности оксида облегчает диссоциативную адсорбцию молекул воды с образованием двух поверхностных гидроксильных групп:



В результате введение в диоксид олова модификатора с высоким значением $\frac{q^2}{r}$ приводит к увеличению числа поверхностных гидроксильных групп. При этом вклад сильных Льюисовских центров в общую кислотность уменьшается.

Для характеристики активности нанокompозитов в реакциях окисления-восстановления использовали метод термопрограммированного восстановления водородом ТПВ- H_2 . Обнаружено снижение температуры восстановления водородом как SnO_2 , так и M_nO_m в нанокompозитах по сравнению с индивидуальными оксидами. Это может быть обусловлено высокой дефектностью поверхности твердых растворов при гетеровалентном замещении, а также образованием высокодефектных сегрегаций второго компонента на поверхности кристаллитов основной фазы.

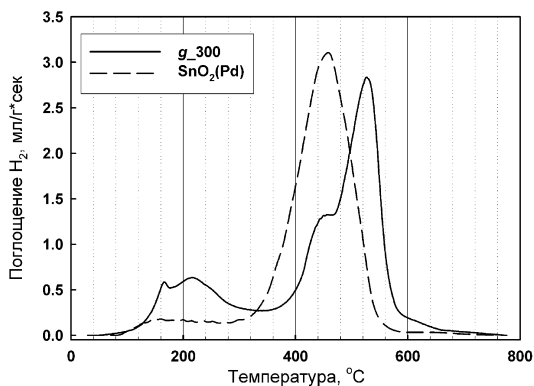


Рис. 22. Профили ТПВ- H_2 SnO_2 и нанокompозита $SnO_2 - Pd_nO_m$ ($x = 0.01$) ($T_{отж} = 300^\circ C$).

Результаты анализа профилей ТПВ- H_2 нанокompозитов $SnO_2 - M_nO_m$ с малым содержанием модификатора ($T_{отж} = 300^\circ C$) представлены в таблице 3. Основной особенностью профилей ТПВ- H_2 нанокompозитов является отсутствие выраженного пика, отвечающего восстановлению аморфного диоксида олова с образованием в качестве промежуточного продукта оксида олова (II) (рис. 22).

Таблица 3. Восстановление водородом нанокompозитов $SnO_2 - M_nO_m$ ($T_{отж} = 300^\circ C$)

Нанокompозит	$x = \frac{[M]}{[M] + [Sn]}$	$T_{\text{максимума}}, ^\circ C$	Количество поглощенного водорода, моль H_2 / моль вещества		Количество хемосорбированного кислорода, мкмоль O_2/m^2
			суммарное	при восстановлении вещества	
g_{300}	-	455, 525	2.0	1.3	18
$SnO_2 - In_2O_3$	0.03	540	2.4	2.0	16
$SnO_2 - Fe_2O_3$	0.03	550	2.5	2.0	9
$SnO_2 - NiO$	0.008	520	2.3	2.1	19
$SnO_2 - RuO_2$	0.003	495	2.2	2.0	10
$SnO_2 - Pd_nO_m$	0.01	460	2.4	2.2	9
$SnO_2 - La_2O_3$	0.03	510	2.4	2.3	3
$SnO_2 - Pt_nO_m$	0.01	510	2.0	1.8	6
$SnO_2 - Au$	0.008	550	2.3	2.1	22

Введение малых количеств Pd вызывает значительное снижение температуры максимума пика, соответствующего восстановлению SnO₂ до металлического олова. Это может быть обусловлено каталитической активностью кластеров палладия в нанокристаллической матрице диоксида олова. Наиболее вероятным механизмом представляется совместный спилловер водорода и кислорода кристаллической решетки SnO₂ через кластеры палладия или PdO_x. Восстановление SnO₂ при более низкой температуре оказывается возможным из-за диссоциации молекул водорода на кластерах палладия.

В случае наноконкомпозитов необходимо также отметить уменьшение поглощения водорода в низкотемпературной области 100 – 400 °С по сравнению с немодифицированным диоксидом олова. Это свидетельствует об уменьшении количества кислорода, хемосорбированного на поверхности SnO₂, при введении различных модификаторов.

Пятый раздел посвящен экспериментальному исследованию взаимодействия чистого и модифицированного нанокристаллического диоксида олова с газовой фазой для направленного выбора материалов, обладающих селективной чувствительностью к определенному типу молекул. На поверхности SnO₂ присутствуют различные активные центры, на которых может происходить адсорбция молекул из газовой фазы:

- вакансии мостикового кислорода;
- вакансии кислорода во втором слое;
- координационно ненасыщенные атомы олова Sn_{5c} и Sn_{4c}.

Адсорбция кислорода и молекул воды на указанных центрах приводит, в свою очередь, к образованию дополнительных активных центров – частиц хемосорбированного кислорода и гидроксильных групп. Разнообразие активных поверхностных центров обеспечивает возможность протекания реакций как с электрофильными, так и нуклеофильными молекулами газовой фазы.

В настоящей работе проведено исследование влияния микроструктуры нанокристаллического диоксида олова и модификаторов на взаимодействие материалов с газовой фазой – кислородом воздуха и токсичными газами. В рассмотрение включены токсичные газы, входящие в перечень приоритетных загрязнителей воздуха с различными химическими свойствами: NO₂ – окислитель, CO – восстановитель, не обладающий выраженными кислотно-основными свойствами, H₂S – восстановитель кислотной природы, NH₃ – восстановитель основной природы, C₂H₅OH – восстановитель, молекула которого содержит различные функциональные группы.

Для направленного выбора соответствующего модификатора необходимо установление корреляций между изменением электрических свойств материалов и механизмом взаимодействия модифицированного диоксида олова с детектируемым газом. В работе проведены исследования электрических свойств материалов методом *in situ* измерения электропроводности на постоянном токе, изучено изменение состава поверхности нанокристаллической матрицы и модификатора в присутствии соответствующей газовой фазы методами ОЭС, РФЭС, EXAFS-XANES, спектроскопии КР, мессбауэровской

спектроскопии, идентификация продуктов окисления этанола проведена методом хромато-масс-спектрометрии.

Исследования электрических свойств материалов в присутствии токсичных газов CO, H₂S, NH₃, C₂H₅OH, NO₂ проведены *in situ* методом измерения электропроводности на постоянном токе. Порошки нанокмозитов SnO₂ – M_nO_m наносили в виде пасты на микроэлектронный чип. Для исследования электрических свойств нанокристаллических пленок SnO₂ – M_nO_m использовали тестовые структуры с золотыми контактными площадками, нанесенными на поверхность пленок методом термического испарения в вакууме. В качестве источников газов использовали баллоны с сухим синтетическим воздухом, сухим аргоном и аттестованными газовыми смесями. Эксперименты проводили в проточной ячейке. Потоки газов, обеспечивающие заданный состав газовой смеси, поддерживали с помощью электронных расходомеров. Варьируемыми параметрами являлись: температура измерений, состав газовой фазы, поток газовой смеси через ячейку. Для сравнения электрических свойств различных материалов использовали величину сенсорного сигнала S , которую по отношению к газам-восстановителям определяли из значений проводимости в воздухе G_{air} и в тестируемом газе G_{gas} по формуле:

$$S = \frac{G_{gas} - G_{air}}{G_{air}}, \quad (1)$$

а по отношению к газу-окислителю NO₂ – из значений сопротивления на воздухе R_{air} и в присутствии детектируемого газа R_{gas} :

$$S = \frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{air}}. \quad (2)$$

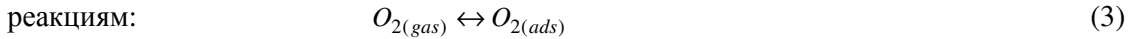
Раздел 5.1. Взаимодействие нанокристаллического диоксида олова с кислородом

Кислород, который всегда присутствует в воздухе в высокой переменной концентрации, ~20.5%(об.), адсорбируется на поверхности полупроводниковых оксидов и, с одной стороны, определяет величину барьера Шоттки на границах кристаллических зерен, а с другой – является участником реакций, протекающих на их поверхности. Зависимость сигнала сенсора от парциального давления детектируемого газа в общем случае имеет степенной характер, причем преобладающий тип частиц хемосорбированного кислорода оказывает влияние на величину степенного коэффициента. Таким образом, параметры, описывающие взаимодействие материала сенсора с кислородом, являются исключительно важными для разработки высокочувствительных газовых сенсоров.

В настоящей работе впервые экспериментально изучено влияние размеров кристаллических зерен и природы модификатора на параметры хемосорбции кислорода (тип преобладающей формы хемосорбированных частиц и эффективную энергию активации хемосорбции) на поверхности нанокристаллического диоксида олова. Систематические *in situ* исследования электропроводности нанокристаллического диоксида олова с размером кристаллитов $d_{XRD} = 4 - 43$ нм в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе позволили определить преобладающий тип частиц хемосорбированного кислорода в температурном интервале 200 – 400 °С, соответствующем диапазону рабочих температур газовых сенсоров резистивного типа. Энергия активации хемосорбции кислорода оценена из

температурных зависимостей константы скорости изменения электропроводности материалов.

В указанном температурном интервале взаимодействие кислорода воздуха с поверхностью полупроводниковых оксидов n -типа проводимости приводит к образованию молекулярных и атомных хемосорбированных форм кислорода $O_{2(ads)}^-, O_{(ads)}^-, O_{(ads)}^{2-}$ по



В общем виде процесс хемосорбции кислорода на поверхности полупроводникового оксида n -типа проводимости может быть представлен как



где $O_{2(gas)}$ – молекула кислорода в газовой фазе; e^- – электрон, который может достичь поверхности, т.е. обладающий достаточной энергией для преодоления барьера, создаваемого отрицательно заряженной поверхностью.

Для данного образца при постоянной температуре можно получить следующие зависимости электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе, отвечающие различным формам хемосорбированного кислорода:

преобладающая форма
хемосорбированного кислорода

уравнение

$$O_2^- \quad \lg G = const'' + \lg \left(1 - \frac{G}{G_0} \right) - \lg p_{O_2} \quad (9)$$

$$O^- \quad \lg G = const'' + \lg \left(1 - \frac{G}{G_0} \right) - \frac{1}{2} \lg p_{O_2} \quad (10)$$

$$O^{2-} \quad \lg G = const'' + \lg \frac{1}{2} + \lg \left(1 - \frac{G}{G_0} \right) - \frac{1}{4} \lg p_{O_2} \quad (11)$$

В данном случае величина G – проводимость материала при заданном парциальном давлении кислорода; G_0 – проводимость материала при $p_{O_2} \rightarrow 0$. Если экспериментальные зависимости проводимости от парциального давления кислорода, выраженные в координатах $\left(\lg G - \lg \left(1 - \frac{G}{G_0} \right) \right) \propto (\lg p_{O_2})$, имеют линейный вид, то можно оценить, какая из форм хемосорбированного кислорода будет преобладающей.

В настоящей работе проведена оценка преобладающей формы хемосорбированного кислорода в зависимости от температуры, размеров кристаллических зерен SnO_2 , присутствия модификаторов $M_nO_m = Au, Pd_nO_m, Pt_nO_m, RuO_2, NiO, Fe_2O_3, In_2O_3, La_2O_3$. Для всех исследованных образцов SnO_2 и $SnO_2 - M_nO_m$ наблюдается обратимое уменьшение величины электропроводности G с ростом парциального давления кислорода в газовой фазе

(рис. 23). В координатах, отвечающих уравнениям (9) – (11), все полученные зависимости электропроводности от парциального давления кислорода имеют линейный вид (рис. 24), что по тангенсу угла наклона прямой позволяет определить коэффициент m в уравнении

$$\left(\lg G - \lg \left(1 - \frac{G}{G_0} \right) \right) = \text{const} - m(\lg p_{O_2}) \quad (12)$$

и оценить преобладающую форму хемосорбированного кислорода.

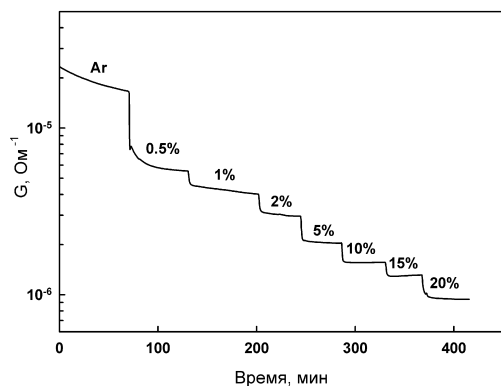


Рис. 23. Изменение электропроводности образца SnO₂ (d_{XRD} = 4 нм) при ступенчатом увеличении содержания кислорода в газовой фазе (T = 400 °C).

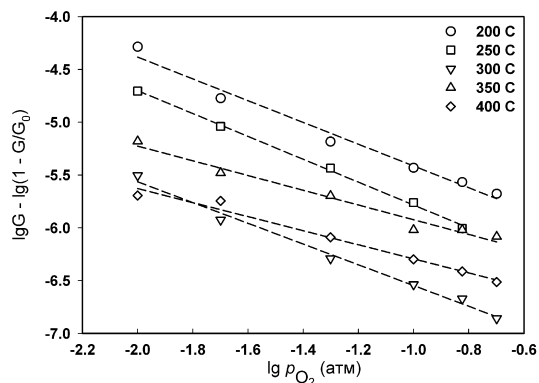


Рис. 24. Зависимость электропроводности образца SnO₂ (d_{XRD} = 14 нм) от парциального давления кислорода в координатах, отвечающих уравнениям (9) – (11).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при температуре 200 °C хемосорбция кислорода происходит преимущественно с образованием молекулярной формы O_{2(ads)}⁻ (m ≈ 1). Увеличение температуры приводит к росту доли одноатомной формы O_(ads)⁻, на что указывает уменьшение величины m . С увеличением размеров кристаллитов этот эффект становится более значительным. При фиксированной температуре с ростом размера кристаллитов увеличивается доля одноатомных форм хемосорбированного кислорода, образующихся в результате диссоциативной адсорбции. Таким образом, для нанокристаллического SnO₂ соотношение количества различных хемосорбированных форм кислорода определяется не только температурой, но и размером кристаллитов.

Введение модификаторов также оказывает влияние на преобладающую форму хемосорбированного кислорода. При T = 200 °C для всех исследованных образцов m ≈ 1. Таким образом, хемосорбция кислорода при этой температуре происходит преимущественно с образованием молекулярной формы O_{2(ads)}⁻ независимо от типа модификатора. С увеличением температуры величина m уменьшается для модифицированного диоксида олова, что свидетельствует о росте доли одноатомной формы O_(ads)⁻. Наиболее явно этот эффект проявляется при максимальной использованной температуре измерений T = 350 °C (рис. 25) и возрастает в ряду элементов Fe < In < La < Ru < Ni < Au < Pd < Pt, что может быть следствием комбинации нескольких факторов:

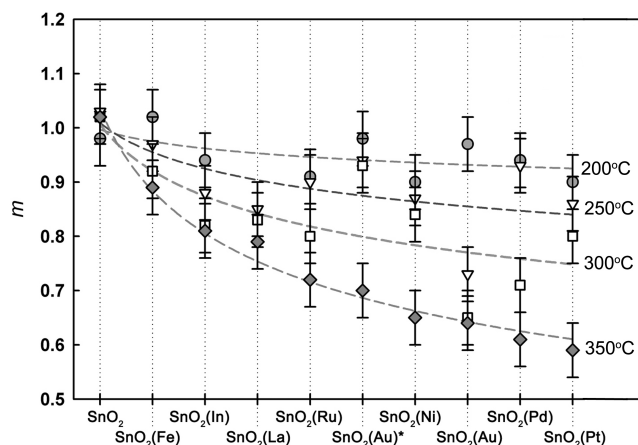


Рис. 25. Рассчитанные значения коэффициента m в уравнении (12) для наноконпозитов $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$. Пунктирные линии отражают тенденцию в изменении величины m .

- каталитического влияния кластеров платиновых металлов и их оксидов на диссоциацию молекул кислорода;
- способности катиона-модификатора к переносу электронной плотности на кислород.

Одновременно наблюдается увеличение эффективной энергии активации хемосорбции кислорода, обусловленное, с одной стороны, увеличением вклада энергии диссоциации молекулы кислорода в интегральную величину E_{eff} , и, с другой стороны, повышением барьера Шоттки на границах зерен SnO_2 в наноконпозитах $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$.

Раздел 5.2. Взаимодействие нанокристаллических материалов на основе SnO_2 с NO_2

В разделе приведены результаты экспериментального исследования влияния параметров микроструктуры (размеров кристаллических зерен, удельной площади поверхности) и природы модификатора на величину электрического отклика нанокристаллических материалов на основе диоксида олова в присутствии NO_2 . Эксперименты проведены в сухом воздухе и в газовых смесях, содержащих 0.2 – 100 ppm NO_2 в воздухе в температурном интервале 50 – 350 °C. В присутствии NO_2 электрическое сопротивление чистого и модифицированного диоксида олова воспроизводимо повышается. Это согласуется с акцепторным действием NO_2 при адсорбции на поверхности полупроводникового оксида n -типа проводимости.

При фиксированных температуре измерений и концентрации NO_2 в газовой фазе электрический отклик немодифицированного SnO_2 , полученного различными способами, возрастает с увеличением размеров агломератов d_{BET} , оцененных методом низкотемпературной адсорбции азота (рис. 26). Величина d_{BET} изменяется симбатно с размером кристаллических зерен SnO_2 . Можно предположить, что эта тенденция, как и в случае хемосорбции кислорода, обусловлена увеличением концентрации электронов, обладающих достаточной энергией для преодоления барьера, создаваемого отрицательно заряженной поверхностью.

Введение модификаторов, увеличивающих парциальный заряд на основных поверхностных центрах (Ni^{2+} , La^{3+}), а также золота и металлов платиновой группы (рис. 27), приводит к увеличению сенсорного сигнала по отношению к NO_2 . Модификация SnO_2 катионами – более сильными кислотами Льюиса, чем Sn^{4+} (Mo^{6+} , V^{5+}), а также увеличение концентрации модификаторов свыше $x = 0.01$ приводит к снижению сенсорного сигнала по отношению к NO_2 .

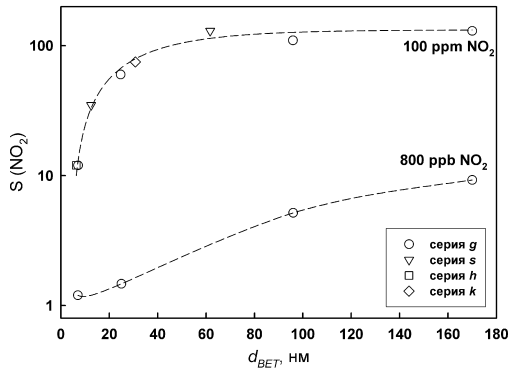


Рис. 26. Зависимость величины сенсорного сигнала $S(NO_2)$ немодифицированного диоксида олова, полученного различными способами, от размеров агломератов.

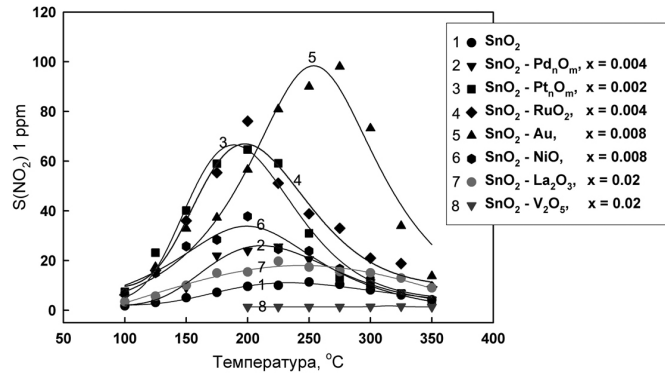


Рис. 27. Температурные зависимости сенсорного сигнала нанокмозитов $SnO_2 - M_nO_m$ при детектировании 1 ppm NO_2 в воздухе.

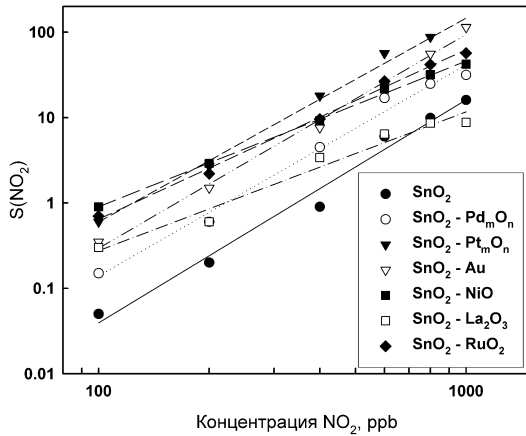
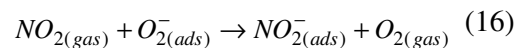
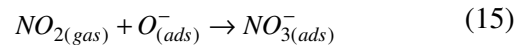
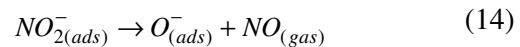
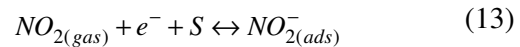


Рис. 28. Зависимости сенсорного сигнала $S(NO_2)$ нанокмозитов $SnO_2 - M_nO_m$ от концентрации NO_2 в сухом воздухе.

На рис. 28 представлены зависимости сенсорного сигнала нанокмозитов $SnO_2 - M_nO_m$ от концентрации NO_2 в газовой фазе. Для всех изученных нанокмозитов полученные данные могут быть линеаризованы в двойных логарифмических координатах, отвечающих степенной зависимости сенсорного сигнала от парциального давления NO_2 . Величины степенного коэффициента m , определенные по тангенсу угла наклона прямой, варьируются в диапазоне 1.7 – 3.1. Экспериментально наблюдаемые зависимости сенсорного сигнала нанокмозитов $SnO_2 - M_nO_m$ от концентрации NO_2 в сухом воздухе определяются совокупностью процессов,

протекающих на поверхности SnO_2 в условиях конкурентной адсорбции диоксида азота и кислорода:

1. образование поверхностных нитрит-ионов
2. диссоциация поверхностных нитрит-ионов
3. адсорбция NO_2 на образовавшихся частицах хемосорбированного кислорода $O_{(ads)}^-$ с образованием поверхностных нитрат-ионов
4. замещение хемосорбированного кислорода $O_{2(ads)}^-$ нитрит-ионами



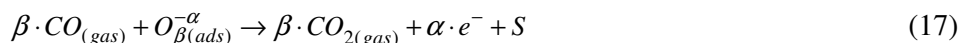
На основании полученных величин степенного коэффициента m можно предположить, что модификация диоксида олова золотом приводит к увеличению вклада реакции (13), а

введение Pt – к усилению процесса диссоциации NO_2 и, соответственно, увеличению вклада реакций (14) и (15).

5.3. Взаимодействие нанокристаллических материалов на основе SnO_2 с CO

Раздел включает результаты исследования влияния CO на электропроводность, состав поверхности и электронное состояние собственных компонентов и модификаторов в чистом и модифицированном нанокристаллическом диоксиде олова. Эксперименты проведены в сухом воздухе и в газовых смесях, содержащих 10 – 300 ppm CO в воздухе и 100 – 10000 ppm CO в азоте в температурном интервале 50 – 400 °C.

На воздухе в температурном интервале от 150 °C до 450 °C в присутствии CO проводимость SnO_2 повышается. Это согласуется с тем, что CO реагирует с хемосорбированным кислородом:



где $\text{CO}_{(gas)}$ – молекула CO в газовой фазе, $\text{O}_{\beta(ads)}^{-\alpha}$ – частица хемосорбированного кислорода, e^- – электрон, который инжектируется в зону проводимости в результате реакции, S – свободный поверхностный центр, $\text{CO}_{2(gas)}$ – молекулы продуктов реакции, десорбированные с поверхности материала в газовую фазу. Проводимость материала определяется параллельно протекающими процессами окисления CO и хемосорбции кислорода.

Введение модификаторов, катализирующих окисление CO на поверхности SnO_2 –

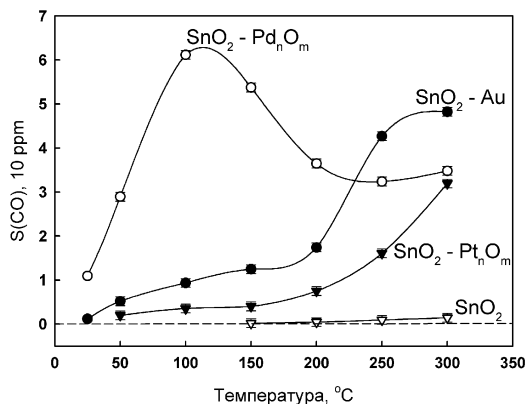


Рис. 29. Температурные зависимости сенсорного сигнала SnO_2 и нанокмпозитов $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ в присутствии 10 ppm CO в воздухе.

металлов платиновой группы и золота, позволяет существенно повысить величины сенсорного сигнала и, в ряде случаев, снизить температуру, соответствующую максимуму изменения электропроводности (рис. 29). Наибольший эффект достигается при модифицировании диоксида олова палладием: максимум сигнала соответствует температуре измерений 100 °C. Кроме того, даже при комнатной температуре (25 °C) изменение величины электропроводности в присутствии 10 ppm CO в воздухе составляет 100%, что делает этот материал исключительно перспективным для создания датчиков с низким энергопотреблением.

Методами ОЭС и РФЭС исследовано влияние состава газовой фазы на химическое состояние олова, кислорода и модификаторов на поверхности и в объеме пленок SnO_2 и $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$. Метод XANES использован для анализа электронного состояния платины в пленках $\text{SnO}_2 - \text{Pt}_n\text{O}_m$. Метод мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn использован для исследования роли палладия в процессе взаимодействия нанокристаллического диоксида олова с газовой фазой. На основании полученных экспериментальных данных предложены

следующие модели взаимодействия чистого и модифицированного диоксида олова с газими-восстановителями при низких и высоких температурах.

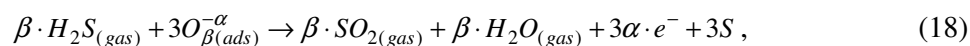
Низкотемпературный механизм реализуется для $\text{SnO}_2 - \text{Pd}_n\text{O}_m$. Как показано методом РФЭС, на воздухе палладий в пленках $\text{SnO}_2 - \text{Pd}_n\text{O}_m$ находится в окисленном состоянии. Это отвечает высоким значениям работы выхода электрона из кластера PdO_x (6.04 эВ) и, следовательно, сильному обеднению электронами приповерхностного слоя SnO_2 . Моноксид углерода может взаимодействовать с кислородом, адсорбированным на поверхности кластеров PdO_x , уже при $T < 100$ °С. При этом возможно восстановление Pd^{2+} до Pd^0 . Величина работы выхода электрона с восстановленной поверхности палладия меньше, чем в случае PdO_x и составляет 4.8. эВ, что близко к значению работы выхода электрона из SnO_2 (4.7 эВ). Таким образом, низкотемпературная сенсорная чувствительность $\text{SnO}_2(\text{Pd})$ может быть обусловлена снятием барьера на границе Pd/SnO_2 в результате восстановления кластеров PdO_x . Аналогичный процесс восстановления кластеров модификатора возможен и в случае $\text{SnO}_2 - \text{Pt}_n\text{O}_m$. Однако, величина работы выхода электрона из металлической Pt достаточно велика (5.32 эВ) и превышает соответствующее значение для SnO_2 . В результате искривление зон на границе Pt/SnO_2 сохраняется и в присутствии CO, что приводит к низкому сенсорному сигналу $\text{SnO}_2(\text{Pt})$ при детектировании CO в воздухе при низких температурах.

Высокотемпературный механизм электрического отклика SnO_2 и $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ на газы-восстановители реализуется только при низкой концентрации кислорода в газовой фазе. Появление выраженного периода индукции τ при взаимодействии чувствительных материалов с газовыми смесями, содержащими CO, H_2 или $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$ в азоте, может быть обусловлено конкуренцией процессов восстановления кластеров модификаторов и их ре-окисления кислородом газовой фазы или адсорбированным на поверхности SnO_2 . В рамках этой модели значительное повышение электропроводности материалов в присутствии газы-восстановителей становится возможным только тогда, когда содержание кислорода в газовой фазе и на поверхности нанокристаллической матрицы понижается до некоторой критической величины. Следствием полного удаления с поверхности пленок адсорбированного кислорода становится образование на поверхности Sn^{2+} . Связь электрического отклика пленок $\text{SnO}_2 - \text{Pd}_n\text{O}_m$ с появлением Sn^{2+} доказана в настоящей работе методом мессбауэровской спектроскопии.

5.4. Взаимодействие нанокристаллических материалов на основе SnO_2 с H_2S

Раздел включает результаты исследования влияния модификаторов на изменение электрических свойств нанокристаллического диоксида олова в присутствии сероводорода. Механизм формирования сенсорного сигнала изучен *in situ* методом спектроскопии КР с одновременной регистрацией электропроводности. Эксперименты проведены на нанокристаллических пленках $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ ($\text{M}_n\text{O}_m = \text{CuO}, \text{NiO}$), планарных гетероструктурах SnO_2/CuO и нанокомпозитах $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ ($\text{M}_n\text{O}_m = \text{CuO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3$) в диапазоне концентраций H_2S 0.3 – 16 ppm в воздухе и 100 – 1200 ppm в азоте.

Окисление H_2S кислородом, хемосорбированным на поверхности нанокристаллического диоксида олова, может быть описано уравнением:



где $H_2S_{(gas)}$ – молекула сероводорода в газовой фазе, $O_{\beta(ads)}^{-\alpha}$ – частица хемосорбированного кислорода, e^- – электрон, который инжектируется в зону проводимости в результате реакции, S – свободный поверхностный центр, $SO_{2(gas)}, H_2O_{(gas)}$ – молекулы продуктов

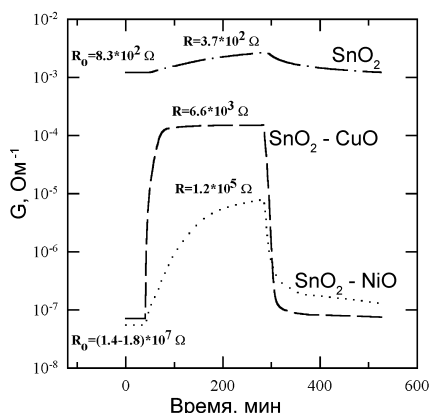


Рис. 30. Изменение электропроводности пленок $SnO_2 - M_nO_m$ при взаимодействии с 100 ppm H_2S в азоте.

реакции, десорбированные с поверхности материала в газовую фазу. Проводимость материала определяется параллельно протекающими процессами окисления сероводорода и хемосорбции кислорода. На рис. 30 представлено изменение электропроводности нанокристаллических пленок SnO_2 , $SnO_2 - CuO$ и $SnO_2 - NiO$ в условиях циклической смены состава газовой фазы. Модифицирование диоксида олова медью приводит к увеличению сенсорного сигнала в $\sim 10^3$ раз. Аналогичная тенденция наблюдается при введении Ni, однако, по сравнению с диоксидом олова, модифицированным медью, необходимо отметить значительное снижение скорости взаимодействия пленок $SnO_2 - NiO$ с H_2S , а также повышение температуры, соответствующей

максимальному электрическому отклику, на 100 °С.

На рис. 31 показаны температурные зависимости сенсорного сигнала нанокомпозитов $SnO_2 - M_nO_m$ ($M_nO_m = CuO, Fe_2O_3, La_2O_3$) при детектировании 0.6 ppm H_2S в воздухе. Необходимо отметить следующие факты:

1. Наибольшим сенсорным сигналом обладают нанокомпозиты $SnO_2 - CuO$.
2. Для нанокомпозитов $SnO_2 - CuO$ максимальный сенсорный сигнал наблюдается при $T = 400$ °С, что отличается от обнаруженного для нанокристаллических пленок $SnO_2 - CuO$ и $SnO_2 - NiO$ в присутствии 100 ppm H_2S в азоте.
3. Величина сенсорного сигнала нанокомпозитов $SnO_2(CuO)$ значительно меньше оценочного значения, полученного для пленок $SnO_2(Cu)$ экстраполяцией результатов детектирования сероводорода в азоте в диапазоне концентраций 100 – 1200 ppm.

Сравнение полученных при различных температурах измерений зависимостей сенсорного сигнала нанокомпозитов $SnO_2 - CuO$ от содержания сероводорода в воздухе (рис. 32) позволяет предположить, что при $T = 150$ °С и $T = 400$ °С формирование электрического отклика происходит в результате различных химических процессов. При $T = 400$ °С сенсорный сигнал нанокомпозитов $SnO_2 - M_nO_m$ ($M_nO_m = CuO, Fe_2O_3, La_2O_3$) зависит степенным образом от содержания сероводорода в воздухе и определяется процессом окисления H_2S хемосорбированным кислородом. Роль модификаторов при этом заключается в увеличении адсорбции H_2S на поверхности диоксида олова.

Модифицирование поверхности SnO_2 катионами – более слабыми кислотами Льюиса, чем Sn^{4+} , приводит к увеличению отрицательного заряда на атомах кислорода, что облегчает гетеролитический разрыв связи S – H.

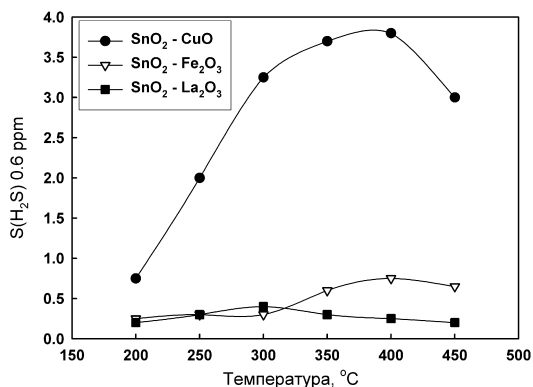


Рис. 31. Температурные зависимости сенсорного сигнала нанокмпозитов $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ в присутствии 0.6 ppm H_2S в воздухе.

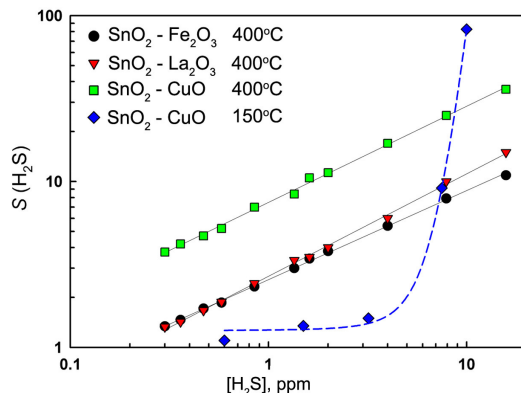
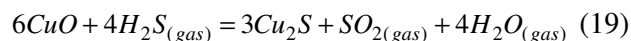


Рис. 32. Сенсорный сигнал нанокмпозитов $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ в зависимости от содержания сероводорода в воздухе.

Исследование низкотемпературного механизма взаимодействия диоксида олова, модифицированного медью, с сероводородом методом спектроскопии КР проведено с использованием специальной измерительной ячейки, позволяющей одновременно с записью колебательных спектров измерять электропроводность образцов в условиях контролируемой температуры и состава газовой фазы. В случае нанокмпозитов $\text{SnO}_2 - \text{CuO}$ значительное изменение сопротивления в присутствии H_2S в азоте следует отнести к образованию сульфида меди (I) (рис. 33), который является узкозонным полупроводником:



В результате этой реакции снимается энергетический барьер на границах зерен $p\text{-CuO}/n\text{-SnO}_2$ и электропроводность системы возрастает. Низкая температура также препятствует десорбции продуктов реакции, что приводит к появлению сигнала SO_4^{2-} в спектре КР. На воздухе в отсутствие молекул H_2S сульфид меди в нанокристаллической системе при $T = 100^\circ\text{C}$ немедленно превращается в CuO и электрофизические свойства системы возвращаются в первоначальное состояние.

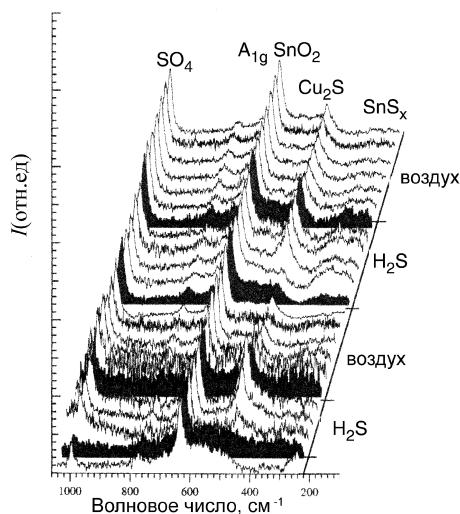


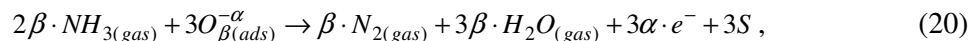
Рис. 33. Эволюция спектров КР нанокмпозита $\text{SnO}_2 - \text{CuO}$ ($x = 0.11$) при последовательном изменении состава газовой фазы при $T = 100^\circ\text{C}$.

5.5. Взаимодействие нанокристаллических материалов на основе SnO_2 с NH_3

Раздел посвящен анализу корреляции между изменением электропроводности нанокмпозитов $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ в присутствии аммиака и кислотными свойствами поверхности материалов. Измерения электрических свойств проведены в сухом воздухе и в

газовых смесях, содержащих 150 – 550 ppm NH₃ в воздухе. Кислотные свойства поверхности нанокompозитов исследованы методом термопрограммируемой десорбции аммиака.

В температурном интервале T < 600 °C окисление NH₃ кислородом, хемосорбированным на поверхности нанокристаллического диоксида олова, может быть описано уравнением:



где NH_{3(gas)} – молекула аммиака в газовой фазе, O_{β(ads)}^{-α} – частица хемосорбированного кислорода, e⁻ – электрон, который инжектируется в зону проводимости в результате реакции, S – свободный поверхностный центр, N_{2(gas)}, H₂O_(gas) – молекулы продуктов реакции, десорбированные с поверхности материала в газовую фазу. Проводимость материала определяется параллельно протекающими процессами окисления аммиака и хемосорбции кислорода.

Зависимость сенсорного сигнала по отношению к NH₃ от состава нанокompозитов представлена на рис. 34. В системах SnO₂ – MoO₃ и SnO₂ – V₂O₅ величина S(NH₃) изменяется немонотонно с ростом x. Максимальные значения электрического отклика соответствуют области составов 0.25 < x < 0.55. Для нанокompозитов SnO₂ – Fe₂O₃ наблюдается монотонное уменьшение сенсорного сигнала с ростом содержания железа.

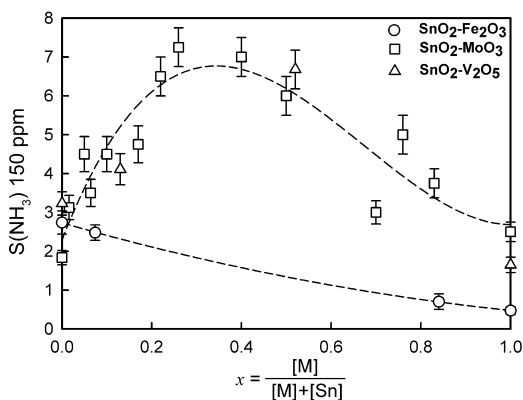


Рис. 34. Сенсорный сигнал нанокompозитов SnO₂ – M_nO_m (M_nO_m = Fe₂O₃, MoO₃, V₂O₅) по отношению к 150 ppm NH₃ при 350 °C.

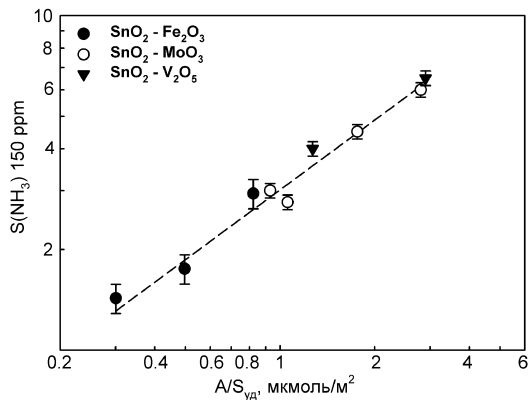


Рис. 35. Сенсорный сигнал нанокompозитов SnO₂ – M_nO_m по отношению к 150 ppm NH₃ при 350 °C в зависимости от концентрации кислотных центров (A/S_{y0}), десорбция аммиака с которых происходит в температурном интервале 300 – 500 °C.

Для сравнения кислотных свойств нанокompозитов и величины их сенсорного сигнала по отношению к NH₃ было оценено количество центров (на 1 м² площади поверхности образца) с энергией активации десорбции аммиака 130 – 150 кДж/моль, что соответствует температурному интервалу 300 – 500 °C – оптимальному при детектировании аммиака. Для всех рассмотренных систем величина сенсорного сигнала монотонно повышается с ростом числа соответствующих кислотных центров (рис. 35). Можно предположить, что увеличение концентрации таких кислотных центров эквивалентно увеличению

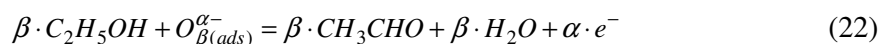
концентрации молекул аммиака, адсорбированных на поверхности материала и способных к окислению хемосорбированным кислородом.

Таким образом, роль модификаторов заключается в изменении концентрации молекул NH_3 , адсорбированных на поверхности диоксида олова. Модифицирование поверхности SnO_2 катионами – более сильными кислотами Льюиса, чем Sn^{4+} (Mo^{6+} , V^{5+}), приводит к увеличению сенсорного сигнала. Напротив, уменьшение кислотности поверхности при модифицировании более слабыми кислотами Льюиса (Fe^{3+}) снижает количество адсорбированного NH_3 , способного к окислению хемосорбированным кислородом, в результате чего электрический отклик материалов уменьшается.

5.6. Взаимодействие нанокристаллических материалов на основе SnO_2 с парами $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

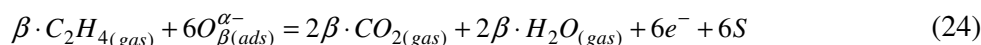
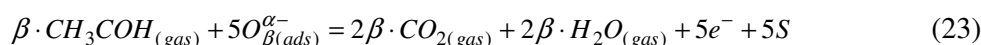
Раздел включает результаты исследования влияния модификаторов на изменение электрических свойств нанокристаллического диоксида олова в присутствии паров этанола. Эксперименты проведены на нанокомпозитах $\text{SnO}_2 - \text{M}_n\text{O}_m$ ($\text{M}_n\text{O}_m = \text{MoO}_3, \text{V}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3$). Механизм формирования сенсорного сигнала определен на основе анализа продуктов каталитического окисления этанола на поверхности нанокомпозитов методом хромато-масс-спектрометрии.

Существуют два основных механизма конверсии этанола на поверхности оксидов: дегидратация с образованием этилена и окислительное дегидрирование с образованием ацетальдегида:



На поверхности, содержащей в основном брэнстедовские центры, происходит дегидратация этанола до C_2H_4 . Для осуществления механизма дегидрирования, напротив, необходимы пары льюисовских кислотных и основных центров.

Увеличение электропроводности полупроводниковых оксидов n-типа проводимости в присутствии паров этанола может быть обусловлено, помимо реакции (22), окислением промежуточных продуктов CH_3COH и C_2H_4 до CO_2 и H_2O :



Брэнстедовская (A_{β}) и льюисовская (A_{η}) кислотность поверхности нанокомпозитов может быть охарактеризована числом кислотных центров на 1 м^2 поверхности образца, с которых аммиак десорбируется в температурных интервалах $25 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ и $350 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Для всех серий нанокомпозитов сенсорный отклик по отношению к этанолу коррелирует с соотношением между льюисовской и брэнстедовской кислотностью поверхности A_{η}/A_{β} (рис. 36) и увеличивается с ростом доли льюисовских кислотных центров, определяющих конверсию этанола по механизму дегидрирования с образованием ацетальдегида. Введение модификаторов – оксидов металлов, обладающих меньшей кислотностью по сравнению с SnO_2 ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3$), приводит к уменьшению числа брэнстедовских кислотных центров и, следовательно, увеличению отношения A_{η}/A_{β} .

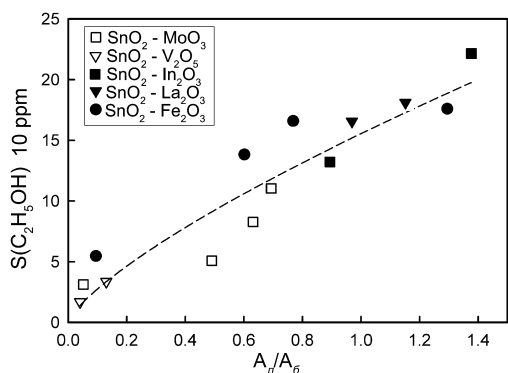


Рис. 36. Сенсорный сигнал нанокмпозитов по отношению к этанолу в зависимости от соотношения числа льюисовских (A_L) и брэнстедовских (A_B) кислотных центров.

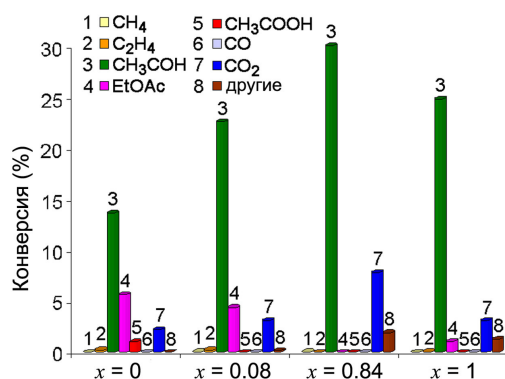


Рис. 37. Продукты конверсии этанола на поверхности нанокмпозитов $\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при $T = 250^\circ\text{C}$.

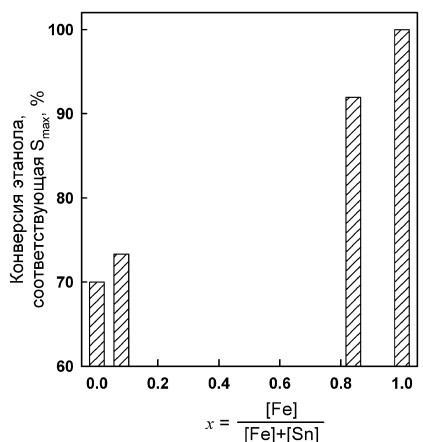


Рис. 38. Конверсия этанола, соответствующая максимальному электрическому отклику нанокмпозитов $\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Исследование окисления этанола на поверхности индивидуальных оксидов SnO_2 , Fe_2O_3 и нанокмпозитов $\text{SnO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ составов $x = 0.08$ и $x = 0.84$ показало, что при $T = 250^\circ\text{C}$ основным продуктом окисления является ацетальдегид. Также обнаружены этилацетат, этилен, диэтиловый эфир, уксусная кислота, следы ацетона (рис. 37). Содержание в продуктах окисления этилацетата и уксусной кислоты уменьшается, а количество ацетальдегида и продуктов полного окисления (CO_2 , H_2O) – возрастает с увеличением содержания железа в образцах. Повышение

температуры до 300°C приводит к заметному росту содержания CO_2 в продуктах каталитического окисления этанола, причем его доля увеличивается с возрастанием количества железа в нанокмпозитах. Максимальный

сенсорный сигнал наблюдается при неполной конверсии этанола (рис. 38). Увеличение доли основного модификатора в нанокмпозитах сопровождается ростом вклада процесса окисления ацетальдегида до CO_2 и H_2O в изменение концентрации носителей заряда. Таким образом, контролируемое изменение состава нанокмпозитов позволяет обеспечивать протекание процесса окислительной конверсии этанола по механизму, сопровождающемуся максимальным электрическим откликом.

Заклучение

Проведенные экспериментальные исследования синтезированного в работе химически модифицированного нанокристаллического диоксида олова позволили выявить основные физико-химические подходы, определяющие стратегию направленного синтеза нанокристаллических материалов для химических газовых сенсоров. Предложенные сложные негомогенные нанокристаллические системы – нанокмпозиты, образованные

путем введения в высокодисперсную матрицу диоксида олова каталитических добавок-модификаторов: металлов платиновой группы, золота или оксидных катализаторов, позволяют существенно повысить специфичность реакционной способности материала при взаимодействии с молекулами газов разной природы. Наноконпозиты представляют собой системы, построенные из объединенных в агломераты кристаллических частиц нанометрового размера (3 – 30 нм), в которых модификатор сложным образом распределен между объемом и поверхностью кристаллических зерен основной фазы. Учитывая, что в нанокристаллических системах поверхностные атомы вносят значительный вклад во взаимодействие основной фазы и модификатора, нельзя предсказать характер взаимного распределения компонентов в таких системах, используя равновесные Р-Т-х фазовые диаграммы. Показано, что в отличие от микрокристаллических систем, области существования твердых растворов и условия фазообразования в изученных нанокристаллических материалах существенно зависят от дисперсности образцов. Установлено, что введение модификатора приводит к увеличению термической стабильности наноконпозитов по сравнению с индивидуальными оксидами. В зависимости от соотношения компонентов наноконпозиты имеют различный фазовый состав. Помимо формирования твердых растворов возможна сегрегация модификатора на поверхности кристаллических зерен основной фазы, причем в ряде случаев наблюдается стабилизация термодинамически нестабильных фаз.

На рис. 39 представлена диаграмма, иллюстрирующая взаимосвязь условий синтеза, состава, структуры и функциональных свойств наноконпозитов. Фазовый состав, химический состав поверхности кристаллитов, характер взаимного распределения компонентов, а также реальная структура наноконпозитов задаются условиями синтеза (рис. 39). В свою очередь, перечисленные параметры определяют реакционную способность материалов и механизм их взаимодействия с газовой фазой, концентрацию и подвижность носителей заряда и, следовательно, сенсорные характеристики: величину сенсорного сигнала и селективность. Характерным отличием нанокристаллических систем является их высокая чувствительность к степени дисперсности: увеличение или уменьшение размера кристаллитов или степени их агломерации неминуемо приведет к изменению межкристаллитных барьеров, электрофизических свойств и реакционной способности при взаимодействии с газовой фазой.

Методики исследования нанокристаллических материалов также имеют ряд особенностей. Учитывая малый размер частиц и сложное распределение модификатора в тонких приповерхностных слоях, характеризацию наноконпозитов необходимо проводить с привлечением взаимодополняющих методов. Наряду с рентгеновской дифракцией важную информацию о строении и составе таких систем можно получить методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции, спектроскопии КР и мессбауэровской спектроскопии. Традиционные методы исследования поверхности (оже-электронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) также предоставляют информацию, усредненную по слою 2–2.5 нм, что сопоставимо с минимальным диаметром кристаллических зерен 3 нм. Кроме того, эти методы требуют

применения высокого вакуума, что создает дополнительные сложности при интерпретации результатов. Наибольшую информацию может дать проведение спектроскопических исследований *in situ* в газовой фазе контролируемого состава.



Рис. 39. Взаимосвязи состава, структуры, реакционной способности, электрофизических и сенсорных свойств нанокomпозитов.

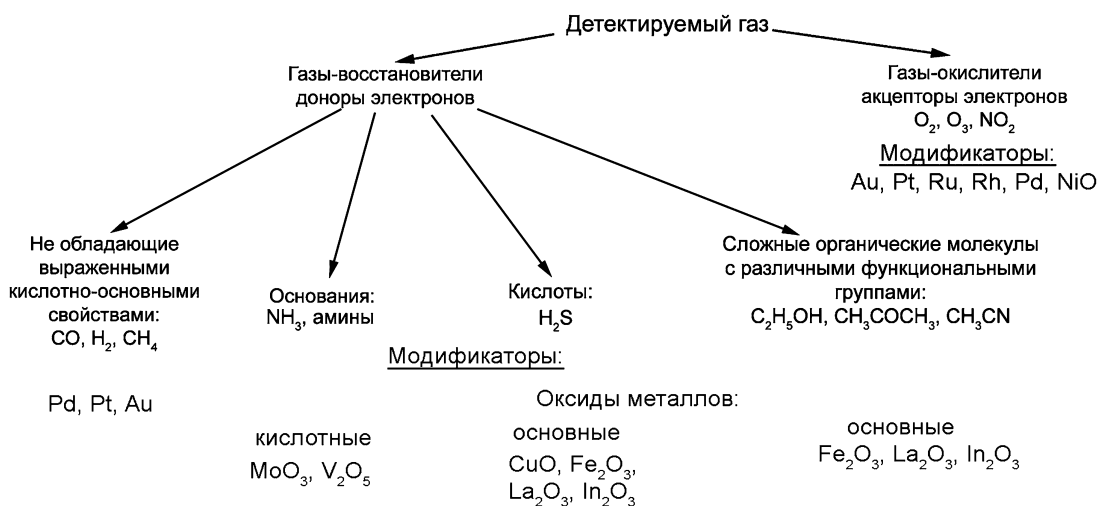


Рис. 40. Выбор модификаторов для различных групп газов.

Проведенные исследования показали преимущества нанокристаллических систем для создания чувствительных материалов для химических полупроводниковых газовых сенсоров. Большая удельная площадь поверхности нанокристаллического диоксида олова обеспечивает высокую концентрацию хемосорбированного кислорода, участвующего в окислении детектируемых газов-восстановителей. Однако, для увеличения специфичности такого взаимодействия необходимо управлять не только параметрами микроструктуры SnO₂, но и концентрацией различных адсорбционных центров на его поверхности.

Обнаружены определенные корреляции между каталитической активностью и сенсорными свойствами нанокристаллических оксидных материалов. Полученная информация о влиянии микроструктуры нанокристаллического диоксида олова и модификаторов на взаимодействие материалов с кислородом воздуха и токсичными газами – типичными представителями различных групп соединений: CO, H₂S, NH₃, C₂H₅OH, NO₂, позволила определить критерии выбора модификаторов для повышения селективности нанокристаллического диоксида олова (рис. 40).

Разработанные физико-химические подходы направленного синтеза позволили получить материалы на основе нанокристаллического диоксида олова для химических сенсоров, используемых в многоканальных мультисенсорных приборах для селективного детектирования ряда токсичных и взрывоопасных газов в воздухе.

Выводы

1. Определены условия синтеза нанокристаллического диоксида олова с размером кристаллитов, контролируемым в диапазоне 3 – 50 нм, и величиной удельной поверхности 100 – 180 м²/г химическим осаждением из растворов.
2. Определены условия синтеза тонких пленок нанокристаллического диоксида олова с размером кристаллитов 3 – 10 нм методом пиролиза аэрозолей органических прекурсоров.
3. Установлено, что основным отличием диоксида олова в нанокристаллическом состоянии от объемного материала является зависимость его химических и электрофизических свойств от размеров частиц в диапазоне 3 – 50 нм. Характеристической величиной, ограничивающей нанокристаллическое состояние SnO₂, следует считать размер кристаллических зерен $d_{XRD} = 25$ нм
4. Определены закономерности строения нанокристаллических материалов на основе SnO₂ на основании результатов, полученных методами локального рентгеноспектрального анализа, рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции, мессбауэровской спектроскопии, спектроскопии КР. С увеличением содержания модификатора в нанокompозитах последовательно наблюдаются образование твердого раствора на основе SnO₂, сегрегация оксида модификатора в виде монослоя или островков на поверхности кристаллитов SnO₂, и затем переход к двухфазной области.

Протяженность твердых растворов определяется соотношением ионных радиусов M^{n+} и Sn^{4+} и дефектностью структуры SnO_2 .

5. Определено электронное состояние модификаторов методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оже-электронной спектроскопии, методом EXAFS-XANES. Модификаторы в нанокompозитах и пленках $SnO_2 - M_nO_m$ преимущественно находятся в окисленном состоянии за исключением нанокompозитов $SnO_2 - Au$ и пленок $SnO_2 - Pt_nO_m$ с высоким содержанием платины (6.3 ат. %), в которых она присутствует в виде восстановленных кластеров Pt.
6. Установлено, что уменьшение размеров кристаллитов SnO_2 обуславливает увеличение вклада межкристаллитных границ в транспорт носителей заряда. Введение модификатора сопровождается возникновением акцепторных примесных центров, компенсирующих собственные донорные дефекты в SnO_2 , и формированием поверхностной сегрегации, повышающей сопротивление границ кристаллических зерен диоксида олова.
7. Концентрация кислотных центров на поверхности нанокompозитов $SnO_2 - M_nO_m$, определенная методом термопрограммируемой десорбции аммиака, коррелирует с величиной $\frac{q^2}{r}$ катиона M^{n+} . Общая кислотность поверхности определяется количеством слабых кислотных центров – поверхностных гидроксильных групп.
8. Предложены механизмы взаимодействия синтезированных материалов с газами O_2 , NO_2 , CO , H_2S , NH_3 , C_2H_5OH на основании результатов, полученных методами спектроскопии КР, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, EXAFS-XANES, мессбауэровской спектроскопии, хромато масс-спектрометрии и электрических измерений *in situ*. Впервые определена зависимость формы хемосорбированного кислорода от размера зерна диоксида олова, температуры и природы модификатора. Определены наиболее вероятные химические реакции, отвечающие за формирование сенсорного сигнала, и роль модификаторов в повышении специфичности взаимодействия в каждом из рассмотренных случаев.
9. Определены оптимальные параметры микроструктуры и группы модификаторов, позволяющих повысить специфичность взаимодействия нанокристаллического SnO_2 с газами различной природы.
10. Установлены корреляции между сенсорным сигналом по отношению к рассмотренным газам и составом и микроструктурой синтезированных материалов. Показана перспективность синтезированных материалов для создания газовых сенсоров, способных детектировать токсичные газы CO , NO_2 , NH_3 , H_2S на уровне ПДК.

В **Приложении** представлены Акты о практическом использовании результатов работы.

Цитируемая литература

1. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников, М: Наука, 1987. 431 с.
2. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М: Наука. 1991. 327 с.
3. Мясоедов Б.Ф., Давыдов А.В. Химические сенсоры: возможности и перспективы. // Журн. аналит. химии, 1990, т. 45, с. 1259-1266.

Основные результаты работы опубликованы в следующих статьях:

1. Rumyantseva M.N., Belyansky M.P., Labeau M., Gaskov A.M. Copper diffusion in SnO₂ polycrystalline films. // J. Mater. Sci. Lett., 1994, v. 13, p. 1632-1634.
2. Румянцева М.Н., Рябова Л.И., Лабо М., Булова М.Н., Гаськов А.М. Влияние меди на сенсорные свойства SnO₂. // Журн. неорган. химии, 1996, т. 41(6), с. 989-997.
3. Акимов Б.А., Гаськов А.М., Лабо М., Осипова М.М., Румянцева М.Н., Рябова Л.И. Электропроводность структур для газовых сенсоров на основе пленок SnO₂, легированных медью и никелем. // Вестник МГУ, Серия 3. Физика, астрономия, 1996, №5, с. 60-65.
4. Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Ryabova L.I., Senateur J.P., Chenevier B., Labeau M. Pyrosol spraying deposition of copper- and nickel-doped tin oxide films. // Mater. Sci. Eng. B, B, 1996, v. 41, p. 333-338.
5. Rumyantseva M.N., Labeau M., Senateur J.P., Delabouglise G., Boulova M.N., Gaskov A.M. Influence of copper on the sensor properties of SnO₂ in H₂S. // Mater. Sci. Eng. B, 1996, v. 41, p. 228-234.
6. Rumyantseva M.N., Labeau M., Delabouglise G., Ryabova L.I., Kutsenok I.B., Gaskov A.M. Copper and nickel doping effect on interaction of SnO₂ films with H₂S. // J. Mater. Chem., 1997, v.7, p. 1785-1790.
7. Kudryavtseva S.M., Vertegel A.A., Kalinin S.V., Oleynikov N.N., Ryabova L.I., Meshkov L.L., Nesterenko S.N., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M. Effect of microstructure on the stability of nanocrystalline tin dioxide ceramics. // J. Mater. Chem., 1997, v. 7, p. 2269-2272.
8. Акимов Б.А., Албул А.В., Гаськов А.М., Ильин В.Ю., Лабо М., Румянцева М.Н., Рябова Л.И. Сенсорные свойства по отношению к сероводороду и электропроводность поликристаллических пленок SnO₂(Cu). Физика и техника полупроводников, 1997, т. 31(4), с. 400-405.
9. Abello L., Bochu B., Gaskov A., Koudryavtseva S., Lucazeau G., Rumyantseva M. Structural characterization of nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy. // J. Solid State Chem., 1998, v. 135, p. 78-85.
10. Safonova O.V., Rumyantseva M.N., Labeau M., Gaskov A.M. Effect of doping metals on interaction on SnO₂ thin films with oxygen. // J. Mater. Chem., 1998, v.8, p. 1577-1581.
11. Vasiliev R.B., Rumyantseva M.N., Yakovlev N.V., Gaskov A.M. CuO/SnO₂ thin film heterostructures as chemical sensors to H₂S. // Sens. Actuators B, 1998, v. 50, p. 187-194.

12. Boulova M., Pagnier T., Rumyantseva M., Gaskov A., Lucazeau G. Study of the reactivity of nanocrystallite of SnO₂ by coupled electrical and Raman Measurements. / In High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials, NATO Science Series, 1998, p. 285-290.
13. Vasiliev R.B., Rumyantseva M.N., Podguzova S.E., Ryzhikov A.S., Ryabova L.I., Gaskov A.M. Effect of interdiffusion on the electrical and gas sensor properties of CuO/SnO₂ heterostructure. // Mater. Sci. Eng. B, 1999, v. 56, p. 263-266.
14. Румянцева М.Н., Рябова Л.И., Кузнецова Т.А., Лабо М., Делабуглиз Ж., Гаськов А.М. Сенсорные свойства поликристаллических пленок SnO₂, легированных никелем. // Неорган. материалы, 1999, т. 35(1), с. 68-74.
15. Акимов Б.А., Гаськов А.М., Лабо М., Подгузова С.Е., Румянцева М.Н., Рябова Л.И., Тадеев А. Проводимость структур на основе легированных пленок SnO₂ с золотыми контактами. // Физика и техника полупроводников, 1999, т. 33(2), с. 205 - 207.
16. Васильев Р.Б., Румянцева М.Н., Рябова Л.И., Акимов Б.А., Гаськов А.М., Лабо М., Лангле М. Эффект памяти, управляемой электрическим полем, в гетероструктурах для газовых сенсоров. // ПЖТФ, 1999, т. 25(12), с. 22-29.
17. Васильев Р.Б., Гаськов А.М., Румянцева М.Н., Рыжиков А.С., Рябова Л.И., Акимов Б.А. Свойства гетероструктур диодного типа на основе нанокристаллического SnO₂ на *p*-Si в условиях газовой адсорбции. // Физика и техника полупроводников, 2000, т. 34(8), с. 993-997.
18. Gaidi M., Hazeman J.L., Matko I., Chenevier B., Rumyantseva M., Gaskov A., Labeau M. Role of Pt aggregates in Pt/SnO₂ thin films used as gas sensors: investigation of the catalytic effect. // J. Electrochem. Soc., 2000, v.147, p. 3131-3139.
19. Гаськов А.М., Румянцева М.Н. Выбор материалов для твердотельных газовых сенсоров. // Неорган. материалы, 2000, т. 36(3), с. 369-378.
20. Сафонова О.В., Румянцева М.Н., Козлов Р.И., Лабо М., Гаськов А.М. Исследование взаимодействия тонких пленок нанокристаллического SnO₂ с газами восстановителями. // Журн. прикладной химии, 2000, т. 73(7), с 557-564.
21. Vasiliev R.B., Rumyantseva M.N., Ryabova L.I., Akimov B.A., Labeau M., Langlet M., Gaskov A.M. Memory effect and its switching by electric field in solid-state gas sensors. // Mater. Sci. Eng. B, 2000, v. 77, p. 106-109.
22. Safonova O.V., Rumyantseva M.N., Kozlov R.I., Labeau M., Delabouglise G., Ryabova L.I., Gaskov A.M. Two successive effects in the interaction of nanocrystalline SnO₂ thin films with reducing gases. // Mater. Sci. Eng. B, 2000, v. 77, p. 159-166.
23. Safonova O.V., Rumyantseva M.N., Ryabova L.I., Labeau M., Delabouglise G., Gaskov A.M. Effect of combined Pd and Cu doping on microstructure, electrical and gas sensor properties of nanocrystalline tin dioxide. // Mater. Sci. Eng. B, 2001, v. 85, p. 43-49.
24. Васильев Р.Б., Гаськов А.М., Румянцева М.Н., Рябова Л.И., Акимов Б.А. Состояние границ раздела и вольт-фарадные характеристики гетероструктур *n*-SnO₂(Ni)/*p*-Si в условиях газовой адсорбции. // Физика и техника полупроводников, 2001, т. 35(4), с. 436-438.
25. Румянцева М.Н., Булова М.Н., Кузнецова Т.А., Рябова Л.И., Гаськов А.М., Луказо Г., Лабо М. Нанокристаллические оксиды металлов как перспективные материалы для газовых сенсоров на сероводород. // Журн. прикладной химии, 2001, т. 74(3), с. 425-430.
26. Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Природа газовой чувствительности нанокристаллических оксидов металлов. // Журн. прикладной химии, 2001, т. 74(3), с. 430-434.
27. Vasiliev R.B., Ryabova L.I., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Akimov B.A. Electrical Properties of Nanocrystalline *n*-SnO₂ to Single Crystal *p*-Si Interfaces under Gas Adsorption Conditions. // Phys. stat. sol. (a), 2001, v. 188, p. 1093-1104.

28. Шатохин А.Н., Демидов А.В., Путилин Ф.Н., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Исследование характеристик плазмы палладия и платины для легирования поликристаллических пленок методом лазерной абляции. // Вестник МГУ, Серия 2. Химия, 2001, т. 42(3), с. 167-171.
29. Румянцева М.Н., Булова М.Н., Чареев Д.А., Рябова Л.И., Акимов Б.А., Архангельский И.В., Гаськов А.М. Синтез и исследование нанокompозитов на основе полупроводниковых оксидов металлов SnO₂ и WO₃. // Вестник МГУ, Серия 2. Химия, 2001, т. 42(5), с. 348-355.
30. Safonova O., Bezverky I., Fabritchny P., Rumyantseva M., Gaskov A. Mechanism of sensing CO in nitrogen by nanocrystalline SnO₂ and SnO₂(Pd) studied by Mössbauer spectroscopy and conductance measurements. // J. Mater. Chem., 2002, v. 12, p. 1174-1178.
31. Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Сафонова О.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Сенсорные свойства пленок SnO₂, легированных палладием методом лазерной абляции. // Неорган. материалы, 2002, т. 38(4), с. 462-467.
32. Rumyantseva M.N., Safonova O.V., Boulova M.N., Ryabova L.I., Gaskov A.M., Chenevier B., Labeau M., Hazemann J.L., Lucazeau G. Doping effects in tin dioxide in relation with gas sensing phenomena. // Recent Research Developments in Materials Science and Engineering, 2002, v. 1, p. 85-117.
33. Ryzhikov A.S., Vasiliev R.B., Rumyantseva M.N., Ryabova L.I., Dosovitsky G.A., Gilmudinov A.M., Kozlovsky V.F., Gaskov A.M. Microstructure and electrophysical properties of SnO₂, ZnO and In₂O₃ nanocrystalline films prepared by reactive magnetron sputtering. // Mater. Sci. Eng. B, 2002, v. 96, p. 268 – 274.
34. Румянцева М.Н., Сафонова О.В., Булова М.Н., Рябова Л.И., Гаськов А.М. Легирующие примеси в нанокристаллическом диоксиде олова. // Известия РАН. Серия химическая, 2003, т. 52(6), с. 1151 – 1171.
35. Макеева Е.А., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Кинетика взаимодействия толстых пленок нанокристаллического SnO₂ с кислородом. // Неорган. материалы, 2004, т. 40(2), с. 205-209.
36. Kovalenko V.V., Rumyantseva M.N., Fabritchnyi P.B., Gaskov A.M. The unusual distribution of the constituents in the (Fe₂O₃)_{0.8}(SnO₂)_{0.2} nanocomposite evidenced by ⁵⁷Fe and ¹¹⁹Sr Mössbauer spectroscopy. // Mendeleev Commun., 2004, v. 14, p. 140-141.
37. Vasiliev R.B., Rumyantseva M.N., Dorofeev S.G., Potashnikova Yu.M., Ryabova L.I., Gaskov A.M. Crystallite size effect on the conductivity of the ultradisperse ceramics of SnO₂ and In₂O₃. // Mendeleev Commun., 2004, v. 14, p. 167-169.
38. Васильев Р.Б., Румянцева М.Н., Рябова Л.И., Гаськов А.М. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров. // Успехи химии, 2004, т. 73(10), с. 1019-1038.
39. Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Rosman N., Pagnier T., Morante J.R. Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO₂ prepared by wet chemical methods: correlations with the gas sensors performances. // Chem. Mater., 2005, v. 17, p. 893-901.
40. Rumyantseva M.N., Kovalenko V.V., Gaskov A.M., Pagnier T., Machon D., Arbiol J., Morante J.R. Nanocomposites SnO₂/Fe₂O₃: wet chemical synthesis and nanostructure characterization. // Sens. Actuators B, 2005, v. 109, p. 64-74.
41. Arbiol J., Morante J.R., Rumyantseva M., Kovalenko V., Gaskov A. Fe₂O₃:SnO₂ Nanostructured System as Semiconductor Gas Sensor Material. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2005, v. 828, p. A5.15.1-A5.15.6.
42. Макеева Е.А., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Синтез, микроструктура и сенсорные свойства нанокompозитов SnO₂-MoO₃. // Неорган. материалы, 2005, т. 41(4), с. 442-449.

43. Ryzhikov A.S., Shatokhin A.N., Putilin F.N., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Labeau M. Hydrogen sensitivity of SnO₂ thin films doped with Pt by laser ablation. // *Sens. Actuators B*, 2005, v. 107, p. 387-391.
44. Васильев Р.Б., Дорофеев С.Г., Румянцева М.Н., Рябова Л.И., Гаськов А.М.. Импеданс-спектроскопия ультрадисперсной керамики SnO₂ с варьируемым размером кристаллитов. // *Физика и техника полупроводников*, 2006, т. 40(1), с. 108-111.
45. Arbiol J., Morante J.R., Bouvier P., Pagnier T., Makeeva E., Rumyantseva M., Gaskov A. SnO₂/MoO₃-nanostructure and alcohol detection. // *Sens. Actuators B*, 2006, v. 118, p. 156-162.
46. Rumyantseva M., Kovalenko V., Gaskov A., Makshina E., Yushchenko V., Ivanova I., Ponzoni A., Faglia G., Comini E. Nanocomposites SnO₂/Fe₂O₃: sensor and catalytic properties. // *Sens. Actuators B*, 2006, v. 118, p. 208-214.
47. Коваленко В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М., Макшина Е.В., Ющенко В.В., Иванова И.И., Ponzoni A., Comini E., Faglia G. Каталитические и сенсорные свойства нанокompозитов SnO₂/Fe₂O₃ в процессе окисления этанола. // *Неорган. Материалы*, 2006, т. 42(10), с. 1195-1201.
48. Kovalenko V.V., Zhukova A.A., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Yushchenko V.V., Ivanova I.I., Pagnier T. Surface chemistry of nanocrystalline SnO₂: Effect of thermal treatment and additives. // *Sens. Actuators B*, 2007, v. 126, p. 52-55.
49. Румянцева М.Н., Жукова А.А., Спиридонов Ф.М., Гаськов А.М. Получение нитевидных кристаллов SnO₂ из пара. // *Неорган. Материалы*, 2007, т. 43(9), с. 964-967.
50. Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гаськов А.М., Панье Т. Нанокompозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров. // *Рос. Хим. ж.*, 2007, т. 51(6), с. 61-70.
51. Жукова А.А., Румянцева М.Н., Петухов И.А., Спиридонов Ф.М., Arbiol J., Гаськов А.М. Влияние парциального давления кислорода на рост нитевидных кристаллов SnO₂. // *Неорган. Материалы*, 2008, т. 44(3), с. 320-323.
52. Румянцева М.Н., Makeeva E.A., Гаськов А.М. Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности. // *Рос. Хим. ж.*, 2008, т. 52(2), с. 122-129.
53. Gaskov A., Rumyantseva M. Metal oxide nanocomposites: synthesis and characterization in relation with gas sensor phenomena. / In *Sensors for Environment, Health and Security*. NATO Science Series, 2008, p. 3-30.
54. Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Химическое модифицирование нанокристаллических оксидов металлов: влияние реальной структуры и химии поверхности на сенсорные свойства. // *Известия РАН. Серия химическая*, 2008, т. 57(6), с. 1086-1105.