

УДК 546.814

Э.В. Панов, О.И. Милованова, С.М. Малеваный, Е.А. Генкина

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК SnO₂:Sb, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Pd И Pt

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03680, Украина, E-mail: office@ionc.kar.net

С использованием расплавленного прекурсора (KNO₃, 400 °С) синтезированы нанопорошки SnO₂:Sb с поверхностью, модифицированной атомами Pd и Pt. Изучены их морфология, фазовый состав, концентрации допантов. Исследовано влияние адсорбции кислорода воздуха, паров этанола и ацетона (0.5–350 ppm) на электропроводность G плёнок SnO₂:Sb, M/SnO₂:Sb (M = Pd, Pt, Pd+Pt) при 20–250 °С. Установлено, что одновременное допирование Pd и Pt увеличивает концентрацию на плёнке кислорода в форме O⁻, улучшает кинетику окисления газа-аналита, сдвигает газовую чувствительность в область низких температур (200 °С). При этом сохраняется временная стабильность плёнки.

Ключевые слова: нанопорошки SnO₂:Sb, электропроводность, адсорбция газов, допирование

ВВЕДЕНИЕ

Для кристаллов широкозонного полупроводника *n*-типа SnO₂ в среде активного газа характерно изменение электропроводности G в широких пределах. Этот эффект газовой чувствительности величины электропроводности обратим и обусловлен хемосорбцией молекул газа с последующим образованием пространственного заряда и изменением концентрации носителей заряда в приповерхностном слое кристалла SnO₂. Величина G в целом определяется следующими факторами [1–3]: природой и концентрацией активных центров поверхности кристалла SnO₂ и его реальной структурой, степенью агломерации частиц SnO₂, величиной удельной поверхности, пористостью. Указанные факторы можно направленно изменять [3], варьируя условия синтеза кристаллов SnO₂ и химически модифицируя их путём введения в матрицу SnO₂ каталитических добавок металлов или их оксидов. Переход от микро- к наноразмерным частицам SnO₂ также увеличивает каталитическую активность и газовую чувствительность за счёт возрастания удельной поверхности и концентрации дефектов. Чувствительность S и селективность G к концентрации и составу газа-аналита можно увеличить, модифицируя поверхность кристалла SnO₂ драгоценными металлами [4]. Дополнительные возможности

изменения G заложены в технологии получения толстых плёнок (плёнок из порошков).

Цель настоящей работы – изучение влияния небольших добавок Pd и Pt на электрофизические свойства и газовую чувствительность толстых плёнок SnO₂, полученных из нанокристаллических порошков SnO₂, синтезированных в нитратном расплаве по методике [5]. Эта методика позволяет при умеренных температурах (~400 °С) получать кристаллические порошки на основе SnO₂ сложного состава с высокими удельной поверхностью и степенью её дефектности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки SnO₂ получали взаимодействием SnCl₂·2H₂O с расплавом KNO₃, результатом которого является окисление Sn²⁺ до Sn⁴⁺ нитрат-ионами расплава с образованием оксохлориднитрата. Реакция последнего с расплавом KNO₃ приводила к осаждению диоксида олова. Для уменьшения электросопротивления порошков SnO₂ в них вводят донорные добавки [6]. Мы допировали SnO₂ небольшим количеством (3 мол. %) Sb₂O₅. Допирование выполнялось введением кристаллов SbCl₃·5H₂O в тот же расплав в процессе синтеза SnO₂. При этом, согласно [7], сурьма образует со SnO₂ твёрдые растворы Sn_{0.97}Sb_{0.03}O₂, согласно количеству введенной в реакционную смесь добавки. В действи-

тельности химический анализ показал содержание её в порошке $< 0.5\%$. Но даже такая концентрация сурьмы способствовала уменьшению R на 1–1.5 порядка величины (в зависимости от размера зёрен порошка SnO_2). Осадок SnO_2 отмывали от застывшего KNO_3 дистиллированной водой путём декантации. Осадок SnO_2 выделяли из водной суспензии центрифугированием или электрофорезом. Порошки $\text{Sn}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\text{O}_2$ (далее в тексте $\text{SnO}_2:\text{Sb}$) высушивали при $100\text{ }^\circ\text{C}$ 2 часа. Отдельные образцы порошков термообработывали при $550\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ 2–4 ч. Порошки SnO_2 допировали также Pd и Pt (1.0, 2.5, 3.0, 5.0 ат. %) путём восстановления на их поверхности PdCl_2 или H_2PtCl_4 раствором хлорида гидроксиламмония или формиата натрия. Морфологию, микроструктуру, химический и фазовый состав определяли с использованием электронной микроскопии (ТЭМ), рентгенофазового (РФА) и химического анализов. Распределение зёрен по размерам, их форму и микродифракцию изучали на микроскопе ТЭМ JEOL JEM 2100. Количественный микроанализ, как и электронную дифракцию, выполняли на этом же микроскопе. РФА порошков выполняли в диапазоне $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$, сканирование с дискретностью $\Delta 2\theta = 0.4^\circ/\text{мин}$ выполняли на дифрактометре Дрон-3 с использованием CuK_α -излучения (1.54060 \AA). Размер зёрен порошка оценивали по формуле Шерера по угловой ширине рефлекса на половине его высоты по максимальному из анализируемых пиков (110 рефлекс при $2\theta = 26.5^\circ$). Эта методика даёт средний размер зерна SnO_2 . Плёнки из порошков $\text{M}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) получали по технологии толстых плёнок: смеси порошка с раствором этилцеллюлозы в терпинеоле наносили на подготовленные подложки керамики ВК-100 или поликор методом трафаретной печати. На подложках уже были нанесены контактные площадки из Ag путём вжигания Ag-содержащей пасты. Подложки с плёнкой сушили ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч) и быстро термообработывали при $500\text{ }^\circ\text{C}$ (это оптимальная температура) в атмосфере газовой смеси $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$. Сопротивление R таких образцов измеряли мультиметром UT 61 E с программным обеспечением для вывода на компьютер данных в виде таблицы Excel в реальном времени. Все измерения R выполнены в интервале температур $20\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$.

При таких температурах даже при длительном эксперименте невозможна структурная перестройка плёнки, материал которой синтезирован при $400\text{ }^\circ\text{C}$. Измерения переходных характеристик отклика плёнки выполняли при $200\text{ }^\circ\text{C}$, при этой температуре наблюдается достаточно высокая чувствительность R к составу газовой фазы. По этим данным анализировались газовая чувствительность S ($S = R_a/R_g$, R_a – электросопротивление, Ом плёнки на воздухе, R_g – то же в присутствии газа-аналита) и электрические свойства (сопротивление R и энергия активации E_a) плёнок.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Идентификация синтезированных порошков. По данным рентгеновской дифракции (рис. 1) все образцы $\text{M}/\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) однофазные и их дифрактограмма отвечает тетрагональной структуре рутила SnO_2 (согласно JCPDS карте No 41–1445) с пиками при $2\theta = 26.5, 33.9, 37.8, 51.7^\circ$, соответствующие кристаллическим граням $\{110\}$, $\{101\}$, $\{200\}$, $\{211\}$, при этом отсутствуют какие-либо примесные пики, характеризующие платину и палладий. Отсутствие этих пиков может быть также связано с содержанием платины и палладия ниже уровня чувствительности их определения методом РФА используемым прибором. Пики на дифрактограмме рис. 1 сильно уширены, что позволило определить по формуле Шеррера средний размер кристаллитов $\text{M}: \text{SnO}_2:\text{Sb}$; он равен 5 нм.

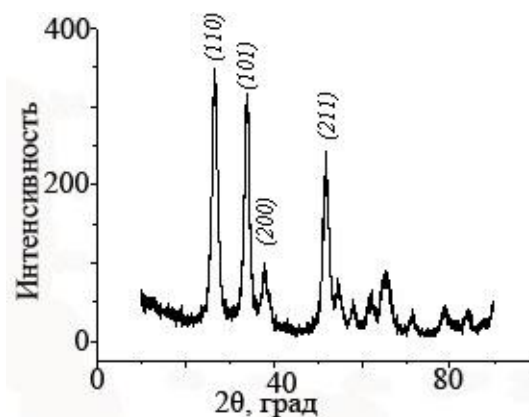


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма порошка (2.5 ат. % Pt + 2.5 ат. % Pd): $\text{SnO}_2:\text{Sb}$; CuK_α -излучение

На ТЭМ – изображении порошков M:SnO₂:Sb (рис. 2) виден примерно такой же размер зёрен (5–10 нм) и присутствие агломератов из этих же частиц различной формы и величиной 30–100 нм.

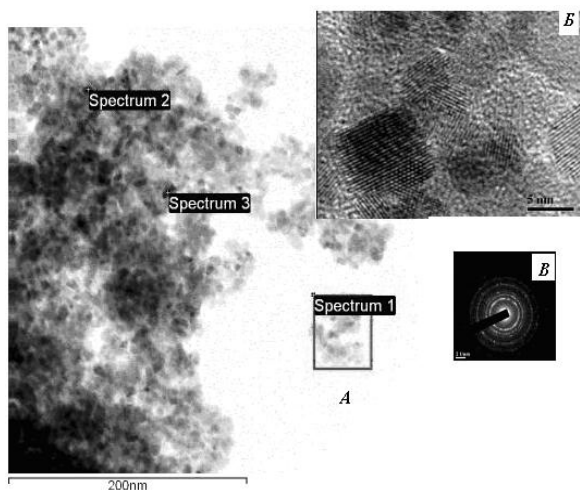


Рис. 2. ТЭМ – изображение порошка (2,5 ат. % Pt + 2,5 ат. % Pd): SnO₂:Sb; фрагмент поверхности (А), его увеличенное изображение на (Б) и электронная дифрактограмма (В)

Для того, чтобы подтвердить присутствие в синтезированных порошках Pd и Pt выполнили зондовый микроанализ (рис. 2). По данным анализа, средняя концентрация допанта в порошке 2,5 ат. % Pt и Pd/SnO₂:Sb составляет 0,3 ат. % Pt и 2,3 ат. % Pd. Этими же данными подтверждаются ожидаемые концентрации ионов кислорода и олова. На изображениях электронной дифракции образцов M/SnO₂:Sb (M = Pt, Pd) (рис. 2) хорошо видны чёткие кольца, соответствующие плоскостям кристаллической ячейки. Эти результаты хорошо согласуются с данными (рис. 1), наблюдаемыми на рентгеновской дифрактограмме, что означает, что температура синтеза (~400 °C) достаточна для получения кристаллических порошков M/SnO₂:Sb (M = Pt, Pd) и нет необходимости в дополнительном отжиге порошков, полученных предлагаемыми методами в солевом расплаве. В нашем случае отжиг порошков M/SnO₂:Sb при рекомендуемых в литературе температурах отжига (обычно это 550–650 °C, см. [3]) приводит к окислению кластеров Pd и Pt и рекристаллизации (укрупнению) порошков SnO₂.

Электропроводность плёнок M/SnO₂:Sb.

Известно [3], что для плёнок из нанокристаллических порошков на основе SnO₂ максимальная чувствительность электропроводности $G = 1/R$ к реакционно-активным газам наблюдается при 300–400 °C (T_{max}). При дальнейшем увеличении температуры величина G уменьшается, то есть зависимость $G(T)$ имеет параболическую форму. Такая же форма зависимости $G(T)$ характерна и для наших плёнок. Однако при указанных температурах со временем происходят необратимые изменения в структуре и составе плёнок. Поэтому для сохранения воспроизводимости измеряемых величин мы выбрали в качестве рабочей температуры 200 °C, при которой остаётся высокой газовая чувствительность величины R . Все плёнки показывают изменения с температурой R , типичные для n -типа полупроводников (рис. 3). По данным рис. 3 построены графики Аррениуса $G(1/T, K)$, по которым определена энергия активации E_a электропроводности. Вычисленная величина E_a близка к 0,6 эВ, что свидетельствует об электронной природе переноса тока в плёнках SnO₂:Sb и (Pd, Pt)/SnO₂:Sb и подтверждает, что отклик плёнки в форме $R(t)$ действительно отвечает за изменение концентрации электронов в поверхностном слое плёнки при изменении концентрации газа.

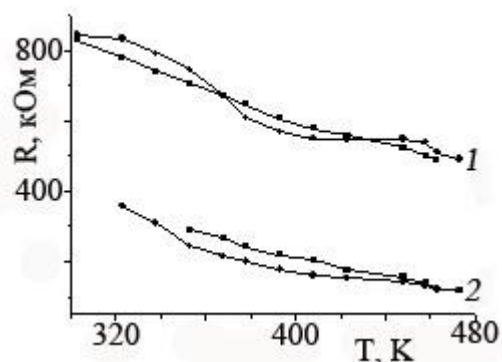


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления пленок SnO₂:Sb (1) и 5 ат. % Pd:SnO₂:Sb (2) при нагреве (●) и охлаждении (■)

Для пленок с Pd величина R меньше на ~400 кОм, причём эта разница в пределах ошибки измерений оставалась постоянной в интервале 20–200 °C (рис. 3). Это может, по-видимому, означать, что присутствие кластеров Pd, согласно [1], приводит к образованию поверхностных примесных центров непосредственно

редственно в запрещенной зоне проводимости кристалла SnO₂. Они являются источниками дополнительных электронов проводимости, что в итоге приводит к увеличению G после допирования SnO₂ палладием.

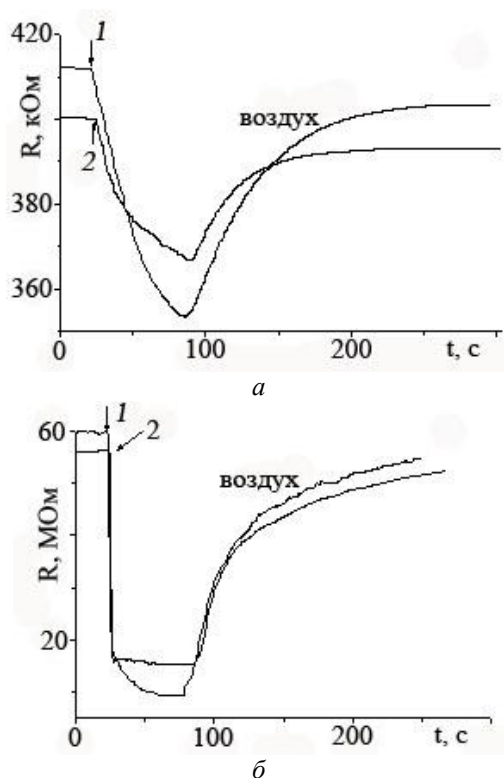


Рис. 4. Динамика отклика плёнки состава SnO₂:Sb (а) и 5 ат. % Pt/SnO₂:Sb (б) на пары этанола (1) и диметилкетона (2); концентрация в воздухе 350 ppm, 200 °С

Плёнки из синтезированных порошков обладали стабильностью базовой линии отклика (воздух, см. рис. 5 а, б) во времени и малыми временами отклика.

Газовая чувствительность и скорость отклика плёнки на импульс газа (величины R и τ) зависят от температуры, состава плёнки, состава и концентрации газа (см. рис. 4–6). От этих же переменных зависят время достижения 90 % величины R (R_{res} и τ_{res}) при воздействии газа на поверхность плёнки и 90 % R за время восстановления, т. е. возвращения поверхности в исходное адсорбционное состояние (R_{rec} и τ_{rec}, соответственно). Значения τ_{res} для большинства плёнок (рис. 4–6, табл. 1) невелики (~ 60 с при 350 ppm).

Это означает, что диффузия аналита (реакционного газа, – в нашем случае паров этанола, диметилкетона) к местам

расположения хемосорбированного кислорода, как и протекающая здесь реакция окисления этим кислородом аналита, идут достаточно быстро. Процесс восстановления поверхности плёнки более длительный: для всех плёнок (за исключением Pd/SnO₂:Sb) τ_{rec} >> τ_{res}. Особенно велики τ_{rec} для плёнки 2.5 % Pd,Pt/SnO₂:Sb.

Таблица 1. Значения величин τ_{res}, τ_{rec} и S при концентрации этанола и ацетона 350 ppm для плёнок различного состава

Состав плёнки	Газ	τ _{res} , с	τ _{rec} , с	S
SnO ₂ :Sb	Eth*	64	118	1.4
SnO ₂ :Sb	Acet*	65	68	1.1
5 ат. % Pt/SnO ₂ :Sb	Eth	49	143	6.5
5 ат. % Pt/SnO ₂ :Sb	Acet	7	145	3.7
5 ат. % Pd/SnO ₂ :Sb	Eth	60	15	1.4
5 ат. % Pd/SnO ₂ :Sb	Acet	59	10	1.2
2.5 % Pt,Pd/SnO ₂ :Sb	Eth	168	3134	15
2.5 % Pt,Pd/SnO ₂ :Sb	Acet	67	1927	15

* Eth – этанол; Acet – ацетон

Рассмотрим факторы, влияющие на кинетику переходного процесса G(t). Газовые реакции на поверхности SnO₂, формирующие в итоге переходную характеристику R(t), как отклик поверхности на взаимодействие её с газом, включают несколько стадий. В случае стадии (I) отклик плёнки SnO₂ на импульс концентрации газа-аналита (спирта или кетона) включает диффузию аналита к поверхности SnO₂ (а) и окисление его адсорбированным кислородом (б). В случае (II) процесса восстановления исходных свойств поверхности важными будут стадии десорбции продуктов окисления (в), их диффузия от поверхности (г) и адсорбция кислорода воздуха (д) на освободившихся адсорбционных местах на SnO₂. Судя по полученным данным, в условиях нашего эксперимента лимитирующими могут быть стадии (б) и (в, д). Рассмотрим возможности их ускорения. На чистой поверхности кристалла SnO₂ молекула кислорода воздуха при T < 300 °С адсорбируется по схеме O_{2,адс} + e⁻ → O_{2,адс}⁻ [2, 3] с переносом свободного электрона из зоны проводимости полупроводника на физически адсорбированную молекулу кислорода O_{2,адс}, увеличивая тем самым сопротивление R полупроводника. При этом в реакции окисления аналита участвует ион O₂⁻. Эффективность процесса (I) на SnO₂:Sb (т. е. величина S) по реакции с молекулярным кислородом, судя по рис. 4 а,

одинакова для C₂H₅OH, (CH₃)₂CO и невелика. Введение Pt в плёнку SnO₂ (см. рис. 4 б) SnO₂:Sb улучшает газовую чувствительность S,

ухудшает кинетику процесса и восстановление электрофизических параметров плёнки.

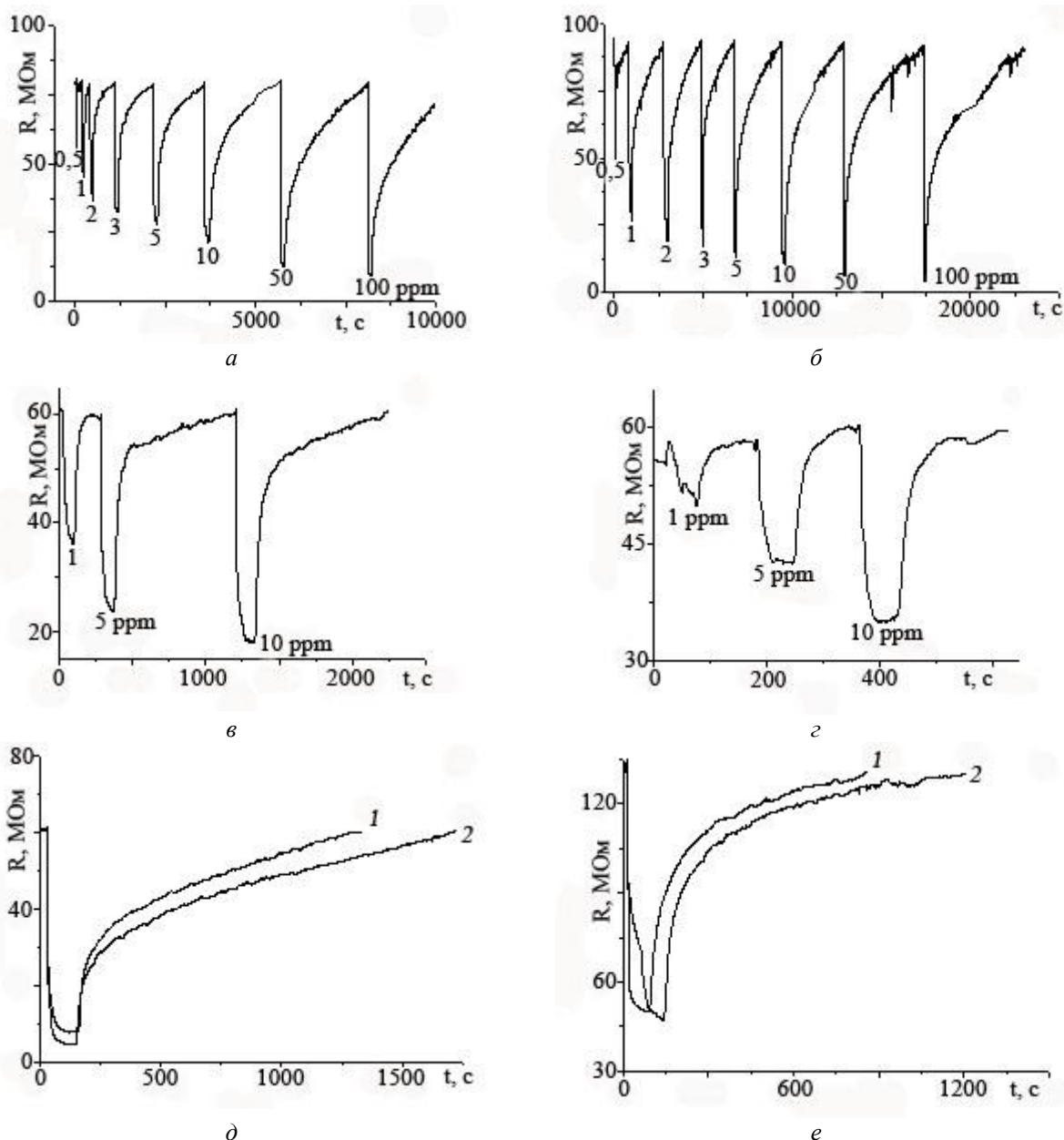


Рис. 5. Динамика отклика плёнок состава (2.5% Pt + 2.5% Pd)/SnO₂:Sb (а, б) и (1 % Pt + 3% Pd)/SnO₂:Sb (в, г) на пары этанола (а и в) и диметилкетона (б и г) при 200 °С, концентрации паров в воздухе (ppm) указаны цифрами у кривых; отклик плёнки состава (2.5 % Pt+2.5 % Pd)/SnO₂:Sb на пары 100 ppm этанола (д) и 2 ppm диметилкетона (е) в сухом 25 % (1) и влажном 75 % RH (2) воздухе при 200 °С

При $T > 350$ °С возможен другой механизм адсорбции O₂ на SnO₂ по схеме $O_{2,адс} \rightarrow O_{адс} + O_{адс}$, то есть диссоциативная адсорбция молекулы O₂ [2]. Можно предположить, что в присутствии Pd на SnO₂ при более низких температурах ($T \leq 200$ °С)

можно реализовать механизм, подобный известному для H₂ спilloвер-эффекту: количественная адсорбция O₂ с образованием O, их «стекание» с атомов Pd на поверхность SnO₂ и адсорбция на ней в форме O⁻ не при 350–400 °С, а уже при 200 °С. Палладий

известен как формирующий кластеры на поверхности зёрен SnO_2 , создавая этим самым [3] дополнительные центры адсорбции и катализируя поверхностные реакции с газовой чувствительностью, т.е. увеличивает степень покрытия θ_0 зерна SnO_2 кислородом, и обеспечивают быстрый перенос электрона между адсорбатом и адсорбентом. С другой стороны, Pd инициирует диссоциативную адсорбцию кислорода, что должно приводить к большему (по сравнению с его молекулярной адсорбцией в форме O_2^-) изъятию электронов из зоны проводимости, т.е. большему значению R_d на воздухе. Оба эти эффекта должны были привести к уменьшению τ_{rec} и увеличению отклика S плёнки Pd/ SnO_2 :Sb на газ. На самом деле (табл. 1) измеренные нами величины S (а значит и θ_0) и τ_{rec} не изменяются, но при этом уменьшается τ_{rec} (для этанола и ацетона) в 4–6 раз. Это означает, что увеличение скорости восстановления (уменьшение τ_{rec}) вызвано высокой реакционной способностью новых поверхностных центров SnO_2 вблизи кластеров Pd к адсорбции атомарного кислорода.

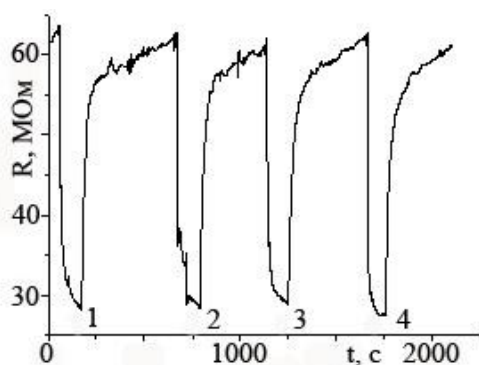
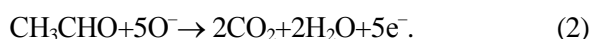


Рис. 6. Отклик электросопротивления плёнки состава (1 % Pt + 3 % Pd): SnO_2 :Sb для паров этанола 2 ppm (1) с парами диметилкетона 1 (2), 2 (3) и 5 ppm (4) при 200 °С

При окислении этанола на SnO_2 наиболее вероятно [8] такая схема реакции:



На кластерах Pd при их высокой концентрации на поверхности зерна SnO_2 инициируется реакция (1), так как продукт (H_2) легко взаимодействует с Pd. Реакция (1) не даёт дополнительных электронов в зону проводимости SnO_2 и не изменяет величину S . При

этом реакция (2) также не получает дополнительных (по сравнению с чистым SnO_2) каталитических поверхностных центров, что могло бы увеличить S . Допирование SnO_2 платиной не изменяет (табл. 1) τ_{rec} и τ_{res} , но формирует дополнительные каталитические центры под реакцию (2), увеличивая S до 6.5. В результате допирования SnO_2 одновременно 2.5 ат. % Pt и Pd существенно (до 15) увеличивает отклик S . Это обусловлено, по-видимому, тремя эффектами: Pd сдвигает реакцию (1) вправо (растворение H_2 в Pd), одновременно увеличивая выход CH_2CHO и поверхностную концентрацию O^- (спилловер-эффект), а Pt формирует под реакцию (2) новые каталитические центры, т.е. увеличивает покрытие из CH_3CHO вблизи увеличенного покрытия из реакционноспособной формы O^- . В итоге, по реакции (2) увеличивается количество освобождающихся электронов, а с ними и величина S (см. табл. 1).

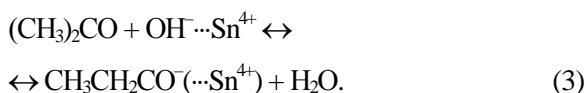
Увеличение τ_{rec} (с 60 до 170 с, табл. 1) для плёнок Pd, Pt/ SnO_2 :Sb вызвано, по-видимому, более низкой скоростью окисления CH_2CHO на вновь сформированных Pt-центрах газовой реакции. Учитывая их доминирование в отклике согласно величине $S = 15$ (вместо 1.4), можно ожидать ухудшение кинетики реакции (2). Однако для плёнки Pd, Pt/ SnO_2 :Sb при одной адсорбированной молекуле O_2 уже не один (как в O_2^-), а два электрона из примесной зоны проводимости могут участвовать в реакции окисления (2), что увеличивает выход по электронам и, следовательно, величину S . Количественно те же факторы определяют повышенную чувствительность S плёнок Pd, Pt/ SnO_2 :Sb к ацетону. Детально обсудить схему реакции окисления ацетона не представляется возможным, так как в них участвуют поверхностные (с поверхностными атомами Sn^{4+} кристалла SnO_2) комплексы ацетона [9], строение которых мало изучено.

Необычным для допированных плёнок SnO_2 является заметная зависимость времени восстановления τ_{rec} от концентрации аналита (этанола, ацетона) и содержания Pt в плёнке SnO_2 :Sb. При одинаковом содержании Pd и увеличении Pt в плёнке SnO_2 :Sb резко возрастает τ_{rec} , в большей степени для этанола. Такое поведение композита Pd, Pt/ SnO_2 :Sb, по-видимому, связано с вовлечением во взаимодействие с газом новых менее активных

центров. Подобным явлением можно объяснить увеличение τ_{rec} с концентрацией этанола (ацетона) в диапазоне концентраций 0.5–100 ppm.

Важной характеристикой плёнок на основе SnO₂ является чувствительность нестационарной $R(t)$ к парам воды и перекрёстная чувствительность (селективность) к двум газам-восстановителям (в нашем случае – этанолу и ацетону).

По сравнению с этанолом (рис. 5 д) погрешность определения ацетона во влажном воздухе (рис. 5 е) значительно выше. Одной из причин этого является склонность ацетона к взаимодействию с гидратированной поверхностью SnO₂. При этом происходит связывание водорода поверхностными гидратированными группами с образованием аниона ацетона, который образует поверхностный комплекс с не полностью координированным поверхностным ионом ($\cdots\text{Sn}^{4+}$) по схеме [9]:



Образование такого комплекса экспериментально подтверждается возникновением полосы 1680 см^{-1} в ИК-спектре ультрадисперсного порошка SnO₂ после напуска в сосуд со SnO₂ паров ацетона. Рис. 6 свидетельствует о селективности плёнки Pd,Pt /SnO₂:Sb к парам этанола на фоне ацетона.

Калибровочные зависимости чувствительности S плёнки от концентрации газа-аналита (рис. 7) позволяют определить из измерений R содержание этанола или ацетона в их смеси с

воздухом в диапазоне концентраций 0.5–350 ppm.

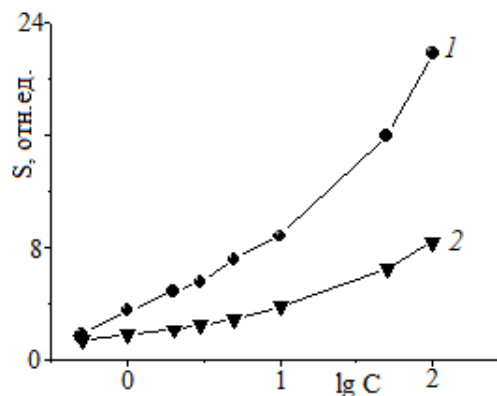


Рис. 7. Концентрационная C зависимость отклика S плёнки состава (2.5 % Pt + 2.5 % Pd)/SnO₂:Sb на пары этанола (1) и диметилкетона (2), область малых концентраций 0.5–100 ppm

ВЫВОДЫ

В расплаве KNO₃ синтезированы нанопорошки твёрдого раствора SnO₂:Sb, на поверхности которых закреплены кластеры Pd, Pt и совместно Pd + Pt. Плёнкам с Pt соответствуют меньшие τ_{res} (время отклика), плёнкам с Pd – меньшие τ_{rec} (время восстановления). Комбинация Pt и Pd улучшает кинетику реакции газа-аналита и инициирует диссоциативную адсорбцию кислорода воздуха. Всё это вместе даёт высокую чувствительность модифицированных плёнок к парам этанола и ацетона при выраженной селективности их к этанолу и стабильности к влажности.

Електропровідність поверхні плівок SnO₂:Sb, модифікованої Pd і Pt

Е.В. Панов, О.І. Мілованова, С.М. Мальований, О.О. Генкіна

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03680, Україна, office@ionc.kar.net

Із використанням розплавленого прекурсора (KNO₃, 400 °С) синтезовані нанопорошки SnO₂:Sb з поверхнею, модифікованою атомами Pd і Pt. Вивчено їх морфологію, фазовий склад, концентрацію допантів. Досліджено вплив адсорбції кисню повітря, парів етанолу та ацетону (0.5–350 ppm) на електропровідність G плівок SnO₂:Sb, M/SnO₂:Sb ($M = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Pd} + \text{Pt}$) при 20–250 °С. Встановлено, що одночасне допування Pd і Pt збільшує концентрацію на плівці кисню у формі O^- , покращує кінетику окиснення газу-аналіту, зсуває газову чутливість в область низьких температур (200 °С). При цьому зберігається часова стабільність плівки.

Ключові слова: нанопорошки SnO₂:Sb, електропровідність, адсорбція газів, допування

Electroconductivity of surface of SnO₂:Sb films modified with Pd and Pt

E.V. Panov, O.I. Milovanova, S.M. Malyovanyi, E.A. Genkina

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
32/34 Academician Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine, office@ionc.kar.net

Using the molten precursor (KNO₃, 400 °C), SnO₂:Sb nanoparticles with surface modified with Pd and Pt atoms have been synthesized. Their morphology, phase composition, concentration of dopants have been studied. The influence of adsorption of air oxygen, ethanol, and acetone vapour (0.5–350 ppm) on the electroconductivity G of SnO₂:Sb, M/SnO₂:Sb ($M = Pd, Pt, Pd + Pt$) films at the temperature of 20–250 °C has been examined. It has been found that simultaneous doping with Pd and Pt increases the concentration of oxygen in the O^- form on the film, improves the kinetics of gas-analyte oxidation, shifts the gas sensitivity to the region of low temperatures (200 °C). At this way the time stability of the film is retained.

Keywords: SnO₂:Sb nanopowders, electroconductivity, adsorption of gases, doping

ЛИТЕРАТУРА

1. Моррисон С. Химическая физика поверхности твёрдого тела. – Москва: Мир, – 1980. – 321 с.
2. Mizsei J. How can sensitive and selective semiconductor gas sensor be made // Sens. Actuat. B. – 1995. – V. 23. – P. 173–176.
3. Korotcenkov G. Gas response control through structural and chemical modifications of metal oxide films state of the air and approaches // Sens. Actuat. – 2005. – P. 209–232.
4. Zhukova A.A., Rumyantseva M.N., Zaytsev V.B., Zaytseva A.V., Abakumov A.M., Gaskov A.M. Pd nanoparticles on SnO₂(Sb) whiskers: Aggregation and reactivity in CO detection // J. All. Comp. – 2013. – V. 565. – P. 6–10.
5. Генкина Е.А., Малеваный С.М., Панов Э.В. Синтез в нитратных расплавах нанокристаллических фаз диоксида олова и свойства плёнок на их основе // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, № 3. – С. 11–13.
6. Jyh-Ming Wu. Characterizing and comparing the cathodoluminescence and field emission properties of Sb doped SnO₂ and SnO₂ nanowires // Thin Solid Films. – 2008. – V. 517, N 3. – P. 1289–1293.
7. Малеваный С.М., Панов Э.В., Генкина Е.А., Глуцук Т.С., Лапишин В.Ф. Поверхностная электропроводность допированных нанокристаллов диоксида олова // Укр. хим. журн. – 2010. – Т. 76, № 7. – С. 18–24.
8. Макеева Е.А., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Синтез, микроструктура и сенсорные свойства наноконкомпозитов SnO₂/MoO₃ // Неорг. матер. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 442–449.
9. Griffiths D.M., Rochester C.H. Infrared study of the Adsorption of Acetone on Rutile // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1978. – V. 74. – С. 403–417.

Поступила 29.11.2013, принята 09.07.2014