# Исследование чувствительности нанокристаллического оксида индия с различными размерами нанокристаллов к диоксиду азота

Е.А. Форш<sup>1,2</sup>, А.В. Марикуца<sup>1</sup>, М.Н. Мартышов<sup>1,2</sup>, П.А. Форш<sup>1,2</sup>, М.Н. Румянцева<sup>1</sup>, А.М. Гаськов<sup>1</sup>, П.К. Кашкаров<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Ленинские горы, 1

<sup>2</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

<sup>3</sup> Московский физико-технический институт, 141700, Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9

E-mail: forsh@vega.phys.msu.ru

Поступила в редакцию: 22.11.2011

Принята в печать: 28.11.2011

И сследовано влияние адсорбции NO<sub>2</sub> на электрическую проводимость нанокристаллического оксида индия с различным размером нанокристаллов. Чувствительность (отношение проводимостей In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до и после адсорбции NO<sub>2</sub>) с уменьшением размеров нанокристаллов сначала возрастает, а затем уменьшается. Предложено объяснение наблюдаемого немонотонного поведения чувствительности.

# STUDY OF SENSITIVITY OF NANOCRYSTALLINE INDIUM OXIDE WITH VARIOUS NANOCRYSTALS SIZE TO NITROGEN DIOXIDE

I nfluence of  $NO_2$  gas adsorption on electrical conductivity of nanocrystalline indium oxide with various sizes of nanocrystals was investigated. The sensitivity (the ratio between  $In_2O_3$  conductivity in air and the conductivity after  $NO_2$  adsorption) increases at first with nanocrystals size reduction, but then the decrease is observed. The explanation of nonmonotonic dependence of sensitivity was proposed.

### ВВЕДЕНИЕ

Диоксид азота  $(NO_2)$  – один из наиболее токсичных газов, содержащихся в окружающей атмосфере. Поэтому определение его концентрации имеет огромное значение. Распространенным видом газовых сенсоров на NO<sub>2</sub> являются сенсоры на полупроводниковых оксидах (ZnO, WO<sub>3</sub>,  $SnO_2$ ,  $In_2O_3$ ). В воздухе поверхность полупроводниковых оксидов покрыта ионами кислорода, а электрические свойства этих материалов зависят от структуры поверхности. Адсорбция каких-либо молекул, отличных от кислорода, и последующие химические реакции, протекающие между ионами кислорода и внешним газом или паром, изменяют проводимость материала. Такое изменение проводимости является основой механизма определения газов. Известно, что In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> чувствителен к NO<sub>2</sub> [1-3]. Изменение сопротивления  $In_2O_3$  в присутствии NO<sub>2</sub> зависит от количества адсорбированных молекул газа, что в свою очередь зависит от удельной поверхности материала. Отсюда следует, что нанокристаллический In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, состоящий из нанокристаллов малого размера, из-за своей большой удельной поверхности имеет значительные преимущества по сравнению с материалами, у которых размеры нанокристаллов больше. Однако исследование других сенсорных материалов, таких как NiO [4] и SnO<sub>2</sub> [5] показывают, что уменьшение размера нанокристаллов может привести к уменьшению чувствительности к NO<sub>2</sub>, несмотря на увеличение удельной поверхности. Поэтому основной целью данной работы является изучение влияния размера нанокристаллов оксида индия на его чувствительность к диоксиду азота.

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанокристаллические образцы  $In_2O_3$  были синтезированы золь-гель методом, затем отожжены при различных температурах (T = 300–700 °C) в течение 24 ч и нанесены на стеклянную подложку. Толщина полученных слоев  $In_2O_3$  составляла несколько микрометров. Были изучены фазовый состав, сте-

пень дисперсности, размер частиц и удельная поверхность нанокомпозитов.

Фазовый состав и степень дисперсности порошков определяли методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-4 с использованием излучения линии  $K_{\alpha}$  меди. Площадь удельной поверхности образцов оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота, расчеты проводили по модели Брунауэра–Эммета–Теллера [6]. Эксперименты осуществляли в одноточечном режиме на приборе для исследования свойств поверхности Chemisorb 2750 (Micromeritics). Исследование микроструктуры образцов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием оборудования LEO 912 АВ ОМЕGА. По полученным данным были определены размеры нанокристаллов  $In_2O_3$ .

Для измерения электрических характеристик на верхнюю поверхность пленок с помощью вакуумного универсального поста ВУП-5 напылялись золотые контакты. Проводимость образцов измерялась в области температур  $T = 290 \div 370$  К с помощью пикоамперметра Keithley 6487. Напряжение на образец подавалось с источника, встроенного в пикоамперметр.

Адсорбция диоксида азота при различных концентрациях (2–8 ppm) осуществлялась с помощью генератора ГДП-102. Величина сенсорного сигнала S вычислялась по формуле:

$$S = \frac{\sigma_{air}}{\sigma} , \qquad (1)$$

где  $\sigma_{air}$  – проводимость In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в атмосфере воздуха NO<sub>2</sub>, а  $\sigma_{gas}$  – проводимость In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при наличии NO<sub>2</sub> в воздухе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии образцов, отожженных при различных температурах, показал, что все образцы характеризуются кубической модификацией кристаллического оксида индия. При этом размеры нанокристаллов тем больше,



РИСУНОК 1 | Микрофотография образца In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-300. На вкладке – картина электронной дифракции



РИСУНОК 3 | Зависимость сенсорного сигнала S образцов от концентрации NO<sub>2</sub>, измеренная при комнатной температуре. 1 – ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-700, 2 – ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-300, 3 – ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500

чем выше температура отжига образца. На *рис. 1* приведена микрофотография образца  $In_2O_3$ -300 (с наименьшим размером нанокристаллов), полученная на просвечивающем микроскопе. Электронная дифрактограмма данного образца предствлена на вставке на *рис. 1.* Обозначения образцов, температуры отжига, при которых они получены, и результаты определенных методом рентгеновской дифракции размеров нанокристаллов и рассчитанные значения удельной поверхности образцов сведены в *таблице 1.* 

Отклики образца  $In_2O_3$ -700 на различные концентрации NO<sub>2</sub>, измеренные при T = 300 °С, показаны на *рис. 2.* Обнаружено существенное изменение проводимости образцов при концентрации NO<sub>2</sub> 100 ppb и выше. Проводимость быстро уменьшалась в присутствии NO<sub>2</sub> и принимала первоначальное значение на воздухе через несколько минут при этой же температуре. Изменения проводимости становились более заметными при увеличении концентрации диоксида азота. Схожие зависимости были получены и для остальных образцов In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



ТАБЛИЦА 1 | Обозначения образцов, температура отжига, размер нанокристаллов и площадь удельной поверхности

Обозначения образцов	Температура отжига, °С	Размер нанокристаллов, нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -300	300	7—8	100
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -500	500	12-13	35
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -700	700	18-20	10

Для детального исследования проводимости образцов нанокристаллического оксида индия были изучены зависимости величины S образцов от концентрации NO<sub>2</sub> при комнатной температуре (чтобы исключить десорбцию молекул). Указанные зависимости представлены на *рис. 3.* Можно увидеть, что сенсорный сигнал всех образцов монотонно увеличивается с увеличением концентрации диоксида азота в газовой смеси. Интересно заметить, что наиболее высокая чувствительность к NO<sub>2</sub> наблюдается для образца In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-500 со средним размером нанокристаллов и площадью удельной поверхности.

Величина сенсорного сигнала *S* как функция средних значений размеров нанокристаллов показана на *puc. 4*. С уменьшением размеров нанокристаллов сначала наблюдается увеличение, а потом уменьшение чувствительности. Такое же уменьшение чувствительности при уменьшении размеров нанокристаллов наблюдалось при изучении адсорбции NO<sub>2</sub> на оксиде никеля (NiO) при температуре 800 °C [4]. Авторы объяснили этот эффект увеличением скорости реакции пере-



РИСУНОК 4 | Зависимость сенсорного сигнала от среднего значения размеров нанокристаллов при различных концентрациях NO<sub>2</sub>. 1 – 2 ppm, 2 – 4 ppm, 3 – 8 ppm

хода NO<sub>2</sub> к NO на границе газ/NiO. Очевидно, что в нашем случае температура существенно ниже и недостаточна для протекания такой реакции, поэтому данное объяснение не может быть применено.

Разумно предположить, что транспорт электронов в исследуемых образцах происходит по нанокристаллам оксида индия. Такой транспорт носителей заряда является характерным для поликристаллических [7] и микрокристаллических [8] полупроводников. В нашем случае сопротивление образца складывается из сопротивления граничных областей (где существуют потенциальные барьеры) и объема сопротивления нанокристалла. Вообще говоря, нанокристаллы имеют различные формы и размеры. Однако для простоты далее будем предполагать, что образец состоит из одинаковых нанокристаллов, которые имеют размер *d*. В случае надбарьерного переноса носителей заряда электронная подвижность подчиняется активационному закону с энергией активации, равной высоте потенциального барьера ( $E_b$ ) [9, 10]:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right),\tag{2}$$

где  $\mu_0$  — предэкспоненциальный множитель, а k — постоянная Больцмана.

При адсорбции диоксида азота на исследуемые образцы свободные электроны из объема нанокристаллов захватываются на границу. В результате чего концентрация свободных электронов уменьшается, а отрицательный электрический заряд на поверхности нанокристаллов возрастает. Рост отрицательного электрического заряда на границах нанокристаллов приводит к увеличению высоты потенциальных барьеров и в соответствии с формулой (2) – к уменьшению подвижности электронов, а значит, и проводимости образца. Поэтому проводимость образцов оксида индия при адсорбции NO<sub>2</sub> может уменьшаться из-за уменьшения концентрации свободных электронов и увеличения высоты потенциальных барьеров на границе нанокристаллов.

Хотя нанокристаллический  $In_2O_3$  — трехмерная структура, для простоты дальнейших рассуждений будем говорить об одномерном случае. При такой аппроксимации длина Дебая ( $L_d$ ), т.е. длина, на которой электрическое поле вну-







РИСУНОК 6 | Температурные зависимости сенсорного сигнала, полученные при концентрации NO<sub>2</sub> 8 ppm.  $1 - \ln_2O_3$ -700,  $2 - \ln_2O_3$ -300,  $3 - \ln_2O_3$ -500

три нанокристалла уменьшается в *е* раз, определяется выражением:

$$L_d = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{4\pi nq^2}},\tag{3}$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, q – электрический заряд, *n* – концентрация свободных электронов. Важно заметить, что транспорт электронов контролируется барьерами только при определенном отношении длины Дебая к размеру нанокристаллов. Действительно, если  $d > L_d$ , то нанокристаллы не являются полностью обедненными и потенциальные барьеры существуют на границах нанокристаллов (*рис. 5a*). В противоположном случае, когда  $d \le L_d$ , нанокристаллы полностью обеднены и высота потенциальных барьеров уменьшается с увеличением  $L_d$  (*рис. 56*). В предельном случае, когда  $d \leq L_d$ , высота потенциальных барьеров приближается к нулю (рис. 5в) и транспорт электронов больше не определяется граничной областью нанокристаллов. Если потенциальные барьеры существуют, адсорбция NO<sub>2</sub> приведет к увеличению их высоты вследствие возрастания отрицательного электрического заряда на границе нанокристаллов. Но если высота потенциальных барьеров стремится к нулю, барьеры не появятся после адсорбции из-за большой длины Дебая.

Поэтому, с одной стороны, сенсорный сигнал *S* определяется удельной поверхностью нанокристаллов, которая может быть увеличена при уменьшении размера нанокристаллов. Однако, с другой стороны, уменьшение нанокристаллов приводит к уменьшению высоты потенциальных барьеров и, следовательно, сенсорного сигнала. Это приводит к немонотонной зависимости чувствительности от размера нанокристаллов (*puc. 4*).

Температурные зависимости сенсорного сигнала, полученные при концентрации диоксида азота 8 ppm, представлены на *рис. 6*. Аналогичные зависимости были получены и при остальных концентрациях  $NO_2$ . Видно, что величина сенсорного сигнала монотонно уменьшается с ростом температуры измерений. Наблюдаемое уменьшение, по-видимому, связано с уменьшением адсорбции диоксида азота на поверхности  $In_2O_3$  при высоких температурах.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, адсорбция  $NO_2$  приводит к резкому уменьшению проводимости нанокристаллического  $In_2O_3$ . Изменение проводимости  $In_2O_3$  вследствие адсорбции немонотонно зависит от размеров нанокристаллов, что может быть связа-

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang D., Liu Z., Li C., Tang T., Liu X., Han S., Lei B., Zhou C. // Detection of NO<sub>2</sub> down to ppb levels using individual and multiple In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire devices. Nano Lett. 2004. V. 4. P. 1919.
- Pinna N., Neri G., Antonietti M., Niederberger M. // Nonaqueous synthesis of nanocrystalline semiconducting metal oxides for gas sensing. Angew. Chem. Int. Edit. 2004. V. 43. P. 4345.
- Francioso L., Forleo A., Capone S., Epifani M., Taurino A.M., Siciliano P. // Nanostructured In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> sol-gel thin film as material for NO<sub>2</sub> detection. Sensors and Actuators B. 2006. V. 114. P. 646.
- Comini E., Faglia G., Sberveglieri G. Solid state gas sensing. New York: Springer. 2009.
- Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Rosman N., Pagnier T., Morante J.R. // Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO<sub>2</sub>: correlation with gas sensor performances. Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 893.

но как с изменением концентрации свободных электронов, так и их подвижности. Подвижность электронов определяется потенциальными барьерами на границе нанокристаллов. Высота потенциальных барьеров уменьшается при уменьшении размеров нанокристаллов, если длина Дебая становится равной линейному размеру нанокристалла. Уменьшение высоты потенциальных барьеров приводит к уменьшению их влияния на транспорт электронов и соответственно уменьшению изменения проводимости при адсорбции газа. Обнаружено, что величина сенсорного сигнала начинает уменьшаться при адсорбции NO<sub>2</sub> для образцов с размером нанокристаллов около 7–8 нм.

Эксперименты проведены на оборудовании Центра коллективного пользования Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 02.527.11.0008) в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России на 2007—2013 годы».

- Brunauer S. The Adsorption of Gases and Vapors. Princeton: Princeton University Press. 1943.
- Orton J.W., Powel M.J. // The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors. Rep. Prog. Phys. 1980. V. 43. P. 1265.
- Weis T., Lipperheide R., Wille U., Brehme S. // Barrier-controlled carrier transport in micricrystalline semiconducting materials: description within a unified model. J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P. 1411.
- Weis T., Brehme S., Kanschat P., Fuhs W., Lipperheide R., Wille U. // Barrierlimited carrier transport in highly n-doped μc-Si:H thin films. J. Non-Cryst. Sol. 2002. V. 299–302. P. 380.
- Seto J.Y.W. // The electrical properties of polycrystalline silicon films. J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 5247.