

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ОКРУЖЕНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ПРИМЕСЯМИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ОЛОВА НА ПРИРОДУ И СВОЙСТВА ДЕФЕКТОВ В НИХ

Е. А. КОНСТАНТИНОВА, А. В. МАРИКУЦА, М. Н. РУМЯНЦЕВА, Д. М. ДЕЙГЕН,
С. В. ЗАБОТНОВ, М. Н. МАРТЫШОВ, А. С. ВОРОНЦОВ, П. А. ФОРШ*, П. К. КАШКАРОВ**
*ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»,
*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
г. Москва*

Аннотация. В работе методом электронного парамагнитного резонанса исследованы полупроводниковые нанокристаллы диоксида олова с различным молекулярным окружением, как исходные, так и модифицированные различными металлическими примесями. Установлено, что основным типом дефектов в исходных образцах являются O_2 , $OH\cdot$ – радикалы. Модифицирование поверхности диоксида олова палладием и рутением приводит к появлению новых парамагнитных центров – Pd^{3+} и Ru^{3+} соответственно. Обсуждается механизм взаимодействия различных молекул с дефектами в нанокристаллах диоксида олова.

Ключевые слова: нанокристаллы, диоксид олова, дефекты, электронный парамагнитный резонанс.

Необходимость создания электронных устройств, предназначенных для регистрации вредных химических веществ в воздухе, контроля физиологического состояния человека и качества продуктов питания, управления технологическими процессами на производстве диктуется современными потребностями экологии, медицины и микроэлектроники [1–3]. В связи с этим в последние годы значительное внимание уделяется разработке технологии получения и исследованию диоксида олова (SnO_2), физико-химические свойства которого характеризуются высокой чувствительностью к составу окружающей среды [1, 4–7]. Сенсоры на основе данного материала представляют собой наиболее перспективный тип газочувствительных приборов, поскольку имеют низкую себестоимость, малые габариты, просты в эксплуатации, совместимы с вычислительной техникой и экономичны [1]. Однако проблема их надежного внедрения в промышленную индустрию не может считаться решенной, поскольку такие важные параметры сенсоров, как чувствительность, селективность и стабильность, трудно реализовать одновременно вследствие весьма большой сложности процессов формирования пленок и

их взаимодействия с газами [1, 4, 5]. Одним из наиболее перспективных подходов к повышению селективности и чувствительности газовых сенсоров на основе полупроводниковых оксидов является модифицирование поверхности благородными металлами.

Поскольку сенсорный эффект SnO_2 обусловлен изменением именно электрофизических характеристик, дефекты могут оказывать на него существенное влияние, так как отвечают за изменение проводимости в результате поверхностных реакций. Подавляющее большинство дефектов являются парамагнитными. Поэтому в данной работе использовался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который позволяет идентифицировать дефекты, определить их концентрацию и сделать вывод об их ближайшем окружении.

Методика эксперимента

Образцы нанокристаллического SnO_2 были синтезированы золь-гель методом. Детали синтеза подробно описаны в работе [7].

Исследования природы и свойств дефектов исследуемых порошков SnO_2 были выполнены на ЭПР-спектрометре фирмы Bruker ELEXSYS-580 (рабочая частота 9,5 ГГц,

чувствительность прибора $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гс) в температурном интервале 5–550 К. Для определения величин g -факторов использовался стандартный образец, содержащий ионы Mn^{++} . Расчет концентраций парамагнитных центров осуществлялся с помощью эталона $CuCl_2 \cdot (2H_2O)$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектр ЭПР исследуемых порошков SnO_2 представлен на рисунке 1 (кривая 1). Он представляет собой суперпозицию нескольких линий. Обнаружено, что интегральная интенсивность пиков и, соответственно, концентрация парамагнитных центров возрастают пропорционально увеличению удельной поверхности материала (табл. 1). Таким образом, можно сделать вывод, что основной вклад в сигнал ЭПР дают поверхностные парамагнитные центры.

Таблица 1 – Концентрации парамагнитных центров в немодифицированном SnO_2 в зависимости от площади удельной поверхности образцов

| Обозначение образца | Площадь удельной поверхности | Концентрации парамагнитных центров |
|---------------------|------------------------------|------------------------------------|
| $SnO_2 - 1$ | 1 м ² /г | $2 \cdot 10^{13}$ спин/г |
| $SnO_2 - 2$ | 5 м ² /г | $1,5 \cdot 10^{14}$ спин/г |
| $SnO_2 - 3$ | 95 м ² /г | $9,5 \cdot 10^{14}$ спин/г |

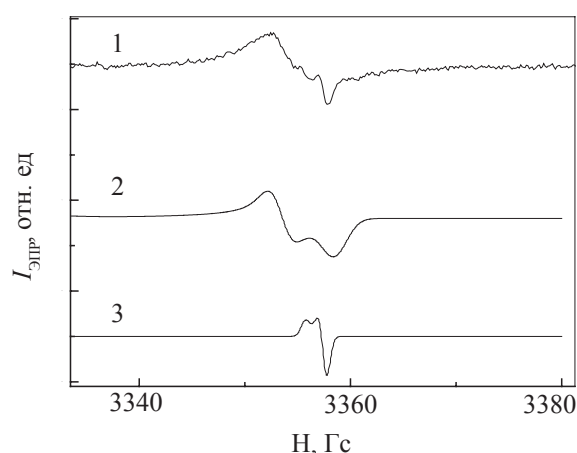


Рисунок 1. Спектры ЭПР-образцов немодифицированного SnO_2 : 1 – экспериментальный спектр ЭПР; 2, 3 – спектры ЭПР, симулированные в программе Easyspin. Температура измерения 300 К

На рисунке 1 представлено также разложение экспериментального спектра ЭПР немодифицированного SnO_2 (кривая 1), на отдельные составляющие (кривые 2 и 3) с использованием компьютерной программы Easyspin.

В процессе симуляции были получены следующие значения g -факторов $g_1 = 2,0014$, $g_2 = g_3 = 2,0003$, (спектр 3) и $g_1 = 2,022$, $g_2 = 2,009$, $g_3 = 2,003$ (спектр 2). Согласно литературным данным, за спектр 2 ответственны O_2 -радикалы, которые образуются на поверхности SnO_2 в процессе хемосорбции кислорода [8]. Спектр 3 мы наблюдали впервые в исследуемых образцах. Как показал анализ литературных данных, сигнал ЭПР с близкими значениями g -факторов наблюдался на образцах диоксида титана и был отнесен к $OH\cdot$ радикалам [5, 6]. Поскольку на поверхности наших образцов, согласно данным ИК-спектроскопии присутствует большое количество OH -групп [7], часть из которых может быть парамагнитной, естественно предположить, что спектр 3 на рисунке 1 обусловлен $OH\cdot$ радикалами. Для проверки данной гипотезы образец SnO_2 был выдержан в течение суток в насыщенных парах воды. Это привело к росту интенсивности указанного сигнала ЭПР примерно в два раза. В то же время выдержка образца в присутствии осушителя P_2O_5 в течение недели приводила к практически полному исчезновению рассматриваемого сигнала ЭПР. Рассчитанные нами концентрации OH -радикалов на поверхности диоксида олова, находящегося на воздухе, в парах воды и специально осушенного, представлены на рисунке 2.

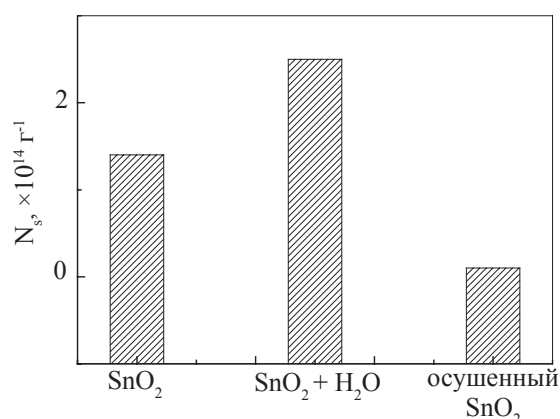


Рисунок 2. Спектры ЭПР (а) и изменение концентрации OH -групп (б) в диоксиде олова, находящегося на воздухе, в парах воды и специально осушенного. Температура измерения 300 К

Модифицирование диоксида олова палладием сопровождалось появлением новых спиновых центров Pd^{3+} ($g_1 = 2,2000 \pm 0,0005$; $g^2 = 2,0100 \pm 0,0005$; $\Delta H_1 = 357 \pm 5$ Гс; $\Delta H_2 = 257 \pm 5$ Гс), что хорошо согласуется с литературными данными [9, 10]. Концентрация палладиевых центров составляла $2 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ (рис. 3). Модифицирование SnO_2 палладием привело к небольшому уменьшению интенсивности сигнала ЭПР от O_2^- радикалов (примерно в 1,3 раза) и росту интенсивности сигнала ЭПР от OH^\bullet радикалов (примерно в 2 раза), что, вероятно, обусловлено уменьшением хемосорбированного кислорода на поверхности нанокристаллов диоксида олова вследствие образования оксида палладия PdO .

После взаимодействия образца $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ с тестовым газом CO концентрация центров Pd^{3+} понизилась примерно в 1,5 раза, в то же время концентрации OH^\bullet и O_2^- радикалов существенно не изменились (рис. 3).

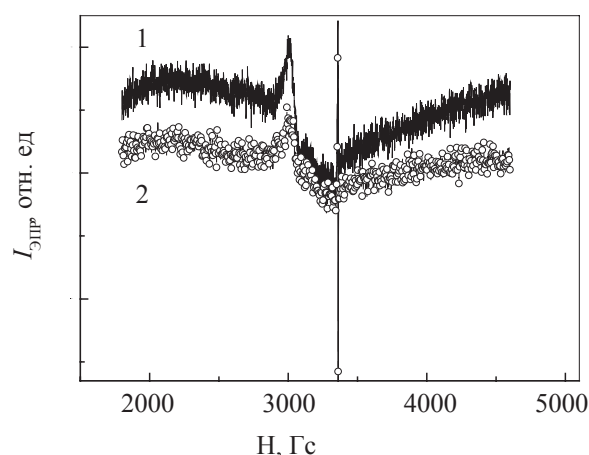


Рисунок 3. Спектр ЭПР-образца SnO_2/Pd на воздухе (1) и в смеси воздуха и 50 ppm CO (2). Температура измерения 300 К

Состояние Pd^{3+} является нетипичным для палладия (обычно он присутствует в виде Pd^{3+} , Pd^0), но тем не менее наблюдается в данных образцах в относительно небольшом количестве – около 6 ат. %. Наблюдаемое уменьшение концентрации Pd^{3+} после взаимодействия с CO может быть связано с восстановлением парамагнитных центров Pd^{3+} до диамагнитных Pd^{2+} и далее – до состояний Pd^0 [3]. Состояние Pd^{3+} нестабильно и может легко подвергаться процессу восстановления при контакте с CO . С другой стороны, после продолжительного взаимодействия с газом восстановителем (15 часов) парамагнитные центры Pd^{3+} все же присутствуют в количестве 4 ат. %. Возможно,

такой эффект обусловлен непосредственным контактом этих центров с решеткой диоксида олова, в то время как центры Pd^0 и Pd^{2+} составляют верхние слои в кластерных комплексах на поверхности SnO_2 : $\text{SnO}_2\text{-Pd}^{3+}/\text{Pd}^0/\text{PdO}$ [3]. Такое предположение подкрепляется также меньшим ионным радиусом Pd^{3+} (0,76 Å) по сравнению с Pd^{2+} (0,86 Å) – первый из них ближе к радиусу Sn^{4+} (0,69 Å), а поэтому парамагнитный центр Pd^{3+} может быть встроен некоторым образом в поверхностный слой решетки SnO_2 .

Что касается радикалов OH^\bullet , неизменность их концентрации при взаимодействии с CO можно объяснить сопутствующим процессом регенерации. Мы предполагаем следующий механизм взаимодействия молекул CO с поверхностью наших образцов: OH^\bullet группы окисляют CO до CO_2 путем реакции $\text{CO} + \text{OH}^\bullet = \text{CO}_2 + \text{H}^\bullet + e^-$; затем H^\bullet в свою очередь взаимодействуют с решеточными анионами O^{2-} , образуя OH^\bullet группы: $\text{H}^\bullet + \text{O}_2^- = \text{OH}^\bullet + e^-$. В результате электроны инжектируются в объем нанокристаллов SnO_2 , что должно приводить к росту проводимости и, соответственно – сенсорного сигнала. Таким образом, предложенный механизм находится в полном соответствии с данными по измерению сенсорных сигналов в исследуемых образцах [7].

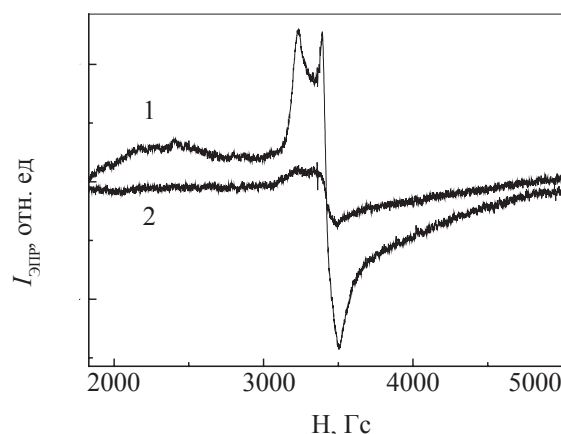


Рисунок 4. Спектр ЭПР-образца $\text{SnO}_2\text{-Ru}$ на воздухе (1) и в смеси воздуха и 50 ppm NH_3 (2). Температура измерения 300 К

Модифицирование диоксида олова рутением сопровождалось появлением нового интенсивного сигнала ЭПР с $g_1 = 2,0900 \pm 0,0005$; $g_2 = 1,9500 \pm 0,0005$; $\Delta H_1 = 117 \pm 5$ Гс; $\Delta H_2 = 105 \pm 5$ Гс в диапазоне $H = 3000 - 3800$ Гс и не влияло на сигналы ЭПР от кислородных и гидроксильных ради-

калов (рис. 4). Согласно литературным данным сигнал ЭПР с такими параметрами можно приписать ионам Ru^{3+} [11, 12].

Взаимодействие образцов $\text{SnO}_2\text{-Ru}$ с газом NH_3 привело к почти 20-кратному уменьшению концентрации Ru^{3+} -центров, одновременно концентрация $\text{OH}\cdot$ и $\text{O}_2\cdot$ -радикалов повысилась в 2 раза (рис. 4).

Первоначальная концентрация центров Ru^{3+} в образце $\text{SnO}_2\text{-Ru}$ довольно высока и составляет 22% от общего содержания всех форм рутения в данном образце, в то же время это состояние в условиях окисления не стабильно, по сравнению с другой формой рутения – Ru^{4+} . Согласно данным инфракрасной спектроскопии, NH_3 участвует в реакциях окисления на поверхности материалов типа RuOx/TiO_2 , в результате которых образуются связанные с рутением NO группы, бидентатные нитраты, поверхностные гидроксильные группы [11]. Их образование согласуется с полученными в нашей работе данными о возрастании концентрации $\text{OH}\cdot$ радикалов при контакте диоксида олова, модифицированного рутением, с газом NH_3 . Итак, на поверхности нанокристаллов SnO_2 в смеси воздуха и аммиака протекает целый ряд многоступенчатых реакций с участием Ru^{3+} , NH_3 , O_2 , H_2O , на выходе которых мы можем иметь NO, OH, Ru^{4+} , e^- (в объеме нанокристалла). Таким образом, Ru-центры вовлечены в цепь сложных реакций, в результате которых происходит инжекция электронов в объем нанокристаллов и, соответственно, рост проводимости в присутствии аммиака [7].

Рабочая температура сенсорных устройств на основе SnO_2 лежит в области 50–250 °С, в зависимости от морфологии и условий модифицирования [1, 13, 14]. Поэтому нами были измерены спектры ЭПР всех исследуемых образцов в интервале 50–250 °С. Установлено, что спектры ЭПР полностью идентичны измеренным при комнатных и низких температурах.

Таким образом, установлено, что основным типом парамагнитных центров в нанокристаллическом SnO_2 являются $\text{O}_2\cdot$, $\text{OH}\cdot$ -радикалы. Модифицирование поверхности диоксида олова палладием приводит к появлению новых парамагнитных центров – Pd^{3+} . Взаимодействие газа CO с поверхностью данных образцов вызывает уменьшение концентрации Pd^{3+} -центров в 1,5 раза,

количество $\text{O}_2\cdot$, $\text{OH}\cdot$ -радикалов при этом не меняется. Модифицирование поверхности диоксида олова рутением приводит к появлению новых парамагнитных центров – Ru^{3+} . Взаимодействие газа NH_3 с поверхностью данных образцов приводит к уменьшению концентрации Ru^{3+} -центров в 20 раз, количество $\text{O}_2\cdot$, $\text{OH}\cdot$ -радикалов увеличивается в 2 раза. Обсуждается механизм взаимодействия различных молекул с дефектами.

Работа была выполнена в рамках соглашения № 8018 от 16 июля 2012 года между Министерством образования и науки РФ и МГУ им. М. В. Ломоносова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide // Progress in Surface Science. – 2005. – Vol. 79. – P. 47–154.
2. Жигалова О. В., Быковский Н. А., Захаров А. В. Математическая модель индуктивного датчика для обнаружения металлических примесей // Научное обозрение. – 2010. – № 5. – С. 12–16.
3. Рашепкина С. А., Денисова А. П. Инновационная технология создания новых металлических емкостей // Научное обозрение. – 2012. – № 5. – С. 368–374.
4. Barsan N., Weimar U. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO_2 sensors in the presence of humidity // J. Phys. Condens. Matter. – 2003. – Vol. 15. – P. 813–839.
5. Konstantinova E. A., Weidmann J., Dittrich Th. Influence of adsorbed water and oxygen on the photoluminescence and EPR of por- TiO_2 (anatase) // Journal of Porous Materials. – 2000. – Vol. 7. – P. 389–392.
6. Influence of oxygen and water related surface defects on the sensitized TiO_2 solar cell / J. Weidmann, Th. Dittrich, E. A. Konstantinova [et al.] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 1999. – Vol. 56. – P. 153–165.
7. Марикуца А. В. Синтез газочувствительных материалов на основе химически модифицированных нанокристаллических SnO_2 и In_2O_3 : дипломная работа / Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, кафедре неорганической химии. – 2005. – 86 с.

8. Gurlo A. Interplay between O₂ and SnO₂: Oxygen Ionosorption and Spectroscopic Evidence for Adsorbed Oxygen // *ChemPhysChem*. – 2006. – Vol. 7. – P. 2041–2052.
9. EPR investigations on radiation induced chemical transformations in Pd(ClO₄)₂/i-PrOH/HClO₄ system from 77 to 300 K / S. C. Tripathi, R. M. Kadam, M. Kumar [et al.] // *Spectrochimica Acta Part.* – 2005. – Vol. 62. – P. 1107–1113.
10. Sensing Mechanism of NO on Nanocrystalline Ru, Pt, Pd-doped SnO₂: Electron Paramagnetic Resonance, Mossbauer and Electrical Study / C. Canevali, C. M. Mari, M. Mattoni [et al.] // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2005. – Vol. 828. – P. A 4.7.1–A 4.7.6.
11. Guglielminotti E., Boccuzzi F. Infrared spectroscopic study of ammonia and nitric oxide adsorption and reactivity on a Ru/TiO₂ catalyst: effect of oxo-reducing treatments // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – Vol. 87(2). – P. 337–343.
12. Sensing Mechanism of NO in Nanocrystalline Ru, Pt, Pd-Doped SnO₂: Electron Paramagnetic Resonance, Mossbauer and Electrical Study / C. Canevali, C. M. Mari, M. Mattoni [et al.] // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2005. – Vol. 828. – P. A 4.7.1–A 4.7.6.
13. Barsan N., Koziej D, Weimar U. Metal oxide based gas sensor research: how to? // *Sensors and Actuators B.* – 2007. – V. 121. – P. 18–35.
14. Gurlo A., Bârsan N., Weimar U. Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides // *Metal Oxides: Chemistry and Applications.* – USA. : CRC Press, 2006. – P. 714–716.

Константинова Елизавета Александровна,
д-р физ.-мат. наук, профессор, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,

ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»: Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1.

Марикуца Артем Валерьевич, канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»: Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1.

Румянцева Марина Николаевна, д-р хим. наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»: Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1.

Дейген Дарья Михайловна, аспирант, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»: Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1.

Заботнов Станислав Васильевич, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»: Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1.

Мартышов Михаил Николаевич, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»: Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1.

Воронцов Александр Сергеевич, канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель, ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»: Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1.

Фори Павел Анатольевич, канд. физ.-мат. наук, доцент, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»: Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1.

Кашиков Павел Константинович, д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова»: Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1.

Тел.: (916) 887-49-14

E-mail: liza35@mail.ru

STUDY INTO THE INFLUENCE OF MOLECULAR ENVIRONMENTS AND MODIFICATION OF SEMI-CONDUCTOR NANO-CRYSTALS OF STANNIC OXIDES WITH VARIOUS METAL ADMIXTURES ON THE NATURE AND PROPERTIES OF THEIR DEFECTS

Konstantinova Elizaveta Aleksandrovna, Dr. of Phys.-Math. Sci., Prof., National research center "Kurchatov institute", Moscow State university named after M. V. Lomonosov. Russia.

Marikutsa Artyom Valerievich, Cand. of Chem. Sci., junior researcher, Moscow State university named after M. V. Lomonosov. Russia.

Rumyantseva Marina Nikolaevna, Dr. of Chem. Sci., Ass. Prof., Moscow State university named after M. V. Lomonosov. Russia.

Deygen Darya Mikhailovna, postgraduate student, Moscow State university named after M. V. Lomonosov. Russia.

Zabotnov Stanislav Vasilyevich, *Cand. of Phys.-Math. Sci., senior researcher, Moscow State university named after M. V. Lomonosov. Russia.*

Martyshov Mikhail Nikolaevich, *Cand. of Phys.-Math. Sci., senior researcher, Moscow State university named after M. V. Lomonosov. Russia.*

Vorontsov Aleksandr Sergeevich, *Cand. of Phys.-Math. Sci., senior researcher, Moscow State university named after M. V. Lomonosov. Russia.*

Forsh Pavel Anatolyevich, *Cand. of Phys.-Math. Sci., Ass. Prof., National research center "Kurchatov institute", Moscow State university named after M. V. Lomonosov. Russia.*

Kashkarov Pavel Konstantinovich, *Dr. of Phys.-Math. Sci., Prof., head of department, National research center "Kurchatov institute", Moscow State university named after M. V. Lomonosov. Russia.*

Keywords: *nano-crystals, stannic oxide, defects, electronic paramagnetic resonance.*

With the help of electronic paramagnetic resonance method the work studies semi-conductor nano-crystals of stannic dioxides with different molecular environments, both original and modified with various metal admixtures. It has been determined that the main defect in the original specimens is the presence of O_2^- , OH^\bullet – radicals. Modification of stannic oxide surface with palladium and ruthenium leads to the appearance of new paramagnetic centers – Pd^{3+} and Ru^{3+} respectively. The work discusses the mechanism of interaction of various molecules with the defects in nano-crystals of stannic oxides.