

Электрические и газосенсорные свойства нанокompозита на основе SnO₂ с многостенными углеродными нанотрубками

© С.И. Рембеза[¶], Ю.В. Шматова, Т.В. Свистова, Е.С. Рембеза, Н.Н. Кошелева

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

(Получена 11 марта 2012 г. Принята к печати 16 марта 2012 г.)

Приведены результаты исследования электрофизических и газочувствительных свойств пленочного нанокompозита на основе SnO₂ с добавлением многостенных углеродных нанотрубок до 7% по массе, изготовленного с помощью гидролиза водно-спиртовых растворов солей олова. Исследованы подвижность и концентрация свободных носителей заряда в зависимости от количества нанотрубок в композите, температурные зависимости газовой чувствительности к парам этанола, ацетона, пропанола в воздухе. Установлено, что при массовой доле нанотрубок в композите ~ 1.75% газовая чувствительность нанокompозита в 10–15 раз больше по сравнению с чувствительностью чистой пленки SnO₂.

1. Введение

Полупроводниковые пленки SnO₂ и датчики газов на их основе нашли широкое распространение благодаря высокой эффективности, экономичности и дешевизне [1]. При взаимодействии поверхности полупроводников с газами изменяется величина поверхностного потенциала электронов. Работа твердотельного датчика газов основана на модуляции поверхностной проводимости поликристаллического полупроводника при взаимодействии с газами [2]. Величина модуляции проводимости пропорциональна концентрации газа.

Эффективность работы газосенсорных слоев существенно повышается в наноструктурированных металлооксидных пленках, характеризующихся наноразмерными кристаллами с большим отношением числа атомов на поверхности кристалла к их количеству в объеме [3]. Кроме синтеза многокомпонентных композитов [4], получить наноструктурированную пленку для сенсора газов можно также за счет внедрения в нее наноразмерных объектов, например, углеродных нанотрубок.

Для газовой сенсорики важным является то, что нанотрубки представляют собой структуры, имеющие аномально высокую удельную поверхность, которая определяет особенности их сорбционных и электрохимических характеристик. Кроме того, они характеризуются размерами, позволяющими создавать наноразмерные неоднородности в матрице любого, в том числе сенсорного материала. Важна также высокая термическая устойчивость нанотрубок — до 750°C на воздухе.

Имеются публикации [5–7] об успешном использовании композитов металлооксидов с углеродными нанотрубками в качестве газосенсорных элементов. Однако механизмы взаимодействия газов с наноструктурированными материалами еще не вполне изучены.

Целью работы является синтез и изучение электрических и газочувствительных свойств пленок нанокompозитов на основе SnO₂ с добавлением многостенных углеродных нанотрубок.

2. Методика эксперимента и образцы

Процесс синтеза многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ/MWCNT) проводился по стандартной методике газофазного пиролиза углеводородов при 900–1000°C. Катализатором роста нанотрубок на кремниевой подложке являлись нанодисперсные частицы Fe и Ni. После синтеза МУНТ обрабатывались концентрированной азотной кислотой HNO₃ (60%) в течение 3 ч для очистки от аморфного углерода, остатков катализатора и вскрытия углеродных „шапочек“. Изготовленные МУНТ исследовались на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV в режиме отраженных электронов. После пиролиза на поверхности подложек формируются МУНТ с внешним диаметром от 30 до 150 нм. Внутренний диаметр трубок составляет 7–10 нм, длина до 1 мкм.

Для изготовления газочувствительных слоев на основе SnO₂ использовался раствор следующего состава: SnCl₂, C₃H₈O, HCl, вода дистиллированная [8]. Раствор наносился на предварительно очищенную холодную подложку из стекла, затем в течение 10 мин подсушивался при 150°C, после чего в течение 30 мин отжигался при температуре 370°C.

Перед приготовлением нанокompозита водно-спиртовой раствор SnCl₂ с нанотрубками тщательно перемешивался в течение 30 мин с помощью ультразвуковой ванночки ULTRASONIK CLEANER, чтобы добиться однородного состава раствора. Таким образом были изготовлены образцы с добавлением нанотрубок в состав описанного выше раствора в массовых долях 6.92, 3.45, 1.72, 0.8, 0.4%. Добавление нанотрубок до 6.92% снижает величину поверхностного сопротивления нанокompозита от 6 МОм до 45 кОм.

Поверхностное сопротивление измерялось четырехзондовым методом и методом Ван-дер-Пау. Подвижность и концентрация свободных носителей заряда определялись с помощью эффекта Холла по методу Ван-дер-Пау в магнитном поле 0.63 Тл. Газовая чувствительность нанокompозита определялась как отношение сопротивления пленки на воздухе (R_a) к сопротивлению

[¶] E-mail: rembeza@yandex.ru

пленки при напуске в измерительную ячейку известной концентрации исследуемого газа (R_g): $S_g = R_a/R_g$ [9].

Концентрация газа определялась методом контролируемого разбавления. Использовалась методика пересчета концентрации жидкого вещества при испарении его в замкнутом объеме [10].

3. Основные экспериментальные результаты

После изготовления нанокompозиты SnO_2 :МУНТ имеют аморфную структуру, поэтому для стабилизации электрических параметров и кристаллизации пленок проводился трехступенчатый изотермический отжиг при температурах 350°C (1 ч), 400°C (2 ч) и 450°C (3–5 ч), сопротивление контролировалось каждый час до выхода на стабильное значение. Исследуемые пленки имели толщины ~ 10 мкм.

После отжига сопротивление пленок нанокompозитов с массовой долей МУНТ 0.4 и 0.8% увеличилось до тысяч кОм, а затем по мере увеличения концентрации МУНТ сопротивление пленок монотонно снижалось. На рис. 1 представлена зависимость поверхностного сопротивления R_s пленок композитов от содержания нанотрубок после отжига. Из рис. 1 видно, что поверхностное сопротивление пленок при превышении концентрации в них МУНТ более 1% монотонно уменьшается. Уменьшение сопротивления при увеличении концентрации МУНТ может быть обусловлено увеличением электропроводности пленок за счет образования нанотрубками проводящих каналов.

Подвижность и концентрация свободных носителей заряда, измеренные с помощью эффекта Холла по методу Ван-дер-Пау в нанокompозитах SnO_2 :МУНТ, представлены на рис. 2. Из рис. 2 следует, что концентрация свободных носителей заряда снижается до $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ при содержании 0.4% нанотрубок в пленках, затем увеличивается на 3 порядка с ростом содержания нано-

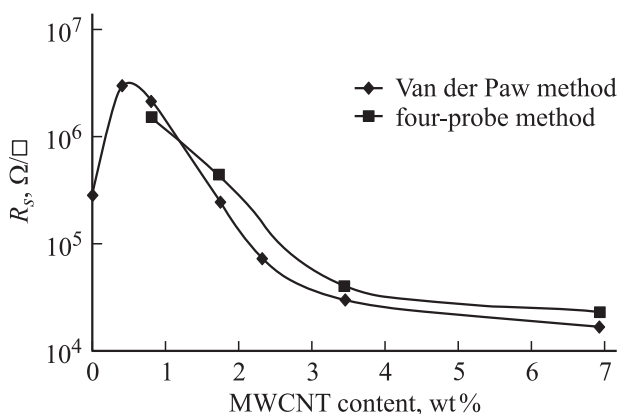


Рис. 1. Зависимость поверхностного сопротивления пленок SnO_2 :МУНТ от содержания нанотрубок в образцах после отжига.

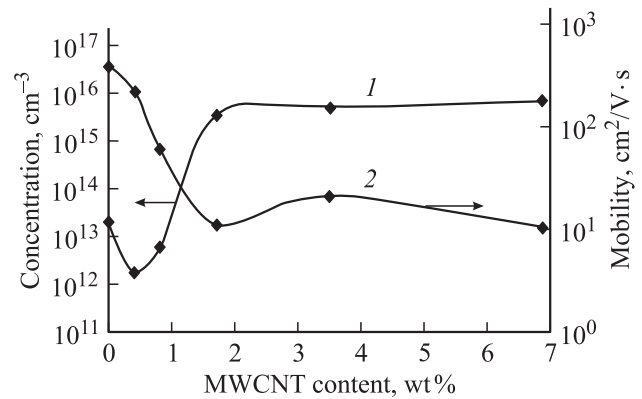


Рис. 2. Зависимость концентрации (1) и подвижности (2) свободных носителей заряда в нанокompозите SnO_2 :МУНТ от содержания нанотрубок.

трубок в пленках SnO_2 :МУНТ до 1.7% (до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и в дальнейшем остается практически постоянной. В то же время подвижность электронов с ростом массовой доли нанотрубок почти монотонно уменьшается от $300 \text{ см}^2/\text{V}\cdot\text{с}$ для 0% до $10 \text{ см}^2/\text{V}\cdot\text{с}$ для 6.9% МУНТ.

Уменьшение концентрации свободных носителей заряда при добавлении в SnO_2 менее 0.8% МУНТ может быть обусловлено следующими причинами. Работа выхода электрона из SnO_2 составляет 4.5 эВ [11], а с поверхности МУНТ ~ 5 эВ [12], и при контакте двух поверхностей на границе SnO_2 –МУНТ образуется потенциальный барьер, так как электроны из диоксида олова переходят в МУНТ. В результате происходит обеднение электронами поверхности пленки SnO_2 , вследствие этого уменьшается концентрация свободных носителей заряда, определяющих поверхностную проводимость SnO_2 .

При добавлении в пленку SnO_2 малого количества нанотрубок ($\leq 1.0\%$) происходит объемное наноструктурирование кристаллов SnO_2 , приводящее к уменьшению их размеров и к увеличению суммарной поверхности, взаимодействующей с газом. Если нанотрубки не проходят сквозь кристалл, а только контактируют с его поверхностью, то на границе зерно SnO_2 –МУНТ возникают потенциальные барьеры (поверхностное структурирование), увеличивающие поверхностное сопротивление пленки и приводящие к росту электросопротивления в интервале концентраций МУНТ от 0 до 1.0%. Увеличение концентрации МУНТ, обладающих высокой электропроводностью до 2%, с одной стороны, увеличивает число атомов, взаимодействующих с газом, а с другой — увеличивает электропроводность всей пленки. Возможно, уменьшение подвижности происходит за счет рассеяния носителей заряда не только на дефектах и границах раздела кристаллов пленки SnO_2 , но и на МУНТ, что подтверждается монотонным снижением подвижности носителей заряда в области концентраций МУНТ до 2%. Дальнейшее увеличение массовой доли МУНТ практически не изменяет концентрацию носи-

телей заряда ($\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и величину подвижности ($\sim 10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$).

Измерялись температурные зависимости газовой чувствительности к парам этанола, ацетона, пропанола (2000 ppm) в воздухе для пленок без добавления МУНТ (рис. 3). Максимальная газовая чувствительность к парам этанола достигается при температуре 260°C, и величина газовой чувствительности составляет 1.43. Присутствие ацетона в воздухе пленка чувствует в области температур 120–400°C, а максимальная газовая чувствительность пленки к парам ацетона достигается при температуре 360°C, величина газовой чувствительности составляет 1.55. Максимальная газовая чувствительность пленки к парам пропанола достигается при температуре 330°C, величина газовой чувствительности составляет 1.7.

Для пленок нанокompозитов SnO₂:МУНТ (рис. 4) с содержанием МУНТ 1.72% максимальная газовая чувствительность пленки к парам этанола достигается при температуре 360°C, величина газовой чувствительности составляет 12.5. Максимальная газовая чувствительность пленки к парам ацетона достигается при температуре 330°C, величина газовой чувствительности составляет 8; максимальная газовая чувствительность пленки к парам пропанола достигается при температуре 320°C, величина газовой чувствительности составляет 17.

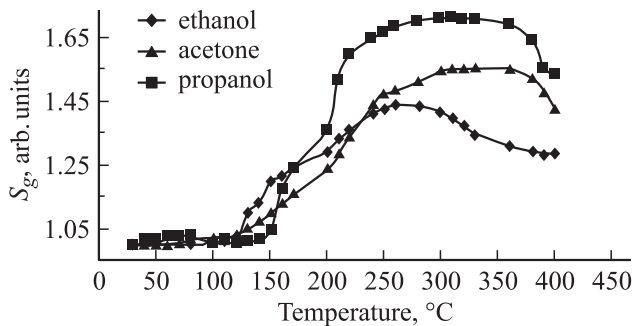


Рис. 3. Температурные зависимости газовой чувствительности пленок SnO₂ к парам различных веществ с концентрацией 2000 ppm в воздухе.

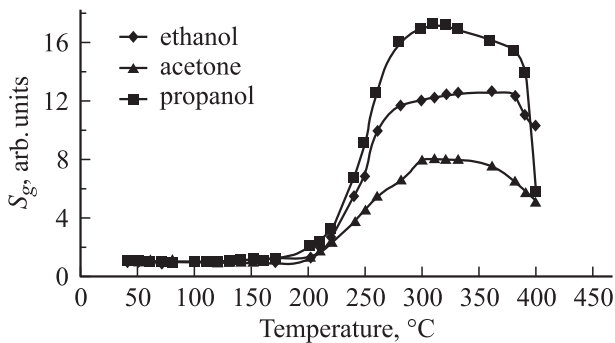


Рис. 4. Температурные зависимости газовой чувствительности пленок SnO₂:МУНТ (массовая доля МУНТ) (1.72%) к парам различных веществ с концентрацией 2000 ppm в воздухе.

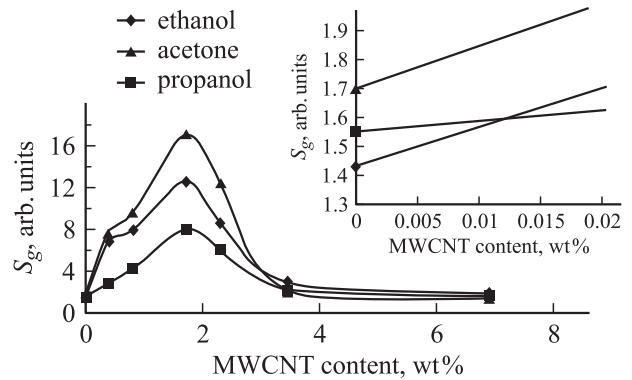


Рис. 5. Зависимость газовой чувствительности пленок нанокompозитов от содержания нанотрубок при температуре максимальной газовой чувствительности. На вставке — значения газовой чувствительности чистой пленки SnO₂ к разным газам (2000 ppm).

На рис. 5 представлены зависимости газовой чувствительности к парам различных веществ от содержания нанотрубок в композите. Добавление нанотрубок в количестве до 1.72% по массе максимально повышает величину газовой чувствительности пленок, изготовленных гидролизом водно-спиртовых растворов, к парам ацетона, этилового и изопропилового спирта в 4–9 раз по сравнению с чувствительностью пленок без добавления нанотрубок. При этом значение температуры максимальной газовой чувствительности с ростом содержания МУНТ меняется незначительно.

Высокое значение величины газовой чувствительности при добавлении МУНТ до 1.72% по массе может быть связано с увеличением числа поверхностных атомов, взаимодействующих с газом, а также за счет объемного и поверхностного структурирования пленки SnO₂ углеродными нанотрубками. Предполагается, что МУНТ располагаются как внутри, так и снаружи зерен SnO₂, поэтому чувствительность растет за счет увеличения числа атомов сенсорной пленки, взаимодействующих с газом. Вторая причина повышения газовой чувствительности исследованных образцов может быть обусловлена тем, что в наноструктурированной пленке SnO₂ для носителей заряда имеются два типа потенциальных барьеров на границах зерен SnO₂ и на границах SnO₂ с углеродными нанотрубками, при этом эффект модуляции высоты потенциальных барьеров при взаимодействии с газом в пленках SnO₂ с МУНТ будет больше, чем в чистой пленке SnO₂. Однако при дальнейшем увеличении концентрации проводящих нанотрубок проводимость пленок растет, а величина газовой чувствительности уменьшается.

Таким образом, предложенный метод синтеза позволяет создать наноструктурированную систему и повысить газовую чувствительность пленок SnO₂ к газам-восстановителям. С увеличением массовой доли нанотрубок от 0 до 1.72% происходит увеличение газовой

чувствительности в 4–9 раз (в зависимости от вида газа), при увеличении концентрации МУНТ от 1.72 до 3.45% происходит спад газовой чувствительности. Дальнейшее увеличение концентрации нанотрубок в SnO₂ не влияет на газовую чувствительность пленок, что согласуется с результатами работы [13].

4. Заключение

Предложен метод наноструктурирования пленок SnO₂ многостенными углеродными нанотрубками. Найдены оптимальные режимы стабилизации электрических параметров пленок, изготовленных на основе раствора хлоридов олова с добавлением нанотрубок.

Установлено, что с ростом массового содержания нанотрубок 0 и 6.9% в растворе хлоридов олова сопротивление пленки вначале увеличивается, а затем уменьшается.

Концентрация свободных носителей заряда в пленках SnO₂:МУНТ увеличивается на 2 порядка с ростом содержания нанотрубок в пленках, а подвижность электронов уменьшается в 30 раз по сравнению с пленками без добавления МУНТ.

Исследования газовой чувствительности пленок SnO₂ с добавлением многослойных углеродных нанотрубок с массовым содержанием 0–6.9% показали, что добавление нанотрубок в количестве 1.72% повышает величину газовой чувствительности пленок к парам этилового спирта, изопропилового спирта и к парам ацетона в 4–9 раз по сравнению с чувствительностью пленок без добавления нанотрубок. Температуры максимальной газовой чувствительности пленок с добавлением нанотрубок лежат примерно в одном температурном интервале.

Рассмотрены возможные механизмы влияния концентрации углеродных нанотрубок на характер изменения электропроводности пленок SnO₂:МУНТ и на величину их газовой чувствительности.

Авторы благодарят А. Воробьева за синтез многостенных углеродных нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом РФФИ № 12-02-91373-СТ_а.

Список литературы

- [1] Г. Виглеб. *Датчики* (М., Мир, 1989).
- [2] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электрические процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М., Наука, 1987).
- [3] А.М. Гаськов, М.Н. Румянцева. *Неорг. матер.*, **3**, 369 (2000).
- [4] С.И. Рембеза, Н.Н. Кошелева, Е.С. Рембеза, Т.В. Свистова, Ю.В. Шматова, Gang Xu. *ФТП*, **45** (5), 1538 (2011).
- [5] A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, C. Thanachayanont, Patthanasettakul, P. Sigjai. *J. Electroceram.*, **17**, 45 (2006).

- [6] C. Bettencourt, A. Felten, E.H. Espinosa, R. Ionescu, E. Llobet, X. Correig, J.-J. Pireaux. *Sensors Actuators*, **115**, 33 (2006).
- [7] N.V. Hieu, L.T.B. Thuy, N.D. Chien. *Sensors Actuators*, **129**, 888 (2008).
- [8] A.I. Onyiat, C.B. Okeket. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**, 1515 (1989).
- [9] J. Watson, K. Ihokura, G.S.V. Coles. *Meas. Sci. Technol.*, **4**, 717 (1993).
- [10] В.С. Гриневич, В.В. Сердюк, В.А. Смынгына, Л.Н. Филевская. *Журн. аналит. химии*, **45** (8), 1521 (1990).
- [11] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, O. Zhou. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 4007 (2000).
- [12] А.В. Елецкий. *Успехи физ. наук*, **172** (4), 401 (2001).
- [13] M.Y. Faizah, A. Fakhrul-Razi, R.M. Sidek, A.G. Liew Abdulach. *J. Engin. Technol.*, **4** (1), 106 (2007).

Редактор Л.В. Шаронова

Electrical and gas-sensitive properties of nanocomposite based on SnO₂ with multi-walled carbon nanotubes

S.I. Rembeza, Y.V. Shmatova, T.V. Svistova, E.S. Rembeza, N.N. Kosheleva

Voronezh State Technical University,
394026 Voronezh, Russia

Abstract In the article the results of the study concerning electrophysical and gas-sensitive properties of nanocomposite films based on SnO₂ with addition of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) up to 7 wt%, that was produced by hydrolysis of tin-salt solutions, are presented. Mobility and concentration of free charge carriers depending on the number of nanotubes in nanocomposite SnO₂:MWCH, temperature dependence of gas sensitivity to the vapors of ethanol, acetone, propanol in the air are studied. It is established that at the concentration of MWCNTs in composite ~ 1.75 wt% gas sensitivity of the nanocomposite is more by 10–15 times compared to a pure SnO₂ film.