

Проводимость ультрадисперсной керамики SnO₂ в сильных электрических полях

© Р.Б. Васильев[†], М.Н. Румянцева*, Л.И. Рябова*, А.М. Гаськов*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (факультет наук о материалах),
119991 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет),
119991 Москва, Россия

(Получена 4 марта 2008 г. Принята к печати 27 марта 2008 г.)

Проводимость ультрадисперсной керамики SnO₂ со средним размером кристаллита, варьируемым от 3 до 22 нм, исследована методом вольтамперометрии в полях до 2000 В/см при комнатной температуре. Показано, что в полях более 200 В/см вольт-амперные характеристики (ВАХ) являются нелинейными. Анализ экспериментальных данных показал, что характерное расстояние между барьерами, определяющими нелинейность ВАХ, во всех исследованных образцах составляет ~ 1 мкм.

PACS: 73.63.Bd, 72.20.Nt

Нанокристаллические оксиды металлов представляют исключительный интерес для создания электрохимических устройств, газовых сенсоров, солнечных батарей, электронных и оптоэлектронных преобразователей [1–4]. Практически для всех изученных ультрадисперсных полупроводниковых материалов с размером зерна в диапазоне 5–50 нм наблюдается значительное изменение электрофизических свойств, когда размер кристаллита сопоставим с дебаевской длиной экранирования [5–6]. Сложный механизм транспорта носителей заряда в таких системах вызван вкладом барьеров на межкристаллитных границах. Для ряда оксидов методом спектроскопии импеданса определен вклад в проводимость от границ и объема кристаллитов [7–9]. Одним из проявлений барьерного механизма проводимости является нелинейное поведение вольт-амперных характеристик (ВАХ) в сильных электрических полях [10–11].

В настоящей работе исследована проводимость ультрадисперсной керамики SnO₂ со средним размером кристаллита 3, 9 и 22 нм методом вольт-амперометрии в полях E до 2000 В/см при комнатной температуре. Выбранный диапазон размеров кристаллитов соответствует оптимальной величине удельной поверхности образцов, что важно для практического создания газовых сенсоров.

Образцы ультрадисперсной керамики SnO₂ синтезированы осаждением геля α -оловянной кислоты с последующим отжигом на воздухе в температурном интервале 300–700°C для получения нанокристаллических систем с разным размером кристаллитов [12]. Средний размер кристаллитов d определен из уширения рефлексов рентгеновской дифракции по соотношению Дебая–Шерера. По данным электронной микроскопии, образцы имели сложную микроструктуру, построенную из кристаллитов (рис. 1, *a*), объединенных в агломераты размером 0.3–1 мкм (рис. 1, *b*). Образцы керамики для электрофизических измерений наносились

методом трафаретной печати на ситалловые подложки с предварительно нанесенными золотыми контактами. В качестве связующего использован терпениол. Для удаления связующего вещества использован отжиг при

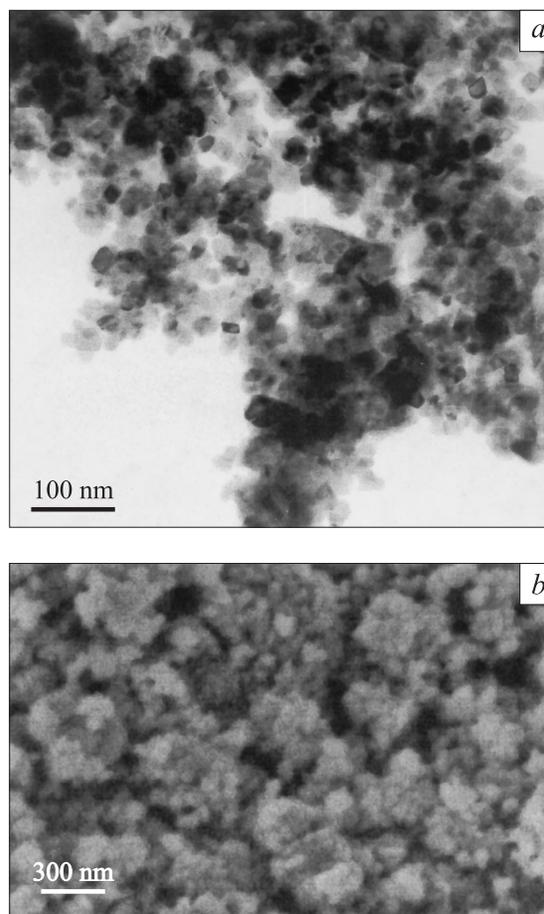


Рис. 1. Микрофотографии образца керамики SnO₂ с размером кристаллитов 22 нм. *a* — просвечивающая электронная микроскопия, *b* — сканирующая электронная микроскопия.

[†] E-mail: romvas@inorg.chem.msu.ru

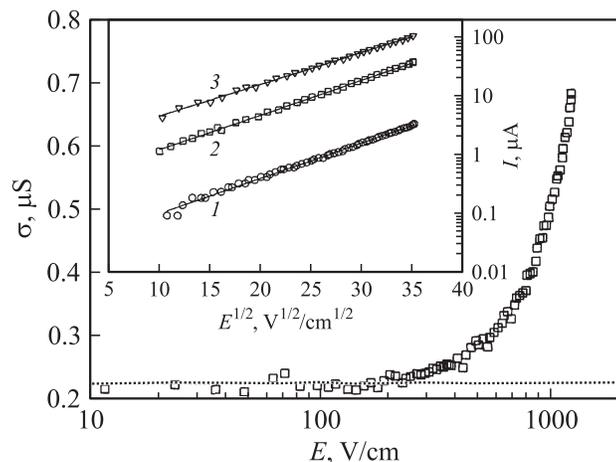


Рис. 2. Зависимость проводимости образца SnO_2 с размером кристаллитов 3 нм от приложенного напряжения. Пунктирная линия — величина омической проводимости σ_0 в слабых полях. На вставке — вольт-амперные характеристики образцов SnO_2 с размером кристаллитов 3 (кривая 1), 9 (2), 22 (3) нм в координатах $\ln(i) \propto E^{1/2}$. Сплошные линии — результат аппроксимации.

500°C на воздухе в течение 1 ч. Толщина полученных пленок составляла 20–30 мкм. Величина межконтактного зазора составляла 40 мкм, что позволило при небольших внешних потенциалах (до 10 В) получить напряженность поля до 2000 В/см. Все исследованные образцы непосредственно перед измерениями отжигались при 300°C в атмосфере осушенного кислорода, что позволяет минимизировать вклад ионной компоненты проводимости [13].

Исследование вольт-амперных характеристик проведено при комнатной температуре методом вольтамперометрии со скоростью развертки поля 10^3 В/с для предотвращения разогрева образцов и уменьшения гистерезиса, связанного с возможным вкладом ионной проводимости. Использован цифровой комплекс генератор–осциллограф фирмы Velleman.

На рис. 2 показана типичная полевая зависимость проводимости $\sigma(E)$ для образца с размером кристаллита 3 нм. В области электрических полей до 200 В/см проводимость образца σ_0 не зависит от приложенного потенциала. Величина σ_0 увеличивается от 0.2 до $7.0 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$ при изменении d от 3 до 22 нм. Однако область полей, в которых наблюдается омическое поведение, во всех исследованных образцах оказалась практически одинаковой. По данным [9], энергия активации проводимости E_A керамики SnO_2 с размером кристаллитов 3–20 нм варьируется в диапазоне от 0.8 эВ в образце с $d = 20$ нм до 1.2 эВ в образце с $d = 3$ нм, что свидетельствует о барьерном механизме проводимости. Оценка из границы омичности среднего расстояния $\langle a \rangle$ между барьерами по модели Пула [11] $2kT \approx e\langle a \rangle E$ дает величину $\langle a \rangle \approx 1$ мкм. Такое значение $\langle a \rangle$ значительно

больше размера кристаллитов в системе и находится в масштабе размеров агломератов.

В сильных полях $E > 200$ В/см наблюдается суперлинейное увеличение проводимости. Соответствующие ВАХ образцов показаны на вставке к рис. 2. Поведение ВАХ соответствует закону $i \propto \exp(\alpha E^{1/2})$, где i — ток через образец. Значение коэффициента α для всех образцов составляло $0.14 (\text{см/В})^{1/2}$. Такое поведение может быть обусловлено как эффективным уменьшением высот барьеров в сильных полях, так и разбросом высот в неупорядоченной системе барьеров [11]. Можно отметить, что для ультрадисперсной керамики SnO_2 дисперсия размеров частиц составляет порядка 30% [12].

Таким образом, проведенное исследование показывает нелинейное поведение ВАХ ультрадисперсной керамики SnO_2 в полях более 200 В/см, причем оценка характерного расстояния между барьерами дает величину ~ 1 мкм, что значительно больше размера кристаллитов и находится в масштабе размеров агломератов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 07-03-00843 и президента РФ № МК-5074.2007.3.

Список литературы

- [1] R.G. Gordon. MRS Bulletin, **25**, 52 (2000).
- [2] B.G. Lewis, D.C. Paine. MRS Bulletin, **25**, 22 (2000).
- [3] G. Heiland. Sens. Actuators, **2**, 343 (1982).
- [4] D.E. Williams. Sens. Actuators B, **57**, 1 (1999).
- [5] Р.Б. Васильев, Л.И. Рябова, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов. Успехи химии, **73**, 1019 (2004).
- [6] H.L. Tuller. Sol. St. Ionics, **131**, 143 (2000).
- [7] J.H. Hwang, D.S. Mc Lachlan, T.O. Mason. J. Electroceram., **3**, 7 (1999).
- [8] M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis, A.J. Burgraaf. Sol. St. Ionics, **6**, 159 (1982).
- [9] Р.Б. Васильев, С.Г. Дорофеев, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова, А.М. Гаськов. ФТП, **40** (1), 108 (2006).
- [10] T.S. Rantala, L. Pirttiahio, V. Lantto. Sens. Actuators B, **15–16**, 323 (1993).
- [11] Б.И. Шкловский. ФТП, **13** (1), 93 (1979).
- [12] M.N. Rumyantseva, O.V. Safonova, M.N. Boulova, L.I. Ryabova, A.M. Gaskov. Russian Chem. Bull., **52**, 1151 (2003).
- [13] R.B. Vasiliev, M.N. Rumyantseva, S.G. Dorofeev, Yu.M. Potashnikova, L.I. Ryabova, A.M. Gaskov. Mendeleev Commun., **14**, 167 (2004).

Редактор Л.В. Беляков

Conductivity of SnO₂ ultradisperse ceramics in strong electric field

R.B. Vasiliev, M.N. Rumyantseva, L.I. Ryabova*,
A.M. Gaskov**

Department of Material Sciences,
Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

* Department of Chemistry,
Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

Abstract Conductivity of the ultradisperse SnO₂ ceramics with mean grain size varied within 3–22 nm has been studied by voltammetry method in electric field up to 2000 V/cm at room temperature. In electric field higher than 200 V/cm current-voltage curves are found to be nonlinear. The analysis of the experimental data has shown that for all the samples the mean distance between the barriers is of about 1 μm.