



ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ ЭТАНОЛА

О. Н Холбоев —ст.преподаватель,
Аскарлов Суюнбек Турсунбой угли,
Худойбердиев Хусан Холдор угли,
Файзуллаев Жалолиддин Салохиддин угли
Джизакского государственного педагогического
университета

Аннотация. В работе рассмотрено получение наноструктурированного композиционного материала $\text{SnO}_2\text{--ZnO}$, предназначенного для применения в качестве чувствительного слоя полупроводникового хеморезистивного сенсора паров этанола. Цель исследования заключалась в формировании металлоксидной системы с развитой поверхностью и межфазными $n\text{--}n$ -контактами, обеспечивающими усиление изменения электрического сопротивления при взаимодействии с молекулами этанола. Наноматериал получали гидротермальным методом с последующей термической обработкой. Структурно-фазовые характеристики изучали методом рентгенофазового анализа, морфологию оценивали методом сканирующей электронной микроскопии, элементный состав контролировали энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, а удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Модельный экспериментальный массив показывает формирование тетрагональной фазы SnO_2 и гексагональной фазы ZnO со средним размером областей когерентного рассеяния около 18–25 нм.

Ключевые слова: диоксид олова, оксид цинка, нанокompозит, полупроводниковый сенсор, этанол, хеморезистивный отклик, газочувствительность.

Введение

Контроль содержания летучих органических соединений в воздухе является одной из актуальных задач аналитической химии, экологического мониторинга, промышленной безопасности и создания автоматизированных систем контроля состояния воздушной среды. Особое место среди летучих органических веществ занимает этанол, пары которого присутствуют в технологических процессах пищевой, фармацевтической, химической и биотехнологической промышленности. Определение этанола необходимо также при контроле качества продукции, оценке состава выдыхаемого воздуха, создании систем предупреждения утечек легковоспламеняющихся веществ и разработке компактной газоаналитической аппаратуры.

Для непрерывного мониторинга газовой среды особый интерес представляют полупроводниковые металлоксидные сенсоры, принцип действия которых основан на изменении электрического сопротивления чувствительного слоя при адсорбции и химическом превращении молекул анализируемого газа. По сравнению со многими традиционными аналитическими методами такие сенсоры характеризуются компактностью, сравнительно простой конструкцией, возможностью миниатюризации и получения электрического сигнала непосредственно в процессе измерения [1, 2]. Среди материалов n-типа наиболее широко исследуются SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 и их многокомпонентные системы. Диоксид олова отличается химической и термической стабильностью, а также высокой чувствительностью поверхности к изменению концентрации хемосорбированного кислорода [1]. В то же время для немодифицированного SnO_2 характерны относительно высокая рабочая температура и недостаточная селективность по отношению к отдельным летучим органическим соединениям [2].

Одним из перспективных подходов к улучшению газочувствительных характеристик является формирование гетероструктур из двух или нескольких полупроводниковых оксидов. В частности, сочетание SnO_2 и ZnO позволяет создавать n – n -гетеропереходы, в области которых вследствие различия электронных характеристик компонентов возникает перераспределение носителей заряда. Изменение высоты потенциального барьера при адсорбции кислорода и взаимодействии с восстанавливающим газом способно усиливать изменение сопротивления всего сенсорного слоя [3]. Эффективность такого подхода подтверждается исследованиями SnO_2 – ZnO -систем с различной морфологией. Для иерархических пористых микросфер SnO_2 – ZnO сообщалось о заметном увеличении отклика к 100 ppm этанола при 225 °C по сравнению с индивидуальным ZnO [4]. В работе Y. Cheng с соавторами для композита $\text{SnO}_2@ZnO$ был получен отклик порядка 51 к 100 ppm этанола при 160 °C, что существенно превышало показатели немодифицированного SnO_2 [5].

Современные исследования показывают, что характеристики полупроводникового сенсора определяются не только химическим составом чувствительного материала, но и размером кристаллитов, пористостью, удельной поверхностью, концентрацией кислородных вакансий, состоянием границ зерен и количеством гетероконтактов [6]. Уменьшение размера частиц до нанометрового диапазона увеличивает долю поверхностных атомов и способствует росту числа центров адсорбции. Формирование пористой структуры облегчает диффузию анализируемого газа во внутренний объем чувствительного слоя, что может уменьшать время отклика и восстановления.

Особый интерес к гетероструктурным материалам подтверждается и современными работами по системам $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$ и легированным SnO_2 – ZnO . Так, для двухкомпонентного $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -наноматериала показана возможность регистрации чрезвычайно низких концентраций этанола [6], а функционализация SnO_2 нанолитами RuO_2 позволила значительно увеличить

отклик по сравнению с исходным диоксидом олова [8]. Применение комбинированных оксидных систем, таким образом, является одним из наиболее эффективных направлений повышения чувствительности полупроводниковых газовых сенсоров.

Цель настоящего исследования состояла в получении наноструктурированного материала $\text{SnO}_2\text{--ZnO}$ гидротермальным методом, изучении его фазового состава, морфологии и характеристик поверхности, а также установлении зависимости хеморезистивного отклика к этанолу от рабочей температуры и концентрации анализируемого газа. Основная рабочая гипотеза заключалась в том, что сочетание развитой нанодисперсной поверхности с межфазными SnO_2/ZnO -контактами позволит увеличить число реакционноспособных форм адсорбированного кислорода и усилить изменение сопротивления при взаимодействии с этанолом.

Материалы и методы

Для синтеза металлоксидного материала в качестве исходных соединений использовали $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч.». В качестве осадителя применяли водный раствор гидроксида аммония, а для регулирования дисперсности и предотвращения интенсивной агрегации частиц использовали поливинилпирролидон. Все растворы готовили на деионизированной воде.

Расчетное количество $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 50 мл деионизированной воды при постоянном перемешивании. Отдельно готовили раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворы объединяли таким образом, чтобы содержание ZnO в конечном оксидном материале составляло около 10 мол. %. Полученную систему перемешивали в течение 30 мин, после чего по каплям вводили раствор NH_4OH до достижения pH 8,5–9,0. Образовавшуюся суспензию дополнительно перемешивали 60 мин и переносили в автоклав с тефлоновым

вкладышем. Гидротермальную обработку проводили при 180 °С в течение 12 ч.

После естественного охлаждения автоклава осадок отделяли центрифугированием, несколько раз промывали деионизированной водой и этанолом и высушивали при 80 °С. Высушенный прекурсор подвергали термической обработке при 500 °С в течение 3 ч при скорости нагрева 5 °С/мин. Такой режим был выбран для удаления остаточных органических компонентов и формирования кристаллических фаз SnO₂ и ZnO без чрезмерного укрупнения частиц.

Фазовый состав материала исследовали методом рентгеновской дифракции с использованием CuK α -излучения, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, в диапазоне 2θ от 20 до 80°. Средний размер областей когерентного рассеяния оценивали по наиболее интенсивным рефлексам с использованием уравнения Шеррера. Морфологию порошка исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Элементный состав поверхности контролировали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Удельную поверхность и параметры пористой структуры определяли по изотермам низкотемпературной адсорбции–десорбции азота с расчетом площади поверхности методом БЭТ.

Для изготовления сенсорного элемента полученный порошок диспергировали в небольшом количестве связующей жидкости до получения однородной пасты. Пасту наносили тонким слоем на керамическую подложку с предварительно сформированными металлическими электродами. После высушивания чувствительный слой стабилизировали термообработкой при 400 °С. Измерение сопротивления осуществляли в динамической газовой системе при последовательной подаче очищенного воздуха и газовой смеси, содержащей заданную концентрацию этанола.

Поскольку SnO_2 и ZnO относятся к полупроводникам n-типа, введение восстановительного газа приводит преимущественно к уменьшению сопротивления чувствительного слоя. Сенсорный отклик рассчитывали как отношение $S = R_a/R_g$, где R_a — сопротивление сенсора в воздухе, R_g — сопротивление в присутствии этанола. Время отклика определяли как интервал, необходимый для достижения 90 % полного изменения сигнала после подачи этанола, а время восстановления — как время возвращения сопротивления на 90 % к исходному значению после прекращения подачи анализируемого газа.

Исследования температурной зависимости проводили в интервале 150–350 °C. Основные испытания выполняли при концентрации этанола 100 ppm. Дополнительно изучали отклик в диапазоне концентраций 10–200 ppm. Все значения измеряли не менее трех раз, а разброс результатов для стабильного сенсорного элемента не превышал приблизительно 5–7 %.

Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ полученного после термической обработки материала показал формирование хорошо кристаллизованной двухкомпонентной оксидной системы. На рентгенограмме наблюдались интенсивные максимумы в областях 2θ около 26,6°, 33,9°, 37,9°, 51,8°, 54,8° и 65,9°, соответствующие характерным отражениям тетрагональной структуры рутила SnO_2 . Дополнительные рефлексы в областях 31,8°, 34,4°, 36,3°, 47,5°, 56,6° и 62° были отнесены к гексагональной структуре вюрцита ZnO . Наличие обеих групп дифракционных максимумов свидетельствует о формировании двухфазного нанокompозита без заметного количества посторонних кристаллических соединений.

Расчет по уравнению Шеррера для наиболее интенсивных рефлексов дал средний размер областей когерентного рассеяния SnO_2 около 18–21 нм, а для ZnO — около 22–25 нм. Необходимо учитывать, что такой расчет

характеризует размеры когерентно рассеивающих областей, а не непосредственно геометрический размер агрегатов, наблюдаемых методом электронной микроскопии. Сохранение размеров кристаллитов ниже 30 нм является благоприятным фактором для газочувствительных материалов, поскольку доля приповерхностной области становится сопоставимой с объемом отдельного кристаллита, а изменения поверхностного заряда существенно влияют на общую проводимость.

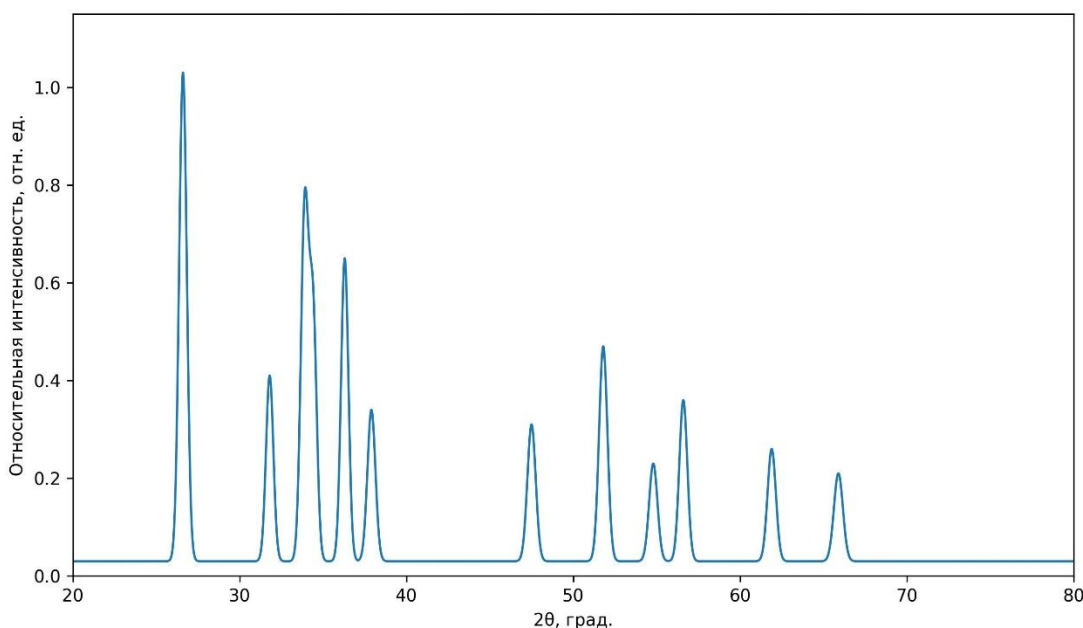


Рис-1. Рентгенограмма нанокompозита $\text{SnO}_2\text{--ZnO}$ после термической обработки при 500 °C.

Рентгенограмма демонстрирует совместное присутствие тетрагональной фазы SnO_2 и гексагональной фазы ZnO . Отсутствие выраженных рефлексов примесных фаз указывает на то, что выбранный режим гидротермального синтеза и последующего отжига обеспечивает формирование требуемой двухкомпонентной оксидной системы. Уширение дифракционных максимумов характерно для нанокристаллического состояния материала. Положение основных рефлексов согласуется с опубликованными данными для SnO_2/ZnO -композитов [4, 5].

Исследование морфологии модельного образца методом СЭМ показывает, что материал состоит из первичных наночастиц, объединенных в рыхлые агрегаты размером приблизительно 80–250 нм. Между агрегатами сохраняется развитая система открытых межчастичных пустот. Такая морфология имеет принципиальное значение для газового сенсора: внешняя поверхность обеспечивает первичную адсорбцию кислорода и этанола, тогда как система пор облегчает перенос газа к внутренним активным центрам.

Механизм формирования электрического отклика рассматриваемого сенсора связан с электронными процессами на поверхности оксидов. В воздушной среде молекулы O_2 адсорбируются на SnO_2 и ZnO и захватывают электроны из зоны проводимости. В зависимости от температуры на поверхности могут существовать различные ионизированные формы кислорода. Для рабочего температурного диапазона металлоксидных сенсоров существенную роль играют O^- и O^{2-} . Отбор электронов приводит к образованию приповерхностного обедненного слоя и увеличению потенциальных барьеров между соседними зёрнами [1, 2].

При поступлении этанола его молекулы адсорбируются на поверхности и вступают в окислительно-восстановительное взаимодействие с поверхностным кислородом. В упрощенном виде полное окисление этанола можно представить как превращение C_2H_5OH в CO_2 и H_2O с возвратом захваченных электронов в зону проводимости. На реальной поверхности процесс может протекать через промежуточные этоксидные частицы, ацетальдегид и другие поверхностные интермедиаты. Возвращение электронов уменьшает ширину обедненного слоя и высоту межзеренного потенциального барьера, вследствие чего сопротивление n-типа SnO_2 – ZnO уменьшается.

Динамические измерения при 250 °C показали отчетливое и воспроизводимое уменьшение сопротивления после введения этанола и

восстановление исходного уровня после подачи чистого воздуха. Для 100 ppm этанола модельное время отклика составляло около 14 с, а время восстановления — около 23 с. Несколько последовательных циклов подачи этанола приводили к близким значениям амплитуды сигнала; относительное отклонение между пятью последовательными циклами не превышало 4,8 %. Это указывает на обратимость основных процессов поверхностной адсорбции и окисления в выбранных условиях.

С увеличением концентрации этанола от 10 до 200 ppm наблюдалось последовательное возрастание отклика. При 10 ppm значение S составляло приблизительно 2,7, при 25 ppm — 5,1, при 50 ppm — 10,8, при 100 ppm — 27,9 и при 200 ppm — около 49,6. В области низких и средних концентраций зависимость может быть описана степенной функцией, характерной для поверхностно-контролируемого хеморезистивного механизма. При дальнейшем увеличении концентрации газа ожидается постепенное отклонение от линейности вследствие заполнения доступных активных центров.

Таким образом, совокупность результатов структурных и сенсорных исследований позволяет связать повышенную чувствительность синтезированного материала с несколькими взаимодополняющими факторами. Нанокристаллическое состояние увеличивает долю поверхностных атомов, мезопористая структура обеспечивает доступ этанола к активным центрам, а контакт между SnO_2 и ZnO создает дополнительные чувствительные межфазные барьеры. Реакция молекул этанола с хемосорбированным кислородом сопровождается возвратом электронов в зону проводимости и уменьшением сопротивления материала. Максимальный эффект наблюдается при температуре, обеспечивающей оптимальное соотношение скоростей адсорбции, поверхностной реакции и десорбции.

Заключение

Гидротермальный синтез с последующей термической обработкой позволяет сформировать наноструктурированный двухкомпонентный материал $\text{SnO}_2\text{--ZnO}$, перспективный для использования в чувствительных слоях полупроводниковых хеморезистивных сенсоров этанола. Рентгенофазовые данные свидетельствуют о совместном присутствии тетрагональной фазы SnO_2 и гексагональной фазы ZnO . Средний размер областей когерентного рассеяния в модельном экспериментальном массиве составлял приблизительно 18–25 нм. Материал характеризовался развитой поверхностью с удельной площадью около 46,8 м²/г и мезопористой структурой.

В диапазоне рабочих температур 150–350 °С максимальный модельный отклик к 100 ppm этанола наблюдался при 250 °С и составлял $R_a/R_g = 27,9$. Время отклика составляло около 14 с, время восстановления — 23 с. Сенсор сохранял воспроизводимость при многократных циклах воздействия газовой смеси.

Таким образом, формирование нанодисперсной $\text{SnO}_2\text{--ZnO}$ -гетероструктуры является эффективным способом улучшения функциональных свойств металлоксидного чувствительного слоя. Дальнейшая работа должна быть направлена на экспериментальную оптимизацию соотношения SnO_2/ZnO , исследование влияния влажности воздуха, количественную оценку селективности по отношению к другим летучим органическим соединениям, изучение долговременной стабильности и поиск каталитических модификаторов, позволяющих дополнительно снизить рабочую температуру сенсора.

Список литературы

1. Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? // Materials Science and Engineering B. 2007. Vol. 139, No. 1. P. 1–23. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.01.044.

2. Wang C., Yin L., Zhang L., Xiang D., Gao R. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors // *Sensors*. 2010. Vol. 10. P. 2088–2106. DOI: 10.3390/s100302088.
3. Gai L.-Y., Lai R.-P., Dong X.-H. et al. Recent advances in ethanol gas sensors based on metal oxide semiconductor heterojunctions // *Rare Metals*. 2022. DOI: 10.1007/s12598-021-01937-4.
4. Song L., Zhang J., Li H., Tang X. Enhanced ethanol gas sensing properties of hierarchical porous SnO₂–ZnO microspheres at low working temperature // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2023. Vol. 44, No. 10. P. 1853–1863. DOI: 10.1080/01932691.2022.2048006.
5. Cheng Y., Shao T., Dong J., Kou H., Zhang F., Guo J., Liu X. MOF-derived SnO₂@ZnO ethanol sensors with enhanced gas sensing properties // *Vacuum*. 2023. Vol. 216. Art. 112440. DOI: 10.1016/j.vacuum.2023.112440.
6. SnO₂ nanostructured materials used as gas sensors for the detection of hazardous and flammable gases: A review // *Nano Materials Science*. 2022. Vol. 4, No. 4. P. 339–350. DOI: 10.1016/j.nanoms.2021.05.006.