

Импеданс-спектроскопия ультрадисперсной керамики SnO₂ с варьируемым размером кристаллитов

© Р.Б. Васильев[¶], С.Г. Дорофеев, М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова, А.М. Гасков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Химический факультет),
119992 Москва, Россия

(Получена 23 марта 2005 г. Принята к печати 8 апреля 2005 г.)

Импеданс нанокристаллической керамики SnO₂ со средним размером кристаллитов d от 3 до 43 нм исследован в диапазоне частот от 1 до 10⁶ Гц при температурах от 25 до 300 °С в атмосфере сухого кислорода. Анализ экспериментальных данных, проведенный с использованием графоаналитического метода, позволил разделить вклады в проводимость, обусловленные объемом зерен и межкристаллитными границами. Показано, что по характеру проводимости исследованные образцы можно условно разделить на две группы. Для образцов со средним размером нанокристаллитов $d < 25$ нм процессы переноса заряда практически полностью определяются межкристаллитными границами. В образцах с большим d вклад объема зерен сопоставим с вкладом в проводимость границ кристаллитов.

PACS: 72.80.Tm

1. Введение

Нанокристаллические оксиды металлов широко используются для создания электрохимических устройств, газовых сенсоров, солнечных батарей, оптоэлектронных преобразователей [1–4]. Проводимость таких материалов зависит как от объемных характеристик монокристаллического зерна (отклонение от стехиометрии, наличие легирующих примесей, степень совершенства структуры), так и от состояния межзеренных границ и пористости материала [5]. В ультрадисперсной керамике одним из ключевых параметров, регулирующих соотношение между вкладами в проводимость от объема зерен, поверхности и границ раздела, является размер нанокристаллитов [6]. Вклад от границ кристаллитов представляется особенно важным при использовании нанокристаллических оксидов в качестве газовых сенсоров. Одним из наиболее информативных инструментов исследования проводимости ультрадисперсных систем является спектроскопия полного импеданса. Анализ годографов полного импеданса в рамках метода эквивалентных схем позволяет разделить вклады в проводимость от межкристаллитных границ и объема зерен [7,8].

Следует отметить, что эта проблема не является простой ввиду наличия многих факторов, способных повлиять на механизм проводимости ультрадисперсной керамики в целом. Поэтому задачей работы было установить корреляцию между средним размером кристаллитов и соотношением между компонентами проводимости, обусловленными объемом зерен и границами раздела. С этой целью условия эксперимента были выбраны таким образом, чтобы обеспечить унифицированную процедуру изготовления керамики и последующих электрофизических измерений, минимизировать ионную проводимость, связанную с наличием адсорбированной воды в образцах, провести измерения

в широком температурном интервале и исследовать влияние отжига в кислороде на модификацию годографов импеданса.

2. Образцы и методики измерения

Нанокристаллические образцы SnO₂ синтезированы осаждением гелей α -оловянной кислоты из водных растворов SnCl₄ с последующей сушкой при 100 °С. Полученные порошки гидратированных оксидов отжигались на воздухе в температурном интервале 300–1000 °С в течение 24 ч для получения нанокристаллических систем с разным размером кристаллитов [9]. Средний размер кристаллитов d определен из уширения рефлексов рентгеновской дифракции по соотношению Дебая–Шерера. Изменение температуры отжига позволило варьировать размер зерна в пределах от 3 до 35 нм. Также использован коммерческий препарат SnO₂ (фирма Merck) с размером кристаллитов 43 нм. Образцы керамики для электрофизических измерений прессовались под давлением 100 МПа в таблетки толщиной 1.4–2.4 мм и диаметром 8 мм. Золотые контакты на противоположные плоскости таблеток наносились методом вакуумного испарения.

Электрофизические измерения осуществлялись в ячейке с прижимными контактами при температурах от 25 до 300 °С в атмосфере осушенного кислорода. Все температурные зависимости снимались только в режиме охлаждения после отжига образцов в кислороде в течение 1 ч.

Высокочастотные эксперименты выполнены на импеданс-спектрометре Solartron 1255, совмещенном с потенциостатом Solartron 1287. Амплитуда синусоидального сигнала составила 10–100 мВ, диапазон сканирования частоты 1–10⁶ Гц. Частотная зависимость комплексного сопротивления Z анализировалась графоаналитическим методом с использованием программного пакета ZView2.3 (Scribner Associates). Ошибка аппроксимации

[¶] E-mail: romvas@inorg.chem.msu.ru
Fax: (095) 939 09 98

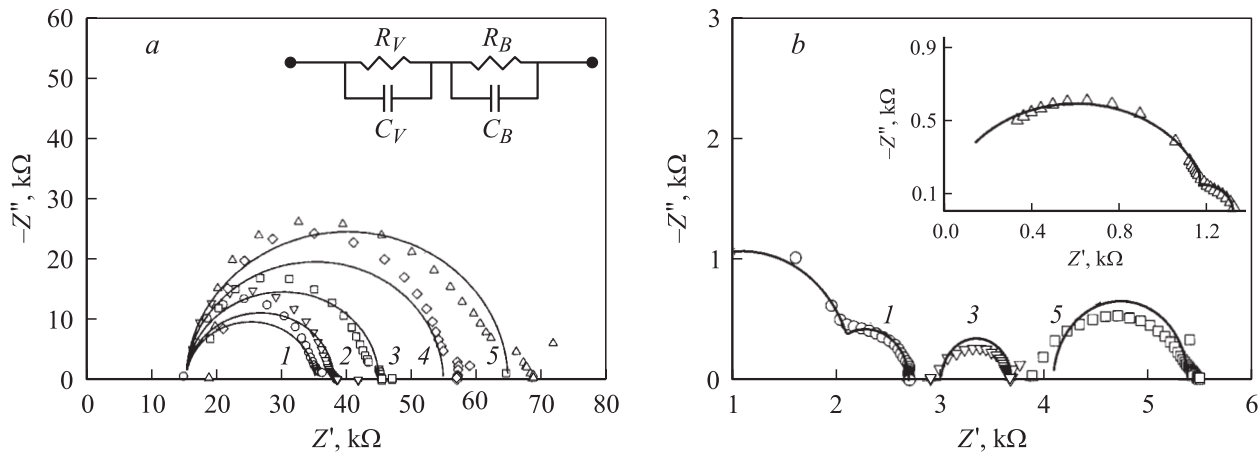


Рис. 1. Модификация годографа импеданса при отжиге в кислороде образцов SnO₂ с размером кристаллитов 3 (а) и 35 нм (b) при выдержке в течение 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 50 мин. (5). $T = 300^\circ\text{C}$. Линии — результат аппроксимации эквивалентной схемой. На вставках: а — эквивалентная схема, используемая для моделирования, где R_V, C_V — высокочастотные сопротивление и емкость, R_B, C_B — низкочастотные сопротивление и емкость; б — годограф импеданса образца с размером кристаллитов 35 нм при $T = 20^\circ\text{C}$ до отжига в кислороде.

составила $\sim 1\%$. Данные частотной зависимости комплексного сопротивления представлены в координатах Найквиста $Z' - iZ''$, где Z' — действительная компонента, Z'' — мнимая компонента Z .

3. Результаты измерений

На рис. 1 показана модификация импеданс-спектров для двух образцов с размерами нанокристаллитов 3 (а) и 35 нм (b) в условиях отжига в кислороде при температуре $T = 300^\circ\text{C}$. Точками показаны экспериментальные данные, сплошные линии — результат расчета графоаналитическим методом. Используемая для аппроксимации эквивалентная схема (вставка на рис. 1, а) включает низкочастотную (R_B, C_B) и высокочастотную (R_V, C_V) RC-цепочки. Параметры аппроксимации приведены в таблице. Годограф, показанный на рис. 1, а, является типичным для всех образцов с размером нанокристаллита менее 25 нм. Для данного типа образцов в частотном диапазоне $1 - 10^6$ Гц годограф представлен только низкочастотной полуокружностью, отвечающей $R_B C_B$ -цепоч-

ке, определение высокочастотной составляющей годографа ($R_V C_V$) требует более высоких частот переменного сигнала. Как видно из рис. 1, а, отжиг существенно изменяет параметры $R_B C_B$ -цепочки, при этом высокочастотное сопротивление R_V остается постоянным.

В образцах с большим размером нанокристаллитов в процессе отжига возрастает как высокочастотное сопротивление R_V , так и низкочастотное R_B (рис. 1, b). В случае, если величина R_B мала, появляется возможность зарегистрировать на годографе две полуокружности, например, в начале отжига (рис. 1, b, кривая 1) и при комнатной температуре до отжига в кислороде (рис. 1, b, вставка).

Модификация импеданс-спектров образцов с размерами нанокристаллита 3 (а) и 35 нм (b) при охлаждении после отжига в кислороде показана на рис. 2. Для образцов с $d < 25$ нм наблюдается хорошее согласие расчетных кривых с экспериментальными данными. При этом низкочастотное сопротивление R_B значительно увеличивается при уменьшении температуры. Для образцов с размером кристаллитов $d > 25$ нм типичным является поведение годографов, показанное на рис. 1, b. В этом

Параметры аппроксимации импеданс-спектров образцов при отжиге в кислороде

d , нм	Температура съемки, $^\circ\text{C}$	Выдержка в кислороде, мин	R_B , кОм	C_B , пФ	R_V , кОм	C_V , пФ
3	300	10	15.0	—	20.0	24
	300	20	15.3	—	22.2	22
	300	30	16.4	—	28.5	19
	300	40	17.0	—	40.7	16
	300	50	17.1	—	48.1	16
	35	25	нет	1.1	200	0.20
300		10	2.1	31	0.52	3200
300		30	3.0	—	0.59	2600
300		50	4.1	—	1.20	1400

случае значения сопротивления в высокочастотной (R_V) и низкочастотной (R_B) областях сопоставимы и при охлаждении наблюдается увеличение как R_B , так и R_V .

Температурные зависимости сопротивлений R_B и R_V для всех образцов представлены на рис. 3. Для удобства на оси сопротивлений отложены относительные величины, при этом сопротивления R нормированы на соответствующее значение при 300°C (573 K). Проводимость является активационной во всем интервале температур. Энергии активации E_A рассчитаны по формуле $R \propto \exp(E_A/kT)$. С уменьшением размера кристаллитов величина E_A , определенная для низкочастотных значений R_B , возрастает от 0.61 эВ в образце с $d = 43\text{ нм}$

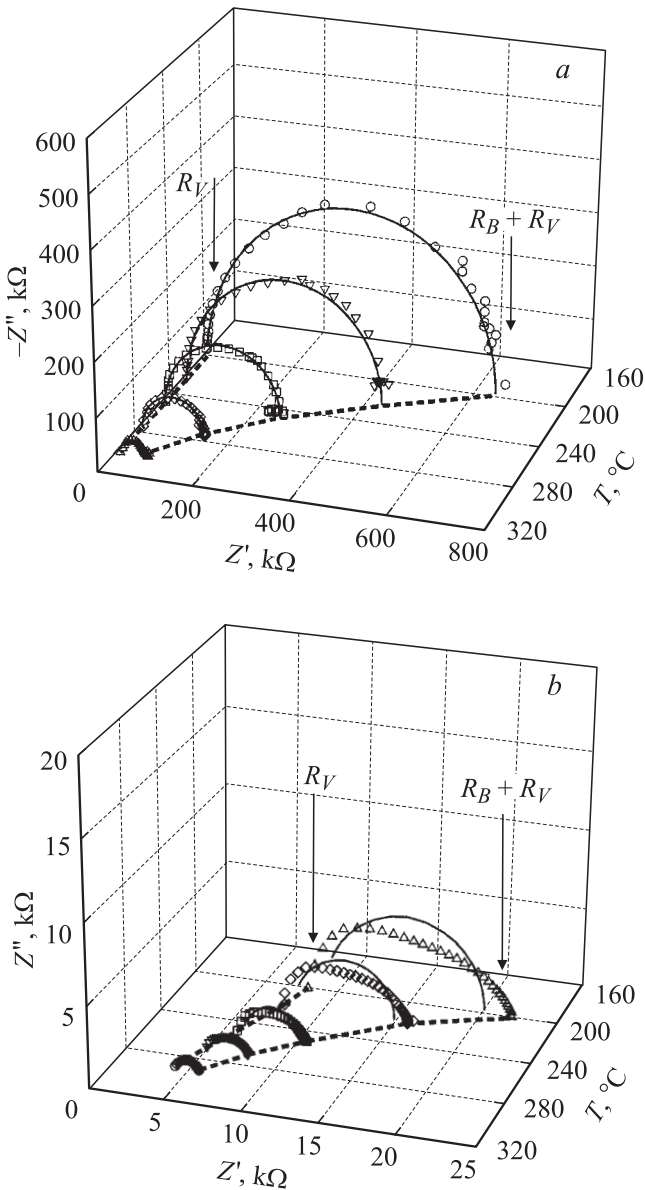


Рис. 2. Температурные зависимости годографов импеданса для образцов SnO_2 с $d = 3$ (a) и 35 нм (b). Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — результат аппроксимации эквивалентной схемой.

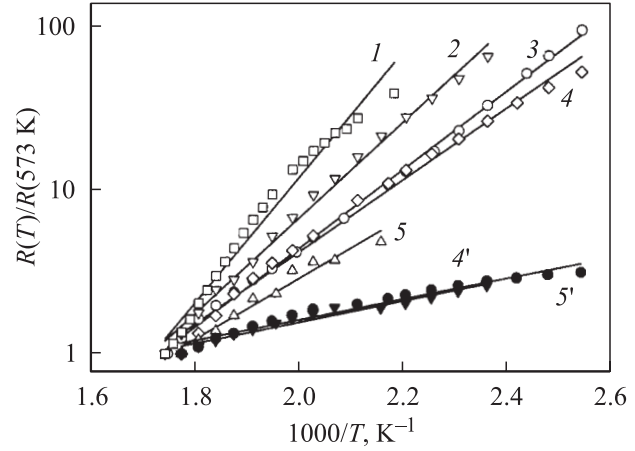


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивлений R_B (точки 1–5) и R_V (точки 4', 5') для образцов с размером кристаллитов 3 (1), 9 (2), 22 (3) 35 (4, 4') и 43 нм (5, 5'). Линии — результат аппроксимации активационной зависимостью.

до 1.18 эВ в образце с $d = 3\text{ нм}$. Энергия активации высокочастотного R_V составляет $\sim 0.21\text{ эВ}$ и не зависит от размера кристаллитов.

4. Обсуждение результатов

Исследование импеданса ультрадисперсной керамики показывает, что годограф представляет собой либо смещенную вдоль оси Z' полуокружность, либо сдвоенные полуокружности. Этот результат предполагает аппроксимацию простейшей эквивалентной схемой, включающей $R_B C_B$ - и $R_V C_V$ -цепочки (рис. 1, a, вставка). Можно предположить, что низкочастотный контур $R_B C_B$ отвечает процессам транспорта носителей через границы зерен. В пользу этого факта говорит изменение энергии активации при изменении размера кристаллитов. Ранее при исследовании нанокристаллических пленок SnO_2 было установлено, что активационный характер проводимости в нанокристаллическом SnO_2 , как правило, является следствием активации на порог подвижности [10]. При этом соответствующие энергии определяются амплитудой модуляции зонного рельефа, зависящей от высоты барьеров на межкуристаллитных границах. Для керамики SnO_2 с микрометровыми размерами зерен увеличение парциального давления кислорода в газовой фазе приводит к увеличению высоты межкуристаллитных барьеров [11]. Экспериментально обнаруженное увеличение энергии активации E_A при уменьшении размера, по-видимому, связано с увеличением концентрации хемосорбированного кислорода.

Высокочастотный контур $R_V C_V$ может отвечать проводимости объема кристаллитов. Энергия активации проводимости в данном случае не зависит от размера зерна (рис. 3) и близка к энергии ионизации вакансий кислорода [12]. Наблюдать вклад в проводимость, обусловленный объемом кристаллитов, можно в случае,

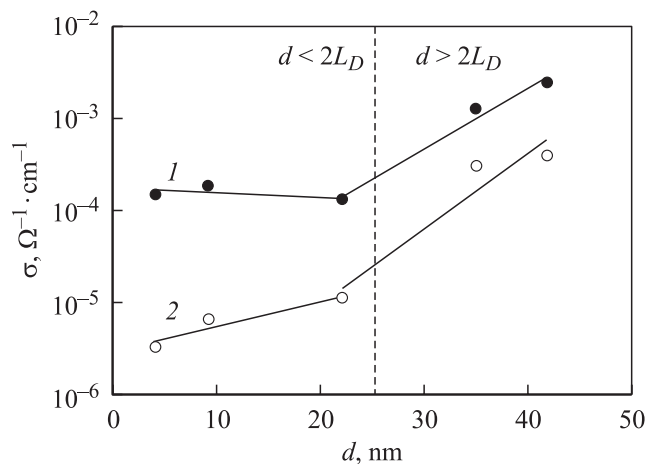


Рис. 4. Зависимость проводимости границ кристаллитов σ_B (1) и объема кристаллитов σ_V (2) от размера кристаллитов. $T = 300^\circ\text{C}$.

если толщина обедненного слоя $L_D < d/2$. Согласно литературным данным [13–15], толщина обедненного слоя в ультрадисперсной керамике SnO₂ при температурах от 25 до 400°C варьируется в пределах от 3 до 20 нм. В работе [16] приводятся результаты моделирования, подтверждающие, что для керамики SnO₂ полное обеднение объема зерна носителями наблюдается при размере кристаллитов менее 10 нм. На рис. 4 представлена зависимость удельной проводимости σ , рассчитанной из величин R_B и R_V , от размера кристаллитов. Для образцов с $d < 25$ нм наблюдается слабая зависимость величины σ_B (проводимость границ кристаллитов) от d , при этом σ_V (проводимость объема зерен) остается постоянной. Важно отметить, что для данного типа образцов величина σ_V при отжиге в кислороде также является неизменной. В то же время при $d > 25$ нм увеличиваются как σ_B , так и σ_V .

Проведенное исследование позволяет сделать вывод о том, что в керамике с размером кристаллитов менее 25 нм объем нанокристаллита полностью обеднен носителями заряда и процессы транспорта определяются межкристаллитными границами. При увеличении размера кристаллитов выше 25 нм в процессах переноса носителей участвуют и межкристаллитные границы, и объем кристаллитов.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 03-03-32586.

Список литературы

- [1] R.G. Gordon. Mater. Res. Soc. Bull., **25**, 52 (2000).
- [2] B.G. Lewis, D.C. Paine. Mater. Res. Soc. Bull., **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. McLachlan, T.O. Mason. J. Electroceram., **3**, 7 (1999).
- [8] M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis, A.J. Burggraaf. Sol. St. Ionics, **6**, 159 (1982).
- [9] M.N. Rumyantseva, O.V. Safonova, M.N. Boulova, L.I. Ryabova, A.M. Gaskov. Russ. Chem. Bull., **52**, 1151 (2003).
- [10] O.V. Safonova, M.N. Rumyantseva, L.I. Ryabova, M. Labeau, G. Delabouglise, A.M. Gaskov. Mater. Sci. Eng. B, **85**, 43 (2001).
- [11] J.F. McAlleer, P.T. Moseley, J.O. Norris, D.E. Williams. Chem. Soc. Faraday Trans., **83**, 1323 (1987).
- [12] C.G. Fonstad, R.H. Rediker. J. Appl. Phys., **42**, 2911 (1971).
- [13] C. Malagu, V. Guidi, M. Stefanovich, M.C. Carrota, G. Martinelli. J. Appl. Phys., **91**, 808 (2002).
- [14] V. Demarne, A. Grisel, R. Sanjines, D. Rosenfeld, F. Levy. Sens. Actuators B, **7**, 704 (1992).
- [15] R.B. Vasiliev, M.N. Rumyantseva, S.G. Dorofeev, Yu.M. Potashnikova, L.I. Ryabova, A.M. Gaskov. Mendeleev Commun., **14**, 167 (2004).
- [16] C. Malagu, M.C. Carrota, S. Galliera, V. Guidi, T.G.G. Maffei, G. Martinelli, G.T. Owen, S.P. Wilks. Sens. Actuators B, **103**, 50 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Impedance spectroscopy of the ultradisperse SnO₂ ceramic with variable grain size

R.B. Vasiliev, S.G. Dorofeev, M.N. Rumyantseva, L.I. Ryabova, A.M. Gaskov

M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, 119992 Moscow, Russia

Abstract The impedance spectra of SnO₂ ultradisperse ceramics have been investigated in the frequency range of 1–10⁶ Hz, at temperatures 25 < T < 300°C under dry oxygen atmosphere. The mean grain size d of the ceramic samples varied within 3–43 nm. Contributions to conductivity related to the grain volume and grain boundaries were estimated with use of a graphoanalytical technique. In accordance with the impedance spectra character, the samples may be divided into two groups. For the samples with d less than 25 nm grain boundaries give the major contribution to the electric transport. For the samples with larger d , the contributions of the grain volume and grain boundaries to the conductivity are of the same order.