

Н. В. Богомазова, доцент; Е. Н. Борушко, студент;  
Ю. В. Половцева, студентка

**ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
СИСТЕМ  $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3 - \text{VO}_2$  И  $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3 - \text{WO}_3$**

Ceramic samples of composites  $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3 - \text{VO}_2$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3 - \text{WO}_3$  are obtained. Temperature dependence of DC resistance and sensory properties for presence of acetylacetone, *p*-xylene, ethanol, decane, 1,4-dioxane, dimethylformamide, ammonia were studied for the samples. The highest sensitivity to presence of small amounts of active gases (acetylacetone, ethanol, ammonia) in the air is fixed for the composite with 10 % molar manganite and 90 % molar  $\text{VO}_2$  or  $\text{WO}_3$  content.

В последнее время появляется все больше работ по созданию композиционных материалов для формирования чувствительных слоев полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа [1, 2]. Гомогенные оксидные материалы достаточно хорошо зарекомендовали себя в указанных устройствах благодаря их высокой чувствительности и простоте. Вместе с тем остается нерешенной проблема стабильности во времени и воспроизводимости свойств чувствительных элементов на основе хорошо изученных оксидов  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и других. Заметим, что развитие нанотехнологий, обеспечивающих переход от микроструктурных к наноструктурным (а с физической точки зрения к наноразмерным или квантоворазмерным) материалам, с одной стороны, способствует увеличению чувствительности сенсоров за счет значительного увеличения протяженности раздела зерен, а следовательно, активной структурной составляющей материала. С другой стороны, эта же наноструктурность имеет негативные последствия в рассматриваемых системах. Так, невысокую стабильность чувствительных элементов связывают, например, с процессами рекристаллизации материалов при работе, что особенно сильно проявляется в условиях повышенных температур. Кроме того, слабой стороной высокоэффективных однофазных чувствительных элементов является низкая селективность. В качестве одного из путей дальнейшего совершенствования оксидных сенсорных систем рассматривается создание гетерогенных структур и композиционных оксидных материалов. Структурно-химическое усложнение подобных систем затрудняет диффузионный обмен на границе зерен и замедляет процесс укрупнения кристаллитов. В том случае, если один из оксидов вступает в селективное химическое взаимодействие с определенными молекулами в га-

зовой фазе, неоднородная двухфазная система  $\text{Me}^*\text{O} - \text{Me}^{**}\text{O}$  может представлять собой прототип селективного сенсорного устройства, включающий в себя два обязательных компонента: чувствительный элемент  $\text{Me}^*\text{O}$  и преобразователь (трансдуктор)  $\text{Me}^{**}\text{O}$  [3].

Особенностью изучаемых нами двойных систем  $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3 - \text{VO}_2$  и  $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3 - \text{WO}_3$  является то, что оба компонента системы характеризуются наличием перехода металл – полупроводник (или полупроводник – металл) при температурах начала такого перехода чуть ниже комнатной ( $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ) или заметно выше комнатной ( $\text{VO}_2$ ) [4]. В температурном интервале 300–500 К оба компонента проявляют полупроводниковую проводимость, но разного типа ( $\text{VO}_2$  и  $\text{WO}_3$  – *n*-типа, а  $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  – *p*-типа). Эти особенности по нашему мнению могут положительно сказаться на сенсорных свойствах композиционного материала по следующим причинам:

1) совмещение материалов с различной температурой перехода позволяет расширить область электронно-структурной подвижности материала, которая способствует повышению чувствительности к присутствию активных газов в окружающей среде;

2) создание микроконтактов материалов с различным типом проводимости (то есть микро-*p-n*-переходов) приводит к образованию областей пространственного заряда на поверхности контактирующих зерен, которые обеднены носителями заряда и формируют процессы электропереноса в материале. Электросопротивление таких структур неомически зависит от внешних полевых воздействий, которые могут локально возникать, например, при поляризации адсорбированных из окружающей среды газовых молекул в микрокристаллической матрице;

3) образующиеся контакты различных оксидных материалов являются гетероперехо-



дами, поскольку используемые материалы имеют различную ширину запрещенной зоны (около 1 эВ для манганита, около 1,5–2 эВ для  $\text{VO}_2$ , около 2,5 эВ для  $\text{WO}_3$ ). При возникновении полевого смещения таких переходов, как известно, происходит эффективная односторонняя инжекция основных носителей из широкозонного полупроводника в узкозонный. В нашем случае это означает, что возможна полевая инжекция электронов из оксидов  $\text{VO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  в манганит, что приводит к дополнительному обеднению носителями приконтактных областей материалов.

В данной серии композитов  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3 - \text{VO}_2$  (V) и  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3 - \text{WO}_3$  (W) были учтены результаты предыдущей серии по материалам  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{VO}_2$  и  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{WO}_3$ , которые показали, что наибольшую чувствительность к изученным активным газам проявили композиты с 10%-ным содержанием свинецсодержащего манганита лантана. В новой серии мы ограничились составами, которые включали до 40 мольных % замещенного манганита лантана. При этом был использован манганит состава  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ , который демонстрировал повышенную чувствительность из изученной серии индивидуальных замещенных манганитов лантана. В данной серии преследовалась цель подтверждения «композитных» эффектов увеличения чувствительности на других манганитах, а также цель оптимизации состава композита с учетом ранее полученных результатов.

Композиты с разным мольным содержанием (100, 95, 90, 85, 80, 70, 60) простых оксидов  $\text{VO}_2$  (серия V) или  $\text{WO}_3$  (серия W) были синтезированы из полученного ранее манганита указанного состава по керамической технологии (табл. 1, 2). Пленки наносились на ситаловые подложки из спиртовых суспензий (содержание твердой фазы составляло около 0,5 г/мл) и отжигались в следующих режимах:

1) система V – в среде азота при температуре 873 К в течение 3 часов;

2) система W – в воздушной среде при температуре 1073 К в течение 2 часов.

Толщина пленок, измеренная с помощью профилографа, составила 20–50 мкм.

Исследования с помощью оптической микроскопии указывают на разделение фаз в полученных материалах. Причем с увеличением содержания манганита уменьшается размер структурных сегментов матричной фазы простого оксида. Это способствует увеличению протяженности межзеренных границ и соответ-

ственно протяженности каналов электропереноса в керамических образцах, что является скорее благоприятным, чем нежелательным эффектом в свете сенсорного приложения таких материалов. Особенно явно это зафиксировано для системы  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3 - \text{WO}_3$ .

Рентгенофазовый анализ композитов также указывает на гетерофазное состояние полученных объектов. Рентгенограммы содержат рефлексы фазы простого оксида и в ряде случаев перовскитной структуры. С ростом содержания манганита увеличивается интенсивность рефлексов перовскитной фазы и уменьшается количество пиков, соответствующих простому оксиду. При этом не наблюдается значительного смещения рефлексов отдельных компонентов от линий индивидуальной фазы. Это свидетельствует в пользу отсутствия химического взаимодействия между компонентами полученных композитов и является подтверждением композиционности исследуемых на данном этапе материалов. Рассчитанные параметры кристаллической решетки фаз, образующих композит, не позволили зафиксировать монотонную закономерность между изменением содержания манганита и количественными характеристиками структуры. В изученной серии параметры изменяются немонотонно и незначительно. Анализируя данные исследования температурных зависимостей электросопротивления образцов системы V, отметим, что по абсолютному значению сопротивления они разделились на две группы: низкоомную с  $R \approx 1\text{--}10$  кОм (при содержании манганита до 20 мольных %) и высокоомную с  $R \approx 10^{11}\text{--}10^{12}$  Ом (при содержании манганита 20–40%). Это очевидно связано с неспеченным состоянием манганита в композите, поскольку использованные температуры спекания недостаточны для обеспечения эффективного спекания перовскитной фазы манганита, а индивидуальные компоненты этой системы проявляют при комнатной температуре сопротивление порядка 10–100 Ом. Композиты продемонстрировали изменение сопротивления на 2–3 порядка в диапазоне температур 300–600 К. Температурные зависимости коэффициента Зеебека указывают на несменный отрицательный знак основных носителей во всех изученных образцах. Это свидетельствует о том, что процесс электропереноса осуществляется по фазе простого оксида. Абсолютные значения коэффициента Зеебека увеличиваются с ростом содержания манганита. Температурные зависимости этой величины имеют монотонный убывающий вид, характерный для полупроводников.

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки фазы  $\text{VO}_2$  в композитах системы V

Состав	a, Е	b, Е	c, Е	V, Е <sup>3</sup>
V90	4,8986	9,3843	2,9143	133,97
V80	4,8958	9,3752	2,9110	133,612
V70	4,8942	9,3730	2,9059	133,303
V60	4,8890	9,3568	2,9044	132,863

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки фазы  $\text{WO}_3$  в композитах системы W

Состав	a, А	b, А	c, А	V, А <sup>3</sup>
W90	7,3779	7,5058	3,8604	213,781
W80	7,41	7,5248	3,8195	213,111
W70	7,3581	7,5253	3,8449	212,899
W60	7,3555	7,4802	3,8289	210,665

Исследование чувствительности полученных композиционных материалов к присутствию активных газов показало, что в изученном диапазоне составов, как и в первой серии, наиболее высокий отклик проявил композит с 10%-ным мольным содержанием манганита. Отметим также, что практически во всех случаях для этой системы чувствительность композитов была выше, чем характеристики индивидуального диоксида ванадия, который в наших экспериментах изменял свое сопротивление при напуске активного газа лишь на несколько процентов. Приведенные данные (табл. 3) аналогичны результатам серии  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{VO}_2$ . Двухкратное уменьшение сопротивления было зафиксировано при напуске паров ацетилацетона. Отметим здесь, что при исследованиях чувствительности замещенных манганитов лантана, которые проявляли проводимость *p*-типа, сопротивление образцов увеличивалось очевидно за счет уменьшения концентрации носителей заряда. Уменьшение сопротивления композита, проявляющего проводимость *n*-типа, возможно при возникновении дополнительных электро-

нов проводимости. Такое изменение концентрации носителей заряда может происходить при адсорбции и поверхностном окислении ацетилацетона (равновесной смеси кетонной и енольной форм) кислородом воздуха с образованием уксусной кислоты.

В изученной серии образцы системы  $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3 - \text{WO}_3$  обнаружили высокое сопротивление при комнатной температуре порядка  $10^{11} - 10^{12}$  Ом. Сопротивление образцов аналогично предыдущей серии монотонно увеличивалось с ростом содержания манганита. В результате увеличение количества неспеченной фазы повышает сопротивление материала. Температурный коэффициент электросопротивления во всех случаях был отрицательным, что соответствует полупроводниковой проводимости. Абсолютное значение этого коэффициента монотонно уменьшалось в ростом количества манганита. Так, если составы с 5–20%-ным содержанием манганита в интервале температур 290–550 К изменяли сопротивление на 5–6 порядков, то композиты с 30–40%-ным содержанием манганита только на 2–3 порядка.

Таблица 3

Сравнительная характеристика сенсорных свойств композитов на основе  $\text{VO}_2$  для двух серий

Природа активного газа	0.1 $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - 0.9\text{VO}_2$ (серия 1)		0.1 $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3 - 0.9\text{VO}_2$ (серия 2)	
	$R/R_x$		$R/R_x$	
	453 К	523 К	453 К	523 К
Ацетилацетон	2,17	2,37	1,8	2,0
Этанол	2,03	2,06	1,23	1,12
Аммиак	1,03	1,04	1,09	1,22



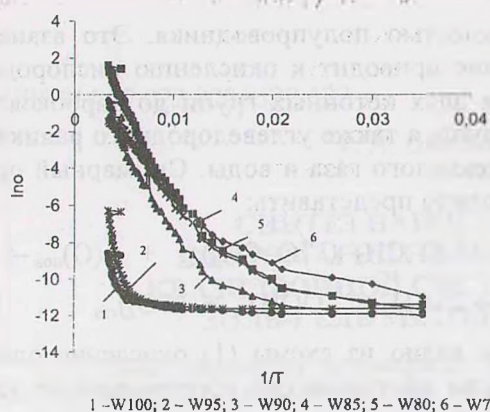


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности композитов системы

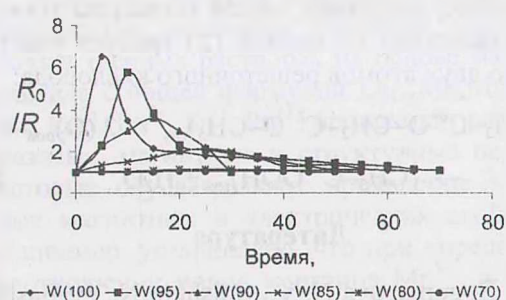


Рис. 2. Отклик композитов системы при напуске паров ацетилацетона (500 ppm) при 300°C

В данной серии результаты по первому циклу изучения чувствительности, то есть при первом напуске активного газа в измерительную ячейку, свидетельствовали о том, что более высокой чувствительностью в сравнении с композитом обладает индивидуальный оксид  $WO_3$  (рис. 2). Однако в наших экспериментах эта высокая чувствительность индивидуального  $WO_3$  оказалась нестабильной. Так, при напуске паров ацетилацетона от первого к пятому напуску отклик изменился более, чем в 3 раза. Вместе с тем менее высокая чувствительность, например, состава  $0.1 La_{0.6}Pb_{0.3}Sr_{0.1}MnO_3 - 0.9 WO_3$  в аналогичных условиях изменилась только в 1,3 раза. Кроме того, уже с третьего цикла композит характеризовался более высокой

чувствительностью, чем индивидуальный оксид. В изученном диапазоне температур (300–600 К) композиционные слои продемонстрировали монотонно возрастающую зависимость величины отклика от температуры для всех изученных активных газов. Характеризуя регенеративную способность образцов, можно отметить, что практически во всех случаях при циклическом напуске паров активных газов в конце цикла сопротивление образцов возвращалось к исходному значению. Время отклика изменялось в зависимости от содержания манганита в композите. При увеличении этого содержания время собственно отклика, то есть в наших случаях время уменьшения сопротивления, увеличивалось от 5 до 20–30 секунд. Время релаксации, то есть время увеличения сопротивления до исходного значения, увеличивалось от 10 до 30–40 секунд.

Сравнение результатов по композитам двух серий (табл. 4) свидетельствует о несколько более низкой чувствительности образцов последней серии, что наблюдалось и для системы  $La_{0.6}Pb_{0.3}Sr_{0.1}MnO_3 - VO_2$ . Однако отклик сопротивления на присутствие паров активного газа в данной серии был более стабильным.

Таким образом, суммируя полученные результаты по пленочным композиционным образцам систем  $La_{0.6}Pb_{0.3}Sr_{0.1}MnO_3 - VO_2$ ,  $La_{0.6}Pb_{0.4}MnO_3 - VO_2$ ,  $La_{0.6}Pb_{0.3}Sr_{0.1}MnO_3 - WO_3$ ,  $La_{0.6}Pb_{0.4}MnO_3 - WO_3$ , можно отметить:

1) в обеих системах наибольшую чувствительность проявил композит с 10%-ным мольным содержанием манганита, а также в ряде случаев композит с 5%-ным содержанием манганита. Такой результат указывает на то, что благоприятные эффекты гетерогенности материала (а именно уменьшение размера зерна, снижение процессов перекристаллизации, образование обедненных областей в полупроводниковой матрице основного компонента за счет образования гетерогенного *p-n*-перехода) наиболее результативно проявляются при небольших содержаниях перовскитной фазы *p*-типа, которая в наших образцах находилась в неспеченном состоянии;

Таблица 4  
Сравнительная характеристика сенсорных свойств композитов на основе  $WO_3$  для двух серий

Природа активного газа	0.1 $La_{0.6}Pb_{0.4}MnO_3 - 0.9 WO_3$ (серия 1)		0.1 $La_{0.6}Pb_{0.3}Sr_{0.1}MnO_3 - 0.9 WO_3$ (серия 2)	
	$R/R_x$		$R/R_x$	
	453 К	523 К	453 К	523 К
Ацетилацетон	1,46	5,9	2,2	3,25
Этанол	1,05	3,30	1,2	1,91
Аммиак	1,03	1,33	1,14	1,3

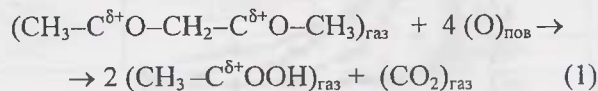
2) увеличение содержания манганита снижает быстродействие чувствительного слоя и увеличивает продолжительность релаксационных процессов в чувствительном слое при прекращении напуска активного газа;

3) среди изученных газов наибольшая чувствительность наблюдалась при напуске в измерительную ячейку паров ацетилацетона. Такой результат может быть связан с особенностями процессов окисления молекул газа, приводящих к обогащению полупроводника *n*-типа основными носителями. Мы склонны объяснить несравнимо высокую чувствительность датчика к присутствию паров ацетилацетона преимущественно амбидентностью молекулы

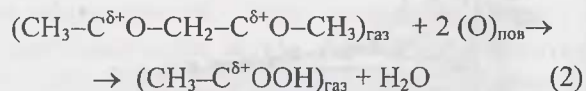


(то есть наличием двух реакционных электродефицитных центров) наряду с повышенной полярностью связи и протяженностью молекулы. Участие двух реакционных центров хорошо согласуется с результатами о самом высоком времени релаксации датчика к исходному сопротивлению при напуске паров ацетилацетона, что связано с прочностью «двойной» хемосорбции амбидентной частицы. Процессы окислительного катализа на полупроводниковых оксидных материалах, согласно развитым научным представлениям, включают стадии хемосорбции (возможно диссоциативной) исходных компонентов, взаимодействие с решеточным кислородом (в том числе с образованием металлорганических промежуточных комплексов), десорбция (возможно ассоциативная) продуктов окисления, окисление восстановленного полупроводникового катализатора за счет молекулярного кислорода из окружающей среды (воздуха) [5]. В случае ацетилацетона наличие в молекуле двух реакционно-адсорбционных центров (атомов углерода в кетонных группах со значительным положительным зарядом) увеличивает вероятность и эффективность взаимодействия органической молекулы с

поверхностью полупроводника. Это взаимодействие приводит к окислению кислородом оксида двух кетонных групп до карбоксильных групп, а также углеводородного радикала до углекислого газа и воды. Суммарный процесс можно представить:



Как видно из схемы (1) окисление одной молекулы ацетилацетона сопровождается удалением 4 атомов кислорода из решетки оксида, что приводит к возникновению дополнительных электронов проводимости в полупроводниковом чувствительном слое. В то же время окисление, например, одной молекулы этанола в соответствии со схемой (2) требует участия только двух атомов решеточного кислорода:



#### Литература

1. Bogomazova N. V., Shishkin N. Y., Bashkirov L.A. Research of sensory properties of the composites  $\text{La}_{0.6}\text{Pb}_{0.4}\text{MnO}_3 - \text{VO}_2$  for presence of gas actives in air // The 10<sup>th</sup> International Meeting on Chemical Sensors. – Tsukuba, Japan. – 2004. – P. 850–851.
2. Булова М. Н., Румянцева М. Н., Алианян А. С. Синтез и термодинамические исследования микро- и нанокристаллических систем  $\text{SnO}_2 - \text{WO}_3$  для газовых сенсоров // Сенсор. – 2002. – № 2. – С. 44–51.
3. Мешков Л. Л., Нестеренко С. Н. Синтез и исследование нанокомпозитов на основе полупроводниковых оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{WO}_3$  // Сенсор. – 2003. – № 1. – С. 32–39.
4. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. – 183 с.
5. Основы предвидения каталитического действия: Тр. IV Междунар. конгресса по катализу. – Т. 1. – М.: Наука, 1970. – 507 с.