

УДК 544.723+53.082.731

Е. А. Чижова, С. В. Шевченко, А. И. Клындюк
Белорусский государственный технологический университет

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ФЕРРОКУПРАТОВ ЛАНТАНА (ИТТРИЯ) – БАРИЯ

Изучена чувствительность керамических пленок состава $ABaCu(Fe,M)O_{5+\delta}$ ($A = La, Y$; $M = Mn, Fe, Co, Ni$) к наличию в атмосфере различных газообразных примесей. Установлена максимальная чувствительность пленок к наличию в воздухе паров C_2H_2OH , $1,4-C_4H_8O_2$ и других органических кислородсодержащих соединений (ОКС). Показана возможность использования твердых растворов феррокупратов редкоземельных элементов (РЗЭ) и бария в качестве материалов рабочих элементов химических сенсоров газов при детектировании в атмосфере следовых количеств паров ОКС, в т. ч. C_2H_2OH . Так, сенсор на основе полупроводниковых $YBaCu(Fe, Ni)O_{5+\delta}$ обладает высокой пороговой чувствительностью (10 ppm) к наличию в атмосфере паров $CH_3COCH_2COCH_3$ и C_2H_2OH , большим наклоном зависимости выходного сигнала сенсора от содержания анализируемой примеси в интервале 10^1-10^4 ppm и удовлетворительными динамическими характеристиками.

Ключевые слова: слоистые феррокупраты, твердые растворы, керамические пленки, химические полупроводниковые сенсоры газов.

E. A. Chizhova, S. V. Shevchenko, A. I. Klyndyuk
Belarusian State Technological University

GAS-SENSITIVE PROPERTIES OF THE LAYERED LANTHANUM (YTTRIUM) – BARIUM FERROCUPRATES

The sensitivity of ceramic films of the $ABaCu(Fe,M)O_{5+\delta}$ ($A = La, Y$; $M = Mn, Fe, Co, Ni$) composition to the presence of various gaseous impurities in the atmosphere was studied. The maximum sensitivity of the films to the presence of C_2H_2OH , $1,4-C_4H_8O_2$ and other organic oxygen-containing compounds (OCC) vapor in air has been established. The possibility of using ferrocuprates of rare-earth elements (REE) and barium solid solutions as materials of the working elements of chemical gas sensors when detecting trace amounts of OCC vapors in the atmosphere, including C_2H_2OH . Thus, a sensor based on semiconducting $YBaCu(Fe, Ni)O_{5+\delta}$ has a high threshold sensitivity (10 ppm) to the presence in the atmosphere of $CH_3COCH_2COCH_3$ and C_2H_2OH vapors, a large slope of the output signal of the sensor from the content of the analyzed impurity in the range of 10^1-10^4 ppm and satisfactory dynamic performance.

Key words: layered ferrocuprates, solid solutions, ceramic films, chemical semiconductor gas sensors.

Введение. Использование химических сенсоров является одним из наиболее эффективных способов мониторинга состояния окружающей среды, качества продуктов питания, диагностики физиологического состояния человека [1, 2]. Для детектирования в атмосфере воздуха различных газов широко применяют сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов, как простых – SnO_2 , TiO_2 , ZnO , WO_3 и др. [1, 3–5], так и сложных – $BaTiO_3$, $BaSnO_3$, $LaFeO_3$ и др. [3, 6–8].

Несмотря на значительное количество объектов, используемых для детектирования летучих примесей в атмосфере, проблема поиска новых газочувствительных высокоселективных материалов и разработки сенсоров на их основе является весьма актуальной [3, 4, 9]. Перспективными в этом отношении считаются соединения на основе оксидов металлов переменной валентности [3]. Учитывая приведенные в [4] данные о наличии у

высокотемпературного слоистого сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ высокой чувствительности к наличию в атмосфере окислов азота (NO_x), значительное внимание нужно уделить слоистым сложным оксидам семейства перовскита.

К последним относятся твердые растворы, образующиеся при замещении в структуре слоистых перовскитных феррокупратов $RBaCuFeO_{5+\delta}$ ($R = Y, PZЭ$) железа другими $3d$ -металлами, исследование сенсорных свойств которых представляет значительный научный и практический интерес.

В настоящей работе исследована чувствительность керамических пленок феррокупратов $ABaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ ($A = La, Y$; $M = Mn, Fe, Co, Ni$) к наличию в атмосфере различных газообразных примесей, а также рассмотрена возможность и перспективность использования изученных металлооксидов в качестве материалов рабочих элементов химических сенсоров газов.

Основная часть. Феррокупраты $YBaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ ($M = Mn, Co, Ni$) имеют тетрагональную структуру ($a = a_p = 0,384\text{--}0,388$ нм, $c \approx 2 \cdot a_p = 0,755\text{--}0,768$ нм), на воздухе термически стабильны и не претерпевают структурных фазовых превращений вплоть до 1273 К (коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) составляет $(13\text{--}14) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$); являются антиферромагнитными полупроводниками p -типа, электропроводность которых составляет $10^{-5}\text{--}10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 300 \text{ K}$, возрастает при замещении железа никелем или кобальтом и уменьшается при замещении железа марганцем; температура антиферромагнитного упорядочения (температура Нееля) для этих фаз близка к 450 К [10–12].

Структура твердых растворов $LaBaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ ($M = Mn, Co, Ni$) близка к кубической с параметром перовскитной ячейки $a = a_p = 0,392\text{--}0,393$ нм. Содержащийся в структуре феррокупратов лантана-бария слабосвязанный кислород ($\delta = 0,4\text{--}0,5$) на воздухе начинает интенсивно выделяться вблизи 673 К [13], что приводит к скачкообразному росту КЛТР, величина которого составляет $\approx 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $(20\text{--}21) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для температур ниже и выше 673 К соответственно [14]. Как и феррокупраты иттрия – бария, твердые растворы $LaBaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ являются полупроводниками p -типа [13], величина электрической проводимости которых при 300 К на воздухе составляет $\approx (10\text{--}20) \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, увеличиваясь в целом при частичном замещении железа марганцем или никелем и уменьшаясь при частичном замещении железа кобальтом [14].

Порошки феррокупратов $YBaCuFe_{1-x}M_xO_{5+\delta}$ ($x = 0,1, M = Mn, Co; x = 0,2, M = Ni$) и $LaBaCuFe_{0,9}M_{0,1}O_{5+\delta}$ ($M = Mn, Co, Ni$) получали керамическим методом из оксидов иттрия, лантана, марганца (III), кобальта (II, III), никеля (II), железа (III) и меди (II) и карбоната бария (квалификация исходных реагентов не ниже х. ч.), взятых в нужных стехиометрических соотношениях, на воздухе при 1173–1273 К в течение 50 ч с несколькими промежуточными перетираниями. Порошки исходных реагентов предварительно прокаливали на воздухе для удаления следов атмосферной влаги ($T = 800\text{--}1200 \text{ K}$).

Контроль фазового состава и идентификацию продуктов синтеза осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактомер ДРОН-3, CuK_{α} -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (Фурье-спектрометр NexuS фирмы Thermo Nicolet). Содержание в образцах избыточного кислорода (δ) определяли при помощи химического титрования (иодометрия).

По данным РФА и ИК-спектроскопии поглощения, после заключительной стадии синтеза все образцы феррокупратов были однофазными, при этом твердые растворы $LaBaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ имели кубическую, а $YBaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ – тетрагональную структуру, что соответствует структуре базовых фаз – $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ и $YBaCuFeO_{5+\delta}$. Рассчитанные по данным РФА значения параметров кристаллической структуры феррокупратов $ABaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ ($A = La, Y; M = Mn, Co, Ni$), а также величина их кислородной нестехиометрии (δ) были близки к результатам, полученным нами ранее при исследовании твердых растворов на основе феррокупратов лантана – бария [14], иттрия – бария [10–12].

Из полученных порошков феррокупратов готовили их суспензии в этиловом спирте, которые затем тонким слоем наносили на поверхность поликристаллических подложек из титаната – алюмината лантана – кальция $((La, Ca)(Al, Ti)O_3)$, высушивали на воздухе для удаления C_2H_5OH и затем спекали на воздухе при температурах 1173–1273 К в течение 2–5 ч. Сплошность пленок после спекания контролировали при помощи оптического микроскопа МБС-10 (максимальное увеличение $\times 98$), а их среднюю толщину (d) оценивали из соотношения

$$d = \frac{m_2 - m_1}{\rho_{\text{рент}} \cdot S},$$

где m_1 и m_2 – массы подложки и подложки с нанесенной пленкой, г; $\rho_{\text{рент}}$ – рентгенографическая плотность образца, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; S – площадь поверхности пленки (подложки), см^2 .

Взвешивание производили при помощи аналитических весов ВЛР-200 (погрешность $\pm 0,0005$ г), а площадь подложки определяли микрометром. Средняя толщина пленок после спекания составляла 2–5 мкм. На поверхности пленок формировали Ag-контакты путем вжигания серебряносодержащей пасты на воздухе при 1073 К в течение 15 мин.

Исследование электросопротивления пленок феррокупратов в различных газовых средах проводили в проточной ячейке при непрерывной прокачке газа-носителя (воздух) через реактор после выдержки пленки при определенной температуре в течение 10–20 мин для стабилизации значения ее сопротивления. Температуру в электропечи регулировали регулятором температуры РИФ-101 и контролировали при помощи хромель-алюмелевой термопары, подключенной к потенциометру Р363 (точность поддержания температуры в электропечи в ходе измерений составляла $\pm 1 \text{ K}$).

Электросопротивление пленок измеряли высокоомными вольтметрами В7–53, В7–40. Подачу анализируемого газа в измерительную ячейку проводили как импульсным способом, так и непрерывно. В первом случае в проточную ячейку при помощи шприца периодически впускали различный объем (1–10 мл) пробы, содержащей определенное количество анализируемого вещества. Время нахождения пробы в реакторе при этом составляло несколько минут. Во втором случае газ-носитель (воздух) перед подачей в реактор медленно пропускали через органическую жидкость или водный раствор анализируемого вещества для насыщения носителя парами этого вещества. Содержание анализируемого вещества в ячейке варьировали в пределах 10^2 – 10^5 ppm (10^{-2} –10 об. %). Расчет отклика (ε) пленки на анализируемый газ проводили по формуле

$$\varepsilon = \frac{R_g - R_0}{R_0} \cdot 100\%,$$

где R_0 и R_g – величины электросопротивления пленки в атмосфере воздуха при отсутствии и, соответственно, при наличии в воздухе примеси анализируемого вещества.

Была изучена чувствительность пленок феррокупратов к наличию в атмосфере воздуха паров углеводородов (УВ: $C_{10}H_{22}$, C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$), органических кислородсодержащих соединений (ОКС: C_2H_5OH , C_4H_9OH , $(CH_3)_2NCHO$, $1,4-C_4H_8O_2$, CH_3COCH_3 , $CH_3COCH_2COCH_3$, CH_3COOH), а также NH_3 в интервале температур 500–800 К.

Электропроводность пленок феррокупратов лантана (иттрия) – бария на воздухе носила полупроводниковый характер, что согласуется с данными, полученными нами ранее для объемных керамических образцов [10–14]. Введение в атмосферу воздуха паров УВ, ОКС приводило к росту электросопротивления пленок, наиболее ярко выраженному в интервале температур 600–700 К. Было найдено, что пленки на базе феррокупрата иттрия – бария проявляют низкую чувствительность к наличию в атмосфере воздуха паров УВ, $(CH_3)_2NCHO$ и NH_3 . Так, отклик пленки $YBaCuFeO_{5+\delta}$ на наличие в атмосфере $C_{10}H_{22}$, $(CH_3)_2NCHO$ и NH_3 вблизи 700 К не превышал соответственно 5,5 и 20%, а отклик пленки $YBaCuFe_{0,9}Co_{0,1}O_{5+\delta}$ на наличие как $C_{10}H_{22}$, так и NH_3 в воздухе был менее 10% при температурах 650–700 К. Чувствительность пленок на основе феррокупрата лантана – бария к наличию в атмосфере паров УВ, $(CH_3)_2NCHO$ и NH_3 была несколько выше, хотя и незначительно. Так, величина отклика пленки состава $LaBaCuFe_{0,9}Mn_{0,1}O_{5+\delta}$ на наличие в атмосфере

воздуха паров $C_{10}H_{22}$, $(CH_3)_2NCHO$ и NH_3 при 650 К составила 25,5 и 15% соответственно (при содержании анализируемого газа в атмосфере на уровне 1–10 об. %).

Значительно более высокую чувствительность (до 250% при содержании анализируемого на уровне сотен ppm) исследованные слои проявляли к наличию в атмосфере воздуха паров спиртов, кетонов и других ОКС (рис. 1). При этом более чувствительными к примесям оказались, как и при детектировании УВ, пленки на основе феррокупрата лантана – бария.

Таким образом, феррокупраты избирательны при определении в атмосфере химических соединений различных групп (ОКС на фоне УВ), тогда как селективность их при детектировании близких по природе веществ (ОКС: спирты, кетоны) мала – температуры максимального отклика пленок при определении различных ОКС близки (для $YBaCuFe_{0,8}Ni_{0,2}O_{5+\delta}$ и $LaBaCuFe_{0,9}Ni_{0,1}O_{5+\delta}$ – практически одинаковы), а величины откликов (с учетом содержания анализируемого газа в атмосфере) – сравнимы по интенсивности (рис. 1).

В работе [3] было предложено при детектировании различных газов в атмосфере использовать оксиды в области их фазового перехода (электрического, магнитного или иного), что мотивировано повышенной чувствительностью материала в области фазового перехода к внешнему воздействию. Чувствительность пленок на основе феррокупрата лантана – бария к наличию в атмосфере воздуха различных примесей максимальна вблизи 650 К. Как видно из рис. 2, именно вблизи этой температуры $LaBaCuFeO_{5+\delta}$ проявляет аномалии электрофизических (меняют знак температурные коэффициенты электропроводности ($\partial\sigma/\partial T$, с «+» на «–») и термо-ЭДС ($\partial S/\partial T$, с «–» на «+»)) и теплофизических (скачкообразное увеличение КЛТР) свойств, а также частично теряет термостабильность (начинает выделять в атмосферу слабосвязанный кислород). Полученные в данной работе результаты подтверждают перспективность использования в химической сенсорике предложенного в [3] подхода.

Величина отклика пленок $ABaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ ($A - Y, La$) в целом уменьшается в случае $M = Co$ и увеличивается для $M = Mn, Ni$. Последнее, видимо, связано с тем, что марганец и никель в структуре $ABaCu(Fe, M)O_{5+\delta}$ находятся (частично или полностью) в виде Mn^{4+} и Ni^{2+} [10, 12, 14], т. е. повышение чувствительности феррокупратов обусловлено увеличением концентрации электронных дефектов в этих фазах.

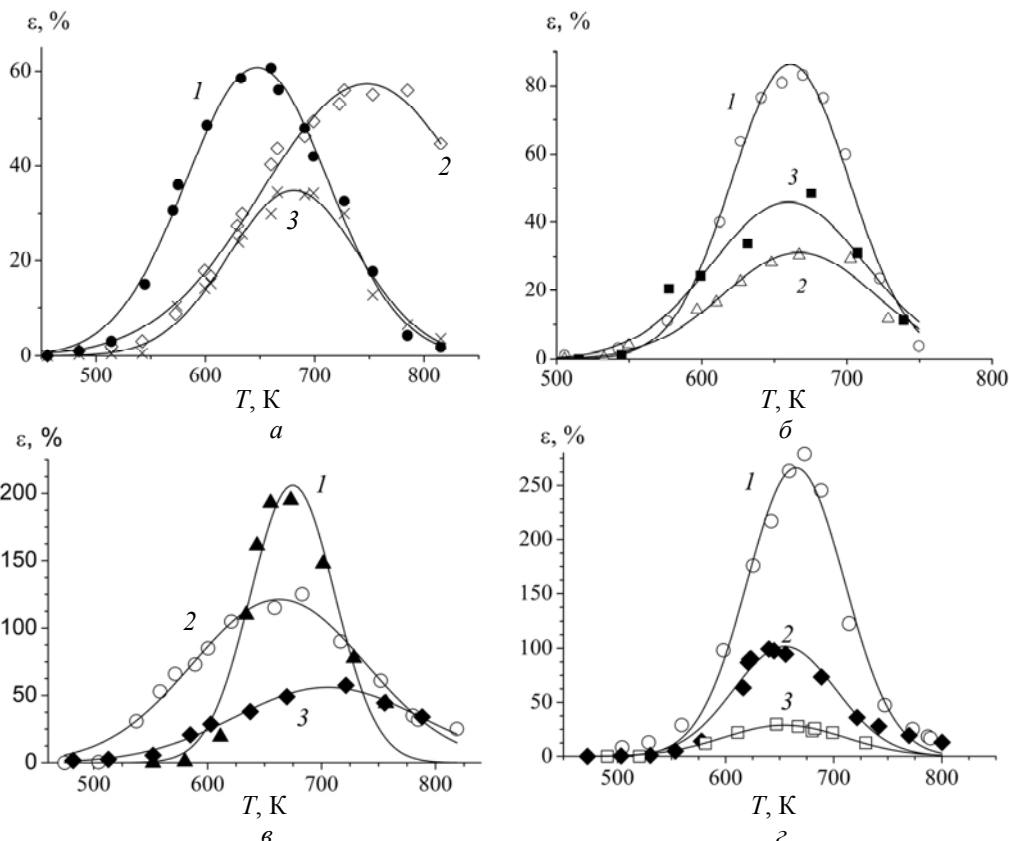


Рис. 1. Температурные зависимости отклика пленок состава:

a – YBaCuFe_{0.9}Co_{0.1}O_{5+δ} на наличие в атмосфере воздуха паров CH₃COCH₂COCH₃ (90 ppm) (1), C₂H₅OH (1250 ppm) (2) и C₄H₉OH (250 ppm) (3); *б* – YBaCuFe_{0.8}Ni_{0.2}O_{5+δ} на наличие в атмосфере воздуха паров CH₃COCH₂COCH₃ (150 ppm) (1), C₂H₅OH (750 ppm) (2) и 1,4–C₄H₈O₂ (750 ppm) (3); *в* – LaBaCuFe_{0.9}Mn_{0.1}O_{5+δ} и *г* – LaBaCuFe_{0.9}Ni_{0.1}O_{5+δ} на наличие в атмосфере воздуха паров CH₃COCH₂COCH₃ (150 ppm) (1), 1,4–C₄H₈O₂ (750 ppm) (2) и C₄H₉OH (75 ppm) (3)

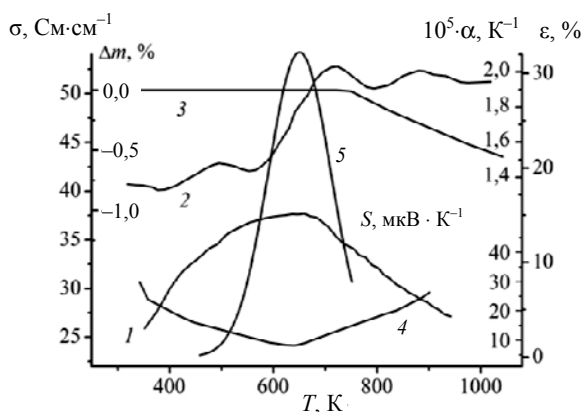


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (1), коэффициента линейного термического расширения (2), потери массы (3), коэффициента Зеебека (4) керамики феррокупрата лантана – бария LaBaCuFeO_{5+δ} [14], а также отклика пленки того же состава на наличие в атмосфере воздуха паров 1,4–C₄H₈O₂ (750 ppm) (5)

Кинетику реагирования пленок на пары ОКС исследовали как при непрерывной, так и при импульсной подаче анализируемой примеси. В первом случае (рис. 3) времена отклика и возврата

сигнала к исходному значению (уровень 0,9/0,1) составляли около 4–5 мин (что сопоставимо со временем обновления атмосферы в реакторе). Значения времен *t*₁ и *t*₂ при импульсной подаче паров ОКС составляли, как правило, 2–3 мин.

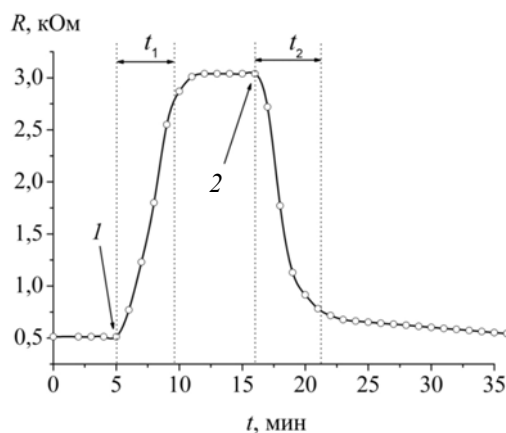


Рис. 3. Кинетика отклика пленки LaBaCuFeO_{5+δ} на наличие в атмосфере воздуха паров C₂H₅OH (5 об. %) при 690 К: 1 – запуск газа; 2 – отключение газа; *t*₁ – время отклика; *t*₂ – время возврата сигнала к исходному значению

Параллельно с резистивными измерениями регистрировали изменение температуры в припленочном пространстве. Как видно (рис. 4), взаимодействие молекул ОКС с поверхностью пленки приводит к заметному (≈ 5 К) возрастанию температуры, что, очевидно, обусловлено протеканием на поверхности пленки экзотермических реакций окисления молекул ОКС как адсорбированным на поверхности пленок, так и входящим в состав феррокупратов слабосвязанным кислородом.

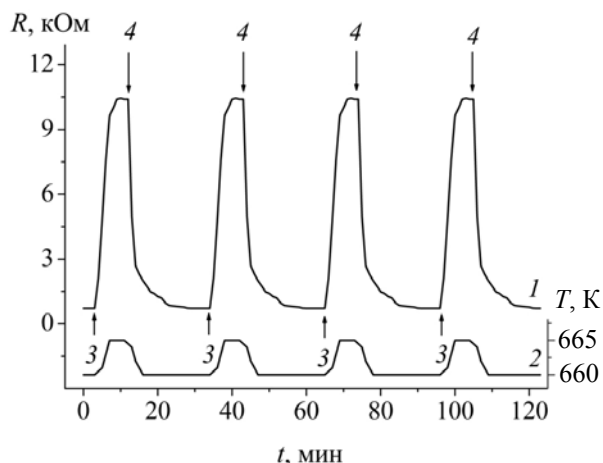


Рис. 4. Изменение электросопротивления (1) и температуры (2) пленки $\text{LaBaCuFeO}_{5+\delta}$ при пропускании над ней паров $1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (5 об. %); 3 – запуск газа; 4 – отключение газа (температура в электропечи – 660 К)

Для повышения чувствительности и селективности полупроводниковых металлоксидных сенсоров газов наносят на их поверхность различными методами (лазерное испарение, магнетронное распыление и др.) частички каталитически активных благородных металлов (Pd, Pt и др.) [1, 15, 16].

Мы также попытались улучшить сенсорные характеристики пленок феррокупратов при помощи Pd-катализатора, для чего на поверхность подготовленных к измерениям пленок наносили несколько капель раствора PdCl_2 , высушивали их, а затем отжигали пленки на воздухе в течение 30 мин. Приготовленные с Pd-катализатором пленки состаривали путем 3–4-кратного термоциклирования в интервале температур 300–900 К с выдержкой 30 мин при максимальной температуре.

Нанесение на поверхность пленок Pd привело в ряде случаев к небольшому росту отклика – в 1,3 раза для $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ и 1,7 раза для $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$ на $1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ при 650 К. В остальном модификация поверхности пленок палладием привела к уменьшению отклика – в 1,3 раза при 650–700 К на $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ для

$\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$, в 2,2 раза при 600 К на $1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ для $\text{YBaCuFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{5+\delta}$ и в 5,3 раза при 650 К на $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ для $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$. Величина отклика пленок $\text{LaBaCu}(\text{Fe}, \text{M})\text{O}_{5+\delta}$ на пары ОКС во всех случаях уменьшалась. Отсутствие положительного влияния палладиевого катализатора на чувствительность пленок феррокупратов может быть обусловлено избыточностью данного метода модификации – феррокупраты иттрия – бария сами являются катализаторами окисления УВ [17].

Следует отметить, что обработка пленок раствором PdCl_2 приводила к уменьшению времен t_1 и t_2 . Ускорение процессов адсорбции / десорбции молекул ОКС на/с поверхности пленок, вероятно, обусловлено промотирующим действием микрочастиц палладия, выступающих в роли переносчиков заряда (спилловер-эффект).

Протестированные в виде пленок образцы фаз $\text{ABaCu}(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}_{5+\delta}$ были апробированы в качестве активных слоев элементов химических полупроводниковых сенсоров газов при детектировании в атмосфере воздуха паров ОКС ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, $1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Активный слой наносили из водной суспензии феррокупрата на поверхность Si подложки, предварительно окисленную до SiO_2 , после чего спекали, используя для этого Pt-нагреватель рабочего элемента (РЭ). Сенсорные характеристики РЭ определяли по методике, описанной выше для пленок. Под величиной отклика рабочего элемента понимали как величину ϵ , так и отношение R_g / R_0 . Характеристики РЭ сенсора на основе $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$ при детектировании $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ приведены на рис. 5.

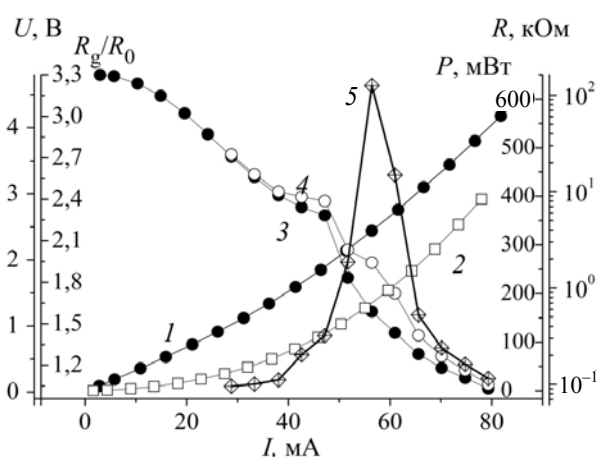


Рис. 5. Характеристики рабочего элемента газового сенсора на основе $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$:

1 – падение напряжения на нагревателе; 2 – мощность нагревателя; 3 – электросопротивление активного слоя (пленки) на воздухе; 4 – в присутствии паров $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (740 ppm); 5 – величина отклика пленки на $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) Pt-нагревателей РЭ были нелинейными (рис. 5) и хорошо воспроизводились при многократном циклировании; значение опорного сопротивления активного слоя (R_0) РЭ в процессе эксплуатации несколько изменялось вследствие его старения. Температурные (мощностные, токовые) зависимости отклика РЭ на наличие в атмосфере паров ОКС носили экстремальный характер, при этом максимум отклика отвечал тому же интервалу температур, в котором наблюдали максимальный отклик керамических пленок, и был более ярко выражен, что, очевидно, обусловлено меньшей, чем у пленки, толщиной активного слоя.

Как видно из рис. 5–6, наибольший отклик фиксируется при мощности нагревателя 200–300 мВт. Величина отклика, а также селективность (в т. ч. по отношению к близким по природе веществам) для активных слоев РЭ были выше, чем для пленочных образцов (рис. 1, 5, 6).

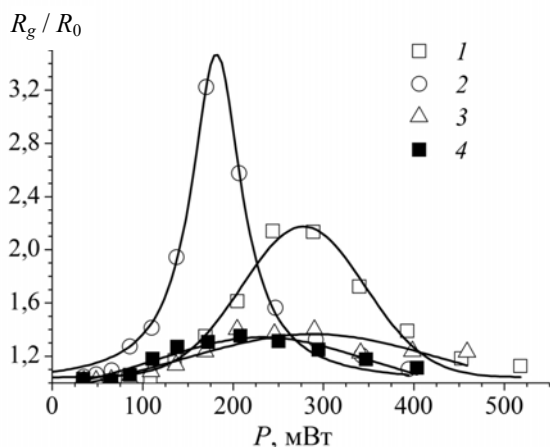


Рис. 6. Зависимости отклика газового сенсора с рабочим элементом на основе $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$ на наличие в воздухе паров:
 1 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (0,4 об. %);
 2 – $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (740 ppm);
 3 – NH_3 (7,9 об. %); 4 – $1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (0,4 об. %)

Концентрационные зависимости величины отклика от содержания в воздухе паров ОКС были нелинейными (рис. 7), при этом наибольший наклон зависимости выходного сигнала сенсора от содержания анализируемого газа наблюдался в интервале $10^1\text{--}10^4$ ppm при пороговой чувствительности сенсора к указанным веществам на уровне 10 ppm (рис. 8). Величины времени отклика, а также времени возврата сопротивления активного слоя к исходному значению при эксплуатации сенсора в оптимальном режиме не превышали нескольких минут, что соответствует требованиям, предъявляемым к полупроводниковым химическим газовым сенсорам.

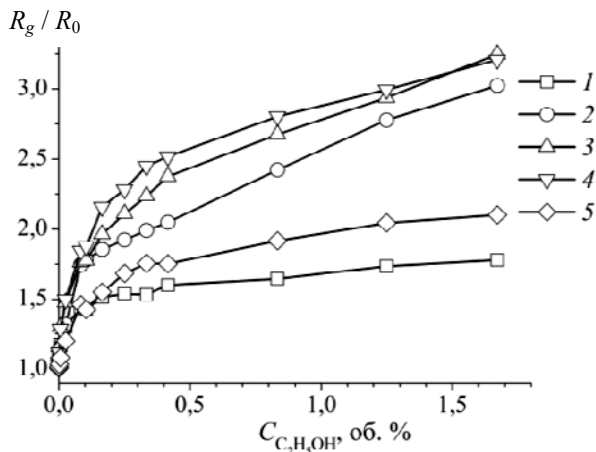


Рис. 7. Концентрационные зависимости величины отклика рабочего элемента на основе $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$ на наличие в атмосфере воздуха паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при различных температурах (мощностях нагревателя), К (мВт):
 1 – 630 (170); 2 – 650 (205); 3 – 665 (240);
 4 – 685 (285); 5 – 720 (390)

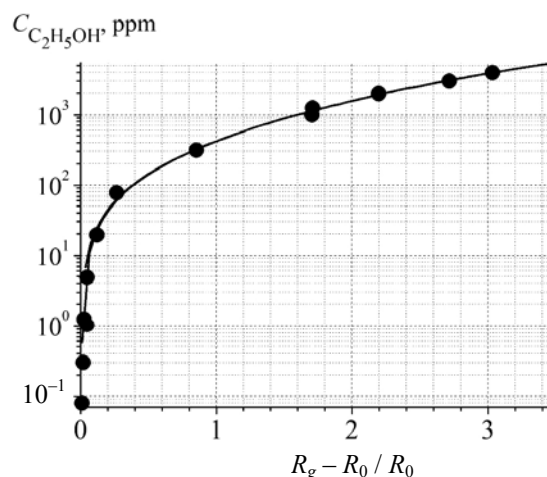


Рис. 8. Градуировочный график для определения содержания в атмосфере воздуха паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при помощи газового сенсора на основе $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$. Мощность нагревателя – 300 мВт

Как видно (рис. 7), сенсор на основе $\text{YBaCuFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$ для определения содержания в атмосфере воздуха паров этанола можно использовать в интервале температур 630–720 К, что отвечает мощности нагревателя 170–390 мВт, при этом максимальный наклон зависимости $R_g / R_0 = f(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ соответствует мощности нагревателя 200–300 мВт (650–700 К).

Концентрационная зависимость отклика РЭ линеаризуется в логарифмических координатах, что соответствует уравнению

$$\lg\left(\frac{R_g}{R_0}\right) = n \cdot \lg(\text{C}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}),$$

где $C_{C_2H_5OH}$ – содержание C_2H_5OH в атмосфере; n – коэффициент, составляющий 0,20–0,25 для отклика РЭ на основе $YBaCu(Fe, Ni)O_{5+\delta}$ на наличие в воздухе C_2H_5OH в интервале 10^1 – 10^4 ppm.

Таким образом, зависимость электросопротивления пленки от содержания в атмосфере паров этанола выражается соотношением

$$R_g \approx (C_{C_2H_5OH})^{1/m} \approx (P_{C_2H_5OH})^{1/m},$$

где $m = 1/n$ ($m = 4-5$), что соответствует образованию четырех-пяти дефектов при адсорбции одной молекулы C_2H_5OH на поверхности пленки, в качестве которых выступают электроны, образующиеся при восстановлении поверхности образца за счет десорбции с нее кислорода.

Характеристики сенсора при детектировании в воздухе паров $CH_3COCH_2COCH_3$ близки к данным, полученным для C_2H_5OH .

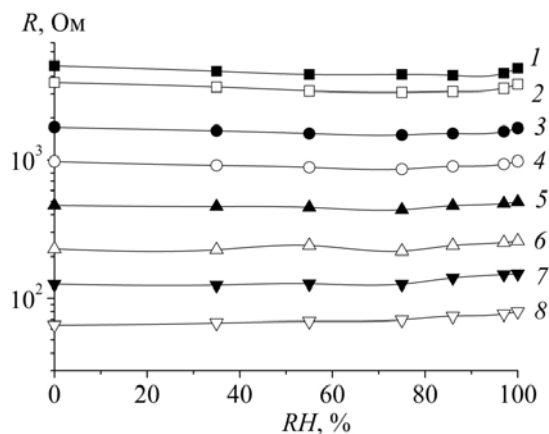


Рис. 9. Зависимости электросопротивления активного слоя газового сенсора на основе $LaBaCuFe_{0,9}Ni_{0,1}O_{5+\delta}$ от относительной влажности (RH) при различных мощностях нагревателя: 1 – 0 мВт; 2 – 2 мВт; 3 – 9 мВт; 4 – 22 мВт; 5 – 42 мВт; 6 – 70 мВт; 7 – 109 мВт; 8 – 305 мВт

Поверхностная электропроводность металлоксидных пленок может изменяться при адсорбции на их поверхности молекул H_2O , что позволяет применять такие материалы в качестве датчиков влажности [18]. Для того чтобы проверить, влияет ли H_2O , адсорбирующаяся на поверхности активного слоя, на величину его сопротивления, мы исследовали зависимости $R = f(RH)$ РЭ на основе феррокупратов лантана (иттрия) – бария. Как видно из рис. 9, сопротивление пленки $LaBaCu(Fe, Ni)O_{5+\delta}$ практически не зависит от величины относительной влажности (RH) атмосферы.

Заключение. Таким образом, в работе исследованы сенсорные свойства керамических пленок на основе феррокупратов лантана (иттрия) – бария при определении в атмосфере воздуха паров различных соединений (УВ, ОКС и др.). Установлена высокая чувствительность пленок к наличию в воздухе паров C_2H_5OH , $1,4-C_4H_8O_2$ и других органических кислородсодержащих соединений. Показано, что электросопротивление пленок слабо зависит от содержания паров H_2O в атмосфере.

Продемонстрирована возможность создания на основе феррокупратов РЭ и бария рабочих элементов химических сенсоров газов для определения содержания в атмосфере паров паров ОКС, в т. ч. C_2H_5OH . Показано, что сенсор на базе $YBaCu(Fe, Ni)O_{5+\delta}$ обладает высокой пороговой чувствительностью (10 ppm) к наличию в атмосфере паров $CH_3COCH_2COCH_3$ и C_2H_5OH , большим наклоном зависимости выходного сигнала сенсора от содержания определяемого вещества в интервале 10^1 – 10^4 ppm и приемлемыми динамическими характеристиками.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке МНТЦ (проект № В-625) и БРФФИ (гранты Х03М-049, Х06М-002), а также в рамках ГПОФИ «Кристаллические и молекулярные структуры» (задание 33).

Литература

1. Inorganic structures as materials for gas sensors / R. B. Vasiliev [et al.] // Russian Chemical Reviews. 2004. Vol. 73, no. 10. P. 939–956.
2. A review of gas sensors employed in electronic nose applications / K. Arshak [et al.] // Sensor Review. 2004. Vol. 24, no. 2. P. 181–198.
3. Перспективы использования оксидов металлов, обладающих фазовым переходом металл – полупроводник для разработки химических газовых сенсоров / Л. А. Башкиров [и др.] // Сенсор. 2003. № 2. С. 34–43.
4. Bogue R.W. The role of materials in advanced sensor technology // Sensor Review. 2004. Vol. 22, no. 4. P. 289–299.
5. Электропроводность и кинетика реагирования на среды аргона, этилового и метилового спиртов тонких оксидных пленок CoO_x и NiO_x / П. А. Тихонов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 11. С. 25–30.
6. Perspectives of phase-transition based sensors and that yttrium-doped $BaTiO_3$ semiconductor with posistor effect / L. A. Bashkirov [et al.] // Sensors and Actuators B. 1999. Vol. 55. P. 65–69.

7. Perovskite-type BaSnO₃ powders for high temperature gas sensor applications / J. Cerda [et al.] // *Sensors and Actuators B*. 2002. Vol. 84. P. 21–25.
8. Бинарная оксидная система PrO_x–YO_{1,5}: физико-химические и сенсорные свойства / П. А. Тихонов [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2006. № 6. С. 6–18.
9. Hochdurchsatzmethode zur spektroskopischen Charakterisierung resistiver Gas-Sensoren / A. Frantzen [et al.] // *Angew. Chem*. 2004. B. 116. S. 770–773.
10. Физико-химические свойства твердых растворов YBaCuFe_{1-x}Mn_xO₅ / Е. А. Чиждова [и др.] // *Вестці НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. 2004. № 4. С. 40–45.
11. Структура и свойства твердых растворов в системе YBaCuFeO₅ – YBaCuCoO₅ / Е. А. Чиждова [и др.] // *Журн. прикладной химии*. 2005. Т. 78, № 5. С. 716–720.
12. Свойства твердых растворов YBaCuFe_{1-x}Ni_xO₅ (0 < x ≤ 0,3) / Е. А. Чиждова [и др.] // *Неорган. материалы*. 2004. Т. 40, № 12. С. 1515–1519.
13. Клындюк А. И., Чиждова Е. А. Свойства фаз RBaCuFeO_{5+δ} (R = Y, La, Pr, Nd, Sm–Lu) // *Неорган. материалы*. 2006. Т. 42, № 5. С. 611–622.
14. Клындюк А. И., Чиждова Е. А. Физико-химические свойства твердых растворов LaBaCuFe_{1-x}Me_xO_{5+δ} (Me = Mn, Co, Ni; x = 0,05, 0,10) // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2007. № 4. С. 12–17.
15. Influence of the doping method on the sensitivity of Pt-doped screen-printed SnO₂–sensors / C. Bittencourt [et al.] // *Sensors and Actuators B*. 2004. Vol. 97, no. 1. P. 67–73.
16. Influence of noble metals on the structural and catalytic properties of Ce-doped SnO₂ systems / I. T. Weber [et al.] // *Sensors and Actuators B*. 2004. Vol. 97, no. 1. P. 31–38.
17. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO₅: материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов». Минск, 2003. С. 317–319.
18. Arshak K., Tworney K. T. Thin films of In₂O₃/SiO for Humidity Sensing Applications // *Sensors*. 2002. No. 2. P. 205–218.

References

1. Vasiliev R. B., Ryabova L. I., Romyantseva M. N., Gaskov A. M. Inorganic structures as materials for gas sensors. *Russian Chemical Reviews*. 2004, vol. 73, no. 10, pp. 939–956.
2. Arshak K., Moore E., Lyons G. M., Harris F., Clifford S. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sensor Review*. 2004, vol. 24, no. 2, pp. 181–198.
3. Bashkirov L. A., Bardi U., Gun'ko J. K., Zharsky I. M., Petrov G. S., Shishkin N. Y., Klyndyuk A. I., Bahamazava N. V., Chebotar O. A., Cherkasov V. A., Kurhan S.V., Kosov D. V., Kunitski L. I. Prospects for the use of metal oxides with a metal – semiconductor phase transition for the development of chemical gas sensors. *Sensor [Sensor]*, 2003, no. 2, pp. 34–43 (In Russian).
4. Bogue R. W. The role of materials in advanced sensor technology. *Sensor Review*. 2004, vol. 22, no. 4, pp. 289–299.
5. Tikhonov P. A., Nakusov A. T., Bykov V. N., Plamyadyala N. V., Rodionov V. S. Electrical conductivity and kinetics of reaction to argon, ethyl and methyl alcohols thin oxide films of CoO_x and NiO_x. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika [Refractories and technical ceramics]*, 2005, no. 11, pp. 25–30 (In Russian).
6. Bashkirov L. A., Shishkin N. Y., Kurbachev O. I., Chebotar O. A., Zharsky I. M. Perspectives of phase-transition based sensors and that yttrium-doped BaTiO₃ semiconductor with posistor effect. *Sensors and Actuators B*. 1999, vol. 55, pp. 65–69.
7. Cerda J., Arbiol J., Dezanneau G., Diaz R., Morante J. R. Perovskite-type BaSnO₃ powders for high temperature gas sensor applications. *Sensors and Actuators B*. 2002, vol. 84, pp. 21–25.
8. Tikhonov P. A., Domanski A. I., Drozdova I. A., Bykov V. N., Plamyadyala N. V., Rastegaev P. V., Khurumov P.V. Binary oxide system PrO_x–YO_{1,5}: physicochemical and sensory properties. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika [Refractories and technical ceramics]*, 2006, no. 6, pp. 6–18 (In Russian).
9. Frantzen A., Scheidtmann J., Frenzer G., Maier W. F., Jockel J., Brintz T., Sanders D., Simon U. Hochdurchsatzmethode zur spektroskopischen Charakterisierung resistiver Gas – Sensoren. *Angew. Chem*. 2004, b. 116, ss. 770–773.
10. Chizhova E. A., Klyndyuk A. I., Bashkirov L. A., Petrov G. S., Makhnach L. V., Nekrashevich E. M. Physico-chemical properties of solid solutions YBaCuFe_{1-x}Mn_xO₅. *Vestsi NAN Belarusi. Ser. khim. nauk [News NAS Belarus. Series of Chemical Science]*, 2004, no. 4, pp. 40–45 (In Russian).
11. Chizhova E. A., Klyndyuk A. I., Bashkirov L. A., Petrov G. S., Yanushkevich K. I. Structure and Properties of Solid Solutions in the System YBaCuFeO₅ – YBaCuCoO₅. *Zhurnal prikladnoy khimii [Russian Journal of Applied Chemistry]*, 2005, vol. 78, no. 5, pp. 702–706 (In Russian).

12. Chizhova E. A., Klyndyuk A. I., Bashkirov L. A., Petrov G. S., Makhnach L. V. Properties of $\text{YBaCuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 0,3$) Solid Solutions. *Neorgan. materialy* [Inorganic Materials], 2004, vol. 40, no. 12, pp. 1331–1335 (In Russian).
13. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Properties of $\text{RBaCuFeO}_{5+\delta}$ ($R = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu}$). *Neorgan. materialy* [Inorganic Materials], 2006, vol. 42, no. 5, pp. 550–561 (In Russian).
14. Klyndyuk A. I., Chizhova E. A. Physicochemical Properties of Solid Solutions $\text{LaBaCuFe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Mn, Co, Ni}$; $x = 0,05, 0,10$). *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 2007, no. 4, pp. 12–17 (In Russian).
15. Bittencourt C., Llobet E., Ivanov P., Correig X., Vilanova X., Brezmes J., Hubalek J., Malysz K., Pireaux J. J., Calderer J. Influence of the doping method on the sensitivity of Pt-doped screen-printed SnO_2 -sensors. *Sensors and Actuators B*, 2004, vol. 97, no. 1, pp. 67–73.
16. Weber I. T., Valentini A., Probst L. F. D., Longo E., Leite E. R. Influence of noble metals on the structural and catalytic properties of Ce-doped SnO_2 systems. *Sensors and Actuators B*, 2004, vol. 97, no. 1, pp. 31–38.
17. Chizhova E. A., Klyndyuk A. I., Petrov G. S., Bashkirov L. A., Shvaro L.V., Radyun S.L. Sensory and catalytic properties of solid solutions based on YBaCuFeO_5 . *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii ("Noveyshiye dostizheniya v oblasti innovatsionnogo razvitiya v khimicheskoy promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nykh materialov")* [Materials of International Conference ("Innovations in chemical industry and building materials production")]. Minsk, 2003, pp. 317–319 (In Russian).
18. Arshak K., Tworney K. T. Thin films of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}$ for Humidity Sensing Applications. *Sensors*, 2002, no. 2, pp. 205–218.

Информация об авторах

Чижова Екатерина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chizhova@belstu.by

Шевченко Светлана Валерьевна – кандидат химических наук, ассистент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shevchenko@belstu.by

Клындюк Андрей Иванович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Information about the authors

Chizhova Yekaterina Anatol'yevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chizhova@belstu.by

Shevchenko Svetlana Valer'yevna – PhD (Chemistry), assistant lecturer, the Department of Physical, Colloid and Analytic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchenko@belstu.by

Klyndyuk Andrey Ivanovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Поступила 12.05.2019