

Н. В. Богомазова, доцент; А. В. Ключах, студент; Н. Я. Шишкин, доцент

ИЗУЧЕНИЕ РАБОЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{WO}_3$ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Analysis of the performances of working elements of sensors on the basis of composite of the system $0.1\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - 0.9\text{WO}_3$ are obtained. Usage of composites enables to stabilise operation of the sensor, at conservation of high values of magnitude of response, reference for the main component WO_3 . The concentration dependences of response are non-linearly increasing. In the number of organic matters the magnitude of response of the sensing layer on the basis of an electron semiconductor is boosted with growth of number and rise of activity reactionary – adsorptive centers.

В качестве одного из путей дальнейшего совершенствования оксидных сенсорных систем рассматривается создание гетерогенных структур и композиционных оксидных материалов [1–3]. Структурно-химическое усложнение подобных систем затрудняет диффузионный обмен на границе зерен и замедляет процесс укрупнения кристаллитов. Кроме того, наличие структурных составляющих различной природы, дифференцированно реагирующих на присутствие активных газов в среде, потенциально благоприятствует повышению селективности сенсорного устройства.

На предшествующих этапах наших экспериментов были проведены исследования пленочных композиционных образцов систем $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3 - \text{VO}_2$, $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{VO}_2$, $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3 - \text{WO}_3$, $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{WO}_3$, которые показали, что в обеих системах наибольшую чувствительность проявляет композит с 10% мольным 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 [4].

На следующем этапе исследований, результатам которых посвящено данное сообщение, были получены реальные сенсорные элементы с использованием полупроводниковой подложки из монокристаллического кремния. Рабочие элементы включали трафаретную систему платиновых измерительных электродов, платиновый нагреватель и чувствительный слой на основе композита вышеуказанного состава. В зависимости от природы подложки и конфигурации электродов (полосковые электроды – 1; встречно-штырьевые – 2) рабочие элементы далее по тексту статьи обозначены Si1, Si2. Циклическая проработка сформированных датчиков в диапазоне температур 290–900 К по-

зволила зафиксировать стабильность термических режимов, обеспечиваемых пропусканием постоянного тока величиной до 120 мА по микронному платиновому нагревателю. В нашем случае ВАХ нагревателя аппроксимировалась двумя омическими участками. Для исследования чувствительности датчика с учетом этих измерений и данных по сенсорным свойствам чувствительного слоя были выбраны режимы токов нагревателя в диапазоне 60–120 мА, что соответствует температуре нагревателя порядка 500–800 К. Исходное сопротивление чувствительного слоя (при комнатной температуре) составляло единицы – десятки МОм. Температурная зависимость электросопротивления чувствительного слоя характеризовалась для всех изученных датчиков наличием минимума.

Для датчика Si1 проведены испытания чувствительности сенсора к присутствию в воздухе паров аммиака, этанола, ацетилацетона (содержание газов в ячейке составляло 10^2 – 10^4 ppm). Анализ полученных результатов (рис. 1) указывает на то, что величина отклика существенно зависит от условий распределения потоков в ячейке.

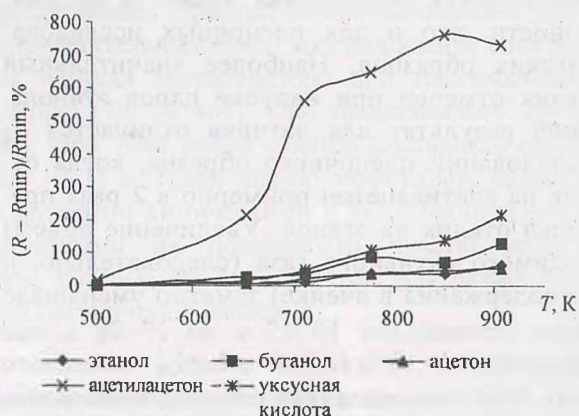


Рис. 1. Температурные зависимости отклика датчика Si1 при концентрации активных газов 500 ppm

В статических условиях присутствия газа (без прокачки газового потока через ячейку) величина отклика была незначительной и незакономерной.

В динамических условиях импульсного напуска паров активного газа (расход газа через ячейку составлял около $1 \text{ см}^3/\text{с}$) наблюдался воспроизводимый повышенный отклик. Температурная зависимость величины отклика для изученных газов имела немонокотный характер. Наименьший отклик наблюдался при токовой нагрузке 90–100 мА. Наиболее значительный отклик обнаружен при максимально возможной (для использованной конструкции нагревателя) токовой нагрузке 120 мА. В этом режиме наблюдалось полторакартное увеличение сопротивления датчика при напуске паров этанола или ацетилацетона.

К неожиданным результатам можно отнести температурную зависимость направления отклика, зафиксированную для всех газов. Эта зависимость проявилась в том, что при пониженных температурах напуск всех газов приводил к уменьшению сопротивления, что соответствует измерениям толстопленочных габаритных образцов. Учитывая, что основной компонент композита (WO_3) является полупроводником *n*-типа, напуск восстановительных газов ожидаемо приводит к уменьшению сопротивления за счет образования дополнительных основных носителей в результате окисления восстановителя. При токовых нагрузках 100 мА (этанол, ацетилацетон) или 110 мА (аммиак) направление отклика менялось на противоположное, увеличиваясь по абсолютному значению. Такой результат может быть связан с проявлением каталитических свойств чувствительного слоя при повышенных температурах в реакциях превращения молекул детектируемого газа.

Влияние природы активного газа на величину отклика для датчика имеет те же особенности, что и для пленочных исследовательских образцов. Наиболее значительный отклик отмечен при напуске паров этанола. Такой результат для датчика отличается от исследований пленочного образца, когда отклик на ацетилацетон примерно в 2 раза превышал отклик на этанол. Увеличение объема вводимого активного газа (следовательно, и его содержания в ячейке) заметно уменьшало время отклика (от 10–13 с до 17–20 с при двукратном увеличении объема активного газа). При этом величина отклика изменялась незначительно (не более 10%). То есть не зафиксирована закономерная и значительная концентрационная зависимость отклика.

В данной серии была обнаружена тенденция к уменьшению времени отклика с ростом температуры детектирования. Однако это уменьшение в изученном диапазоне токовых нагрузок не превышало 10–20%. Для динамического режима

напуска активного газа время отклика составляло 10–15 с. Наиболее заметные отличия времени отклика в зависимости от природы активного газа отмечены при пониженных температурах. Так, при нагрузке 90 мА время отклика увеличивалось в ряду этанол – аммиак – ацетилацетон (и среднее значение составило соответственно 12, 15 и 18 с). Время восстановления исходного сопротивления датчика в среднем составляло 4–5 мин в указанных условиях движения газовых потоков.

Устройства Si2 отличались от предыдущих образцов наличием встречно-штырьевой системы информационных электродов вместо электрода-зонда. Такая система повышает устойчивость отклика и снижает его зависимость от специфических локальных физико-химических процессов в чувствительном слое. Циклическая проработка сформированных датчиков в диапазоне рабочих токов до 105 мА указывает на стабильность напряжения нагревателя, слабо уменьшается в процессе измерений. В новых устройствах ВАХ нагревателя характеризовалась повышенными значениями напряжения, что связано с увеличением сопротивления платинового нагревателя за счет уменьшения его толщины (5 мкм вместо 10). При этом характер ВАХ заметно не изменился. Для исследования чувствительности датчика с учетом этих измерений и данных по сенсорным свойствам чувствительного слоя были выбраны режимы токов нагревателя в диапазоне 50–105 мА, при которых не изменяется наклон ВАХ и можно ожидать наименьшее влияние электрофизических эффектов полученной структуры (например, наличие контактов разнородных материалов) на фиксируемый отклик электросопротивления чувствительного слоя.

Испытания чувствительности сенсора Si2 (рис. 2) к присутствию в воздухе паров аммиака, этанола, ацетилацетона, бутанола (содержание газов в ячейке составляло 10^2 – 10^4 ppm) показали, что новый датчик демонстрировал стабильный отклик, величины которого значительно превышали значения, полученные для датчика Si1.

Температурная зависимость направления отклика в данных исследованиях не обнаружена. При всех измерениях сопротивление чувствительного слоя уменьшалось, что согласуется с увеличением концентрации носителей заряда в полупроводнике *n*-типа при напуске донорных газов. Это указывает на устойчивый полупроводниковый механизм детектирования в изучаемых чувствительных слоях и сенсорных структурах. Температурная зависимость величины отклика (рис. 2) для всех изученных газов

мола немонотонный характер. Явно выраженный максимум отмечен для аммиака, ацетилацетона (70 мА) и этанола (80 мА). Положение этого максимума соответствует средним температурам в рабочем диапазоне сформированных структур и соответствует «металлическому» участку на полученной температурной зависимости электросопротивления. Такие переходные участки обнаруживались нами и при исследовании пленочных образцов. Однако они плохо воспроизводились. В последних исследованиях сенсорных структур переходный «металлический» участок фиксируется стабильно, в том числе после экспериментов с напуском активных газов. Такой участок предпочтителен как рабочий диапазон для датчика, поскольку в этом случае заметно снижается влияние температурного фактора на величину отклика и повышается точность детектирования. Следует отметить, что для этанола и аммиака зафиксировано некоторое повышение чувствительности при максимальных рабочих температурах датчика.

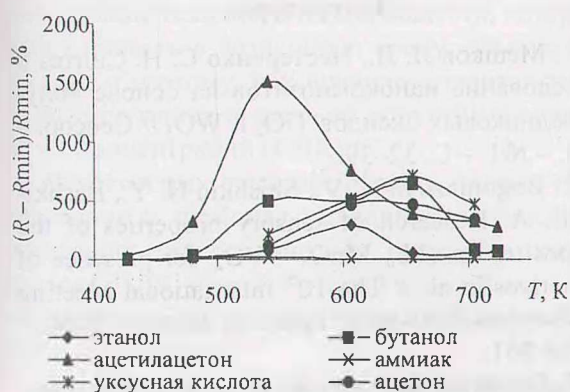


Рис. 2. Температурные зависимости отклика датчика Si2 при концентрации активных газов 500 ppm

Особенностью температурной зависимости отклика при напуске бутанола явилось наличие размытого максимума в той же «металлической» области (90–70 мА).

Концентрационная зависимость величины отклика (рис. 3) в изученном диапазоне имеет монотонный возрастающий характер.

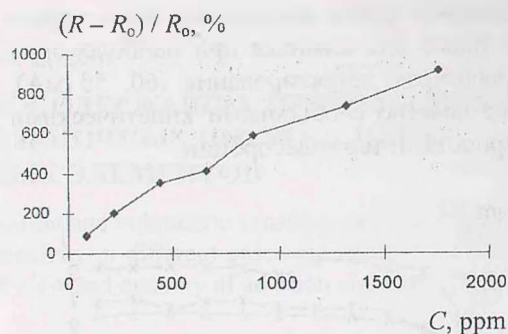


Рис. 3. Концентрационная зависимость отклика датчика Si2 при напуске паров бутанола (90 мА, 655 К)

В большинстве случаев на соответствующих кривых независимо от природы активного газа, температуры и типа подложки наблюдается излом. Однако в условиях импульсного напуска газа затруднительно корректно учесть влияние реального профиля распределения газа по длине рабочего объема ячейки и продолжительности контактирования чувствительного слоя со средой, включающей молекулы активного газа. Сравнительные данные по возможностям количественного определения паров ряда газов указывают на достаточно высокую чувствительность сформированных рабочих элементов (см. таблицу).

В данной серии экспериментов зафиксирована немонотонная зависимость времени релаксации датчика к исходному значению сопротивления в зависимости от температуры, которая хорошо согласуется с величиной отклика и существенно зависит от природы газа (рис. 4). Средняя продолжительность регенерации рабочей поверхности датчика без дополнительного нагрева в режиме прокачки воздухом составляла 2–5 мин и увеличивалась с ростом величины отклика. Наиболее длительным было восстановление слоя после напуска ацетилацетона при максимальном отклике (70, 80 мА). Оно продолжалось 25–40 мин. При этом время отклика составляло обычные 10–15 с. Такой эффект может быть связан с вторичными химическими и хемосорбционными процессами на поверхности чувствительного слоя, которые вполне вероятны для разветвленных органических молекул.

Таблица

Параметры сенсорного элемента Si2 при определении различных газов

Параметр датчика	Природа газа			
	Этанол	Ацетилацетон	Уксусная кислота	Бутанол
Мощность, мВт	200	140	297	297
Величина отклика (при концентрации 500 ppm), %	345	1592	687	513
Пороговая чувствительность (при отклике 25%), ppm	50	5	15	38

Повышенное время релаксации было зафиксировано также для аммиака при наиболее низких температурах детектирования (60, 50 мА), что скорее связано с обычными кинетическими закономерностями термодесорбции.

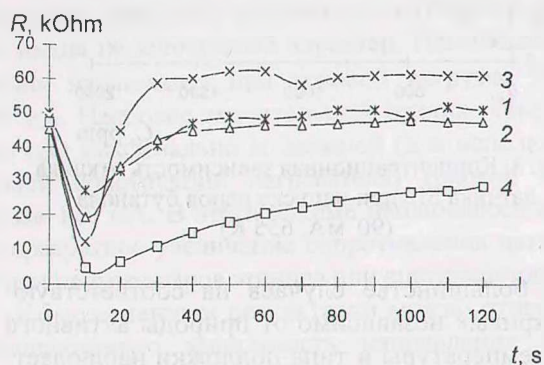


Рис. 4. Временной отклик сопротивления датчика Si2 при напуске активного газа: 1 – бутанол (88 ppm); 2 – этанол (827 ppm); 3 – аммиак (13771 ppm); 4 – ацетилацетон (132 ppm)

Таким образом, проведенные исследования сенсорных свойств рабочих элементов на основе композиционного чувствительного слоя системы $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{WO}_3$ позволяют констатировать:

1) использование композиционных материалов дает возможность стабилизировать работу датчика при сохранении высоких значений величины отклика, характерных для основного компонента WO_3 ;

2) полученные рабочие элементы имеют различия в эксплуатационных параметрах, которые определяются геометрией нагревателя, толщиной чувствительного слоя, распределением газовых потоков в детектируемой среде. Оптимальные характеристики продемонстрировал рабочий элемент, сформированный на подложке со встречно-штырьевой системой электродов;

3) характер температурных зависимостей отклика, в частности наличие и положение максимумов, в большей степени определяется конструкцией датчика (природа подложки, геомет-

рия нагревателя и электродов, конфигурация чувствительного слоя);

4) концентрационные зависимости отклика являются нелинейно возрастающими, что вызывает необходимость тщательной калибровки рабочих элементов перед эксплуатацией;

5) в ряду органических веществ величина отклика слоя на основе полупроводника n -типа повышается с ростом числа и активности реакционно-адсорбционных центров, в качестве которых могут выступать электронодефицитные атомы углерода функциональных групп, взаимодействующие с электрононенасыщенным поверхностным кислородом решетки оксидного чувствительного слоя;

6) полученные концентрационные (в диапазоне 10^2 – 10^5 ppm) и температурные (в диапазоне 450–900 К) зависимости сенсорного отклика могут быть использованы для калибровки эксплуатационных характеристик реальных сенсорных устройств при определении содержания паров аммиака, этанола, бутанола, ацетилацетона в воздушной среде.

Литература

1. Мешков Л. Л., Нестеренко С. Н. Синтез и исследование нанокомпозитов на основе полупроводниковых оксидов TiO_2 и WO_3 // Сенсор. – 2003. – №1. – С. 32–39.
2. 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 10th International Meeting on Chemical Sensors. – Tsukuba, Japan. – 2004. – P. 850–851.
3. Sundaram R., Nagaraja K. S. Solid state electrical conductivity and humidity sensing studies on metal molybdate-molybdenum trioxide composites // Sensors and Actuators. – 2004. – В. 101. – P. 353–360.
4. Богомазова Н. В., Борушко Е. Н., Половцева Ю. В. Исследование сенсорных свойств композиционных материалов систем $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{VO}_2$ и $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{MnO}_3 - \text{WO}_3$ // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 40–44.