

А. И. Клындюк, ст. преподаватель; Е. А. Чижова, ассистент;
И. А. Таратын, нач. лаборатории (МНИИРМ)

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОКУПРАТОВ $YBaCu(Fe, M)O_5$ ($M - Mn, Co, Ni$)

It is shown, that $YBaCu(Fe, M)O_5$ solid solutions may be used as materials of working elements of chemical sensors of gases for detecting of small amounts of organic oxygen-containing substances vapours in air. So, $YBaCuFe_{0,8}Ni_{0,2}O_5$ -based sensor has large threshold sensitivity (10 ppm) to the presence of acetylacetone and ethanol vapours in atmosphere, the large slope of signal dependence on analyzed gas content (within 10^1 – 10^4 ppm) and acceptable dynamic characteristics.

Химические сенсоры – один из наиболее эффективных инструментов для контроля окружающей среды и качества продуктов питания, диагностики физиологического состояния человека [1, 2]. Для определения наличия (и содержания) в атмосфере различных газов широко используют сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов [2, 3]. При этом, несмотря на то, что круг простых и сложных оксидов, используемых для детектирования газов в атмосфере, довольно широк (ZnO , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , $BaTiO_3$ и др.) [2–4], проблема поиска новых газочувствительных материалов и разработки сенсоров на их основе является весьма актуальной [3, 5]. Перспективными в этом отношении являются соединения на основе оксидов металлов переменной валентности [3], причем, учитывая приведенные в [6] данные о наличии у высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ высокой чувствительности к наличию в атмосфере окислов азота (NO_x), особое внимание следует обратить на слоистые перовскитоподобные сложные оксиды.

Обоим приведенным выше критериям отвечают твердые растворы, образующиеся при замещении в структуре слоистого перовскитоподобного кислороддефицитного феррокупрата $YBaCuFeO_5$ железа другими 3d-металлами.

Феррокупраты $YBaCu(Fe, M)O_5$ ($M - Mn, Co, Ni$) имеют тетрагональную структуру (пр. гр. симм. $R4mm$; $a = a_p = 0,384$ – $0,388$ нм, $c = 2 \cdot a_p = 0,761$ – $0,767$ нм), термически стабильны и не претерпевают структурных фазовых превращений вплоть до 1273 К на воздухе (коэффициент линейного термического расширения составляет $(13$ – $14) \cdot 10^{-6} K^{-1}$); являются полупроводниками p-типа, проводимость которых составляет 10^{-5} – $10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T = 300 \text{ К}$, возрастает при замещении железа никелем или кобальтом и уменьшается при замещении железа марганцем; температура Нееля для этих фаз близка к 450 К [7].

В настоящей работе изучена возможность использования феррокупратов $YBaCu(Fe, M)O_5$ ($M - Mn, Co, Ni$) в качестве сенсорных материалов при детектировании в атмосфере примесей различных газов.

Порошки феррокупратов $YBaCuFe_{1-x}M_xO_5$ ($M - Mn, Co, x = 0,1$; $M - Ni, x = 0,2$) были получены и охарактеризованы по методике [7]. Толстые пленки феррокупратов получали методом трафаретной печати из спиртовых суспензий на подложках из $(La, Ca)(Ti, Al)O_3$. Пленки спекали на воздухе при 1173–1273 К в течение 2–5 часов (толщина слоев спеченных пленок составляла несколько микрометров), после чего для резистивных измерений на их поверхности формировали серебряные контакты по методике [7]. Измерения электросопротивления проводили в проточной ячейке при непрерывной прокачке через нее газа-носителя (воздух) после выдержки пленки при определенной температуре в течение 15–20 минут для ее стабилизации. Подачу анализируемого газа проводили импульсным методом, вводя при помощи шприца в ячейку определенный объем (1–10 мл) пробы, содержащей различные количества анализируемого газа. Содержание анализируемого газа в ячейке варьировали в пределах 10^{-1} – 10^5 ppm. Расчет отклика пленки (ε) на анализируемый газ проводили по формуле

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

где R_g – сопротивление пленки в присутствии анализируемого газа;

R_0 – сопротивление пленки на воздухе.

Была исследована чувствительность пленок феррокупратов к наличию в воздухе паров углеводородов ($C_{10}H_{22}$, $C_6H_5CH_3$), кислородсодержащих органических соединений (C_2H_5OH , C_4H_7OH , $(CH_3)_2NCHO$, $1,4-C_4H_8O_2$, CH_3COCH_3 , $CH_3COCH_2COCH_3$, CH_3COOH), а также NH_3 в интервале температур 400–800 К.

Установлено, что пленки феррокупратов малочувствительны к наличию в воздухе паров углеводородов, $(CH_3)_2NCHO$ и NH_3 . Так, отклик пленки $YBaCuFeO_5$ на наличие в атмосфере $C_{10}H_{22}$, $(CH_3)_2NCHO$ и NH_3 не превышал 5% (700 К), 5% (700 К) и 20% (700–750 К) соответственно, а пленки $YBaCuFe_{0,9}Co_{0,1}O_5$ на наличие $C_{10}H_{22}$ и NH_3 не превышал 10% соответственно при 650 К и 700 К; при этом содержание анализируемого газа в атмосфере достигало

1–10 об. %. В то же время, как видно из рис. 1–4, исследованные слои проявляют довольно высокую чувствительность при детектировании в воздухе паров спиртов, кетонов и других кислородсодержащих органических соединений (50–100% при содержании анализируемого на уровне сотен ppm).

Таким образом, слоистые феррокупраты проявляют избирательность при определении в атмосфере соединений различных групп (например, спирты на фоне углеводов), тогда как селективность их при детектировании близких по природе соединений (спирты и кетоны), в целом, невелика – температуры, при которых отклик пленки на наличие в атмосфере различных примесей достигает максимального значения, близки, а для $YBaCuFe_{0.8}Ni_{0.2}O_5$ – практически одинаковы (рис. 4).

Чувствительность пленок снижается в ряду $CH_3COCH_2COCH_3 \rightarrow 1,4-C_4H_8O_2 \rightarrow C_2H_5OH$, при этом температура максимального отклика

слабо зависит от природы анализируемого газа и составляет 650–700 К (рис. 1–4).

Величина отклика пленок $YBaCu(Fe, M)O_5$ ($M - Mn, Co, Ni$), в целом, уменьшается в случае $M = Co$ и увеличивается для $M = Mn, Ni$. Это можно объяснить, учтя зарядовое состояние замещающих железо катионов. С учетом [8], кобальт в $YBaCu(Fe, M)O_5$, главным образом, в виде Co^{3+} , тогда как марганец и никель – в виде Mn^{4+} и Ni^{2+} . Таким образом, чувствительность твердых растворов $YBaCu(Fe, M)O_5$ ($M - Mn, Ni$) повышается вследствие увеличения концентрации электронных дефектов в этих фазах по сравнению с феррокупратами $YBaCu(Fe, M)O_5$ ($M - Fe, Co$).

Увеличения чувствительности и селективности полупроводниковых сенсоров газов на основе оксидов металлов часто добиваются, нанося на их поверхность различными методами (лазерное испарение, магнетронное распыление и др.) частички каталитически активных благородных металлов (Pd, Pt и др.) [1, 9].

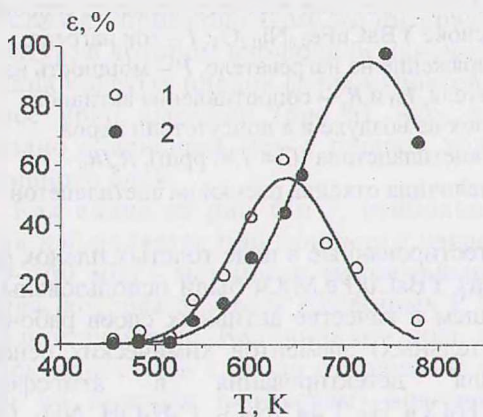


Рис. 1. Температурная зависимость отклика пленки $YBaCuFeO_5$ на наличие в воздухе паров ацетилаcetона (1, $C = 250$ ppm) и ацетона (2, $C = 0.5$ об. %)

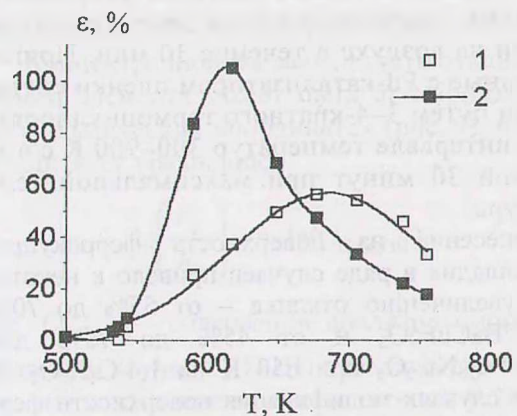


Рис. 2. Температурная зависимость отклика пленки $YBaCuFe_{0.9}Mn_{0.1}O_5$ на наличие в воздухе паров этанола (1, $C = 750$ ppm) и 1,4-диоксана (2, $C = 750$ ppm)

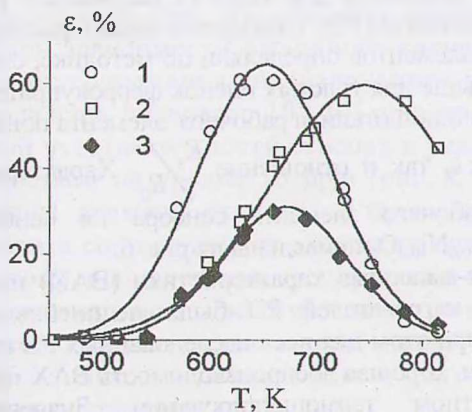


Рис. 3. Температурная зависимость отклика пленки $YBaCuFe_{0.9}Co_{0.1}O_5$ на наличие в воздухе паров ацетилаcetона (1, $C = 90$ ppm), этанола (2, $C = 1250$ ppm) и бутанола (3, $C = 250$ ppm)

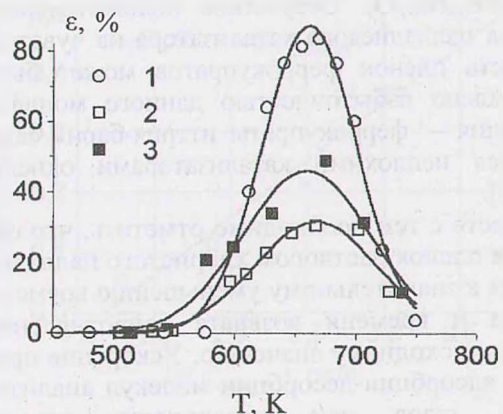


Рис. 4. Температурная зависимость отклика пленки $YBaCuFe_{0.8}Ni_{0.2}O_5$ на наличие в воздухе паров ацетилаcetона (1, $C = 150$ ppm), этанола (2, $C = 750$ ppm) и 1,4-диоксана (3, $C = 750$ ppm)

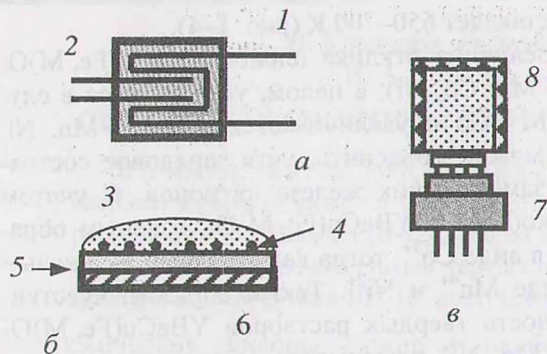


Рис. 5. Схема рабочего элемента сенсора: *a* – вид сверху; *б* – вид сбоку (в разрезе); *в* – сенсор в сборе; 1 – нагреватель (Pt); 2 – электроды (Pt); 3 – активный слой; 4 – Pt; 5 – SiO₂; 6 – подложка (Si); 7 – корпус; 8 – защитный колпак

Мы также сделали попытку улучшения сенсорных характеристик пленок феррокупратов путем нанесения на них палладиевого катализатора. Для этого на поверхность подготовленных к измерениям пленок нанесли несколько капель раствора хлористого палладия, высушивали ее, а затем отжигали пленки на воздухе в течение 30 мин. Приготовленные с Pd-катализатором пленки составили путем 3–4-кратного термоциклирования в интервале температур 300–900 К с выдержкой 30 минут при максимальной температуре.

Нанесение на поверхность феррокупратов палладия в ряде случаев привело к некоторому увеличению отклика – от 55% до 70% для YBaCuFeO₅ и от 45% до 75% для YBaCuFe_{0,8}Ni_{0,2}O₅ при 650 К на 1,4-C₄H₈O₂. В других случаях модификация поверхности феррокупрата палладием привела к уменьшению отклика – от 70% до 55% при 650–700 К на C₂H₅OH для YBaCuFeO₅, от 110% до 50% при 600 К на 1,4-C₄H₈O₂ для YBaCuFe_{0,9}Mn_{0,1}O₅ и от 80% до 15% при 650 К на CH₃COCH₂COCH₃ для YBaCuFe_{0,8}Ni_{0,2}O₅. Отсутствие положительного влияния палладиевого катализатора на чувствительность пленок феррокупратов может быть обусловлено избыточностью данного модифицирования – феррокупраты иттрия-бария сами являются неплохими катализаторами окисления [10].

Вместе с тем необходимо отметить, что обработка пленок раствором хлористого палладия привела к значительному уменьшению времени отклика и времени возврата сопротивления пленки к исходному значению. Ускорение процессов адсорбции-десорбции молекул анализируемых газов на/с поверхности пленок YBaCu(Fe, M)O₅ может быть обусловлено промотирующим действием микрочастиц палладия, играющих, по-видимому, роль переносчиков заряда (спилловер-эффект).

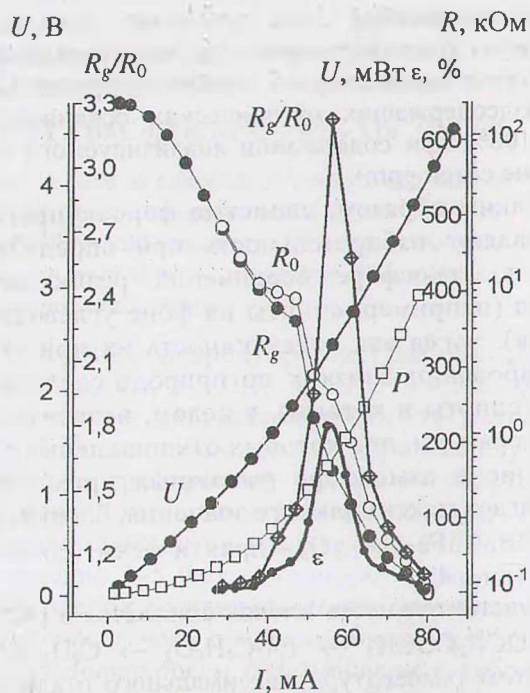


Рис. 6. Характеристики рабочего элемента сенсора на основе YBaCuFe_{0,8}Ni_{0,2}O₅: *I* – ток нагрева, *U* – напряжение на нагревателе, *P* – мощность нагревателя, *R*₀ и *R*_g – сопротивление активного слоя на воздухе и в присутствии паров ацетилацетона (*C* = 736 ppm), *R*_g/*R*₀ и ϵ – величина отклика пленки на ацетилацетон

Протестированные в виде толстых пленок образцы фаз YBaCu(Fe, M)O₅ были использованы в дальнейшем в качестве активных слоев рабочих (чувствительных) элементов химических сенсоров для детектирования в атмосфере CH₃COCH₂COCH₃, 1,4-C₄H₈O₂, C₂H₅OH, NH₃, CO и CH₄. Схема рабочего элемента приведена на рис. 5. Активный слой феррокупрата наносили из водной суспензии на предварительно окисленную до SiO₂ поверхность Si подложки, после чего спекали, используя для этого Pt нагреватель рабочего элемента (РЭ). Сенсорные характеристики рабочих элементов определяли по методике, описанной выше для толстых пленок феррокупратов. Под величиной отклика рабочего элемента понимали как ϵ , так и отношение R_g/R_0 . Характеристики рабочего элемента сенсора на основе YBaCuFe_{0,8}Ni_{0,2}O₅ приведены на рис. 6.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) платиновых нагревателей РЭ были нелинейными (рис. 6), при этом для всех исследованных РЭ наблюдалась хорошая воспроизводимость ВАХ при многократном термоциклировании. Значение опорного сопротивления активного слоя (*R*₀) феррокупратов YBaCu(Fe, M)O₅ изменялось в процессе эксплуатации, при этом наиболее устойчивыми были РЭ на основе Ni-содержащего твердого раствора.

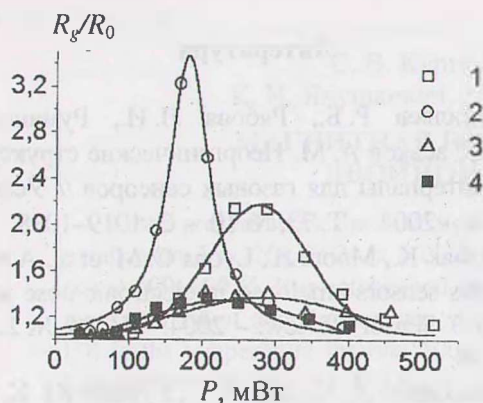


Рис. 7. Зависимость отклика рабочего элемента на основе $\text{YBaCuFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_5$ на наличие в воздухе паров этанола (1, $C = 0.4$ об. %), ацетилацетона (2, $C = 736$ ppm), аммиака (3, $C = 7.9$ об. %) и 1,4-диоксана (4, $C = 0.4$ об. %)

Температурные (мощностные, токовые) зависимости отклика РЭ на наличие в атмосфере различных газов носили экстремальный характер, при этом максимум отклика соответствовал примерно тому же интервалу температур, в котором наблюдали максимальный отклик толстых пленок феррокупратов, и был более ярко выражен (рис. 6), что, видимо, связано с меньшей, чем у пленки, толщиной активного слоя.

Как видно из рис. 6 и 7, наибольший отклик наблюдается при мощности нагревателя 200–300 мВт – мощности максимального отклика, которая для всех изученных РЭ имела близкое значение. Величина отклика, а также селективность (в т. ч. по отношению к близким по природе веществам) для активных слоев РЭ были выше, чем для толстых пленок (рис. 4, 7).

Концентрационные зависимости величины отклика от содержания в воздухе паров $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, $1,4\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ были нелинейными (рис. 8), 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, 9). Величины времени отклика, а также времени возврата сопротивления активного слоя к исходному значению при эксплуатации сенсора в оптимальном режиме не превышали нескольких минут, что вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к полупроводниковым сенсорам газов.

Как видно из рис. 8, сенсор на основе $\text{YBaCuFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_5$ для детектирования паров этанола можно использовать в широком интервале температур: 630–720 К, что соответствует

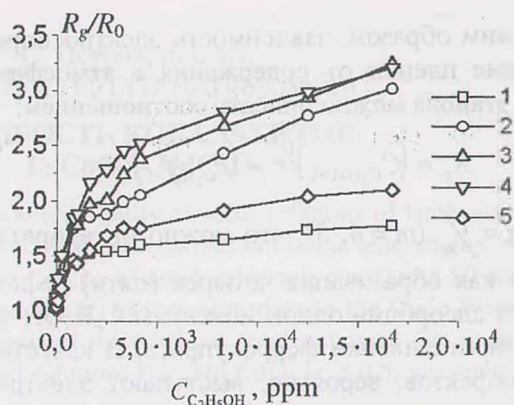


Рис. 8. Концентрационные зависимости отклика рабочего элемента на основе $\text{YBaCuFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_5$ на наличие в атмосфере паров этанола при различных мощностях нагревателя, (температурах), мВт (К): 1 – 170 (630), 2 – 205 (650), 3 – 240 (665), 4 – 285 (685), 5 – 390 (720)

выходной мощности нагревателя 170–390 мВт, при этом наибольший наклон зависимости $R_g/R_0 = f(C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})$ соответствует мощности нагревателя 200–300 мВт (650–700 К).

Концентрационная зависимость отклика рабочего элемента может быть линеаризована в логарифмических координатах (рис. 9), что соответствует уравнению

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

где $C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ – содержание анализируемого газа (в данном случае $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в атмосфере;

n – коэффициент, составляющий 0.20–0.25 для отклика рабочего элемента на базе $\text{YBaCuFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_5$ на наличие в атмосфере $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в интервале $10^1\text{--}10^4$ ppm.

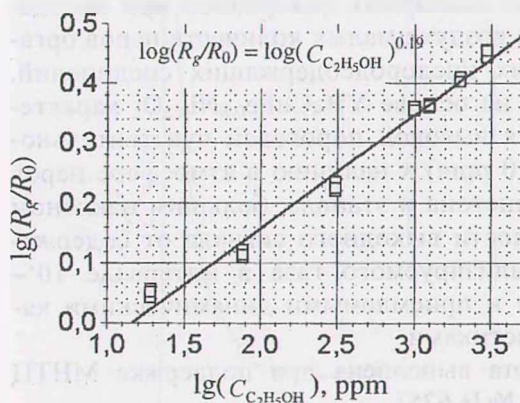


Рис. 9. Концентрационная зависимость отклика рабочего элемента на основе $\text{YBaCuFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_5$ на наличие в воздухе паров этанола при мощности нагревателя $P = 270$ мВт

Таким образом, зависимость электросопротивления пленки от содержания в атмосфере паров этанола можно описать 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 можно интерпретировать как образование четырех (пяти) дефектов при адсорбции одной молекулы C_2H_5OH на поверхности пленки феррокупрата. В качестве этих дефектов, вероятно, выступают электроны, образующиеся при восстановлении поверхности образца десорбирующимся кислородом. Характеристики сенсора при детектировании в воздухе паров $CH_3COCH_2COCH_3$ близки к данным, полученным для C_2H_5OH .

Чувствительность РЭ на основе феррокупратов к наличию в атмосфере NH_3 , CO и CH_4 значительно ниже, при этом знак отклика РЭ на наличие в атмосфере CO и CH_4 изменяется с положительного ($C = 1$ об. %) на отрицательный (при $C < 1$ об. %). Последнее нехарактерно для отклика полупроводника p -типа на наличие в атмосфере газа-восстановителя и может быть связано с тем, что на поверхности феррокупрата (являющегося катализатором окисления [10]) наряду с конкурентной адсорбцией молекул газа-восстановителя и кислорода происходит каталитическое окисление ад-молекул газа-восстановителя ад-кислородом, сопровождающееся интенсивным выделением тепла. При этом происходит разогрев чувствительного слоя и его сопротивление падает. Преобладание вклада от интенсивно протекающей реакции окисления, видимо, и обуславливает смену знака отклика сигнала сенсора при малом содержании газа-восстановителя в воздухе.

Таким образом, в работе показана перспективность применения фаз $YBaCu(Fe, M)O_5$ в качестве сенсорных материалов при определении в воздухе малых количеств паров органических кислородсодержащих соединений. Сенсор на основе $YBaCuFe_{0.8}Ni_{0.2}O_5$ характеризуется высокой пороговой чувствительностью (10 ppm) к наличию в атмосфере паров ацетилаcetона и этанола, большим наклоном зависимости выходного сигнала от содержания анализируемого газа в интервале 10^1 – 10^4 ppm и приемлемыми динамическими характеристиками.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (проект № В-625).

Литература

1. Васильев Р. Б., Рябова Л. И., Румянцев М. Н., Гаськов А. М. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 10. – С. 1019–1038.
2. Arshak K., Moore E., Lyons G. M. et al. A review of gas sensors employed in electronic nose applications // Sensor Review. – 2004. – V. 24, № 2. – P. 181–198.
3. Башкиров Л. А., Барди У., Гунько Ю. К. и др. Перспективы использования оксидов металлов, обладающих фазовым переходом «металл – полупроводник», для разработки химических сенсоров газов // Сенсор. – 2003. – № 2(8). – С. 34–43.
4. Bashkirov L. A., Shishkin N. Y., Kurbahev O. I. et al. Perspectives of phase-transition based sensors and that yttrium-doped $BaTiO_3$ semiconductor with posistor effect // Sens. & Act. 1999. – V. B55. – P. 65–69.
5. Frantzen A., Sheidtmann J., Frenzer G. et al. Hochdurchsatzmethode zur spektroskopischen Charakterisierung resistiver Gas-Sensoren // Angew. Chem. – 2004. – B. 116. – S. 770–773.
6. Bogue R. W. The role of materials in advanced sensor technology // Sensor Review. – 2004. – V. 22, № 4. – P. 289–299.
7. Чинова Е. А., Башкиров Л. А., Клындюк А. И., Петров Г. С. Влияние природы $3d$ -металла на свойства твердых растворов феррокупратов $YBaCuFe_{1-x}M_xO_5$ ($M - Mn, Co, Ni$) // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. – Мн., 2002. – Вып. X. – С. 95–101.
8. Клындюк А. И., Чинова Е. А., Курган С. В., Алисиенок О. А. Гетеровалентное замещение и катионная нестехиометрия в $YBaCuFeO_5$ // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. Мн., 2004. – Вып. XII. – С. 89–95.
9. Bittencourt C., Llobet E., Ivanov P. et al. Influence of the doping method on the sensitivity of Pt-doped screen-printed SnO_2 sensors // Sens. & Act. – 2004. – V. B97. – P. 67–73.
10. Чинова Е. А., Клындюк А. И., Петров Г. С. и др. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе $YBaCuFeO_5$ // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26–28 нояб. 2003 г. – Мн.: БГТУ, 2003. – С. 317–319.