

**В. В. КОРМОШ¹, И. Ф. АЛЯКШЕВ¹,
М. И. ИВАНОВСКАЯ², Е. А. ОВОДОК³**

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ
ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫЕ СЕНСОРЫ
НА ОСНОВЕ SnO₂-Au ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ СО**

¹*НИИ средств аналитической техники Ужгородского Национального университета,
Ужгород, Украина*

²*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
Минск, Беларусь*

³*Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь*

Проблема регистрации низких концентраций угарного газа является весьма актуальной в быту и на производстве. В связи с высокой токсичностью этого газа необходим постоянный контроль его появления в помещениях, где существуют условия неполного сгорания углеродсодержащих органических веществ. Важнейшей задачей при разработке сенсоров для обнаружения СО в воздушной

среде является повышение пороговой чувствительности и селективности на фоне присутствия других газов, прежде всего метана [1, 2].

Эффективным способом повышения чувствительности к газам с восстановительными свойствами является введение в состав газочувствительного слоя эффективных катализаторов окисления, среди которых наиболее активными являются благородные металлы, в частности палладий и платина [3]. Однако эти металлы, являясь универсальными катализаторами окисления, эффективно катализируют окисление большинства газов-восстановителей. Поэтому для селективного повышения чувствительности к СО необходимо использовать катализаторы со специфическими адсорбционно-каталитическими свойствами. К таким катализаторам относятся золото и рутений, на которых возможно низкотемпературное окисление СО по ассоциативному механизму [4].

Было показано, что в термохимических сенсорах с каталитическим слоем $Ru-Al_2O_3$ максимум выходного сигнала на СО достигается при значительно более низкой температуре (300 °С), чем на CH_4 (560 °С) [5]. Однако величина пороговой чувствительности (0,05 об. % СО) таких сенсоров недостаточна для контроля низких (0,0005–0,001 об. %), но опасных для жизни людей концентраций СО. Более высокая чувствительность характерна для сенсоров полупроводникового типа. Введение золота в оксид индия, как показано в [6], позволяет повысить чувствительность сенсоров In_2O_3-Au к СО и снизить температуру его детектирования, чувствительность к CH_4 в области оптимального детектирования СО при этом практически отсутствует. Введение же Ru в In_2O_3 не приводит к желаемому изменению характеристик сенсоров к указанным газам. Эти исследования выполнены на керамических сенсорах, чувствительный элемент которых формируется на Pt-микроспираль непосредственно из золя [7]. Технология изготовления таких сенсоров требует специальных навыков и является весьма трудоемкой.

В данной работе изучали сенсоры толстопленочного типа, которые являются наиболее технологичными и перспективными для практического применения [8]. Они представляют собой слой полупроводниковой оксидной керамики, закрепленный на стандартной подложке с нагревателем и измерительными элементами из платины. Наиболее широко в качестве полупроводникового материала в таком типе сенсоров используется SnO_2 , который в сравнении с In_2O_3 обладает более низкой электропроводностью и газовой чувствительностью, но более высокой термической стабильностью структуры и свойств. Сенсоры SnO_2-Au ранее не исследовались. Без проведения экспериментального исследования невозможно предсказать, обеспечит ли керамический слой SnO_2-Au эффективное детектирование СО при отсутствии отклика на другие газы с восстановительными свойствами (CH_4 , H_2). Наряду с химическим составом чувствительного элемента, определяющим адсорбционно-каталитические свойства, существенное влияние на характеристики сенсоров оказывают его макро- и микроструктура, технология изготовления, а также тип и конструкция сенсора и его платформы.

Цель работы — изучить возможность регулирования газочувствительных свойств толстопленочных сенсоров на основе диоксида олова по отношению к СО и CH_4 за счет введения малых количеств золота.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза газочувствительного материала использовали золь-гель метод. Диоксид SnO_2 получали гидролизом SnCl_4 , тщательным промыванием осадка $\text{SnO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ и последующим диспергированием ультразвуком и введением пептизаторов. Золь и гель $\text{SnO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ получали и без введения пептизатора. Однако вводимые реагенты ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HNO_3) помимо повышения устойчивости золя оказывают влияние на дисперсность и структуру образующегося при нагревании SnO_2 [7]. Золи $\text{SnO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ переводили в порошок SnO_2 путем сушки при 50°C и прогрева при 700°C на воздухе. Для получения образцов $\text{SnO}_2\text{-Au}$ в золь вводили раствор HAuCl_4 в количествах, соответствующих 0,1; 0,2 и 0,5 масс. % Au относительно SnO_2 . Концентрация Au выбрана с учетом результатов исследования одноэлектродных сенсоров $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Au}$ [9].

Полученные образцы в виде порошков использовали для проведения структурных исследований и приготовления газочувствительных слоев сенсоров. Структуру образцов исследовали методами РФА, ПЭМ и СЭМ. Рентгенофазовый анализ порошкообразных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием CuK_α -излучения и Ni-монохроматора. Размер областей когерентного рассеивания (ОКР) рассчитывали по методу Дебая – Шеррера. Морфологические особенности образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1420. На просвечивающем электронном микроскопе LEO-906E исследовали углеродные реплики с порошкообразных образцов с вкрапленными частицами SnO_2 и Au.

Для изготовления сенсоров порошки SnO_2 и $\text{SnO}_2\text{-Au}$ тщательно диспергировали в ступке с добавлением спирта, из пасты формировали толсто пленочные слои на платформах для сенсоров. Использовали стандартные платформы из пластин поликора с нагревателем и измерительными элементами из платины, полученными методом толсто пленочной технологии. Схема чувствительного элемента сенсора представлена на рис. 1.

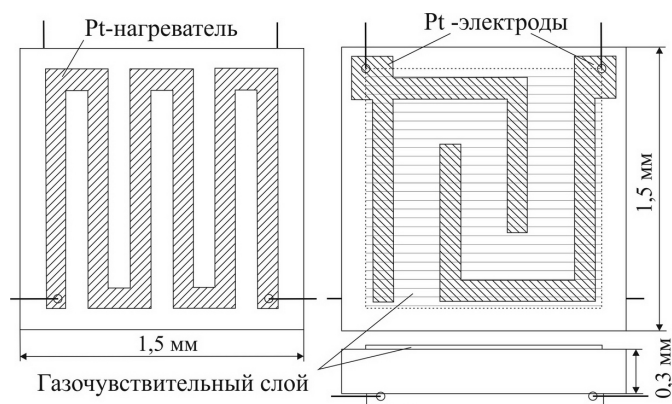


Рис. 1. Схема чувствительного элемента сенсора

Измерение сопротивления сенсоров проводили на воздухе (R_0) и в стандартных газо-воздушных смесях (R_g) в статических условиях подачи напряжения на нагреватель ($U_{\text{нагр}}$). Использовали поверочные газо-воздушные смеси с концентрацией газов: CO – 0,015 об. %, CH₄ – 0,5 об. %. Выходной сигнал сенсоров определяли: $G = R_0 / R_g$. Приведены средние значения G для каждого образца газочувствительного материала, определенные из измерений, выполненных на трех-четырёх сенсорах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и дисперсность. Согласно данным РФА образцы SnO₂ и SnO₂–Au имеют тетрагональную структуру касситерита, характерную для SnO₂, с параметрами, близкими справочным данным для этого минерала (таблица). Рентгенографически в виде отдельной фазы золото обнаруживается только в образце № 1, который получен без введения в золь SnO_{2-x}(OH)_{2x} стабилизирующей добавки.

Структурные характеристики и газочувствительные свойства образцов SnO₂ и SnO₂–Au при детектировании CO

№ образца	Краткая характеристика образца	Фазовый состав	ОКР, нм	Параметры элементарной ячейки SnO ₂		Выходной сигнал G , отн. ед.
				a , нм	c , нм	
1	SnO ₂ –Au (0,5 %), без стаб.	SnO ₂ , Au	10,25	0,474	0,319	1,2
2	SnO ₂ –Au (0,5 %), HNO ₃	SnO ₂	26	0,475	0,319	1,5
3	SnO ₂ –Au (0,5 %), NH ₃ · H ₂ O	SnO ₂	25	0,474	0,319	3,5
4	SnO ₂ –Au (0,2 %), NH ₃ · H ₂ O	SnO ₂	14	0,474	0,319	3,6
5	SnO ₂ –Au (0,1 %), NH ₃ · H ₂ O	SnO ₂	11	0,475	0,319	2,8
6	SnO ₂ , без стаб.	SnO ₂	9	0,474	0,319	1,0
7	SnO ₂ , HNO ₃	SnO ₂	14	0,474	0,319	1,2
8	SnO ₂ , NH ₃ · H ₂ O	SnO ₂	21	0,474	0,319	1,6

Частицы Au обнаруживаются в этом образце и методом ПЭМ (рис. 2, *a*). Как правило, частицы Au на ЭМ-снимках являются более темными, чем частицы SnO₂. В других образцах частицы золота не обнаружены методом ПЭМ ни в виде отдельных частиц, ни на границах частиц диоксида олова. На рис. 2, *б* представлен ЭМ-снимок частиц наиболее чувствительного к CO образца SnO₂–Au. Не удалось получить и углеродную реплику с поверхности частиц диоксида олова с

вкрапленными частицами золота по причине нерастворимости SnO_2 ни в кислотах, ни в щелочах. Причиной того, что частицы золота не обнаружены в образцах SnO_2 –Au, может быть не только их низкая концентрация и высокая дисперсность, но и расположение внутри агломератов частиц диоксида олова. В [10] наблюдали такое внутреннее расположение частиц платины в кристаллитах SnO_2 . Такому расположению частиц металла в наших экспериментах способствует совместное формирование SnO_2 и Au из золя. В присутствии стабилизатора замедляется процесс укрупнения частиц диоксида олова при невысокой температуре, а затем после полного удаления продуктов термической деструкции стабилизатора (500–600 °С) происходит интенсивное спекание первичных очень мелких частиц SnO_2 , при котором возможен захват в агломераты частиц золота. Поэтому в отсутствие при синтезе стабилизатора размер частиц SnO_2 меньше (данные ОКР и ПЭМ), чем при введении в золь $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и HNO_3 в качестве стабилизаторов.

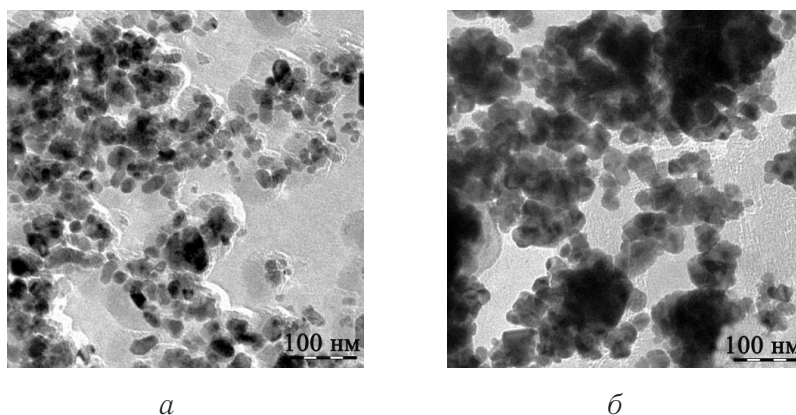


Рис. 2. ПЭМ-снимки образцов SnO_2 –Au:
 а – образец № 1; б – образец № 4

По данным ПЭМ частицы SnO_2 во всех образцах имеют одинаковую округлую форму с разной степенью объединения в агломераты. Формирование агломератов затрудняет сравнительную оценку размеров частиц в разных образцах по ЭМ-снимкам. Размеры ОКР в образцах SnO_2 и SnO_2 –Au различаются (см. таблицу). Размер частиц диоксида олова является важным структурным параметром, определяющим его газочувствительные свойства. Установлено существование в случае SnO_2 оптимального размера частиц (около 20 нм), при котором чувствительность к газам-восстановителям наиболее высока [11].

Газочувствительные свойства. Максимальные значения выходных сигналов сенсоров при детектировании CO приведены в таблице. Из представленных данных следует, что SnO_2 (образец № 6) с размером ОКР 9 нм является не чувствительным к указанной концентрации CO. Все образцы SnO_2 –Au обладают более высокой чувствительностью к CO, чем образцы SnO_2 . Выходной сигнал SnO_2 –Au более чем в 2 раза выше при использовании в качестве стабилизато-

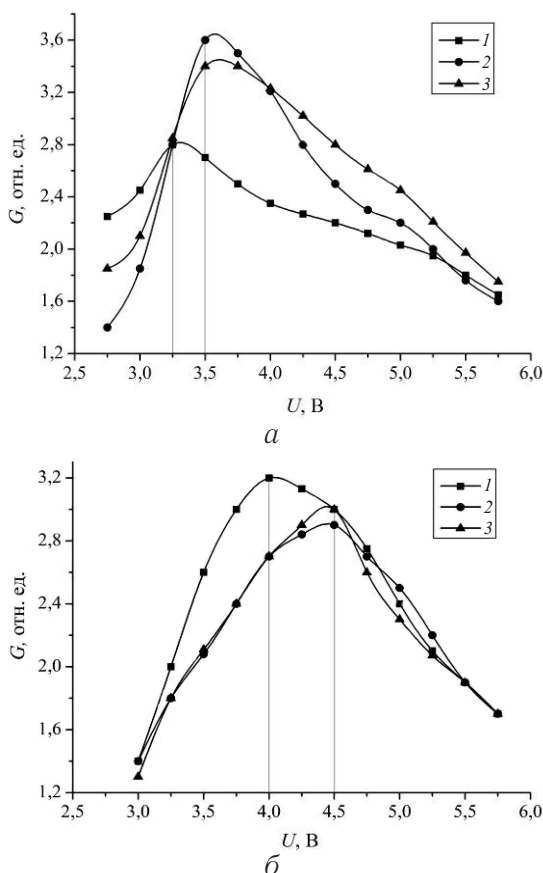


Рис. 3. Зависимость выходных сигналов на CO (а) и CH_4 (б) сенсоров $\text{SnO}_2\text{-Au}$ с разным содержанием золота: 1 – 0,1 масс. %; 2 – 0,2 масс. %; 3 – 0,5 масс. %

При снижении концентрации CO до 0,005 об. % выходной сигнал таких сенсоров составляет 1,6–1,8, что можно считать порогом обнаружения газа. При детектировании CH_4 -воздушной смеси с концентрацией газа 0,5 об. %, составляющей 10 % от нижнего порога взрывоопасности (НПВ), выходные сигналы сенсоров $\text{SnO}_2\text{-Au}$ (0,2 и 0,5 %) ниже, чем на CO . При этом максимум чувствительности к метану достигается при более высоком напряжении нагрева ($U_{\text{нагр}} = 4,5$ В, $P = 0,50$ Вт). Разница в величинах $U_{\text{нагр}}$ и P оптимального детектирования CO и CH_4 на сенсорах $\text{SnO}_2\text{-Au}$ (0,2 и 0,5 %) значительна. Для достижения селективного детектирования газа необходим выбор рабочих условий сенсора, при которых отсутствует чувствительность к другому газу. Полученные данные показывают достаточно высокие выходные сигналы сенсоров $\text{SnO}_2\text{-Au}$ на оба газа (в указанных концентрациях) в широком интервале рабочих режимов: при $U_{\text{нагр}}$

ра аммиака, а не азотной кислоты. Еще ниже чувствительность образца $\text{SnO}_2\text{-Au}$, полученного без введения стабилизатора. Максимум выходного сигнала достигается на образце $\text{SnO}_2\text{-Au}$ (0,2 масс. %), полученном с использованием в качестве стабилизатора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Известно, что адсорбционно-каталитическая активность золота, нанесенного на оксиды металлов, зависит от их размера [4, 12]. В большинстве работ отмечается, что активны при низкой температуре только частицы с размерами 3–6 нм. Однако в последнее время показано увеличение каталитической активности в реакции окисления частиц Au с размерами 2–12 нм на некоторых оксидах-носителях [13].

Зависимость выходных сигналов на CO и CH_4 наиболее чувствительных сенсоров $\text{SnO}_2\text{-Au}$ с разным содержанием золота от напряжения нагрева приведены на рис. 3. Из приведенных зависимостей следует, что максимум выходного сигнала сенсоров $\text{SnO}_2\text{-Au}$ (0,2 и 0,5 %) на 0,015 об. % CO достигается при $U_{\text{нагр}} = 3,5$ В, что соответствует потребляемой мощности (P) 0,34 Вт.

от 3,5 до 5,0 В. Наблюдаемые широкие температурные области чувствительности к CO и CH_4 не позволяют использовать такие толсто пленочные сенсоры $\text{SnO}_2\text{-Au}$ для селективного детектирования этих газов. Можно ожидать, с учетом полученных величин выходных сигналов, что при снижении концентрации метана до уровня CO (в 30–100 раз) чувствительность сенсоров к метану будет отсутствовать при $U_{\text{нагр}}$ 3,25–3,5 В. Таким образом, для селективного определения CO сенсорами $\text{SnO}_2\text{-Au}$ (0,2 и 0,5 %) важное значение имеет концентрация CO и сопутствующего газа.

Из представленных данных следует, что в случае толсто пленочных сенсоров на основе $\text{SnO}_2\text{-Au}$ не наблюдается изменение газочувствительных характеристик на CH_4 в той мере, которая необходима для селективного детектирования CO . Введение Au в SnO_2 не снижает чувствительность его к CH_4 и не сужает температурную область детектирования, как это имеет место в случае одноэлектродных микросенсоров $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Au}$ [14]. Наличие широкой температурной области детектирования объясняется, как правило, тем, что изменение электропроводности в присутствии детектируемого газа определяется не только адсорбционно-каталитическими свойствами поверхности материала, но и свойствами контактов между зернами, обеспечивающими перенос заряда в спеченных слоях.

В [15] показано, что в полупроводниковых слоях, сформированных спеканием пасты порошка SnO_2 , электропроводность зависит в значительной степени от состояния контактов между зернами и в меньшей мере от объемных свойств самого материала. Характер спекания частиц диоксида олова при формировании слоев из разных образцов неодинаков, что существенно сказывается на электропроводности слоев. На рис. 4 сопоставлены СЭМ-снимки поверхности чувствительных слоев, приготовленных из образцов № 1 и № 3, существенно различающихся величинами R_0 и G и дисперсностью исходных частиц SnO_2 . Морфология поверхности и характер контактов между зернами в таких слоях сенсоров различаются. Сопротивление слоя на воздухе $\text{SnO}_2\text{-Au}$ из образца № 1

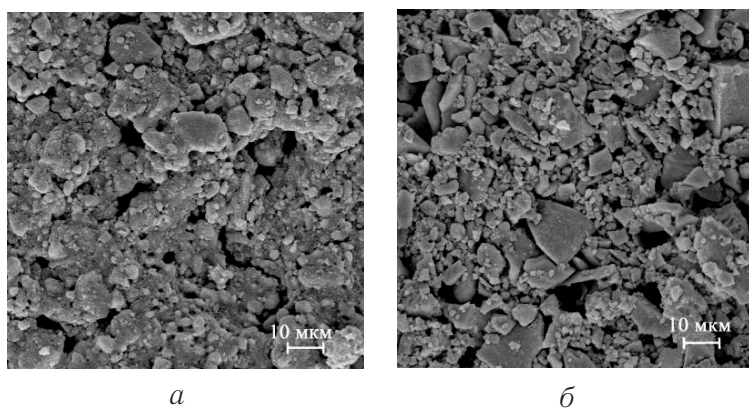


Рис. 4. СЭМ-снимки поверхности чувствительных слоев образцов $\text{SnO}_2\text{-Au}$:
 а – образец № 1; б – образец № 3

выше, чем из образца № 3, выходной сигнал в последнем существенно выше. Совершенствование технологии измельчения порошков, приготовления пасты и формирования чувствительных слоев позволит оптимизировать свойства сенсоров толсто пленочного типа.

ВЫВОДЫ

1. Установлено повышение чувствительности к СО толсто пленочных сенсоров на основе SnO_2 при введении Au^{III} в количестве 0,1–0,5 масс. % на стадии синтеза золя гидроксида олова, из которого при нагревании получают газочувствительный материал $\text{SnO}_2\text{—Au}$.

2. Чувствительность к СО сенсоров $\text{SnO}_2\text{—Au}$ (0,2–0,5 масс. %) существенно превосходит их чувствительность к CH_4 , максимум выходного сигнала на СО достигается при 0,2 масс. % Au и потребляемой мощности 0,34 Вт, значительно меньшей, чем на CH_4 (0,50 Вт).

3. Выявлено влияние условий получения золя гидроксида олова на газочувствительные свойства SnO_2 и $\text{SnO}_2\text{—Au}$. Введение $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и HNO_3 в золь $\text{SnO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ повышает выходной сигнал сенсоров при детектировании СО, причем эффект повышения G наиболее значителен при добавлении $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что объясняется изменением размеров частиц SnO_2 и Au.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morrison S. R. // Sens. Actuators B. 1982. Vol. 2. P. 329–341.
2. Yamazoe N. // Sens. Actuators B. 1991. Vol. 5. P. 7–19
3. Kohl K.-D. // Sens. Actuators B. 1990. Vol. 1. P. 158–165.
4. Бухтияров В. И. // Успехи химии. 2007. Т. 26. № 6. С. 596–627.
5. Ivanovskaya M., Romanovskaya V., Branitsky G. [et al.] // Technical Digest of the Fifth International Meeting on Chemical Sensors. Rome. 1994. Vol. 2. P. 760.
6. Ивановская М. И., Оводок Е. А., Котиков Д. А. // Журн. общей химии. 2011. Т. 81. № 10. С. 1621–1626.
7. Ivanovskaya M. // Electron Technology. 2000. Vol. 33. P. 108–112.
8. Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2005. № 2. С. 24–29, 34–37.
9. Оводок Е. А., Ивановская М. И., Котиков Д. А. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2009. № 3. С. 3–6.
10. Carbot A., Dieguez A. // Sens. Actuators B. 2001. Vol. 79. P. 98–106.
11. Kohl K.-D. // Sens. Actuators B. 1989. Vol. 18. P. 71–113.
12. Wagner F., Galvango S., Milone C. [et al.] // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1997. Vol. 93. № 18. P. 3403–3409.
13. Carabineiro S., Bogdanchikova N., Avalos-Borja M. [et al.] // Nano Res. 2001. Vol. 4. № 2. P. 180–193.
14. Ивановская М. И., Оводок Е. А., Котиков Д. А. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2011. № 2. С. 5–10.
15. Сухарев В. Я., Мясников И. А. // ЖФХ. 1987. Т. 61. № 2. С. 302–312.

Поступила в редакцию 20.03.2012.

Кормош В. В., Алякшев И. Ф., Ивановская М. И., Оводок Е. А. Полупроводниковые толстопленочные сенсоры на основе SnO₂–Au для детектирования СО // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 51.

Изучено влияние введения в толстопленочные сенсоры на основе SnO₂ малых количеств Au (0,1–0,5 масс. %) на газочувствительные свойства по отношению к СО и СН₄.

Установлено, что сенсоры SnO₂–Au (0,2–0,5 масс. % Au) обладают большей чувствительностью к СО при меньшей потребляемой мощности, чем сенсоры SnO₂. Показано, что стабилизирующие золь добавки (NH₃ · H₂O, HNO₃), изменяя размер частиц SnO₂ и Au, влияют на газочувствительные свойства SnO₂ и SnO₂–Au.

Библиогр. 15 назв., ил. 4, табл. 1.

Kormosh V. V., Aliakshiev I. F., Ivanovskaya M. I., Ovodok E. A. Semiconductor thick film sensors based on SnO₂–Au for the detection of CO // Sviridov readings. Iss. 8. Minsk, 2012. P. 51.

The influence of gold introduced in small quantities (0.1–0.5 wt. %) into thick film sensors based on SnO₂ on the gas sensitive properties to CO and CH₄ has been studied. An increase in sensitivity of SnO₂–Au sensors (0.2–0.5 wt. % Au) to CO was found. Maximal sensitivity of sensors to CO is achieved at a lower power consumption than to CH₄. The influence of the chemical nature of the sol-stabilizing additives (NH₃ · H₂O, HNO₃) on the gas sensitive properties of SnO₂ and SnO₂–Au due to the change of SnO₂ and Au grain size was shown.