

роскопы Jeol JSM840 и Stereoscan JS360 Cambridge Instruments. Результаты этих исследований представлены в [2].

Газочувствительные характеристики измеряли, используя реактор проточного типа. В качестве тестируемых газов использовали CO(0,2%), H₂ (0,1%), CH₄ и O₃ (около 1ppm). Влажность воздуха RH в процессе измерений составляла 35—40%. Селективность рассчитывалась как отношение максимальных откликов на отдельные газы:

$$\frac{\Delta U_{gas1}}{\Delta U_{gas2}},$$

где ΔU_{gas} — изменение падения напряжения на сенсоре при смене окружающей газовой среды.

В качестве основного параметра, характеризующего температурный режим работы одноэлектродного сенсора, была использована электрическая мощность, рассеиваемая сенсором.

Влияние легирования на селективность сенсоров представлено на рис. 2 и 3. Видно, что In₂O₃ обладает достаточно низкой селективностью по отношению к восстанавливающим газам с используемой концентрацией ($\frac{\Delta U_{gas1}}{\Delta U_{gas2}} \approx 1-2$), однако при введении в матрицу In₂O₃ отдельных элементов этот параметр может быть улучшен в 5—10 раз. Так, например, при введении Cu газовые сенсоры приобретают ярко выраженный газовый отклик на H₂ в среде к CH₄ ($\frac{\Delta U_{H_2}}{\Delta U_{CH_4}} \approx 14$).

Легирование фосфором улучшает газовый отклик при детектировании H₂ и CH₄ по отношению к CO ($\frac{\Delta U_{H_2}}{\Delta U_{CO}} \approx 9$ и

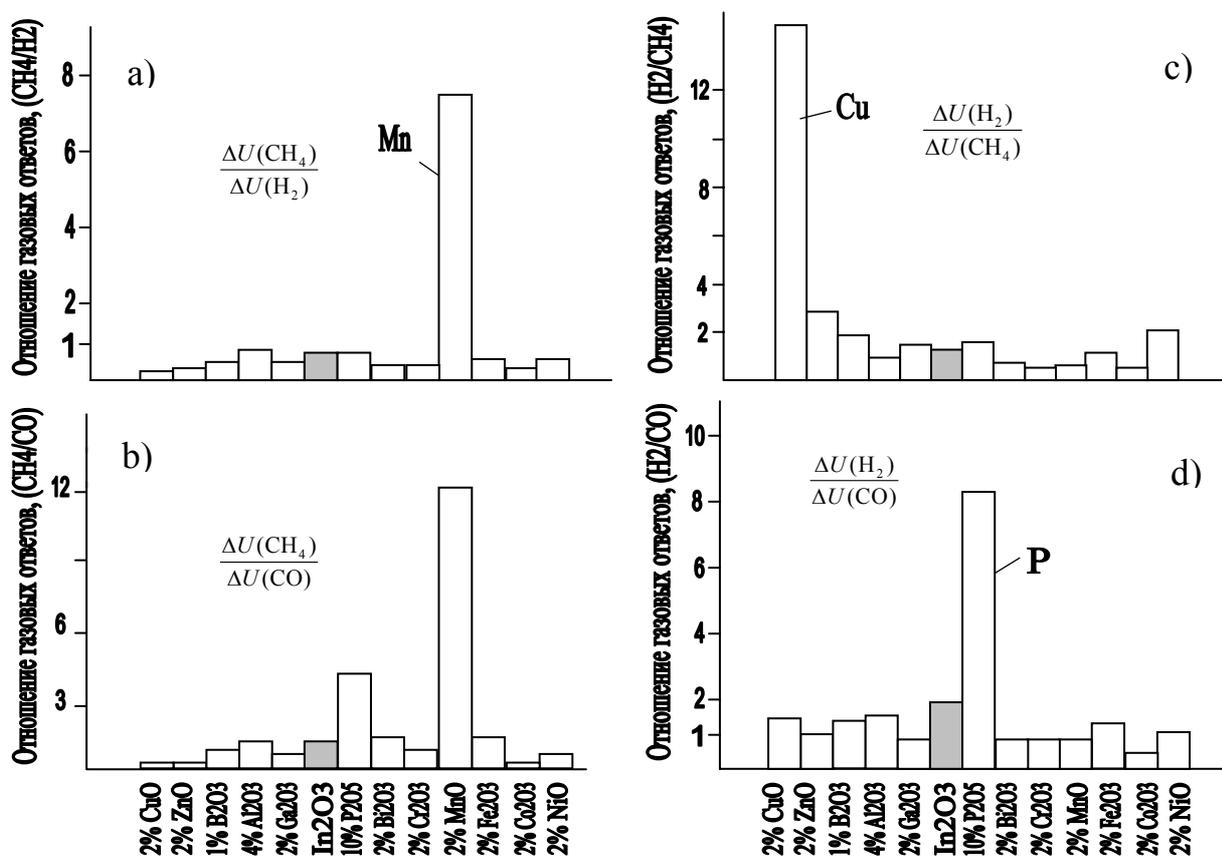


Рис. 2. Влияние легирования сенсоров на основе In₂O₃ на селективность отклика на газы H₂ и CH₄

$\frac{\Delta U_{\text{CH}_4}}{\Delta U_{\text{CO}}} \approx 5$), а при введении Mn в матрицу In_2O_3 газовые сенсоры приобретают ярко выраженный отклик на CH_4 по отношению к H_2 и CO ($\frac{\Delta U_{\text{CH}_4}}{\Delta U_{\text{H}_2}} \approx 7$ и $\frac{\Delta U_{\text{CH}_4}}{\Delta U_{\text{CO}}} \approx 13$).

Введение таких элементов, как Cu, P, Fe и Al, улучшает селективность газового отклика на H_2 в атмосфере, содержащей озон (рис. 3).

Однако не всегда улучшение селективности приводит к улучшению газовой чувствительности сенсоров [2]. Так, введение в керамику In_2O_3 фосфора приводит к увеличению газовой чувствительности сенсора к H_2 , но уменьшает при этом его чувствительность к CH_4 и CO . Добавка Mn приводит к уменьшению чувствительности ко всем исследуемым газам, при этом наиболее резко это уменьшение проявляется по отношению к CO и H_2 . Это делает Mn неоптимальным материалом для использования его в качестве добавки для одноэлектродных газовых сенсоров на основе In_2O_3 .

Введение в керамику In_2O_3 меди приводит к увеличению газовой чувствительности сенсора к водороду. Однако следует отметить, что это справедливо только для малых концентраций Cu (около 2%). Добавка 4% Cu приводит к уменьшению чувствительности датчика к водороду. Аналогичное действие оказывает медь и на чувствительность сенсора к CO . А вот чувствительность датчиков к метану при легировании медью уменьшается независимо от ее концентрации.

Введение в керамику In_2O_3 как меди, так и фосфора подавляет чувствительность к озону.

Такое разное влияние примесей на чувствительность сенсоров к различным газам и является причиной улучшения их селективности.

Другой интересной особенностью является поведение Zn и Ga в керамике In_2O_3 . Эти примеси обеспечивают максимальное увеличение чувствительности. Ранее этот факт уже был отмечен в [3, 4]. Однако легирование указанными элементами не способствует улучшению селективности In_2O_3 газовых сенсоров.

Было также замечено, что увеличение концентрации легирующей добавки всегда сопровождается падением газовой чувствительности. Данная ситуация возможно связана с тем, что при повышении уровня легирования меняется агрегатное состояние переходного металла в базовой оксидной матрице. В этом случае металл может сформировать вторую оксидную фазу в матрице In_2O_3 с уже другими электрофизическими и каталитическими свойствами.

Из проведенного анализа следует, что оптимальными примесями для одноэлектродных газовых сенсоров с точки зрения как селективности, так и чувствительности являются P и Cu.

Существенный вклад в селективность газового отклика на H_2 в атмосфере, содержащей озон, вносит то, что отклики на H_2 и O_3 лежат в разных температурных диапазонах. Ранее в [5] отмечалось, что рост селективности газовых сенсоров может быть достигнут путем эксплуатирования сенсоров при различных температурах.

Необходимо отметить, что эффект увеличения чувствительности к определенному газу может иметь электронную или химическую (каталитическую) природу. В первом случае добавка влияет на положение уровня Ферми в объеме или на поверхности, глубину и распределение локальных уровней хемосорбционного происхождения. Во втором случае добавки прямым образом влияют на скорость

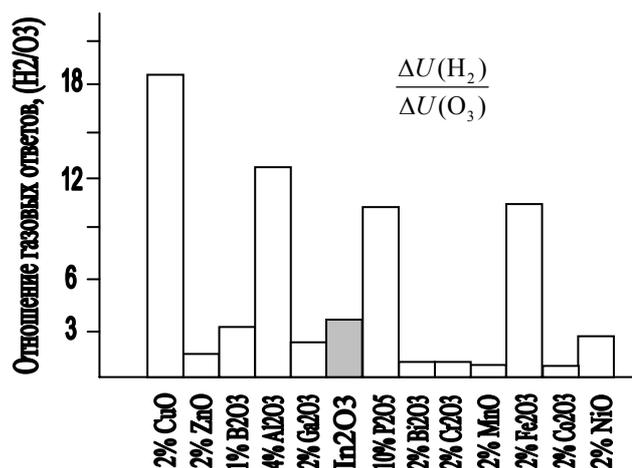


Рис. 3. Влияние легирования сенсоров на основе In_2O_3 на селективность газового отклика на H_2 .

катализа, происходящего на поверхности. Кроме того, влияние той или иной добавки зависит от степени ее дисперсности. В нашем случае не было найдено каких-либо корреляций между электрофизическими свойствами добавок и газочувствительными параметрами сенсоров. Это дает нам возможность предположить, что первостепенную роль играют каталитические свойства добавок.

Как показали исследования, введение ряда примесей в матрицу In_2O_3 может существенно улучшить газочувствительные параметры сенсоров. При этом важными факторами являются правильный выбор материала и концентрации добавки. Небольшая концентрация примеси (менее 1—2%), как правило, приводит к улучшению чувствительности. Однако не всегда улучшение газовой чувствительности сопровождается ростом селективности газовых сенсоров. Как оказалось, наиболее подходящими примесями для одноэлектродных газовых сенсоров являются P и Cu.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках институционального проекта 11.817.05.10F

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Malchenko S. N., Lychkovski Y. N., Baykov M. V. In_2O_3 -based gas sensors // Sensors and Actuators. B.— 1992.— N 7.— P. 505.
2. Boris Y., Korotcenkov G., Brinzari V. et al. // Influence of In_2O_3 doping on gas response to CO and H_2 // 3rd International Conference on Microelectronics and Computer Science. — Chisinau, Moldova. —2002.— Vol. 1.
3. Ratko A., Babushkin O., Baran A., Baran S. Sorption and gas sensitive properties of In_2O_3 based ceramics doped with Ga_2O_3 // Journal of the European Ceramic Society.— 1998.— N 18.— P. 2227—2232.
4. Toshihiro Miyata, Tomohiro Hikosaka, Tadatsugu Minami. High sensitivity chlorine gas sensors using multi-component transparent conducting oxide thin films // Sensors and Actuators. B.— 2000.— N 69.— P. 16—21.
5. Suncara Manorama, G Sarala Devi, V. J. Rao. Hydrogen sulfide sensor based on tin oxide deposited by spray pyrolysis and microwave plasma chemical vapor deposition // Appl. Phys. Lett. 64 (23).— 1994.— N 6.— P. 3163—3165.

Yu. B. Boris, G. S. Korotcenkov, B. K. Cho, V. I. Brinzar'

The influence of doping on selectivity of In_2O_3 -based one-electrode gas sensors.

The influence of doping on selectivity of In_2O_3 -based one-electrode gas sensors has been studied. CO, H_2 , CH_4 and O_3 has been used as the test gases. It has been established that the addition of Cu, P and Mn into the In_2O_3 matrix leads to increasing of selectivity of gas response to H_2 и CH_4 in atmosphere of reducing gases, while the addition of Cu, P, Fe and Al leads to increasing of selectivity of gas response to H_2 in atmosphere of ozone.

Keywords: *one-electrode sensor, In_2O_3 , doping, selectivity.*