

УДК 621.315.592

## ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ $Ag_xPb_{1-x}S$ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ СОДЕРЖАНИЯ $NO_2$ , $NO$ И $CO$

**В.Ф. Марков<sup>1,2</sup>, Т.В. Виноградова<sup>1</sup>, И.В. Зарубин<sup>1</sup>, Л.Н. Маскаева<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Химико-технологический институт Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н.Ельцина  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19  
[mln@ural.ru](mailto:mln@ural.ru)

<sup>2</sup>Уральский институт ГПС МЧС России  
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22

Поступила в редакцию 08 августа 2012 г.,  
после исправления 6 октября 2012 г.

Исследована возможность использования сенсорных элементов на основе химически осажденных тонких пленок твердых растворов  $Ag_xPb_{1-x}S$  для определения в воздушной среде содержания оксидов азота ( $NO$ ,  $NO_2$ ) и монооксида углерода ( $CO$ ).

**Ключевые слова:** химические сенсоры, аналитический контроль, твердые растворы сульфид свинца - сульфид серебра, оксиды азота, монооксид углерода.

**Марков Вячеслав Филиппович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии, профессор ФГАОУ «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина».

Область научных интересов – химический синтез и исследование сенсорных свойств пленок полупроводниковых материалов, детекторы ИК-излучения, химические сенсоры, экология воды.

Автор более 400 публикаций.

**Виноградова Татьяна Владимировна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина».

Область научных интересов – гидрохимический синтез тонких пленок, сенсорные свойства халькогенидов металлов и твердых растворов на их основе.

Автор 15 публикаций.

**Зарубин Иван Владимирович** – аспирант кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина».

Область научных интересов – гидрохимический синтез пленок, химические сенсоры.

Автор 10 публикаций.

**Маскаева Лариса Николаевна** – доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина».

Область научных интересов – гидрохимический синтез и исследование сенсорных свойств пленок полупроводниковых материалов, химические сенсоры, тонкопленочные ИК-детекторы.

Автор более 350 публикаций.

### ВВЕДЕНИЕ

Получение новых материалов, обладающих сенсорными свойствами, и создание на их основе датчиков контроля токсичных и экологически вредных газов является актуальной задачей аналитического приборостроения. Одной из важнейших проблем в энергетике считается

мониторинговый экспресс-контроль за содержанием оксидов азота ( $NO$ ,  $NO_2$ ) и монооксида углерода ( $CO$ ) в дымовых газах, образующихся при сгорании топлива в энергетических котлах ТЭЦ. Перспективным направлением ее решения может быть создание селективных химических сенсоров, действие которых основано на изменении омического сопротивления хеморезистивного

материала под влиянием анализируемого газа. Химические сенсоры, исходя из принципа своей работы, имеют при этом решающее преимущество перед датчиками электрохимического типа.

Большое число работ посвящено разработке химических сенсоров на основе материалов оксидной природы:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CdO}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  [1-3]. Одной из главных проблем оксидных датчиков является использование относительно высоких рабочих температур до 423-1173 К [4]. Кроме того, им характерны низкая избирательность и аппаратно-сложные способы получения с использованием вакуумных технологий.

Ранее в наших работах [5-7] по определению оксидов азота в воздухе была продемонстрирована эффективность применения сенсорных элементов на основе тонких пленок сульфида свинца, полученных по относительно простой гидрохимической технологии. Их достоинствами являлись высокая избирательность и рабочие температуры, близкие к комнатным, что существенно упрощает вопросы конструирования и эксплуатации приборов. Значительно расширить круг сенсорных материалов для газового анализа позволяет легирование сульфидов металлов различными добавками, например, серебром, либо формирование твердых растворов на их основе [8]. Особый интерес в качестве таких материалов, предназначенных для обнаружения и контроля содержания оксидов азота и монооксида углерода в воздушной среде, представляют пленки твердых растворов замещения в системе сульфид свинца – сульфид серебра [9].

Целью настоящей работы являлось исследование возможности использования химически осажденных пленок твердых растворов замещения в системе  $\text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S}$  в качестве материала химических сенсоров для определения в воздушной среде оксидов азота и монооксида углерода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в работе являлись сенсорные элементы на основе химически осажденных пленок твердых растворов замещения  $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  ( $0.08 \leq x \leq 0.16$ ).

Осаждение пленок твердых растворов проводили в интервале температур 303-343 К на ситалловые подложки в течение 60-120 мин из реакционной смеси, содержащей ацетат свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$ , цитрат натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  и тиокарбамид  $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ . Было установлено, что состав слоев фактически определяется соотношением скоростей образования индивидуальных сульфидов металлов. В настоящей работе это обеспечивалось изменением концентрации соли серебра в реакционной смеси от  $1.0 \cdot 10^{-5}$  до  $1.2 \cdot 10^{-2}$  моль  $\text{л}^{-1}$ . В результате синтеза образуются блестящие пленки толщиной 300-600 нм, обладающие хорошей адгезией к подложке.

Элементный анализ образцов пленок проводили на микроанализаторах Camebax при напряже-

нии 14 кВ или Superzond JCXA-733с, оснащенном энергодисперсионным спектрометром AN 10/85s при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда  $5 \cdot 10^{-9}$  А с использованием стандартных образцов фирмы Link. Анализируемая площадь образца при каждом измерении составляла  $200 \times 150$  мкм<sup>2</sup>. Все определения проводили в трех параллелях. Электронно-микроскопические исследования выполнены с помощью растрового электронного микроскопа Scanning Electron Microscope JEOL JUS-5900 LV.

Сформированные из осажденных пленок твердых растворов  $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  сенсорные элементы имели размеры чувствительной поверхности  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup>. В качестве контактных площадок использовали пленку электрохимически нанесенного никеля. Откликом сенсорных элементов на анализируемые газы служило изменение омического сопротивления элемента по сравнению с его исходным значением. Измерение отклика проводили в герметичной ячейке из нержавеющей стали с помощью универсального комбинированного прибора Щ-302. При выполнении работы использовали газозоодушные стандартные смеси с содержанием оксида азота  $\text{NO}$  ( $220 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ ), диоксида азота  $\text{NO}_2$  ( $200 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ ), монооксида углерода  $\text{CO}$  ( $166 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ ). После 5-минутного контакта с газозоодушной смесью определяли относительное изменение сопротивления сенсорного элемента по формуле  $(R - R_0)/R_0 = \Delta R/R_0$ , где  $R_0$  и  $R$  – омическое сопротивление элемента до и после контакта с газом. Температура смесей составляла 295 К, относительная влажность 48 %. Для варьирования рабочей температуры сенсорного элемента образец монтировали на термоэлектрический холодильник (ТЭО), работающий на эффекте Пельтье [10].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При разработке химических сенсоров на основе полупроводниковых твердых растворов  $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  полезны представления о единой квантово-механической системе полупроводник – адсорбируемая частица [10]. При этом за счет искажения зонной диаграммы приповерхностных областей полупроводника происходит изменение концентрации свободных носителей  $\Delta n$ , участвующих в токопереносе, и, следовательно, его проводимости. В зависимости от акцепторного или донорного характера взаимодействия адсорбируемых молекул газа проводимость сенсорного элемента может либо увеличиваться, либо уменьшаться. Известно [10], что молекулы  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{NO}_2$  при адсорбции на поверхности оксидов выступают в качестве доноров электронов. По аналогии с оксидами можно полагать, что начальная стадия хемосорбции этих газов на поверхности пленок халькогенидов металлов приведет к увеличению проводимости, которая будет определяться изменением концентрации носителей заряда  $\Delta n/n$ . При этом фактически  $\Delta n/n = \Delta R/R_0$ . Величина и

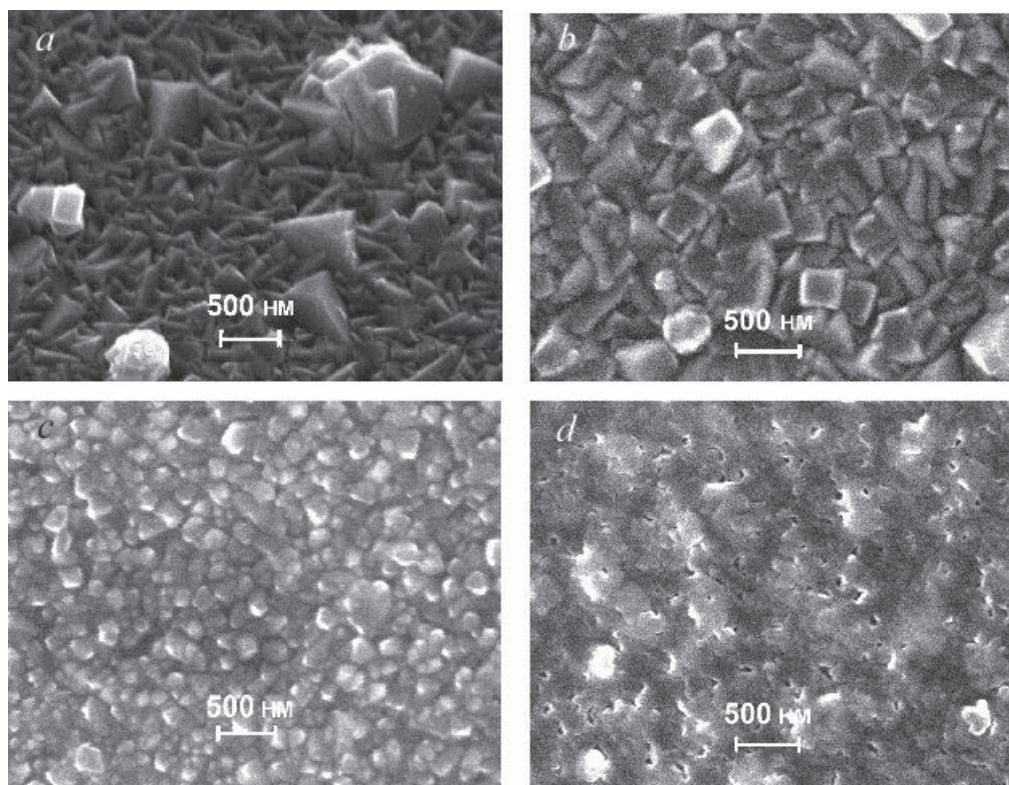


Рис. 1. Микрофотографии пленок PbS (a),  $\text{Ag}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{S}_{0.79}$  (b),  $\text{Ag}_{0.52}\text{Pb}_{0.48}\text{S}_{0.58}$  (c) и  $\text{Ag}_2\text{S}$  (d): пленки (b) и (c) получены совместным осаждением сульфидов свинца и серебра при  $T = 303 \text{ K}$  из реакционной смеси, содержащей  $2.0 \cdot 10^{-3}$  и  $1.2 \cdot 10^{-2}$  моль·л $^{-1}$   $\text{AgNO}_3$  соответственно. Состав реакционной смеси, моль·л $^{-1}$ :  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - 0.01$ ,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - 0.3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH} - 4.0$ ,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 - 0.4$

интенсивность адсорбции газа будет определяться морфологией слоя, его удельной поверхностью, а также физико-химической природой материала сенсорного элемента и адсорбата. Последний из приведенных факторов будет фактически характеризовать избирательность процесса, а также направление изменения проводимости (повышение или снижение ее величины).

В настоящей работе были исследованы сенсорные элементы на основе пленок твердых растворов  $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ , где  $x$  изменялось от 0.08 до 0.16. Рентгеновские исследования показали, что по составу они представляют собой пересыщенные твердые растворы замещения [9]. При увеличении концентрации  $\text{AgNO}_3$  в реакторе от  $1.0 \cdot 10^{-3}$  до  $1.2 \cdot 10^{-2}$  моль·л $^{-1}$  наблюдается увеличение содержания серебра в кристаллической структуре  $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ . Размеры формирующих слоев кристаллитов уменьшаются при этом с 500–600 до 200–300 нм.

По данным электронно-микроскопических исследований полученных пленок введение в реакционную смесь серебра заметно влияет на их морфологию (рис. 1). Так, если слой сульфида свинца состоит из кристаллитов полиэдрической формы (рис. 1, a), то уже небольшая ( $5 \cdot 10^{-5}$  моль·л $^{-1}$ ) добавка соли серебра приводит к резкому изменению ориентации граней роста микрокристаллов и уменьшению их размеров. Действительно, в пленках, полученных при содержании в реакционной смеси  $2.0 \cdot 10^{-3}$  и  $1.2 \cdot 10^{-2}$  моль·л $^{-1}$   $\text{AgNO}_3$  (рис. 1, b и

1, c), размеры кристаллитов соответственно равны 300–600 и 100–200 нм. Во всех слоях кристаллиты близки по размеру и равномерно покрывают поверхность подложки. Однако на электронном изображении пленки, полученной из реакционной смеси с содержанием нитрата серебра  $1.2 \cdot 10^{-2}$  моль·л $^{-1}$  (рис. 1, c), между кристаллическими зернами можно заметить более темные прослойки аморфной фазы  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

При измерении отклика сенсорных элементов, как правило, установлена четкая корреляционная зависимость между содержанием в газовой фазе определяемого газа и омическим сопротивлением образца. Во всех случаях сопротивление сенсорных элементов после контакта с исследуемыми газами снижалось. На рис. 2 приведены типичные кинетические зависимости отклика сенсорных элементов к диоксиду азота. Видно, что кинетика адсорбционного взаимодействия  $\text{NO}_2$  с чувствительным элементом вполне удовлетворительна: уже ко второй минуте контакта с газом относительное изменение омического сопротивления сенсоров в большинстве случаев составило 45–47 %.

Было установлено, что процесс адсорбционного взаимодействия исследуемых газов обратим: омическое сопротивление сенсоров после извлечения из измерительной ячейки в течение 2–3 часов возвращается к исходному уровню. Аналогичный результат по релаксации сенсорного элемента обеспечивает его кратковременный нагрев до



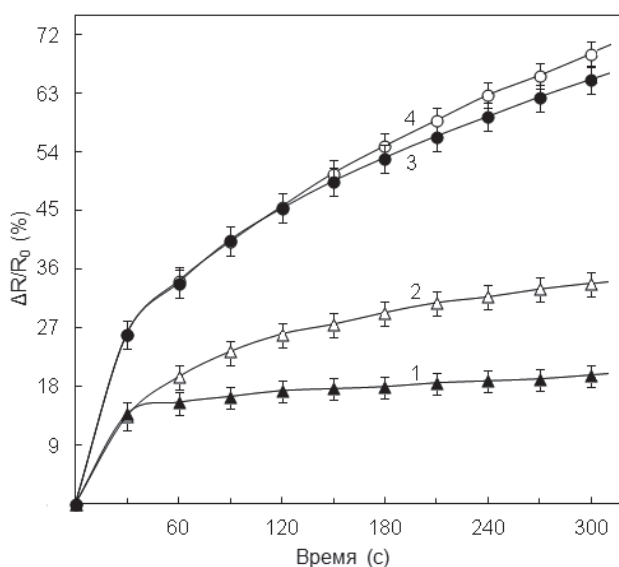


Рис 2. Отклик сенсорных элементов на основе пленок твердых растворов замещения  $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  от времени контакта с диоксидом азота. Концентрация нитрата серебра в реакционной смеси,  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ :  $1\cdot 10^{-3}$  (●),  $2\cdot 10^{-3}$  (■),  $3\cdot 10^{-3}$  (◆),  $5\cdot 10^{-3}$  (○). Температура синтеза 303 К. Содержание  $\text{NO}_2$  в газовой смеси:  $200\text{ мг}\cdot\text{м}^{-3}$

353-373 К в течение 15-20 секунд. Полученные данные говорят о физическом характере адсорбции исследуемых газов пленками и предполагают потенциальную возможность многократного использования исследуемых сенсорных элементов. Проведение 30-40 циклов "измерение – релаксация" продемонстрировали повышение исходного уровня омического сопротивления элементов не более чем на 10-15 %. Сенсорные элементы практически

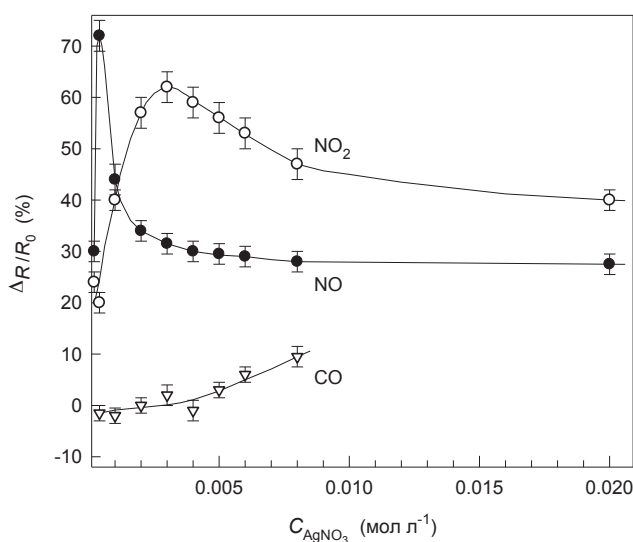


Рис. 3. Отклик сенсорных элементов на основе пленок  $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ , полученных из растворов с различной концентрацией нитрата серебра, после пятиминутного контакта с газовой смесью при температуре 295 К. Концентрация газа в смеси с воздухом: (○)  $200\text{ мг}\cdot\text{м}^{-3}$   $\text{NO}_2$ , (●)  $220\text{ мг}\cdot\text{м}^{-3}$   $\text{NO}$ , (▽)  $166\text{ мг}\cdot\text{м}^{-3}$   $\text{CO}$

не изменяли своих характеристик во времени на протяжении 4-5 лет хранения.

На рис. 3 хорошо видно, что для каждого исследуемого газа существует своя оптимальная рецептура реакционной смеси, обеспечивающая осаждение пленки определенного состава с максимальной величиной отклика к нему. Так, например, при концентрации нитрата серебра в реакторе  $3\cdot 10^{-4}$   $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$  на кривой отклика  $\text{NO}$  фиксируется острый максимум, характеризующий изменение сопротивления сенсорного элемента на величину более 70 %. По данным рентгенофазового и элементного анализов пленка, использованная для изготовления данного сенсора, имеет в своем составе наряду с твердым раствором  $\text{Ag}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{S}_{0.96}$  аморфную фазу  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Относительная погрешность определения оксида азота этим сенсором составила  $\pm 11.9\%$ . Увеличение концентрации нитрата серебра в реакционной смеси до  $2.0\cdot 10^{-3}$   $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$  обеспечивает получение однофазных более обогащенных по серебру пленок  $\text{Ag}_{0.10}\text{Pb}_{0.90}\text{S}_{0.95}$ . Однако это приводит к резкому снижению отклика сенсорных элементов по  $\text{NO}$  до  $\sim 30\%$ . При определении диоксида азота указанный выше состав твердого раствора, наоборот, имеет максимальный отклик по этому газу ( $\sim 60\%$ ) с относительной погрешностью определения около  $\pm 11.3\%$ .

Что касается определения  $\text{CO}$ , то чувствительность к нему сенсорных элементов монотонно возрастает с увеличением в реакционной смеси концентрации соли серебра при химическом синтезе (рис. 3). При повышении концентрации  $\text{AgNO}_3$  до  $8.0\cdot 10^{-3}$   $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$  относительное изменение сопротивления сенсорных элементов составило около 10 %. В этом случае пленка содержит  $\sim 73\%$  твердого раствора  $\text{Ag}_{0.16}\text{Pb}_{0.84}\text{S}_{0.92}$  и  $\sim 27\%$  аморфного  $\text{Ag}_2\text{S}$ . По результатам экспериментов относительная погрешность определения монооксида углерода сенсорными элементами приведенного состава  $\pm 15.1\%$ .

Значения нижнего концентрационного порога обнаружения  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{CO}$ , фиксируемого по уровню отклика 2.5-3.0 % от его максимума, составили для наиболее чувствительных образцов пленок соответственно 0.8, 1.5 и 10-15  $\text{мг}\cdot\text{м}^{-3}$ . Оценка результатов анализа  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{CO}$  сенсорными элементами за счет присутствия сопутствующих газов  $\text{CO}_2$  до  $120\text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$  и  $\text{SO}_2$  до  $2.0\text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$  показала, что относительная погрешность определения по сравнению с контрольными опытами не превышает в первом случае  $\pm 4.5$ , а во втором  $\pm 5.2\%$ .

Таким образом, условия формирования пленок при химическом осаждении с учетом их конкретного состава и выявленных различий в поведении могут быть использованы для создания чувствительных элементов химических сенсоров на монооксид углерода, оксид и диоксид азота. Совместное присутствие оксида и диоксида азота в соизмеримых количествах может, судя по полученным результатам,

увеличить погрешность их определения до  $\pm(25-30)$  %. Однако, следует принять во внимание, что для отходящих дымовых газов ТЭЦ, где содержание NO более чем на порядок превышает концентрацию диоксида азота (соответственно 200-250 и 10-20  $\text{мг}\cdot\text{м}^{-3}$ ), практически важной является их суммарная аналитическая концентрация ( $\text{NO}_x$ ), определение которой проводят по результатам предварительной градуировки сенсоров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы сенсорные свойства химически осажденных пленок пересыщенных твердых растворов замещения  $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}_{1-\delta}$  ( $0.08 \leq x \leq 0.16$ ) к присутствию в воздухе  $\text{NO}_2$ , NO и CO. Установлено, что для определения каждого из них существует своя оптимальная рецептура реакционной смеси, обеспечивающая формирование состава пленки с максимальным откликом. Обратимый характер адсорбционного взаимодействия исследуемых газов с сенсорными элементами предполагает возможность их многоразового использования. Относительная погрешность определения оксидов азота и монооксида углерода сенсорными элементами в воздухе составила  $\pm(11.3-15.1)$  %. Нижний концентрационный порог обнаружения  $\text{NO}_2$ , NO и CO, фиксируемый по уровню отклика 2.5-3.0 % от его максимальной величины, для наиболее чувствительных образцов пленок составил соответственно 0.8, 1.5 и 10-15  $\text{мг}\cdot\text{м}^{-3}$ . Присутствие сопутствующих газов:  $\text{CO}_2$  до 120  $\text{г}\cdot\text{м}^{-3}$  и  $\text{SO}_2$  до 2.0  $\text{г}\cdot\text{м}^{-3}$  увеличивает относительную погрешность определения соответственно на  $\pm 4.5$  и  $\pm 5.2$  %. Таким образом, полупроводниковые слои на основе химически синтезированных твердых растворов сульфид свинца – сульфид серебра перспективны в качестве материалов чувствительных элементов химических сенсоров для обнаружения и определения  $\text{NO}_2$ , NO, CO.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Боченков В.Е., Сергеев Г.Б. Наноматериалы для сенсоров // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 11. С. 1084-1093.
2. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров / Р.Б. Васильев и [др.] // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 10. С. 1019-1038.
3. Barsan N., Koziej D., Weimar U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? // *Sens. Actuators B*. 2007. V. 121. P. 18-35.
4. Датчики для контроля содержания примесей в атмосфере / А.И. Бутурлин и [др.] // Зарубежн. электрон. техника. 1983. № 2. С. 95-112.
5. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Степановских Е.И. Определение оксидов азота полупроводниковыми газовыми сенсорами // Аналитика и контроль. 2000. № 5. С. 462-465.
6. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Полупроводниковый чувствительный элемент газоанализатора оксидов азота на основе сульфида свинца // Ж. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 8. С. 846-850.
7. Способ получения полупроводникового материала для селективного детектора оксидов азота / В.Ф. Марков и [др.]; УПИ. Пат. 2143677 Рос. Федерация, заявл. 11.11.97; опубл. 27.12.1999. Бюл. № 3. 3 с.
8. Полупроводниковый материал для селективного детектора оксидов азота и способ его получения / В.Ф. Марков и [др.]; УПИ. Пат. 2305830 Рос. Федерация, заявл. от 03.05.06; опубл. 10.09.2007. Бюл. № 2. 3 с.
9. Маскаева Л.Н. Гидрохимический синтез, структура и свойства пленок пересыщенных твердых растворов замещения  $\text{Me}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  (Me – Zn, Cd, Cu, Ag). Дис. ... д-ра хим. наук. Екатеринбург, 2004. 386 с.
10. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 345 с.

## THIN FILM CHEMICAL SENSORS BASED ON $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ FOR DETERMINATION OF $\text{NO}_2$ , NO, AND CO CONTENT IN AIR

V.F. Markov<sup>1,2</sup>, T.V. Vinogradova<sup>1</sup>, I.V. Zarubin<sup>1</sup>, L.N. Maskaeva<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry and Technology, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N.Yeltsin  
St. Mira 19, Yekaterinburg, 620002 Russia  
[mln@ural.ru](mailto:mln@ural.ru)

<sup>2</sup>Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia  
St. Mira 22, Yekaterinburg, 620062 Russia

A possibility to use sensor elements based on chemically deposited thin film solid solutions  $\text{Ag}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  for determination of nitrogen oxides' ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) and carbon monoxide (CO) content in air has been studied.

**Keywords:** chemical sensors, analytical control, lead sulfide – silver sulfide solid solutions, nitrogen oxides, carbon monoxide.