

- in Aerosol Media. 2: Polydispersions, Applied Optics, Vol. 17, No. 19, 1978, pp. 3169-3176.
4. Hodkinson J.R. The Optical Measurement of Aerosols, Aerosol Science, Davies ed., Academic Press, New York, 1966.
 5. Mulholland G. How Well are We Measuring Smoke? Fire and Materials, Vol. 6, No. 2, 1982, pp. 65-67.
 6. Putorti, A. D., Jr. Design Parameters for Stack-Mounted Light Extinction Measurement Devices. NISTIR 6215; 1999, p. 34.
 7. Jin T. Effects of Scattered Light on the Measurement of Smoke Density, Report of Fire Research Institute of Japan (34), 1971, pp. 33-37.
 8. СТБ 11.16.03-2009 Система стандартов пожарной безопасности. Системы пожарной сигнализации. Извещатели пожарные дымовые точечные. Общие технические условия.

УДК 666.76:54.057; 621.315.5

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ С ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ КЕРАМИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Дятлова Е.М.¹, Хорт А.А.¹, Таратын И.А.²

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

²Минский НИИ радиоматериалов, Минск, Республика Беларусь

Для определения концентрации углекислого газа широко используют как оптические методы, в основе которых лежит применение света инфракрасного диапазона, так и электрохимические способы детектирования [1].

Принцип работы полупроводниковых сенсоров основан на изменении сопротивления материала чувствительного элемента при взаимодействии с окружающей средой. В качестве материалов для чувствительных элементов полупроводниковых сенсоров используются соединения на основе SnO₂, углеродных нанотрубок, Nb₂O₅, ZnO и ряда других. Широкое распространение в сфере газовой сенсорики получили материалы на основе титаната бария, модифицированного добавками оксида меди и некоторых других металлов [2–5].

В данной работе были синтезированы керамические материалы на основе системы BaO–CuO–La₂O₃–TiO₂ и исследованы газовые сенсоры CO₂ с чувствительными элементами, изготовленными из разработанных материалов. Керамика была получена путем высокотемпературного обжига смеси, подвергнутой совместному тонкому помолу исходных компонентов, в качестве которых использовались карбонат бария (BaCO₃), диоксид титана (TiO₂) и оксид меди (CuO) в соотношении 1:1 в пересчете на титанат бария.

Также в исходную смесь вводился оксид лантана в количестве от 1 до 5 мас. %. После обжига при температуре 1250 °С с выдержкой при максимальной температуре в течении 2 часов, полученные спеки подвергались повторному тонкому помолу в микрошаровой мельнице Retsch PM 100.

Из полученных керамических порошков приготавливалась водно-спиртовая суспензия, которая капельным методом наносилась на кристалл анодированного алюминия с платиновыми

электродами, после чего кристалл с нанесенным на него чувствительным слоем отжигался в электрической печи при температуре 850 °С в течении 5 часов. После отжига проводился монтаж кристалла в корпус сенсора.

Для изучения основных эксплуатационных характеристик сенсоров подключался к измерителю иммитанса Е7–25 и помещался в специальную камеру, в которую подавались газовые смеси известных концентраций.

Исследования проводились с концентрациями CO₂, равными 10, 100, 1000 и 10000 ppm, а также при подаче в измерительную камеру газовых смесей CO, CH₄ и H₂.

Из результатов данных рентгенофазового анализа синтезированных керамических материалов следует, что введение оксида меди ведет к увеличению степени тетрагонального искажения перовскитовой кристаллической решетки [6, 7]. Введение же оксида лантана в состав керамического материала при сохранении прежних пропорций других компонентов, приводит к образованию новой кристаллической фазы BaO_{0,95}CuO_{0,05}La_{0,05}TiO₃, которая характеризуется меньшей степенью тетрагонального искажения перовскитовой структуры.

Как известно [8], внедрение ионов Cu²⁺ ведет к увеличению соотношения параметров *c/a* перовскитовой решетки за счет замещения регулярных ионов Ti⁴⁺, при этом на каждый замещенный ион титана образуется два некомпенсированных электрона. Для сохранения электронной нейтральности решетки в целом, вероятно происходит изменение валентности ионов Ti³⁺, присутствующих в материале в небольшом количестве, согласно уравнению Ti³⁺ ↔ Ti⁴⁺, и заполнение его свободного 3d-электронного уровня. Введение оксида лантана способствует обратному эффекту. Ионы лантана замещают в регулярной решетке титаната бария ионы Ba²⁺, при

этом на каждый замещенный ион бария образуется одна положительная вакансия, которая компенсируется за счет перехода иона Ti^{4+} в ион Ti^{3+} [9–11]. Таким образом, происходит взаимокompенсация эффекта искажения перовскитовой кристаллической решетки.

Были исследованы основные эксплуатационные характеристики газовых сенсоров с чувствительными элементами на основе синтезированных керамических материалов.

Из полученных данных следует, что введение оксида лантана в состав керамического материала даже в небольших количествах (1 %) ведет к резкому повышению чувствительности сенсоров.

Чувствительность сенсоров возрастает с повышением концентрации газа. Происходит процесс адсорбции молекул CO_2 на поверхности керамического материала. С повышением концентрации CO_2 более 100 ppm градиент чувствительности резко снижается. Это указывает на то, что есть предел адсорбции на поверхности чувствительного элемента. Таким образом, лимитирующим фактором является величина удельной поверхности керамического материала чувствительного элемента.

Примечательно также то, что исследованные сенсоры обладают высоким быстродействием, о чем свидетельствует малое время детектирования и время релаксации всех исследованных образцов.

Проведенные исследования показали, что сенсоры с чувствительными элементами на основе разработанных керамических материалов обладают высокими эксплуатационными показателями в широком диапазоне частот (от 0,5 до 100 кГц). Коэффициент чувствительности S для CO_2 находится в пределах от 4 до 8,5 единиц. Однако стоит отметить, что при частотах выше 20 кГц сопротивление сенсора значительно снижается, что в свою очередь ведет к падению значений абсолютного изменения сопротивления во время работы сенсора и усложняет процесс измерения, а также повышает вероятность возникновения ошибки.

Чувствительность сенсора к таким газам как CO , метан и водород лежит в области от 0,6 до 1, что свидетельствует о высокой степени его селективности.

Высокие эксплуатационные характеристики сенсора достигаются за счет создания в керамическом материале чувствительного элемента сложной энергетической структуры. Синтезированный материал в системе $BaTiO_3-CuO-La_2O_3$ обладает искаженной перовскитоподобной кристаллической решеткой, за счет замещения регулярных ионов титаната бария ионами меди и лантана. В такой структуре при замещении лантаном бария образуется избыточный валентный

электрон. Для его нейтрализации ион Ti^{4+} переходит в ион Ti^{3+} , переводя электрон в квазистатическое состояние. Подобные электроны крайне подвижны и легко перемещаются под действием электрического поля [9,10,12]. Кроме того, оксид меди образует на зернах титаната бария тонкий поверхностный слой, обладающий проводимостью р-типа, в то время как чистый титанат бария имеет проводимость п-типа. Сочетание вышеуказанных факторов приводит к возникновению энергетических уровней вблизи поверхности раздела фаз полупроводник/газ и изменяет сродство к электрону поверхностного слоя чувствительного покрытия сенсорного элемента. В то же время в местах контактов зерен керамического материала возникает энергетический барьер, препятствующий току электронов. При адсорбции на поверхности полупроводника молекула CO_2 отдает электрон, поглощая положительный заряд, что приводит к снижению энергетического барьера и значительному падению сопротивления материала. Высокой чувствительности также способствует развитая поверхность керамического слоя сенсорного элемента.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что сенсоры CO_2 с чувствительными элементами на основе разработанных керамических материалов, изготовленными на основе титаната бария со структурой, модифицированной введением ионов La^{3+} и Cu^{2+} , обладают повышенной чувствительностью, сниженным временем детектирования и релаксации, а также высокой селективностью и малым энергопотреблением.

1. Джексон, Р.Г. Новейшие датчики / Р.Г. Джексон; Перевод с английского под ред. В.В. Лучинина. – М.: Техносфера, 2007. – 384 с.
2. Бейлина Р.А. Микроэлектронные датчики: учебное пособие / Р.А. Бейлина, Ю.Г. Грозберг, Д.А. Довгяло. – Новополоцк: ПГУ, 2001. – 308 с.
3. Arbiol J. Metal additive distribution in TiO_2 and SnO_2 semiconductor gas sensor nanostructured materials / J. Arbiol – Barcelona: Universitat de Barcelona, 2001. – 106 p.
4. Mandayo, G.G. $BaTiO_3-CuO$ sputtered thin film for carbon dioxide detection / G.G. Mandayo, F. Gonzalez, I. Rivas, I. Ayerdi, J. Herran // Sensors and Actuators. – 2006. – В. 118, – P. 305–310
5. Keat G. Ong. A carbon nanotube-based sensor for CO_2 monitoring / Keat G. Ong, Craig A. Grimes // Sensors. – 2001. – В. 1, P. 193–205.
6. Горелов, Б.М. Структура, оптические и диэлектрические свойства наночастиц титаната бария, полученных механическим методом / Б. М. Горелов [и др]. // Журнал

- технической физики. – 2011. – Т. 81, вып. 1. – С. 87–94.
7. Гинье, А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А. Гинье. – М: Издательство физико-математической литературы, 1961. – 604 с.
 8. Hammad, F. F. X-ray Diffraction Study on Structural Characteristics of Pure and Doped Perovskite BaTiO₃ / F. F. Hammad, A. K. Mohamed, A. M. El-Shabiny // J. Solids. – 2008. – Vol. 31, No 1. – P. 55–62
 9. Полупроводники на основе титаната бария / пер. с японского И.Б. Реут. – М: Энергоиздат, 1982. – 328 с.
 10. Масленникова Г.Н. Керамические материалы / Г.Н. Масленникова [и др.]; под ред. Г.Н. Масленниковой. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
 11. Structural characterization of dense reduced Ba-TiO₃ and Ba_{0.95}La_{0.05}TiO₃ nanoceramics showing colossal dielectric values / Z. Valdez-Nava [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2011. – Vol. 72, No 1. – P. 17–23.
 12. Бонч-Бруевич, В.Л. Физика полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич, Калашников С.Г. – М.: Наука, 1977. – 679 с.

УДК 51-73

МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СЕНСОРНЫЕ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ГАЗОВ И БИООБЪЕКТОВ

Змитрович Т.В., Сергеев В.С., Рачок А.В., Хатько В.В.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Республика Беларусь

Химические и биохимические сенсоры относятся к числу направлений, определяющих развитие современной аналитической химии. Основным отличием сенсорных технологий от традиционных подходов инструментального анализа является их ориентация на получение конечного продукта - сенсора, позволяющего проводить качественный или количественный анализ в реальном масштабе времени и с минимальной дополнительной пробоподготовкой. В биосенсорах биоактивный материал, обладающий способностью специфично взаимодействовать с определяемой субстанцией, иммобилизуется на поверхности преобразователя. В настоящее время в биосенсорах используются преобразователи многих типов, в частности, резистивные, емкостные, электрохимические и пьезоэлектрические. В 2003 году суммарный мировой рынок биосенсоров составил 7.2 млрд. долларов США с прогнозом ежегодного прироста на 10-14% в течение последующих восьми лет. Биосенсорные технологии активно применяются в молекулярной биологии и биохимии, в том числе, при расшифровке генома человека. Смычка биосенсоров с нанотехнологиями привела к созданию миниатюрных многофункциональных сенсоров - биочипов. Актуальность биосенсорки как нового высокотехнологичного и наукоемкого направления развития науки и технологии на стыке химии, биологии, медицины и электроники подтверждена включением биосенсоров в список критических технологий РФ.

Одним из методов обеспечивающих высокую чувствительность измерения количества бактерий и микробов при минимальных затратах времени является метод (резистивный

метод) измерения падения напряжения на сопротивлении вследствие переноса электронов между встречно-штыревыми электродами облегченный присутствием здесь антител (рис. 1). Данный метод применим для определения данных типов микроорганизмов, поскольку размер последних составляет от нескольких десятых микрона (размер бактерий $\geq 0,3$ мкм) до несколько микрон (размер микробов $\sim 1-2$ мкм), что соответствует технологическим возможностям современной микросистемной техники.

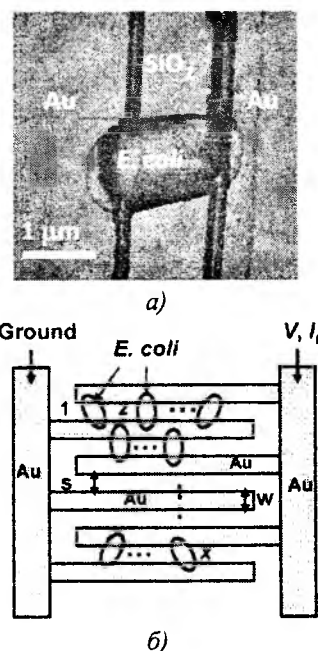


Рисунок 1 – Резистивный метод детектирования отдельных бактерий *Escherichia coli*: (а) AFM изображение бактерии на поверхности биосенсорной платформы, (б) – схема работы метода.