

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru**

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018
© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 538.9

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА ОЛОВА К ПАРАМ КЕРОСИНА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Б.О. Кушнарёв, Л.С. Хлудкова

*Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный
университет»*

*634050, Томск, пл. Новособорная, 1
kuschnaryow@mail.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.420

Аннотация: Представлены результаты исследований газочувствительности тонкой пленки SnO_2 к парам керосина при комнатной температуре в атмосфере сухого и влажного воздуха. Показано, что присутствие в окружающей атмосфере паров воды существенно не влияет на величину газочувствительности тонких пленок к парам керосина. Высказано предположение о том, что процесс окисления непредельных углеводородов на поверхности диоксида олова носит автокаталитический характер.

Ключевые слова: газочувствительность, диоксид олова, тонкие пленки, пары керосина, комнатная температура.

1. Введение

Содержание паров керосина в воздухе при проливах топлив может достигать взрывоопасных значений. Для предотвращения развития чрезвычайных ситуаций необходим непрерывный мониторинг окружающей среды, прежде всего в местах наиболее вероятных проливов авиационных топлив [1]. Системы обнаружения паров жидких углеводородов в воздухе, в том числе и керосина, могут включать в себя полупроводниковые газовые сенсоры и мультисенсорные микросистемы на их основе сформированные на единой подложке методами микро- и нанотехнологий [2-5]. Для полупроводниковых газовых сенсоров характерна низкая стоимость изготовления, малые габариты и энергопотребление, высокая чувствительность и возможность работы при комнатной температуре [5-7].

В работе представлены результаты исследований газочувствительности тонкой пленки диоксида олова к парам керосина в атмосфере сухого и в присутствии паров воды, а также при освещении образца светодиодом.

2. Методика эксперимента

Пленки диоксида олова формировались методом реактивного высокочастотного магнетронного распыления диэлектрической мишени [8]. Поверх пленки диоксида олова через проволочную маску термическим способом напылялись контакты из нихрома. Исследования электрофизических свойств полученных структур проводились с помощью

автоматизированного измерительного комплекса [9]. Газовые пробы, содержащие пары керосина и/или воды, составлялись путем барботирования технического керосина и деионизованной воды потоком очищенного воздуха от генератора ГЧВ-1,2-3,5. Содержание паров керосина и воды в воздухе определялось соотношением потоков паровоздушных смесей и очищенного воздуха. Общий поток через измерительную камеру объемом 2 см^3 во всех экспериментах составлял 100 н.мл/мин . Температура сенсоров и газовых проб поддерживалась на уровне $38 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ термостатом ТС-1/80. Для освещения пленки диоксида олова использовался светодиод марки DFL-5AP4SC-400 с излучением в полосе длин волн $397...409 \text{ нм}$. Сопротивление образца в сухом чистом воздухе при комнатной температуре составляло $R_0 = 270 \text{ кОм}$. Величина шума (среднее квадратичное отклонение) при измерении сопротивления пленок диоксида олова не превышала $\Delta R = 0,4 \text{ кОм}$.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлена динамика изменения сопротивления тонкой пленки диоксида олова при воздействии паров керосина (см. рис. 1 а) и газовой смеси, содержащей пары керосина и воды (см. рис. 1 б) паровоздушной смеси. При напуске паров керосина наблюдалось уменьшение сопротивления пленки диоксида, а при продувке измерительной камеры очищенным воздухом, сопротивление уменьшалось.

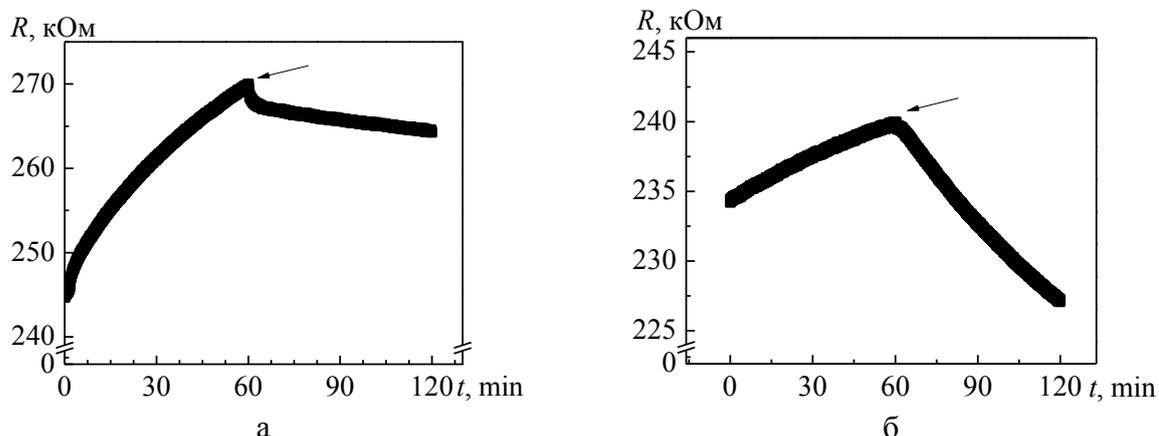


Рис. 1. Динамика изменения сопротивления тонкой пленки диоксида олова на воздействие (а) паров керосина (6000 м.д.) и (б) в газовой смеси, содержащей пары керосина (22630 м.д.) и воды (11000 м.д.), стрелкой указан момент подачи паров керосина.

На рис. 1, б представлена динамика изменения сопротивления пленки диоксида олова в атмосфере влажного воздуха при подаче паров керосина. Напуск паров керосина, в атмосфере с относительной

влажностью 50%, приводил так же к уменьшению сопротивления пленки диоксида олова. Следует отметить, что в атмосфере влажного воздуха сопротивление пленки диоксида олова уменьшалось с 270 кОм до 240 кОм, по сравнению с сопротивлением в сухом воздухе.

Уменьшение сопротивления пленки диоксида олова при воздействии влажного воздуха можно объяснить следующими механизмами: (1) при напуске влажного воздуха на поверхности диоксида олова образуется слой воды, который служит дополнительным путем протекания тока; (2) диссоциативная адсорбция воды на поверхность диоксида олова, приводит к взаимодействию водорода с адсорбированными частицами кислорода и образованию гидроксил-групп $ОН$, при этом электронные носители заряда, локализованные на адсорбированных частицах кислорода, возвращается в зону проводимости материала активного слоя сенсора [10-13].

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость газочувствительности пленки диоксида олова к парам керосина при комнатной температуре. Зависимость носит нелинейный характер. В области низких концентраций от 0 до 1000 м.д., зависимость изменяется сверхлинейно (по экспоненциальному закону), а при концентрациях свыше 15000 м.д. газочувствительность зависит от содержания паров керосина по сублинейному закону.

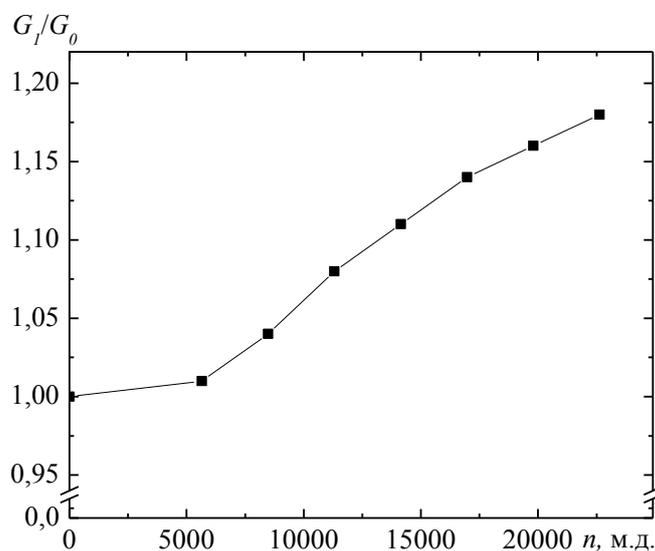


Рис. 2. Концентрационная зависимость газочувствительности пленки диоксида олова к парам керосина при комнатной температуре: G_1 – проводимость сенсора при подаче паров керосина, G_0 – проводимость сенсора в атмосфере чистого воздуха.

Возможно, диссоциация непредельных углеводородов и дальнейшая реакция продуктов диссоциации с частицами кислорода на поверхности диоксида олова является экзотермической. В результате этой реакции

окисления, выделяющаяся тепловая энергия приводит к повышению температуры и скорость диссоциации увеличивается, т.е. на поверхности активного слоя сенсора протекает автокаталитическая реакция окисления непредельных углеводородов. С увеличением содержания паров керосина в воздухе, возрастает поверхностная концентрация адсорбированных частиц углеводородов, что увеличивает количество выделяемого тепла и повышает скорость автокаталитической реакции окисления. Поэтому, в области низких концентраций паров керосина газочувствительность зависит от содержания паров керосина по экспоненциальному закону.

Проведенный анализ влияния паров воды на величину газочувствительности пленки диоксида олова показал, что пары воды в газовой пробе, содержащей пары керосина, не влияют на газочувствительность образца.

При освещении светодиодом пленки диоксида олова ее сопротивление уменьшалось, и последующий напуск паров керосина также приводил к снижению сопротивления (см. рис. 3 а). Продувка измерительной камеры очищенным воздухом в условиях освещения приводила к увеличению сопротивления пленки диоксида олова (см. рис. 3 б).

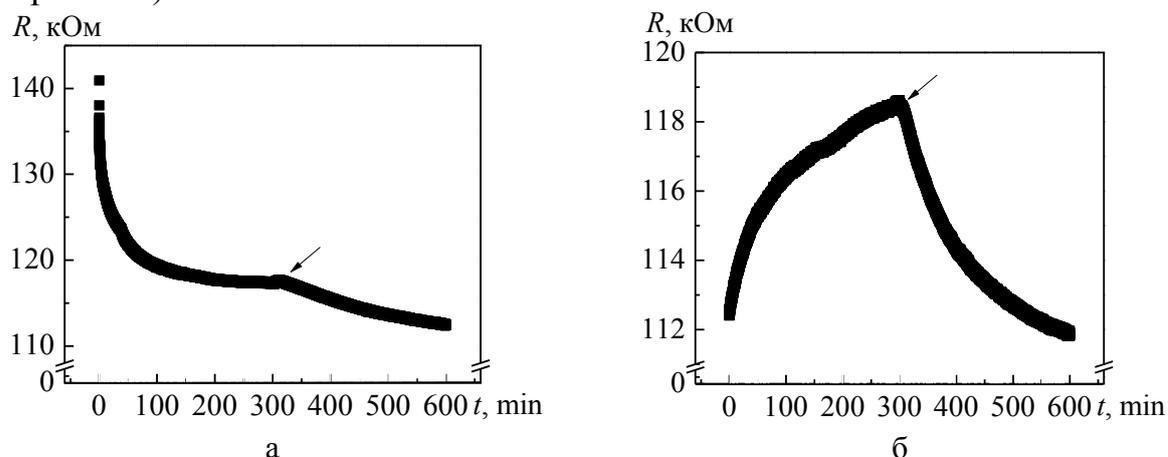


Рис. 3. Временная зависимость сопротивления тонкой пленки диоксида олова в атмосфере влажного воздуха при освещении светодиодом в момент включения (а) и после продувки очищенным воздухом (б) (содержание паров керосина 22630 м.д., сила тока через светодиод 5 мА, стрелкой указан момент подачи паров керосина).

4. Заключение

В работе представлены результаты исследований газочувствительности тонкой пленки диоксида олова к парам керосина в атмосфере сухого и в присутствии паров воды, а также при освещении образца светодиодом. Установлено, что величина газочувствительности тонких пленок диоксида олова к парам керосина позволяет их использовать при создании электронных компонент для систем

распознавания многокомпонентных газовых смесей и запахов, а также приборов обнаружения утечек авиационных топлив при комнатной температуре в условиях непостоянной влажности окружающей среды.

Библиографический список:

1. **Кочетова, Ж.Ю.** Контроль проливов авиационного топлива / Ж.Ю. Кочетова, С.В. Черных, О.В. Базарский, Т.А. Кучменко // Междисциплинарные исследования в науке и образовании. – 2012. – № 1 Sm. – Режим доступа: [www.url: http://mino.esrae.ru/153-521](http://mino.esrae.ru/153-521). – 15.09.2018.
2. **Kisin, V.V.** A three-electrode gas sensor / V.V. Kisin, S.A. Voroshilov, V.V. Sysoev, et al. // Приборы и техника эксперимента. – 1995. – Т. 38. – № 5. – С. 178-181.
3. **Simakov, V.** Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO_2 sensors / V. Simakov, O. Yakusheva, A. Voroshilov et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 137. – I. 2. – P. 456-461.
4. **Симаков, В.В.** Газочувствительные свойства наноструктурированных тонкопленочных слоев диоксида олова / В.В. Симаков, Л.В. Никитина, М.В. Колоколов и др. // Нанотехника. – 2010. – № 1 (21). – С. 24-27.
5. **Симаков, В.В.** Изменение проводимости тонкой пленки оксида олова при ступенчатом воздействии газовой пробы / В.В. Симаков, О.В. Якушева, А.С. Ворошилов и др. // Письма в Журнал технической физики. – 2006. – Т. 32. – Вып. 16. – С. 75-83.
6. **Смирнов, А.В.** Отклик газочувствительной микросистемы на запах перегретой изоляции электрического кабеля / А.В. Смирнов, А.И. Гребенников, А.Н. Грибов и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2014. – № 2 (163). – С. 53-56.
7. **Симаков, В.В.** Распознавание газовых смесей на основе анализа температурных зависимостей чувствительности наноструктурированных тонкопленочных слоев диоксида олова к газам-восстановителям / В.В. Симаков, Л.В. Никитина, С.Д. Сякина и др. // Нанотехника. – 2010. – № 4 (24). – С. 22-25.
8. **Симаков, В.В.** Формирование пленок диоксида олова с вертикально ориентированными нанопорами / В.В. Симаков, И.В. Синев, А.В. Смирнов и др. // Нанотехника. – 2011. – № 3 (27). – С. 45-46.
9. **Симаков, В.В.** Аппаратно-программный комплекс многопараметрического распознавания многокомпонентных газовых смесей на основе мультисенсорных микросистем / В.В. Симаков, Л.В. Никитина, И.В. Синев // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – № 5. – С. 125-127.
10. **Симаков, В.В.** Влияние паров воды и освещения на проводимость тонких пленок диоксида олова при комнатной температуре / В.В. Симаков, И.В. Синев, А.В. Смирнов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 449-454.
11. **Синев, И.В.** Влияние предварительного нагрева на распознавательную способность мультисенсорной микросистемы / И.В. Синев, А.В. Смирнов, А.И. Гребенников и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2014. – № 1 (162). – С. 52-55.
12. **Симаков, В.В.** Нелинейные вольт-амперные характеристики тонкопленочных газочувствительных структур / В.В. Симаков // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – № 6. – С. 735-737.

13. **Симаков, В.В.** Влияние температуры на вольт-амперные характеристики тонкопленочных газочувствительных структур / В.В. Симаков, О.В. Якушева, А.И. Гребенников и др. // Письма в Журнал технической физики. – 2006. – Т. 32. – Вып. 2.
– С. 1-7.

References:

1. **Kochetova, Zh.Yu.** Kontrol' prolivov aviacionnogo topliva / Zh.Yu. Kochetova, S.V. Chernyh, O.V. Bazar'skij, T.A. Kuchmenko // Mezhdisciplinarnye issledovaniya v nauke i obrazovanii. – 2012. – № 1 Sm. – Rezhim dostupa: [www.url: http://mino.esrae.ru/153-521](http://mino.esrae.ru/153-521). – 15.09.2018.
2. **Kisin, V.V.** A three-electrode gas sensor / V.V. Kisin, S.A. Voroshilov, V.V. Sysoev, et al. // Приборы и техника эксперимента. – 1995. – Т. 38. – № 5. – С. 178-181.
3. **Simakov, V.** Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO_2 sensors / V. Simakov, O. Yakusheva, A. Voroshilov et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 137. – I. 2. – P. 456-461.
4. **Simakov, V.V.** Gazochuvstvitel'nye svojstva nanostrukturirovannyh tonkoplenochnyh sloev dioksida olova / V.V. Simakov, L.V. Nikitina, M.V. Kolokolov i dr. // Nanotekhnika. – 2010.
– no. 1 (21). – P. 24-27.
5. **Simakov, V.V.** Izmenenie provodimosti tonkoj plenki oksida olova pri stupenchatom vozdeystvii gazovoj proby / V.V. Simakov, O.V. YAKusheva, A.S. Voroshilov i dr. // Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki. – 2006. – V. 32. – I. 16. – P. 75-83.
6. **Smirnov, A.V.** Otklik gazochuvstvitel'noj mikrosistemy na zapah peregretoj izolyacii elektricheskogo kabelya / A.V. Smirnov, A.I. Grebennikov, A.N. Gribov i dr. // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. – 2014. – no. 2 (163). – P. 53-56.
7. **Simakov, V.V.** Raspoznavanie gazovyh smesey na osnove analiza temperaturnyh zavisimostej chuvstvitel'nosti nanostrukturirovannyh tonkoplenochnyh sloev dioksida olova k gazam-vosstanovitel'yam / V.V. Simakov, L.V. Nikitina, S.D. Syakina i dr. // Nanotekhnika. – 2010.
– no. 4 (24). – P. 22-25.
8. **Simakov, V.V.** Formirovanie plенок dioksida olova s vertikal'no orientirovannymi nanoporami / V.V. Simakov, I.V. Sinev, A.V. Smirnov i dr. // Nanotekhnika. – 2011.
– no. 3 (27). – P. 45-46.
9. **Simakov, V.V.** Apparato-programmnyj kompleks mnogoparametricheskogo raspoznavaniya mnogokomponentnyh gazovyh smesey na osnove mul'tisensornyh mikrosistem / V.V. Simakov, L.V. Nikitina, I.V. Sinev // Bashkirskij himicheskij zhurnal. – 2010. – V. 17. – no. 5.
– P. 125-127.
10. **Simakov, V.V.** Vliyanie parov vody i osveshcheniya na provodimost' tonkih plенок dioksida olova pri komnatnoj temperature / V.V. Simakov, I.V. Sinev, A.V. Smirnov i dr. // Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. – 2017. – I. 9.
– P. 449-454.
11. **Sinev, I.V.** Vliyanie predvaritel'nogo nagreva na raspoznavatel'nyuyu sposobnost' mul'tisensornoj mikrosistemy / I.V. Sinev, A.V. Smirnov, A.I. Grebennikov i dr. // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. – 2014. – no. 1 (162). – P. 52-55.

12. **Simakov, B.V.** Nelinejnye vol't-ampernye harakteristiki tonkoplenochnyh gazochuvstvitel'nyh struktur / B.V. Simakov // Elektrohimiya. – 2005. – V. 41. – no. 6. – P. 735-737.

13. **Simakov, B.V.** Vliyanie temperatury na vol't-ampernye harakteristiki tonkoplenochnyh gazochuvstvitel'nyh struktur / V.V. Simakov, O.V. Yakusheva, A.I. Grebennikov i dr. // Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki. – 2006. – V. 32. – I. 2. – P. 1-7.

GAS-SENSITIVITY OF TIN DIOXIDE THIN FILM TO KEROSENE VAPOURS AT ROOM TEMPERATURE

B.O. Kushnarev, L.S. Khludkova

Siberian Physical-Technical Institute after academician V.D. Kuznetsov

Tomsk State University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.420

Abstract: The results of experimental studies the gas sensitivity of SnO_2 thin films to kerosene vapor at room temperature in an atmosphere of dry and wet air are presented. The presence of water vapor in the surrounding atmosphere does not significantly affect the gas sensitivity of thin films to kerosene vapor. It is suggested that the process of oxidation of unsaturated hydrocarbons on the surface of tin dioxide has an autocatalytic character.

Keywords: gas-sensitivity, tin dioxide, thin films, kerosene vapors, room temperature.

Кушнарёв Богдан Олегович – инженер научно-образовательного центра «Физика и электроника сложных полупроводников» лаборатории физики полупроводников Сибирского физико-технического института им. академика В.Д. Кузнецова ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Хлудкова Людмила Станиславовна – ведущий инженер научно-образовательного центра «Физика и электроника сложных полупроводников» лаборатории физики полупроводников Сибирского физико-технического института им. академика В.Д. Кузнецова ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Bogdan O. Kushnarev – Engineer, Scientific-educational Center «Physics and electronics of complex semiconductors» of the Laboratory of semiconductor physics, Siberian institute of Physics and Technology Tomsk State University

Lyudmila S. Khludkova – Lead Engineer, Scientific-educational Center «Physics and electronics of complex semiconductors» of the Laboratory of semiconductor physics, Siberian institute of Physics and Technology Tomsk State University