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**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

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:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

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

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

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

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственный университет, 2019

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭКОЛОГИИ, БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

УДК 538.9

Оригинальная статья

РАСПОЗНАВАНИЕ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ С ПОМОЩЬЮ ВАРИАЦИИ РЕЖИМА РАБОТЫ ГАЗОВОГО СЕНСОРА

Д.А. Шикунов, В.В. Симаков, И.В. Синёв, Е.А. Щербакова, Д.А. Тимошенко
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского»

410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83

viatcheslav.simakov@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.665

Аннотация: Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований газочувствительных свойств газового сенсора на основе диоксида олова к парам органических веществ. Показано, что существует принципиальная возможность распознавания паров органических веществ с помощью одного хеморезистивного сенсора при различных температурных режимах работы его нагревателя.

Ключевые слова: сенсоры газа, тонкие пленки, диоксид олова, вариация режима работы, распознавание газовых смесей.

1. Введение

В настоящее время существует повышенный спрос на газовые сенсоры в связи с их широким применением в различных отраслях науки и техники [1]. Газоаналитические системы применяются для контроля промышленных выбросов, мониторинга состояния рабочей зоны помещений, обнаружения токсичных и взрывоопасных газов [2].

Среди химических газовых сенсоров наиболее распространены хеморезистивные полупроводниковые сенсоры на основе оксидов металлов [3-5]. Для таких сенсоров характерны низкая стоимость, высокая чувствительность к присутствию в окружающей атмосфере примесей различных газов-восстановителей, высокая надежность работы и т.д. [6, 7].

Однако существует проблема низкой селективности, обусловленная тем, что адсорбция частиц газов-восстановителей различной природы вызывает однотипные изменения их проводимости [8]. Газовые системы детектирования (мультисенсорные системы), включающие полупроводниковые сенсоры и устройства предварительной обработки и передачи сигналов, могут быть сформированы методами интегральной технологии на едином кристалле. Подобные газоаналитические системы позволяют проводить регистрацию паров органических веществ, а также распознавать их состав и определять концентрацию [9].

Такие системы обладают рядом недостатков: большими габаритами, высоким энергопотреблением, стоимостью и др. Известно, что отклик полупроводниковых сенсоров газа зависит не только от состава

окружающей среды, но и от режимов его работы [10-13]. Различный характер отклика сенсора на присутствие в окружающей среде газов-восстановителей разной химической природы при разных рабочих температурах открывает перспективы повышения селективности полупроводниковых сенсоров. Ожидается, что существует принципиальная возможность создания виртуальной мультисенсорной системы распознавания газовых смесей, в качестве отдельных сенсоров которой будет использоваться один хеморезистивный сенсор при различных режимах его работы.

2. Методика эксперимента

Активный слой сенсора формировался методом высокочастотного магнетронного распыления стехиометрической мишени SnO_2 [14]. В качестве нагревателя использовалась Pt проволока. Вариация режима работы сенсора осуществлялась с помощью изменения напряжения на его нагревателе от 4 до 7 В с шагом 1 В.

Газовые пробы, содержащие пары органических веществ (пропанол, ацетон и аммиак), составлялись путем барботирования соответствующих жидкостей потоком сухого очищенного воздуха. Сенсор помещался в измерительную камеру объемом 2 см^3 , через которую продувалась анализируемая проба [15].

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости чувствительности сенсора газа к парам пропанола, ацетона и аммиака при различных режимах его работы. Из рис. 1 видно, что чувствительность сенсора газа к анализируемым пробам различается для паров пропанола, ацетона и аммиака. Кроме того, изменение режима работы сенсора неодинаково влияет на величину его чувствительности к газовым пробам.

С помощью метода главных компонент (РСА) выполнен анализ сигналов сенсора к газовым пробам с различной концентрацией (см. рис. 2). В качестве сигналов сенсора использовалось значение его проводимости на воздухе и в газовых пробах, а переменными в РСА служили сигналы сенсора при различных режимах его работы. Из рис. 2 видно, что классы данных воздуха и газовых проб отличаются друг от друга на величину, достаточную для их распознавания.

Из данных проекций видно, что классы данных проводимостей сенсора на воздухе и в парах исследуемых веществ достаточно отличаются друг от друга. Отсюда можно сделать вывод, что с помощью одного хеморезистивного сенсора возможно распознавание паров органических веществ во всём исследованном диапазоне концентраций.

Рис. 1. Концентрационные зависимости газочувствительности при разных напряжениях на нагревателе в случае: а – пропанола, б – ацетона, в – аммиака.

Рис. 2. Проекция сигналов сенсора на подпространство главных компонент $PC1$, $PC2$.

Далее была проведена классификация данных методами ближайших соседей и эллипсоидов. Сравнительный анализ показал (см. рис. 3), что при помощи первого метода может быть проклассифицировано от 70 % до

100 % данных проводимостей сенсора на воздухе и в парах исследуемых веществ, а вторым методом от 40 % до 60 %.

а

б

Рис. 3. Классификация данных по методам: а – k – ближайших соседей, б – эллипсоидов

Следовательно, метод ближайших соседей более эффективен при распознавании газовых смесей, содержащей пары органических веществ.

На основании правила Кайзера был проведён отбор компонент по их значимости. Установлено, что без дополнительного увлажнения для распознавания достаточно трёх режимов работы сенсора, при этом коррелируют режимы работы при 6 и 7 В. С повышением содержания паров воды (влажности) распознавательная способность газового сенсора улучшается с трёх до двух режимов работы.

3. Заключение

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность распознавания паров органических веществ с помощью только одного хеморезистивного сенсора. С помощью стандартного метода РСА можно распознать присутствие паров исследуемых органических веществ в

воздухе во всём исследованном диапазоне их концентраций (500...5000 мд), а для формирования векторов сигнала РСА может быть использован один сенсор, функционирующий в различных рабочих режимах.

Библиографический список:

1. **Симаков, В.В.** Вольт-амперные характеристики сенсоров газа на основе тонких пленок диоксида олова в атмосфере паров воды при комнатной температуре / В.В. Симаков, И.В. Синёв, И.Д. Осыко и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 591-599.
2. **Кушнарёв, Б.О.** Газочувствительность тонкой пленки диоксида олова к парам керосина при комнатной температуре / Б.О. Кушнарёв, Л.С. Хлудкова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 420-426.
3. **Deng, Y.** Semiconducting metal oxides for gas sensing / Y. Deng. –Singapore: Springer, 2019. – 246 p.
4. **Пронин, И.А.** Модифицирование селективных и газочувствительных свойств резистивных адсорбционных сенсоров путем целенаправленного легирования / И.А. Пронин, И.А. Аверин, О.А. Александрова, В.А. Мошников // Датчики и системы. – 2013. – № 3 (166). – С. 13-16.
5. **Аверин, И.А.** Исследование газочувствительности сенсоров на основе наноструктурированных композиционных материалов $SiO_2 - SnO_2$ / И.А. Аверин, И.А. Пронин, А.А. Карманов // Нано- и микросистемная техника. – 2013. – № 5 (154). – С. 23-26.
6. **Korotcenkov, G.** Handbook of gas sensor materials. Properties, advantages and shortcomings for applications / G. Korotchenkov. In: Integrated Analytical Systems. – New York: Springer-Verlag, 2014. V. 2: New trends and technologies. – 454 p.
7. **Korotcenkov, G.** Handbook of gas sensor materials. Properties, advantages and shortcomings for applications / G. Korotchenkov. In: Integrated Analytical Systems. – New York: Springer-Verlag, 2013. V. 1: Conventional approaches. – 442 p.
8. Gas sensing fundamentals; ed. by C. Kohl, T. Wagner. In: Springer series on chemical sensors and biosensors. –Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. V. 15. – 342 p.
9. **Patel, H.K.** The electronic nose: artificial olfaction technology / H.K. Patel. In: Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering. – Springer India, 2014. – 247 p.
10. **Симаков, В.В.** Влияние температуры на вольт-амперные характеристики тонкопленочных газочувствительных структур / В.В. Симаков, О.В. Якушева, А.И. Гребенников, В.В. Кисин // Письма в Журнал технической физики. – 2006. – Т. 32. – Вып. 2. – С. 1-7.
11. **Синёв, И.В.** Влияние предварительного нагрева на распознавательную способность мультисенсорной микросистемы / И.В. Синёв, А.В. Смирнов, А.И. Гребенников и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2014. – № 1 (162). – С. 52-55.
12. **Симаков, В.В.** Распознавание запахов дыма на основе анализа динамики отклика мультисенсорной микросистемы / В.В. Симаков, А.С. Ворошилов, В.В. Галушка и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2012. – № 9 (146). – С. 49-54.
13. **Аверин, И.А.** Контролируемое изменение эксплуатационных характеристик чувствительных элементов и их временной стабильности / И.А. Аверин, Р.М. Печерская // Нано- и микросистемная техника. – 2007. – № 1. – С. 20-23.

14. **Симаков, В.В.** Влияние температуры на скорость роста нитевидных нанокристаллов диоксида олова, сформированных методом физического осаждения из парогазовой фазы / В.В. Симаков, И.В. Синёв, А.В. Смирнов и др. // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 4. – С. 96-100.

15. **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.

References:

1. **Simakov, V.V.** *I–V* characteristics of gas sensors based on tin dioxide thin films in wet air at room temperature / V.V. Simakov, I.V. Sinev, I.D. Osyko et al. // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2018. – I. 10. – P. 591-599. (In Russian).

2. **Kushnarev, B.O.** Gas-sensitivity of tin dioxide thin film to kerosene vapours at room temperature / B.O. Kushnarev, L.S. Khludkova // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2018. – I. 10. – P. 420-426. (In Russian).

3. **Deng, Y.** Semiconducting metal oxides for gas sensing / Y. Deng. –Singapore: Springer, 2019. – 246 p.

4. **Pronin, I.A.** Modification selectivity and gas sensitive properties resistive sensors by adsorption targeted doping / I.A. Pronin, I.A. Averin, O.A. Aleksandrova, V.A. Moshnikov // Datchiki i sistemi. – 2013. – № 3 (166). – P. 13-16. (In Russian).

5. **Averin, I.A.** The study of a gas-sensitive sensors based on nanostructured composite materials $SiO_2 - SnO_2$ / I.A. Averin, I.A. Pronin, A.A. Karmanov // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. – 2013. – № 5 (154). – P. 23-26. (In Russian).

6. **Korotcenkov, G.** Handbook of gas sensor materials. Properties, advantages and shortcomings for applications / G. Korotchenkov. In: Integrated Analytical Systems. – New York: Springer-Verlag, 2014. V. 2: New Trends and Technologies. – 454 p.

7. **Korotcenkov, G.** Handbook of gas sensor materials. Properties, advantages and shortcomings for applications / G. Korotchenkov. In: Integrated Analytical Systems. – New York: Springer-Verlag, 2013. V. 1: Conventional approaches. – 442 p.

8. Gas sensing fundamentals; ed. by C. Kohl, T. Wagner. In: Springer series on chemical sensors and biosensors. –Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. V. 15. – 342 p.

9. **Patel, H.K.** The electronic nose: artificial olfaction technology / H.K. Patel. In: Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering. – Springer India, 2014. – 247 p.

10. **Simakov, V.V.** Temperature variation of the current-voltage characteristics of thin-film gas sensors / V.V. Simakov, O.V. Yakusheva, A.I. Grebennikov, V.V. Kisin // Technical Physics Letters. – 2006. – V. 32. – I. 1. – P. 48-50.

11. **Sinev, I.V.** Influence of temperature pretreatment to recognition ability of multisensory microsystems / I.V. Sinev, A.V. Smirnov, A.I. Grebennikov et al. // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. – 2014. – № 1 (162). – P. 52-55. (In Russian).

12. **Simakov, V.V.** Smoke aroma recognition by response dynamics of multisensor microsystem / V.V. Simakov, A.S. Voroshilov, B.V. Galushka et al. // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. – 2012. – № 9 (146). – P. 49-54. (In Russian).

13. **Averin, I.A.** Controlled variation of sensitive elements operational characteristics and their time stability / I.A. Averin, R.M. Pecherskaya // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. – 2007. – № 1. – P. 20-23. (In Russian).

14. **Simakov, V.V.** Effect of temperature on the growth rate of tin dioxide whiskers formed

by physical vapor deposition / V.V. Simakov, I.V. Sinev, A.V. Smirnov et al. // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. – 2016. – V. 61. – I. 4. – P. 574-578.

15. **Smirnov, A.V.** Gas sensor microsystem response to the odor of overheated electrical wire insulation / A.V. Smirnov, A.I. Grebennikov, A.N. Gribov et al. // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. – 2014. – № 2 (163). – P. 53-56. (In Russian).

Original paper

RECOGNITION OF ORGANIC VAPORS IN AIR BY VARIATION OPERATION MODE OF THE GAS SENSOR

D.A. Shikunov, V.V. Simakov, I.V. Sinev, E.A. Shcherbakova, D.A. Timoshenko

Saratov State University, Saratov, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.665

Abstract: The results of experimental studies of sensitivity to organic vapors in air of the tin dioxide gas sensor are presented. It is shown that there is a fundamental possibility of recognizing organic vapors in air using a single chemoresistive sensor by varying temperatures of the operation heater.

Keywords: gas mixtures recognition, variation operating mode, gas sensors, tin dioxide thin films.

Шикунوف Дмитрий Алексеевич – студент факультета нано- и биомедицинских технологий ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Симаков Вячеслав Владимирович – д.т.н., профессор кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, факультет нано- и биомедицинских технологий, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Синёв Илья Владимирович – к.ф.-м.н., доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, факультет нано- и биомедицинских технологий, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Щербакова Евгения Александровна – студент факультета нано- и биомедицинских технологий ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Тимошенко Д. А. – аспирант факультета нано- и биомедицинских технологий ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Dmitriy A. Shikunov – student, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Saratov State University

Viacheslav V. Simakov – Dr. Sc., Professor, Department of Material Sciences and Technologies and Quality Management, Saratov State University

Iliya V. Sinev – Ph. D., Docent, Department of Material Sciences and Technologies and Quality Management, Saratov State University

Evgeniya A. Shcherbakova – student, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Saratov State University

Dmitriy A. Timoshenko – postgraduate student, Faculty of Nano- and Biomedical Technologies, Saratov State University

Поступила в редакцию/received: 15.08.2019; после рецензирования/revised: 21.10.2019; принята/accepted 15.11.2019.