

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**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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 журнале «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, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 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. Журнал 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, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

## **ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА РАСПОЗНАВАТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ МУЛЬТИСЕНСОРНЫХ МИКРОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ОЛОВА**

И.В. Синёв, Н.А. Клычков, Д.А. Тимошенко, В.В. Симаков  
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный  
университет им. Н.Г.Чернышевского»,  
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83  
viatcheslav.simakov@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.713

**Аннотация:** С помощью стандартных методов классификации данных показана возможность распознавания газовых смесей с помощью мультисенсорной микросистемы с газочувствительным слоем на основе нитевидных нанокристаллов. Проведенный статистический анализ экспериментальных результатов показал, что освещение светодиодом в ультрафиолетовом диапазоне газочувствительного слоя диоксида олова значительно увеличивает медианное расстояние Евклида-Махаланобиса между классами (распознавательная способность) различных газовых проб по сравнению с результатами измерений в темноте. Высказана гипотеза о том, что повышение распознавательной способности мультисенсорной микросистемы связано с селективным влиянием освещения на поверхностные химические реакции активных форм кислорода и частицами анализируемых газов.

*Ключевые слова:* диоксид олова, нитевидные нанокристаллы, мультисенсорные микросистемы, ультрафиолетовое освещение, распознавание газовых смесей.

### **1. Введение**

В настоящее время наблюдается повышенный спрос на газовые сенсоры в связи с их широким применением в различных отраслях науки и техники. Среди химических газовых сенсоров наибольшее распространение получили хеморезистивные сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов. Для таких сенсоров характерны высокая чувствительность к присутствию примесей различных газов в окружающей среде, малые габариты, низкая стоимость, высокая надежность работы [1, 2].

Полупроводниковые металлоксидные газовые сенсоры, как правило, работают при повышенных температурах порядка 300°C, которые обеспечивают присутствие на поверхности активного слоя сенсора химически активных форм кислорода, активируют процессы обмена зарядом объема материала активного слоя и поверхностными энергетическими центрами, индуцированными адсорбированными частицами газов в запрещенной зоне полупроводника. Вместе с тем, повышенные рабочие температуры ограничивают применение полупроводниковых сенсоров при детектировании и анализе взрывоопасных газов и биообъектов, в портативных устройствах и

автономных системах, интегральных микросхемах. Поэтому снижение рабочей температуры полупроводниковых сенсоров газа является актуальной научно-технической задачей, решение которой позволит существенно снизить энергопотребление и расширить спектр областей применения хеморезистивных газовых сенсоров. Известно, что поликристаллические слои оксидов металлов с характерными размерами зерен порядка нескольких нанометров при комнатной температуре проявляют газочувствительные свойства [3-5]. Кроме того, освещение газочувствительного слоя на основе широкозонных полупроводниковых материалов в ультрафиолетовом и видимом диапазоне позволяет снизить рабочую температуру сенсоров, а также уменьшить время срабатывания и/или восстановления сигнала и увеличить отклик к примесным газам в окружающей атмосфере [6, 7].

Для полупроводниковых химических газовых сенсоров характерна также проблема низкой селективности, обусловленная тем, что адсорбция частиц различной природы вызывает однотипные изменения электрофизических характеристик материала активного слоя сенсора. [8] Использование освещения открывает перспективы улучшения селективности полупроводниковых газовых сенсоров, т.к. такие сенсоры в условиях освещения могут демонстрировать аномальное поведение отклика на присутствие в атмосфере различных примесей [9, 10].

Целью представленной работы являлось исследование влияния освещения на распознавательную способность мультисенсорных микросистем на основе нитевидных нанокристаллов диоксида олова.

## **2. Методика эксперимента и образцы**

Нитевидные нанокристаллы диоксида олова формировались методом физического осаждения из газовой фазы. В качестве прекурсора для формирования нанокристаллов диоксида олова использовался оксид олова (II), который сублимировался при температуре порядка 1000 °С и затем транспортировался в зону осаждения потоком инертного газа-носителя (аргона) и осаждался на полированные пластины  $Al_2O_3$ . С помощью регуляторов расхода газа в рабочую камеру подавалась кислородно-аргонная смесь, величина потока которой поддерживалась на уровне 50 ст. см<sup>3</sup>/мин (давление 101,325 кПа и температура 20 °С). Расход кислорода составлял 0,5 ст. см<sup>3</sup>/мин. Во всех экспериментах в реакционной камере поддерживалось общее давление на уровне 10 Па.

Предварительно, до осаждения нитевидных нанокристаллов, на пластину  $Al_2O_3$  через маску наносилась система платиновых контактов с межконтактным зазором порядка 40 мкм. Тонкопленочные платиновые нагреватели были нанесены на обратную сторону подложки и позволяли

поддерживать температуру поверхности активного слоя мультисенсорной микросистемы на уровне 300 °С с неравномерностью по площади менее 2 %.

Исследования газочувствительных свойств полупроводниковых структур проводились с помощью аппаратно-программного комплекса под управлением системы сбора и анализа данных LabVIEW 8.5. Схема экспериментальной установки по исследованию газочувствительных свойств мультисенсорной микросистемы на основе наноструктурированного слоя диоксида олова представлена на рис. 1.

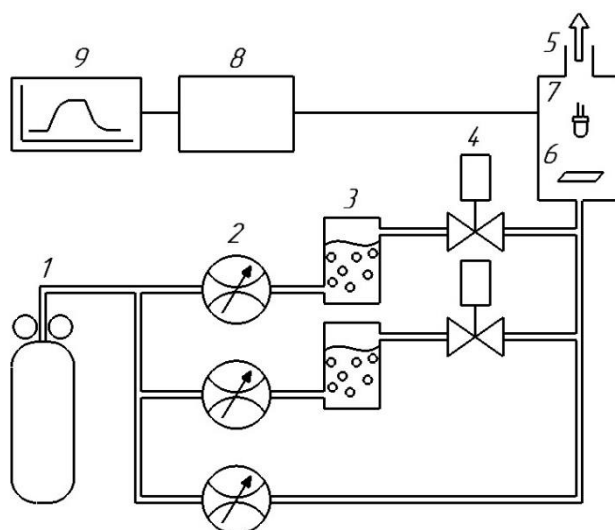


Рис. 1. Схема газосмесительной системы: 1 – баллон с синтетическим воздухом, 2 – регуляторы расхода газа, 3 – барботер, 4 – электромагнитный клапан, 5 – рабочая камера, 6 – мультисенсорная микросистема, 7 – светодиод, 8 – мультиметр, 9 – компьютер.

Из баллона 1 при помощи регуляторов расхода газа MassFlowController (BronkhorstHigh-Tech) 2 подается синтетический воздух в газопроводную систему измерительной установки. Для получения газовых проб синтетический воздух поступает в барботер 3, где пузырьки насыщаются парами анализируемых веществ. Через электромагнитный клапан (SCM) 4 газо-воздушная проба поступает в рабочую камеру 5, в которой расположены газочувствительный слой 6 и светодиод 7 марки DFL-5AP4SC-400 с излучением в полосе 380–430 нм с максимумом при длине волны 402 нм. Содержание паров анализируемых веществ в газовых пробах определяется соотношением потоков паровоздушной смеси и очищенного воздуха. Электрические характеристики мультисенсорной микросистемы измеряются мультиметром KEITHLEY 2000, оснащенный 20 канальной мультиплексорной платой. Данные измерений сопротивлений отдельных сенсорных сегментов микросистемы поступают на персональный компьютер, где проводилась их дальнейшая

статистическая обработка.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экспозиция мультисенсорной микросистемы в газовых пробах приводила к увеличению проводимости активного газочувствительного слоя диоксида олова, а при продувке измерительной камеры очищенным воздухом проводимость образца восстанавливается до начального значения (см. рис. 2 а). Освещение мультисенсорной микросистемы в атмосфере синтетического воздуха приводило к обратимому увеличению ее проводимости (см. рис. 2 б), что может быть связано с фотогенерацией электронов с глубоких уровней ловушек в объеме зерна.

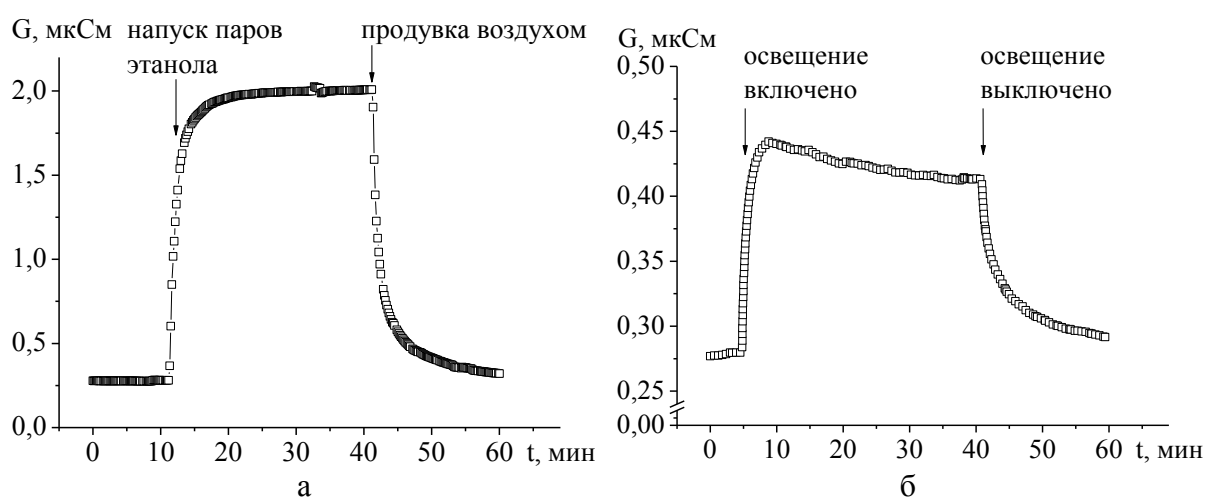


Рис. 2. Динамика изменения проводимости активного слоя мультисенсорной микросистемы на основе нитевидных нанокристаллов диоксида олова при экспозиции в парах этанола (а) и освещении светодионом (б).

В качестве сигнала мультисенсорной микросистемы использовался вектор значений газочувствительности отдельных сенсоров к присутствию примесных газов в воздухе, которые оценивались как относительное изменение проводимости сенсоров в газовой пробе:

$$S = \frac{G - G_0}{G_0},$$

где  $G$  – проводимость отдельных сенсоров в анализируемой пробе,  $G_0$  – проводимость сенсоров в атмосфере чистого воздуха.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости медианного значения газочувствительности мультисенсорной микросистемы к различным газовым пробам в темноте (а) и в условиях освещения (б). Зависимости носили нелинейный характер с тенденцией к насыщению в области высоких содержаний примеси в пробе. Следует отметить, что при освещении активного слоя светодионом газочувствительность микросистемы увеличивалась, что может быть связано с увеличением на

поверхности активного слоя химически активных форм кислорода.

Статистический анализ экспериментальных данных сигналов мультисенсорной системы при экспозиции в газовых пробах проводился стандартными методами: предварительная обработка векторов сигналов осуществлялась методом главных компонент, а последующая классификация газовых проб – методом ближайших соседей [11, 12].

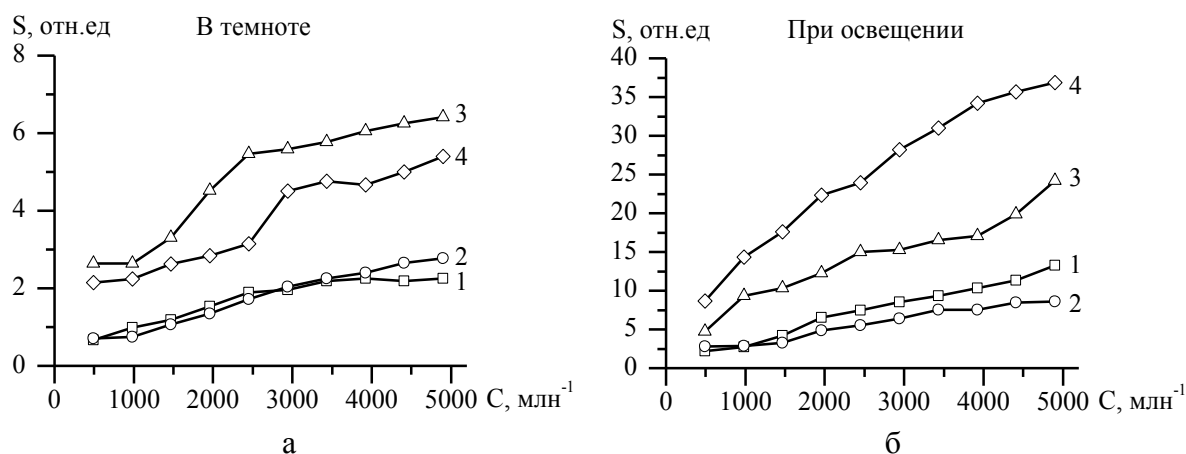


Рис. 3. Концентрационные зависимости газочувствительности мультисенсорных микросистем на основе нитевидных нанокристаллов диоксида олова в темноте (а) и при освещении светодиоидом (б): 1 – 2-пропанол, 2 – ацетон, 3 – этанол, 4 – аммиак.

На рис. 4 представлены проекции сигналов мультисенсорной системы на подпространство первых двух главных компонент в темноте (а) и при освещении светодиоидом (б). Эллипсами на рисунках обозначены области, в которые попадают 95% точек, соответствующих сигналу сенсора при воздействии каждым из газов. Из рисунка видно, что в темноте все четыре эллипса пересекаются, тогда как измерения при освещении позволяют разделить эллипсы для каждого из газов в пространстве главных компонент, что позволяет распознать по результатам таких измерений сорт газа. Проведенный статистический анализ экспериментальных результатов показал, что расстояние Евклида-Махаланобиса между классами различных газовых проб при освещении светодиоидом увеличивает примерно в 10 раз по сравнению с результатами измерений в темноте.

На основании правила Кайзера был проведен отбор главных компонент сигналов мультисенсорной микросистемы по их значимости: отбирались компоненты, соответствующие собственным значениям, которые больше среднего из всех собственных значений. Учитывая относительный вклад каждой компоненты, установлено, что только три значимых компоненты объясняли 95% наблюдаемой на экспериментах дисперсии сигналов. Поэтому для распознавания сорта газа в

анализируемых газовых пробах с помощью метода ближайших соседей использовалось три проекции сигналов на подпространство главных компонент (см. рис. 5).

Результаты классификации газовых проб с помощью статистической обработки сигналов мультисенсорной микросистемы в темноте и при освещении светодиодом представлены на рис. 6.

В темноте вероятность правильной классификации газовых проб составляет от 5% до 40%, а при освещении светодиодом вероятность классификации для всех газовых проб превышает 95%.

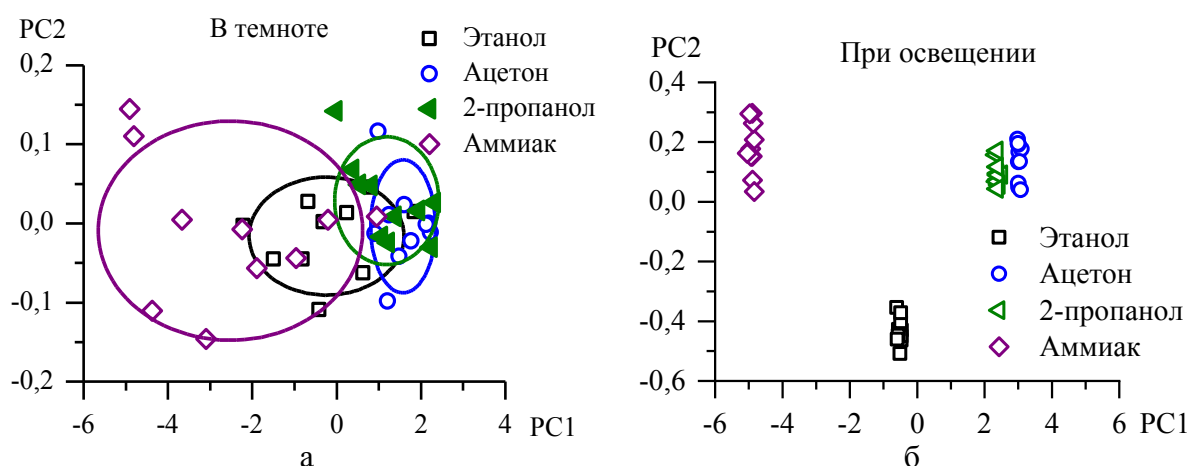


Рис. 4. Проекция сигналов мультисенсорной микросистемы при экспозиции в газовых пробах на подпространство первых двух главных компонент в темноте (а) и при освещении светодиодом (б). PC1 и PC2 – проекции исходных данных на первую и вторую главные компоненты, соответственно.

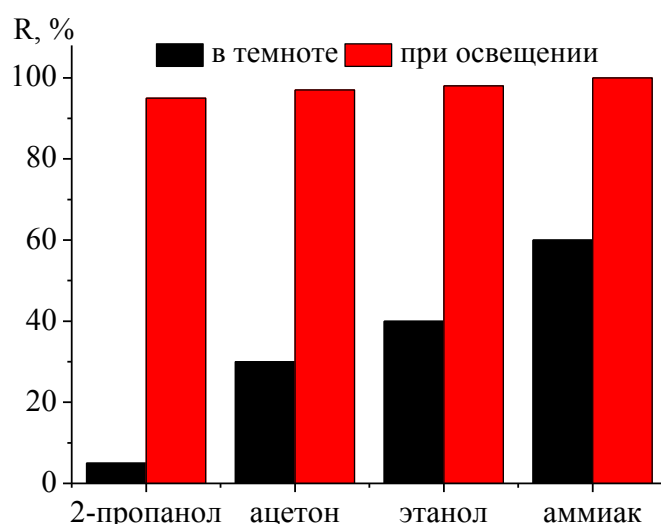


Рис. 5. Вероятность классификации газовых проб методом ближайших соседей.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе показана возможность распознавания газовых смесей различной химической природы с помощью анализа



вектора сигналов мультисенсорной микросистемы с газочувствительным слоем на основе нитевидных нанокристаллов. Экспериментально установлено, что освещение активного слоя в ультрафиолетовом диапазоне приводит к повышению вероятности распознавания газовых смесей. Вероятно, что повышение распознавательной способности связано с селективным влиянием освещения на поверхностные химические реакции химически активных форм кислорода и частицами анализируемых газов.

### **Библиографический список:**

1. **Nazemi, H.** Advanced micro-and nano-gas sensor technology: A review / H. Nazemi, A. Joseph, J. Park, A. Emadi // *Sensors*. – 2019. – V. 19. – I. 6. – Art. № 1285. – 23 p. DOI: 10.3390/s19061285.
2. **Sun, Y.F.** Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review / Y.F. Sun, S.B. Liu, F.L. Meng, et al. // *Sensors*. – 2012. – V. 12. – I. 3. – P. 2610-2631. DOI: 10.3390/s120302610.
3. **Espid, E.** UV-LED Photo-activated chemical gas sensors: A review / E. Espid, F. Taghipour // *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*. – 2017. – V. 42. – I. 5. – P. 416-432. DOI: 10.1080/10408436.2016.1226161.
4. **Mahdi, O.S.** Morphology and inner structure of ethanol sensitive thin films of tin oxide operating at near room temperature / O.S. Mahdi, I.V. Malyar, V. V. Galushka, et al. // *Technical Physics Letters*. – 2017. – V. 43. – I. 6. – P. 531-534. DOI: 10.1134/S1063785017060104.
5. **Симаков, В.В.** Влияние паров воды и освещения на проводимость тонких пленок диоксида олова при комнатной температуре / В.В. Симаков, И.В. Синёв, А.В. Смирнов, И.Д. Осыко, А.И. Гребенников // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – Вып. 9. – С. 449-454. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.449.
6. **Manzanares, M.** Room temperature conductometric gas sensors based on metal oxide nanowires and nanocrystals / M. Manzanares, J.D. Prades, A. Cirera, et al. // 2009 Spanish Conference on Electron Devices «CDE 2009», Santiago de Compostela, Spain, 11-13 February 2009: proceedings. – Santiago de Compostela, 2009. – P. 320-322. DOI: 10.1109/SCED.2009.4800496.
7. **Синёв, И.В.** Температурная зависимость сопротивления тонкопленочных резисторов на основе диоксида олова: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 05.27.01: защищена 23.10.2014: утв. 03.03.2015 / Синев Илья Владимирович. – Саратов: Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского, 2014. – 209 с.
8. **Das, S.**  $SnO_2$ : A comprehensive review on structures and gas sensors / S. Das, V. Jayaraman // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 66. – P. 112-255. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.003.
9. **Симаков, В.В.** Неаддитивное влияние паров воды и освещения на проводимость пленки диоксида олова при комнатной температуре / В.В. Симаков, И.В. Синёв, С.Б. Вениг // *Известия высших учебных заведений. Прикладная нелинейная динамика*. – 2018. – Т. 26. – № 6. – С. 48-58. DOI: 10.18500/0869-6632-2018-26-6-48-58.
10. **Li, J.** UV light activated  $SnO_2/ZnO$  nanofibers for gas sensing at room temperature / J. Li, D. Gu, Y. Yang, H. Du, X. Li // *Frontiers in Materials*. – 2019. – V. 6. – Art. № 158.

– 8 p. DOI: 10.3389/fmats.2019.00158.

11. **Поляк, Б.Т.** Метод главных компонент: робастные версии / Б.Т. Поляк, М.В. Хлебников // Автоматика и телемеханика. 2017. – Вып. 3. – С. 130-148.

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. – С. 49-54.

#### References:

1. **Nazemi, H.** Advanced micro-and nano-gas sensor technology: A review / H. Nazemi, A. Joseph, J. Park, A. Emadi // Sensors. – 2019. – V. 19. – I. 6. – Art. № 1285. – 23 p. DOI: 10.3390/s19061285.

2. **Sun, Y.F.** Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review / Y.F. Sun, S.B. Liu, F.L. Meng, et al. // Sensors. – 2012. – V. 12. – I. 3. – P. 2610-2631. DOI: 10.3390/s120302610.

3. **Espid, E.** UV-LED Photo-activated chemical gas sensors: A review / E. Espid, F. Taghipour // Critical Reviews in Solid State and Material Sciences. – 2017. – V. 42. – I. 5. – P. 416-432. DOI: 10.1080/10408436.2016.1226161.

4. **Mahdi, O.S.** Morphology and inner structure of ethanol sensitive thin films of tin oxide operating at near room temperature / O.S. Mahdi, I.V. Malyar, V. V. Galushka, et al. // Technical Physics Letters. – 2017. – V. 43. – I. 6. – P. 531-534. DOI: 10.1134/S1063785017060104.

5. **Simakov, V.V.** Vliyanie parov vody i osveshcheniya na provodimost' tonkikh plenok dioksida olova pri komnatnoi temperature [Influence of water vapor and illumination on conductivity of tin dioxide thin films at room temperature] / V.V. Simakov, I.V. Sinyov, A.V. Smirnov, I.D. Osyko, A.I. Grebennikov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2017. – I. 9. – P. 449-454. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.449. (In Russian).

6. **Manzanares, M.** Room temperature conductometric gas sensors based on metal oxide nanowires and nanocrystals / M. Manzanares, J.D. Prades, A. Cirera, et al. // 2009 Spanish Conference on Electron Devices «CDE 2009», Santiago de Compostela, Spain, 11-13 February 2009: proceedings. – Santiago de Compostela, 2009. – P. 320-322. DOI: 10.1109/SCED.2009.4800496.

7. **Sinev, I.V.** Temperaturnaya zavisimost' soprotivleniya tonkoplenochnykh rezistorov na osnove dioksida olova [Temperature dependence of the resistance of tin dioxide thin-film resistors]: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk: 05.27.01: zashchishchena 23.10.2014: utv. 03.03.2015 / Sinev Il'ya Vladimirovich. – Saratov: Saratovskii gosudarstvennyi universitet imeni N.G.Chernyshevskogo, 2014. – 209 p. (In Russian).

8. **Das, S.**  $SnO_2$ : A comprehensive review on structures and gas sensors / S. Das, V. Jayaraman // Progress in Materials Science. – 2014. – V. 66. – P. 112-255. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.06.003.

9. **Simakov, V.V.** Neadditivnoe vliyanie parov vody i osveshcheniya na provodimost' plenki dioksida olova pri komnatnoi temperature [Non-additive influence of water vapor and lighting on the conductivity of tin dioxide film at room temperature] / V.V. Simakov, I.V. Sinev, S.B. Venig // Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenij. Prikladnaya nelinejnaya dinamika. – 2018. – V. 26. – № 6. – P. 48-58. DOI: 10.18500/0869-6632-2018-26-6-48-58. (In Russian).

10. **Li, J.** UV light activated  $SnO_2/ZnO$  nanofibers for gas sensing at room temperature /

J. Li, D. Gu, Y. Yang, H. Du, X. Li // *Frontiers in Materials*. – 2019. – V. 6. – Art. № 158. – 8 p. DOI: 10.3389/fmats.2019.00158.

11. **Polyak, B.T.** Principle component analysis: Robust versions / B.T. Polyak, M.V. Khlebnikov // *Automation and Remote Control*. – 2017. – V. 78. – I. 3. – P. 490-506. DOI: 10.1134/S0005117917030092.

12. **Simakov, V.V.** Raspoznavanie zapakhov dyma na osnove analiza dinamiki otklika mul'tisensornoj mikrosistemy [Smoke Aroma Recognition by Response Dynamics of Multisensor Microsystem] / V.V. Simakov, A.S. Voroshilov, V.V. Galushka i dr. // *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. – 2012. – №. 9. – P. 49-54. (In Russian).

*Original paper*

**ILLUMINATION EFFECT ON RECOGNITION ABILITY OF MULTISENSOR  
MICROSYSTEMS BASED ON TIN OXIDE NANOWHISKERS**

I.V. Sinev, N.A. Klychkov, D. A. Timoshenko, V.V. Simakov  
*Saratov State University, Saratov, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.713

**Abstract:** Using standard methods of data classification, the possibility of recognizing gas mixtures using a multisensor microsystem with a gas-sensitive layer based on whisker nanocrystals is shown. The statistical analysis of the experimental results showed that the illumination of a gas-sensitive layer of tin dioxide with a LED in the ultraviolet range significantly increases the median Euclidean-Mahalanobis distance between the classes (recognition ability) of various gas samples compared to the results of measurements in the dark. Suggested that the increase in the recognition ability of a multisensor microsystem is associated with the selective effect of illumination on surface chemical reactions of oxygen species and particles of analyzed gases.

*Keywords:* tin dioxide, nanowhiskers, multisensor microsystems, ultraviolet illumination, recognition of gas mixtures.

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

*Клычков Никита Александрович – магистр, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского»*

*Тимошенко Дмитрий Александрович – аспирант, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского»*

*Симаков Вячеслав Владимирович – д.т.н., профессор кафедры материаловедения, технологии и управления качеством ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»*

*Ilya V. Sinev – Ph. D., Associate Professor of the Department of Materials Sciences and Technologies and Quality Management, Saratov State University*

*Nikita A. Klychkov – undergraduate student, Saratov State University*

*Dmitrii A. Timoshenko – postgraduate student, Saratov State University*

*Vyacheslav V. Simakov – Dr. Sc., Professor of the Department of Materials Sciences and Technologies and Quality Management, Saratov State University*

Поступила в редакцию/received: 10.08.2020; после рецензирования/reviced: 16.09.2020; принята/accepted 21.09.2020.