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

СОЗДАНИЕ СЕНСОРА ГАЗА НА ОСНОВЕ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ОЛОВА

Д.А. Тимошенко, И.В. Синёв, В.В. Симаков

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный
университет им. Н.Г.Чернышевского»,
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
da_timoshenko@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.731

Аннотация: Методом осаждения из паровой фазы были выращены нитевидные нанокристаллы диоксида олова. Исследовано влияние технологических параметров синтеза на морфологию выращенных наноструктур. Показано, что увеличение парциального давления кислорода в диапазоне от 0,06 мбар до 9,3 мбар и температуры зоны осаждения в диапазоне от 940 °С до 995 °С приводит к увеличению диаметра формируемых нитевидных нанокристаллов. В экспериментах установлено, что средний диаметр нитевидных нанокристаллов варьировался от 80 нм до 250 нм. На основе полученных нанокристаллов был сформирован активный слой газового сенсора, чувствительный к парам ацетона в воздухе. Величина газочувствительности и характерные времена отклика полученного сенсора достаточны для практического применения в газоанализаторах и системах распознавания газовых смесей и запахов.

Ключевые слова: нитевидные нанокристаллы, диоксид олова, физическое осаждение из газовой фазы, сенсоры газа, газочувствительность.

1. Введение

Сенсоры на основе нитевидных нанокристаллов (ННК) демонстрируют высокую газочувствительность при крайне низких концентрациях детектируемого газа. Это, в первую очередь, можно связать с большим отношением площади поверхности к объему нанообъектов [1]. Широкое применение таких сенсоров сдерживается трудностями создания контактов для измерения их электрического сопротивления. Как правило, нанообъекты выращивают на одной подложке, а затем переносят на другую, на которой заранее сформирована система электрических контактов [2-3]. Перспективным является использование бесконтактных методов измерения сопротивления нанообъектов [4].

Высокое отношение площади поверхности к объему приводит к высокой поверхностной энергии, что делает структуры на основе таких объектов склонными к деградации в процессе эксплуатации, что ограничивает их практическое применение [5-6].

Благодаря свойствам кристаллической решетки технология получения нановискеров на основе оксидов металлов (SnO_2 , ZnO , CuO , MgO , TiO_2) легко реализуема. Получение нановискеров возможно с помощью ряда методов: химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [6], золь-гель метод [7], гидротермальный синтез с использованием окислительно-восстановительных реакций [8], термическое испарение [9] и

др. [10-13].

Целью данной работы являлась оптимизация технологии выращивания ННК диоксида олова методом физического осаждения из парогазовой фазы и формирование на их основе сенсорных структур газочувствительных к парам ацетона в воздухе.

2. Экспериментальная часть

В данной работе был использован метод физического осаждения из парогазовой фазы. Синтез осуществлялся в горизонтальной высокотемпературной печи (SNOL 0.2 / 1250), оснащенной кварцевой трубкой с внутренним диаметром 20 мм и длиной 1 м. Керамическая лодочка с оксидом олова (II) 0,5 г помещалась в центр печи при температуре около 1000°C. Кварцевая труба продувалась потоком аргона 88 мл/мин и аргон-кислородной смеси (2,7% O_2) 12 мл/мин. Время синтеза составляло 1 час в вакууме, при давлении газовой смеси 100 мбар. Кремниевые подложки в количестве 6 штук были расположены на разном расстоянии от центра печи и поэтому имели разные температуры в диапазоне от 980 до 920°C.

Рис. 1. а – СЭМ-изображение ННК диоксида олова до переноса, б – СЭМ-изображение ННК диоксида олова после переноса.

На рис. 1 представлены изображения поверхности образцов, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Анализ СЭМ-изображений показал, что средний диаметр ННК составляет

80 нм, средняя длина 30 мкм. Следует отметить, что ННК имеют плоскую форму торцов. Поэтому был сделан вывод о том, что ННК формируются по механизму пар-кристалл.

Газочувствительные структуры формировались по оригинальной технологии переноса выращенных ННК диоксида олова на поликоровую подложку с предварительно сформированной системой нихромовых контактов. На рис. 1 б показано СЭМ-изображение массива ННК, перенесенного на контактную систему сенсора.

Было изучено влияние технологических параметров на морфологию нитевидных нанокристаллов. Экспериментально установлено, что зависимость среднего диаметра ННК от температуры зоны осаждения носит активационный характер (см. рис. 2 а – маркеры) и в диапазоне температур 940–1000 °С может быть аппроксимирована законом (см. рис. 2 а – сплошная линия):

$$D = D_0 \exp(-E_a / kT),$$

где D_0 – предэкспоненциальный фактор, E_a – энергия активации увеличения диаметра ННК, расчетная величина которой составляет 0,43 эВ, k – постоянная Больцмана, T – температура зоны осаждения ННК.

Рис. 2. а – зависимость диаметра ННК от температуры зоны осаждения, б – зависимость степени заполнения подложки нитевидными нанокристаллами от обратной температуры зоны осаждения.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что температура зоны осаждения влияет на степень заполнения подложки нитевидными нанокристаллами (см. рис. 2 б). Степень заполнения подложки ННК рассчитывалась следующим образом: на подложке с выращенными ННК выделялась область 100 мкм² и разбивалась регулярной сеткой на квадраты с шагом 20 мкм. Степень заполнения рассчитывалась

как отношение числа квадратов с ННК в выделенной области к общему числу квадратов.

Кроме того, парциальное давление кислорода в газовой фазе значительно влияет на рост и морфологию ННК. Повышение парциального давления кислорода в газовой фазе приводит к увеличению диаметра ННК и к уменьшению степени заполнения подложки ННК (см. рис. 3).

Рис. 3. Зависимость диаметра ННК (а) и степени заполнения подложки ННК (б) от парциального давления кислорода.

Рис. 4. Динамика проводимости сенсора газа на основе ННК диоксида олова при ступенчатом воздействии паров ацетона при рабочей температуре сенсора 400 °С.

На рис. 4 показана динамика проводимости сформированного сенсора

газа при ступенчатом воздействии паров ацетона с концентрацией 12%. Проводимость в парах ацетона увеличивалась в 7 раз по сравнению с проводимостью сенсора на воздухе. Время отклика сенсора составляло менее 10 с, а время восстановления менее 180 с.

3. Заключение

В работе показано, что температура зоны осаждения влияет на диаметр ННК и степень заполнения подложки ННК. С увеличением температуры диаметр ННК и заполнение подложки ННК увеличиваются. При увеличении парциального давления кислорода диаметр ННК увеличивается, а степень заполнения подложки ННК уменьшается. Сформированный сенсор на основе ННК диоксида олова проявляет газочувствительность к парам ацетона с параметрами пригодными для практического применения в газоанализаторах и системах распознавания газовых смесей и запахов.

Библиографический список:

1. **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.
2. **Lee S.P.** Electrodes for semiconductor gas sensors // Sensors. – 2017. – V. 17. – I. 4. – Art. № 683. – 19 p. DOI:10.3390/s17040683.
3. **Zaitsev, B.D.** The influence of the metal film, placed close to the free side of the piezoelectric lateral electric field excited resonator, on its characteristics / B.D. Zaitsev, A.M. Shikhabudinov, A.A. Teplykh, I.A. Borodina // Ultrasonics. – 2018. – V. 84. – P. 107-111. DOI: 10.1016/j.ultras.2017.10.021.
4. **Зайцев, Б.Д.** Разработка бесконтактного метода измерения проводимости тонких пленок / Б.Д. Зайцев, А.М. Шихабудинов, А.А. Теплых, И.Е. Кузнецова // Ученые записки физического факультета Московского университета. – 2014. – № 5. – С. 145327-1-145327-6.
5. Nanofabrication for smart nanosensor applications; ed. by K. Pak, F. Gomez. In: Micro and Nano Technologies. – Amsterdam, Kidlington, Oxford, Cambridge: Elsevier, 2020. – 472 p.
6. **Багнюков, К.Н.** Влияние микролегирования пленки SnO_2 серебром на чувствительность датчика газа к аммиаку при комнатной температуре / К.Н. Багнюков, С.И. Рембеза, В.А. Буслов, А.В. Асессоров // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2013. – Т. 9. – № 2. – С. 80-83.
7. **Zhukova, A.A.** Influence of antimony doping on structure and conductivity of tin oxide whiskers / A.A. Zhukova, M.N. Rumyantseva, A.M. Abakumov et al. // Thin Solid Films. – 2009. – V. 518. – I. 4. – P. 1359-1362. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.02.150.
8. **Wang, D.** Gas-sensing properties of sensors based on single-crystalline SnO_2 nanorods prepared by a simple molten-salt method / D. Wang, X. Chu, M. Gong // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – V. 117. – I. 1. – P. 183-187. DOI: 10.1016/j.snb.2005.11.022.
9. **Dai, Z.R.** Tin oxide nanowires, nanoribbons, and nanotubes / Z.R. Dai, J.L. Gole, J.D. Stout,

- Z.L. Wang // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – V. 106. – I. 6. – P. 1274-1279. DOI: 10.1021/jp013214r.
10. **Liu, J.B.** Low-temperature preparation of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ nanowhiskers by a sol-gel-hydrothermal method / J. Liu, H. Wang, Y. Hou, et al. // Nanotechnology. – 2004. – V. 15. – № 7. – P. 777-780. DOI: 10.1088/0957-4484/15/7/010.
11. **Teng, B.** Crystal growth, thermal and optical performance of BiB_3O_6 / B. Teng, J. Wang, H. Jiang, et al. // Journal of Crystal Growth. – 2001. – V. 233. – I. 1-2. – P. 282-286. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01526-3.
12. **Wang, W.** Preparation of SnO_2 nanorods by annealing SnO_2 powder in $NaCl$ flux / W. Wang, C. Xu, X. Wang, et al. // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – V. 12. – I. 6. – P. 1922-1925. DOI: 10.1039/B109130C.
13. **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.

References:

1. **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. DOI: 10.1134/S1063784216040216.
2. **Lee S.P.** Electrodes for semiconductor gas sensors // Sensors. – 2017. – V. 17. – I. 4. – Art. № 683. – 19 p. DOI:10.3390/s17040683.
3. **Zaitsev, B.D.** The influence of the metal film, placed close to the free side of the piezoelectric lateral electric field excited resonator, on its characteristics / B.D. Zaitsev, A.M. Shikhabudinov, A.A. Teplykh, I.A. Borodina // Ultrasonics. – 2018. – V. 84. – P. 107-111. DOI: 10.1016/j.ultras.2017.10.021.
4. **Zaitsev, B.D.** Razrabotka beskontaktnogo metoda izmereniya provodimosti tonkikh plenok [The development of the noncontact method of measurement of thin films conductance] / B.D. Zaitsev, A.M. Shikhabudinov, A.A. Teplykh, I.E. Kuznetsova // Memoirs of the Faculty of Physics. – 2014. – № 5. – P. 145327-1-145327-6. (In Russian).
5. Nanofabrication for smart nanosensor applications; ed. by K. Pak, F. Gomez. In: Micro and Nano Technologies. – Amsterdam, Kidlington, Oxford, Cambridge: Elsevier, 2020. – 472 p.
6. **Bagnyukov, K.N.** Vliyanie mikrolegirovaniya plenki SnO_2 serebrom na chuvstvitel'nost' datchika gaza k ammiaku pri komnatnoi temperature [The influence of silver microalloying SnO_2 film on the sensor sensitivity to ammonia at room temperature] / K.N. Bagnyukov, S.I. Rembeza, V.A. Buslov, A.V. Asessorov // Bulletin of Voronezh state technical university. – 2013. – V. 9. – № 2. – P. 80-83. (In Russian).
7. **Zhukova, A.A.** Influence of antimony doping on structure and conductivity of tin oxide whiskers / A.A. Zhukova, M.N. Rumyantseva, A.M. Abakumov et al. // Thin Solid Films. – 2009. – V. 518. – I. 4. – P. 1359-1362. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.02.150.
8. **Wang, D.** Gas-sensing properties of sensors based on single-crystalline SnO_2 nanorods prepared by a simple molten-salt method / D. Wang, X. Chu, M. Gong // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – V. 117. – I. 1. – P. 183-187. DOI: 10.1016/j.snb.2005.11.022.
9. **Dai, Z.R.** Tin oxide nanowires, nanoribbons, and nanotubes / Z.R. Dai, J.L. Gole, J.D. Stout,

- Z.L. Wang // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – V. 106. – I. 6. – P. 1274-1279. DOI: 10.1021/jp013214r.
10. **Liu, J.B.** Low-temperature preparation of $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ nanowhiskers by a sol-gel-hydrothermal method / J. Liu, H. Wang, Y. Hou, et al. // Nanotechnology. – 2004. – V. 15. – № 7. – P. 777-780. DOI: 10.1088/0957-4484/15/7/010.
11. **Teng, B.** Crystal growth, thermal and optical performance of BiB_3O_6 / B. Teng, J. Wang, H. Jiang, et al. // Journal of Crystal Growth. – 2001. – V. 233. – I. 1-2. – P. 282-286. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01526-3.
12. **Wang, W.** Preparation of SnO_2 nanorods by annealing SnO_2 powder in $NaCl$ flux / W. Wang, C. Xu, X. Wang, et al. // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – V. 12. – I. 6. – P. 1922-1925. DOI: 10.1039/B109130C.
13. **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. DOI: 10.1134/S1063784216040216.

Original paper

DESIGN OF GAS SENSOR BASED ON TIN OXIDE NANOWHISKERS

D.A. Timoshenko, I.V. Sinev, V.V. Simakov

Saratov State University, Saratov, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.731

Abstract: Tin dioxide nanowhiskers were grown by the vapor deposition. The effect of technological parameters on the morphology of the grown nanostructures was investigated. It is shown that an increase in the partial pressure of oxygen in the range from 0,06 mbar to 9,3 mbar and the temperature of the deposition zone in the range from 940 °C to 995 °C leads to an increase in the diameter of the formed nanocrystals. Experimentally it was shown that the average diameter of nanowhiskers varied from 80 nm to 250 nm. A gas sensor was formed with an active layer, based on the nanocrystals, sensitive to acetone vapor. The value of the gas sensitivity and the characteristic times of the sensor are sufficient for practical use in gas analyzers and systems for recognizing gas mixtures and odors.

Keywords: nanowhiskers, tin dioxide, physical vapor deposition, gas sensor, gas sensitivity.

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

Синёв Илья Владимирович – к.ф.-м.н., доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством 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»

Dmitrii A. Timoshenko – postgraduate student, Saratov State University

Il'ya V. Sinev – Ph. D., Associate Professor of the Department of Materials Sciences and Technologies and Quality Management, 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: 10.09.2020; после рецензирования/revised: 30.09.2020; принята/accepted 7.10.2020.