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

УДК 53.087

Оригинальная статья

ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ВИРТУАЛЬНОЙ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

М.Д. Корабель, И.В. Синёв, Д.А. Шикун, 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/2020.12.827

Аннотация: В широком диапазоне концентраций газов различной химической природы (аммиака, ацетона, пропанола и этанола) исследовалась концентрационная зависимость газочувствительности сенсора газа на основе наноструктурированной пленки диоксида олова при различных режимах его работы. Экспериментально показано, что концентрационная зависимость газочувствительности носит степенной характер, показатель степени n различен для разных газовых проб, причем величина показателя степенного закона n зависит от режима работы сенсора и химической природы анализируемой пробы. Изученное явление позволяет распознавать газовые пробы, содержащие пары веществ различной химической природы. Вероятность классификации газовых проб аммиака, ацетона, пропанола и этанола методом ближайших соседей составила более 95 %.

Ключевые слова: *диоксид олова, наноструктурированные пленки, адсорбция на неоднородной поверхности, распознавание паров органических веществ.*

1. Введение

При решении ряда задач, связанных с обеспечением безопасности персонала промышленных объектов, государственных учреждений, объектов городской инфраструктуры, а также защитой окружающей среды, возникает потребность в использовании электронных устройств, позволяющих проводить мониторинг, регистрировать и классифицировать наличие примесей различных химических веществ и их смесей в воздухе [1-3]. В связи с этим, в настоящее время, возрастает интерес к созданию газочувствительных сенсоров и автоматизированных программно-технических комплексов на их основе для мониторинга окружающей атмосферы [4].

Наибольший интерес в современном приборостроении вызывают металлооксидные полупроводниковые материалы [5], которые широко применяются в качестве активных слоев газовых сенсоров для обнаружения в атмосфере различных вредных веществ, таких как угарный газ, аммиак, оксиды азота, сернистые газы и т.д. [6-8]. Сенсоры на основе металлооксидных полупроводников наиболее перспективный тип газочувствительных приборов, так как такие сенсоры обладают высокой чувствительностью к малым концентрациям газов, малым временем

отклика, продолжительным сроком службы, простотой в эксплуатации, низкой себестоимостью и компактностью [9].

При исследовании отклика сенсора на воздействие газовых проб разной концентрации, возможны различные вариации работы сенсора, что позволяет установить оптимальный режим, в котором будет достигаться наибольшая газочувствительность сенсора к содержанию разных веществ [4]. Также может стоять задача распознавания присутствующих паров различных органических веществ в воздухе с последующим определением их концентрации в окружающей среде.

Целью работы являлось исследование газочувствительности сенсора на основе наноструктурированной пленки диоксида олова к парам органических веществ (ацетона, аммиака, 2-пропанола и этанола) при различных режимах работы сенсора, выявления параметра примесного газа независящего от его концентрации и обоснование способа распознавания газовых смесей.

2. Методика эксперимента

Наноструктурированные слои диоксида олова формировались методом ВЧ магнетронного распыления стехиометрической мишени из спрессованного порошка SnO_2 в атмосфере смеси аргона и кислорода. Пленки диоксида олова (активный слой сенсора) осаждались на полированные пластины Al_2O_3 , толщина слоев SnO_2 составляла порядка 0,5 мкм (см. рис. 1 а). Поверх пленки диоксида олова через маску наносились платиновые контакты с межконтактным зазором 400 мкм (см. рис. 1 б). На обратной стороне пластины поликора методом термического вакуумного испарения формировалась система терморезистивных Pt -нагревателей толщиной 2 мкм.

Рис. 1. SEM-изображение скола пленки SnO_2 (а) и схематическое изображение газочувствительной структуры (б).

Исследования электрофизических свойств полученных газочувствительных структур проводились с использованием автоматизированного программно-технического комплекса. Газовые пробы, содержащие пары органических веществ (2–пропанола, ацетона, этанола и водного раствора аммиака), составлялись путем барботирования деионизованной воды потоком очищенного воздуха от генератора ГЧВ-1,2-3,5. Содержание паров анализируемых веществ в воздухе определялось соотношением потоков паровоздушной смеси и очищенного воздуха. Общий поток через измерительную камеру во всех экспериментах составлял 100 ст. см³/мин (давление 101,325 кПа и температура 20 °С).

Контроль температуры активного слоя газового сенсора осуществлялся с помощью подачи рабочего напряжения от внешнего источника питания на терморезистивные нагревательные элементы сенсорной структуры в диапазоне от 4 до 7 В с шагом в 1 В.

Влияние содержания примеси анализируемых веществ в воздухе на газочувствительность наноструктурированных пленок диоксида олова оценивалось как относительное изменение проводимости активного слоя сенсора в газовой пробе:

$$S = \frac{G - G_0}{G_0}, \quad (1)$$

где G – проводимость сенсора в газовой пробе, содержащей пары органических веществ, G_0 – проводимость сенсора в атмосфере очищенного воздуха.

3. Результаты и обсуждение

Во всех экспериментах при экспозиции сенсора газа на основе наноструктурированной пленки диоксида олова в газовых пробах, содержащих пары органических веществ (2–пропанола, ацетона, этанола и водного раствора аммиака) различной концентрации, проводимость пленки диоксида олова увеличивалась, что может быть связано с химическим взаимодействием адсорбированных частиц кислорода с молекулами примеси. Например, ионизированные атомы кислорода O^- , адсорбированные на поверхности газочувствительного слоя, могут выступать в роли центров адсорбции газов-восстановителей. Поэтому вследствие протекания реакции

экспозиция пленки диоксида олова в пробе приводит к уменьшению концентрации ионизованного кислорода на ее поверхности и увеличению проводимости активного слоя сенсора [8]. Кроме того, с увеличением содержания примесных веществ в газовой пробе газочувствительность сенсора (1) увеличивалась (см. рис. 2).

Полученные экспериментально концентрационные зависимости газочувствительности (см. рис. 2 а) можно описать уравнением Фрейндлиха [11]:

$$S \sim C^n. \quad (3)$$

Рис. 2. а – концентрационная зависимость чувствительности сенсора к парам исследуемых веществ (рабочее напряжение $U = 4$ В, б – показатель аппроксимации степенным законом концентрационных зависимостей газочувствительности сенсора к различным газам при различных напряжениях, приложенных к нагревателю.

Степенной характер концентрационных зависимостей газочувствительности наноструктурированных пленок SnO_2 к различным газам (3) может быть связан с адсорбцией частиц газа на энергетически неоднородной поверхности с адсорбционными центрами разного типа [11]. На неоднородность поверхности также указывает развитая поверхность активных слоев сенсора, которая представляет собой систему разветвлённых открытых полигональных микро и макропор (см. рис. 1 а). Показатель степенного закона определяется как сортом адсорбируемого газа (теплотой адсорбции), так и рабочей температурой сенсора [12]. Поэтому различие параметра n для разных газов может быть использовано для распознавания сорта анализируемых газов.

На рис. 2 б представлены результаты аппроксимации концентрационных зависимостей газочувствительности сенсора при различных рабочих напряжениях. Из рис. 2 б видно, что рабочее напряжения сенсора, а, следовательно, и рабочая температура его активного слоя немонотонно влияет на величину показателя n степенного закона (3). Например, с повышением рабочего напряжения сенсора показатель степени n концентрационной зависимости газочувствительности к парам ацетона увеличивается, а к парам этанола снижается (см. рис. 2 б). Такую особенность поведения показателя степени n можно использовать для создания виртуальной мультисенсорной

системы распознавания сорта примесного газа в пробе. Например, в качестве сигналов виртуальных сенсоров могут быть использованы значения показателя n степенного закона (3) при различных рабочих напряжениях сенсора газа.

На рис. 3 представлена двумерная проекция результатов аппроксимации концентрационных зависимостей газочувствительности сенсора на подпространство главных компонент. В качестве переменных метода главных компонент использовались различные рабочие напряжения сенсора, а в качестве образцов – значения показателя степенного закона (3).

Рис. 3. а – проекции данных аппроксимации концентрационных зависимостей чувствительности на подпространство первых двух главных компонент, б – Вероятность классификации примесей в окружающей среде различными методами. PC1 и PC2 – проекции исходных данных на первую и вторую главные компоненты, соответственно.

Для оценки числа главных компонент по заданной доле объяснённой дисперсии использовалось правило Кайзера [13]. Было установлено, что для объяснения 95% наблюдаемой в экспериментах дисперсии необходимо только три фактора (первые три главных компоненты). Поэтому классификация газовых проб проводилась с помощью первых трех главных компонент. Следовательно, для распознавания анализируемых веществ в газовых пробах достаточно измерять газочувствительность сенсора при трех различных рабочих напряжениях.

На рис.3 б представлены результаты классификации различных газовых проб методом ближайших соседей [13] и методом эллипсоида [13]. Из рис. 3 б следует, что вероятность классификации газовых проб методом ближайших соседей составляет более 95%, а методом эллипсоида – более 40 %.

4. Заключение

В работе показано, что режим работы газового сенсора (рабочая температура) влияет на характер концентрационной зависимости газочувствительности сенсора к пробам, содержащим примеси газов различной химической природы. Установлено, что с повышением содержания примесной добавки (ацетона, аммиака, 2-пропанола и этанола) в паровоздушной смеси газочувствительность сенсора газа на основе наноструктурированной пленки диоксида олова увеличивается по степенному закону Фрейндлиха [11].

Экспериментально установлено, что показатель степени n концентрационной зависимости газочувствительности различен для разных газовых проб, причем величина показателя степенного закона n зависит от режима работы сенсора и химической природы анализируемой пробы.

Выявлен признак распознавания газовых смесей, который отличается для газовых проб, содержащих примеси газов различной химической природы (пары ацетона, аммиака, 2-пропанола и этанола), и независящий от содержания примеси в анализируемой пробе. Предложен способ классификации газовых проб, основанный на анализе показателя степенного закона концентрационных зависимостей газочувствительности сенсора, функционирующего в различных режимах работы (при разной рабочей температуре).

Библиографический список:

1. **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.
2. **Fine, G.F.** Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring / G.F. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions // Sensors. – 2010. – V. 10. – I. 6. – P. 5469-5502. DOI: 10.3390/s100605469.
3. Fundamentals and sensing applications of 2D Materials / ed. by C.S. Rout, D. Late, H. Morgan/ In: Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. – Duxford, Cambridge, Kidlington: Woodhead Publishing, 2019. – 512 p.
4. Electronic noses and tongues in food science / ed. by V.R. Preedy, M.L.R. Méndez. – Amsterdam-Boston-Heidelberg-London-New York-Oxford-Paris-San Diego-San Francisco-Singapore-Sydney-Tokyo: Academic Press, 2016. – 332 p.
5. **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.
6. **Пронин, И.А.** Новый тип газовых сенсоров на основе термовольтаического эффекта в оксиде цинка, неоднородно легированном примесями переменной валентности / И.А. Пронин, Н.Д. Якушова, Д.Ц. Димитров, // Письма в журнал технической физики. – 2017. – Т. 43. – Вып. 18. – С. 11-16. DOI: 10.21883/PJTF.2017.18.45028.16754.

7. **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.
8. **Симаков, В.В.** Изменение проводимости тонкой пленки оксида олова при ступенчатом воздействии газовой пробы / В.В. Симаков, О.В. Якушева, А.С. Ворошилов, А.И. Гребенников, В.В. Кисин // Письма в Журнал технической физики. – 2006. – Т. 32. – Вып. 16. – С. 75-83.
9. **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.
10. **Смирнов, А.В.** Влияние термоциклирования на воспроизводимость температурной зависимости проводимости наноструктурированных плёнок SnO_2 / А.В.Смирнов, А.И. Гребенников, И.В. Синёв, В.В. Симаков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2013. – Вып. 5. – С. 296-300.
11. **Волькейнштейн, Ф.Ф.** Физико-химия поверхности полупроводников. – М.: Наука, 1973. – 400 с.
12. **Simakov, V.** Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO_2 sensors / V. Simakov, A. Voroshilov, A. Grebennikov, et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 137. – I. 2. – P. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.
13. **Mello, R.F.** Machine learning - a practical approach on the statistical learning theory / R.F. Mello, M.A. Ponti. – Cham: Springer, 2018. – 377 p.

References:

1. **Sinev, I.V.** Vliyanie predvaritel'nogo nagreva na raspoznavatel'nyuyu sposobnost' mul'tisensornoy mikrosistemy [Influence of temperature pretreatment to recognition ability of multisensory microsystems] / I.V. Sinev, A.V. Smirnov, A.I. Grebennikov i dr. // Nano- i mikrosistemnaya tekhnika. – 2014. – № 1 (162). – P. 52-55. (In Russian).
2. **Fine, G.F.** Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring / G.F. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions // Sensors. – 2010. – V. 10. – I. 6. – P. 5469-5502. DOI: 10.3390/s100605469.
3. Fundamentals and sensing applications of 2D Materials / ed. by C.S. Rout, D. Late, H. Morgan/ In: Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. – Duxford, Cambridge, Kidlington: Woodhead Publishing, 2019. – 512 p.
4. Electronic noses and tongues in food science / ed. by V.R. Preedy, M.L.R. Méndez. – Amsterdam-Boston-Heidelberg-London-New York-Oxford-Paris-San Diego-San Francisco-Singapore-Sydney-Tokyo: Academic Press, 2016. – 332 p.
5. **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.
6. **Pronin, I.A.** A New type of gas sensor based on the thermovoltaic effect in zinc oxide inhomogeneously doped with mixed-valence impurities / I.A. Pronin, N.D. Yakushova, D.Ts. Dimitrov, et al. // Technical Physics Letters. – 2017. – V. 43. – I. 9. – P. 825-827. DOI: 10.1134/S1063785017090255.

7. **Smirnov, A.V.** Otklik gazochuvstvitel'noi mikrosistemy na zapakh peregretoi izolyatsii ehlektricheskogo kabelya [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).
8. **Simakov, V.V.** Variation of the conductivity of a thin film of tin dioxide in response to stepwise gas sampling / V.V. Simakov, O.V. Yakusheva, A.S. Voroshilov, A.I. Grebennikov, V.V. Kisin // Technical Physics Letters. – 2006. – V. 32. – I. 8. – P. 725-728. DOI: 10.1134/S1063785006080256.
9. **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. Sinev, 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).
10. **Smirnov, A.V.** Vliyanie termotsiklirovaniya na vosproizvodimost' temperaturnoi zavisimosti provodimosti nanostrukturirovannykh plenok SnO_2 [The impact of thermal cycling on the repeatability of temperature dependence conductivity of nanostructured SnO_2 films] / A.V. Smirnov, A.I. Grebennikov, I.V. Sinev, V.V. Simakov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2013. – I. 5. – P. 296-300. (In Russian).
11. **Vol'keinshtein, F.F.** Fiziko-khimiya poverkhnosti poluprovodnikov [Physicochemistry of semiconductor surfaces]. – M.: Nauka, 1973. – 400 p. (In Russian).
12. **Simakov, V.** Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO_2 sensors / V. Simakov, A. Voroshilov, A. Grebennikov, et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 137. – I. 2. – P. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.
13. **Mello, R.F.** Machine learning - a practical approach on the statistical learning theory / R.F. Mello, M.A. Ponti. – Cham: Springer, 2018. – 377 p.

Original paper

PRINCIPLES OF CREATING A VIRTUAL MULTI-SENSOR SYSTEM FOR RECOGNITION GAS MIXTURES

M.D. Korabel, I.V. Sinev, D.A. Shikunov, N.A. Klychkov, D.A. Timoshenko, V.V. Simakov
Saratov State University

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.827

Abstract: The concentration dependence of the gas sensitivity of a gas sensor based on a nanostructured tin dioxide film was studied under various operating conditions in a wide range of concentrations of gases of various nature (ammonia, acetone, propanol, and ethanol). It has been experimentally shown that the concentration dependence of the gas sensitivity is power-law, the exponent n is different for different gas samples, and the value of the power-law exponent n depends on the operating mode of the sensor and the chemical nature of the sample being analyzed. The studied phenomenon makes it possible to recognize gas samples containing vapors of different chemical substances. The probability of classification of gas samples of ammonia, acetone, propanol and ethanol by the method of nearest neighbors was more than 95%.

Keywords: tin dioxide, nanostructured films, adsorption on an inhomogeneous surface, recognition of organic vapors.

Корабель Максим Дмитриевич – магистр, 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»

Шикунов Дмитрий Алексеевич – магистр, 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»

Maksim D. Korabel – undergraduate 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

Dmitrii A. Shikunov – undergraduate student, 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: 10.09.2020; после рецензирования/revised: 30.09.2020; принята/accepted 7.10.2020.