

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 13

ТВЕРЬ 2021

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: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 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, 2021

© Тверской государственный университет, 2021

РАСПОЗНАВАНИЕ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ ОДИНОЧНОГО СЕНСОРА ГАЗА НА ОСНОВЕ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ОЛОВА

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

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.796

Аннотация: Нитевидные нанокристаллы диоксида олова были выращены методом физического осаждения из паровой фазы и перенесены на контактную систему методом замороженной капли. Полученные сенсоры обладают газочувствительностью, воздействие паров газов-восстановителей приводит к увеличению их проводимости. Показано, что существует долговременный дрейф проводимости сенсора при воздействии пробы. Исследована концентрационная зависимость чувствительности сенсора к парам этанола, ацетона и пропанол-2 при температуре 300 °С. На основе анализа концентрационных зависимостей проводимости рассчитаны энергии десорбции частиц, а также положения донорных уровней, индуцированных при адсорбции газов-восстановителей, относительно акцепторного уровня кислорода. Показано, что рассчитанные параметры имеют существенно меньший по сравнению с проводимостью временной дрейф. Использование указанных параметров позволяет распознавать газоздушные смеси, т.е. однозначно отнести одну из трех исследованных проб к её классу.

Ключевые слова: нитевидные нанокристаллы, диоксид олова, распознавание газов, полупроводниковый сенсор газа, газочувствительность.

1. Введение

Сенсоры газа на основе нитевидных нанокристаллов (ННК) потенциально обладают более высокой чувствительностью из-за большой удельной поверхности [1-2]. С другой стороны, такие структуры имеют склонность к дрейфу параметров при повышенной рабочей температуре. Это существенно затрудняет создание систем для распознавания газовых смесей [3]. В работах [4-7], показана возможность распознавания газов при помощи одиночного сенсора. Измерение концентрационной зависимости проводимости сенсора в атмосфере газов-восстановителей позволяет определить энергию десорбции частиц газа-восстановителя W_d , а также положение донорного уровня газа-восстановителя относительно акцепторного уровня кислорода ΔE [8].

Целью данной работы является распознавание газоздушных смесей с помощью одиночного сенсора газа на основе нитевидных нанокристаллов диоксида олова.

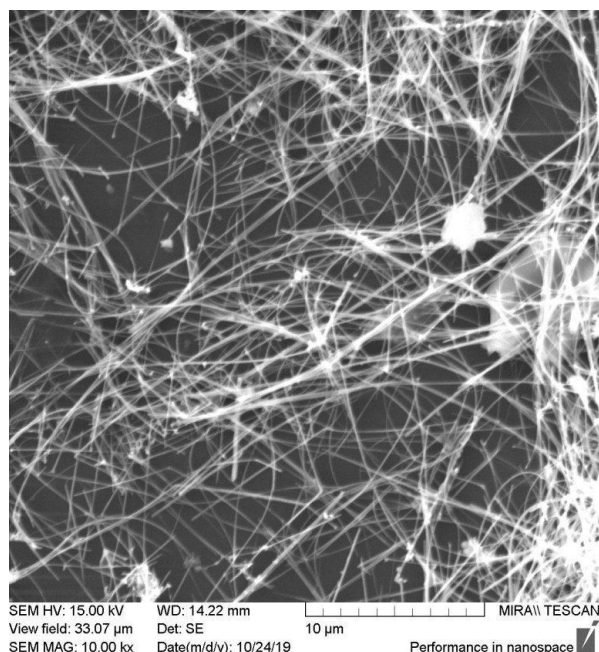
2. Экспериментальная часть

Выращивание нитевидных нанокристаллов осуществлялось методом

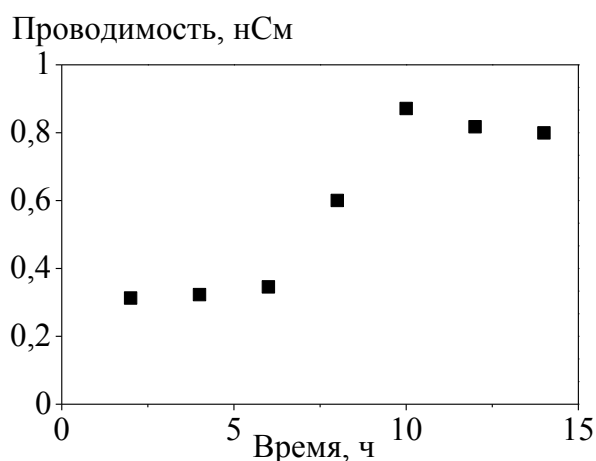
физического осаждения из парогазовой фазы в горизонтальной высокотемпературной печи [9]. Осаждение происходило на кремниевой подложке при температуре 950 °С.

Выращенные нитевидные нанокристаллы диоксида олова были перенесены на подложки с предварительно напыленными параллельными контактами. Для этого на поверхности ростовой подложки замораживалась капля воды, которая затем отрывалась, перемещалась на подложку с контактами и высушивалась. Область осаждения ННК ограничивалась маской из несмачиваемого водой материала.

Исследование с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) показало, что нитевидные нанокристаллы имеют диаметр около 75 нм и длину до 30 мкм (см. рис. 1 а). Нановискеры имеют плоскую форму торцов, что характерно для роста по механизму пар-кристалл.



а



б

Рис. 1. а – СЭМ-изображение ННК диоксида олова после переноса, б – зависимость проводимости сенсора от времени при рабочей температуре 300 °С и концентрации паров этанола 50%.

Проводимость сенсора исследовалась с помощью автоматизированного измерительного комплекса [10]. Формирование газовой смеси происходило путем барботирования пробы сухим воздухом при температуре 40 °С. Концентрация пробы измерялась в процентах от насыщенного пара.

Был исследован временной дрейф проводимости сенсора при воздействии паров этанола в течение 14 ч при температуре 300 °С (см. рис. 1 б). Из рис. 1 б видно, что с течением времени проводимость сенсора увеличивается. Изменение параметров с течением времени (дрейф)

определялось по формуле (1)

$$\Delta V = \frac{V_1 - V_2}{V_1 \cdot \Delta t} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где V_1 и V_2 – значения параметра в начальный и конечный момент времени соответственно, Δt – интервал времени между измерениями.

Расчетное значение дрейфа проводимости для паров этанола составило 4,3%/ч.

Далее была исследована концентрационная зависимость проводимости сенсора к парам ацетона, пропанол-2 и этанола при температуре 300 °С (см. рис. 2 а).

Для каждой пробы увеличение концентрации паров приводило к увеличению проводимости сенсора. Наибольшая проводимость наблюдается к парам ацетона и достигает 2,5 мкСм. К парам этанола и пропанол-2 наблюдается насыщение при концентрации выше 30%.

На основе концентрационных зависимостей проводимости были рассчитаны теплоты десорбции газа Wd и положения донорного уровня относительно акцепторного уровня кислорода ΔE (см. рис. 2 б) [5]. Из графика видно, что точки, соответствующие трем различным пробам, группируются в кластеры, которые не пересекаются между собой.

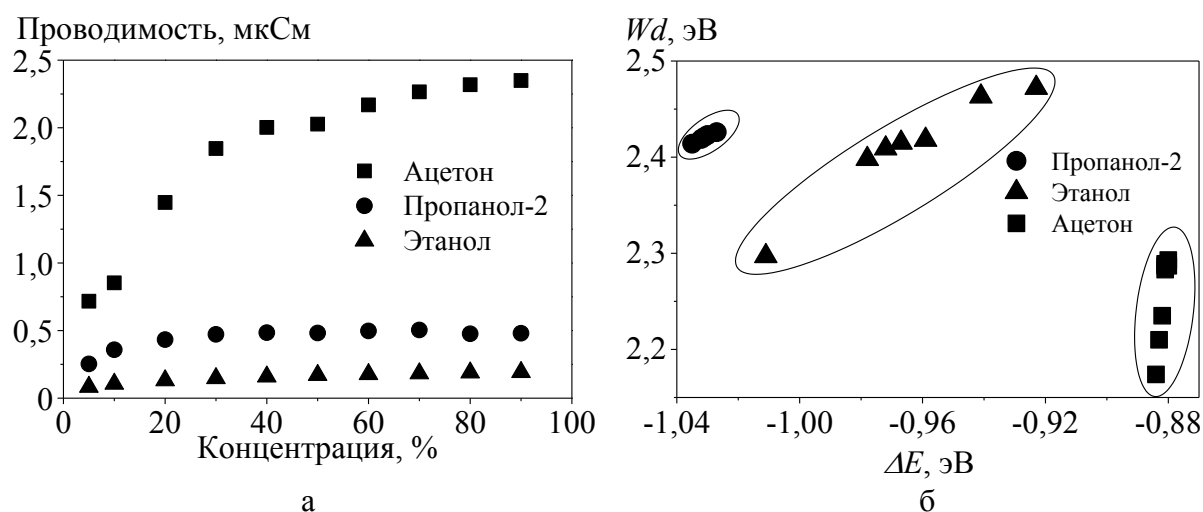


Рис. 2. а – концентрационная зависимость проводимости сенсора к парам проб при температуре 300 °С, б – результаты расчета параметров Wd и ΔE для различных типов газов.

Каждой точке на графике соответствует отдельное измерение зависимости проводимости сенсора к парам пробы при температуре 300 °С. Измерения проводились раз в 24 ч, при этом наблюдался временной дрейф проводимости.

Расчеты показали, что между классами этанола и ацетона расстояние Махаланобиса составляло 23,9. Между классами пропанол-2 и ацетоном

156,4. Наибольшее расстояние Махаланобиса наблюдалось между классами этанола и пропанол-2 и составляло 304.

3. Заключение

Установлено, что увеличение концентрации паров ацетона, этанола и пропанол-2 в газовой среде приводит к увеличению проводимости сенсора газа. Произведен расчет параметров теплоты десорбции газа и положения донорного уровня относительно акцепторного для определения типа газа. Установлено, что с течением времени происходит временной дрейф проводимости сенсора. Несмотря на большую величину дрейфа проводимости сенсора обработка концентрационных зависимостей проводимости позволяет однозначно отнести анализируемую пробу к одному из трех классов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-07-00602).

Библиографический список:

1. **Kwon, Y.J.** Enhancement of gas sensing properties by the functionalization of ZnO-branched SnO₂ nanowires with Cr₂O₃ nanoparticles / Y.J. Kwon, S.Y. Kang, A. Mirzaei et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2017. – V. 249. – P. 656-666. DOI: 10.1016/j.snb.2017.04.053.
2. **Bang, J.H.** Selective NO₂ sensor based on Bi₂O₃ branched SnO₂ nanowires / J.H. Bang, M.S. Choi, A. Mirzaei et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2018. – V. 274. – P. 356-369. DOI: 10.1016/j.snb.2018.07.158.
3. **Корабель, М.Д.** Принципы создания виртуальной мультисенсорной системы для распознавания газовых смесей / М.Д. Корабель, И.В. Синёв, Д.А. Шикун и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 827-835. DOI: 10.26456/pcasenn/2020.12.827.
4. **Krivetskiy, V.** Selective detection of individual gases and CO/H₂ mixture at low concentrations in air by single semiconductor metal oxide sensors working in dynamic temperature mode / V. Krivetskiy, A. Efitov, A. Arkhipenko // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2018. – V. 254. – P. 502-513. DOI: 10.1016/j.snb.2017.07.100.
5. **Heilig, A.** Gas identification by modulating temperatures of SnO₂-based thick film sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1997. – V. 43. – I. 1-3. – P. 45-51. DOI: 10.1016/S0925-4005(97)00096-8.
6. **Krivetskiy, V.** Chemically modified nanocrystalline SnO₂-based materials for nitrogen-containing gases detection using gas sensor array / V. Krivetskiy, I. Malkov, A. Garshev et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 691. – P. 514-523. DOI:10.1016/j.jallcom.2016.08.275.
7. **Sysoev, V.V.** Textured tin dioxide films for gas recognition microsystems / V.V. Sysoev, N.I. Kucherenko, V.V. Kissin // Technical Physics Letters. – 2004. – V. 30. – I. 9. – P. 759-761. DOI: 10.1134/1.1804588.
8. **Simakov, V.V.** Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO₂ sensors / V. Simakov, A. Voroshilov, A. Grebennikov et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 137. – I. 2. – pp. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.
9. **Тимошенко, Д.А.** Создание сенсора газа на основе нитевидных нанокристаллов диоксида олова / Д.А. Тимошенко, И.В. Синёв, В.В. Симаков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 731-737. DOI: 10.26456/pcasenn/2020.12.731.
10. **Синёв, И.В.** 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 // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 713-721. DOI: 10.26456/pcasenn/2020.12.713.

References:

1. Kwon Y.J., Kang S.Y., Mirzaei A. et al. Enhancement of gas sensing properties by the functionalization of ZnO-branched SnO₂ nanowires with Cr₂O₃ nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, vol. 249, pp. 656-666. DOI: 10.1016/j.snb.2017.04.053.
2. Bang J.H., Choi M.S., Mirzaei A. et al. Selective NO₂ sensor based on Bi₂O₃ branched SnO₂ nanowires, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 274, pp. 356-369. DOI: 10.1016/j.snb.2018.07.158.
3. Korabel' M. D., Sinev I. V., Shikunov D. A. et al. Printsipy sozdaniya virtual'noj mul'tisensornoj sistemy dlya raspoznavaniya gazovykh smesey [Principles of creating a virtual multi-sensor system for recognition gas mixtures], *Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov. nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 827-835. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.827. (In Russian).
4. Krivetskiy V., Efitorov A., Arkhipenko A. Selective detection of individual gases and CO/H₂ mixture at low concentrations in air by single semiconductor metal oxide sensors working in dynamic temperature mode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 254, pp. 502-513. DOI: 10.1016/j.snb.2017.07.100.
5. Heilig A. Gas identification by modulating temperatures of SnO₂-based thick film sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1997, vol. 43, issue 1-3, pp. 45-51. DOI: 10.1016/S0925-4005(97)00096-8.
6. Krivetskiy V., Malkov I., Garshev A. et al. Chemically modified nanocrystalline SnO₂-based materials for nitrogen-containing gases detection using gas sensor array, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 691, pp. 514-523. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.08.275.
7. Sysoev V.V., Kucherenko N.I., Kissin V.V. Textured tin dioxide films for gas recognition microsystems, *Technical Physics Letters*, 2004, vol. 30, issue 9, pp. 759-761. DOI: 10.1134/1.1804588.
8. Simakov V., Voroshilov A., Grebennikov A. et al. Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO₂ sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 137, issue 2, pp. 456-461. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.005.
9. Timoshenko D.A., Sinev I.V., Simakov V.V. Sozdaniye sensora gaza na osnove nitevidnykh nanokristallov dioksida olova [Design of gas sensor based on tin oxide nanowhiskers], *Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov. nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 731-737. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.731. (In Russian).
10. Sinev I.V., Klychkov N.A., Timoshenko D.A., Simakov V.V. Vliyanie osveshcheniya na raspoznavatel'nyuyu sposobnost' mul'tisensornykh mikrosistem na osnove nitevidnykh nanokristallov dioksida olova [Illumination effect on recognition ability of multisensor microsystems based on tin oxide nanowhiskers], *Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov. nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 713-721. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.713. (In Russian).

Original paper

**RECOGNITION OF GAS-AIR MIXTURES BY A SINGLE GAS SENSOR BASED ON TIN
DIOXIDE NANOWHISKERS**

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.796

Abstract: Tin dioxide nanowhiskers were grown by physical vapor deposition and transferred to the contact system by the frozen drop method. The sensors demonstrate gas-sensitivity. Exposing sensors to the atmosphere contained vapors of reducing-gases leads to an increasing of their conductivity. A long-term drift of the sensor conductivity during reducing-gas exposition was shown. A sensitivity response vs concentration for ethanol, acetone, and propanol-2 vapors at temperature 300 °C was investigated. Desorption energies of the particles and the positions of the donor levels induced by adsorption of reducing gases particles were calculated by analysis of the conductivity vs concentration dependence. The calculated parameters had a significantly smaller time drift in comparison with the conductivity. Using of these parameters makes possible to recognize gas-air mixtures: classify the each of three studied samples to one of classes.

Keywords: whisker nanocrystals, tin dioxide, gas detection, semiconductor gas sensor, gas sensitivity.

Тимошенко Дмитрий Александрович – студент аспирантуры кафедры материаловедения, технологии и управления качеством 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»

Клычков Никита Александрович – студент магистратуры кафедры материаловедения, технологии и управления качеством ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Dmitrii A. Timoshenko – postgraduate student, Department of Materials Science, Technology and Quality Management, Saratov State University

Ilya V. Sinev – Ph. D., Associate Professor, Department of Materials Science, Technology and Quality Management, Saratov State University

Viacheslav V. Simakov – Dr. Sc., Professor, Department of Materials Science, Technology and Quality Management, Saratov State University

Nikita A. Klychkov – undergraduate student, Department of Materials Science, Technology and Quality Management, Saratov State University

Поступила в редакцию/received: 10.08.2021; после рецензирования/ revised: 07.09.2021; принята/accepted 15.09.2021.