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

УДК 54.084, 544.72

Оригинальная статья

МУЛЬТИПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ СЕНСОРА ГАЗА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА ОЛОВА

Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синёв, 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/2021.13.852

Аннотация: Исследовано влияние паров органических веществ (изопропанола, этанола и ацетона) различной концентрации на отклик сенсоров газа на основе наноструктурированных пленок диоксида олова, синтезированных золь-гель методом. Экспериментально установлено, что напуск газовых проб, содержащих пары органических веществ, приводит к увеличению проводимости наноструктурированных пленок диоксида олова. В области высоких концентраций (более 50 % от насыщенного пара) концентрационная зависимость проводимости имеет тенденцию к насыщению. Показана возможность распознавания сорта примесного газа с помощью статистической обработки отклика только одного сенсора при различных концентрациях анализируемой пробы. Определено положение поверхностного донорного уровня примесного газа относительно акцепторного уровня кислорода и теплота десорбции частиц исследуемых газов. Предложен новый метод мультипараметрического распознавания газовых смесей, основанный на использовании в качестве признаков классификации физико-химических параметров анализируемых газов, не зависящих от их концентрации. Установлено, что предложенный метод мультипараметрического распознавания газовых смесей имеет более высокую надежность по сравнению со стандартными методами, основанными на анализе отклика сенсоров газа.

Ключевые слова: сенсор газа, золь-гель метод, предварительная обработка сигнала, параметры адсорбционных центров, мультипараметрическое распознавание газовых смесей.

1. Введение

В настоящее время, хеморезистивные газовые сенсоры находят широкое применение в современной инструментальной аналитической химии, позволяя проводить анализ содержания компонентов в анализируемой смеси веществ [1-2]. Полупроводниковые газовые сенсоры чувствительны к присутствию различных примесей в окружающей среде [3-5]. В качестве сигнала полупроводникового сенсора газа, как правило, используется изменение проводимости активного слоя сенсора в газ-воздушной пробе относительно его проводимости в чистом воздухе. Диоксид олова, обладающий высокой газочувствительностью к широкому спектру газов-восстановителей, является одним из перспективных материалов для производства активных слоёв хеморезистивных газовых сенсоров [6-8].

Однако, низкая селективность сенсоров газа на основе полупроводниковых активных слоёв, в том числе диоксида олова, ограничивает их применения в системах распознавания газовых смесей и запахов [8, 9].

Целью работы было определение параметров центров адсорбции анализируемых газов, независящих от их концентрации, и изучение возможности распознавания газо-воздушных смесей, используя параметры центров адсорбции в качестве признаков классификации сортов газов.

2. Методика эксперимента и образцы

Газочувствительные образцы пленок SnO_2 формировались золь-гель методом [10]. Для получения раствора прекурсора (оловоорганического эфира), 12 мл изопропанола, нагретого до температуры 80°C , смешивались с 1,2 г порошка двухводного хлорида олова. Полученный раствор оловоорганического эфира перемешивался магнитной мешалки в течение 20 мин. Золь созревал при комнатной температуре в течение 24 часов, а полученный гель наносился на поликоровую подложку методом центрифугирования с последующим отжигом в атмосфере кислорода при температуре 500°C в течение одного часа. Полученные слои диоксида олова состояли из частиц круглой формы диаметром около 30 нм.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследование влияния паров органических веществ на чувствительность слоёв диоксида олова проводилось путём последовательных напусков пробы заданной концентрации в измерительную камеру в течение 3 минут с последующей продувкой камеры очищенным воздухом в течение 20 минут. На рис. 1 показана динамика воздействия на сенсор паров ацетона и этанола с концентрацией 30 % от их насыщенного пара.

В работе [11] было показано, что при использовании модели адсорбции Ленгмюра и предположения о существовании на поверхности полупроводникового слоя поверхностных центров акцепторного и донорного типа, в бинарной смеси газов окислителя и восстановителя в стационарных условиях концентрационная зависимость отклика сенсора газа описывается соотношением:

$$\frac{1}{S \cdot (S+1)} \cdot \delta^2 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta E}{k \cdot T}\right)} = \frac{1}{\beta \cdot C} + 1, \quad (1)$$

где S – сигнал сенсора газа, δ^2 – параметр дисперсности активного слоя сенсора, $\Delta E = E_D - E_A$ – глубина залегания локализованного донорного уровня газа-восстановителя E_D относительно акцепторного уровня

адсорбированного кислорода E_A , T – рабочая температура сенсора, k – постоянная Больцмана, C – концентрация примесного газа-восстановителя в пробе, β – константа адсорбционно-десорбционного равновесия:

$$\beta = \frac{\alpha \cdot P_{ox}}{\nu \cdot e^{(-W_D/kT)}}, \quad (2)$$

где α – коэффициент изотермы Ленгмюра [1], P_{ox} – парциальное давление кислорода, ν – характерная частота фонона, W_D – теплота десорбции частицы примесного газа.

Рис. 1. Динамика изменения проводимости активного слоя сенсора при воздействии паров этанола (а) и ацетона (б) с концентрацией 30 % от насыщенного пара.

Отклик сенсора S на воздействия газовых проб определяется как относительное изменение проводимости его активного слоя:

$$S = \frac{G - G_0}{G_0}, \quad (3)$$

где G_0 – проводимость сенсора в очищенном воздухе; G – стационарное значение проводимости сенсора при напуске газовой пробы в измерительную камеру.

На рис. 2 показаны концентрационные зависимости отклика сенсора на основе наноструктурированной пленки диоксида олова к парам изопропанола, ацетона и этанола в линейных (см. рис. 2 а) и спрямляющих координатах (см. рис. 2 б). В спрямляющих координатах коэффициент корреляции результатов эксперимента и линейной аппроксимации $y = a \cdot x + b$ (здесь a и b – коэффициенты линейной регрессии) составил $r^2 = 0,998$. Из рис. 2 б следует, что предложенная в работе [11] модель газочувствительности сенсора газа удовлетворительно описывает наблюдаемые экспериментальные данные.

Рис. 2. Концентрационная зависимость отклика сенсора газа к парам органических веществ: а) – в линейных координатах; б) – в спрямляющих координатах $y = (S \cdot (S + 1))^{-1}$, $x = C^{-1}$.

На рис. 3 представлены результаты статистической обработки методом главных компонент (МГК) сигналов сенсора газа. Эллипсы на графике соответствуют разбросу данных в пределах области доверительного интервала с уровнем доверительной вероятности $p = 0,95$. Следует отметить, что при содержании примесей в газовых пробах более 50% от насыщенного пара, на концентрационных зависимостях наблюдается тенденция к насыщению. Это может быть связано с эффектом «закрепления» уровня Ферми вблизи поверхностного уровня примесного газа донорного типа.

В качестве признаков МГК были использованы сигналы сенсора в анализируемых пробах с различной концентрацией. Для оценки качества классификации сортов газов использовалось отношение среднего межкластерного расстояния к среднему внутрикластерному расстоянию. Из рис. 3 видно, что кластеры данных, соответствующие различным сортам газов, перекрываются, что указывает на низкую вероятность классификации сортов газов. Последнее обстоятельство может быть связано с неселективным откликом полупроводникового сенсора газа, т.е. разные газы с различной концентрацией могут вызывать близкие по величине изменения проводимости активного слоя сенсора.

С целью повышения качества классификации сортов примесных газов был предложен новый метод мультипараметрическом распознавания газовых смесей, основанный на использовании в качестве признаков классификации физико-химических параметров анализируемых газов, не зависящих от их концентрации. Для этого концентрационные зависимости сигнала сенсора анализировались в спрямляющих координатах (см. рис. 2 б) и определялись параметры адсорбционных центров:

$$\Delta E = -k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{1}{a \cdot \delta^2} \right), \quad (4)$$

$$W_D = k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a \cdot \nu}{P_{ox} \cdot \alpha \cdot b} \right), \quad (5)$$

На рис. 4 представлены значения параметров адсорбционных центров различных примесных газов (изопропанола, этанола и ацетона): положение локализованного поверхностного донорного уровня относительно акцепторного уровня кислорода (4) и теплота десорбции частиц газов (5). Использование параметров адсорбционных центров в качестве признаков классификации приводит к увеличению относительного межкластерного расстояния, что указывает на повышение качества классификации сортов газов в анализируемых пробах.

Рис. 3. Проекция сигналов сенсора газа на первые две главные компоненты.

Рис. 4. Параметры адсорбционных центров ΔE и W_D примесных газов.

Предложенный метод мультипараметрического распознавания газовых смесей имеет надежность распознавания сортов газов в пробах

в 2 раза выше стандартных методов, основанных на анализе отклика сенсоров газа без предварительной обработки сигнала.

4. Заключение

Таким образом, в работе показано, что напуск газовых проб, содержащих пары органических веществ, приводит к увеличению проводимости наноструктурированных пленок диоксида олова. Отклик сенсора газа на основе пленок диоксида олова нелинейно увеличивается с ростом концентрации примесных газов в пробах. В области высоких концентраций (более 50% от насыщенного пара) на концентрационных зависимостях отклика сенсора наблюдается тенденция к насыщению.

Анализ концентрационных зависимостей отклика сенсора газа на основе наноструктурированных слоёв диоксида олова к парам органических веществ (изопропанола, этанола и ацетона) позволяет определять параметры центров адсорбции примесного газа, которые могут быть использованы для распознавания сорта газа в окружающей среде. Показано, что распознавание газов с помощью предложенного метода, основанного на предварительной обработке сигнала, позволяет определять сорт исследуемого газа с большей вероятностью, чем стандартными методами распознавания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-07-00602).

Библиографический список:

1. **Grundler, P.** Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers / P. Grundler. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. – X, 274 p. DOI: 10.1007/978-3-540-45743-5.
2. **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.
3. **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. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.420.
4. **Сигаев, А.П.** Исследование адсорбционных свойств наноструктурированных плёнок на основе диоксида олова / А.П. Сигаев, И.А. Аверин, А.А. Карманов, И.А. Пронин, Н.Д. Якушова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 162-169. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.162.
5. **Han, M.A.** Effects of porosity and particle size on the gas sensing properties of SnO_2 films / M.A. Han, H.J. Kim, H.C. Lee, J.S. Park, H.N. Lee // Applied Surface Science. – 2019. – V. 481. – P. 133-137. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.03.043.
6. **Tyagi, P.** Metal oxide catalyst assisted SnO_2 thin film based SO_2 gas sensor / P. Tyagi, A. Sharma, M. Tomar, V. Gupta // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – V. 224. – P. 282-289. DOI: 10.1016/j.snb.2015.10.050.
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. **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/pcascnn/2020.12.713.
9. Heilig, A. Selectivity enhancement of SnO_2 gas sensors: simultaneous monitoring of resistances and temperatures / A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar, W. Göpel // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1999. – V. 58. – I. 1-3. – С. 302-309. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00091-X.
10. Marikkannan, M. A novel synthesis of tin oxide thin films by the sol-gel process for optoelectronic applications / M. Marikkannan, V. Vishnukanthan, A. Vijayshankar, J. Mayandi, J.M. Pearce // *AIP Advances*. – 2015. – V. 5. – I. 2. – P. 027122-1-027122-8. DOI: 10.1063/1.4909542.
11. Simakov, V.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.

References:

1. Grundler P. *Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2007, X, 274 p. DOI 10.1007/978-3-540-45743-5.
2. Simakov V.V., Voroshilov A.S., Galushka B.V. et al. Raspoznavanie zapakhov dyma na osnove analiza dinamiki otklika mul'tisensornoj mikrosistemy [Recognition of smoke odors based on the analysis of the dynamics of the response of a multisensor microsystem], *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika [Nano- and microsystems technology]*, 2012, no. 9 (146), pp. 49-54. (In Russian).
3. Kushnarev B.O., Khludkova L.S. Gazochuvstvitel'nost' tonkoj plenki dioksida olova k param kerosina pri komnatnoj temperature [Gas-sensitivity of tin dioxide thin film to kerosene vapours at room temperature], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2018, Issue 10, pp. 420-426. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.420. (In Russian).
4. Sigaev A.P., Averin I.A., Karmanov A.A., Pronin I.A., Yakushova N.D. Issledovanie adsorbtsionnykh svoystv nanostrukturirovannykh plynok na osnove dioksida olova [Study of adsorption properties of nanostructured films based on tin dioxide], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 162-169. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.162. (In Russian).
5. Han M.A., Kim H.J., Lee H.C., Park J.S., Lee H.N. Effects of porosity and particle size on the gas sensing properties of SnO_2 films, *Applied Surface Science*, 2019, vol. 481, pp. 133-137. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.03.043.
6. Tyagi P., Sharma A., Tomar M., Gupta V., Metal oxide catalyst assisted SnO_2 thin film based SO_2 gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, vol. 224, pp. 282-289. DOI: 10.1016/j.snb.2015.10.050.
7. Smirnov A.V., Grebennikov A.I., Gribov A.N. et al. Otklik gazochuvstvitel'noj mikrosistemy na zapakh peregretoj izolyatsii elektricheskogo kabelya [Response of a gas-sensitive microsystem to the smell of overheated electrical cable insulation], *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika [Nano- and microsystems technology]*, 2014, no. 2 (163), pp. 53-56. (In Russian).
8. 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-khimicheskie 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).
9. Heilig A., Barsan N., Weimar U., Göpel W., Selectivity enhancement of SnO_2 gas sensors: simultaneous monitoring of resistances and temperatures, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, vol. 58, issues 1-3, pp. 302-309. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00091-X.
10. Marikkannan M., Vishnukanthan V., Vijayshankar A., Mayandi J., Pearce J.M. A novel synthesis of tin oxide thin films by the sol-gel process for optoelectronic applications, *AIP Advances*, 2015, vol. 5, issue 2, pp. 027122-1-027122-8. DOI: 10.1063/1.4909542.
11. Simakov V.V., Voroshilov A.S., Grebennikov A.I. et al. Gas identification by quantitative analysis of conductivity-vs-concentration dependence for SnO_2 sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 137, issue 2, pp. 456-461. DOI 10.1016/j.snb.2009.01.005.

**MULTIPARAMETRIC RECOGNITION OF ORGANIC VAPORS BY USING A GAS
SENSOR BASED ON A NANOSTRUCTURED TIN DIOXIDE FILM**

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.852

Abstract: The influence of organic vapors (isopropanol, ethanol, and acetone) with different concentrations in air on a response gas sensor based on nanostructured tin dioxide films synthesized by the sol-gel method was studied. It was found experimentally that inject of the gas mixtures containing organic vapors into measure chamber results to an increase of the conductivity of nanostructured tin dioxide films. In the area of high concentrations (more than 50% of saturated vapor), the concentration dependence of conductivity trends to saturation. The recognizing possibility of species gas admixture by using statistical processing of response only single sensor at different analyzed gas mixture concentrations is validated. The surface donor level of gas-reducing relative to acceptor level oxygen and desorption heat of gas particle were determined. A new method based multiparametric recognition gas mixtures is proposed based on using concentration-independent physical and chemical parameters of analyzed gases as classification properties. It is shown that proposed multiparametric recognition method has higher reliability in comparison with standard methods based on the analysis gas sensor response.

Keywords: *gas sensor, sol-gel method, signals preprocessing, adsorption center parameters, multiparametric recognition of gas mixtures.*

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

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

Тимошенко Дмитрий Александрович – студент аспирантуры кафедры материаловедения, технологии и управления качеством ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского»

Nikita A. Klychkov – graduate student, Materials Sciences and Technologies and Quality Management Department, Saratov State University

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

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

Dmitrii A. Timoshenko – postgraduate student, Materials Sciences and Technologies and Quality Management Department, Saratov State University

Поступила в редакцию/received: 20.09.2021; после рецензирования/revised: 15.10.2021; принята/accepted 18.10.2021.