

## ПЕРЕКРЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ИЗОПРОПАНОЛА И ЭТАНОЛА НА ОТКЛИК ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СЕНСОРА ГАЗА

Н.А. Клычков<sup>1</sup>, В.В. Симаков<sup>1</sup>, В.В. Ефанова<sup>2</sup>, И.В. Синёв<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный  
университет им. Н.Г. Чернышевского»

410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Самарский государственный университет путей сообщения»  
443066, Россия, Самара, ул. Свободы, 2В

*nklychkov@mail.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.746

**Аннотация:** В работе представлены результаты исследования температурных зависимостей отклика пленок  $Cu:SnO_2$  к парам этанола, изоропанола, а также этанола с 3% об. фоновой примесью изопропанола в диапазоне рабочих температур 250–375°C. Целью исследования являлось установление влияния фоновой примеси изоропанола на отклик сенсора к этанолу, а также оценка возможности различить паровоздушную смесь, содержащую пары чистого этанола, от газовой смеси этанол/изоропанол с помощью статистической обработки сигнала одного сенсора. Анализ температурных зависимостей отклика сенсора показал, что температура, при которой наблюдается максимальный отклик, индивидуальна для каждого исследуемого вещества. Обнаружен селективный отклик сенсора к исследуемым веществам. Установлено, что 3% об. примесь изопропилового спирта снижает отклик к этанолу в исследуемом диапазоне концентраций и температур. Статистическая обработка экспериментальных данных методом главных компонент (РСА) и результаты кросс-валидации модели методом элипсоида и ближайших соседей показали принципиальную возможность распознавания этанола, изоропанола и их смеси.

**Ключевые слова:** полупроводниковый сенсор газа, детектирование газовой смеси, диоксид олова, температурная зависимость отклика, метод главных компонент.

### 1. Введение

Газочувствительные свойства окислов металлов и их композитов позволяют использовать их для разработки микроэлектронных детектирующих и газоаналитических устройств. Основными достоинствами полупроводниковых датчиков являются: низкая стоимость, высокая чувствительность к широкому спектру веществ, низкое время отклика [1–3]. Управление характеристиками сенсоров достигается путем добавления в материал легирующих добавок и/или катализаторов [4, 5], изменением его морфологии (например, увеличение отношения площади к объему) [6, 7], выбором метода формирования материала (PVD, золь-гель, гидротермальный синтез) [8–10] и последующей обработки его поверхности (отжиг, лазерно-импульсная обработка) [11, 12].

Вследствие совокупного воздействия внешних факторов (например, переменный уровень влажности, освещенности, загрязненности воздуха примесями нецелевых газов) работа полупроводниковых датчиков газа в

реальных производственных или бытовых условиях затруднена. Поэтому, выявление и снижение влияния посторонних факторов является важной прикладной задачей. Особенно актуальна проблема селективности в пищевой промышленности, фармацевтике, а также на химических предприятиях с аварийно химически опасными веществами (АХОВ) [13]. Целью данной работы является определение влияния фоновой примеси изоропанола на детектирование паров чистого этанола, а также оценка возможности распознавания близких по составу веществ и их смесей с помощью методов машинного обучения.

## 2. Методика эксперимента и образцы

Образцы тонких пленок на основе диоксида олова сформированы на поликорковых подложках  $5 \times 10$  мм методом реактивного магнетронного распыления смешанной мишени  $Cu:SnO_2$  в потоке аргонокислородной смеси в соотношении 3:1. Образцы отжигались в трубчатой электропечи SNOЛ 0.2/1250 при  $500^\circ\text{C}$  в течение часа в атмосфере, содержащей кислород (поток кислорода 100 мл/мин). После отжига на газочувствительный слой  $Cu:SnO_2$  наносилась система хромовых электродов методом термического испарения. Измерение электрического сопротивления, формирование газовоздушных проб, а также управление рабочей температурой сенсора производилось с помощью лабораторной установки, описанной в работе [14].

Для исследования отклика сенсора на пары этанола и изоропанола был выбран диапазон концентраций 3-60% от насыщенного пара веществ. Эксперимент состоял в трехминутном напуске пробы с последующей продувкой измерительной камеры потоком синтетического воздуха с расходом 100 мл/мин в течение 20 минут. Для исследования фонового влияния примеси формировалась газовая смесь этанола с 3% добавкой изоропанола в диапазоне концентраций этанола 10-60%. Измерения произведены в температурном диапазоне  $250-375^\circ\text{C}$  с шагом изменения температуры  $25^\circ\text{C}$ . Температура паров анализируемых смесей составляла  $40^\circ\text{C}$ . Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью программного комплекса, реализованного в среде LabVIEW. Отклик сенсора  $S$  рассчитывался как отношение амплитуды изменения сопротивления сенсора к его сопротивлению при воздействии паров детектируемого вещества

$$S = \frac{R_0}{R_g} - 1, \quad (1)$$

где  $R_0$  – проводимость пленки на воздухе,  $R_g$  – проводимость пленки в парах пробы.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты измерения динамики сопротивления активного слоя сенсора газа при воздействии различных концентраций исследуемых веществ при температуре 375°C. Наибольшее изменение проводимости пленки достигалось при воздействии паров этанола во всем исследуемом диапазоне концентраций и температур.

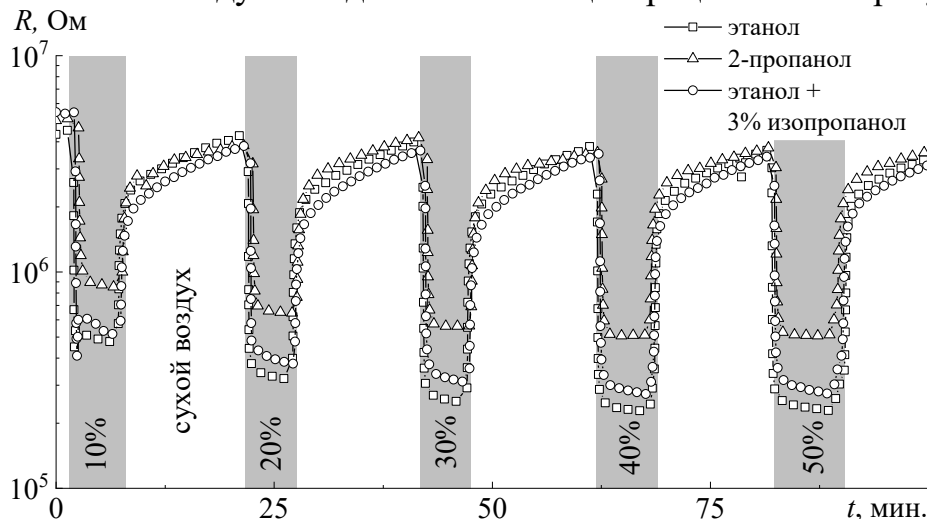


Рис. 1. Динамика изменения проводимости пленки  $Cu:SnO_2$  при импульсном воздействии паров этанола, изоропанола, а также этанола на фоне 3% изопропанола

На рис. 2 представлены результаты исследования температурной зависимости отклика к чистым веществам в координатах Аррениуса.

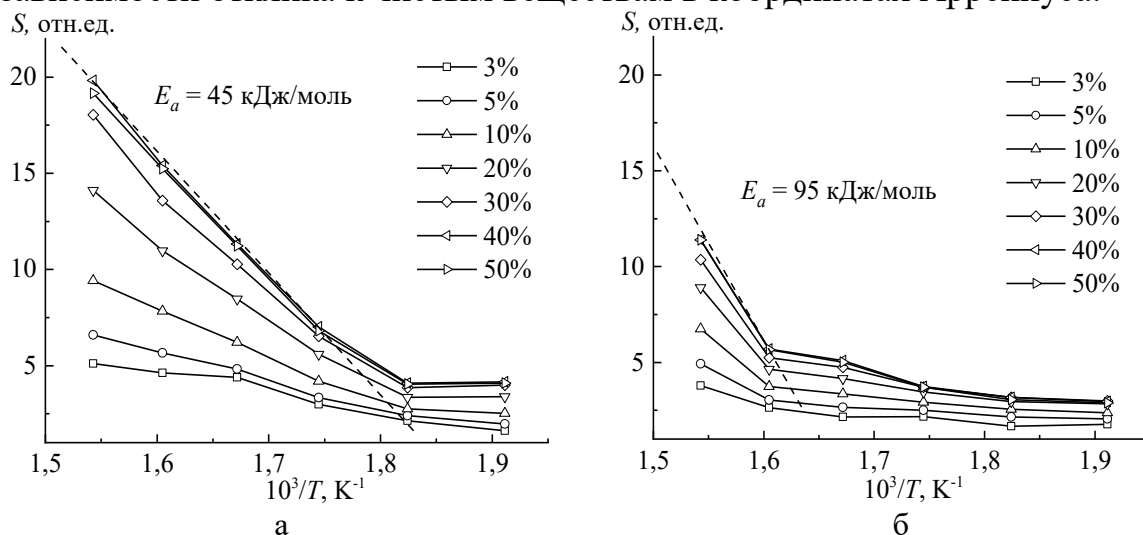


Рис. 2. Температурная зависимость отклика пленки при воздействии различных концентраций паров этанола (а) и изоропанола (б).

Анализ температурных зависимостей позволяет сделать вывод о термоактивационном характере отклика, причем, расчетная энергия активации  $E_a$  процесса для этанола и изоропанола различна

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \left( \frac{S_2}{S_1} \right), \quad (2)$$

где  $T$  – температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $S$  – значение отклика при данной температуре.

На рис. 3 а представлена температурная зависимость отклика при воздействии газовой смеси. На рис. 3 б продемонстрировано влияние фоновой примеси в анализируемой пробе на снижение отклика к чистому этанолу при различных рабочих температурах.

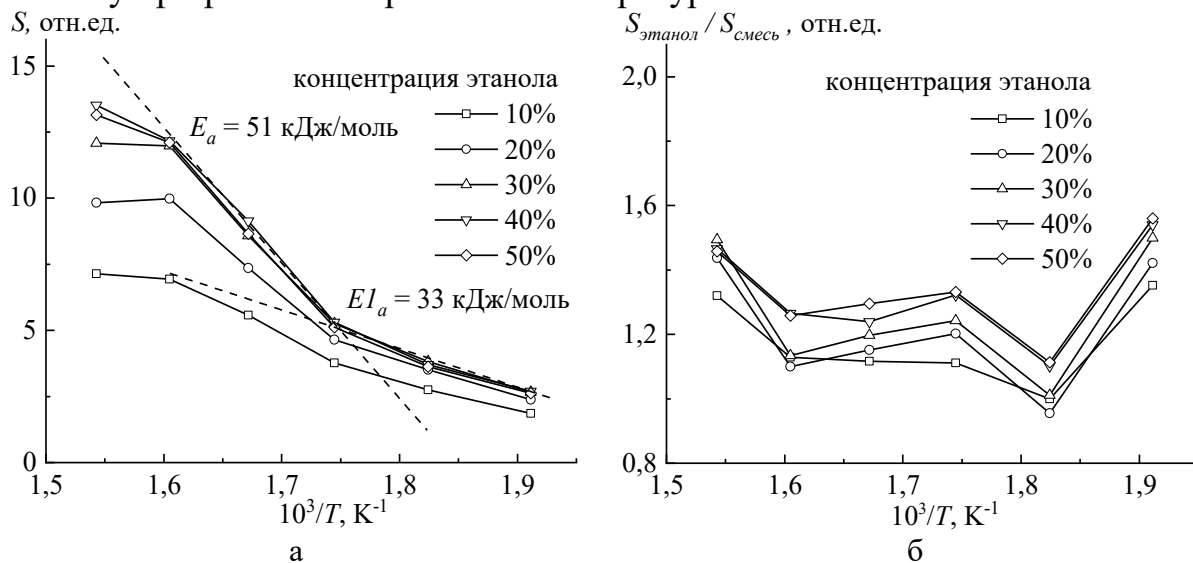


Рис. 3. Температурная зависимость отклика пленки при воздействии этанола с 3% примесью паров изоропанола (а), а также влияние фонового воздействия 3% паров 2-пропанола на детектирование этанола (б).

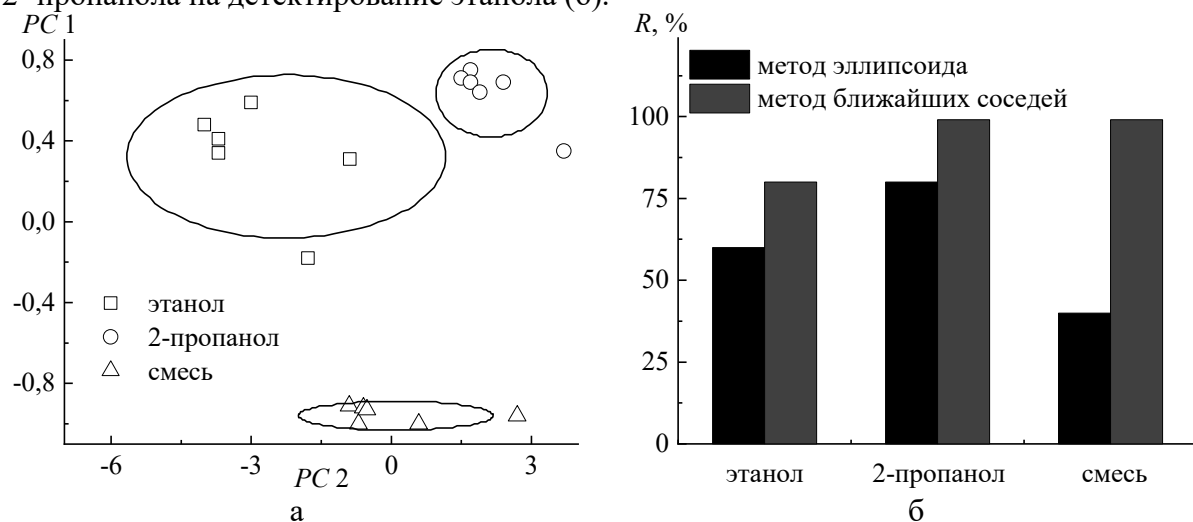


Рис. 4. Проекция данных аппроксимации температурных зависимостей отклика на подпространство первых двух главных компонент PC1 и PC2 соответственно (а) и результат кросс-валидации модели PCA при классификации примесей в окружающей среде различными методами (б).

Температурная зависимость отклика при воздействии смеси имеет тенденцию к насыщению, в отличие от температурных зависимостей для

чистых веществ, а также два характерных наклона, наличие которых свидетельствует о возможной смене механизма отклика сенсора газа. Возможно, это происходит из-за дегидратации этилового спирта, поскольку температура, при которой изменяется наклон, близка к температуре процесса



Для всех веществ отклик достигал насыщения при концентрации 40% от насыщенного пара. Установлено, что 3% примесь изоропанола снижает отклик сенсора относительно чистого этанола в 0,9-1,6 раз в зависимости от концентрации. Наибольшее влияние (1,6 раз) наблюдалось при температуре 250°C.

На основании экспериментальных данных рассчитана зависимость энергии активации отклика к веществам от их концентраций. Результаты представлены на рис. 5. Зависимость показывает, что с увеличением концентрации увеличивается также энергия активации процесса для этанола, изоропанола и их смеси при температурах выше 300°C. Для процесса, ответственного за отклик сенсора к смеси, при более низких температурах,  $E_a$  не зависит от концентрации этанола. Различие указывает на то, что данный параметр возможно использовать для идентификации как типа детектируемого вещества, так и механизма отклика к смеси.

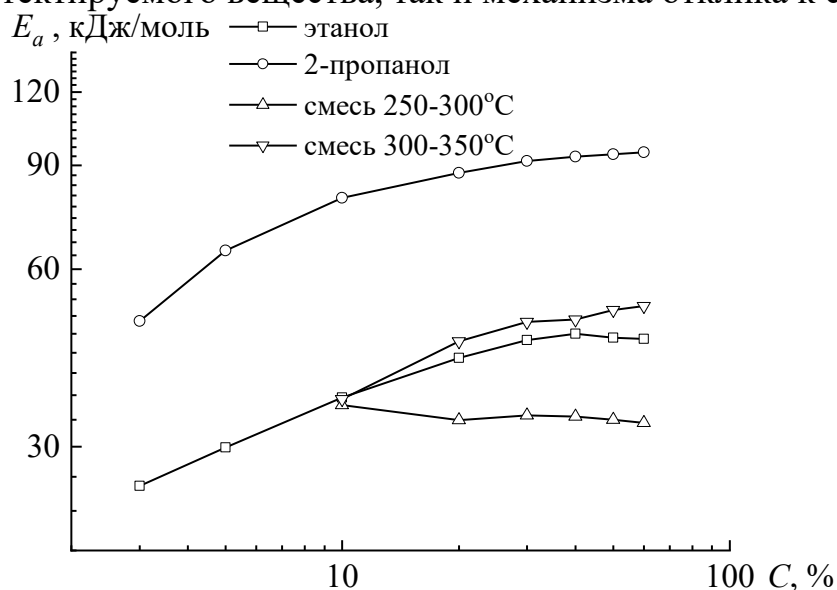


Рис. 5. Зависимость энергии активации процесса отклика сенсора на пары исследуемых веществ от их концентрации.

Для оценки возможности идентификации газов и их смеси в данной работе был использован стандартный метод статистической обработки данных – РСА. Для анализа данные были разделены на классы. В качестве признаков классификации для каждого класса веществ использованы значения отклика одиночного сенсора к пробе различной концентрации

при разных температурах. В качестве меры схожести данных использовалось расстояние Евклида-Махаланобиса. Вероятность распознавания  $R$  оценивалась с помощью метода кросс-валидации. Проекция данных на оси главных компонент, а также результаты кросс-валидации различными методами представлены на рис. 4. Кластеры данных аппроксимированы доверительным эллипсом с внутригрупповым доверительным уровнем 0,95%.

Таким образом, относительное межкластерное расстояние позволяет осуществлять распознавание веществ не менее чем в 75% случаев с помощью метода ближайших соседей.

#### **4. Заключение**

Сформированы методом реактивного магнетронного распыления смешанной мишени сенсоры газа на основе слоёв  $Cu:SnO_2$ . Исследован отклик пленок к парам этанола, изопропанола и смеси этанола с 3% (от насыщенного пара) примесью изоропанола при различных температурах и концентрациях проб. Рассчитаны энергии активации процессов отклика активных слоёв сенсоров к парам различных органических веществ. Обнаружено, что в процессе детектирования газовой смеси с увеличением температуры изменяется механизм отклика. Температурные зависимости отклика одного сенсора газа использованы для статистического анализа, в результате которого показана принципиальная возможность распознавания близких по химической природе веществ, а также их смесей, содержащей фоновую примесь нецелевого газа.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-22-00134)*

#### **Библиографический список:**

1. **Wang, C.** Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors / C. Wang, L. Yin, L. Zhang et al. // *Sensors*. – 2010. – V. 10. – I. 3. – P. 2088-2106. DOI: 10.3390/s100302088.
2. **Kissine, V.V.** A comparative study of  $SnO_2$  and  $SnO_2:Cu$  thin films for gas sensor applications / V.V. Kissine, S.A. Voroshilov, V.V. Sysoev // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 348. – I. 1-2. – P. 304-311. DOI: 10.1016/S0040-6090(99)00057-7.
3. **Na, H.B.** A fast response/recovery ppb-level  $H_2S$  gas sensor based on porous  $CuO/ZnO$  heterostructural tubule via confined effect of absorbent cotton / H.B. Na, X.F. Zhang, M. Zhang et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2019. – V. 297. – Art. № 126816. – 11 p. DOI: 10.1016/j.snb.2019.126816.
4. **Meng, X.** Ultra-fast response and highly selectivity hydrogen gas sensor based on  $Pd/SnO_2$  nanoparticles / X. Meng, M. Bi, Q. Xiao, W. Gao // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – V. 47. – I. 5. – P. 3157-3169. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.201.
5. **Sharma, B.** Sputtered  $SnO_2/ZnO$  heterostructures for improved  $NO_2$  gas sensing properties / B. Sharma, A. Sharma, M. Joshi, J.H. Myung // *Chemosensors*. – 2020. – V. 8. – I. 3. – Art. № 67. – 8 p. DOI: 10.3390/chemosensors8030067.
6. **Zhou, Q.** High sensitive and low-concentration sulfur dioxide ( $SO_2$ ) gas sensor application of heterostructure  $NiO-ZnO$  nanodisks / Q. Zhou, W. Zeng, W. Chen, L. Xu // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2019. – V. 298. – Art. № 126870. – 7 p. DOI: 10.1016/j.snb.2019.126870.
7. **Тимошенко, Д.А.** Распознавание газоздушных смесей с помощью одиночного сенсора газа на

- основе нитевидных нанокристаллов диоксида олова / Д.А. Тимошенко, И.В. Синева, В.В. Симаков, Н.А. Клычков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 796-801. DOI 10.26456/pcascnn/2021.13.796.
8. **Aziz, M.** Size-controlled synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method / M. Aziz, S.S. Abbas, W.R.W. Baharom // *Materials Letters*. – 2013. – V. 91. – P. 31-34. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.09.079.
9. **Kumar, A.** RF sputtered CuO anchored SnO<sub>2</sub> for H<sub>2</sub>S gas sensor / A. Kumar, A.K. Shringi, M. Kumar // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2022. – V. 370. – Art. № 132417. – 7 p. DOI: 10.1016/j.snb.2022.132417.
10. **Sun, P.** Hierarchical  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> semiconductor composites: Hydrothermal synthesis and gas sensing properties / P. Sun, Y. Cai, S. Du et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – V. 182. – P. 336-343. DOI: 10.1016/j.snb.2013.03.019.
11. **Khan, A.F.** Effect of annealing on electrical resistivity of rf-magnetron sputtered nanostructured SnO<sub>2</sub> thin films / A.F. Khan, M. Mehmood, A.M. Rana, M.T. Bhatti // *Applied Surface Science*. – 2009. – V. 255. – I. 20. – P. 8562-8565. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.06.020.
12. **Rembeza, E.S.** Influence of laser and isothermal treatments on microstructural properties of SnO<sub>2</sub> films / E.S. Rembeza, O. Richard, J. Van Landuyt // *Materials Research Bulletin*. – 1999. – V. 34. – I. 10-11. – P. 1527-1533. DOI: 10.1016/S0025-5408(99)00188-9.
13. **van den Broek, J.** Highly selective detection of methanol over ethanol by a handheld gas sensor / J. van den Broek, S. Abegg, S.E. Pratsinis, A.T. Güntner // *Nature Communication*. – 2019. – V. 10. – Art. № 4220. – 8 p. DOI: 10.1038/s41467-019-12223-4.
14. **Синёв, И.В.** Влияние освещения на распознавательную способность мультисенсорных микросистем на основе нитевидных нанокристаллов диоксида олова / И.В. Синева, 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.

#### References:

1. Wang C., Yin L., Zhang L. et al. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors, *Sensors*, 2010, vol. 10, issue 3, pp. 2088-2106. DOI: 10.3390/s100302088.
2. Kissine V.V., Voroshilov S.A., Sysoev V.V. A comparative study of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>:Cu thin films for gas sensor applications, *Thin Solid Films*, 1999, vol. 348, issue 1-2, pp. 304-311. DOI: 10.1016/S0040-6090(99)00057-7.
3. Na H.B., Zhang X.F., Zhang M. et al. A fast response/recovery ppb-level H<sub>2</sub>S gas sensor based on porous CuO/ZnO heterostructural tubule via confined effect of absorbent cotton, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, vol. 297, art. no 126816, 11 p. DOI: 10.1016/j.snb.2019.126816.
4. Meng X., Bi M., Xiao Q., Gao W. Ultra-fast response and highly selectivity hydrogen gas sensor based on Pd/SnO<sub>2</sub> nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, vol. 47, issue 5, pp. 3157-3169. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.201.
5. Sharma B., Sharma A., Joshi M., Myung J.H. Sputtered SnO<sub>2</sub>/ZnO heterostructures for improved NO<sub>2</sub> gas sensing properties, *Chemosensors*, 2020, vol. 8, issue 3, art. no. 67, 8 p. DOI: 10.3390/chemosensors8030067.
6. Zhou Q., Zeng W., Chen W., Xu L. High sensitive and low-concentration sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) gas sensor application of heterostructure NiO-ZnO nanodisks, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, vol. 298, art.no. 126870, 7 p. DOI: 10.1016/j.snb.2019.126870.
7. Timoshenko D.A., Sinev I.V., Simakov V.V., Klychov N.A. Vliyanie razmera zerna i skvazhnosti na mekhanicheskoe povedenie titana pri rastyazhenii s impul'snym tokom [Recognition of gas-air mixtures by a single gas sensor based on tin dioxide nanowhiskers], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 796-801. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.796. (In Russian).
8. Aziz M., Abbas S.S., Baharom W.R.W. Size-controlled synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method, *Materials Letters*, 2013, vol. 91, pp. 31-34. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.09.079.
9. Kumar A., Shringi A.K., Kumar M. RF sputtered CuO anchored SnO<sub>2</sub> for H<sub>2</sub>S gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, vol. 370, art. no. 132417, 7 p. DOI: 10.1016/j.snb.2022.132417.
10. Sun P., Cai Y., Du S., Xu X., You L., et al. Hierarchical  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> semiconductor composites: Hydrothermal synthesis and gas sensing properties, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, vol. 182, pp. 336-343. DOI: 10.1016/j.snb.2013.03.019.
11. Khan A.F., Mehmood M., Rana A.M., Bhatti M.T. Effect of annealing on electrical resistivity of rf-magnetron sputtered nanostructured SnO<sub>2</sub> thin films, *Applied Surface Science*, 2009, vol. 255, issue 20, pp. 8562-8565. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.06.020.

12. Rembeza E.S., Richard O., Van Landuyt J. Influence of laser and isothermal treatments on microstructural properties of SnO<sub>2</sub> films, *Materials Research Bulletin*, 1999, vol. 34, issue 10-11, pp. 1527-1533. DOI: 10.1016/S0025-5408(99)00188-9.
13. van den Broek J., Abegg S., Pratsinis S.E., Güntner A.T. Highly selective detection of methanol over ethanol by a handheld gas sensor, *Nature Communications*, 2019, vol. 10, art. no. 4220, 8 p. DOI: 10.1038/s41467-019-12223-4.
14. 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).

*Original paper*

### **CROSS EFFECT OF ISOPROPANOL AND ETHANOL VAPOR ON THE RESPONSE OF A SEMICONDUCTOR GAS SENSOR**

N.A. Klychkov<sup>1</sup>, V.V. Simakov<sup>1</sup>, V.V. Efanova<sup>2</sup>, I.V. Sinev<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>*Saratov State University, Saratov, Russia*

<sup>2</sup>*Samara State Transport University, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.746

**Abstract:** The temperature dependencies of the response of Cu:SnO<sub>2</sub> films to ethanol, 2-propanol vapours, as well as ethanol with 3% vol. background impurities of 2-propanol in the working temperature range of 250-375°C. The aim of the study was to determine the effect of the 2-propanol background impurities on the sensor response to ethanol, as well as to assess the possibility of distinguishing a steam-air mixture containing pure ethanol vapors from a gas mixture of ethanol/2-propanol by means of single-sensor signal statistical processing. The temperature dependencies analysis of the sensor response showed that the temperature at which the maximum response is observed is individual for each substance. A selective response to substances was detected. It was found that the 3% vol. isopropyl alcohol compound decreases the response to ethanol in the tested concentration and temperature range. Statistical processing of experimental data by the principal component analysis (PCA) and cross-validation of the model by the ellipsoid and nearest-neighbor showed the fundamental ability to recognize ethanol, 2-propanol and their mixture.

**Keywords:** *semiconductor gas sensor, detection of gas mixture, tin dioxide, temperature dependence of response, principal component analysis.*

*Клычков Никита Александрович – аспирант 1-го года обучения, Институт физики 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»*

*Ефанова Вера Васильевна – д.х.н., профессор, ФГБОУ ВО «Самарский государственный университет путей сообщения»*

*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»*

*Nikita A. Klychkov – 1<sup>st</sup> year postgraduate student, Saratov State University*

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

*Vera V. Efanova – Dr. Sc., Professor, Samara State Transport University.*

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

Поступила в редакцию/received: 04.09.2023; после рецензирования/revised: 10.10.2023; принята/accepted: 12.10.2023.