

ОСОБЕННОСТИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ГАЗОВОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ SnO_2

Д.А. Рыжкова, Ю.Я. Гафнер

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет имени Н.Ф. Катанова»

655017, Россия, Республика Хакасия, Абакан, пр. Ленина, 90

ygaфner@khsu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.814

Аннотация: Современная индустрия с каждым годом наращивает количество технологических процессов с использованием химических веществ повышенной опасности. Поэтому для бесперебойной работы персонала необходимо минимизировать возможные последствия утечки данных веществ, но для этого, в первую очередь, требуется четкое определение в воздухе предельно допустимой концентрации того или иного опасного вещества. В последние десятилетия в качестве активных элементов для газовых сенсоров стали использовать наноматериалы различного вида и наибольшую популярность у исследователей приобрели газовые сенсоры на основе оксида олова. В данной работе были исследованы типичные реакции взаимодействия поверхности нанокompактированного слоя SnO_2 с некоторыми детектируемыми газами. Показано, что с ростом концентрации определяемого газа вследствие его химической абсорбции захваченные ранее кислородом электроны высвобождаются, что приводит к росту числа наночастиц в проводящем состоянии. Данная особенность позволяет использовать нанокompактированный слой SnO_2 для определения в атмосфере моно- и диоксида азота.

Ключевые слова: абсорбция, полупроводники, нанокompактированный материал, газовые сенсоры, моделирование.

1. Введение

В последние десятилетия в качестве активных элементов для газовых сенсоров стали использовать наноматериалы различного вида: нанотрубки, наноструктурированные оксиды металлов, нанокompозиты и гибридные наноматериалы. При этом все сенсорные наноматериалы, изменяющие свои вольт-амперные характеристики при воздействии на них газов, можно разделить на три типа: одиночные наноструктуры, ориентированные массивы наноструктур и хаотично расположенные массивы наноструктур (см. рис. 1). Наибольшую популярность у исследователей приобрели газовые сенсоры на основе оксида цинка (32%) и олова (32%), также большой процент научных работ приходится на оксиды титана (8%) и индия (10%), на все остальные оксиды металлов приходится около 18% от общего количества исследований в этом направлении [1].

Основным механизмом газовой «чувствительности» таких материалов являются реакции захвата электронов, адсорбирующихся на поверхности сенсора при взаимодействии с атмосферным кислородом. То есть на поверхности сенсорного слоя происходит абсорбция кислорода, которая вызывает вытягивание электронов из глубины сенсорного материала, в результате чего на поверхности возникают отрицательно

заряженные ионы кислорода, стабильные при рабочей температуре сенсора.

Переход электронов из зоны проводимости на адсорбирующийся кислород приводит к уменьшению их концентрации в полупроводниковой пленке, что для полупроводников *n*-типа приводит к повышению сопротивления в канале проводимости, из-за чего между полупроводниковыми наночастицами возникает потенциальный барьер. Поэтому проводимость сенсорного наноматериала оказывается ограниченной степенью абсорбции атомов кислорода. Молекулы определяемого сенсором газа вступают во взаимодействие с ионами кислорода, понижая, таким образом, имеющийся между наночастицами потенциальный барьер и увеличивая проводимость материала сенсора. Это изменение проводимости в случае рабочих температур сенсора является обратимым и может быть зафиксировано технически несложными методиками.

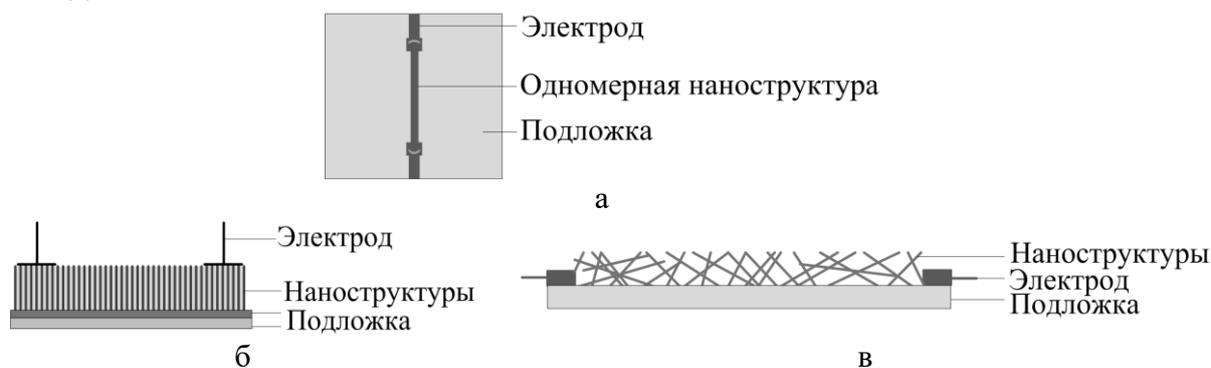


Рис. 1. Типы наноструктур, используемые для детекции газов: а) одиночная наноструктура; б) ориентированные массивы наноструктур; в) хаотично расположенные массивы наноструктур [1].

Зависимость проводимости материала сенсора от концентрации газ-реагента не является линейной и может быть рассчитана на основе следующей формулы [2]:

$$\frac{1}{R} = G = k \cdot c_i^{n_i}. \quad (1)$$

В этом уравнении k и n_i являются константами, определяемыми индивидуально посредством калибровки сенсора.

Однако в свете возможностей микро- и нанoeлектроники применявшиеся ранее объемные сенсоры являются достаточно устаревшими и большую роль начинают играть сенсоры планарного типа. В таких сенсорах на относительно толстое плато из алюминиево-оксидной керамики фотолитографическим методом помещаются металлические полосы по большей части из благородных металлов. Поверх этой заготовки тонким слоем наносится полупроводниковый оксид по одной из имеющихся сейчас технологий. На тыльной стороне алюминиево-

оксидного плато расположен нагреватель из какого-либо инертного металла.

В случае наиболее интересного для нас сенсорного полупроводника SnO_2 помимо чисто физических методов, например вакуумного испарения, возможны и химические методики нанесения. Так пленки SnO_2 можно достаточно легко получить, расположив солевой раствор хлорида олова на горячую подложку. Полученные таким образом слои являются такими прочными, что могут быть использованы даже в качестве подложки нагрева.

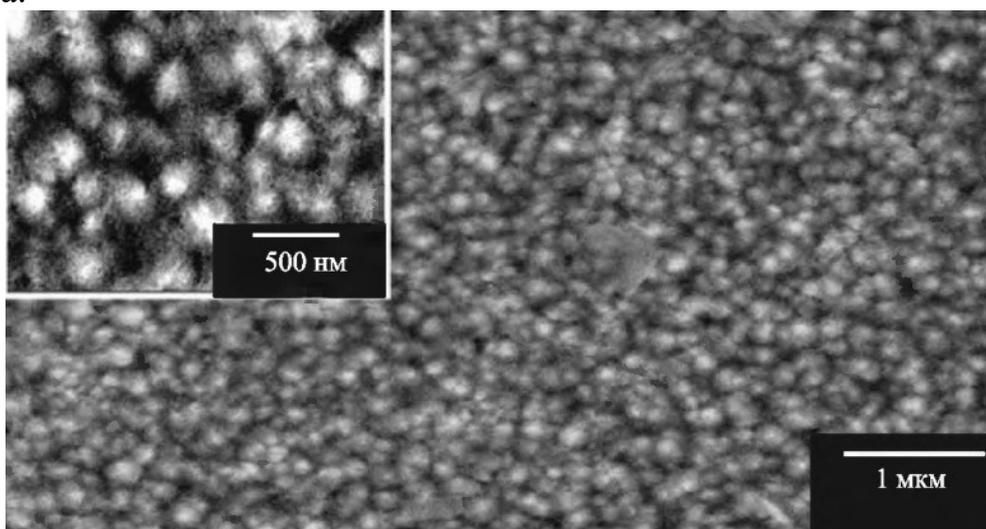


Рис. 2. РЭМ изображение наноматериала на основе полианилина с наночастицами SnO_2 [3].

Альтернативным вариантом оксидной керамике являются органические полупроводниковые слои, выступающие в качестве химических резисторов (см. рис. 2). Полианилин ведет себя также как и обычный оксидный полупроводник. Водородные атомы, находящиеся внутри молекулы могут быть заменены металлическими ионами. Соединение SnO_2 -полианилина стало изучаться сейчас достаточно интенсивно, и результаты показывают достаточно высокую чувствительность этого соединения по отношению к газам, являющимися донорами электронов, к примеру, NO_2 .

2. Процессы взаимодействия с тестируемыми газами

При анализе сенсорных свойств в качестве рабочего слоя был использован диоксид олова (SnO_2). Данное соединение экспериментально изучено достаточно хорошо и широко применяется при создании различных газочувствительных устройств. SnO_2 имеет тетрагональную кристаллическую решетку типа рутила и из-за наличия кислородных

вакансий в ней является полупроводником с проводимостью *n*-типа и шириной запрещенной зоны в 3,6 эВ [4].

Технически SnO_2 получают сжиганием олова в воздушном потоке. При нормальных условиях диоксид олова представляет собой нерастворимый порошок белого цвета, сублимирующий при температурах свыше 1800°C. В промышленных целях SnO_2 в большом объеме используют как полирующее средство (стекло, сталь) и в качестве защитного покрытия (консервы).

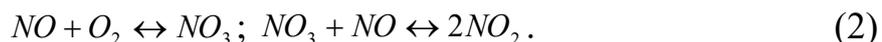
Рабочие температуры SnO_2 сенсоров лежат между 150°C и 500°C, влияя на его общее сопротивление. Температурно-зависимыми параметрами являются различные абсорбционные процессы на поверхности, химические реакции между абсорбированными молекулами и газом реагентом, а также скорость диффузии носителей заряда в газовосприимчивом слое.

Связь между температурой и чувствительностью сенсора была изучена, к примеру, в работах [5, 6]. На основе проведенных экспериментов был сделан вывод о необходимости определения оптимальной температуры, при которой чувствительность сенсора будет максимальной. Кроме этого была выяснена необходимость циклического прогрева при более высоких температурах. Такое прогревание необходимо для удаления избыточных абсорбантов на поверхности сенсора, приводящих к понижению работоспособности устройства.

Реакции с тестируемыми газами-реагентами будут рассмотрены на примерах моно- и диоксида азота.

Оксиды азота. Данные опасные для здоровья газы возникают, в частности, при сжигании углеводородного сырья. Так же вследствие повышения температуры горения в современных дизельных моторах наблюдается рост концентрации NO_x и в выхлопных газах. Кратко рассмотрим основные характеристики этой химической группы элементов данной группы.

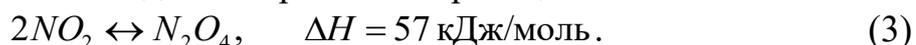
Оксид азота (NO) является бесцветным, сильно ядовитым газом с допустимой концентрацией 5 ppm. Из-за своей нестабильности NO представляет собой так называемый радикал. На воздухе происходит реакция его окисления сначала до NO_3 , а затем до NO_2 :



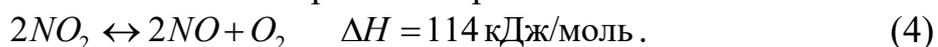
Реакции NO на поверхности сенсора сравнимы с реакциями воздействия Co , т.е. оксид азота взаимодействует с абсорбированным на поверхности кислородом до образования NO_2 . Как следствие высвобождается один электрон, и сопротивление сенсорного слоя понижается [7].

Диоксид азота (NO_2) сильно ядовитый газ коричнево-красного цвета, обладающий значительным коррозионным эффектом и конденсирующийся при $21,2^\circ C$ [8]. Взаимодействуя с влажной поверхностью образует азотистую или азотную кислоту, пары которой оказывают существенное негативное влияние на легкие, а сама она оказывает разъедающее воздействие на кожу. Санитарная норма для диоксида азота составляет 5 ppm.

При комнатной температуре и давлении 1 бар данный газ наблюдается как смесь вследствие протекания реакции:



Химическое равновесие при этой реакции зависит от температуры и давления. В точке кипения ($21,4^\circ C$) при давлении 1 бар 20% газа наблюдается как NO_2 , при $64^\circ C$ обоих газовых компонент примерно поровну, а при $140^\circ C$ смесь NO_2/N_2O_4 почти полностью переходит в диоксид углерода. Таким образом, при комнатной температуре всегда наблюдается смесь данных газов и только при $150^\circ C$ впервые получают чистый NO_2 . Выше этой температуры начинается его распад на оксид азота и кислород, который полностью завершается при $620^\circ C$:



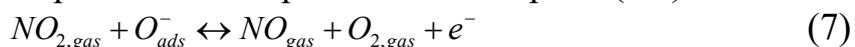
При попадании диоксида азота на поверхность сенсора происходит его акцепторноподобная абсорбция



приводящая к значительному повышению сопротивления из-за локализации свободных носителей заряда. Кроме этого NO_2 является сильным окислителем, что ведет к понижению его уровня на поверхности:



Помимо данных реакций диоксид азота способен реагировать с абсорбированным на поверхности сенсора ионом кислорода (O^-):



из-за чего сопротивление рабочего слоя SnO_2 понижается.

В работе [7] различают следующие четыре возможных случая взаимодействия поверхности сенсора с NO_2 в зависимости от температуры поверхности:

1) В температурном диапазоне между $150^\circ C$ и $250^\circ C$ происходит окисление поверхности SnO_2 сенсора и сопротивление растет. Молекулы NO_2 не взаимодействуют с абсорбированным O_2^- , а прикрепляются к кристаллической решетке олова. Возникающий при такой абсорбции энергетический уровень находится ниже уровня абсорбированного

кислорода и поэтому свободный электрон захватывается именно диоксидом азота:



Величина потенциального барьера между наночастицами SnO_2 повышается, сопротивление растёт.

2) При температурах свыше $200^\circ C$ начинается следующая реакция:



Вследствие этой дальнейшей реакции поверхностный потенциал рабочего слоя и сопротивление понижаются. Время такого процесса замедляется с ростом температуры. Таким образом, на поверхности сенсора наблюдаются преимущественно ионы O^- , которые намного сильнее связаны с поверхностью чем ионы O^{2-} из-за чего электроны уже не могут быть захвачены молекулами NO_2 .

3) При температурах между $250^\circ C$ и $400^\circ C$ кислород на поверхности SnO_2 находится, в основном, в форме O^- ионов. Как следствие реакции NO_2 молекул с такими ионами кислорода происходит высвобождение электронов, приводящее при малой концентрации и средних температурах к понижению сопротивления.

С ростом концентрации NO_2 абсорбированные O^- ионы реагируя с молекулами NO_2 удаляются с поверхности сенсора, но одновременно с этим молекула NO_2 прикрепляется к кристаллической решетке олова захватывая один электрон. Следовательно, общее количество носителей заряда в слое SnO_2 не изменяется и сопротивление сенсора при подобной реакции также остается постоянной величиной.

4) При температурах свыше $400^\circ C$ и достаточно высокой концентрации диоксида азота две близко расположенные на поверхности сенсора молекулы NO_2 соединяются в:



что приводит к повышению сопротивления. Анализ восприимчивости SnO_2 сенсора к угарному газу был рассмотрен в работе [9].

3. Заключение

Современная индустрия с каждым годом наращивает количество технологических процессов с использованием химических веществ повышенной опасности. Поэтому для бесперебойной работы персонала необходимо минимизировать возможные последствия утечки данных веществ, но для этого, в первую очередь, требуется четкое определение в воздухе предельно допустимой концентрации того или иного опасного

вещества. Газовые сенсоры способны обнаруживать наличие токсичных или взрывоопасных веществ, что и позволяет избежать потенциальных нежелательных последствий для работающих в зоне риска людей. Однако разнообразие токсичных веществ, различные условия их определения, технологические аспекты изготовления сенсорного материала и связанные с этим ограничения по эксплуатации делают проблему разработки газового датчика сложной задачей, требующей учета многих факторов.

Сопротивление прогретого до определенной температуры нанокристаллического метало-оксидного слоя используется в качестве сигнала на присутствие газа реагента. Проведенные ранее исследования показали, что морфология рабочего слоя оказывает значительное воздействие на характеристики сенсора, так же, как и средний размер используемых частиц и плотность их размещения [10].

В частицах с размером менее критического из-за ионной абсорбции кислорода на поверхности все свободные носители заряда оказываются захваченными, так что частица полностью будет находиться в изолированном состоянии. Если число частиц остающихся в проводящем состоянии или проводящих контактов между ними падает ниже порога протекания, то в этом случае отсутствует проводящий канал между электродами и вся система ведет себя как изолятор.

В данной работе были исследованы типичные реакции взаимодействия поверхности нанокompактированного слоя SnO_2 с некоторыми детектируемыми газами. Показано, что с ростом концентрации определяемого газа вследствие его химической абсорбции захваченные ранее кислородом электроны высвобождаются, что приводит к росту числа наночастиц в проводящем состоянии. Данная особенность позволяет использовать нанокompактированный слой SnO_2 для определения в атмосфере моно- и диоксида азота.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-29-20018, <https://rscf.ru/project/22-29-20018/>) при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.

Библиографический список:

1. Нанотехнологии в электронике – 3.1 / под ред. Ю.А. Чаплыгин. – М.: Техносфера, 2015. – 480 с.
2. **Wang, C.** Detection of H_2S down to ppb levels at room temperature using sensors based on ZnO nanorods / C. Wang, X. Chu, M. Wu // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – V. 113. – I. 1. – P. 320-323. DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.011.
3. **Deshpande, N.G.** Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications / N.G. Deshpande, Y. G. Gudage, R. Sharma, J. C. Vyas, J. B. Kim, Y. P. Lee // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 138. – I. 1. – P. 76-84. DOI: 10.1016/j.snb.2009.02.012.
4. **Robertson, J.** Electronic structures of SnO_2 , GeO_2 , PdO_2 , TeO_2 and MgF_2 / J. Robertson // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1979. – V. 12. – № 22. – P. 4767-4776. DOI: 10.1088/0022-3719/12/22/018.
5. **Eicker, H.** Untersuchung neuer Meßverfahren mit Metalloxidhalbleitern zur Überwachung von Kohlenoxid-Konzentrationen [A study of new measuring techniques with metal oxide semiconductors designed to monitor

- carbon oxide concentrations] / H. Eicker, H.J. Kartenberg, H. Jacob // *Technisches Messen*. – 1981. – V. 48. – I. JG. – P. 421-430. DOI: 10.1524/teme.1981.48.jg.421.
6. Kelleter, J. Künstliche nase für gasförmige emissionen aus unvollständiger verbrennung, aufbau und erprobung eines multi-gassensor-system / J. Kelleter. Dissertationsschrift zur Erladung des Doktorgrades am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen: Shaker Verlag, 1997. – 115 p.
7. Ruhland, B. Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with SnO₂ surfaces / B. Ruhland, Th. Becker, G. Müller // *Sensors and Actuators B-chemical*. – 1998. – V. 50. – I. 1. – P. 85-94. DOI: 10.1016/S0925-4005(98)00160-9.
8. Hollemann, A.F. Lehrbuch der anorganische chemie / A.F. Hollemann, E. Wilberg, N. Wilberg. – Berlin, Boston: de Gruyter, 1995. – 1480 p. DOI: 10.1515/9783110838176.
9. Редель, Л.В. Компьютерный анализ сенсорных свойств наноструктурированных SnO₂ пленок. 3. Анализ восприимчивости SnO₂ сенсора к угарному газу / Л. В. Редель, С. Л. Гафнер // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – Вып. 9. – С. 397-403. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.397.
10. Guan, W. Gas-sensing performances of metal oxide nanostructures for detecting dissolved gases: a mini review / W. Guan, N. Tang, K. He, X. Hu, M. Li, K. Li // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – V. 8. – Art. № 76. – 5 p. DOI: 10.3389/fchem.2020.00076.

References:

1. *Nanotekhnologii v elektronike 3.1* [Nanotechnologies in electronics – 3.1], ed. by Yu.A. Chaplygin. Moscow: Tekhnosfera Publ., 2015, 480 p. (In Russian).
2. Wang C., Chu X., Wu M. Detection of H₂S down to ppb levels at room temperature using sensors based on ZnO nanorods, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, vol. 113, issue 1, pp. 320-323. DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.011.
3. Deshpande N.G., Gudage Y. G., Sharma R., Vyas J. C., Kim J. B., Lee Y. P. Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 138, issue 1, pp. 76-84. DOI: 10.1016/j.snb.2009.02.012.
4. Robertson J. Electronic structures of SnO₂, GeO₂, PdO₂, TeO₂ and MgF₂, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1979, vol. 12, no. 22, pp. 4767-4776. DOI: 10.1088/0022-3719/12/22/018.
5. Eicker H., Kartenberg H.J., Jacob H. Untersuchung neuer Meßverfahren mit Metalloxidhalbleitern zur Überwachung von Kohlenoxid- Konzentrationen [A study of new measuring techniques with metal oxide semiconductors designed to monitor carbon oxide concentrations], *Technisches Messen*, 1981, vol. 48, issue JG, pp. 421-430. DOI: 10.1524/teme.1981.48.jg.421.
6. Kelleter J. *Künstliche nase für gasförmige emissionen aus unvollständiger verbrennung, aufbau und erprobung eines multi-gassensor-system*, Dissertationsschrift zur Erladung des Doktorgrades am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen: Shaker Verlag, 1997, 115 p.
7. Ruhland B., Becker Th., Müller G. Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with SnO₂ surfaces, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998, vol. 50, issue 1, pp. 85-94. DOI: 10.1016/S0925-4005(98)00160-9.
8. Hollemann A.F., Wilberg E., Wilberg N. *Lehrbuch der anorganische chemie*. Berlin, Boston: de Gruyter, 1995, 1480 p.
9. Redel L.V., Gafner S.L. Komp'yuternyj analiz sensoryh svojstv nanostrukturirovannyh SnO₂ plenok. 3. Analiz vospriimchivosti SnO₂ sensora k ugarnomu gazu [Computer analysis of the sensory properties of nanostructured SnO₂ films. Analysis of SnO₂ sensor susceptibility to carbon monoxide], *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2017, issue 9, pp. 397-403. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.397 (In Russian).
10. Guan W., Tang N., He K., Hu X., Li M., Li K. Gas-sensing performances of metal oxide nanostructures for detecting dissolved gases: a mini review, *Frontiers in Chemistry*, 2020, vol. 8, art. no. 76, 5 p. DOI: 10.3389/fchem.2020.00076.

Original paper

FUNCTIONING FEATURES OF THE GAS SENSOR BASED ON SnO₂

D.A. Ryzhkova, Yu.Ya. Gafner

Khakass State University, Abakan, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.814

Abstract: Every year modern industry increases the number of technological processes using high-risk chemicals. Therefore, for the uninterrupted work of personnel, it is necessary to minimize the

possible consequences of leakage of these substances, but for this, first of all, a clear definition of the maximum permissible concentration of a particular hazardous substance in the air is required. In the last decade, nanomaterials of various types have been used as active elements for gas sensors, and gas sensors based on tin oxide have become the most popular among researchers. In this work, typical reactions of the interaction of the surface of a nanocompacted SnO_2 layer with some detectable gases were studied. It is shown that with an increase in the concentration of the analyzed gas due to its chemical absorption, the electrons previously captured by oxygen are released, which leads to an increase in the number of nanoparticles in the conducting state. This feature makes it possible to use the nanocompacted SnO_2 layer for the determination of nitrogen mono- and nitrogen dioxide in the atmosphere.

Keywords: absorption, semiconductors, nanocompacted material, gas sensors, simulation.

Гафнер Юрий Яковлевич – д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Рыжкова Дарья Антоновна – аспирант третьего года обучения, старший преподаватель кафедры математики, физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Yury Ya. Gafner – Dr. Sc., Professor, Chief of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Katanov Khakass State University

Daria A. Ryzhkova – 3rd year postgraduate student, Senior Lecturer of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, Katanov Khakass State University

Поступила в редакцию/received: 15.04.2023; после рецензирования/revised: 11.05.2023; принята/accepted: 19.05.2023.