

УДК 54.084, 544.72

Оригинальная статья

ДИНАМИКА ОТКЛИКА СЕНСОРА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СЛОЯ ДИОКСИДА ОЛОВА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПАРОВ ИЗОПРОПАНОЛА

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/2021.13.708

Аннотация: С помощью золь-гель технологии синтезированы наноструктурированные газочувствительные пленки диоксида олова. Исследовано влияние температуры на проводимость сенсора в атмосфере очищенного воздуха, на величину отклика сенсора при воздействии паров изопропанола различной концентрации. На температурной зависимости проводимости плёнки диоксида олова в атмосфере чистого воздуха наблюдается локальный минимум. Уменьшение проводимости с ростом температуры в диапазоне 300...350 °С может быть связано с диссоциацией молекулярной формы адсорбированного кислорода. При температурах выше 350 °С проводимость возрастает из-за десорбции атомарной формы адсорбированного кислорода с поверхности газочувствительного слоя диоксида олова. Обнаружено, что наибольший отклик к газовым пробам достигается при рабочей температуре сенсора порядка 350 °С. Предполагается, что это обусловлено наличием на поверхности атомарной формы хемосорбированного кислорода. Проведен анализ концентрационных и температурных зависимостей времени отклика сенсора при воздействии паров изопропанола. Время отклика сенсора монотонно уменьшается с повышением содержания примеси в газовых пробах, по-видимому, из-за увеличения скорости адсорбции частиц примеси из газовой фазы на поверхность газочувствительного слоя. Установлено, что зависимость времени отклика от рабочей температуры имеет аррениусовский вид, что может быть связано с термоактивированными адсорбционно-десорбционными и гетерогенными химическими процессами на поверхности активного слоя сенсора.

Ключевые слова: золь-гель метод, наноструктурированные пленки, диоксид олова, время отклика сенсора газа.

1. Введение

Сенсоры газа находят широкое применение в различных отраслях производственной сферы, таких как химическая и нефтехимическая промышленность, пищевая промышленность, производство полупроводников, сельское хозяйство, автомобилестроение, судостроение, авиастроение, электроэнергетика, где необходим контроль и мониторинг состояния окружающей среды. Кроме того, сенсоры газа позволяют обнаруживать токсичные и горючие газы в окружающей атмосфере, следовательно, спектр применения этих устройств будет только расширяться, в том числе, с целью создания устройств и комплексов для предотвращения техногенных аварий и катастроф [1-3].

Для изготовления чувствительных элементов (активных слоёв) газовых сенсоров наибольший интерес представляют металлооксидные

© Н.А. Клычков, В.В. Симаков, И.В. Синёв, Д.А. Тимошенко, 2021

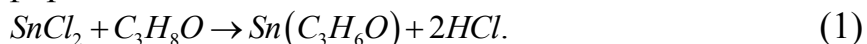
тонкие пленки TiO_2 , CeO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , поскольку сенсоры на их основе обладают высокой чувствительностью к широкому спектру газов, низкой стоимостью и энергопотреблением. Диоксид олова является широкозонным полупроводником с электронным типом проводимости, обладающий газочувствительными свойствами [4-7]. Ввиду сочетания уникальных физико-химических свойств, диоксид олова широко используется в производстве газоаналитических сенсоров и устройств на их основе [8-10]. Детектирование газов, как правило, осуществляется при повышенных рабочих температурах порядка 300°C . Это связано с необходимостью активации гетерогенных химических реакций на поверхности газочувствительного слоя сенсора, а также процессов десорбции продуктов реакции с их поверхности [11].

Время отклика сенсора является важной метрологической характеристикой сенсоров газа, т.к. быстроедействие сенсоров играет ключевую роль в системах обнаружения токсичных и взрывоопасных газов. Кроме того, исследование влияния внешних факторов (температуры, состава окружающей среды и др.) на время отклика сенсоров позволяет выделять отдельные стадии гетерогенных процессов на поверхности газочувствительных материалов [12].

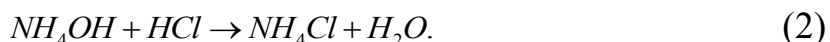
Целью работы было установление закономерностей влияния концентрации примеси в газовой пробе и рабочей температуры сенсора газа на основе диоксида олова на время его отклика при воздействии паров изопропанола.

2. Методика эксперимента и образцы

Газочувствительные слои диоксида олова формировались золь-гель методом: изопропиловый спирт (объем 12 мл) предварительно нагревался до 80°C , а затем смешивался с порошком хлорида олова ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) массой 1,2 г. В процессе химической реакции синтезировался раствор оловоорганического эфира:



Регулирование кислотности pH полученного раствора осуществлялось путем нейтрализации соляной кислоты водным раствором аммиака:



Полученный раствор перемешивался с помощью магнитной мешалки в течение 20 минут до формирования золя, который созревал при комнатной температуре в течение 24 часов. Кислотность полученного раствора прекурсора контролировалась универсальным индикатором и составляла $pH=2$. Полученный гель методом центрифугирования

наносился на подложку из поликора с последующим отжигом в атмосфере кислорода при 500°C в течение 1 часа. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) плёнка диоксида олова состояла из агломератов частиц эллипсоидальной формы нанометровых размеров. СЭМ-изображение поверхности полученных плёнок SnO_2 представлено на рис. 1.

Контактная система газового сенсора формировалась методом термического испарения сплава $X20H80$ с последующим осаждением через маску материала контактов на поликоровую подложку с нанесенным слоем диоксида олова.

Исследования температурной зависимости проводимости тонкой наноструктурированной пленки диоксида олова и влияния паров изопропанола на её проводимость осуществлялись с помощью экспериментальной установки, схема которой изображена на рис. 2.

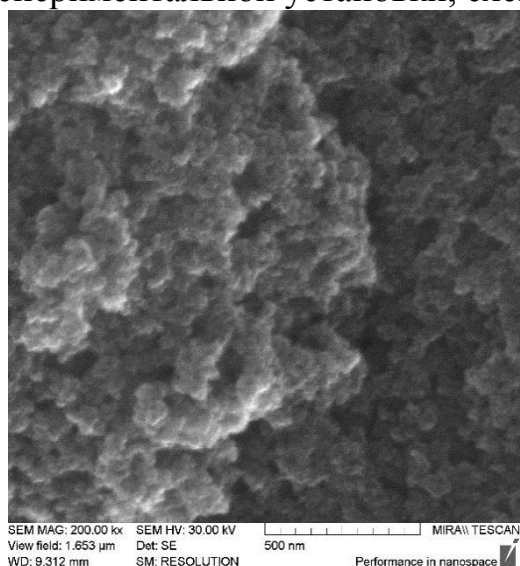


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности тонкой пленки диоксида олова, синтезированной золь-гель методом.

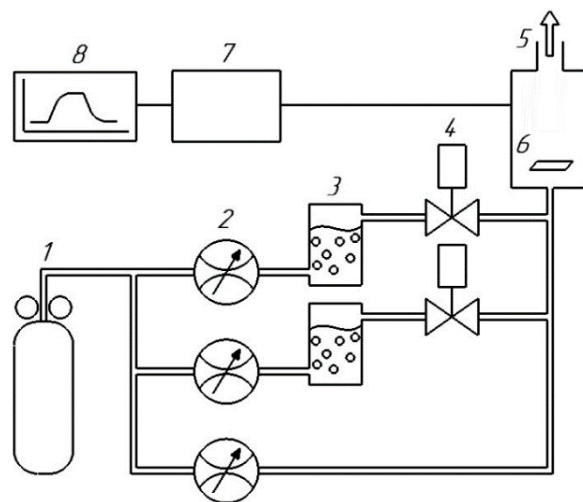


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования газочувствительных свойств образцов

Установка для исследования газочувствительных свойств состояла из баллона с очищенным воздухом – 1, регуляторов расхода газа – 2, барботёра – 3, электромагнитного клапана – 4, рабочей камеры – 5, сенсора – 6, расположенного в микротермостате, мультиметра – 7, компьютера – 8. Для получения газовых проб очищенный воздух подавался в барботер 3, где пузырьки воздуха насыщались парами изопропанола. Через электромагнитный клапан 4 паро-воздушная смесь (газовая проба) поступала в рабочую камеру 5, в которой находился сенсор газа.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурная зависимость проводимости плёнки диоксида олова в

атмосфере очищенного воздуха представлена на рис. 3. На температурной зависимости наблюдался локальный минимум в диапазоне рабочих температур 300...350 °С, что может быть связано с термоактивированной диссоциативной адсорбцией кислорода в атомарной форме [6]:

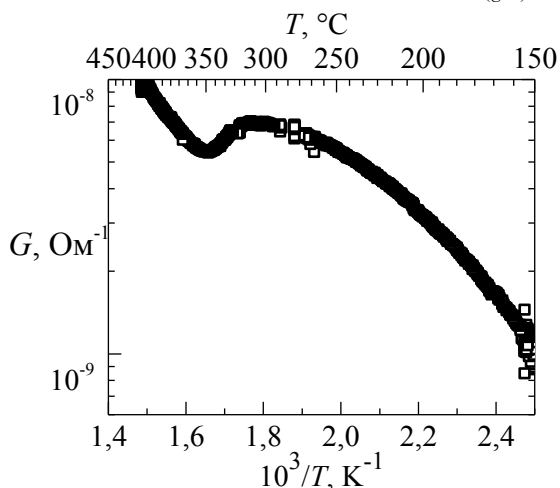


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости плёнки диоксида олова в атмосфере синтетического воздуха.

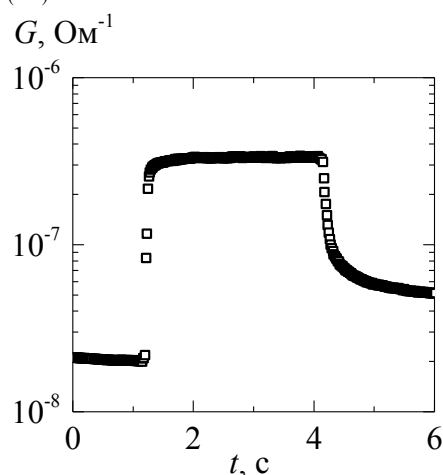


Рис. 4. Динамика изменения проводимости пленки диоксида олова при напуске газовой пробы, содержащей пары изопропанола с концентрацией 30 % от насыщенного пара.

Исследование влияния паров изопропанола на проводимость пленки диоксида олова проводилось путём последовательных напусков пробы заданной концентрации в измерительную камеру в течение 3 минут. При напуске газовых проб, содержащих пары изопропанола, проводимость активного слоя сенсора газа увеличивалась (см. рис. 4).

После каждого напуска газовой пробы осуществлялась продувка измерительной камеры синтетическим воздухом до восстановления проводимости образца. Отклик сенсора S на воздействия газовых проб определялся как относительное изменение проводимости его активного слоя:

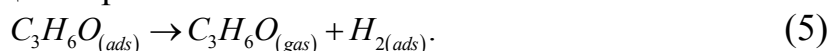
$$S = \frac{G - G_0}{G_0}, \quad (4)$$

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

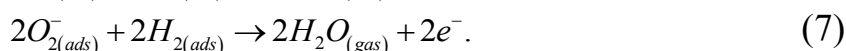
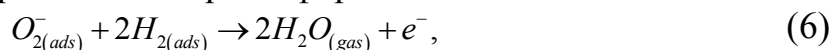
Измерения концентрационной зависимости сенсора производились при рабочих температурах 150...400 °С в диапазоне концентраций проб от 5% до 90% насыщенного пара. Результаты измерений представлены на рис. 5.

Анализ полученных экспериментальных результатов показал, что максимальные значения отклика сенсора в исследуемом температурном

диапазоне достигаются при рабочей температуре порядка 350°C. По-видимому, высокая чувствительность при данной температуре обусловлена преобладанием на поверхности пленки диоксида олова хемосорбированного кислорода в атомарной форме [7]. При напуске газовой пробы содержащей пары изопропанола, на поверхности газочувствительной пленки диоксида олова происходит дегидрирование адсорбированных частиц изопропанола по схеме:



Затем водород вступает в химическую реакцию с адсорбированным кислородом в молекулярной и атомарной формах:



Увеличение рабочей температуры газочувствительного образца выше 350°C приводит к десорбции кислорода с его поверхности. При этом в объеме зёрен пленки образуется шунтирующий проводящий канал, что приводит к снижению её газочувствительности.

Время отклика сенсора τ_{90} при напуске газовых проб, содержащих пары изопропанола определялось как временной интервал с момента напуска газовой пробы до момента, когда проводимость пленки достигала 90% от своего стационарного значения.

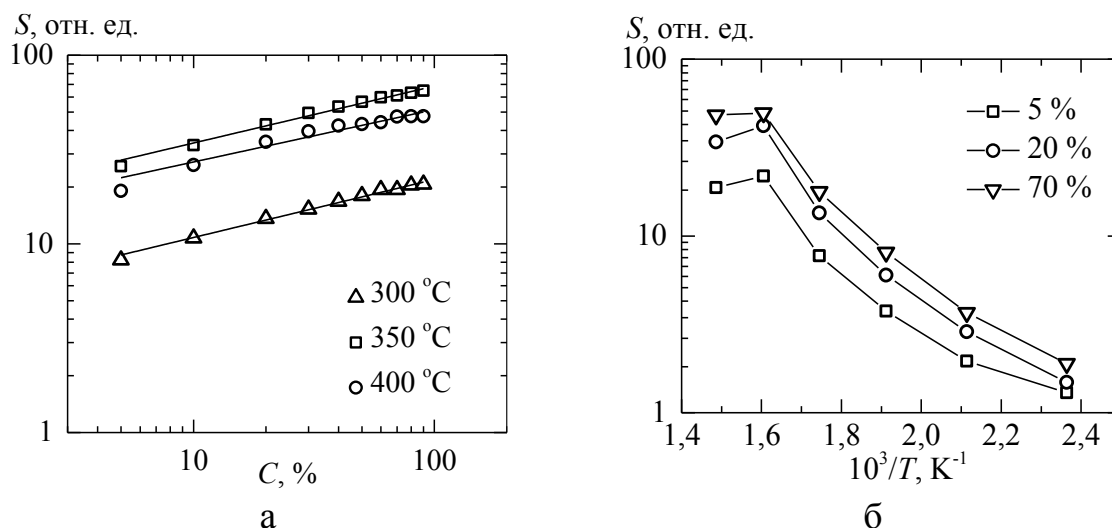


Рис. 5. Концентрационная зависимость отклика пленок диоксида олова к парам изопропанола при разной рабочей температуре.

На рис. 6 представлена зависимость времени отклика сенсора от концентрации изопропанола при разных рабочих температурах. При увеличении концентрации пробы время отклика сенсора нелинейно уменьшалась во всем исследованном диапазоне рабочих температур.

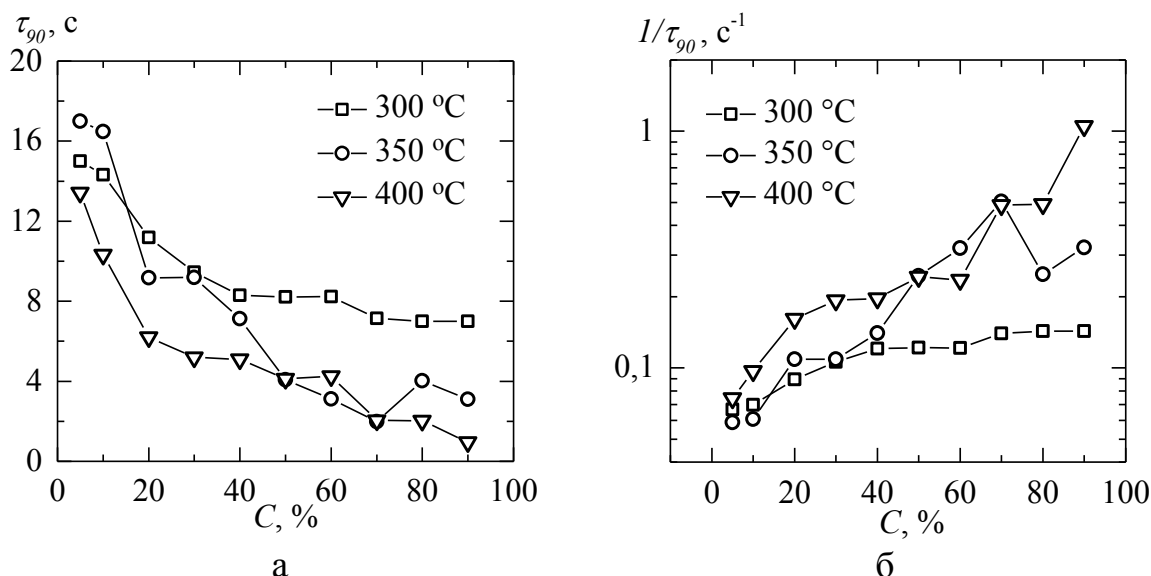


Рис. 6. Зависимость времени отклика образца от концентрации при различных рабочих температурах сенсора газа.

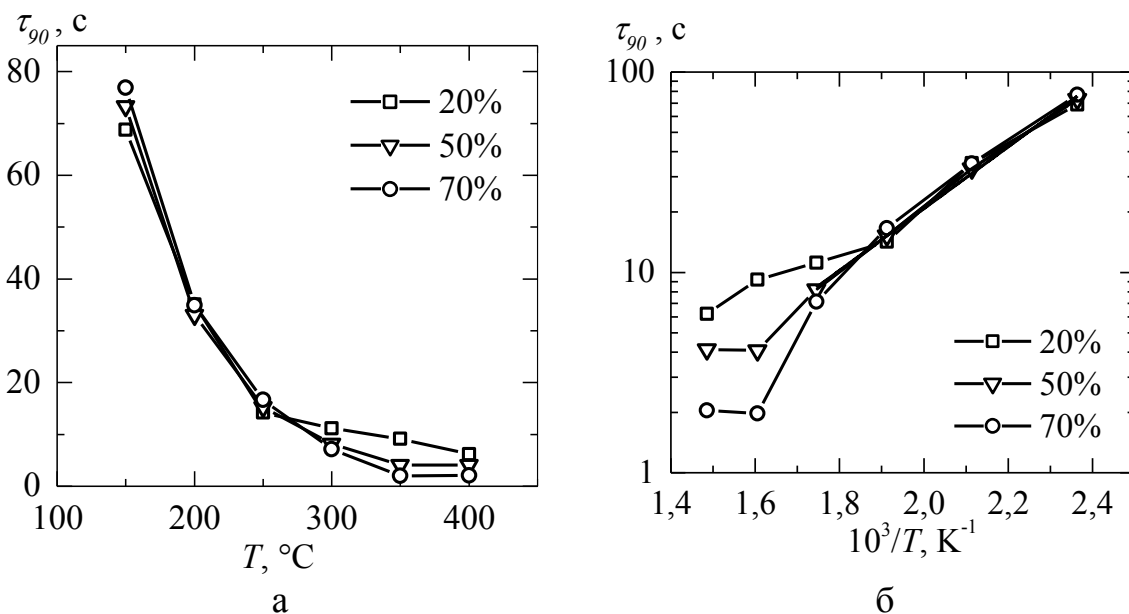


Рис. 7. Температурная зависимость времени отклика для разных концентраций изопропанола в пробах.

Температурная зависимость времени отклика сенсора при различных концентрациях изопропанола представлена на рис. 7. С увеличением рабочей температуры, время отклика сенсора уменьшалось, что может быть обусловлено термоактивацией адсорбционно-десорбционных и химических процессов на поверхности активного слоя сенсора. Экспериментально установлено, что зависимость времени отклика от температуры носит экспоненциальный характер, и может быть описана уравнением типа Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_a}{kT}}, \quad (8)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации отклика сенсора газа, k – постоянная Больцмана, T – рабочая температура сенсора.

Энергия активации ($E_a = 0,3$ эВ) в температурном диапазоне 100...300°C не зависит от содержания анализируемой примеси в пробе (см. рис. 7 б).

4. Заключение

Таким образом, в работе показано, что наноструктурированные слои диоксида олова, синтезированные золь-гель методом, чувствительны к присутствию паров изопропанола в воздухе. Температурная зависимость отклика сенсора газа имеет немонотонный характер с локальным максимумом при рабочей температуре порядка 350°C. Установлено, что в температурном диапазоне 300...400°C время отклика сенсора уменьшается с увеличением концентрации примесного газа в пробе. При увеличении рабочей температуры время отклика экспоненциально уменьшается, что может быть связано с термоактивационным характером адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности активного слоя сенсора, а также химического взаимодействия адсорбированных частиц кислорода и примесного газа.

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

Библиографический список:

1. **Korotcenkov, G.** Handbook of gas sensor materials / G. Korotcenkov. – New York: Springer-Verlag, 2013. – XIX, 442 p. DOI: 10.1007/978-1-4614-7165-3.
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. **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.
4. **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.
5. **Li, S.-H.** Highly sensitive gas sensor based on SnO_2 nanorings for detection of isopropanol / S.-H. Li, Z. Chu, F.-F. Meng et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 688. – Part B. – P. 712-717. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.07.248.
6. **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.
7. **Choi, P.G.** Improvement of sensing properties for SnO_2 gas sensor by tuning of exposed crystal face / P.G. Choi, N. Izu, N. Shirahata, Y. Masuda // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – V. 296. – Art. № 126655. – 8 p. DOI: 10.1016/j.snb.2019.126655.
8. **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.
9. **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.

10. **Редель, Л.В.** Компьютерный анализ сенсорных свойств наноструктурированных SnO_2 пленок.

1. Расчет проводимости газового сенсора на основе наночастиц SnO_2 / Л.В. Редель, С.Л. Гафнер // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 383-389. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.383.

11. **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.

12. Gas sensing fundamentals // In: Springer series on chemical sensors and biosensors. – V. 15; ed. by C.-D. Kohl, T. Wagner. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. – IX, 342 p. DOI: 10.1007/978-3-642-54519-1.

References:

1. Korotcenkov G. *Handbook of gas sensor materials*. New York, Springer-Verlag, 2013, 442 p. DOI: 10.1007/978-1-4614-7165-3.

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. 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).

4. 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).

5. Li S.-H., Chu Z., Meng F.-F. et al. Highly sensitive gas sensor based on SnO_2 nanorings for detection of isopropanol, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 688, part B, pp. 712-717. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.07.248.

6. Simakov V.V., Yakusheva O.V., Voroshilov A.S., Grebennikov A.I., Kisin V.V. Variation of the conductivity of a thin film of tin dioxide in response to stepwise gas sampling, *Technical Physics Letters*, 2006, vol. 32, no. 8, pp. 725-728. DOI: 10.1134/S1063785006080256.

7. Choi P.G., Izu N., Shirahata N., Masuda Y. Improvement of sensing properties for SnO_2 gas sensor by tuning of exposed crystal face, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, vol. 296, art. no. 126655, 8 p. DOI: 10.1016/j.snb.2019.126655.

8. 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).

9. Sigaev A.P., Averb 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).

10. Redel L.V., Gafner S.L., Komp'yuternyj analiz sensorykh svoystv nanostrukturirovannykh SnO_2 plenok.

1. Raschet provodimosti gazovogo sensora na osnove nanochastits SnO_2 [Computer analysis of the sensory properties of nanostructured SnO_2 films. 1. Calculation of conductivity in gas sensors based on SnO_2 nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2017, Issue 9, pp. 383-389. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.383. (In Russian).

11. 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.

12. *Gas sensing fundamentals*, Springer series on chemical sensors and biosensors, vol. 15, ed. by C.-D. Kohl, T. Wagner. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2014, IX, 342 p. DOI: 10.1007/978-3-642-54519-1.

Original paper

**DYNAMICS OF RESPONSE OF A SENSOR BASED ON A NANOSTRUCTURED TIN
DIOXIDE LAYER EXPOSED TO THE ISOPROPANOL VAPORS**

N.A. Klychkov, V.V. Simakov, I.V. Sinev, D.A. Timoshenko

Saratov State University, Saratov, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.708

Abstract: Nanostructured gas-sensitive tin dioxide films have been synthesized by sol-gel technology. A conductivity vs temperature dependence of a gas sensor into atmosphere of synthetic air has been investigated. A response vs temperature dependence of a gas sensor into atmosphere of isopropanol vapors with various concentrations has been investigated. Local minimum on the temperature dependence of the tin dioxide film conductivity in clean air atmosphere were observed. A decrease in conductivity with increase temperature in the range of 300...350 °C can be associated with a dissociation molecular form of the adsorbed oxygen. At temperatures above 350 °C, conductivity increases because of desorption of the atomic form of the adsorbed oxygen on the surface of gas-sensitive tin dioxide film. The greatest response value is achieved at a sensor temperature equal to 350 °C. It is proposed that the reason is a domination of the atomic form of the chemisorbed oxygen on the surface. The analysis of response time vs concentration and response time vs temperature of gas sensor has been carried out. Sensor response time decreases monotonically with increase admixture substance in gas-probes, apparently because of increase in adsorption rate admixture particles on the surface of gas-sensitive film. It was found that the dependence of the response time on the operating temperature has an Arrhenius form. This may be associated with thermally activated adsorption-desorption processes and heterogeneous chemical reactions on the surface of sensor active layer.

Keywords: *sol-gel method, nanostructured films, tin dioxide, gas sensor response time.*

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: 15.08.2021; после рецензирования/revised: 17.09.2021; принята/accepted 24.09.2021.