



УДК 620.3
doi: 10.21685/2587-7704-2024-9-2-15



Open
Access

RESEARCH
ARTICLE

Наноструктурная инженерия двухкомпонентной системы диоксид олова – диоксид кремния для сенсорных устройств обнаружения газов

Иван Викторович Сухов

Пензенский государственный университет, Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40
suhoviwan2012@mail.ru

Иван Алексеевич Филиппов

Пензенский государственный университет, Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40
iffilippoff@mail.ru

Надежда Дмитриевна Якушова

Пензенский государственный университет, Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40
yand93@mail.ru

Андрей Андреевич Карманов

Пензенский государственный университет, Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40
starosta07kml@mail.ru

Аннотация. Развита новые методы и подходы наноструктурной инженерии, основанные на комбинировании двухкомпонентных золь-гель-систем диоксид олова – диоксид кремния с различным временем созревания. Показано, что смешение пленкообразующих золь с различным временем созревания в заданном объемном соотношении обеспечивает получение тонких пленок с принципиально новым типом морфологии поверхности, включающей несколько уровней пространственной иерархии.

Ключевые слова: наноструктурная инженерия, сенсорные устройства обнаружения газов, широкозонные полупроводниковые оксиды

Финансирование: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01280, <https://rscf.ru/project/23-79-01280/>

Для цитирования: Сухов И. В., Филиппов И. А., Якушова Н. Д., Карманов А. А. Наноструктурная инженерия двухкомпонентной системы диоксид олова – диоксид кремния для сенсорных устройств обнаружения газов // Инжиниринг и технологии. 2024. Т. 9 (2). С. 1–5. doi: 10.21685/2587-7704-2024-9-2-15

Nanostructural engineering of a two-component tin dioxide – silicon dioxide system for sensor gas detection devices

Ivan V. Sukhov

Penza State University, 40 Krasnaya Street, Penza, Russia
suhoviwan2012@mail.ru

Ivan A. Filippov

Penza State University, 40 Krasnaya Street, Penza, Russia
iffilippoff@mail.ru

Nadezhda D. Yakushova

Penza State University, 40 Krasnaya Street, Penza, Russia
yand93@mail.ru

Andrey A. Karmanov

Penza State University, 40 Krasnaya Street, Penza, Russia
starosta07kml@mail.ru

Abstract. New methods and approaches of nanostructural engineering based on the combination of two-component sol-gel systems tin dioxide – silicon dioxide with different maturation time have



been developed. It is shown that the mixing of film-forming salts with different maturation times in a given volume ratio ensures the production of thin films with a fundamentally new type of surface morphology, including several levels of spatial hierarchy.

Keywords: nanostructural engineering, sensor devices for detecting gases, wide-band semiconductor oxides

Financing: the research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation No. 23-79-01280, <https://rscf.ru/project/23-79-01280/>

For citation: Sukhov I.V., Filippov I.A., Yakushova N.D., Karmanov A.A. Nanostructural engineering of a two-component tin dioxide – silicon dioxide system for sensor gas detection devices. *Inzhiniring i tekhnologii = Engineering and Technology*. 2024;9(2):1–5. (In Russ.). doi: 10.21685/2587-7704-2024-9-2-15

Известно, что принцип работы газовых сенсоров хеморезистивного типа заключается в изменении электрического сопротивления чувствительного элемента при химической адсорбции газов на поверхности газочувствительного материала (как правило, полупроводниковых оксидов металлов, например ZnO, SnO₂, In₂O₃ и др.) [1–3]. В зависимости от типа электропроводности оксида и окислительно-восстановительных свойств газов электрическое сопротивление может как увеличиваться, так и уменьшаться [4]. Важной особенностью данного типа сенсоров является их простота изготовления, низкая себестоимость, высокая селективность. В целом, работы в области создания газовых сенсоров ведутся уже несколько десятилетий, однако постоянно возникают задачи, для решения которых требуются устройства с существенно улучшенными параметрами, которые недостижимы с использованием известных технологий [5]. Так, в некоторых случаях необходимо одновременно поднять на новый уровень несколько характеристик, например чувствительность и быстродействие, селективность и возможность интеллектуального анализа многокомпонентных газовых смесей. При этом улучшение одной из характеристик неизбежно приводит к ухудшению другой, например рост чувствительности, в большинстве случаев сопровождается уменьшением селективности [6].

Целью настоящей работы является разработка рационального и научно обоснованного подхода определения оптимальных структурных параметров двухкомпонентной системы диоксид олова – диоксид кремния с точки зрения создания на ее основе сенсорных устройств обнаружения газов. В качестве основного структурного параметра на микроуровне рассматривается размер кристаллитов (зерен), а на макроуровне размер фрактальных агрегатов, образованных из кристаллитов в процессе самосборки и самоорганизации.

Достоверно установлено, что использование только мелких зерен в структуре металлооксидных наноматериалов не является оптимальным решением, так как для такого рода наноматериалов характерно слишком высокое сопротивление (десятки и сотни МОм, а в некоторых случаях ГОм) в кислородной атмосфере [7]. Кроме того, при определенных размерах зерна могут быть непроводящими даже при появлении восстанавливающего газа. Мелкие зерна зачастую обуславливают высокую плотность, т.е. низкую пористость металлооксидного наноматериала, а следовательно, большое время отклика и восстановления. Отдельной проблемой является термическая и временная нестабильность наноматериала [8]. Использовать только большие зерна и/или поры также не является оптимальным решением, так как в этом случае можно ожидать относительно высокое быстродействие и низкую чувствительность, так как при их спекании образуются области, которые не перекрываются. С точки зрения детектирования восстанавливающих газов оптимальными являются кристаллиты со средним размером, которые образуют перешейки с заданной площадью межкристаллических барьеров, эти перешейки закрыты или почти закрыты в кислородной атмосфере и открываются при контакте с анализируемым газом. Для окислительных газов оптимальными являются другие условия, согласно которым на воздухе каналы открыты, а при контакте с газом-аналитом они перекрываются.

Решение указанных задач возможно в рамках методов и подходов наноструктурной инженерии [9, 10]. В настоящей работе для управления указанными структурными параметрами предлагается использовать принципиально новые методы и подходы, основанные на комбинировании двухкомпонентных золь-гель систем диоксид олова – диоксид кремния с различным временем созревания.

Пленкообразующие золи готовились в рамках модифицированной золь-гель методики [11]. Схема проведенного эксперимента представлена на рис. 1. Следует отметить, что непосредственно



перед получением образцов в виде тонких пленок были подготовлены комбинированные золь-гель системы путем смешения зольей со временем созревания 1 ч и 24 ч в заданном соотношении 1:1, 1:2, 2:1. Тонкопленочные образцы готовили путем нанесения пленкообразующих зольей на подложки из окисленного монокристаллического кремния КЭФ (100) размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$ методом центрифугирования с последующим отжигом в воздушной атмосфере. Исследование морфологии поверхности образцов, полученных на основе комбинированных золь-гель систем, проводилось с помощью растрового электронного микроскопа VEGA3 SBH (Tescan).

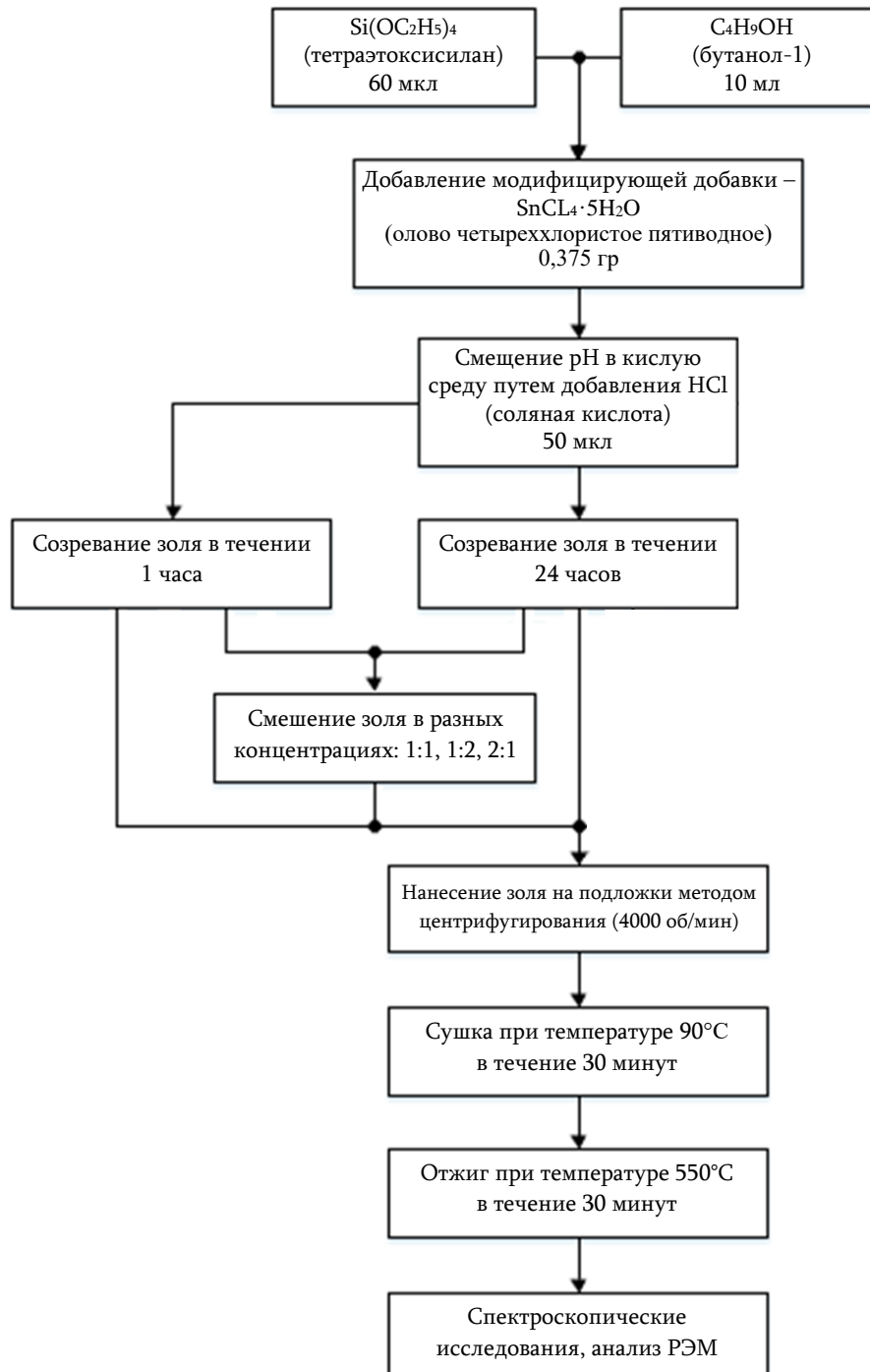


Рис. 1. Схема эксперимента по получению комбинированных двухкомпонентных золь-гельсистем диоксид олова – диоксид кремния

На рис. 2 представлены результаты исследования морфологии поверхности тонкопленочных образцов, полученных на основе комбинированных двухкомпонентных золь-гельсистем диоксид олова – диоксид кремния.

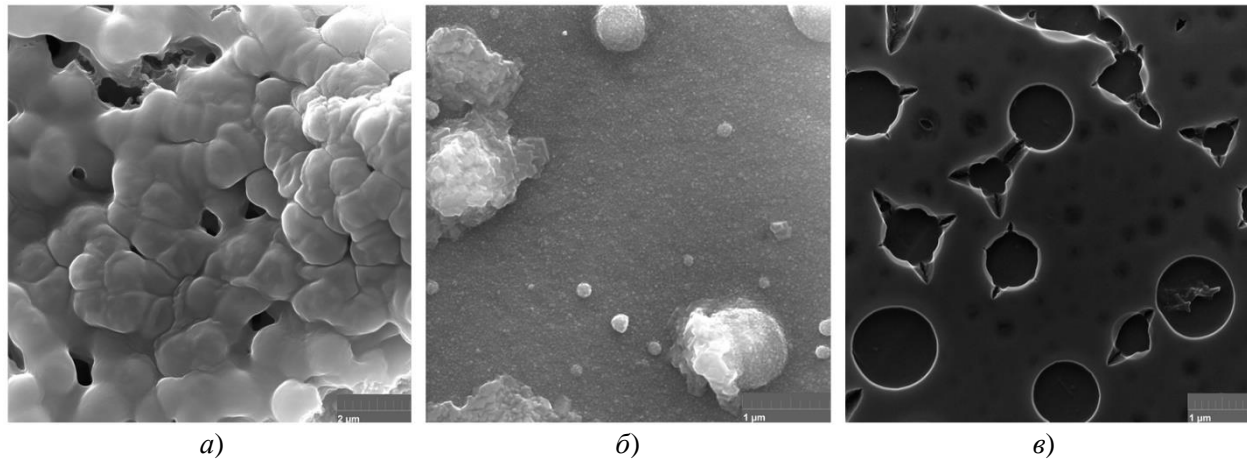


Рис. 2. РЭМ-изображения морфологии поверхности тонкопленочных образцов, полученных на основе комбинированных двухкомпонентных золь-гель систем диоксид олова – диоксид кремния при смешении пленкообразующих золь со временем созревания 1 ч и 24 ч в объемном соотношении: *a* – 1:1; *б* – 1:2; *в* – 2:1

Анализ полученных данных показывает, что смешение двухкомпонентных пленкообразующих золь в заданном объемном соотношении приводит к новому типу морфологии поверхности пленок диоксид олова – диоксид кремния, которая обладает дополнительными уровнями пространственной иерархии. По данным рис. 2, однозначно идентифицируется уровень наноструктур, образованный квазисферическими частицами диоксида олова – диоксида кремния, размером 100 нм и менее, и уровень микроструктур, основу которых составляют фрактальные агрегаты более крупного размера (500 нм и более). Достоверно механизм формирования такого рода структур не до конца ясен, однако, по всей видимости, новый тип распределения размеров фрактальных кластеров в пленкообразующем золе играет одну из ключевых ролей. Данные структуры, полученные на основе комбинированных золь-гель систем, полностью отвечают задачам наноструктурной инженерии и могут использоваться для создания высокочувствительных и быстродействующих сенсорных устройств обнаружения газов.

Список литературы

1. Fedorov F. Toward new gas-analytical multisensor chips based on titanium oxide nanotube array // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. № 1. P. 9732.
2. Abdelkarem K. Design of high-sensitivity La-doped ZnO sensors for CO₂ gas detection at room temperature // *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13. № 1. P. 18398.
3. Bhati V. S., Hojamberdiev M., Kumar M. Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review // *Energy Reports*. 2020. Vol. 6. P. 46–62.
4. Аверин И. А., Карманов А. А., Пронин И. А. Моделирование процессов газочувствительности полупроводниковых сетчатых композитов на основе SiO₂-SnO₂ // *Труды Международного симпозиума «Надежность и качество»*. 2012. Т. 1. С. 214–216.
5. Ivanishcheva A. P. The Application of Combined Visible and Ultraviolet Irradiation to Improve the Functional Characteristics of Gas Sensors Based on ZnO/SnO₂ and ZnO/Au Nanorods // *Chemosensors*. 2023. Vol. 11. № 3. P. 200.
6. Игошина С. Е., Аверин И. А., Карманов А. А. Моделирование газочувствительности пористых пленок на основе полупроводниковых оксидов // *Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета*. 2014. № 48. С. 115–119.
7. Simonenko N. P. Printing technologies as an emerging approach in gas sensors: Survey of literature // *Sensors*. 2022. Vol. 22. № 9. P. 3473.
8. Pronin I., Yakushova N., Averin I., Karmanov A., Moshnikov V., Dimitrov D. Development of a physical model of thermovoltaic effects in the thin films of zinc oxide doped with transition metals // *Coatings*. 2018. Т. 8. № 12. С. 433.
9. Korotcenkov G. Current trends in nanomaterials for metal oxide based conductometric gas sensors: Advantages and limitations. Part 1: 1D and 2D nanostructures // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 13. № 2. P. 237.
10. Korotcenkov G. Current trends in nanomaterials for metal oxide based conductometric gas sensors: Advantages and limitations. Part 1: Porous 2D Nanomaterials // *Nanomaterials*. 2023. Vol. 10. № 7. P. 1392.
11. Moshnikov V. A., Gracheva I. E., Kuznezov V. V., Maximov A. I., Karpova S. S., Ponomareva A. A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010. Vol. 356. № 37–40. P. 2020–2025.



References

1. Fedorov F. Toward new gas-analytical multisensor chips based on titanium oxide nanotube array. *Scientific Reports*. 2017;7(1):9732.
2. Abdelkarem K. Design of high-sensitivity La-doped ZnO sensors for CO₂ gas detection at room temperature. *Scientific Reports*. 2023;13(1):18398.
3. Bhati V.S., Hojamberdiev M., Kumar M. Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review. *Energy Reports*. 2020;6:46–62.
4. Averin I.A., Karmanov A.A., Pronin I.A. Modeling of gas sensitivity processes of semiconductor mesh composites based on SiO₂-SnO₂. *Trudy Mezhdunarodnogo simpoziuma «Nadezhnost' i kachestvo» = Proceedings of the International Symposium "Reliability and Quality"*. 2012;1:214–216. (In Russ.)
5. Ivanishcheva A.P. The Application of Combined Visible and Ultraviolet Irradiation to Improve the Functional Characteristics of Gas Sensors Based on ZnO/SnO₂ and ZnO/Au Nanorods. *Chemosensors*. 2023;11(3):200.
6. Igoshina S.E., Averin I.A., Karmanov A.A. Modeling of gas sensitivity of porous films based on semiconductor oxides. *Vestnik Rjazanskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Ryazan State Radio Engineering University*. 2014;(48):115–119. (In Russ.)
7. Simonenko N.P. Printing technologies as an emerging approach in gas sensors: Survey of literature. *Sensors*. 2022;22(9):3473.
8. Pronin I., Yakushova N., Averin I., Karmanov A., Moshnikov V., Dimitrov D. Development of a physical model of thermovoltaic effects in the thin films of zinc oxide doped with transition metals. *Coatings*. 2018;8(12):433.
9. Korotcenkov G. Current trends in nanomaterials for metal oxide based conductometric gas sensors: Advantages and limitations. Part 1: 1D and 2D nanostructures. *Nanomaterials*. 2020;13(2):237.
10. Korotcenkov G. Current trends in nanomaterials for metal oxide based conductometric gas sensors: Advantages and limitations. Part 1: Porous 2D Nanomaterials. *Nanomaterials*. 2023;10(7):1392.
11. Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V., Maximov A.I., Karpova S.S., Ponomareva A.A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010;356(37–40):2020–2025.

Поступила в редакцию / Received 18.03.2024

Принята к публикации / Accepted 18.04.2024