

Исследование электрофизических характеристик металлооксидных сенсоров на основе SnO₂ при заданных концентрациях ацетона

© С.А. Казаков¹, М.А. Гревцев¹, О.А. Арефьева², И.Э. Джагацпанян², А.О. Волчек²,
А.Ю. Шишкин²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² АО „НПО „Прибор“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kazakov59@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 26 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 19 июня 2024 г.

Принято к публикации 30 октября 2024 г.

Исследована стабильность электропроводности изготовленных по золь-гель-технологии металлооксидных газовых сенсоров на основе SnO₂ в лабораторном воздухе. В качестве модификаторов использовались различные оксиды: ZnO, BaO, CuO, NiO, V₂O₅, MoO₃. Также проведены измерения электропроводности полупроводниковых газовых датчиков при подаче на их поверхность заданных концентраций паров ацетона.

Ключевые слова: электропроводность, адсорбция, газовый сенсор, стабильность, чувствительность.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.23.59406.6411k

Исследование долговременной стабильности электрофизических характеристик полупроводниковых газовых металлооксидных сенсоров (МОС), предназначенных для определения летучих органических соединений, содержащихся в атмосферном воздухе, является одним из важных требований метрологического характера. Следует отметить, что в последнее время ведутся исследования по применению МОС в биомедицине для экспресс-диагностики широкого спектра заболеваний [1,2].

В настоящей работе исследовалась долговременная стабильность показаний МОС в лабораторном воздухе помещения в условиях постоянной температуры для композитных материалов на основе SnO₂ с добавками ZnO, BaO, CuO, NiO, V₂O₅, MoO₃ в количественном соотношении 1:0.035 (mass), изготовленных по золь-гель-технологии [3,4]. Мелкосерийная партия газовых сенсоров заданного состава в стандартных корпусах ТО-8 в количестве от 7 до 10 штук помещалась в камеру объемом 9 л. В экспериментах осуществлялась подача на газочувствительные элементы заданных концентраций паров ацетона. Выбор этого летучего органического соединения обусловлен тем, что ацетон является как токсичным веществом, контроль концентраций которого в атмосферном воздухе осуществляется на ряде производств, так и биомаркером различных заболеваний, связанных с нарушением работы печени и почек, отравлениями, эндокринными патологиями. Измерялась проводимость газочувствительного слоя композитного материала сенсора при постоянной температуре поверхности, задаваемой подачей общего напряжения питания на платиновые нагреватели датчиков. При этом из-за разницы в сопротивлениях нагревательных элементов датчиков температуры их газочувствительных слоев несколько различались и находились в диапазоне 400–450°С. Внесение заданного количества ацетона в камеру осуществлялось с помощью микрошприца

Hamilton. Расчет концентрации пробы внутри рабочей камеры проводился по формуле

$$C_V = \frac{V_l \rho_l RT}{MV_o P}, \quad (1)$$

где C_V — объемная концентрация вещества в камере [ppm], V_l — объем вещества в жидкой фазе [μl], ρ_l — плотность вещества в жидкой фазе [g/cm³], $R = 8.314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ — универсальная газовая постоянная, T — температура лабораторного воздуха в камере [K], M — молярная масса [g/mol], V_o — объем камеры [m³], P — атмосферное давление [kPa].

На рис. 1 приведены данные по стабильности показаний электрофизических характеристик сенсоров в лабораторном воздухе при их нагреве. Для данных, представленных на рис. 1, а, при некоторой заданной температуре поверхности коэффициент вариации показаний сенсоров в течение длительного времени (около месяца) составил менее 4%. С другой стороны, для составов SnO₂:NiO и SnO₂:V₂O₅ (рис. 1, б) наблюдается значительный дрейф электрофизических характеристик датчиков на воздухе при постоянной температуре, коэффициент вариации превышает 11%.

На рис. 2 показаны концентрационные зависимости чувствительности сенсоров $S = \frac{\sigma}{\sigma_0} - 1$, где σ — проводимость сенсора при подаче некоторой концентрации ацетона, σ_0 — проводимость сенсора в лабораторном воздухе. Наилучшей чувствительностью к ацетону обладают составы SnO₂:CuO и SnO₂:V₂O₅. Для аппроксимации концентрационных зависимостей для всех исследованных составов МОС использовалась степенная функция, характерная для моделей адсорбции газов, рассмотренных в работах [5–7].

Можно заключить, что в целом чувствительность исследованных сенсоров к ацетону невелика, значение чувствительности для них не превышает 0.5 для концентраций ацетона менее 400 ppm. Следует отметить,

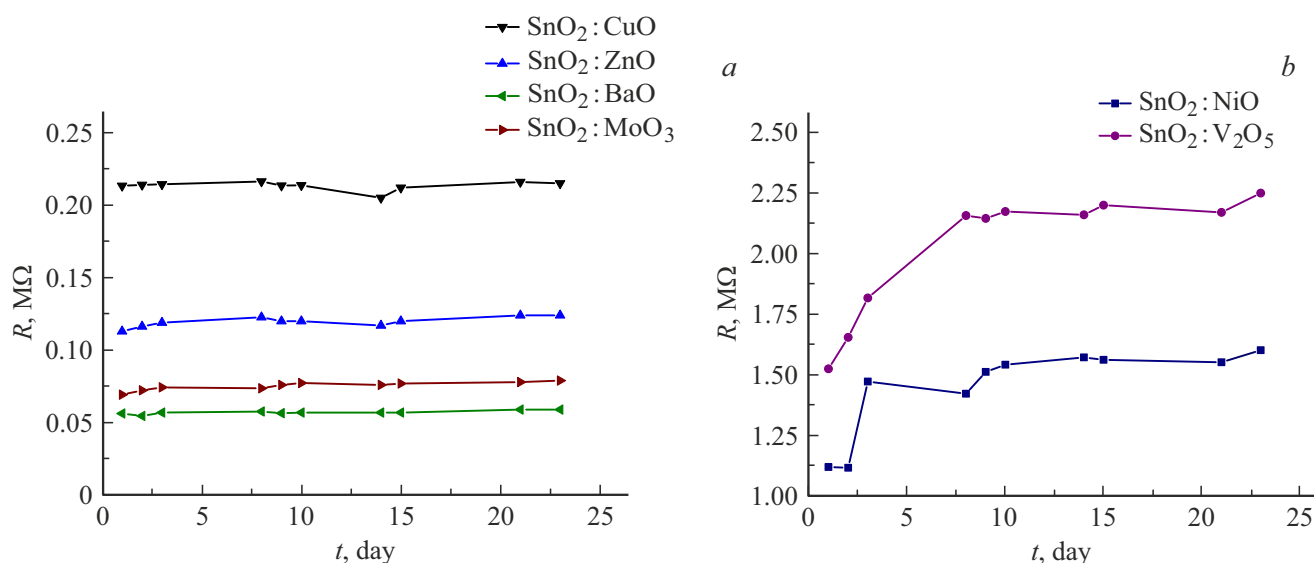


Рис. 1. Стабильность показаний электрофизических характеристик сенсоров в лабораторном воздухе.

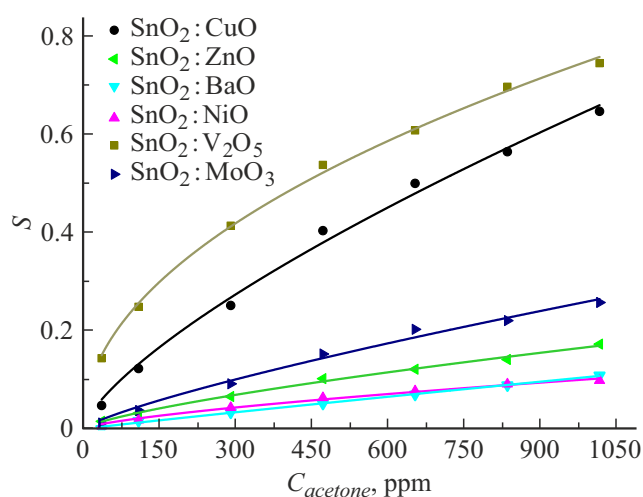


Рис. 2. Концентрационные зависимости чувствительности сенсоров к ацетону.

что полученный по той же технологии материал состава $SnO_2:CuO$ с добавкой 0.15% Pt имеет при подаче 50 ppm ацетона более высокую чувствительность, чем исследованный образец такого же состава ($SnO_2:CuO$) при подаче на него значительно бóльших концентраций ацетона (до 900 ppm).

Несмотря на приемлемую стабильность показаний на воздухе большей части образцов, чувствительности сенсоров к ацетону не хватает для использования в биомедицине, поскольку обычно рабочий диапазон концентраций составляет 1–100 ppm. Решением этой задачи может быть легирование SnO_2 некоторыми добавками, например Pt и Pd [8–10], с целью создания специфических центров адсорбции. С другой стороны, исследованный в настоящей работе сенсор состава

$SnO_2:CuO$ достаточно надежен для использования в качестве сигнализаторов превышения ПДК с.с. (предельно допустимой среднесуточной концентрации) и ПДК м.р. (предельно допустимой максимальной разовой концентрации).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Э.М. Гашимова, А.З. Темердашев, В.А. Порханов, И.С. Поляков, Д.В. Перунов, Журн. аналитической химии, **77** (7), 585 (2022). DOI: 10.31857/S0044450222070052 [E.M. Gashimova, A.Z. Temerdashev, V.A. Porkhanov, I.S. Polyakov, D.V. Perunov, J. Anal. Chem., **77** (7), 785 (2022). DOI: 10.1134/S106193482207005X].
- [2] Д.Е. Кульбакин, Е.В. Обходская, А.В. Обходский, Е.О. Родионов, В.И. Сачков, В.И. Чернов, Е.Л. Чойнзонов, Сиб. журн. клинической экспериментальной медицины, **38** (4), 260 (2023). DOI: 10.29001/2073-8552-2023-653
- [3] M. Ben Arbia, H. Helal, E. Comini, *Nanomaterials*, **14** (4), 359 (2024). DOI: 10.3390/nano14040359
- [4] М.В. Дуйкова, С.Э. Шконда, С.А. Казаков, М.А. Гревцев, Науч. приборостроение, **30** (4), 52 (2020). DOI: 10.18358/np-30-4-i5262
- [5] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов, *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (Наука, М., 1991), с. 113.
- [6] В.И. Гаман, *Физика полупроводниковых газовых сенсоров* (Изд-во науч.-техн. лит., Томск, 2012), с. 35.
- [7] С.А. Казаков, М.А. Гревцев, И.Э. Джагащянц, А.О. Волчек, Науч. приборостроение, **34** (1), 26 (2024).
- [8] S. Cui, J. Qin, W. Liu, *Chin. J. Anal. Chem.*, **51** (6), 100188 (2023). DOI: 10.1016/j.cjac.2022.100188

- [9] A.S. Mokrushin, I.A. Nagornov, Y.M. Gorban, T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, I.A. Arkhipushkin, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov, *Ceram. Int.*, **49** (11), 17600 (2023). DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.02.126
- [10] J. Zhang, L. Zhang, D. Leng, F. Ma, Z. Zhang, Y. Zhang, W. Wang, Q. Liang, J. Gao, H. Lu, *Sensors Actuators B*, **306**, 127575 (2020). DOI: 10.1016/j.snb.2019.127575