

Анализ чувствительности сенсоров на основе пленок La—SnO₂ к парам этанола

© В.А. Давиденко¹, Г.В. Толстяк², Е.М. Баян², В.В. Петров¹

¹ Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения Южного федерального университета, Таганрог, Россия

² Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: vvpetrov@sfedu.ru

Поступило в Редакцию 30 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 5 августа 2025 г.

Принято к публикации 12 августа 2025 г.

Изучены газочувствительные характеристики сенсоров газа на основе нанокристаллических пленок диоксида олова, модифицированного ионами La³⁺ с концентрацией 1, 3, 5 mol.%, полученных методом окислительного пиролиза. Исследование газочувствительных свойств к парам этанола с концентрацией 100 ppm проводилось при рабочих температурах 200–400 °C. Сенсоры газа на основе пленки 1La–99SnO₂ имеют наибольшие величины отклика к парам этанола при температуре 200–250 °C, а сенсоры на основе пленки 3La–97SnO₂ имеют наибольшие величины отклика при температуре 350–400 °C.

Ключевые слова: диоксид олова, оксид лантана, тонкие пленки, газочувствительные свойства, этанол.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.24.62101.7958

Диоксид олова (SnO₂) является одним из наиболее востребованных полупроводников *n*-типа благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам [1]. Одним из способов улучшения его характеристик является модификация различными оксидами металлов, в частности редкоземельных элементов, среди которых интересен лантан [2]. Модифицированные ионами La³⁺ пленки SnO₂ обладают газочувствительностью к углекислому газу [3,4]. Сенсоры ацетона на основе пленки SnO₂ с добавкой 2% лантана показывают в 9 раз более высокую величину отклика и практически мгновенный отклик при 350 °C [5]. Нанокомпозитные волокна на основе нанокристаллов La₂O₃ и SnO₂, сформированные методом электропрессинга [6], показывают величину отклика на этанол, равную 111 при рабочей температуре 250 °C, и имеют времена отклика и восстановления, равные 150 и 742 s соответственно. В работах [7,8] пленки SnO₂, модифицированные ионами La³⁺, были получены методом окислительного пиролиза. Этот метод позволяет формировать нанокомпозитные материалы, обладающие высокой чувствительностью [9]. Целью настоящей работы является исследование газочувствительных характеристик сенсоров на основе нанокристаллических пленок диоксида олова, модифицированного ионами La³⁺ с концентрацией 1, 3, 5 mol.%, при воздействии паров этанола.

Синтез искомых материалов методом окислительного пиролиза проводился в несколько этапов. В качестве исходных веществ использовали карбонат лантана (La₂(CO₃)₃), олово четыреххлористое пятиводное (SnCl₄ · 5H₂O), соляную и абиетиновую кислоты. Количество солей было взято из расчета формирования тонких пленок оксида олова (IV) с содержанием 1, 3, 5 mol.% лантана (III). Первый этап заключался в получении по методике, описанной ранее [7,8], промежуточного продукта, который представляет собой органи-

ческие соли Sn⁴⁺ и La³⁺. Полученные органические соли олова (IV) и лантана (III) растворяли в органическом растворителе. Таким образом получали прекурсоры для дальнейшего формирования пленок. На втором этапе прекурсоры методом формирования тонкой пленки наносили на сенсорную платформу. Сенсорная платформа представляла собой подложку из поликристаллического оксида алюминия, на рабочей стороне которой сформированы встречечно-штыревые платиновые измерительные электроды с расстоянием между ними около 100 μm. С нерабочей стороны сенсорная платформа содержала платиновый нагреватель с возможностью нагрева пленок до рабочих температур 600 °C. Сенсорные платформы были развернуты в стандартном корпусе TO-5. После высыхания на воздухе сформированный сенсор нагревали до 600 °C в течение 2 h с помощью пленочного нагревателя. Таким образом были получены пленки оксида олова (IV), содержащего 1, 3 или 5 mol.% La³⁺. Толщина пленок La—SnO₂ после отжига оценивалась методом стилусной профилометрии (Alfastep D-100, Kla-Tencor, США) и составляла 120 nm с погрешностью определения ±20 nm.

Фазовый состав пленок определяли методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ARL X'TRA, Швейцария). Все пики, присутствующие на рентгенограммах материалов, содержащих 1, 3, и 5 mol.% ионов La³⁺ (рис. 1), принадлежат тетрагональной кристаллографической фазе кассiterита (SnO₂). Средний размер частиц, оцененный по областям когерентного рассеяния и рассчитанный по формуле Шеррера, составил 21–24 nm.

Для изучения чувствительности сенсоров, изготовленных на основе пленок La—SnO₂, к парам этанола с концентрацией 100 ppm использовался многофункциональный стенд для измерения параметров газовых сенсоров [9]. Сенсоры помещались в измерительную камеру, после чего нагревались до заданной температуры. Затем

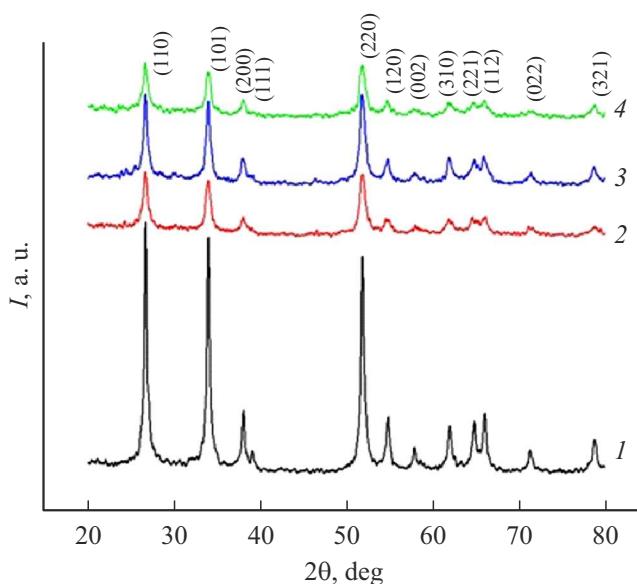


Рис. 1. Рентгенограммы чистого SnO_2 (1) и модифицированного ионами La^{3+} с концентрацией 1 (2), 3 (3) и 5 mol.% (4).

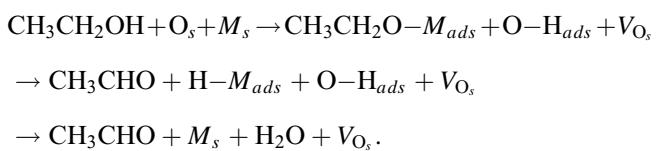
камеру последовательно продували потоком синтетического воздуха и смесью синтетического воздуха с парами этанола с концентрацией 100 ppm с расходом газа 200 ml/min. Последовательную подачу воздух—газ осуществляли несколько раз. Измерения проводились при рабочих температурах 200–400 °C. На рис. 2 представлена динамика двух откликов сенсоров La—SnO_2 с содержанием 1, 3 и 5 mol.% La^{3+} на пары этанола при температуре 400 °C.

При продувке воздухом фиксировались начальные значения сопротивления сенсоров (R_0). Далее осуществлялась продувка смесью воздуха и паров этанола (100 ppm), и сопротивление сенсоров уменьшалось. Когда показания стали стабильными, определялось сопротивление сенсора (R_{gas}). Отклик сенсора рассчитывался по формуле $S = R_0/R_{gas}$. Также определялись время отклика сенсоров на уровне 0.9 (t_{res}) и время восстановления сопротивления сенсора на уровне 0.1 (t_{rec}). Величины S , t_{res} , t_{rec} усреднялись по количеству произведенных измерений. Погрешность измерений была оценена в 5 %.

На рис. 3, а представлена зависимость отклика сенсора на воздействие паров этанола с концентрацией 100 ppm от содержания лантана в пленке La—SnO_2 для рабочих температур от 200 до 400 °C. На основании зависимости можно сделать вывод, что при рабочих температурах 200–250 °C величина отклика сенсоров на основе тонкой пленки 3La—97SnO₂ на 31–72 % меньше, чем у сенсоров на основе пленок с другими составами. При температурах 300–350 °C более высоким откликом (на 1–60 %) обладает пленка 1La—99SnO₂. При температуре 400 °C величина отклика сенсоров на основе 3La—97SnO₂ пленки на 17–21 % выше, чем у сенсоров

на основе пленок с другими составами. Это хорошо видно из зависимости отклика сенсоров от рабочей температуры (рис. 3, б). Следует отметить, что для сенсора на основе пленки SnO_2 , полученной по такой же технологии, но без добавления соединений лантана, отклик на этанол с концентрацией 100 ppm при 350 и 400 °C составлял 1.6 и 2.1 соответственно. При меньших температурах отклик отсутствовал.

Объяснить такое поведение можно, зная, что при температурах до 250–300 °C оксиды металлов содержат адсорбированные молекулы и ионы кислорода (O_2^-), а при более высоких температурах — ионы атомарного кислорода (O^{2-} и O^-) [10,11]. В работе [12] показано, что конверсия этанола на поверхности газочувствительных материалов зависит только от адсорбированного кислорода. Диссоциация этанола происходит через образование ионной связи между кислородом в молекуле и ненасыщенным атомом металла активного центра поверхности M_s , в то время как атом водорода этанола связывается с близлежащим анионом кислорода O_s :



Из перекомбинации M_{ads} — H и OH_{ads} образуются молекула H_2O , кислородная вакансия V_{O_s} и частично восстановленный атом металла M_s . Появление при температурах выше 250–300 °C большего количества ионов кислорода за счет диссоциации молекулы O_2 приводит к сдвигу реакции вправо — в сторону продуктов реакции. Наличие большого количества ионов металлов будет сдвигать реакцию влево, что объясняет невысокие величины отклика для сенсоров на основе пленки 5La—95SnO₂. Известно [7], что пленки 3La—97SnO₂ имеют максимальную величину поверхностного потенциала,

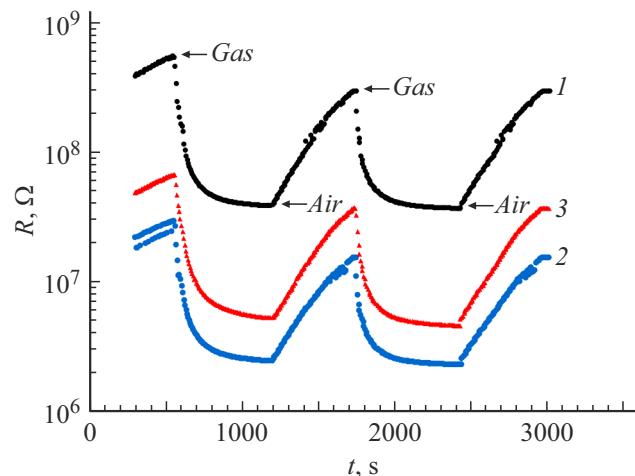


Рис. 2. Динамика изменения сопротивления сенсоров La—SnO_2 с содержанием La^{3+} 1 (1), 3 (2) и 5 mol.% (3) при воздействии паров этанола (100 ppm) при температуре 400 °C.

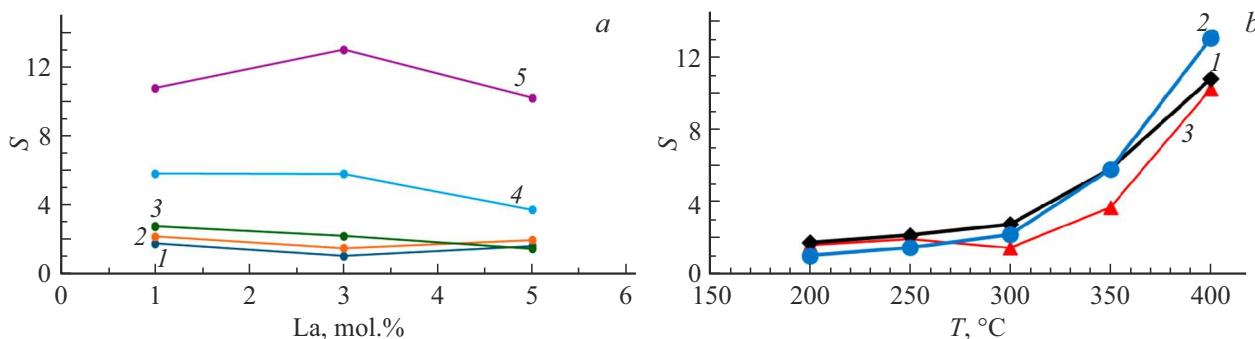


Рис. 3. Зависимость отклика сенсоров на воздействие паров этанола с концентрацией 100 ppm: *a* — от содержания лантана в пленке La—SnO₂ для рабочих температур 200 (1), 250 (2), 300 (3), 350 (4), 400 °C (5); *b* — от рабочей температуры для сенсоров на основе 1La—99SnO₂ (1), 3La—97SnO₂ (2), 5La—95SnO₂ (3).

равную 57.5 mV, что в 2.2–4.6 раза выше, чем у пленок других составов. Высокое поверхностное электрическое поле [9] способствует более высокому отклику сенсора на основе пленки 3La—97SnO₂ при более высокой температуре.

На рис. 4 представлены температурные зависимости времен отклика и восстановления сенсоров на основе пленок La—SnO₂. Для каждой температуры величины t_{res} и t_{rec} не сильно зависели от состава пленки, поэтому они были представлены одной кривой. Видно, что при температурах 300–350 °C происходит изменение адсорбционно-десорбционных механизмов, что также может объясняться существованием молекулярных и атомарных ионов кислорода в разных температурных диапазонах. В температурном диапазоне 200–300 °C величина t_{res} уменьшается в 1.26 раза, достигая минимального значения 230 s при 300 °C. Величина t_{rec} увеличивается в 3 раза, достигая максимального значения при этой же температуре. В температурном диапазоне 350–400 °C величины t_{res} и t_{rec} уменьшаются в 1.09 и 1.96 раза соответственно.

В настоящей работе изучены газочувствительные характеристики сенсоров газа на основе нанокристаллических пленок La—SnO₂, полученных методом окислительного пиролиза, при воздействии паров этанола с концентрацией 100 ppm. При рабочих температурах 200 °C наибольшие величины отклика (1.8) имел сенсор на основе пленки 1La—99SnO₂. Времена отклика и восстановления при этом составляли 290 и 340 s соответственно. Максимальные величины отклика (13) имел сенсор на основе пленки 3La—97SnO₂ при температуре 400 °C с временами отклика и восстановления 580 и 480 s соответственно.

Информация о вкладе авторов

В.А. Давиденко — формирование сенсоров газа, проведение измерений газочувствительности, написание текста статьи; Г.В. Толстяк — синтез материалов, РФА, написание текста статьи; Е.М. Баян — методология синтеза, анализ данных, написание и редактирование

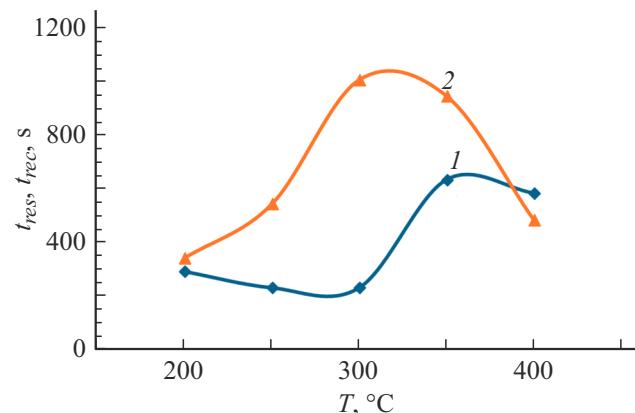


Рис. 4. Температурные зависимости времен отклика (1) и восстановления (2) сенсоров на основе пленок La—SnO₂.

текста статьи; В.В. Петров — концептуализация, финансирование, анализ данных, редактирование текста статьи.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00203 (<https://rscf.ru/project/24-29-00203/>) в Южном федеральном университете.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.P. Nascimento, H.C. Firmino, G.A. Neves, R.R. Menezes, Ceram. Int., **48** (6), 7405 (2022). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.123
- [2] M. Kumar, A. Rahman, J. Photochem. Photobiol. A, **452**, 115553 (2024). DOI: 10.1016/j.jphotochem.2024.115553
- [3] M. Andreev, V. Platonov, D. Filatova, E. Galitskaya, S. Polomoshnov, S. Generalov, A. Nikolaeva, V. Amelichev, O. Zhdaneev, V. Krivetskiy, Sensors, **21** (21), 7297 (2021). DOI: 10.3390/s21217297

- [4] Kh. Abdelkarem, R. Saad, A.M. El Sayed, M.I. Fathy, M. Shaban, H. Hamdy, *Sci. Rep.*, **13**, 18398 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-45196-y
- [5] N. Tammanoon, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul, A. Tuantaranont, S. Phanichphant, V. Yordsri, C. Liewhiran, *Sensors Actuators B*, **262**, 245 (2018). DOI: 10.1016/j.snb.2018.01.238
- [6] G. Li, J. Hou, M. Hilal, H. Kim, Z. Chen, Y. Cui, J.-H. Kim, Z. Cai, *Sensors*, **24**, 6839 (2024). DOI: 10.3390/s24216839
- [7] А.П. Старникова, В.В. Петров, Г.В. Толстяк, И.А. Гуляева, Е.М. Баян, *ФТТ*, **66** (12), 2105 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59571.6360PA [A.P. Starnikova, V.V. Petrov, G.V. Tolstyak, I.A. Gulyaeva, E.M. Bayan, *Phys. Solid State*, **66** (12), 2017 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.12.60177.6360PA].
- [8] Г.В. Толстяк, И.А. Гуляева, В.В. Петров, Е.М. Баян, *Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки*, **17** (3.2), 266 (2024). DOI: 10.18721/JPM.173.253
- [9] V.V. Petrov, A.P. Ivanishcheva, M.G. Volkova, V.Yu. Storozhenko, I.A. Gulyaeva, I.V. Pankov, V.A. Volochaev, S.A. Khuzezhov, E.M. Bayan, *Nanomaterials*, **12**, 2025 (2022). DOI: 10.3390/nano12122025
- [10] Y.-D. Wang, X.-H. Wu, Q. Su, Y.-F. Li, Z.-L. Zhou, *Solid-State Electron.*, **45** (2), 347 (2001). DOI: 10.1016/s0038-1101(00)00231-8
- [11] E. Comini, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, Z. Pan, G. Sberveglieri, Z.L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **108** (6), 1882 (2004). DOI: 10.1021/jp036693y
- [12] M. Stankova, X. Vilanova, J. Calderer, E. Llobet, J. Brezmes, I. Gràcia, C. Cané, X. Correig, *Sensors Actuators B*, **113**, 241 (2006). DOI: 10.1016/j.snb.2005.02.056