

И.А. Гуляева, А.П. Старникова, В.Ю. Стороженко,  
М.Г. Волкова, Е.М. Баян, В.В. Петров  
(Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, г. Таганрог, Россия)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ОКСИДОВ SnO<sub>2</sub> и ZnO

Создание газочувствительных сенсоров на основе наноразмерных пленочных материалов является важной задачей для большинства исследователей в связи с повышенным загрязнением атмосферы. Наиболее распространенными материалами для газочувствительных сенсоров являются полупроводниковые оксиды металлов, получаемые в виде пленок, таких как SnO<sub>2</sub> [1], ZnO, [2] и др., благодаря своей высокой чувствительности.

В качестве прекурсоров для получения тонких пленок состава 95%SnO<sub>2</sub>:5%ZnO методом пиролиза использовались дигидрат ацетата цинка Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, пентагидрат хлорида олова (IV) SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, ацетон, 1,4-диоксан, вода дистиллированная и органическая кислота.

На первом этапе синтеза получали из расплава промежуточные продукты – соли органической кислоты цинка и олова. На втором этапе проводилось растворение промежуточного продукта в органическом растворителе (1,4-диоксан) в нужном мольном соотношении. Подложки из различных материалов тщательно очищали от налета и грязи. Затем трехкратно наносили раствор промежуточного продукта на подложку методом налива. После нанесения раствора на подложку проводили сушку при температуре 120 °С в течение 20 мин. Термическую обработку образцов проводили на воздухе при нагревании со скоростью 10 град/мин, с выдержкой в течение 2 ч при заданной температуре 550 °С. Охлаждение пленок до комнатной температуры проводили вместе с муфельной печью.

В качестве прекурсоров для получения тонких пленок состава 95%SnO<sub>2</sub>:5%ZnO золь-гель методом были использованы изопропиловый спирт (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH), пентагидрат четыреххлористого олова (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) и гексагидрат нитрата цинка (Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O).

При приготовлении растворов растворяли навески солей в изопропиловом спирте, выдерживали до образования геля, после чего наносили на подготовленные поликоровые подложки, высушивая при комнатной температуре, а затем при 120 °С. Кратность нанесения со-

ставила 3 слоя, после чего проводили термическую обработку при температуре 550 °С в течение двух часов. Полученные пленки охлаждали при комнатной температуре. В дальнейшем, поверх пленок методом термического испарения в вакууме наносилась контактная V-Ni металлизация [3]. На рисунке 1 представлена фотография полученного образца тонкой пленки состава 95%SnO<sub>2</sub>:5%ZnO с нанесенной поверх нее контактной металлизацией.



Рисунок 1. – Пленка состава 95%SnO<sub>2</sub>:5%ZnO с контактной металлизацией

Электрофизические и газочувствительные свойства образцов пленок исследовались на установке для исследования электрофизических свойств сенсоров газов [4]. На рисунке 2 представлена температурная зависимость сопротивления (R) исследуемых образцов пленок.

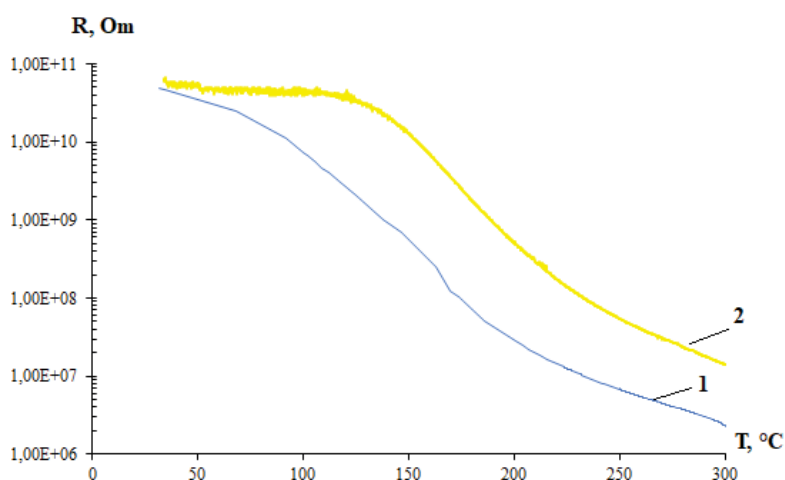


Рисунок 2. Температурная зависимость образцов, полученных золь-гель методом (1) и методом пиролиза (2) состава 95%SnO<sub>2</sub>:5%ZnO от сопротивления

Известно, что в области невысоких температур (область примесной проводимости) температурная зависимость концентрации носителей заряда определяется уравнением Аррениуса [5]:

$$n = A \cdot T^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активации при температурах 473–543 К,  $k$  – постоянная Больцмана.

Расчет энергии активации проводимости показал, что для диапазона температур 190 – 300 °С для пленок, полученных по золь-гель методу  $E_a$  составила 0,61 эВ, а для пленок, сформированных методом пиролиза 0,84 эВ.

Измерение газочувствительных свойств полученных образцов проводили при концентрации  $\text{NO}_2$  равной 50 ppm в синтетическом воздухе при рабочей температуре 200 °С. Исследования проводили на установке «Микрогаз-Ф». Смесь воздуха и  $\text{NO}_2$  вводили со скоростью потока 0,4 дм<sup>3</sup> / мин. Отклик образцов на основе пленки состава 95% $\text{SnO}_2$ :5% $\text{ZnO}$  на поликорковой подложке рассчитывали по формуле  $S = R_g / R_0$ .

На рисунке 3 представлены отклики образцов на влияние  $\text{NO}_2$  концентрацией 50 ppm, полученных золь-гель методом и методом пиролиза при 200 °С.

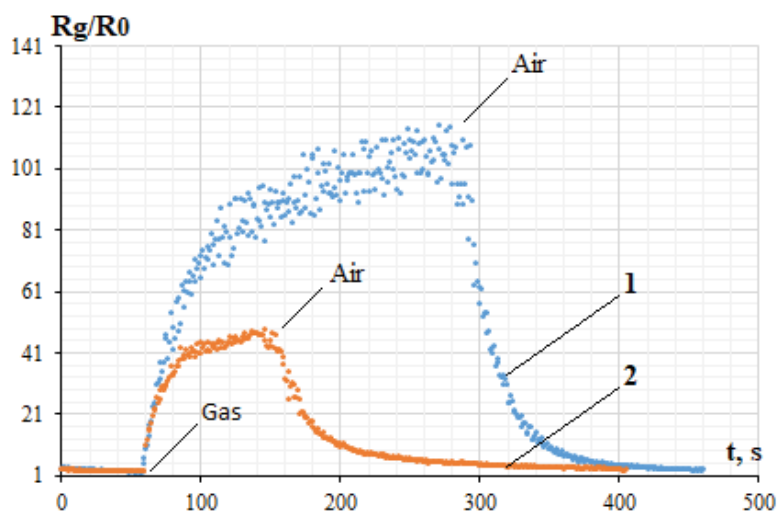


Рисунок 3. Отклик образцов на  $\text{NO}_2$  концентрацией 50 ppm, полученных золь-гель методом (1) и методом пиролиза (2) при 200 °С

В таблице 1 представлены значения показателей коэффициента газочувствительности, времени отклика и восстановления исследуемых образцов на основе пленки состава 95% $\text{SnO}_2$ :5% $\text{ZnO}$  на поликорковой подложке, полученных золь-гель методом и методом пиролиза при 200 °С.

Из рисунка и таблицы видно, что меньшая энергия активации проводимости золь-гель пленок приводит к увеличению более чем в 2 раза коэффициента чувствительности пленок по сравнению с пленками, полученными методом пиролиза. Однако время отклика существенно меньше для пленок, полученных вторым методом.

Таблица 1

	Золь-гель			Пиролиз		
	S	t <sub>откл</sub> , с	t <sub>восст</sub> , с	S	t <sub>откл</sub> , с	t <sub>восст</sub> , с
200 °С	106,5	188	484	46,7	100	237

Исследования газочувствительных свойств образцов на основе пленки состава 95%SnO<sub>2</sub>:5%ZnO показали, что при воздействии NO<sub>2</sub> концентрацией 50 ppm образцы, полученные золь-гель методом при рабочей температуре 200 °С, имеют коэффициент газочувствительности в 2 раза выше, чем образцы, полученные методом пиролиза. Причиной этого является более высокие значения энергии активации проводимости у образцов, полученных методом пиролиза. В то же время на отклика и восстановления у пленок, полученных методом пиролиза значительно меньше.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-07-00653 А.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Li N., Fan Y., Shi Y., Xiang Q., Wang X., Xu J. A low temperature formaldehyde gas sensor based on hierarchical SnO/SnO<sub>2</sub> nano-flowers assembled from ultrathin nanosheets: Synthesis, sensing performance and mechanism // *Sens. Actuators B Chem.* 2019, 294, 106–115.
2. Gong B., Shi T., Zhu W., Liao G., Li X., Huang J., Zhou T., Tang Z. UV irradiation-assisted ethanol detection operated by the gas sensor based on ZnO nanowires/optical fiber hybrid structure // *Sens. Actuators B Chem.* 2017, 245, 821–827.
3. Petrov V.V., Bayan E. M., Khubezhov S. A., Varzarev Yu. N., Volkova M G. Investigation of Rapid Gas-Sensitive Properties Degradation of ZnO–SnO<sub>2</sub> Thin Films Grown on the Glass Substrate // *Chemosensors* 2020, 8(2), 40.
4. Petrov, V.V., Starnikova, A.P., Varzarev, Y.N., Abdullin, K.A., Makarenko, D.P. Gas sensitive properties of ZnO nanorods formed on silicon and glass substrates// *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019, 703, 012038.
5. Шалимова К.В. Физика полупроводников. Изд. 2-е перераб. и доп. М.: Энергия, 1976.