

УДК 546.302; 543.272

© М. В. Дуйкова, С. Э. Шконда, С. А. Казаков, М. А. Гревцев, 2020

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НА АММИАК

Разработаны и синтезированы чувствительные к аммиаку материалы на основе диоксида олова. Произведена оценка степени дефектности структуры, исследованы кислотно-основные центры поверхности синтезированных материалов индикаторным методом. Установлена и проанализирована взаимосвязь хемосорбционных свойств синтезированных газочувствительных слоев сенсоров (газовый отклик на концентрационное воздействие аммиака) и структуры материала датчика. Новизна исследования заключается в представленном в работе комплексном подходе к созданию, разработке и изготовлению сенсоров на аммиак путем синтеза материала с наперед заданными свойствами с использованием сразу нескольких методов модернизации поверхности.

Кл. сл.: газоанализатор, полупроводниковый сенсор, детектирование аммиака, хемосорбция, дефектная структура, рентгеноструктурный анализ

ВВЕДЕНИЕ

Металлоксидные полупроводниковые газовые сенсоры широко используются для получения информации о загрязнении окружающей среды (техногенные и автотранспортные выбросы), оценки качества атмосферного воздуха (АQM), анализа воздуха в помещениях (выделения различных газов от оборудования, материалов и людей) [1, 2], для контроля физиологического состояния человека [3] по составу выдыхаемого им воздуха. Эти обстоятельства определяют актуальность разработки и изготовления материалов газочувствительных слоев сенсоров, обладающих высокой чувствительностью и селективностью к различным веществам. В качестве детектируемого газа был выбран аммиак, поскольку его индикация представляет собой особый интерес для медицины. Этот газ может быть биомаркером таких заболеваний, как острая и хроническая лучевая болезнь [4], почечная недостаточность (нефрит, атеросклероз почечных артерий, токсикоз и нефропатия беременных, токсическое поражение почек) [5, 6], воспалительный процесс в желудке (гастрит), в том числе инфекция *Helicobacter pylori* [7, 8] и т.д. Цель настоящей работы заключалась в получении чувствительных к аммиаку материалов на основе диоксида олова, легированного $\text{La}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pt}$ и $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3/\text{Pt}$.

При разработке и изготовлении нового материала датчика учитывалась специфичность контакта аммиака с поверхностью металлоксидного сенсора и на основании этого подбирались соот-

ветствующие легирующие добавки. Например, увеличение адсорбции аммиака на поверхности диоксида олова, а следовательно, усиление сенсорного отклика было достигнуто повышением числа адсорбционных кислотных центров при модифицировании поверхности катионами — более сильными кислотами Льюиса, чем Sn^{4+} [9]. Этим и был обусловлен выбор Mo^{6+} и V^{5+} в качестве легирующих добавок. Прирост кислотных центров был подтвержден индикаторным методом. На усиление сенсорных свойств синтезированного материала повлияла также дополнительная добавка катализатора, дисперсии металлической платины, и добавка 4 % La^{3+} , этот элемент за счет большого ионного радиуса 1.06 Å вносит значительный вклад в дефектность структуры SnO_2 -сенсора, в результате чего в материале образуются дополнительные адсорбционные центры, ответственные за проводимость образца и его газовую чувствительность

к тому или иному газу. Похожая по величине концентрация лантана в системах с диоксидом олова была ранее хорошо изучена с точки зрения газочувствительных свойств в работах доктора физико-математических наук В.В. Малышева [10].

В настоящей работе были использованы разные методы целенаправленного изменения поверхности МОС-сенсоров, которые были найдены при анализе литературных данных. Новизна представленной работы заключается в комплексном подходе к созданию сенсора, при синтезе материала использовалось сразу несколько разных методов модернизации поверхности МОС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полупроводниковые материалы на основе диоксида олова (SnO₂) были получены гидротермальным синтезом. Осаждение материала было проведено из раствора SnCl₄·5H₂O и соответствующих легирующих добавок (а именно: 4 % LaCl₃·7H₂O, в случае с ванадием использовалась соль Na₃VO₄·12H₂O, а с молибденом Na₂MoO₄·2H₂O) раствором аммиака до значения pH = 6.5–7.0 при комнатной температуре, при этом с помощью магнитной мешалки осуществлялось непрерывное перемешивание. Полученный осадок отделяли центрифугированием и тщательно отмывали от хлорид-ионов дистиллированной водой до исчезновения индикаторной реакции на ионы серебра (Ag⁺). Полученную в результате осаждения суспензию материала помещали в автоклав и выдерживали в течение 6 часов при температуре 180 °С. После этого суспензию высушивали, затем просеивали через никелевое сито и прокаливали в печи при 600 °С в течение 2 часов. Затем материал платинировали, с тем чтобы получить состав материала из расчета 0.15 % Pt.

Для исследования сенсорных электрофизических свойств синтезированные материалы наносились в виде пасты на микроэлектронный чип, имеющий закрытый автономный нагреватель, который представлял собой слой композиционного материала, состоящего из платинированных наноразмерных частиц оксида алюминия и боросиликатного стекла, нанесенных на диэлектрическую подложку. На поверхности чипа имелись платиновые электроды, между которыми и находился полупроводниковый газочувствительный слой датчика. Была проведена серия экспериментов по измерению проводимости сенсоров на воздухе при температуре подложки датчиков 415 °С, при этом в воздухе, содержался тестируемый газ. Для получения сравнительных характеристик разрабатываемых сенсоров, помимо аммиака с концентрацией 5.4 ppm тестировались и другие газы: 1.37 ppm метанола, 1.1 ppm сероводорода, 1.1 ppm диоксида

азота и 10 ppm метана. Величину чувствительности сенсора *S* определяли из значений проводимости датчика на воздухе *G*_{air} и в тестируемом газе *G*_g по формуле (1) из работы [11]:

$$S = (G_g - G_{air}) / G_{air}. \quad (1)$$

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по газовой чувствительности следующих материалов: SnO₂/La₂O₃/V₂O₅/Pt и SnO₂/La₂O₃/MoO₃/Pt.

Из табл. 1 видно, что значения газовой чувствительности синтезированных образцов газовых слоев датчиков на основе материала SnO₂/MoO₃/La₂O₃/Pt существенно выше, чем у аналогично изготовленного материала SnO₂/V₂O₅/La₂O₃/Pt по всем исследуемым газовым компонентам (метилловый спирт, сероводород, аммиак, диоксид азота и метан). Тем не менее селективность по отношению к аммиаку ярче выражена у ванадиевого материала. Следует отметить, что технология нанесения покрытий на диэлектрические подложки с последующей термической обработкой поверхности образцов в различных средах (инертной, вакуумной кислородсодержащей) приводит к формированию в объеме синтезируемого газочувствительного слоя межкристаллитных шеек (так называемой "проводящей сетки"), через которые осуществляется перенос основных носителей заряда полупроводника с величиной потенциального барьера проводимости, меньшей тепловой энергии *kT* (при этом выполняется закон Ома), что позволяет также изучать и энергетические характеристики образцов. Это подтверждено более ранними многочисленными исследованиями в области полупроводникового газового анализа [10, 12, 13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование материалов методом рентгенофазового анализа (РФА)

Распределение легирующих добавок наноразмерных компонентов в полупроводнике между объемом и поверхностью межкристаллических

Табл. 1. Чувствительность *S* материалов SnO₂/La₂O₃/V₂O₅/Pt и SnO₂/La₂O₃/MoO₃/Pt к различным компонентам микропримесей, содержащихся в атмосферном воздухе

Система	Компоненты микропримесей в воздухе				
	CH ₃ OH 1.37 ppm	H ₂ S 1.1 ppm	NH ₃ 5.4 ppm	NO ₂ 1.1 ppm	CH ₄ 10 ppm
SnO ₂ /MoO ₃ /La ₂ O ₃ /Pt	8	18	46	-21	20
SnO ₂ /V ₂ O ₅ /La ₂ O ₃ /Pt	6	1	17	-1	1

зерен основной фазы играет исключительно важную роль в формировании адсорбционных свойств наноконпозитов [14]. Для доказательства обнаруженного нами эффекта изменения чувствительности образцов в зависимости от состава вводимого модификатора, а также для определения структуры синтезированных материалов были проведены дополнительные рентгеновские исследования для определения фазового состава полученных газочувствительных материалов. Описание методики измерений можно найти в работах [15, 16], расшифровку полученных данных производили с использованием известных методик и формул расчета параметров кристаллической решетки полупроводникового оксида металла с соответствующей легирующей добавкой, а также с использованием "библиотеки" рентгеновских спектров особо чистых образцов исследованных нами систем. Для синтезированных нами систем было обнаружено изменение параметров элементарной ячейки кристаллической решетки диоксида олова (см. спек-

тры на рис. 1, 2) по сравнению с имеющимися библиотечными данными. Этот факт свидетельствует о внедрении легирующих добавок используемого нами модификатора в структуру кристаллической решетки диоксида с увеличением дефектности системы.

Зная параметры решетки " a ", " c " и величину области когерентного рассеивания (ОКР (L)), можно рассчитать степень дефектности полученной структуры (V — эквивалентный объем) по известной из работы [17] формуле (2):

$$V = 1 - (L - 2A)^3 / L^3, \quad (2)$$

где $A = (a^2 \cdot c)^{1/3}$ — эквивалентный для диоксида олова размер ребра кубической решетки, " a " и " c " — полученные в эксперименте параметры кристаллической решетки при обработке рентгеновских данных (см. рис. 1 и рис. 2), L — область когерентного рассеивания рентгеновского излучения. Полученные результаты расчетов сведены в табл. 2.

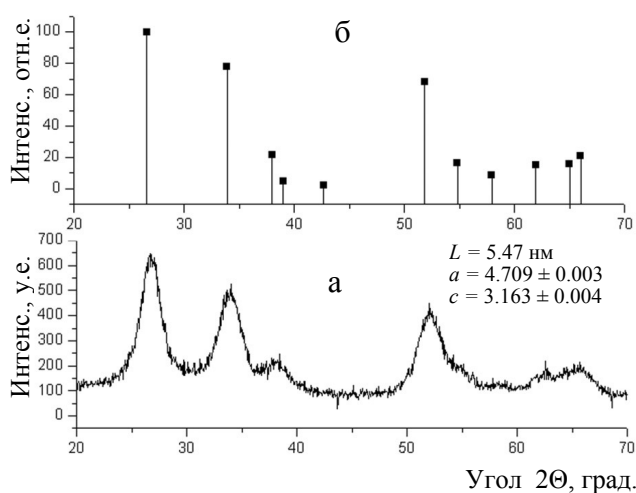


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Pt}$. а — полный спектр, б — базовые пики спектра

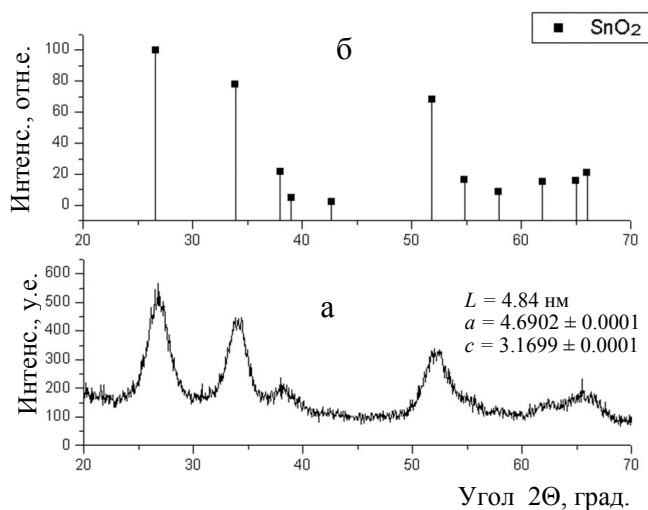


Рис. 2. Дифрактограмма образца $\text{SnO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Pt}$. а — полный спектр, б — базовые пики спектра

Табл. 2. Параметры исследуемых материалов, полученные методом РФА

Система	a , Å	c , Å	L , нм	V , %
$\text{SnO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3/\text{Pt}$	4.7090	3.1630	5.47	38.7577
$\text{SnO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pt}$	4.6902	3.1699	4.84	42.8384

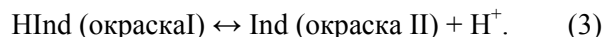
Отдельные фазы введенных нами легирующих добавок не детектируются на дифрактограммах (см. рис. 1, 2), что свидетельствует об образовании твердого раствора. Уширение линий интенсивности фазы SnO₂ связано с увеличением дефектности исходной (до легирования) структуры полупроводника.

Таким образом, данные системы представляют собой твердые растворы, причем наибольшая степень дефектности синтезированного материала проявляется в структурах с ванадием (см. табл. 2). Этот результат может быть объяснен сравнением радиусов ионов, входящих в полученные системы: Sn⁺⁴ — 0.69 Å, Mo⁺⁶ — 0.65 Å, V⁺⁵ — 0.54 Å. Можно заключить, что относительно ионного радиуса олова введение модификатора на основе ванадия будет приводить к большей степени дефектности структуры, по сравнению с модификаторами на основе молибдена. Это подтверждается численными значениями полученных параметров синтезированных материалов (см. табл. 2).

Анализ кислотно-основных центров и прогнозирование электрофизических и хемосорбционных свойств материалов

Исследование распределения хемосорбционных центров по донорно-акцепторным свойствам проводилось методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями величины pKa, характеризующей переход между кислотной и основной формами индикатора, кото-

рый сопровождается изменением окраски (3):



С этой целью проведены спектрофотометрические исследования оптической плотности водного раствора индикатора заданной концентрации (D_0). Получены спектрофотометрические данные аналогичного раствора, содержащего навеску исследуемого вещества заданной массы, взаимодействующего с растворителем и адсорбирующего индикатор (D_1), а также спектрофотометрические данные раствора индикатора, добавленного к растворителю, декантированному после контакта с навеской вещества (D_2). Концентрация активных поверхностных центров с соответствующим используемому индикатору значением pKa рассчитывалась по формуле (4), используемой в работах [18], [19]:

$$q(pKa) = \left| \left| D_0 - D_1 \right| / m_1 \pm \left| D_0 - D_2 \right| / m_2 \right| \cdot C_{ind} \cdot V_{ind} / D_0, \quad (4)$$

где C_{ind} — концентрация индикатора в растворе; V_{ind} — объем раствора индикатора, взятый для анализа; m_1 и m_2 — близкие по величине массы навесок при определении величин D_1 и D_2 соответственно; знак "+" соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , знак "-" — однонаправленному.

Для исследуемых систем были рассчитаны концентрации кислотно-основных центров, их расположение слева направо соответствует увеличению донорных свойств материалов (см. рис. 3).

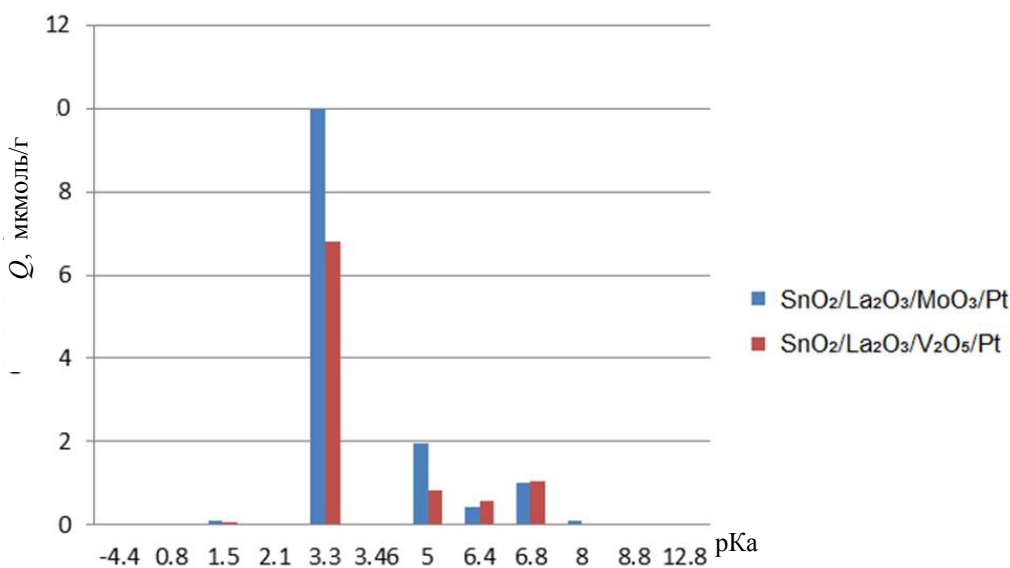


Рис. 3. Содержание поверхностных центров с различными значениями pKa для синтезированных материалов SnO₂/La₂O₃/MoO₃/Pt и SnO₂/La₂O₃/V₂O₅/Pt

Анализируя полученные данные, представленные на рис. 3, можно отметить, что у системы $\text{SnO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3/\text{Pt}$ кислотные центры Бренстеда развиты лучше, чем у материала $\text{SnO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pt}$, особенно хорошо это видно при значении $\text{pK}_a = 3.3$. Следовательно, сенсорные свойства $\text{SnO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3/\text{Pt}$ по отношению к аммиаку должны быть выражены ярче. Этот вывод согласуется с результатами эксперимента (см. табл. 1).

ВЫВОДЫ

В ходе работы синтезированы и исследованы новые газочувствительные материалы на основе диоксида олова — системы $\text{SnO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3/\text{Pt}$ и $\text{SnO}_2/\text{La}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pt}$. В экспериментах по измерению проводимости в различных средах (аммиак, сероводород, метанол, метан и диоксид азота в атмосферном воздухе) установлена взаимосвязь между электрофизическими, хемосорбционными и кристаллографическими свойствами синтезированных веществ на основе диоксида олова и содержанием модификатора. Различные методы анализа позволили изучить дефектную структуру полученных материалов, в том числе оценить содержание кислотно-основных центров на поверхности полупроводника. По-видимому, на основе сопоставления значений концентрации кислотно-основных центров для систем с различными модификаторами можно сделать однозначный вывод в пользу выбора одной из систем под задачи определения конкретной примеси.

Прогнозируемая газовая чувствительность по отношению к аммиаку подтверждена экспериментально путем сопоставления между собой нескольких методов анализа материала (использован комплексный подход), что свидетельствует о достоверном выборе легирующих добавок. Таким образом, есть основания полагать, что разработанные газочувствительные материалы могут успешно конкурировать с традиционными металлоксидными сенсорами в части определения концентраций аммиака в атмосферном воздухе.

Благодарности

Выражается благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 18-03-00660 А, за частичную поддержку данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгополов Н.В., Яблоков М.Ю. "Электронный нос" — новое направление индустрии безопасности // Мир и безопасность. 2007. № 3. С. 54–59.
2. Shirasu M., Touhara K. The scent of disease: volatile or-

ganic compounds of the human body related to disease and disorder // J Biochem. 2011. Vol. 150, no. 3. P. 257–266. DOI: 10.1093/jb/mvr090

3. Степанов Е.В. Методы высокочувствительного газового анализа молекул-биомаркеров в исследованиях выдыхаемого воздуха // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. 2005. Т. 61. С. 5–47.
4. Туинов Л.А., Кустов В.В. Продукты метаболизма при радиационном поражении. М.: Атомиздат, 1980. 104 с.
5. Скруцкий В.А. Эндогенные летучие соединения — биологические маркеры в физиологии и патологии человека и методы их определения. Научно-технический отчет. Институт океанологии РАН, 1994. 75 с.
6. Hunt R.D. Measurements of partial pressure of ammonia in breath and arterial blood: evidence for secretion of ammonia into expired gas by metabolism of monoamines in the Lung. Ph.D. Dissertation. Gainesville, 1976. 154 p.
7. Tsuji S., Kawano S., Tsujii M., Takei Y., Tanaka M., Sawako H., Nagano K., Fusamoto K., Kamada T. Helicobacter pylori extract stimulates inflammatory nitric oxide production // Cancer Lett. 1996. Vol. 108, no. 2. P. 195–200. DOI: 10.1016/S0304-3835(96)04410-2
8. Дмитриенко М.А., Гинак А.И. Аммиак как газообразный биомаркер инфекции helicobacterpylori // Известия СПбГТИ (ТУ). 2016. № 33(59). С. 56–63. URL: <http://science.spb.ru/files/IzvetiyaTI/2016/33/articles/12/files/assets/basic-html/page-1.html#>
9. Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров // Успехи химии. 2013. Т. 82, № 10. С. 917–941. DOI: 10.1070/RC2013v082n10ABEN004366
10. Малышев В.В. Газочувствительность полупроводниковых оксидов металлов как результат химических превращений и химических реакций на каталитически активных поверхностях. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М., 2008. 48 с.
11. Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гаськов А.М., Паныч Т. Наноконпозиаты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2007. Т. 51, № 6. С. 61–70. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2007-6/61.pdf>
12. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
13. Румянцева М.Н. Химическое модифицирование и сенсорные свойства нанокристаллического диоксида олова. Дис. ... д-ра хим. наук. М., 2009. 329 с.
14. Румянцева М.Н., Сафонова О.В., Булова М.Н. и др. Примеси в нанокристаллическом диоксиде олова // Известия РАН. Сер. Хим. 2003. Т. 52, № 6. С. 1151–1171. DOI: 10.1023/A:1024916020690
15. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография, т. 1. М.: Наука, 1979. 384 с.
16. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ. М.: Металлургия, 1970. 368 с.
17. Шаренкова Н.В., Каминский В.В., Петров С.Н. Разме-

ры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения в тонких пленках SmS и их визуализация // Журнал технической физики. 2011. Т. 81, № 9. С. 144–146. URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/10424>

18. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 183 с.
19. *Ларионов, М.И.* Исследование кислотно-основных и адсорбционных свойств веществ оксидной природы. Дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2016. 169 с.

АО "Научно-производственное объединение "ПРИБОР", Санкт-Петербург (Дуйкова М.В., Шконда С.Э.)

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург (Казаков С.А., Гревцев М.А.)

Контакты: Дуйкова Маргарита Вадимовна,
mduykova@bk.ru

Материал поступил в редакцию 18.09.2020

MANUFACTURING AND RESEARCH OF METAL OXIDE SEMICONDUCTOR GAS SENSORS FOR AMMONIA

M. V. Duykova¹, S. E. Shkonda¹, S. A. Kazakov², M. A. Grevtsev²

¹Scientific and Production Association PRIBOR, JSC, Saint Petersburg, RF

²Ioffe Physical Technical Institute of the RAS, Saint Petersburg, RF

Ammonia-sensitive materials based on tin dioxide have been developed and synthesized. The degree of structural defects was evaluated, and the acid-base surface centers of synthesized materials were studied using the indicator method. The relationship between the chemisorption properties of synthesized gas-sensitive sensor layers (gas response to the concentration effect of ammonia) and the structure of the sensor material is discovered and analyzed. The novelty of the research is the integrated approach presented in this paper to the creation, development and manufacture of sensors for ammonia by synthesizing a material with pre-set properties using several methods of surface modernization simultaneously.

Keywords: gas analyzer, semiconductor sensor, ammonia detection, chemisorption, defective structure, x-ray diffraction analysis

INTRODUCTION

Metal oxide semiconductor gas sensors are widely used to obtain information on environmental pollution (man-made and vehicle emissions), air quality monitoring (AQM), indoor air analysis (emissions of various gases from equipment, materials and people) [1, 2], to control the physiological state of a person [3] by the composition of the air he exhales. These circumstances determine the relevance of the development and manufacture of materials for gas-sensitive layers of sensors with high sensitivity and selectivity to various substances. Ammonia was chosen as the gas to be detected, since its indication is of particular interest for medicine. This gas can be a biomarker of diseases such as acute and chronic radiation sickness [4], renal failure (nephritis, atherosclerosis of the renal arteries, toxicosis and nephropathy of pregnant women, toxic kidney damage) [5, 6], inflammation in the stomach (gastritis), including *Helicobacter pylori* infection [7, 8] etc. The aim of this work was to obtain ammonia-sensitive materials based on tin dioxide doped with $\text{La}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pt}$ и $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3/\text{Pt}$.

During the development and manufacture of the new sensor material, the specificity of the contact of ammonia with the surface of the metal-oxide sensor (MOS) was taken into account, and on the basis of this, the appropriate alloying additives were selected. For example, an increase in the adsorption of ammonia on the surface of tin dioxide, and, consequently, an increase in the sensory response was achieved by an increase in the number of adsorption acid sites during surface modification with cations — stronger Lewis acids than Sn^{4+} [9]. This was the reason for the choice of Mo^{6+} and V^{5+} as alloying additions. The increase in acid centers was confirmed with the use of the indica-

tor. The enhancement of the sensory properties of the synthesized material was also influenced by the addition of a catalyst, dispersion of metallic platinum, and the addition of 4 % La^{3+} . The latter element, due to the large ionic radius of 1.06 Å, makes a significant contribution to the defectiveness of the structure of the SnO_2 sensor, as a result of which additional adsorption centers are formed in the material responsible for the conductivity of the sample and its gas sensitivity to this or that gas. Similar in magnitude, the concentration of lanthanum in systems with tin dioxide was previously well studied from the point of view of gas-sensitive properties in the works of V.V. Malyshev, D.Sc. in Physical and Mathematical Sciences [10].

In this work, we used different methods of purposefully changing the surface of MOS sensors, which were discovered when analyzing scientific data. The novelty of the presented work is an integrated approach to the creation of a sensor; when synthesizing the material, several different methods of modernizing the MOS surface were used simultaneously.

EXPERIMENTAL PART

Tin dioxide (SnO_2)-based semiconductor materials were obtained by hydrothermal synthesis. The material was deposited from $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution and the corresponding alloying additions (namely: 4 % $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, in the case of vanadium $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ salt was used, and in the case of molybdenum $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was used) with ammonia solution to $\text{pH} = 6.5-7.0$ at room temperature, while continuous stirring was carried out using a magnetic stirrer. The resulting precipitate was separated by centrifugation and thoroughly washed from chloride ions with dis-

Tab. 1. Sensitivity of *S* materials SnO₂/La₂O₃/V₂O₅/Pt and SnO₂/La₂O₃/MoO₃/Pt to various components of trace impurities contained in the atmospheric air

System	System components of micro-impurities in the air				
	CH ₃ OH 1.37 ppm	H ₂ S 1.1 ppm	NH ₃ 5.4 ppm	NO ₂ 1.1 ppm	CH ₄ 10 ppm
SnO ₂ /MoO ₃ /La ₂ O ₃ /Pt	8	18	46	-21	20
SnO ₂ /V ₂ O ₅ /La ₂ O ₃ /Pt	6	1	17	-1	1

tilled water until the indicator reaction for silver ions (Ag⁺) disappeared. The resulting material suspension was placed in an autoclave and kept for 6 hours at 180 °C. After that, the suspension was dried, then sieved through a nickel sieve and calcined in a stove at 600 °C for 2 hours. The material was then platinized to obtain a material composition at a rate of 0.15 % Pt.

To study the sensor electrophysical properties, the synthesized materials were applied in the form of a paste on a microelectronic chip with a closed autonomous heater, which was a layer of a composite material consisting of platinized nanosized particles of aluminum oxide and borosilicate glass deposited on a dielectric substrate. On the surface of the chip there were platinum electrodes, between which there was a semiconductor gas-sensitive layer of the sensor. A series of experiments was carried out to measure the conductivity of sensors in air at a sensor substrate temperature of 415 °C, while the air contained the test gas. To obtain comparative characteristics of the sensors being developed, in addition to ammonia with a concentration of 5.4 ppm, other gases were tested: 1.37 ppm methanol, 1.1 ppm hydrogen sulfide, 1.1 ppm nitrogen dioxide, and 10 ppm methane. The value of the sensor sensitivity *S* was determined on the basis of the values of the sensor conductivity in air *G*_{air} and in the test gas *G*_g by formula (1) from [11]:

$$S = (G_g - G_{air}) / G_{air}. \quad (1)$$

Table 1 shows the experimental data on the gas sensitivity of the following materials: SnO₂/La₂O₃/V₂O₅/Pt and SnO₂/La₂O₃/MoO₃/Pt.

The table shows that the values of the gas sensitivity of the synthesized samples of the gas layers of sensors based on the SnO₂/MoO₃/La₂O₃/Pt material are significantly higher than for a similarly manufactured SnO₂/V₂O₅/La₂O₃/Pt material for all investigated gas components (methyl alcohol, hydrogen sulfide, ammonia, nitrogen dioxide and methane). Nevertheless, the selectivity with respect to ammonia is more pronounced for the vanadium material. It should be noted that the technology of deposition of coatings on di-

electric substrates with subsequent heat treatment of the surface of the samples in various media (inert, vacuum oxygen-containing) leads to the formation of intercrystalline necks inside the synthesized gas-sensitive layer (the so-called "conductive mesh") through which the transfer of the main charge carriers of a semiconductor with a volume of potential conductivity barrier lower than the thermal energy *kT* (in this case, Ohm's law is fulfilled), which also makes it possible to study the energy characteristics of the samples. This is confirmed by earlier numerous studies in the field of semiconductor gas analysis [10, 12, 13].

THE DISCUSSION OF THE RESULTS

Study of materials by method of X-ray phase analysis (XRPA)

Distribution of dopants of nanosized components in a semiconductor between the bulk and surface of intercrystalline grains of the main phase plays an extremely important role in the formation of the adsorption properties of nanocomposites [14].

To prove the effect of the change in the sensitivity of the samples, which we discovered, depending on the composition of the introduced modifier, as well as to determine the structure of the synthesized materials, additional X-ray studies were carried out to determine the phase composition of the obtained gas-sensitive materials. A description of the measurement technique can be found in [15, 16], the interpretation of the data obtained was carried out using known methods and formulas for calculating the crystal lattice parameters of a semiconductor metal oxide with an appropriate dopant, as well as using a library of X-ray spectra of ultrapure samples of the studied systems. For the systems we synthesized, a change in the unit cell parameters of the crystal lattice of tin dioxide (see the spectra in Fig. 1 and Fig. 2) was found in comparison with the available library data. This fact indicates the incorporation of dopants of the modifier used by us into the structure of the crystal lattice of the dioxide with an

increase in the defect content of the system.

Knowing the lattice parameters "a", "c" and the size of the coherent scattering region (CSR (L)), one can calculate the degree of defectiveness of the resulting structure (V is the equivalent volume) according to the formula (2) known from [17]:

$$V = 1 - (L - 2A)^3 / L^3, \quad (2)$$

where $A = (a^2 \cdot c)^{1/3}$ is the equivalent size of the edge of the cubic lattice for tin dioxide, "a" and "c" are the crystal lattice parameters obtained in the experiment during the processing of X-ray data (see Fig. 1 and Fig. 2), L is the region of coherent scattering of X-ray radiation. The obtained calculation results are summarized in Tab. 2.

Individual phases of the dopants introduced by us are not detected in the diffraction patterns (see Fig. 1 and Fig. 2), which indicates the formation of a solid solution. The broadening of the intensity lines of the SnO₂ phase is associated with an increase in the defectiveness of the initial (before doping) structure of the semiconductor.

Thus, these systems are solid solutions, and the greatest degree of defectiveness of the synthesized material is manifested in structures with vanadium

(see Tab. 2). This result can be explained by comparing the radii of the ions included in the obtained systems: Sn⁺⁴ — 0.69 Å, Mo⁺⁶ — 0.65 Å, V⁺⁵ — 0.54 Å. It can be concluded that, with respect to the ionic radius of tin, the introduction of a modifier based on vanadium will lead to a greater degree of structural defectiveness as compared to modifiers based on molybdenum. This is confirmed by the numerical values of the obtained parameters of the synthesized materials (see Tab. 2).

Analysis of acid-base centers and prediction of electrophysical and chemisorption properties of materials

The study of the distribution of chemisorption centers by donor-acceptor properties was carried out by the method of adsorption of acid-base indicators with different values of pKa, which characterizes the transition between the acidic and basic forms of the indicator, which is accompanied by a color change (3):

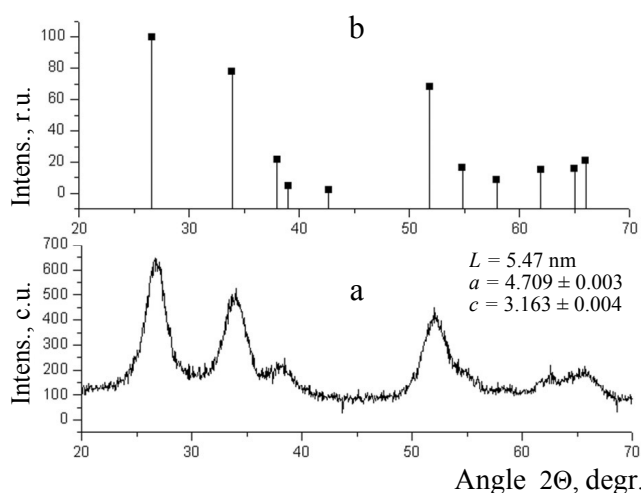
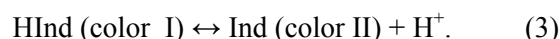


Fig. 1. Diffraction pattern of the SnO₂/MoO₃/La₂O₃/Pt sample.
a — full spectrum, b — basic spectrum peaks

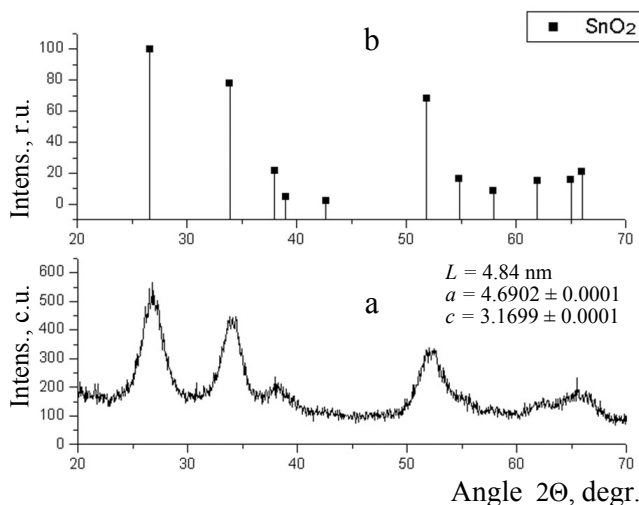


Fig. 2. Diffraction pattern of the SnO₂/V₂O₅/La₂O₃/Pt sample.
a — full spectrum, b — basic spectrum peaks

Tab. 2. Parameters of the investigated materials obtained by the XRPA method

System	a , Å	c , Å	L , nm	V , %
SnO ₂ /La ₂ O ₃ /MoO ₃ /Pt	4.7090	3.1630	5.47	38.7577
SnO ₂ /La ₂ O ₃ /V ₂ O ₅ /Pt	4.6902	3.1699	4.84	42.8384

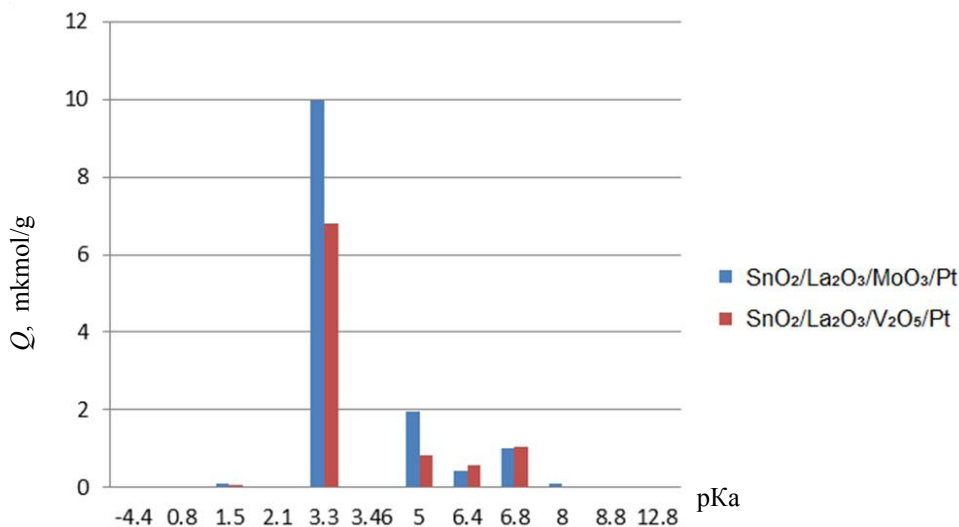


Fig. 3. Content of surface centers with different pKa values for synthesized materials SnO₂/La₂O₃/MoO₃/Pt and SnO₂/La₂O₃/V₂O₅/Pt

For this purpose, spectrophotometric studies of the optical density of an aqueous solution of an indicator of a given concentration (D_0) were carried out. Spectrophotometric data were obtained for a similar solution containing a weighed amount of a test substance of a given mass, interacting with the solvent and adsorbing the indicator (D_1), as well as spectrophotometric data for the indicator solution added to the solvent decanted after contact with a weighed amount of the substance (D_2). The concentration of active surface centers with the pKa value corresponding to used indicator was calculated by formula (4) used in [18], [19]:

$$q(\text{pKa}) = \left| \left| D_0 - D_1 \right| / m_1 \pm \left| D_0 - D_2 \right| / m_2 \right| \cdot C_{\text{ind}} \cdot V_{\text{ind}} / D_0, \quad (4)$$

where C_{ind} is the concentration of the indicator in the solution; V_{ind} is the volume of the indicator solution taken for analysis; m_1 and m_2 are the close masses of samples when determining the D_1 and D_2 values, respectively; "+" sign corresponds to multidirectional changes of D_1 and D_2 relative to D_0 , "-" sign corresponds to unidirectional ones.

For the systems under study, the concentrations of acid-base centers were calculated; their location from left to right corresponds to an increase in donor properties of materials (see Fig. 3).

Analyzing the data obtained, presented in Fig. 3, it can be noted that the Bronsted acid sites are better developed in the SnO₂/La₂O₃/MoO₃/Pt system than in the SnO₂/La₂O₃/V₂O₅/Pt material, this is especially clearly seen at pKa = 3.3. Consequently, the sensory

properties of SnO₂/La₂O₃/MoO₃/Pt in relation to ammonia should be more pronounced. This conclusion is consistent with the experimental results (see Tab. 1).

CONCLUSIONS

In the course of this work, new gas-sensitive materials based on tin dioxide were synthesized and studied — the SnO₂/La₂O₃/MoO₃/Pt and SnO₂/La₂O₃/V₂O₅/Pt systems. In experiments to measure conductivity in various media (ammonia, hydrogen sulfide, methanol, methane and nitrogen dioxide in atmospheric air), a relationship was contracted between the electrophysical, chemisorption and crystallographic properties of synthesized substances based on tin dioxide and the content of the modifier. Various methods of analysis made it possible to study the defect structure of the obtained materials, including the assessment of the content of acid-base centers on the semiconductor surface. Apparently, based on a comparison of the concentration values of acid-base centers for systems with various modifiers, an unambiguous conclusion can be made in favor of choosing one of the systems for the problem of determining a specific impurity.

The predicted gas sensitivity with respect to ammonia was confirmed experimentally by comparing several methods of material analysis (an integrated approach was used), which indicates a reliable choice of alloying additives. Thus, there is reason to believe that the developed gas-sensitive materials can successfully compete with traditional metal oxide sensors in

terms of determining the concentration of ammonia in atmospheric air.

Acknowledgments

Thanks to the Russian Foundation for Basic Research (RFBR), grant no. 18-03-00660 A, for partial support of this work.

REFERENCES

1. Dolgopolov N.V., Yablokov M.Yu. ["Electronic nose" — a new direction of the security industry]. *Mir i bezopasnost'* [World and safety], 2007, no. 3, pp. 54–59. (In Russ.).
2. Shirasu M., Touhara K. The scent of disease: volatile organic compounds of the human body related to disease and disorder. *J Biochem.*, 2011, vol. 150, no. 3, pp. 257–266. DOI: 10.1093/jb/mvr090
3. Stepanov E.V. [Methods for highly sensitive gas analysis of biomarker molecules in exhaled air studies]. *Trudy instituta obshchej fiziki im. A.M. Prokhorova* [Proc. of the Institute of General Physics named after A.M. Prokhorov], 2005, vol. 61, pp. 5–47. (In Russ.).
4. Tiunov L.A., Kustov V.V. *Produkty metabolizma pri radiacionnom porazhenii* [Metabolic products in radiation damage]. Moscow, Atomizdat, 1980. 104 p. (In Russ.).
5. Skrupskiy V.A. *Endogennye letuchie soedineniya — biologicheskie markery v fiziologii i patologii cheloveka i metody ih opredeleniya. Nauchno-tehnicheskij otchet* [Endogenous volatile compounds are biological markers in human physiology and pathology and methods for their determination. Scientific and technical report]. Shirshov Institute of Oceanology of Russian Academy of Sciences, 1994. 75 p. (In Russ.).
6. Hunt R.D. Measurements of partial pressure of ammonia in breath and arterial blood: evidence for secretion of ammonia into expired gas by metabolism of monoamines in the Lung. Ph.D. Dissertation. Gainesville, 1976. 154 p.
7. Tsuji S., Kawano S., Tsujii M., Takei Y., Tanaka M., Sawaoaka H., Nagano K., Fusamoto K., Kamada T. Helicobacter pylori extract stimulates inflammatory nitric oxide production. *Cancer Lett.*, 1996, vol. 108, no. 2, pp. 195–200. DOI: 10.1016/S0304-3835(96)04410-2
8. Dmitrienko M.A., A.I. Ginak A.I. [Ammonia as gaseous biomarker of helicobacter pylori infection]. *Izvestiya SPbGTI (TU)* [Bulletin of St PbsIT(TU)], 2016, no. 33 (59), pp. 56–63. URL: <http://science.spb.ru/files/IzvetiyaTI/2016/33/articles/12/files/assets/basic-html/page-1.html#> (In Russ.).
9. Krivetskiy V.V., Rumyantseva M.N., Gas'kov A.M. [Chemical modification of nanocrystalline tin dioxide for selective gas sensors]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2013, vol. 82, no. 10, pp. 917–941. (In Russ.). DOI: 10.1070/RC2013v082n10ABEH004366
10. Malyshev V.V. *Gazochuvstvitel'nost' poluprovodnikovyh oksidov metallov kak rezul'tat himicheskikh prevrashchenij i himicheskikh reakcij na kataliticheski aktivnykh poverhnostyakh*. Autoref. Diss. dok. fiz-mat. nauk [Gas sensitivity of metal semiconductor oxides as a result of chemical transformations and chemical reactions on catalytically active surfaces. Autoref. doc. phys. math. sci. diss.]. Moscow, 2008. 48 p. (In Russ.).
11. Rumyantseva M.N., Kovalenko V.V., Gas'kov A.M., Pan'e T. [Metal oxide-based nanocomposites as materials for gas sensors]. *Rossiiskij himicheskij zhurnal (ZHRHO im. D.I. Mendeleeva)* [Russian Chemical Journal (D.I. Mendeleev RFMO)], 2007, vol. 51, no. 6, pp. 61–70. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2007-6/61.pdf> (In Russ.).
12. Myasnikov I.A., Sukharev V.Ya., Kupriyanov L.Yu., Zavyalov S.A. *Poluprovodnikovye sensory v fiziko-himicheskikh issledovaniyakh* [Semiconductor sensors in physicochemical research]. Moscow, Nauka Publ., 1991. 327 p. (In Russ.).
13. Rumyantseva M.N. *Himicheskoe modifizirovanie i sensornye svoystva nanokristallicheskogo dioksida olova*. Diss. dok. him. nauk [Chemical modification and sensory properties of nanocrystalline tin dioxide. Doc. chem. sci. diss.]. Moscow, 2009. 329 p. (In Russ.).
14. Rumyantseva M.N., Safonova O.V., Bulova M.N. et. al. [Impurities in nanocrystalline tin dioxide]. *Izvestiya RAN. Ser. Him* [Russian Chemical Bulletin], 2003, vol. 52, no. 6, pp. 1151–1171. DOI: 10.1023/A:1024916020690 (In Russ.).
15. Vaynshteyn B.K. *Sovremennaya kristallografiya. T. 1* [Modern crystallography, vol. 1]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 384 p. (In Russ.).
16. Gorelik S.S., Rastorguev L.N., Skakov Yu.A. *Rentgenograficheskij i elektronograficheskij analiz* [Radiographic and Electronographic Analysis]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1970. 368 p. (In Russ.).
17. Sharenkova N.V., Kaminski V.V., Petrov S.N. [Dimensions and visualization of X-ray coherent scattering regions in thin films SmS]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [The Russian Journal of Applied Physics], 2011, vol. 81, no. 9, pp. 144–146. URL: <http://journals.ioffe.ru/articles/10424> (In Russ.).
18. Tanabe K. *Tverdye kisloty i osnovaniya* [Solid acids and bases]. Moscow, Mir Publ., 1973. 183 p. (In Russ.).
19. Larionov M.I. *Issledovanie kislotno-osnovnykh i adsorbcionnykh svoystv veshchestv oksidnoy prirody*. Diss. kand. him. nauk [Research of acid-basic and adsorption properties of substances of oxide nature. Cand. chem. sci. diss.]. Saint-Petersburg, 2016. 169 p. (In Russ.).

Contacts: *Duikova Margarita Vadimovna*,
mduykova@bk.ru

Article received by the editorial office on 18.09.2020