### ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А.»

На правах рукописи

allen

Соломатин Максим Андреевич

### ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ И ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ОДНОКРИСТАЛЬНЫЕ МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ ЛИНЕЙКИ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.2.2 – Электронная компонентная база микро- и наноэлектроники, квантовых

устройств

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Сысоев Виктор Владимирович

# Содержание

Введение	4
Глава 1 Современные разработки в области газовой сенсорики (краткий	
обзор литературы)	12
1.1 Общие принципы функционирования газовых сенсоров	12
1.2 Металло-оксидные газочувствительные материалы	15
1.3 Концепция прибора «электронный нос»	39
1.4 Выводы к Главе 1	42
Глава 2 Газоаналитическая однокристальная мультисенсорная линейка	
на основе поликристаллического слоя диоксида олова	45
2.1 Формирование и характеризация однокристальной мультисенсорной	
линейки на основе поликристаллического слоя SnO <sub>2</sub> , обработанного ИК-	
лазером	45
2.2 Устройство лабораторной установки для исследования	
газочувствительных характеристик однокристальной мультисенсорной	
линейки	54
2.3 Исследование газочувствительных характеристик однокристальной	
мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO2	
при УФ-облучении	60
2.4 Исследование газочувствительных характеристик однокристальной	
мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO <sub>2</sub>	
при нагреве	72
2.5 Сравнительный анализ газочувствительных и газоселективных	
характеристик однокристальной мультисенсорной линейки в различных	
режимах функционирования	84
2.6 Спектроскопия импеданса поликристаллического слоя SnO2 в	
составе мультисенсорной линейки в различных режимах	
функционирования	93

2.7 Выводы к Главе 2	99
Глава 3 Газоаналитическая однокристальная мультисенсорная линейка	
на основе наноструктурированных слоев оксида цинка	103
3.1 Методика и электрохимическое осаждение наноструктурированных	
слоев ZnO при вариации начальных параметров	103
3.2 Исследование фазовых преобразований наноструктурированных	
слоев ZnO, полученного методом электрохимического осаждения	110
3.3 Формирование сенсорных элементов и мультисенсорной линейки на	
основе наноструктурированных слоев ZnO и исследование её	
физических и газочувствительных характеристик	113
3.4 Исследование газочувствительных характеристик сенсорных	
элементов на основе наноструктурированных слоев ZnO в составе	
однокристальной мультисенсорной линейки при воздействии УФ-	
облучения	128
3.5 Выводы к Главе 3	135
Глава 4 Мульти-оксидная газоаналитическая однокристальная	
мультисенсорная линейка	138
4.1 Формирование мульти-оксидной газоаналитической	
однокристальной мультисенсорной линейки и её физическая	
характеризация	138
4.2 Исследование газочувствительных и селективных характеристик	
мульти-оксидной однокристальной мультисенсорной линейки	150
4.3 Спектроскопия импеданса сенсорных элементов на основе мезо-	
наноструктурированных слоев оксидов Со, Ni, Mn и Zn	158
4.4 Выводы к Главе 4	161
Заключение	163
Список литературы	165

### Введение

Актуальность темы диссертации. В настоящее время возрастает потребность в разработке портативных приборов для контроля состояния окружающей среды, в том числе индивидуального применения. Наиболее простым и эффективным измерительным средством являются дискретные газовые сенсоры, так как они обладают низкой себестоимостью и компактностью. В основе таких устройств лежат газочувствительные материалы, наиболее перспективными из которых являются оксиды переходных металлов. При этом геометрические размеры металло-оксидных структур для достижения высокого хеморезистивного отклика должны быть сопоставимы с длиной Дебая, которая лежит в нанометровом диапазоне. Поэтому имеется большой интерес к изучению наноразмерных оксидных материалов с целью создания высокочувствительных сенсоров. В то же время, известные газовые сенсоры имеют низкую селективность и высокое энергопотребление вследствие необходимости их нагрева. Поэтому в последнее время их объединяют в мультисенсорные линейки, которые могут быть сформированы на одном кристалле. При этом селективность достигается за счет обработки полученных мультисенсорных сигналов методами искусственного интеллекта подобно работе обонятельной системы млекопитающих, а для энергопотребления снижения возможно использование активации хеморезистивного эффекта в материалах через электромагнитное облучение с длиной волны в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне, энергия фотонов которого сопоставима с шириной запрещенной зоны этих материалов. Таким образом, актуальной научной проблемой является формирование газоаналитических однокристальных мультисенсорных линеек на основе наноразмерных оксидных материалов, в том числе при активации УФ-излучением при температурах, близких к комнатной.

**Целью** диссертационной работы является разработка высокочувствительных и высокоселективных газоаналитических однокристальных мультисенсорных

линеек на основе наноразмерных оксидных материалов и исследование их физических и хеморезистивных характеристик.

Задачами работы являются:

 экспериментальное изучение формирования слоя поликристаллического диоксида олова (SnO<sub>2</sub>) в составе однокристальной газоаналитической мультисенсорной линейки и его обработки с помощью лазерного излучения с длиной волны в инфракрасном (ИК) диапазоне;

 исследование морфологии и фазы поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> различными физико-аналитическими методами для выявления особенностей его структуры;

3) изучение особенностей хеморезистивного эффекта в поликристаллическом слое SnO<sub>2</sub> при воздействии паров различных спиртов и кетонов в широком диапазоне концентраций в смеси с осушенным воздухом в диапазоне рабочих температур 341–623 К или при УФ-облучении;

4) исследование механизма электронного транспорта в поликристаллическом слое  $SnO_2$  при помощи спектроскопии импеданса в диапазоне частот  $10^{-2}$ – $10^6$  Гц при воздействии различных аналитов в смеси с осушенным воздухом;

5) экспериментальное изучение формирования газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки на основе наноструктурированных слоев оксида цинка (ZnO), синтезированных методом электрохимического осаждения в потенциостатическом режиме при различной плотности заряда, с исследованием морфологии и фазы слоев различными физико-аналитическими методами;

6) изучение хеморезистивного эффекта в наноструктурированных слоях оксида цинка в составе газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки при воздействии паров различных спиртов при УФ-облучении и при нагреве до 623 К;

7) изучение формирования мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки на примере осаждения мезонаноструктурированных слоев оксидов Zn, Mn, Ni и Co с пространственно-

неоднородными свойствами на одном чипе методом электрохимического осаждения;

8) исследование электрических и хеморезистивных характеристик сенсорных элементов на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов Zn, Mn, Ni и Co в составе однокристальной мультисенсорной линейки на постоянном и переменном токе, в том числе при пространственно-градиентном нагреве, на примере воздействия паров различных спиртов в смеси с осушенным воздухом;

9) приложение метода линейно-дискриминантного анализа (ЛДА) к обработке векторных сигналов однокристальных мультисенсорных линеек, сформированных в рамках диссертационной работы.

Работа соответствует паспорту научной специальности 2.2.2, пп.1, 4, 5.

Научная новизна выполненных исследований заключается в том, что:

1) показано, что облучение ИК-лазером ведет к сухому травлению поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>, уменьшающего толщину исходного слоя, а также – к появлению фазы SnO, и сопровождается уменьшением удельной площади поверхности, что снижает величину хеморезистивного отклика слоя;

2) выявлено, что характерные времена хеморезистивного отклика/восстановления поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> при воздействии спиртов и кетонов, рассчитанные в рамках формализма Ленгмюра-Хиншельвуда, существенно зависят от температуры нагрева слоя SnO<sub>2</sub> вне зависимости от обработки слоя ИК-лазером;

3) обнаружено, что при увеличении времени электрохимического осаждения наноструктурированного (иерархического) слоя ZnO в диапазоне 250–1150 с хеморезистивный отклик слоя к спиртам при активации нагревом до 573 К возрастает;

4) показано, что УФ-излучение с длиной волны 380 нм является эффективным для активации хеморезистивного эффекта В мезо-ZnO. наноструктурированных синтезированных слоях методом электрохимического осаждения, в диапазоне температур от комнатной до 423 К с целью разработки газо-сенсорных элементов;

5) обнаружено, что в рамках электрохимического осаждения различных оксидов на один кристалл практически сложно реализовать формирование монооксидных сенсорных элементов, в частности, затруднена локализация оксидов Ni и Zn, в результате чего в сенсорных элементах на основе оксидов Co и Mn обнаруживаются следовые концентрации оксидов Ni и Zn, что приводит к образованию в слоях структур с гетеро-переходами типа n-n или p-n, которые способствуют увеличению различий хеморезистивных свойств сенсорных элементов в однокристальной мультисенсорной линейке.

### Методы исследований

B работы ходе выполнения для изготовления газоаналитических однокристальных мультисенсорных линеек использовались методы микроэлектронного производства катодное/магнетронное распыление, фотолитография, ультразвуковая микросварка. Мезо-наноструктурированные слои оксидов Zn, Ni, Mn и Co синтезировались методом электрохимического осаждения. Поликристаллический слой SnO<sub>2</sub> в составе мультисенсорной линейки был сформирован методом трафаретной печати. Для исследования физических свойств материалов использовались методы оптической, сканирующей, оксидных рентгеновской просвечивающей микроскопии, дифрактометрии, рентгеновской энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии, Рамановской спектроскопии, массспектрометрии, контактной профилометрии, термогравиметрического анализа и Брунауэра-Эммета-Теллера. Электрические метод И хеморезистивные характеристики были изучены на постоянном и переменном токе с помощью лабораторной установки, включающей, (i) газосмесительный блок, состоящий из компрессора, генератора сухого воздуха, прецизионных расходомеров и газового генератора на основе газопроницаемых трубок, и (ii) электроизмерительный блок на основе мультиплексора, электромеханических реле И прецизионных измерительных приборов для считывания электрических сигналов. Управление обоими блоками осуществлялось через персональный компьютер в среде

LabView<sup>@</sup>. Обработка измеряемых векторных сигналов производилась методом линейного дискриминантного анализа.

Объект и предмет исследования. Объектом являются поликристаллические мезо-наноструктурированные слои оксидов Sn, Zn, Ni, Mn и Co в составе газоаналитических однокристальных мультисенсорных линеек. Предметом исследования являются физические, электрические и хеморезистивные характеристики данных наноматериалов.

Достоверность полученных результатов обусловлена их соответствием современным физическим представлениям, комплексным и корректным применением в экспериментах общепризнанных методик, метрологическим обеспечением измерительной аппаратуры, согласованностью с результатами других исследователей, соответствием экспериментальных данных расчетам и практической реализацией результатов, имеющих научную новизну, В действующих образцах газоаналитических устройств.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1) разработаны физико-технологические основы создания газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки на основе слоя поликристаллического SnO<sub>2</sub>, обработанного ИК-лазером, хеморезистивные свойства которого эффективно активируются либо нагревом до температур 533–623 К, либо УФ-облучением светодиода с длиной волны 366 нм, и могут быть контролируемо варьированы путем вариации рабочего тока ИК-лазера в диапазоне 24,8–26,7 А;

2) предложена методика снижения температуры функционирования и энергопотребления газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки на основе мезо-наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных методом электрохимического осаждения при варьировании плотности заряда, путем применения УФ-облучения с энергией в области фундаментального поглощения для активации хеморезистивного эффекта;

3) разработаны физико-технологические основы создания мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки на основе мезонаноструктурированных слоев оксидов Zn, Mn, Ni и Co и повышения её

селективности к парам различных спиртов в диапазоне концентраций от 0,1 ppm до 10 ppm при приложении пространственно-неоднородного нагрева в диапазоне 563–623 К.

Практические результаты работы защищены патентами РФ и ЕАПО на изобретения.

### Основные положения и результаты работы, выносимые на защиту

1. Хеморезистивный эффект В поликристаллическом  $SnO_2$ . слое обработанном ИК-лазерным излучением с длиной волны 1,064 мкм, при воздействии аналитов – паров спиртов (метанол, этанол, изопропанол и бутанол) и кетонов (ацетон, циклопентанон, циклогексанон, 2-октанон), активируется либо тепловым нагревом выше 423 К с максимумом хеморезистивного отклика в диапазоне температур 533-623 К, либо потоком УФ-излучения с длиной волны 366 нм, сопровождающегося тепловым нагревом до 341 К. При этом величина хеморезистивного отклика и скорость изменения электрического сопротивления слоя при экспозиции к аналитам выше в режиме теплового нагрева, а отношение сигнал/шум – выше в режиме УФ-облучения слоя, что объясняется малой величиной скин-области и уменьшением теплового электрического шума при УФактивации.

2. Электронный транспорт носителей в поликристаллическом слое SnO<sub>2</sub> при приложении переменного электрического поля в диапазоне частот 10<sup>3</sup>-10<sup>6</sup> Гц протекает согласно механизму корреляционных барьерных прыжков, при котором величина потенциальных барьеров уменьшается при воздействии паров газоввосстановителей, от 0.99 эВ, наблюдаемого в чистом воздухе, до 0.97 эВ в случае этанола и до 0,81 эВ в случае ацетона при концентрации обоих паров-аналитов в воздухе около 10 ppm, что определяет снижение общего сопротивления слоя как основы хеморезистивного эффекта. Зависимость величины межкристаллитных потенциальных барьеров от вида аналита является одной из фундаментальных причин селективности хеморезистивного отклика поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>, что разработать позволяет на его основе газоаналитическую мультисенсорную линейку с дополнительной вариацией свойств сенсорных

элементов путем обработки слоя SnO<sub>2</sub> ИК-лазером с различной мощностью, определяемой рабочим током в диапазоне 24,8–26,7 А.

3. Величина хеморезистивного отклика к органическим парам, на примере паров изопропанола и бензола в диапазоне концентраций 1–100 ppm в смеси с осушенным или влажным, 50 %, воздухом, наноструктурированных слоев ZnO, полученных методом электрохимического осаждения, положительно коррелирует с увеличением плотности заряда, определяемой временем осаждения в диапазоне от 250 с до 1150 с, что объясняется увеличением в слое отношения поверхности к объему. При этом активация ZnO с помощью УФ-излучения длиной волны 380 нм индуцирует хеморезистивный эффект в слоях, полученных с малой плотностью заряда, при температурах до 423 К.

4. Хеморезистивный эффект в мезо-наноструктурированных (иерархического типа) слоях оксидов Zn, Mn, Ni и Co, выращенных методом электрохимического осаждения в потенциостатическом режиме, проявляется при тепловой активации в диапазоне температур 473–623 K, что позволяет создать мульти-оксидную газоаналитическую мультисенсорную линейку на одном кристалле (чипе), имеющую селективный отклик к различным спиртам в диапазоне концентраций от 0,1 ppm до 10 ppm в смеси с осушенным воздухом. При этом тип хеморезистивного отклика сенсорных элементов на основе оксидов Zn, Mn, Ni и Co в присутствии паров спиртов, на примере изопропанола, обнаруженный в режиме измерения постоянного тока, совпадает с типом изменения импеданса тех же элементов – n-, p-, p-, соответственно.

### Апробация результатов

Основная часть материалов диссертационной работы была получена при выполнении проектов в рамках следующих грантов: 1) стипендии Президента РФ для аспирантов СП-2391.2022.1; 2) госзадания Минобрнауки России в рамках проектной части № 16.1119.2017/ПЧ; 3) гранта РНФ № 19-72-10052; 4) гранта Минобрнауки России № 075-15-2022-1230; 5) стипендии немецкой службы академических обменов (DAAD). Результаты работы докладывались и обсуждались следующих научно-технических конференциях: на серии

Всероссийских конференций молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2017, 2018, 2020, 2021, 2022 гг.), V Всероссийской конференции и школы для молодых ученых (с международным участием) «Системы обеспечения техносферной безопасности» (Таганрог, 2018 г.), VII Научно-практической конференции «Наука настоящего и будущего» (Санкт-Петербург, 2019 г.).

Публикации. Соискателем опубликовано 23 печатные работы, связанные с темой диссертации, из которых 4 статьи в рецензируемых зарубежных научных журналах, включенных в международные базы цитирования (Scopus, Web of Science), 1 статья в рецензируемом российском научном журнале, включенном в список ВАК, 7 тезисов и материалов докладов на научно-технических конференциях, а также 6 патентов РФ и 5 патентов ЕАПО на изобретения.

**Личный вклад автора.** Все защищаемые экспериментальные результаты диссертационной работы получены автором самостоятельно. Автор глубоко признателен за поддержку и помощь в проведении исследования сотруднику Сколковского института науки и технологий Федорову Ф.С., а также сотрудникам СГТУ имени Гагарина Ю.А.: Плугину И.А., Варежникову А.С., Байняшеву А.М., Горшкову Н.В.; сотрудникам Саратовского филиала ИРЭ имени В.А. Котельникова РАН: Ушакову Н.М., Василькову М.Ю., Хивинцеву Ю.В., Никулину Ю.В., Сахарову В.К.; сотрудникам ФТИ им. А.Ф. Иоффе: Рабчинскому М.К., Кириленко Д.А.; сотрудникам Технологического института Карлсруэ (Германия): Киселеву И.В., Зоммеру М., Труайллет В., Гекль У., и сотруднику университета города Нови-Сад (Сербия) Радовичу М.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав с выводами и заключения. Материал диссертационной работы изложен на 186 страницах машинописного текста, включая 95 рисунков, 9 таблиц и список литературы из 211 наименований, включающий работы автора.

# Глава 1 Современные разработки в области газовой сенсорики (краткий обзор литературы)

### 1.1 Основные принципы функционирования газовых сенсоров

В настоящее время газовая сенсорика становится всё более и более востребованным направлением науки и техники. Продукты жизнедеятельности человеческой цивилизации, стремительное социально-экономическое развитие общества и растущая популяция все больше приводят к загрязнению воздуха, поэтому контроль его качества приобретает большое значение, особенно в помещении, где люди проводят до 90 % своего времени, в том числе для того, чтобы вовремя предотвратить симптомы различных болезней [1-4]. Кроме того, газовые сенсоры широко востребованы во многих отраслях промышленности, таких как горнодобывающая, целлюлозно-бумажная и др., а также в медицине и фармацевтике [5–10]. В частности, активно развивается неинвазивная диагностика ряда заболеваний путем обнаружения молекул ацетона, формальдегида, сероводорода, этанола и триметиламина в выдыхаемом воздухе, увеличенная концентрация которых у пациентов строго коррелирует с диабетом, халитозом, раком легких, алкогольной болезни печени и триметиламинурией. Можно также отметить многочисленные задачи в пищевой промышленности, где с помощью газовых сенсоров можно проводить контроль качества пищевых продуктов, процессов приготовления пищи, инспектирование продуктов при транспортировке и их аутентификации, включая проверку упаковки, как правило выполненной из полимеров, и автоматическое управление ароматами [11, 12]. В области экологии газовые сенсоры применяют не только для мониторинга качества воздуха и, в частности, заводских выбросов, но и для анализа топливных смесей, обнаружения утечек масел, исследования грунтовых вод на наличие запахов, идентификации бытовых запахов и токсичных отходов [13]. Поэтому в последние несколько десятков лет возрастает интерес научного сообщества к разработкам новых газосенсорных элементов для электронного приборостроения (Рисунок 1.1), в связи с чем проводятся активные исследования [14].



Рисунок 1.1 – Количество ежегодных публикаций в области газовой сенсорики за период с 1970 по 2019 год; адаптировано из [14]

В научно-технической литературе сенсор определяют как устройство или прибор, преобразующий измеряемую физическую величину в удобную для дальнейшей обработки и анализа, как правило, электрическую. Он содержит чувствительный элемент, в основе которого лежит физический принцип преобразования измерительной величины, а также непосредственно преобразователь. При ЭТОМ термины «первичный «датчик», «сенсор» И преобразователь» зачастую считаются схожими или полностью равнозначными [15]. Согласно [16], газовый сенсор – это устройство, которое преобразует информацию о газообразной пробе, например, концентрацию или молекулярный состав, в электрический или оптический выходной сигнал. Чувствительным элементом каждого сенсора является газочувствительный материал, способный изменять свои электрофизические характеристики при контакте с различными газами.

Наиболее распространёнными и подходящими для массового производства и использования являются сенсоры кондуктометрического (хеморезистивного) типа [17]. На Рисунке 1.2 показана общая схема формирования простейшего сенсора такого типа (хеморезистора), который включает диэлектрическую подложку с измерительными электродами, газочувствительный материал, а также нагревательные элементы и терморезисторы, которые могут располагаться либо на

либо фронтальной, на тыльной стороне подложки. Взаимодействие газочувствительного материала с молекулами газообразной пробы вызывает хеморезистивный эффект – изменение сопротивления/проводимости материала, которое регистрируется при протекании тока между двумя измерительными При этом наибольший электродами после подачи напряжения. интерес представляют газочувствительные материалы с наноразмерной морфологией, которая характеризуется высоким отношением поверхности к объему и обладает уникальными физическими и химическими свойствами, которые значительно облегчают задачи детектирования различных летучих органических соединений [18-25].

Исследования функциональных наноматериалов в последние годы позволили значительно улучшить такие ключевые характеристики газовых сенсоров, как чувствительность, скорость отклика и восстановления, стабильность и селективность, то есть способность распознавать различные газы [26–32]. Тем не менее, с точки зрения универсальности до сих пор невозможно выделить один газочувствительный материал для детектирования всех известных газов.



Рисунок 1.2 – Общая схема формирования сенсора хеморезистивного типа (хеморезистора); (a) фронтальная и (б) тыльные стороны, где 1 – диэлектрическая подложка, 2 – измерительные электроды, 3 – терморезисторы, 4 – газочувствительный материал, 5 – нагреватели

Исторически наиболее распространённым классом газочувствительных материалов являются оксиды металлов, в частности, оксид цинка [33], диоксид олова [34] и диоксид титана [35], на основе которых были организованы первые коммерческие производства дискретных газовых сенсоров, начиная с 60-х годов XX века.

В то же время, с 90-х годов XX века активно ведутся исследования по разработке и применению в газовых сенсорах и других функциональных материалов [36–50], например таких, как углеродные нанотрубки [51], графен [52, 53] и его производные [54, 55], нитриды [56], квантовые точки [57–59] и металлоорганические каркасы [60–63].

Морфология этих материалов включает одномерные структуры (нановолокна, нановолокна И дp.), двумерные структуры (нанолисты, наночешуйки, наномембраны и др.), а также трехмерные структуры, в том числе иерархические, цветочно-образные, пористые материалы и т.п. Тем не менее, оксиды металлов в настоящее время остаются наиболее распространенными материалами, используемыми в коммерческих газовых сенсорах, даже несмотря на то, что им свойственны низкая селективность и неспособность функционировать при близких к комнатной температурах. Представленные далее работы затрагивают некоторые примеры формирования исследования И наиболее газочувствительных характеристик сенсоров на основе широко применяемых оксидов металлов.

### 1.2 Металло-оксидные газочувствительные материалы

Оксиды металлов – это кристаллические ионные соединения положительно заряженных щелочных, щелочноземельных, переходных и пост-переходных металлов с кислородом в степени окисления, равной -2. Электронные, физические и химические свойства оксидов металлов могут существенно варьироваться в зависимости от характеристического размера слоев/структур, их морфологии, стехиометрии и легирования.

### Сенсорные элементы на основе диоксида олова

 $SnO_2$  является наиболее изученным металло-оксидным полупроводником птипа, величина ширины запрещенной зоны которого составляет ~3,6 эВ. Благодаря своей низкой себестоимости, значительной химической чувствительности, хорошей стабильности, термостойкости, коррозионной стойкости и нетоксичности  $SnO_2$  широко применяется в литий-ионных батареях, суперконденсаторах, солнечных элементах и газовых сенсорах [64–73]. Среди всех полупроводниковых материалов n- и p-типа,  $SnO_2$  является, пожалуй, наиболее распространённым для использования в качестве газочувствительного слоя (Рисунок 1.3).

К настоящему времени разработан ряд подходов к синтезу SnO<sub>2</sub> с различной морфологией, из которых можно отметить, в частности, гидротермальный синтез [74], осаждение из парогазовой фазы [75], электроформование [76] и золь-гель метод [77].



Рисунок 1.3 – Диаграмма распределения исследований, посвященных газовым сенсорам на основе полупроводниковых материалов n- и p-типа; адаптировано из [78]

SnO<sub>2</sub> характеризуется двойной валентностью (Sn<sup>4+</sup> и Sn<sup>2+</sup>). В процессе восстановительных реакций на поверхности, поверхностные катионы Sn переходят из валентного состояния «4+» в состояние «2+», что ведет к формированию вакансий кислорода, которые образуют поверхностно-активные центры для адсорбции кислорода и молекул других газов.

Традиционно SnO<sub>2</sub> имеет два основных недостатка: (1) чувствительность к газам достигается только при повышенных температурах (473–773 К), что значительно увеличивает энергопотребление и ограничивает функциональность в приложениях с автономным питанием; (2) плохая селективность. Для преодоления этих недостатков были предложены различные подходы.

Например, в работе [79] были сформированы нанотрубки SnO<sub>2</sub> с использованием металлоорганических каркасов в качестве темплата. Стенки свежеприготовленных нанотрубок на основе SnO<sub>2</sub> (Рисунок 1.4а) были иммобилизованы при помощи Pd/ZnO с использованием электроформования и последующим быстрым прокаливанием. Показано, что нанотрубки PdO@ZnO-SnO<sub>2</sub> продемонстрировали высокий отклик к парам ацетона в концентрации 5 ppm (R<sub>воздух</sub>/R<sub>газ</sub>=10,12 при 673 К). Анализ чувствительности нанотрубок PdO@ZnO-SnO<sub>2</sub> по отношению к парам различных газов в концентрации 1 ppm показывает (Рисунок 1.4б), что данные структуры характеризуются также высоким селективным откликом к парам ацетона (S=5,06). Также отмечается, что нанотрубки PdO@ZnO-SnO<sub>2</sub> характеризуются быстрым временем отклика/восстановления (20 с и 64 с, соответственно) в случае паров ацетона в концентрации 1 ррт при относительной влажности 95 %. Результаты анализа методом главных компонент показали, что как исходные, так И функционализированные структуры могут использоваться для диагностики больных диабетом и, следовательно, обладают потенциалом для использования в газоанализаторах выдыхаемого воздуха.

В работе [80] SnO<sub>2</sub> был синтезирован в виде тонкостенных нанотрубок с широким радиусом пор (6,56 нм) и большой площадью поверхности (125,63 м<sup>2</sup>/г) путем травления сердцевинной области из диоксида кремния. В качестве исходных структур были использованы композитные нановолокна SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>. Нанотрубки SnO<sub>2</sub>, декорированные наночастицами Pt с содержанием 0,02 %, характеризовались газочувствительным откликом к малым концентрациям сероводорода (0,1–1 ppm) при относительной влажности, равной 95 % ( $R_{воздух}/R_{газ}$ =89,3 при 573 К к сероводороду в концентрации 1 ppm). Результаты селективности по отношению к различным газам-восстановителям в концентрации 1 ppm показывают, что сенсор демонстрирует самый высокий отклик к сероводороду среди других газов, возможно, из-за одномерной полой морфологии нанотрубок, малого размера зерен и функционализации наночастицами Pt/PtO<sub>x</sub>.



Рисунок 1.4 – (а) изображение нанотрубок на основе SnO<sub>2</sub>, полученное при помощи СЭМ; (б) анализ чувствительности нанотрубок PdO@ZnO-SnO<sub>2</sub> по отношению к парам различных газов в концентрации 1 ppm; адаптировано из [79]

В работе [81] были изготовлены полые нульмерные и одномерные наноструктуры  $SnO_2$  при помощи гидродинамики жидкого металлического олова в углеродных нановолокнах с последующим созреванием по Оствальду и эффекту Киркендалла. Данные наноструктуры были изучены при воздействии молекул биомаркерных газов, таких как ацетон (диабет), толуол (рак легких) и сероводород (халитоз) при температурах 573–723 К в условиях повышенной относительной влажности (90 %). Показано, что полые наноструктуры Pt/SnO<sub>2</sub> демонстрируют высокий и селективный хеморезистивный отклик (S=93,5) к парам ацетона в концентрации 5 ppm при температуре 623 К.

В работе [82] был изучен газовый сенсор на основе нанолистов SnO<sub>2</sub> (Рисунок 1.5а) на базе микроэлектромеханической системы (МЭМС). В качестве функциональной платформы была использована подложка Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, на поверхности которой были сформированы электроды и нагреватель из платины (Рисунок 1.56). Исследования газочувствительности были проведены при температуре, равной 523 К. У данного МЭМС-сенсора на основе нанолистов SnO<sub>2</sub> наблюдался наибольший хеморезистивный отклик к парам нонаналя, маркера рака легких, по сравнению с угарным газом, диоксидом азота, ацетоном, водородом, этанолом, аммиаком, сероводородом, формальдегидом, ацетальдегидом и бутиральдегидом. Результаты также показали, что величина отклика увеличивается с увеличением молекулярной массы аналита.

В работе [83] показано изготовление легированных иттрием нановолокон SnO<sub>2</sub>, содержащих поверхностные вакансии кислорода и гидрофобные наночастицы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Синтез осуществлялся путем приготовления растворов на основе дигидрата хлорида олова и поливинилпирролидона в смеси N,Nдиметилформамида и этанола с перемешиванием смеси в течение 12 ч при комнатной температуре.



Рисунок 1.5 – (а) изображение нанолистов SnO<sub>2</sub>, полученное при помощи СЭМ; (б) МЭМСэлемент, выступающий в качестве функциональной платформы; адаптировано из [82]

Раствор нановолокон SnO<sub>2</sub>, легированных иттрием, был сформирован путем замены дигидрата хлорида олова на аналогичное количество гексагидрата нитрата иттрия. Нановолокна были синтезированы при помощи электроформования из смеси двух растворов при напряжении, равном 10 кВ. Далее нановолокна были помещены на подложку SiO<sub>2</sub>/Si с последующим прокаливанием в атмосфере воздуха при температуре 823 К в течение 1 ч. Сформированный газовый сенсор характеризовался высокой стабильностью и чувствительностью к диоксиду азота в диапазоне относительной влажности от 0 до 87 %. Хеморезистивные отклики для нановолокон SnO<sub>2</sub>, легированных 1 ат. % и 5 ат. % иттрием, составляли 70,38 и

11,06, соответственно, при воздействии паров диоксида азота в концентрации 10 ррт при температуре, равной 473 К.

Тем не менее, несмотря на некоторые успехи по увеличению селективности в последних разработках газовых сенсоров на основе наноструктур SnO<sub>2</sub>, методы большинства ИХ синтеза. как И лля других газочувствительных наноструктурированных материалов, всё еще остаются сложно реализуемыми с точки зрения коммерческого производства. Для проведения синтеза часто требуется очень высокая квалификация, дорогостоящее оборудование, а процесс переноса материала на функциональную платформу для дальнейших исследований/применений достаточно сложно контролировать, чтобы варьировать параметры. Поэтому, имеется интерес в разработке сенсорных платформ, где газочувствительный материал в виде наноструктур синтезируется непосредственно на активной подложке.

Одним из методов, которые можно применить для решения этой задачи, является электрохимическое осаждение оксидов металлов, в частности, из растворов их солей [84] – катодное (электро)осаждение [85]. Как правило, водный раствор, содержащий прекурсор из соли металла, выступает в роли электролита, который представляет собой проводник первого рода, где электрический ток образуется переносом ионов, на которые распадаются молекулы растворенного вещества под действием воды, выступающей в роли растворителя.

Движущиеся приближаться который ионы могут К электроду, характеризуется противоположным зарядом, т.е. положительные ионы (катионы) подходят к катоду (-), а отрицательные (анионы) – к аноду (+). При этом на катоде может происходить электрохимическая реакция, связанная с переносом заряда – восстановление и/или окисление. Кроме этого, электролит также содержит нитратанионы (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), которые являются прекурсором кислорода. Данные ионы  $NO_3^{-}$ могут содержаться непосредственно в соли металла, оксид которого необходимо синтезировать, либо к электролиту может быть добавлен источник  $NO_3^-$ , например, нитрат натрия (NaNO<sub>3</sub>). При приложении отрицательного электрохимического потенциала к катоду происходит реакция восстановления нитрат-анионов, что

приводит к локальному увеличению pH на катоде за счет образования гидроксиданионов (OH<sup>-</sup>). Гидроксид-анионы связываются с ионами металла, образуя гидроксиды металлов на поверхности катода, которые посредством реакции дегидратации, вызванной потерей воды, могут переходить в соответствующие оксиды. Уравнения, описывающие данный процесс, могут быть представлены следующим образом:

$$0_3^- + H_2 0 + 2e^- \to N 0_2^- + 20H^-,$$
 (1.1)

$$Me^+ + 20H^- \rightarrow Me(0H)_2 \rightarrow Me0 + H_20, \qquad (1.2)$$

где *Me*<sup>+</sup> – катион металла.

Катодное (электро)осаждение может быть реализовано в электрохимической ячейке, которая в простейшем виде представляет собой емкость с водным электролитом, в который помещены катод, поляризуемый отрицательно, и анод, поляризуемый положительно. Катод служит рабочим электродом, поскольку именно на его поверхности происходит осаждение гидроксида металла, а анод вспомогательным электродом или противоэлектродом, который обеспечивает через для формирования протекание ионного тока катод, то есть В электрохимической ячейке электрической цепи.

В работе [86] показана возможность синтеза наноструктурированных слоев оксида/гидроксида олова потенциодинамическим методом в электролитах на основе смеси, содержащей ионы Sn<sup>2+</sup> и NO<sup>3-</sup> в концентрациях 0,1 моль/л и 0,2 Электрохимическое моль/л, соответственно. осаждение осуществлялось непосредственно на поверхности функциональной платформы – подложки Si/SiO<sub>2</sub> нанесенными на поверхность измерительными электродами, а также С нагревателями и терморезисторами. Выращенный слой оксида/гидроксида олова находился в аморфной фазе, которая характеризовалась мезоскопической морфологией с характерными зернами размером 250–500 нм (Рисунок 1.6а).

Было отмечено, что при отжиге материала в течение 24 ч при температуре, равной 573 К, формировался нанокристаллический SnO<sub>2</sub>, который характеризовался чувствительностью и селективностью к парам спиртов и ацетона в смеси с осушенным воздухом в концентрациях в ppm-диапазоне (Рисунок 1.66).



Рисунок 1.6 – (а) изображение выращенного методом электрохимического осаждения слоя оксида/гидроксида олова, полученное при помощи СЭМ; (б) результат применения ЛДА к векторному сигналу набора сенсорных элементов; адаптировано из [86]

### Сенсорные элементы на основе оксида цинка

ZnO представляет собой многофункциональный металло-оксидный полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны, равной ~3,37 эВ, с большой энергией связи экситонов (60 мэВ) и высокой подвижностью электронов [200 см<sup>2</sup>/(B·c)] [87–91]. Как и в случае SnO<sub>2</sub>, морфология, размеры зерен и дефекты могут существенно влиять на газочувствительные характеристики ZnO. Этот оксид, характеризующийся трехмерной иерархической морфологией с высокой пористостью, большим отношением поверхности к объему и малой агломерацией составляющих/примесных наночастиц в настоящее время является одним из самых распространенных материалов, применяемых в газовой сенсорике [92–98].

Например, в работе [99] тонкие пленки ZnO были синтезированы на стеклянной подложке с напыленным тонким слоем сплава InSe:Ho. В качестве электролита использовался раствор, содержащий Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в концентрации 0,05 моль/л и LiClO<sub>4</sub> в концентрации 0,1 моль/л. Металлический цинк и хлорсеребряный электрод применялись в качестве противоэлектрода и электрода сравнения, соответственно. Осаждение проводилось в течение 60 мин при потенциалах в диапазоне от -1,56 В до -1,35 В, которые были определены из измерений методом циклической вольтамперометрии. Как было показано авторами, оптимальная температура электролита составляла 338 К, а потенциала – -1,56 В. При этих

параметрах были получены пленки ZnO, которые имели хеморезистивный отклик к кислороду при нагреве в диапазоне температур 323–548 К.

В работе [100] были изучено получение ZnO в виде массивов наностержней, для чего использовалось осаждение в электролите, содержащем ZnCl<sub>2</sub> в концентрации 0,2 ммоль/л, при температуре 358 К. Во время процесса электролит насыщался чистым кислородом путем барботирования. непрерывно Для обеспечения хорошей электропроводности использовался фоновый также электролит, представляющий собой раствор, содержащий KCl в концентрации 0,1 моль/л. Данные структуры были синтезированы на стеклянной подложке, легированной оксидом индия-олова при потенциале, равном -1,05 В. Время электрохимического синтеза составляло 2,5 ч, в результате чего плотность заряда достигала 14 Кл/см<sup>2</sup>. На Рисунке 1.7 представлены изображения массивов наностержней ZnO, полученные при помощи СЭМ. Толщина наностержней составляла 160-220 нм, высота - 4-5 мкм. Отмечено, что данные структуры показали хеморезистивный отклик к водороду, угарному газу, изобутану и метану в концентрации 100 ррт при комнатной температуре.



Рисунок 1.7 – Изображения синтезированных массивов наностержней оксида цинка, полученные при помощи СЭМ: а) вид сверху, б) вид под углом 65°; адаптировано из [100]

В работе [101] ZnO был синтезирован на подложке, изготовленной из пористого кремния, в электролите, который содержал ZnCl<sub>2</sub> в концентрации 0,005 моль/л и KCl в концентрации 0,1 моль/л, при температуре 338 К. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения были использованы платиновая сетка и каломельный электрод, соответственно. Процесс проводился в течение 1 ч при потенциале, равном -0,9 В. Морфология полученного ZnO была представлена

нанопластинками и наностержнями, плотность и размеры которых зависели от уровня pH используемого электролита. Так, при pH=6 толщина нанопластинок составляла десятки нанометров, а диаметр – несколько микрометров. С увеличением pH до 6,5 диаметр увеличивался до 200 нм, а толщина – до 700 нм. При pH=7 наблюдались дендритная структура и появление на подложке большого количества гексагональных наностержней ZnO с хаотичной ориентацией. Данные структуры демонстрировали хеморезистивный отклик к NO<sub>2</sub> в диапазоне концентраций 0,1–1 ppm при температурах 298–398 К. При этом наибольший хеморезистивный отклик наблюдался при минимальной температуре и для структур, синтезированных при минимальном уровне pH.

В работе [102] синтезированные нанопористые тонкие пленки ZnO также продемонстрировали хеморезистивный отклик к NO<sub>2</sub>. Электрохимическое осаждение было проведено в течение 30 мин при температуре 343 К в электролите, представляющем собой смесь ZnCl<sub>2</sub> в концентрации 5 ммоль/л и KCl в концентрации 0,1 моль/л, куда был добавлен структурообразующий агент – эозин. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовались проволока из металлического цинка и каломельный электрод, соответственно. Потенциал осаждения составлял -1,1 В. Подложка представляла собой титановую пластину размером 2x2 см. Авторы сравнили хеморезистивный отклик полученных наноструктур с откликом тонкой пленки ZnO. Было отмечено, что добавление эозина приводит к снижению оптимальной рабочей температуры с 523 К (для пленки, полученной без эозина) до 348–373 К. Диапазон концентраций NO<sub>2</sub> находился в диапазоне 20–200 ppm.

В работе [103] для формирования газового сенсора ZnO был синтезирован методом электрохимического осаждения на поверхности графенового слоя, сформированного при помощи химического осаждения из газовой фазы на поверхности подложки, состоящей из пористого металла, который подвергался далее растворению для переноса графенового слоя на гибкую подложку. Перед электрохимическим осаждением графеновый слой также дополнительно был пропитан раствором хлорида калия. Во время синтеза графеновый слой выполнял

роль рабочего электрода для электрохимического осаждения ZnO. В качестве противоэлектрода использовалась платина, а электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Осаждение проводилось при повышенных температурах в растворе, содержащем ионы цинка. Полученный оксидный материал высушивался И наносился на измерительные электроды ЛЛЯ формирования газового сенсора. Однако информация о газочувствительных характеристиках данного газового сенсора представлена не была.

Известны работы, в которых ZnO был осажден гальваностатическим и потенциостатическим методами из водных растворов его солей – нитратов, хлоридов и др., в том числе с добавлением декстрозы или сахарозы, а также с использованием других добавок. Например, в работе [104] был описан синтез ZnO потенциостатическим методом из электролита, содержащего KCl в концентрации 0,05–0,2 моль/л, ZnCl<sub>2</sub> в концентрации 2–7 ммоль/л и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в концентрации 3–8 ммоль/л, pH=6,7–7,5, при напряжении от 0,8 до 1,5 В в течение 1–5 ч.

В работе [105] также представлен потенциостатический метод получения тонкой пленки ZnO из водного электролита, содержащего нитрат-ионы в концентрации от 0,002 до 3,0 моль/л, а также ионы цинка в концентрации не менее 0,05 моль/л, с добавлением сахарозы (от 500 до 1 г/л) и декстрина (от 10 до 0,01 г/л) при плотности тока от 2 до 100 мА/см<sup>2</sup> и температуре 333 К.

В работе [106] была предложена методика электрохимического осаждения ZnO из водных растворов, содержащих  $Zn(NO_3)_2$  и NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в мольном соотношении от 10:1 до 130:1 при значении pH от 4,2 до 6,4. При этом концентрация нитрата цинка составляла от 1 до 20 ммоль/л, а потенциалы осаждения находились в диапазоне от -1,2 до -1,8 В относительно электрода сравнения из платины. Синтез был проведен в диапазоне температур электролита от 333 К до 363 К в течение времени от нескольких мин до 20 ч. В качестве подложек были использованы такие материалы, как FTO (SnO<sub>2</sub>:F), ITO (SnO<sub>2</sub>:In), Au, Ag, полимеры с проводящим покрытием или кремний.

Также известны работы, в которых электрохимическое осаждение ZnO проводилось методом анодного окисления. Например, в [107] описана методика

синтеза высокодисперсного ZnO из прокаленного при различных температурах порошка, синтезированного в водном растворе хлорида натрия в концентрации 2– 5 масс. % путем приложения переменного синусоидального тока промышленной частоты 50 Гц с плотностью тока 1,0–2,0 А/см<sup>2</sup> к цинковому электроду при температуре 323–363 К. Однако газочувствительные характеристики синтезированного в работах [104–107] ZnO изучены не были.

Нельзя не отметить, что большинство формируемых на основе ZnO газовых сенсоров обладает тем же недостатком, что и сенсоры на основе SnO<sub>2</sub>, а именно – необходимостью работы при повышенных температурах. В свою очередь, это накладывает ряд ограничений для практического применения таких устройств для детектирования, в частности, горючих газов. Нагрев также требует частого технического обслуживания и, кроме этого, ухудшает стабильность, увеличивает вероятность отравления и влияет на экономические аспекты.

Несмотря на то, что миниатюризация платформ для сенсоров в последнее время значительно помогла достичь целенаправленного управления температурой, время температурной стабилизации сенсора всё еще является серьезным ограничивающим фактором. Учитывая вышесказанное, а также сложные надстройки, необходимые для поддержания и точного контроля температуры, появились разработки, в которых металло-оксидные газовые сенсоры могут функционировать при более низких температурах, например [108], за счет альтернативной активации хеморезистивного эффекта путем приложения постоянного излучения в УФ, либо в видимом диапазоне длин волн. За последнее десятилетие эта технология получила значительное развитие [109,110].

До недавнего времени основным источником излучения служили ртутные лампы низкого или среднего давления, которые, однако, имеют ряд недостатков, в частности, их размер, широкий диапазон излучаемых длин волн, длительное время прогрева и вредное воздействие на окружающую среду. Поэтому появилась необходимость в их замене на более миниатюрные устройства и с использованием более экологически чистых технологий. По этим причинам, в настоящее время в качестве подходящих устройств источника УФ-излучения рассматриваются

светодиоды. Они представляют собой небольшие излучатели, способные генерировать точные длины волн с определенной интенсивностью при значительно более низком потреблении энергии (порядка десятков мВт), при продолжительном сроке службы [111].

Механизм воздействия излучения на ZnO можно объяснить следующим образом: при реакции поверхности полупроводника с окружающим воздухом, кислород адсорбируется в молекулярной форме при низких температурах или в атомарной форме при высоких температурах. Однако в отсутствие излучения лишь небольшой процент поверхности взаимодействует с окружающим воздухом. УФизлучение усиливает поверхностную химическую активность за счет увеличения количества носителей заряда в зоне проводимости, образуя большее количество активных центров на поверхности [112]. Это увеличивает адсорбционную способность оксида за счет увеличения количества электронов. Молекулы целевого газа-аналита реагируют с возбужденными электронами и адсорбированными ионами кислорода и превращаются в продукты реакции. После этого система возвращается в исходное состояние в отсутствие целевого аналита.

В настоящее время изучены различные применения светодиодов с диапазоном длины волны 315–400 нм. Например, в работе [113] был проведен сравнительный анализ газочувствительных характеристик слоев ZnO, синтезированных золь-гель методом (Рисунок 1.8а), в широком диапазоне длин волн, 365–525 нм, в средах, содержащих различные газы, включая NO<sub>2</sub>, спирты и углеводороды. Результаты показали, что увеличение энергии фотонов может улучшить отклик сенсора к NO<sub>2</sub> и сократить время восстановления, в то время как излучение с большой длиной волны вызывало необратимые реакции (Рисунок 1.86).

В работе [114] было проведено исследование характеристик газочувствительности толстых пленок ZnO при их облучении светодиодами с различными фильтрами с полосой пропускания от 420 нм до 520 нм при воздействии паров этилена и ацетона. Показано, что длины волн менее 420 нм приводят к значительным изменениям сопротивления. Это подтверждает зависимость фото-отклика полупроводников от длины волны, в которой наиболее подходящей длиной волны является та, которая по энергии соответствует ширине запрещенной зоны.



Рисунок 1.8 – (а) изображение слоя ZnO, синтезированного золь-гель методом, полученное при помощи СЭМ; (б) зависимость сопротивления слоя ZnO от времени при воздействии NO<sub>2</sub> в концентрации 5 ppm при постоянном облучении слоя светодиодом с длиной волны в диапазоне 365–525 нм; адаптировано из [113]

В дополнение к длине волны светодиодов, на сенсорные характеристики также влияет мощность излучения. В работе [115] применялись светодиоды с длиной волны, равной 400 нм, и наночастицы ZnO – для исследования эффекта излучения в диапазоне 0,36-22 мBt/см<sup>2</sup> на чувствительность и селективность газовых сенсоров при воздействии паров метана, пропана, бутана и гексана. Было отмечено, что максимальный отклик наблюдается при величине оптимальной освещенности для каждого целевого аналита, которая зависит от размера зерна. Максимальные отклики сформированных газовых сенсоров, функционирующих в оптимальных условиях (1,5 мBt/см<sup>2</sup> для этанола, 2,9 мBt/см<sup>2</sup> для пропана, 3 мBt/см<sup>2</sup> для гексана, 2,2 мBt/см<sup>2</sup> для метана), составили 0,85, 0,7 и 0,25 для 10 ppm этанола, 100 ppm пропана, 10 ppm гексана и 100 ppm метана, соответственно.

Также на функционирование газового сенсора на основе ZnO с активацией УФ-излучением может существенно влиять влажность. Например, при RH=35 % отклик на целевой аналит может быть снижен на ~50 % по сравнению с сухим воздухом. Негативное влияние влажности в основном связано со снижением базового сопротивления вследствие реакции между поверхностным кислородом и молекулами воды. Кроме того, адсорбция воды уменьшает активные участки поверхности, которые необходимы для хемосорбции кислорода. Однако некоторые исследования продемонстрировали, что длительное воздействие насыщенной водной среды приводит к появлению гидроксильных радикалов на поверхности, которые затем десорбируются под действием УФ-облучения. Это приводит к реакциям между гидроксильными радикалами и молекулами газа, которые, в свою очередь, могут усилить инжекцию электронов.

В работе [116] был изучен эффект влажности на отклик наночастиц ZnO, полученных методом осаждения, при детектировании озона с активным УФоблучением с длиной волны 397 нм. Было отмечено, что газочувствительные характеристики улучшаются во влажной атмосфере, как можно предположить, изза увеличения концентрации свободных электронов в зоне проводимости. Наибольшая чувствительность с оптимальными временами отклика и восстановления при воздействии 70 ppb озона в атмосфере влажного воздуха составила 0,6 при 30 % от максимальной рабочей мощности УФ-светодиода (83 мВт/см<sup>2</sup>).

Также можно отметить, что одномерные наноструктуры ZnO, такие как нанопроволоки, нанотрубки, нановолокна и наноремни, которые имеют большое отношение поверхности к объему, часто характеризуются улучшенными газочувствительными свойствами по сравнению с наночастицами. Например, в работе [117] было показано, что одномерные нановолокна ZnO очень чувствительны к очень низким концентрациям озона при использовании светодиодов с длиной волны 351 нм.

#### Сенсорные элементы на основе оксида кобальта

Несмотря на то, что металло-оксидные наноструктуры с п-типом проводимости до сих пор считаются наиболее предпочтительными при изготовлении газовых сенсоров, в настоящее время активно развиваются подходы к синтезу структур с р-типом проводимости. Многочисленные исследования свидетельствуют о том, что данные материалы могут обладать уникальными газочувствительными свойствами [118]. В частности, одним из таких перспективных материалов является оксид кобальта (II, III) [Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>], представляющий собой химическое соединение, образованное из двухвалентного (CoO) и трехвалентного (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) оксида и характеризующееся структурой шпинеля [119]. Ширина запрещенной зоны Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с непрямыми переходами составляет ~1,6–2,2 эВ. На сегодняшний день апробированы и развиты подходы для синтеза нульмерных, одномерных, двумерных и трехмерных структур Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Например, в работе [120] при помощи сольвотермического метода были синтезированы дисперсные нанокубы Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub>. Водный раствор, содержащий гексагидрат нитрата кобальта (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), безводный этанол, гексан и олеат натрия, был выдержан при температуре 473 К в течение 20 мин. Поперечный размер полученных нанокубов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> составлял около 20 нм. Далее была проведена стабилизация сформированного на их основе газового сенсора при температуре 573 К в течение 24 ч. На Рисунке 1.9а показаны изображения нанокубов Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub>, полученные при помощи СЭМ. Авторы отмечают, что после стабилизации сенсора большинство нанокубов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сохраняют исходные размеры, при этом некоторая часть образует агрегаты с более крупными размерами. Соединение нанокубов Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> между собой происходит, в основном, посредством физической адгезии. Газочувствительные характеристики нанокубов Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> были исследованы при 473 К. температуре Показано, нульмерные что данные структуры характеризовались высокой величиной хеморезистивного отклика к парам ксилола и средней величиной хеморезистивного отклика к парам толуола и этанола (10-1000 ppm). При этом величина хеморезистивного отклика к парам ацетона, циклогексана и бензола (аналогичная концентрация) была наименьшей. Однако нульмерные структуры, как отмечено, обладают достаточно малой удельной площадью поверхности и вследствие этого не способны функционировать как газочувствительные слои в сенсорах. Поэтому более перспективными для создания газовых сенсоров являются одномерные структуры оксида Со.

Так, в работе [121] методом электропрядения с последующим отжигом при температурах 773–973 К были синтезированы нановолокна Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Раствор, содержащий Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, безводный этанол, N,N-диметилформамид и

поливинилпирролидон, был заправлен в пластиковый шприц и далее были выплетены нановолокна  $Co_3O_4$  со скоростью потока, равной 0,5 мл/ч, при приложенном напряжении, равном 20 кВ. На Рисунке 1.96 показаны полученные при помощи СЭМ изображения нановолокон  $Co_3O_4$ , сформированных после отжига при температуре 773 К. Диаметр нановолокон  $Co_3O_4$  находился в диапазоне 100–200 нм, при этом каждое нановолокно представляло собой группу наночастиц, средний размер которых увеличивался с увеличением температуры отжига. Например, при температуре отжига, равной 773 К, размер первичных частиц составлял 51,8±21,1 нм, а при температуре отжига, равной 973 К, он увеличился до 143±64,5 нм.

Как отмечают авторы, при температуре отжига, равной 973 К, одномерная структура Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> почти полностью разрушается вследствие укрупнения первичных нановолокон, более частиц, хотя часть коротких, была сохранена. Газочувствительные характеристики нановолокон оксида кобальта исследовались в диапазоне температур 540-609 К. Показано, что данные одномерные структуры обладали высоким хеморезистивным откликом к парам этанола в диапазоне концентраций 5–100 ppm, а также низким хеморезистивным откликом к угарному газу, водороду и пропану в концентрации 100 ррт. При этом в случае этанола в концентрации 100 ррт величина хеморезистивного отклика линейно снижалась с увеличением температуры, а наибольший хеморезистивный отклик наблюдался у нановолокон Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> после отжига при температуре, равной 773 К.

Несомненный интерес за счет высокой площади поверхности и уникальной морфологии для применения в газовых сенсорах представляют двумерные структуры  $Co_3O_4$ . Например, в работе [122] были синтезированы ультратонкие нанослои  $Co_3O_4$  при помощи гидротермального метода. Водный раствор, содержащий  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NH_4F$  и мочевину, был выдержан при температуре 403 К в течение 9 ч. На Рисунке 1.9в показано изображение массива нанослоев  $Co_3O_4$  после отжига при температуре, равной 623 К, полученное при помощи СЭМ. Толщина одного нанослоя  $Co_3O_4$  составляла 39,5 нм. При этом авторы отмечают, что данные двумерные структуры обладали мезопористой структурой со средним

диаметром пор, равным 16,39 нм. Газочувствительные характеристики массива нанослоев  $Co_3O_4$  были исследованы при комнатной температуре. Показано, что они обладали высоким хеморезистивным откликом к парам аммиака в концентрациях 10–100 ppm и низким хеморезистивным откликом к угарному газу, водороду, этанолу и сероводороду.

Наиболее широко в газовых сенсорах применяются трехмерные структуры оксида Со. В них ключевым параметром является их связность, которая образует трехмерную перколяционную систему. Например, в работе [123] в результате сольвотермального синтеза были получены трехмерные цветопочно-подобные микроструктуры  $Co_3O_4$ , так называемые «микроцветы». Раствор, содержащий  $C_4H_6O_4$ ·Co· $4H_2O$ , этиленгликоль, ацетат натрия (CH<sub>3</sub>COONa) и полиэтиленгликоль, был выдержан при температуре 453 К в течение 10 ч. На Рисунке 1.9г показано изображение микроцветов  $Co_3O_4$  после отжига при температуре 623 К, полученное при помощи СЭМ. Данные трехмерные структуры  $Co_3O_4$  характеризовались диаметром в диапазоне 1–5 мкм в зависимости от объемного количества в растворепрекурсоре полиэтиленгликоля и ацетата натрия. При этом авторы отметили, что каждый микроцветок  $Co_3O_4$  образован из агрегатов наночастиц (нанослоев), каждый размером около 10 нм и толщиной около 5 нм.



Рисунок 1.9 – Изображения структур оксида кобальта, полученные при помощи СЭМ: (a) дисперсные нанокубы (адаптировано из [120]), (б) нановолокна (адаптировано из [121]), (в) ультратонкие нанолисты (адаптировано из [122]), (г) «микроцветы» (адаптировано из [123])

Газочувствительные характеристики микроцветов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> были исследованы в диапазоне температур 373–573 К к парам этанола в концентрациях 5–500 ppm. Наибольший хеморезистивный отклик наблюдался при температуре, равной 473 К.

В работе [124] газовый сенсор хеморезистивного типа был сформирован путем электрохимического осаждения оксида Со на углеродные нанотрубки из раствора, содержащего  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  в концентрации 0,1 моль/л, CH<sub>3</sub>COONa в концентрации 0,1 моль/л и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в концентрации 0,1 моль/л, при pH раствора 5,6. Сенсор был сформирован на основе мультислойных углеродных нанотрубок, которые использовались в качестве рабочего электрода, на поверхность которых было проведено осаждение активного слоя. В качестве электрода сравнения был использован насыщенный каломельный электрод, в качестве противоэлектрода – платиновая фольга. Емкость с электролитом и электродами барботировалась азотом перед осаждением. Для полученной структуры был проведен отжиг при температуре, равной 573 К (атмосфера – воздух, время отжига – 30 мин). Далее на слоя «оксид/мультислойные поверхности синтезированного углеродные нанотрубки» были размещены электроды для исследования газочувствительных характеристик. Авторы отмечают, что данная двухкомпонентая структура характеризовалась чувствительностью к водороду при комнатной температуре в концентрации 30000–50000 ррт в смеси с сухим воздухом.

В работе [125] показан одноэтапный процесс электрохимического осаждения оксида кобальта непосредственно на измерительные электроды из платины или золота. Синтез был проведен в трехэлектродной тефлоновой ячейке с насыщенным хлорсеребряным электродом в качестве электрода сравнения и платиновой фольгой в качестве вспомогательного электрода. Перед осаждением рабочий электрод был промыт 10 % раствором HCl и деионизированной водой, а далее высушен в горячем воздухе. Осаждение было проведено из водного электролита, содержащего Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в концентрации 0,1 моль/л, при pH 5,4–6 и потенциале -1 В относительно Ag/AgCl<sub>(нас.)</sub>. Синтезированный в результате Co(OH)<sub>2</sub> был преобразован в оксидную фазу при циклировании потенциала рабочего электрода в диапазоне от -

0,1 В до +0,5 В относительно Ag/AgCl<sub>(нас)</sub> в водном растворе, содержащем КОН в концентрации 1,0 моль/л.

Данная методика была реализована в работе [126] для формирования газового сенсора хеморезистивного типа путем отжига синтезированного  $Co(OH)_2$  при температуре, равной 573 К. На Рисунке 1.10а показано изображение наночешуек свежеосажденного гидроксида кобальта в межэлектродном пространстве. Геометрические размеры данных наноструктур находятся в нанометровом диапазоне, а их газочувствительные характеристики, исследованные при температуре, равной 548 К, характеризуются высоким откликом к парам метанола, этанола, изопропанола и бутанола в диапазоне концентраций ~1–10 ppm в смеси с осушенным воздухом (Рисунок 1.10б).



Рисунок 1.10 – (а) изображение квазидвумерных наночешуек оксида кобальта, полученное при помощи СЭМ; (б) зависимость хеморезистивного отклика газового сенсора на основе квазидвумерных наночешуек оксида Со, от концентрации паров спиртов в диапазоне концентраций от ~1 ppm до 10 ppm в смеси с осушенным воздухом при температуре, равной 548 К (адаптировано из [126])

### Сенсорные элементы на основе оксида никеля

Оксид никеля – полупроводник р-типа с широкой запрещенной зоной, 3,6– 4,0 эВ, который в настоящее время нашел применение в катализаторах, литийионных батареях, суперконденсаторах и электродах топливных элементов [127– 132]. Пионерские работы по использованию NiO в газовых сенсорах относятся к исследованию газочувствительных характеристик тонких пленок, нанесенных на функциональную платформу методом магнетронного напыления, при воздействии NO<sub>2</sub> [133] и формальдегида [134]. В настоящее время для NiO известны следующие методы улучшения его газочувствительных свойств, как (1) образование гетеропереходов, (2) легирование и/или модификация с использованием других материалов и (3) контроль морфологии наноструктур [135–137].

Так, в работе [138] тонкие пленки NiO, легированные медью, были синтезированы методом электрохимического осаждения на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с двумя встречно-штыревыми золотыми электродами. Синтез был проведен в электролите на основе смеси  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . В качестве противоэлектрода и электрода сравнения были использованы платиновый и каломельный электроды, соответственно. Полученная тонкая пленка наноструктур данного оксида, легированного медью, показана на Рисунке 1.11а. Как видно, поверхность характеризовалась пористой структурой и определялась, в том числе, морфологией подложки. При этом с увеличением содержания меди размер пор также увеличивался. Наибольшая шероховатость поверхности наблюдалась у пленки оксида никеля, легированной медью с молярным соотношением Ni:Cu=9:1. Изготовленные пленки NiO:Cu показали селективный хеморезистивный отклик к сероводороду в диапазоне концентраций 0,1–10 ppm по сравнению с воздействием аммиака, оксида азота, угарного газа, сернистого газа, ацетилена и хлора. Наибольший хеморезистивный отклик наблюдался при рабочей температуре, равной 413 К, для пленки с молярным соотношением Ni:Cu=9:1, что, очевидно, связано с шероховатостью пленки и наличием большего числа центров адсорбции.

В работе [139] исследован электрохимический способ получения наноразмерных структур NiO, который включал окисление анода ИЗ металлического никеля в ионной жидкости в атмосфере воздуха. Окисление проводилось при температуре 293-298 К в течение 2-20 мин при плотности постоянного тока 5–10 мА/см<sup>2</sup> или при постоянном потенциале 2,3–5 В. В качестве катода также использовался металлический никель в виде фольги толщиной ~0,5 мм. Ионная жидкость содержала добавку дистиллированной воды в объемном отношении «ионная жидкость/вода» до 10:1 или добавку пропиленгликоля в объемном отношении «ионная жидкость/пропиленгликоль» – от 1:0,5 до 1:1.

Катион ионной жидкости был выбран из замещенных алкилимидазолия, алкилпиридиния, алкилпиперидиния и др., а анион – из  $NTF_2^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $Cl^-$  и др. В зависимости от выбранных условий на электроде осаждались наноструктуры в виде наностержней или наносот с геометрией вида «tip-like». Однако газочувствительные характеристики данных наноструктур не исследовались.

В работе [140] пленка гидроксида никеля была синтезирована в растворе, содержащем нитрат никеля в концентрации 0,1 моль/л, путем приложения к рабочему электроду постоянного электрического потенциала, равного -1,1 В относительно насыщенного каломельного электрода сравнения. Температура электролита при этом не превышала комнатную, а время синтеза определялось временем, необходимым для протекания через рабочий электрод заряда, равного 1 Кл/см<sup>2</sup>. В качестве рабочего электрода использовалась пластина из нержавеющей стали, поверхность которой была предварительно обработана при помощи наждачной бумаги, а затем очищена дистиллированной водой и этанолом и далее высушена на воздухе. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая фольга. Изображение синтезированных структур, полученное при помощи СЭМ, показано на Рисунке 1.116. Как видно, пленка NiO представлена наносферами, диаметр которых составляет порядка 300 нм. Но газочувствительные характеристики данных наносфер также не исследовались.



Рисунок 1.11 – Изображения, полученные при помощи СЭМ: (а) тонкая пленка наноструктур NiO, легированного медью в соотношении Ni:Cu=9:1 (адаптировано из [138]), (б) наносферы NiO (адаптировано из [140])

В работе [141] иерархические цветочно-подобные структуры NiO были синтезированы на поверхности ITO-стекла методом электрохимического
осаждения в растворе NiSO4·6H2O в дистиллированной воде. В качестве противоэлектрода использовалась пластина из никеля (99,9 масс. %), а в качестве электрода сравнения – насыщенный каломельный электрод. Перед осаждением все электроды выдерживались в электролите в течение 24 ч при комнатной температуре. Процесс синтеза был проведен при постоянной плотности тока, равной -0,6 мА/см<sup>2</sup>, в течение 150 с. Свежеосажденный оксид был отожжен при температуре, равной 623 К, в течение 2 ч в атмосфере воздуха. Изображение иерархических цветочно-подобных структур NiO, полученное при помощи СЭМ, показано на Рисунке 1.12а. Газовый сенсор был изготовлен путем удаления материала с поверхности ITO-стекла обработкой в ультразвуковой ванне и нанесением на керамическую трубку длиной 4 мм с внешним и внутренним диаметрами, равными 1,2 мм и 0,8 мм. Для проведения исследований газочувствительных характеристик к керамической трубке были присоединены золотые электроды, а также нихромовая нагревательная нить. Газовый сенсор предварительно был стабилизован в течение 2 дней при температуре, равной 473 К. Была отмечена чувствительность к парам толуола в диапазоне концентраций 0,5-5 ррт при температуре, равной 523 К (Рисунок 1.126), с временами восстановления/отклика, равными 24,5/13,6 с.



Рисунок 1.12 – (а) изображение иерархических цветочно-подобных структур NiO, полученных при помощи СЭМ; (б) зависимость сопротивления газового сенсора на основе данных структур от времени при воздействии паров толуола в концентрациях 0,5–5 ppm в смеси с воздухом при температуре нагрева, равной 523 К (адаптировано из [141])

#### Сенсорные элементы на основе оксида марганца

В настоящее время оксид Mn является широко распространенным, относительно дешевым, химически стабильным и нетоксичным материалом, который может быть синтезирован электрохимическим методом, золь-гель, сонохимическим, гидротермальным и микроволновым методами. Структуры на его основе широко используются, в частности, в катализе, молекулярных ситах, а также в газовых сенсорах [142–147].

Например, в работе [148] газовый сенсор был сформирован на основе электролитического порошка оксида Mn, который был синтезирован при помощи электролиза раствора, содержащего сернокислый марганец MnSO<sub>4</sub> и серную кислоту. Синтез был осуществлен в гальваностатическом режиме на поверхности технологическому анода согласно маршруту, представленному В [149]. Синтезированный в виде осадка электролитический оксид Mn был высушен и в виде пасты нанесен на подложку из оксида алюминия, на которой механически были закреплены два платиновых электрода на расстоянии 1,5 мм друг от друга. Как отмечают авторы, изготовленный сенсор характеризовался чувствительностью к влажности RH=90 %.

В работе [150] описан способ получения наносфер оксида Мп. В данном способе оксид Мп был получен методом электролиза из кислых (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30–60 г/л) растворов MnSO<sub>4</sub>, 40–70 г/л, при плотностях тока в диапазоне 100–1000 A/м<sup>2</sup>. Далее, для получения наносфер полученный материал был высушен и диспергирован. На Рисунке 1.13 представлено изображение данных наноструктур, полученное при помощи СЭМ. Однако хеморезистивные свойства данных наноструктур не исследовались.

В работе [151] оксид Mn был синтезирован методом электролиза согласно методике, представленной в работах [152, 153]. Раствор на основе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в концентрации 0,005 моль/л и MnSO<sub>4</sub> в концентрации 0,005 моль/л был подвергнут электролизу в электрохимической ячейке, которая содержала два платиновых цилиндрических электрода высотой 5 см и 4 см и диаметром 4 см и 3,5 см. После

проведения процесса оксид Mn был удален механическим путем, промыт дистиллированной водой и высушен при температуре, равной 333 К, в течение 2 ч.

Изображение полученных методом электролиза цветочно-подобных структур оксида Мп показано на Рисунке 1.14а. Газовый сенсор был сформирован на основе встречно-штыревого микроэлектрода общей шириной и длиной, равной 1 см. Ширина электродных дорожек составляла 40 мкм. Газочувствительный слой был нанесен на поверхность из суспензии, после чего была проведена сушка при температуре, равной 373 К, в течение 45 мин. Исследования газочувствительных характеристик показали селективный отклик этого оксида к парам аммиака в концентрации 100 мг/л, значительно превышающий отклик к насыщенным парам ацетона, этанола, гептана, метилметакрилата, гидразина, триэтиламина и 3,4,5-триметоксиамфетамина (Рисунок 1.14б).



Рисунок 1.14 – (а) изображение цветочно-подобных структур оксида Mn, синтезированных методом электролиза, полученное при помощи СЭМ; (б) хеморезистивный отклик газового сенсора на основе полученных электролизом структур оксида марганца к насыщенным парам различных целевых аналитов; адаптировано из [151]

### 1.3 Концепция прибора «электронный нос»

Несмотря на достигнутые успехи в синтезе широкого спектра функциональных материалов и формировании на их основе газовых сенсоров, до сих пор остается существенная проблема повышения селективности конечных устройств. К настоящему времени практически все типы газовых сенсоров, включая металло-оксидные, не обладают уникальным хеморезистивным откликом к различным газам. Как правило, при воздействии различных паров целевых аналитов, даже при их различной концентрации, хеморезистивный отклик может незначительно отличаться, как это проиллюстрировано на Рисунке 1.15. При отсутствии точного знания о составе паров целевой газовой смеси, таким образом, невозможно сопоставить сигнал дискретного газового сенсора с тем или иным соединением и/или его концентрацией.



Рисунок 1.15 – Иллюстрация проблемы селективности дискретных газовых сенсоров

Поэтому Персаудом и Доддом (Англия) было предложено использовать линейку, составленную из набора дискретных газовых сенсоров [154], в которой каждый сенсор характеризуется различной парциальной чувствительностью к компонентам анализируемой газовой смеси, что позволяет, в частности, показать присутствие/отсутствие данного газа (запаха) внутри сложной атмосферы за счет обработки векторного сигнала (или «образа»), составленного из откликов каждого из сенсоров, методами распознавания образов. В настоящее время существует направление по разработке приборов такого типа, которые называются «электронный нос» или «Е-nose» [155]. Данный термин был введен в 1988 году Гарднером и Батлером [156].

Первые результаты применения мультисенсорного подхода были весьма многообещающими, и в 90-х годах XX века, на начальных этапах развития

приборов «электронный нос», для их изготовления объединяли дискретные сенсоры, в основе работы которых лежали различные физические принципы преобразования сигнала [157]. Однако такая стратегия обладала рядом существенных недостатков – стоимость конечного прибора была очень высокой и сравнима со стоимостью сложного аналитического лабораторного оборудования. При этом существовала необходимость разработки сложных электрических схем сопряжения сигналов, формируемых от дискретных сенсоров различного типа. Кроме этого, конечные устройства имели большую массу и габариты, а также требовали частую перекалибровку [158].

Поэтому, например, в работе [159] представлен альтернативный подход к формированию мультисенсорной линейки, который заключался в размещении на одном чипе (7х7 мм) дискретных емкостных сенсоров, кантилеверов и хеморезисторов на микронагревательных подложках, а также ряд различных электрических микросхем, как показано на Рисунке 1.16. Формирование сенсоров на одном чипе при помощи развитых методов микро- и наноэлектроники позволило снизить массу и габариты конечного устройства, однако не устранило технические и физические различия вследствие применения дискретных сенсоров различных типов.

B время наиболее перспективной стратегией настоящее является формирование мультисенсорных линеек на основе дискретных сенсоров одного типа, которые также размещаются на одном чипе. В этом случае сенсоры характеризуются идентичным типом сигнала, а вариация газочувствительных быть свойств характеристик может достигнута путем изменения газочувствительного слоя [160] и/или варьированием условий работы [161]. Подобные вариации могут быть достигнуты как В процессе синтеза газочувствительных материалов путем внесения различий в морфологию/состав металло-оксидных структур, так и при их последующей обработке. При этом одним из наиболее важных преимуществ при формировании подобных мультисенсорных линеек на основе набора однотипных сенсоров является их стоимость, которая существенно не превышает стоимость дискретного газового сенсора.

41



Рисунок 1.16 – Фотография сформированной мультисенсорной линейки на одном чипе размером 7х7 мм на основе сенсоров различных типов; адаптировано из [158]

Одним из примеров прибора «электронный нос» является КАМІNA (KArlsruhe Microelectronic NAse), который был разработан в Технологическом Институте Карлсруэ (Германия). Прибор основан на чипе, включающем мультисенсорную линейку из 38 сенсоров хеморезистивного типа. В ранних работах [162, 163] в качестве газочувствительного материала использовался матричный слой нановолокон SnO<sub>2</sub>, а также монокристаллическое единичное нановолокно переменной толщины. В частности, авторами было показано, что с помощью этого прибора возможно селективное распознавание ароматов различных алкогольных напитков.

В данной диссертационной работе при проведении исследований использовалась подобная мультисенсорная функциональная платформа.

### 1.4 Выводы к Главе 1

В Главе 1 представлен краткий обзор литературы по тематике диссертационной работы. Показано, что в настоящее время имеется необходимость в устройствах анализа газового состава, которые применяются для решения множества прикладных задач в широком спектре отраслей – мониторинг окружающей среды (экология), пищевая промышленность, медицина и т.д.

Отмечено, что наиболее перспективными для анализа газовой среды являются газовые сенсоры хеморезистивного типа, в основе которых лежит чувствительный материал, электрические свойства которого могут изменяться в зависимости от взаимодействия с молекулами целевых аналитов. Как правило, наиболее широко в таких сенсорах используются оксиды переходных металлов п-типа – SnO<sub>2</sub> и ZnO, однако в последнее время было исследовано множество других материалов с целью их применения в газовой сенсорике. В частности, такими материалами являются оксиды металлов р-типа, например, оксиды кобальта, никеля и марганца.

Анализ научных работ показывает, что данные материалы обладают газочувствительностью к различным классам летучих органических соединений – как к сложным, например, спиртам, так и к простым (аммиак, сероводород, вода, оксид азота и пр.), что представляет интерес для разработки на их основе соответствующих микроэлектронных устройств.

Основными недостатками газочувствительных металло-оксидных материалов являются (1) необходимость функционирования при повышенных температурах, что требует повышенного энергопотребления, а также (2) отсутствие селективности. С целью снижения энергопотребления в последнее время исследуются подходы по активации хеморезистивного эффекта в оксидах через их облучение электромагнитным излучением в видимом и УФ-диапазонах длин волн. Однако ограничения этого подхода и его сравнение с результатами термоактивации к началу выполнения настоящего исследования не были изучены.

Для увеличения селективности идентификации газовых аналитов, как показано в пионерских работах 1980-90х гг., возможно объединение сенсорных элементов в мультисенсорную линейку и «перенос» задачи распознавания на обработку мультисенсорного векторного сигнала методами искусственного интеллекта. Причем такие линейки наиболее целесообразно формировать на одном кристалле с точки зрения миниатюризации, снижения энергопотребления и эффективного интерфейса взаимодействия с внешними устройствами.

43

Среди широкого ряда апробированных методов синтеза металло-оксидных материалов в рамках микроэлектронных технологий довольно перспективным и сравнительно малоизученным является метод электрохимического осаждения, который позволяет выращивать наноразмерные структуры непосредственно на поверхности элементов рабочей подложки – чипа. Это позволяет значительно упростить технологический процесс и снизить себестоимость производства таких микроэлектронных изделий. К началу данного исследования применение этого метода в области газовой сенсорики было ограничено изготовлением только дискретных сенсорных элементов.

Таким образом, проведенный анализ литературы предопределил задачи исследования, результаты которого докладываются в диссертационной работе.

# Глава 2 Газоаналитическая однокристальная мультисенсорная линейка на основе поликристаллического слоя диоксида олова

# 2.1 Формирование и характеризация однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>, обработанного ИК-

лазером

Для формирования однокристальной мультисенсорной линейки на основе обработанного лазером поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> была использована функциональная платформа, представляющая собой подложку из кремния с тонким слоем диоксида кремния, выполняющим роль диэлектрика. Размеры кристалла составляли 9х10 мм [164]. Подложка была последовательно промыта в органическом растворителе (этаноле) и дистиллированной воде, а затем высушена в вакууме при температуре 373 К. Далее на нее методом катодного распыления были нанесены 39 полосковых электродов из платины, а также 4 платиновых элемента в форме меандра, два из которых выполняли функцию терморезисторов для контроля температуры, а два других – функцию нагревателей. Толщина электродов и меандровых элементов составляла 1 мкм, ширина каждого электрода - 50 нм, и расстояние между ними - 50 нм. При этом каждая пара полосковых электродов представляла собой дискретный сенсорный элемент хеморезистивного (кондуктометрического) типа. Таким образом, 39 полосковых электродов совокупно формировали 38 пар – 1-2, 2-3, ..., 38-39, представляющих собой массив сенсорных элементов, объединенный в однокристальную мультисенсорную линейку.

Далее, на поверхность подложки был нанесен слой из поликристаллического мезопористого  $SnO_2$ . Для этого 2 г наночастиц  $SnO_2$  в виде порошка были смешаны с 400 мкл  $\alpha$ -терпинеола (Sigma-Aldrich). В качестве связующего был использован раствор поливинилпирролидона (Sigma-Aldrich) в этаноле в количестве 1 г на 10 мл. Затем дисперсия была подвергнута ультразвуковой обработке при помощи гомогенизатора (Bandelin Sonoplus) в течение 5 мин. Полученная паста была высушена в течение 24 ч при комнатной температуре. Для её нанесения на кристалли

был использован метод трафаретной печати. Паста SnO<sub>2</sub> была равномерно распределена по области, покрывающей все 39 электродов, при помощи полуавтоматического трафаретного принтера (EKRA 2H screen-printer, Дорнштадт, Германия) и далее отожжена в течение 15 мин при температуре 393 К. Лазерная обработка напечатанной пленки SnO<sub>2</sub> была проведена при помощи твердотельного неодимового лазера на основе алюмоиттриевого граната (Nd:YAG лазер) с диодной накачкой (Rofin-Sinar Power Line D-100, США), генерирующего излучение в ближнем ИК-диапазоне с длиной волны 1064 нм в соответствии с [165]. Частота лазерного импульса и скорость смещения составляла 65 кГц и 500 мм/с, соответственно, чтобы получить достаточное перекрывание импульсов для воздействия на слой SnO<sub>2</sub>. Плотность лазерного излучения варьировалась путем Слой  $SnO_2$ был регулирования тока лазера. сегментирован на семь неперекрывающихся областей, одна из которых была оставлена в исходном состоянии, в то время как шесть остальных были обработаны Nd: YAG лазером при различных значениях входного тока, равных 24,8 А, 25,1 А, 25,5 А, 25,9 А, 26,3 А и 26,7 А [166]. Следует отметить, что процесс лазерной обработки обеспечивает достаточное количество выделяемого тепла для испарения поливинилпирролидона и терпинеола, которые были использованы в качестве компонентов для изготовления исходной пасты. Однако остатки этих органических соединений, как будет отмечено далее, были обнаружены в слое исходного SnO<sub>2</sub>. Тем не менее, в ходе дальнейших исследований газочувствительных характеристик мультисенсорная линейка была нагрета и долговременно выдерживалась при температурах 573-623 К, что обеспечило достаточные условия для полного удаления всех органических соединений.

На Рисунке 2.1а показана поэтапная схема формирования мультисенсорной линейки на основе обработанного лазером поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>. На Рисунке 2.1б представлена фотография поверхности чипа со слоем SnO<sub>2</sub> после лазерной обработки, сегментированным на семь областей, каждая из которых включала по несколько пар полосковых электродов – дискретных сенсорных элементов.

Толщина поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> была определена методом профилометрического анализа при помощи зондового профилометра Dektak 150 (Veeco, США) с радиусом кривизны иглы ~2 мкм. Для этого чип располагали на измерительном столике и прикрепляли к его поверхности углеродным скотчем, чтобы исключить его горизонтальное смещение во время движения измерительной иглы. При этом наклон столика был отрегулирован таким образом, чтобы минимизировать вертикальный дрейф непосредственно в ходе измерения, а полученные значения далее дополнительно были линеаризованы математическими методами в управляющей программе профилометра относительно участков чипа, которые соответствовали окисленному кремнию. Всего было проведено три линейных скана одинаковой длины, каждый из которых включал все семь областей слоя SnO<sub>2</sub> между точкой отсчета и точкой окончания. Скорость движения измерительной иглы по поверхности образца также поддерживалась одинаковой для всех трех измерений и составляла 18,125 мкм/с. Полученные результаты показаны на Рисунке 2.1в. Из результатов профилометрии получено, что в области исходного слоя SnO<sub>2</sub> толщина слоя достигает ~60 мкм. При этом усредненные значения составляют ~3,4 мкм, ~4,8 мкм, ~11,8 мкм, ~16,0 мкм, ~28,3 мкм, ~30,6 мкм и ~33,2 мкм, соответственно, для участков, обработанных лазером с величиной входного тока ИК-лазера 24,8 A, 25,1 A, 25,5 A, 25,9 A, 26,3 A, 26,7 A и для участка с исходным слоем SnO<sub>2</sub>. Можно отметить, что лазерная обработка ведет к устойчивому уменьшению толщины слоя SnO<sub>2</sub> до единиц мкм.

Для коммутации с различными электрическими приборами как отдельных сенсорных элементов, так и меандровых терморезисторов и нагревателей, сформированная однокристальная мультисенсорная линейка на основе обработанного лазером поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> была разварена при помощи ультразвуковой сварки (West-Bond 747677E-79, США) алюминиевыми проволоками в керамический держатель (Siegert Co., Швейцария), на котором были нанесены металлические дорожки ко всем контактным площадкам, ведущих на 50-штырьковый разъем (Erni, Германия) с шагом контактов 1,27 мм.



Рисунок 2.1 – (а) принципиальная схема этапов формирования однокристальной мультисенсорной линейки на основе обработанного лазером поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>; (б) фотография сегментированной поверхности, полученная при помощи оптического микроскопа; (в) результаты профилометрического анализа всех семи сегментов поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>

Кристаллическая фаза слоя SnO<sub>2</sub> до и после лазерной обработки была изучена методом рентгеновской дифрактометрии при помощи дифрактометра (Rigaku MiniFlex 600 system, Япония). Спектры были получены в диапазоне  $2\theta=20-80^{\circ}$  с шагом сканирования 0,03°. На Рисунке 2.2а показаны результаты анализа порошков исходного SnO<sub>2</sub>, а также слоя, обработанного ИК-лазером при входных токах 24,8 A, 25,5 A и 26,7 A. Характеристические индексы Миллера были определены согласно базе данных международного центра дифракционных картин [167]. Для исходного SnO<sub>2</sub> были характерны включения нанокристаллических частиц. После лазерной обработки SnO<sub>2</sub> сохранял кристаллическую структуру рутила, однако ширина дифракционных пиков уменьшалась, что свидетельствует об увеличении размера зерен.

На Рисунке 2.26 показана зависимость размера зерна в кристаллах SnO<sub>2</sub>, рассчитанного по формуле Шеррера, от входного тока ИК-лазера, как

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta'},\tag{2.1}$$

где К – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте по Лауэ, θ – угол дифракции.

Можно отметить значительное увеличение размера зерна при увеличении тока ИК-лазера с 25,5 А до 26,7 А. При этом на дифрактограмме наблюдается появление дополнительного пика, который можно идентифицировать, как нестехиометрический оксид олова (SnO).



Рисунок 2.2 – Результаты рентгеновской дифракции слоев SnO<sub>2</sub>: (а) спектры; (б) зависимость размера зерна, рассчитанного по формуле Шеррера, от входного тока лазера

Можно заключить, что это указывает на происходящую реорганизацию наночастиц и появление в условиях спекания новой фазы. Данный скачок также может свидетельствовать о первичном удалении из исходной пасты органических компонентов. Бо́льшая часть мощности лазерного излучения рассеивается в матрице исходной пасты, воздействуя на компоненты с низкой точкой кипения – терпинеол и поливинилпирролидон. Тем не менее, известно, что наночастицы SnO<sub>2</sub> способны выдерживать гораздо более высокие температуры, и можно отметить, что лазерная обработка не приводит к резкому росту размера зерен в выбранном диапазоне входной силы тока. Излучение ИК-лазера оказывается, таким образом, достаточно эффективным инструментом для обработки наночастиц, поскольку

воздействует преимущественно на органические компоненты исходной пасты, сохраняя размеры газочувствительного материала в нанометровом диапазоне.

Морфология поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> была изучена на электронном микроскопе с дополнительно установленным энергодисперсионным детектором для проведения элементного анализа. Ускоряющее напряжение составляло 25000 В, модель микроскопа – Aspex EXplorer FEI (США). Для получения изображений была использована эмиссия вторичных электронов. На Рисунке 2.3а, б показаны изображения для участков чипа с обработанным лазером SnO<sub>2</sub> и исходным SnO<sub>2</sub>, видно, оксидный слой характеризуется дисперсной соответственно. Как морфологией. При этом энергодисперсионный анализ (Рисунок 2.3в) показывает наличие  $SnO_2$ без примесей сторонних химических элементов. Пики, соответствующие кремнию и меди, являются следствием сигнала от подложки и сетки для образца.



Рисунок 2.3 – (а), (б) изображения обработанного лазером SnO<sub>2</sub> (входной ток ИК-лазера – 26,7 А) и исходного SnO<sub>2</sub>, соответственно, полученные при помощи СЭМ; (в) результаты энергодисперсионного анализа области, соответствующей исходному SnO<sub>2</sub>

Исследование размеров частиц SnO<sub>2</sub> статистическим методом ПО полученным при помощи СЭМ изображениям показывает, что исходный материал, неподверженный обработке ИК-лазером, характеризуется субмикронным диапазоном частиц с максимумом появления, соответствующим 210-240 нм (Рисунок 2.4б). Частицы образуют мезопористый слой. При этом воздействие ИКлазера с входным током, равным 26,7 А, приводит к некоторому увеличению

размера частиц с максимумом, соответствующим 420-450 нм (Рисунок 2.4а), с сохранением мезопористости.



Рисунок 2.4 – Гистограммы распределения размеров частиц исходного (а) и обработанного лазером (б) SnO<sub>2</sub> (входной ток ИК-лазера 26,7 A), полученные статистическим методом анализа изображений СЭМ

Для изучения пористости оксидного слоя SnO<sub>2</sub> до и после лазерной обработки при наибольшем входном токе, равном 26,7 А, был применен метод измерения адсорбции/десорбции азота при помощи прибора NOVAtouch LX2 (Quantachrome Instruments, CША). Измерения были проведены при температуре, соответствующей жидкому азоту (75,25 К) с использованием N<sub>2</sub> в качестве зонда. Удельная площадь поверхности была рассчитана с использованием многоточечной процедуры Брунауэра-Эммета-Теллера (метод БЭТ). Полученные результаты представлены на Рисунке 2.5.

Согласно рекомендациям Международного союза теоретической и прикладной химии полученные изотермы можно отнести к типу 4 с петлями гистерезиса, которые характерны для мезопористых материалов [168]. Можно отметить, что лазерная обработка сильно влияет на пористость слоя SnO<sub>2</sub> – удельная поверхность для исходного образца составляет 23,616 м<sup>2</sup>/г, в то время как для обработанного лазером она снижается до 10,894 м<sup>2</sup>/г, что полностью коррелирует с результатами статистического анализа изображений, полученных при помощи СЭМ и рентгеновской дифракции.



Рисунок 2.5 – Результаты измерения адсорбции азота для исходного SnO<sub>2</sub> и обработанного лазером слоя SnO<sub>2</sub> (входной ток ИК-лазера 26,7 *A*), с рассчитанной удельной площадью поверхности методом БЭТ

Детальная структура наночастиц SnO<sub>2</sub> была изучена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при помощи электронного микроскопа с термополевой пушкой Шоттки (JEM-2100F, Jeol, Япония), который функционировал при ускоряющем напряжении 200 кВ с точечным разрешением, равным 0,19 нм. Для изучения преобразований, происходящих при воздействии ИК-лазера на исходный слой SnO<sub>2</sub>, был изготовлен образец поперечного сечения по классической технологии, которая включает в себя механическую резку и шлифование, а также финальную обработку ионным пучком Ar<sup>+</sup> с ускоряющим напряжением, равным 2-4 кВ. Более низкие напряжения, используемые на финальном этапе подготовки образцов, были необходимы для того, чтобы сохранить пористую структуру SnO<sub>2</sub>. Кроме того, исходный материал был механически перенесен на ПЭМ-сетку с углеродной пленкой. Традиционная методика ПЭМ-контрастирования была использована вместе с изучением дифракции электронов в выбранной области (selected area electron diffraction – SAED). На Рисунке 2.6а показаны результаты ПЭМ для исходного слоя SnO<sub>2</sub>. Данный участок характеризуется преимущественно агломератами частиц размером в диапазоне 5-50 нм, что также согласуется с результатами рентгеновской дифракции. Дополнительно наблюдаются скопления, состоящие из более мелких частиц – размером 3–15 нм. Картина дифракции электронов в выбранной области,

показанная на Рисунке 2.6в, полностью соответствует кристаллической структуре  $SnO_2$ , что выражается в совпадении дифракционных пятен с кольцевой моделью  $SnO_2$ , наложенной на дифрактограмму. При этом морфология и состав оксидного слоя, обработанного лазером при входном токе 26,7 А, заметно отличается. На Рисунке 2.6б видно, что плотная поликристаллическая фаза появляется вблизи поверхности слоя  $SiO_2$ . Картина дифракции электронов в выбранной области для обработанного лазером слоя  $SnO_2$  (Рисунок 2.6г) характеризуется смесью нанокристаллов  $SnO_2$  и SnO.



Рисунок 2.6 – (a), (б) результаты ПЭМ для исходного слоя SnO<sub>2</sub> и обработанного лазером SnO<sub>2</sub> (входной ток ИК-лазера 26,7 А); (в), (г) картины электронной дифракции в выбранной области для исходного и обработанного лазером SnO<sub>2</sub>

Эта фаза присутствует как в виде видимых зерен размером 100–200 нм, расположенных в виде слоев толщиной порядка 1 мкм, так и в виде сплошного слоя толщиной около 100 нм, локализованного непосредственно на поверхности подложки. Также можно отметить присутствие сферических включений платины или сплавов Pt-Sn с диаметром, равным толщине всего слоя. Остальная мелкодисперсная фаза размером около 5 нм имеет структуру SnO<sub>2</sub>.

Таким образом, лазерная обработка не только приводит к травлению оксидного слоя, но также (1) модифицирует его кристаллическую структуру до SnO, что отмечалось в том числе по результатам рентгеновской дифракции, (2) спекает частицы в более крупные, и (3) легирует исходный материал платиной, из которой состоят полосковые электроды чипа.

Измерение оптического поглощения исходного SnO<sub>2</sub> показало, что ширина запрещенной зоны в данном материале составляет порядка 3,05 эВ (Рисунок 2.7), что близко к известным значениям для поликристаллов SnO<sub>2</sub> [169]. Таким образом, энергия фотонов с длиной волны 365–370 нм (3,35–3,40 эВ), соответствующая УФдиапазону, соответствует фундаментальному (собственному) поглощению в исследуемом слое SnO<sub>2</sub>.



Рисунок 2.7 – (а) зависимость фундаментального (собственного) поглощения от длины волны излучения для исходного SnO<sub>2</sub>; (б) расчет ширины запрещенной зоны

### 2.2 Устройство лабораторной установки для исследования

## газочувствительных характеристик однокристальной мультисенсорной линейки

Для исследования газочувствительных характеристик однокристальной основе мультисенсорной линейки поликристаллического SnO<sub>2</sub> на слоя использовалась лабораторная установка, схема которой изображена на Рисунке 2.8. через компрессор (PG14L, При функционировании Peak Scientific, ee Великобритания, поз. 1) осуществлялся забор воздуха из окружающей среды -

закрытой лаборатории, в которой постоянно поддерживалась неизменная атмосфера. Далее поток поступал в осушитель (поз. 2), где происходило сепарирование влаги, а также большинства традиционных примесей, в результате чего относительная влажность воздуха на выходе составляла менее 3 %. Значение давления также поддерживалось постоянным и составляло 3 атм. В качестве источника молекул целевых газов использовался генератор газовых смесей OVG-4 (Owlstone, США) (поз. 3). Принцип его работы основан на применении газопроницаемых герметичных трубок (поз. 4), внутрь которых помещается летучее вещество в жидкой фазе. При нагреве до определенных температур молекулы диффундируют через стенки трубки и поступают в газообразной фазе в систему [170]. При этом концентрация молекул, выраженная в ppm (particles per million – количество целевых молекул из миллиона общего количества молекул) определялась двумя параметрами: (1) скоростью потока, который задается контроллером потока, подключенным к генератору газовых смесей, и выражается в sccm (standard cubic centimeters – стандартные кубические сантиметры в минуту), а также (2) расходом массы летучего вещества, для определения которого необходимо проводить калибровку каждой газопроницаемой трубки путем её взвешивания до и после длительной выдержки (до 30 дней) в камере генератора газовых смесей при заданной температуре калибровки. После определения массового расхода концентрацию молекул С для газопроницаемой трубки можно определить по следующей формуле:

$$C = \left(\frac{PR * \frac{24,5}{M}}{F_{sa}}\right) * \left(\frac{F_{sa}}{F_{sa}} + F_{sp}\right), \qquad (2.2)$$

где PR – расход массы газопроницаемой трубки, выраженный в нг/мин; М – молярная масса летучего вещества, помещенного в трубку;  $F_{sa}$  – значение потока, установленного на основном контроллере потока (либо внутреннем, либо внешнем);  $F_{sp}$  – значение разделенного потока, установленного для вывода из системы (на практике обычно не используется).

Полученное значение концентрации можно регулировать путем коррекции величины потока, проходящего через газопроницаемую трубку, по следующим формулам:

$$F_{gas} = \frac{C_{target}}{C} * F_{total}, \qquad (2.3)$$

$$F_{\text{exhaust}} = F_{\text{total}} - F_{\text{gas}}, \qquad (2.4)$$

$$F_{air} = F_{total} - F_{gas}, \qquad (2.5)$$

где  $F_{gas}$  — величина потока, проходящего через линию паров целевого газа (помечена на Рисунке 2.8 зеленым цветом);  $C_{target}$  — заданная величина концентрации целевого газа;  $F_{total}$  — суммарная заданная величина потока, представляющая собой смесь воздуха и паров целевого газа, поступающая на исследуемый образец через линию для смешивания (помечена на Рисунке 2.8 оранжевым цветом);  $F_{exhaust}$  — величина такого потока целевого газа, который полностью выводится из системы;  $F_{air}$  — величина потока осушенного воздуха, проходящего через соответствующую линию (помечена на Рисунке 2.8 красным цветом) для последующего смешивания с потоком паров целевого газа.

Таким образом, рассчитав исходную концентрацию С после калибровки газопроницаемой трубки, можно рассчитать все потоки для достижения заданных концентраций, задав суммарный поток, поступаемый на исследуемый образец. При этом необходимо соблюсти условие равенства суммарного потока F<sub>total</sub> с потоком воздуха, который поступает на образец между напусками целевых газов, чтобы исключить влияние разности потоков на характер газочувствительного отклика.

Для управления всеми величинами потоков использовались контроллеры потока Bronkhorst (Нидерланды), в том числе прецизионные, необходимые для достижения малых концентраций в диапазоне ppb – particles per billion (поз. 7). Совместное питание всех контроллеров осуществлялось через источник питания (поз. 8). Для отдельного управления потоками воздуха/целевого газа использовался трехходовой клапан (поз. 5), управляемый при помощи электромеханического реле и логического интерфейса в соответствующей программе на основе модуля Arduino nano (поз. 6). В закрытом режиме клапана весь поток целевого газа выводился из

системы, а в открытом – примешивался к потоку осушенного воздуха в рассчитанных на основе формул (2.3–2.5) пропорциях. При необходимости осушенный воздух может быть обогащен молекулами воды путем направления части потока через склянку Дрекселя, содержащую дистиллированную воду (поз. 9).



Рисунок 2.8 – Лабораторная установка для исследования газочувствительных характеристик однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>, где 1 – компрессор, 2 – осушитель, 3 – генератор газовых смесей, 4 – газопроницаемая трубка, 5 – трехходовой клапан, 6 – электромеханическое реле и модуль Arduino, 7 – контроллер потока, 8 – источник питания контроллеров потока, 9 – барботер с дистиллированной водой, 10 – клетка Фарадея с герметичной камерой, в которую помещен исследуемый образец, 11 – источник питания УФ-светодиода, 12 – модуль ввода/вывода, 13, 14 – цифровой мультиметр, 15 – источник питания меандровых нагревателей, 16 – бокс, содержащий коммерческие датчики влажности, температуры, атмосферного давления и летучих органических соединений, 17 – персональный компьютер

Однокристальная мультисенсорная линейка на основе обработанного лазером поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> была помещена в герметичную камеру, установленную в бокс, имитирующий клетку Фарадея (поз. 10), чтобы исключить электрические помехи от измерительных приборов, что особенно важно для таких сенсорных элементов, которые характеризовались газочувствительным слоем с 1 ГОм. Данный сопротивлением более бокс набор также содержал электромеханических реле – мультиплексор, который последовательно проводил опрос каждого сенсорного элемента мультисенсорной линейки. Время опроса для

каждого элемента составляло 1–1,5 с, что позволяло, таким образом, получать по одной 38-мерной измеренной точке в интервалах времени до 1 мин. Дополнительно камера с исследуемым образцом содержала надстройку, содержащую УФ-светодиод (NCSU033B, NICHIA Corp., Япония), управляемым при помощи источника питания (поз. 11). УФ-светодиод был установлен таким образом, чтобы равномерно освещать все 38 сенсорных элементов через кварцевое стекло, помещаемое в вырез верхней крышки камеры с исследуемым образцом.

Для формирования управляющих сигналов к мультиплексору использовался программно-управляемый модуль ввода вывода NI-DAQ (США) (поз. 12). Мультиметр Keithley 2000 (США) (поз. 13) предназначался для измерения сопротивления поликристаллического мезопористого слоя SnO<sub>2</sub> между двумя полосковыми электродами каждого сенсорного элемента. Измерение сопротивления осуществлялось мультиметром при приложении напряжения в диапазоне от 3,5 В до 13 В в зависимости от величины сопротивления слоя SnO<sub>2</sub>. Дополнительно для контроля температуры мультисенсорной линейки был использован пропорционально-интегрально-дифференцируемый (ПИД) регулятор на основе мультиметра (поз. 14) и источника тока (поз. 15), функционирующих в связи друг с другом посредством управляющей программы.

В зависимости от сопротивления меандровых терморезисторов, измеренных при помощи мультиметра в режиме реального времени, источник тока также в режиме реального времени регулирует подаваемую электрическую мощность на меандровые нагреватели. При этом характер изменения величины сопротивления от температуры (калибровочная кривая) определяется заранее, и далее коэффициенты в линейной зависимости заносятся в управляющую программу, позволяя точно контролировать величину температуры.

Для контроля потоков воздуха и различных газовых смесей, поступающих в камеру с исследуемым образцом, дополнительно на выходе был помещен набор коммерческих датчиков (поз. 16): датчика влажности (ASAIR AM2302, Aosong Electronics Co., Китай), полупроводникового газового датчика (MQ-3, Hanwei Electronics Co., Китай), а также датчиков температуры и атмосферного давления.

58

Анализ сигнала, поступающего с этих датчиков и обрабатываемого в управляющей программе на основе модуля Arduino UNO, позволял верифицировать все подачи целевых газовых смесей, а также их относительную влажность.

Управление всеми приборами кроме генератора газовых смесей, компрессора и осушителя, как частично отмечалось ранее, осуществлялось в режиме реального времени на персональном компьютере (поз. 17) через USB- или RS232-интерфейсы. В качестве среды для разработанных управляющих программ была использована среда LabView© (LabView Full Development System with Application builder, вер. 2020 SP1, National Instruments Co., США).

Предварительно УФ-светодиод был откалиброван в диапазоне рабочего тока 4–500 мА, а также были получены спектры излучения при помощи спектрометра Ocean Optics QE65000 с использованием оптического волокна P-100-2-US-VIS и коллиматора 74 DA (Ocean Optics). При этом для выборочных значений рабочего тока был получен поток излучения (оптическая мощность) с помощью комплекта Gentec Maestro с датчиком мощности UP12E. Полученные результаты показаны на Рисунке 2.9. Как видно, максимум интенсивности излучения светодиода наблюдался в диапазоне ~365–367 нм.



Рисунок 2.9 – Результаты калибровки УФ-светодиода: (а) зависимость потока излучения от рабочего тока; (б) спектры излучения, полученные для выборочных значений рабочего тока

## 2.3 Исследование газочувствительных характеристик однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> при УФ-облучении

Для УФ-светодиода изучения влияния потока излучения на газочувствительные характеристики однокристальной мультисенсорной линейки поликристаллического  $SnO_2$ eë сенсорные были на основе элементы экспонированы к воздействию паров двух летучих органических соединений: этанола из класса спиртов и ацетона из класса кетонов при постоянном облучении всей площади образца УФ-светодиодом. Концентрации паров целевых газов составляли, соответственно, 9,5 ppm и 9,8 ppm в смеси с осушенным воздухом.

Величина потока как в случае воздействия этанола/ацетона, так и в случае продувки образца осушенным воздухом, поддерживалась постоянной и составляла 100 sccm. Рабочий ток для питания УФ-светодиода варьировался в диапазоне от 4 мА до 500 мА, что соответствовало потоку излучения ~2,2–346,8 мВт по данным ранее проведенной калибровки. При этом, поскольку УФ-излучение нагревает образец и камеру, куда он помещен, в качестве стабилизирующего фактора была установлена температура дополнительно нагрева до 341 К, чтобы исключить флуктуации условий функционирования чипа вследствие изменения температуры окружающей среды.

Предварительно были получены вольтамперные характеристики (ВАХ) для всех сенсорных элементов мультисенсорной линейки в диапазоне входного напряжения от -2 В до +2 В в атмосфере осушенного воздуха в потоке 100 sccm. Полученные результаты показаны на Рисунке 2.10. Линейность ВАХ свидетельствует о наличии электрического (омического) контакта между полосковыми электродами и сегментами слоя SnO<sub>2</sub>. Это позволяет заключить, что измерение сопротивления сенсорных элементов при приложении постоянного тока не учитывало возможных барьеров на границе раздела оксид-металл, и результаты измерений характеризуют функциональные свойства измеряемого слоя SnO<sub>2</sub>.

На Рисунке 2.11 показаны зависимости изменения нормированного сопротивления от времени при воздействии паров этанола и ацетона в смеси с

осушенным воздухом в концентрациях 9,5 и 9,8 ppm, соответственно, для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A, а также на основе исходного SnO<sub>2</sub>. Время воздействия паров целевых газов составляло 60 мин, а время продувки воздухом – 120 мин. Для обоих целевых газов было выполнено дублирование напуска, необходимое для исследования, насколько хеморезистивный отклик является стабильным по величине и воспроизводимым.



Рисунок 2.10 – ВАХ, измеренные по всем сенсорным элементам однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> при его облучении УФсветодиодом с рабочим током, равным 250 мА

Можно отметить, что при низких величинах потока излучения, до ~21 мВт, характерна медленная хеморезистивная реакция и долговременное восстановление базового уровня сопротивления, подобное дрейфу. Активное УФ-излучение в диапазоне потока излучения от ~43 мВт до 91 мВт позволяет наблюдать более выраженное, хотя и также достаточно медленное изменение сопротивления при воздействии обоих газов-аналитов. В то же время увеличение потока излучения до величин 181-347 мВт приводит к значительному ускорению хеморезистивной реакции как в случае сенсорного элемента на основе обработанного лазером  $SnO_2$ , так и в случае сенсорного элемента на основе исходного материала. Из этих результатов можно заключить, что хеморезистивный отклик обоих сенсорных временной несмотря присутствующий дрейф, элементов, на является воспроизводимым, то есть уменьшение сопротивления (повышение

проводимости), обусловленное взаимодействием с молекулами этанола и ацетона, является обратимым – при смене окружающей атмосферы на осушенный воздух без присутствия целевых газов величина сопротивления стремится к первоначальному значению. Это позволяет рассматривать данные сенсорные элементы как газовые сенсоры, а не индикаторы.

Количественно хеморезистивный отклик S был оценен по следующей формуле:

$$S = \frac{\Delta G}{G_{BO3dyx}} \times 100, \qquad (2.6)$$

где ΔG – изменение проводимости сенсорного элемента, G<sub>воздух</sub> – величина проводимости сенсорного элемента, измеренная в атмосфере осушенного воздуха без присутствия целевых газов.

Также были оценены величины времени отклика/восстановления проводимости оксидного слоя в рамках формализма Лэнгмюра-Хиншельвуда при воздействии паров этанола и ацетона. Поскольку почти во всем диапазоне потока излучения используемого УФ-светодиода характер хеморезистивного отклика (изменения проводимости) не достигает стационарности, были использованы следующие формулы для аппроксимации кривых:

$$G(t) = G_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right), \qquad (2.7)$$

$$G(t) = G_0\left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right),\right)$$
(2.8)

где G – величина проводимости для соответствующего сенсорного элемента в составе мультисенсорной линейки, G<sub>0</sub> – величина проводимости, которая достигается вследствие взаимодействия слоя SnO<sub>2</sub> с целевым газом,  $\tau_1$  – время отклика,  $\tau_2$  – время восстановления.

На Рисунке 2.12 показаны зависимости хеморезистивного отклика и рассчитанного по формуле (2.6) времени отклика на этанол и ацетон в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm для сенсорных элементов на основе обработанного лазером при 26,7 A и исходного SnO<sub>2</sub> от величины потока излучения УФ-светодиода. Кривые зависимости S от потока излучения

характеризуются четким порогом, соответствующим ~4,4 мВт и 43 мВт для этанола и ацетона, соответственно. При дальнейшем увеличении величины  $\Phi_e$  хеморезистивный отклик значительно возрастает, однако для значений выше ~90 мВт значения S изменяются незначительно и характеризуются стационарностью.



Рисунок 2.11 – Зависимость величины нормированного сопротивления от времени при воздействии паров этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm, соответственно, для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A (а) и исходного SnO<sub>2</sub> (б)

Можно отметить (1) существенное различие между величинами отклика для обработанного лазером и исходного  $SnO_2$ , а также (2) существенно более низкие величины S для ацетона по сравнению с реакцией на этанол. Первая особенность, как можно предположить, связана с бо́льшей компактностью обработанного позволяет УФ-фотонам достигать И лазером  $SnO_2$ , что не эффективно взаимодействовать с дисперсной поверхностью поликристаллического слоя, особенно в объеме. Вторая особенность может быть связана с тем, что молекула ацетона имеет больший размер, чем молекула этанола, что предотвращает ее достижение всей дисперсной поверхности SnO<sub>2</sub> и значительно ограничивает эффективность УФ-активации. Другая причина связана, наиболее вероятно, с более высокой энергией связи молекулы ацетона, что требует присутствия фотонов с более высоким значением энергии, чем при 366 нм, для активации её адсорбции и связанных с ней процессов переноса заряда в оксиде.



Рисунок 2.12 – Зависимость величины и времени хеморезистивного отклика на этанол и ацетон в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm, соответственно, от потока излучения УФ-светодиода для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A и исходного SnO<sub>2</sub>

Время отклика, рассчитанное по формуле (2.7) для сенсорного элемента на основе исходного SnO<sub>2</sub> для этанола практически не зависит от величины потока излучения УФ-светодиода и колеблется около значений ~10<sup>3</sup> с с небольшим снижением от ~3•10<sup>3</sup> с при  $\Phi_e$ =2,2 мВт до ~10<sup>3</sup> с при  $\Phi_e$ =346,8 мВт. При этом для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> снижение более значительное – от ~2•10<sup>3</sup> с при  $\Phi_e$ =2,2 мВт до ~0,5•10<sup>3</sup> с при  $\Phi_e$ =346,8 мВт в случае этанола и от ~10<sup>4</sup> с при  $\Phi_e$ =2,2 мВт до ~0,5•10<sup>3</sup> с при  $\Phi_e$ =346,8 мВт в случае ацетона. Аналогичные тренды наблюдаются и для времени восстановления, рассчитанного по формуле (2.8), зависимость которого от потока излучения показана на Рисунке 2.13. Как видно, молекулы ацетона реагируют со слоем SnO<sub>2</sub> медленнее, чем молекулы этанола, что также может быть объяснено требованием наличия фотонов с более высоким значением энергии.

Поскольку лазерная обработка SnO<sub>2</sub> приводит к значительной дифференциации локальных хеморезистивных свойств сенсорных элементов мультисенсорной линейки, этот параметр был оценен численно как относительная дисперсия, рассчитанная по следующей формуле:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{s_{cp}} \times 100, \tag{2.9}$$

где σ и S<sub>cp</sub> – среднеквадратичное отклонение хеморезистивного отклика и его среднее значение по всем сенсорным элементам мультисенсорной линейки.



Рисунок 2.13 – Зависимость времени восстановления от потока излучения УΦ-светодиода для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A и исходного SnO<sub>2</sub> после воздействия этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 и 9,8 ppm

На Рисунке 2.14 показаны распределения хеморезистивного отклика массива сенсорных элементов в составе мультисенсорной линейки на этанол и ацетон в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm в смеси с осушенным воздухом, соответственно, при различных величинах потока излучения УФ-светодиода, а также рассчитанная величина относительной дисперсии.



Рисунок 2.14 – Распределения хеморезистивного отклика массива сенсорных элементов в составе мультисенсорной линейки на этанол и ацетон в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 и 9,8 ppm, соответственно, при различных величинах потока излучения УФ-светодиода, и рассчитанная величина относительной дисперсии

Можно отметить, что устойчивое плавное изменение хеморезистивного отклика в зависимости от степени обработки ИК-лазером исходного слоя SnO<sub>2</sub> сохраняется во всем диапазоне величин потока излучения УФ-светодиода. Величина относительной дисперсии є варьируется в пределах 79–90 % в случае воздействия этанола и в пределах 52–90 % в случае воздействия ацетона.

Поскольку хеморезистивный отклик сенсорных элементов на основе обработанного лазером и исходного SnO<sub>2</sub> при облучении УФ-светодиодом достигает стационарности при потоке излучения в диапазоне ~181–347 мВт, были проведены измерения с воздействием различных спиртов и кетонов при потоке излучения, равном 181,3 мВт, как оптимальном с точки зрения энергопотребления. В качестве целевых спиртов использовались этанол, метанол, изопропанол и бутанол в диапазоне концентраций от 100 ppb до 5 ppm. В качестве целевых кетонов были использованы ацетон (500 ppb-9,8 ppm), циклопентанон (100 ppb-2,6 ppm), циклогексанон (100-570 ppb) и 2-октанон (100 ppb-2,3 ppm). Пары всех целевых аналитов были получены при помощи газопроницаемых трубок, соответствующее органическое соединение в содержащих жидкой фазе. Выбранные диапазоны концентраций были определены, исходя из калибровочных данных трубок путем разбавления их потоками воздуха в рассчитанных значениях sccm. Температура газопроницаемых трубок поддерживалась постоянной для каждой трубки в соответствии со значениями, представленными в Таблице 2.1.

На Рисунке 2.15 показаны зависимости сопротивления от времени для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A, и исходного SnO<sub>2</sub> при воздействии 4 целевых спиртов и 4 целевых кетонов. Время напуска каждого соединения составляло 90 мин, время продувки воздухом – 180 мин. Поток как осушенного воздуха, так и смеси воздуха с молекулами целевого аналита поддерживался равным 100 sccm.

Можно отметить, что сенсорные элементы демонстрируют устойчивую хеморезистивную реакцию на все исследуемые спирты и кетоны, которая представляет собой обратимое падение сопротивления. Более высокие концентрации ведут к более значительным изменениям R. При этом при

66

взаимодействии слоя с более крупными молекулами, таким как циклопентанон, циклогексанон и 2-октанон, очевидно, требуется больше времени на восстановление сопротивления, чем установленное время в 180 мин. Можно предположить, что молекулам с более высокой молекулярной массой сложнее проникнуть в мезопористую структуру SnO<sub>2</sub>.

Количественно оцененные зависимости хеморезистивного отклика по формуле (2.6) в зависимости от концентрации тестовых спиртов и кетонов для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A и исходного SnO<sub>2</sub> показаны на Рисунке 2.16. Данные зависимости представлены в двойном логарифмическом масштабе и аппроксимированы изотермой Фрейндлиха, определяемой как:

$$S \sim C^{\alpha}, \tag{2.10}$$

где α – показатель степени.

Таблица 2.1 – Температуры нагрева газопроницаемых трубок, содержащих целевые спирты и кетоны в жидкой фазе

Целевой аналит	Спирты				Кетоны			
	Метанол	Этанол	Изо-	Бутанол	Ацетон	Цикло-	Цикло-	2-октанон
			пропанол			пентанон	гексанон	
Т, К	323	335	353	373	323	368	368	373

В рамках электронной теории хемосорбции Волькенштейна [171] изотерма характеризуется нелинейным характером с малым наклоном при малых и больших значениях концентрации и максимальным наклоном в области промежуточных концентраций [172]. Полученные расчеты демонстрируют, как уже ранее упоминалось, бо́льшие значения хеморезистивного отклика для сенсорного элемента на основе исходного SnO<sub>2</sub>. Это справедливо как для всех целевых спиртов, так и для всех целевых кетонов.

Показатели степени аппроксимированных кривых варьируются в диапазоне 0,25–0,54 для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub>, в то время как для сенсорного элемента на основе исходного SnO<sub>2</sub> для спиртов величина  $\alpha$  лежит в пределах 0,41–0,76 в случае спиртов и 0,21–0,67 в случае кетонов.

Широкий разброс данных значений позволяет предположить их селективное распознавание.



Рисунок 2.15 – Зависимость сопротивления от времени для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 А (верхняя половина каждого графика) и исходного SnO<sub>2</sub> (нижняя половина каждого графика) при воздействии этанола, метанола, изопропанола, бутанола, ацетона, циклопентанона, циклогексанона и 2-октанона в смеси с осушенным воздухом при потоке излучения УФ-светодиода 181,3 мВт

Также для сенсорных элементов на основе обработанного лазером и исходного SnO<sub>2</sub> было оценено отношение сигнал/шум (ОСШ) по следующей формуле:

$$OCIII = \frac{\Delta G}{\sigma_G}, \qquad (2.11)$$

где  $\sigma_{\rm G}$  – среднеквадратичное отклонение величины проводимости, которая характерна для сенсорных элементов при продувке осушенным воздухом.

Данная величина в зависимости от концентрации целевых спиртов и кетонов отложена на дополнительную (правую) ось Y на Рисунке 2.16.

Полученные минимальные значения, равные 73 и 233 для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> и исходного SnO<sub>2</sub>, соответственно, значительно превышают пороговую величину ОСШ=3, которую на практике обычно принимают как порог детектирования.



Рисунок 2.16 – Зависимости хеморезистивного отклика (левая ось Y) и ОСШ (правая ось Y) сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A (а), и исходного SnO<sub>2</sub> (б) от концентрации метанола, этанола, изопропанола, бутанола, ацетона, циклопентанона, циклогексанона и 2-октанона при потоке излучения УФ-светодиода 181,3 мВт

С точки зрения селективности газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> интерес представляет распределение хеморезистивных откликов всего массива функционирующих сенсорных элементов при УФ-облучении с потоком излучения, равным 181,3 мВт. Соответствующие диаграммы величины S для 4 целевых спиртов и 4 целевых кетонов в концентрации 500 ppb в смеси с осушенным воздухом показаны на Рисунке 2.17. Можно отметить, что диаграммы существенно различаются, что предполагает высокую селективность (распознавательную способность) сформированной газочувствительной мультисенсорной линейки. Для детального анализа селективности был использован метод ЛДА [173] с реализацией расчетного алгоритма при помощи пакета программ MATHLAB (MathWorks, США). Данный метод переносит многомерный векторный сигнал в искусственное фазовое пространство путем нахождения максимума межклассовых вариаций относительно внутриклассовых флуктуаций.

Расчеты были выполнены на основе выборки, в которую были включены наборы многомерных векторных сигналов, соответствующих величинам сопротивления при воздействии всех целевых спиртов и кетонов в смеси с

69

осушенным воздухом в концентрации 500 ppb, а также в присутствии осушенного воздуха без молекул целевых аналитов.



Рисунок 2.17 – Диаграммы распределения хеморезистивных откликов сенсорных элементов в составе мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> на метанол, этанол, изопропанол, бутанол, ацетон, циклопентанон, циклогексанон и 2-октанон в смеси с осушенным воздухом в концентрации 500 ppb при УФ-облучении с потоком излучения 181,3 мВт

Для каждого аналита, либо воздуха количество точек составляло 20. При этом величины R<sub>i</sub> были включены в выборку в квазистационарных условиях, которые характеризовались устоявшимся процессом взаимодействия молекул целевых аналитов со слоем SnO<sub>2</sub>. Предварительно величины R<sub>i</sub> были пересчитаны по следующему алгоритму:

$$R_i \rightarrow \frac{R_i}{R_{Meg}} \rightarrow \log\left(\frac{R_i}{R_{Meg}}\right),$$
 (2.12)

где R<sub>мед</sub> – медианное значение сопротивления по всему массиву сенсорных элементов.

На Рисунке 2.18 показаны результаты обработки методом ЛДА – расположение кластеров в пространстве, соответствующем первым трем ЛДАкомпонентам. Данные ЛДА-компоненты относятся к признакам, которые алгоритм находит путем оптимизации для различения кластеров. По полученным результатам, в целом, можно отметить, что кластеры, соответствующие как целевым аналитам, так и осушенному воздуху, хорошо разделены и не пересекаются между собой. Более того, можно выделить две большие группы кластеров произвольной формы, которые соответствуют спиртам и кетонам. Количественная оценка селективности может быть рассчитана как евклидовы расстояния D между центром тяжести кластера и центром координат, представленные в Таблице 2.2. При этом важно отметить, что количество ЛДА-компонент N<sub>ЛДА</sub> определяется как:

$$N_{\Lambda \Delta A} = N_{aha\Lambda uT} - 1, \qquad (2.13)$$

где N<sub>аналит</sub> – количество целевых аналитов, включенных в выборку. Таким образом, расчет D был проведен с учетом всех 8 ЛДА-компонент. Среднее значение D при этом составляет 371,8 ед.



Рисунок 2.18 – Результаты ЛДА, приложенного к обработке векторного отклика мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> при воздействии этанола, метанола, изопропанола, бутанола, ацетона, циклопентанона, циклогексанона и 2-октанона в смеси с осушенным воздухом в концентрации 500 ppb при УФ-облучении с потоком излучения 181,3 мВт

Таблица 2.2 – Евклидовы расстояния между центром тяжести целевого аналита и центром координат 8-мерного ЛДА-пространства для мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>, функционирующей при УФ-облучении с потоком излучения 181,3 мВт

Целевой аналит	Спирты				Кетоны			
	Метанол	Этанол	Изо-	Бутанол	Ацетон	Цикло-	Цикло-	2-октанон
			пропанол			пентанон	гексанон	
D, ед.	209,2	420,5	388,1	467,1	312,8	368,9	354,4	453,7

## 2.4 Исследование газочувствительных характеристик однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> при нагреве

Для исследования газочувствительных характеристик однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> в режиме нагрева прежде всего был изучен хеморезистивный эффект при воздействии этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm в широком диапазоне температур от 341 К до 623 К. Величина температуры, соответствующая нижней границы диапазона, была выбрана для сопоставимости с температурой, которая поддерживалась в режиме УФ-облучения.

Предварительно были получены ВАХ для всех сенсорных элементов мультисенсорной линейки в диапазоне входного напряжения от –2 В до +2 В в атмосфере осушенного воздуха в потоке 100 sccm при нагреве до температуры, равной 583 К. Полученные результаты показаны на Рисунке 2.19. Аналогично результатам, полученным в режиме УФ-облучения, линейность данных ВАХ свидетельствует о наличии омического контакта между полосковыми электродами и сегментами SnO<sub>2</sub>.



Рисунок 2.19 – ВАХ, измеренные по всем сенсорным элементам однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> при нагреве до температуры, равной 583 К
На Рисунке 2.20 показаны зависимости изменения нормированного сопротивления от времени при воздействии паров этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm, соответственно, для сенсорных элементов на основе обработанного лазером  $SnO_2$  при 26,7 A, а также на основе исходного  $SnO_2$  при различных температурах нагрева.

Время воздействия паров целевых газов составляло 90 мин, а время продувки воздухом – 210 мин. Поток либо осушенного воздуха, либо его смеси с целевым аналитом, поступающей в камеру с образцом, поддерживался постоянным и составлял 100 sccm. Как видно из полученных результатов, сопротивление снижается в присутствии молекул этанола, либо ацетона, однако до температуры 383 К заданного времени недостаточно для стабилизации величины R. При увеличении температур нагрева до 433–533 К изменение сопротивления происходит значительно быстрее, и увеличивается его амплитуда, однако энергии тепловой активации всё еще недостаточно для стабилизации R. Наиболее значительный и быстрый хеморезистивный эффект достигается при температурах 583–623 К, что является типичным для газовых сенсоров на основе SnO<sub>2</sub> [174].

На Рисунке 2.21 показаны зависимости хеморезистивного отклика и рассчитанного по формуле (2.7) времени отклика на этанол и ацетон в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 и 9,8 ppm для сенсорных элементов на основе обработанного лазером  $SnO_2$  при 26,7 A и исходного  $SnO_2$  от величины температуры нагрева. Можно отметить стабильное увеличение величины S при увеличении температуры нагрева до 533 К. Однако для сенсорного элемента на основе обработанного лазером  $SnO_2$  характерно дальнейшее небольшое увеличение и стабилизация вплоть до температуры 623 К, в то время как для сенсорного элемента на основе исходного  $SnO_2$  наблюдается некоторое снижение величины S по достижении максимальной температуры нагрева. Это может быть объяснено зернистой структурой этих слоев: при обработке ИК-лазером и нагреве появляются более крупные частицы, и поверхностные реакции меньше влияют на концентрацию свободных носителей заряда.



Рисунок 2.20 – Зависимость величины нормированного сопротивления от времени при воздействии паров этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm, соответственно, для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A (а) и исходного SnO<sub>2</sub> (б)

Более того, появление фазы SnO вследствие лазерной обработки не только снижает сопротивление, но и приводит к уменьшению величины S, как также было отмечено, например, в работе [175]. Напротив, мезопористая структура исходного SnO<sub>2</sub> в атмосфере осушенного воздуха становится полностью обедненной свободными носителями заряда, и её проводимость определяется поверхностными состояниями из-за соответствия характерного размера частиц длине Дебая. Поэтому величина S для сенсорного элемента на основе исходного SnO<sub>2</sub> выше, однако при температуре 623 К она практически становится сопоставимой с величиной S для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub>.

Анализ времени хеморезистивного отклика показывает существенное влияние температуры нагрева: при температурах, близких к комнатной, величина  $\tau_1$  составляет ~ $10^5$ – $10^6$  с, в то время как при температурах 583–623 К она снижается до  $10^1$ – $10^2$  с. Поскольку такое поведение, очевидно, носит активационную природу, также были рассчитаны энергии активации путем построения графиков в координатах Аррениуса. В этом случае зависимость времени отклика/восстановления от температуры нагрева выражается как:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right),\tag{2.14}$$

где  $\tau_0$  – постоянная, k – постоянная Больцмана,  $E_a$  – энергия активации, T – температура.

Если прологарифмировать обе части выражения (2.14), то можно перестроить данную зависимость в координатах Аррениуса, которые определяются как:

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \frac{E_a}{kT},$$
 (2.15)

где Y = ln( $\tau$ ), а X =  $\frac{1}{T}$ , и, в соответствии с уравнением прямой линии, энергия активации может быть определена из тангенса угла наклона как:

$$tg\alpha = \frac{E_a}{k} \to E_a = k \times tg\alpha.$$
 (2.16)



Рисунок 2.21 – Зависимость величины и времени хеморезистивного отклика на этанол и ацетон в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm, соответственно, от температуры нагрева для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> и исходного SnO<sub>2</sub>

Рассчитанные координаты Аррениуса для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub>, 26,7 A, и исходного SnO<sub>2</sub> показаны на Рисунке 2.22. Как видно, величина времени хеморезистивного отклика  $\tau_1$  в координатах Аррениуса следует прямой линии, что позволяет достоверно определить величины энергии активации, которые для сенсорного элемента на основе исходного SnO<sub>2</sub> для этанола и ацетона довольно близки и составляют 0,34–0,35 эB, в то время как для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> в случае этанола величина  $E_a$  равна 0,53 эB, а в случае ацетона – 0,87 эB. Аналогичные тенденции наблюдаются для времени восстановления  $\tau_2$ , рассчитанного по формуле (2.8), координаты Аррениуса для которого отображены на Рисунке 2.23 для сенсорных

элементов на основе обработанного лазером  $SnO_2$  при 26,7 A и исходного  $SnO_2$ . Для сенсорного элемента на основе исходного  $SnO_2$  величины  $E_a$  после воздействия этанола и ацетона в смеси с сухим воздухом составляют 0,47 эВ и 0,41 эВ, соответственно. Для сенсорного элемента на основе обработанного лазером  $SnO_2$ энергия активации составляет 0,77 эВ и 0,80 эВ для этанола и ацетона, соответственно.



Рисунок 2.22 – Диаграммы Аррениуса, рассчитанные для времени хеморезистивного отклика сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A и исходного SnO<sub>2</sub> на этанол (а,в) и ацетон (б,г) в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 и 9,8 ppm, соответственно

Можно заключить, что повышенные величины  $E_a$  для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> обусловлены большим вкладом морфологии, которая препятствует приближению молекул целевых аналитов к поверхности оксида. Это в том числе отражено на пониженной величине хеморезистивного отклика в сравнении с сенсорным элементом на основе исходного SnO<sub>2</sub>. Некоторые различия в геометрии и диаметре молекул этанола и ацетона [176] могут быть причиной наблюдаемых различий в величинах энергии активации их взаимодействия с поверхностью SnO<sub>2</sub>.



Рисунок 2.23 – Зависимость времени восстановления от температуры (а) и диаграммы Аррениуса (б), рассчитанные для времени восстановления сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 А и исходного SnO<sub>2</sub> после окончания воздействия этанола (левый столбец) и ацетона (правый столбец) в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm, соответственно

На Рисунке 2.24 показаны распределения хеморезистивного отклика массива сенсорных элементов в составе мультисенсорной линейки на этанол и ацетон в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm, соответственно, при различных величинах температуры нагрева, а также рассчитанная величина относительной дисперсии по формуле (2.9). Как видно, относительная дисперсия для хеморезистивных откликов на этанол и ацетон увеличивается с ~65 % при температуре нагрева, равной 341 К, до ~90-96 % при температуре 533 К и далее снижается до 45-52 % в диапазоне температур 583-623 К. При сравнении данных величин ε с величинами, характерными для функционирования мультисенсорной линейки в режиме УФ-облучения, в частности, при потоке излучения 181,3 мВт и выше, когда величины хеморезистивного отклика и его времени достигают максимальных и минимальных значений, соответственно, можно заключить, что в режиме функционирования при нагреве величины є в ~2 раза меньше. С технической ЭТО точки зрения может свидетельствовать том, 0 ЧТО мультисенсорная линейка является более селективной при функционировании в режиме УФ-облучения. Тем не менее, сравнение величин S,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  при оптимальных условиях функционирования в режиме УФ-облучения при потоке излучения свыше 181,3 мВт и в режиме нагрева до температур 583-623 К показывает, что нагрев значительно ускоряет кинетику всех реакций, а величины S значительно возрастают.



Рисунок 2.24 – Распределения хеморезистивного отклика массива сенсорных элементов в составе мультисенсорной линейки на этанол и ацетон в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 и 9,8 ppm, соответственно, при различных температурах нагрева, и рассчитанная величина относительной дисперсии

Несмотря на то, что температурный оптимум с целью достижения наивысшего хеморезистивного отклика для сенсорных элементов на основе исходного SnO<sub>2</sub> соответствует ~533 К, при более высоких температурах значительно ускоряется кинетика хеморезистивного процесса, что является достаточно важным фактором для практических применений. Таким образом, В режиме УФ-облучения, были исследованиям, проводимым аналогично проведены исследования газочувствительных характеристик с воздействием бутанола, этанола, метанола, изопропанола, ацетона, циклопентанона, циклогексанона и 2-октанона при нагреве однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> до температуры, равной 583 К.

На Рисунке 2.25 показаны зависимости сопротивления от времени для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A и исходного SnO<sub>2</sub> при воздействии 4 целевых спиртов и 4 целевых кетонов при температуре нагрева, равной 583 К. При этом время напуска каждого соединения составляло 90 мин, время продувки воздухом – 180 мин. Поток как осушенного воздуха, так и смеси воздуха с молекулами целевого аналита, поддерживался равным 100 sccm.



Рисунок 2.25 – Зависимость сопротивления от времени для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 А (верхняя половина каждого графика), и исходного SnO<sub>2</sub> (нижняя половина каждого графика) при воздействии этанола, метанола, изопропанола, бутанола, ацетона, циклопентанона, циклогексанона и 2-октанона в смеси с осушенным воздухом при нагреве до температуры 583 К

Можно отметить устойчивое и быстрое падение сопротивления сенсорных элементов в присутствии молекул целевого аналита. В целом, сенсорный элемент SnO<sub>2</sub> основе исходного характеризуется более высокой величиной на хеморезистивного отклика, чем сенсорный элемент на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub>. Более высокие концентрации приводят к более высоким изменениям величины R. Тем не менее, для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> характерна более быстрая реакция – в минутном диапазоне – из-за значительно меньшей толщины оксидного слоя. В свою очередь, сопротивление исходного слоя SnO<sub>2</sub> изменяется медленнее в присутствии молекул целевого

аналита – четко выраженная быстрая составляющая хеморезистивного отклика в минутном диапазоне сменяется более медленной составляющей, при этом заданное время воздействия целевого аналита оказывается недостаточным для стабилизации величины R, что может быть связано с необходимостью прохождения молекул целевых аналитов через мезопористую структуру исходного слоя SnO<sub>2</sub>. Кроме того, вариации размера и геометрии молекул могут служить важным фактором достижения мест адсорбции на дисперсной поверхности оксидного слоя в рамках механизма Кнудсена [177].

Количественно оцененные зависимости хеморезистивного отклика по формуле (2.6) и ОСШ по формуле (2.11) от концентрации тестовых спиртов и кетонов для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 А, и исходного SnO<sub>2</sub> показаны на Рисунке 2.26. Данные зависимости представлены в двойном логарифмическом масштабе и аппроксимированы изотермой Фрейндлиха (2.10).



Рисунок 2.26 – Зависимости хеморезистивного отклика (левая ось Y) и ОСШ (правая ось Y) сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A (а), и исходного SnO<sub>2</sub> (б) от концентрации метанола, этанола, изопропанола, бутанола, ацетона, циклопентанона, циклогексанона и 2-октанона при нагреве до температуры 583 К

Показатели степени аппроксимированных кривых варьируются в диапазоне 0,24–0,29 для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub>, что, в целом, близко к значениям, характерным для функционирования чипа в режиме

УФ-облучения. Для сенсорного элемента на основе исходного SnO<sub>2</sub> величина а близка к 1,0. Минимальные значения ОСШ для сенсорных элементов на основе обработанного лазером и исходного SnO<sub>2</sub> равны 31 и 8, соответственно, что значительно ниже, чем аналогично рассчитанные значения ОСШ в режиме УФ-облучения. Тем не менее, как отмечалось ранее, на практике пороговая величина ОСШ=3, и, таким образом, нижний порог детектирования для сенсорных элементов находится в диапазоне концентраций ниже, чем 100 ppb.

Различия в величинах ОСШ, полученных для сенсорных элементов мультисенсорной линейки при функционировании в режимах УФ-облучения и нагрева, свидетельствуют о значительном снижении электрического шума при активном УФ-облучении, видимо, связанным с уменьшением амплитуды тепловых колебаний узлов кристаллической решетки. Подробный анализ электрического шума был проведен для значений сопротивлений сенсорных элементов мультисенсорной линейки при её продувке осушенным воздухом с потоком, равным 100 sccm. Для анализа были выбраны временные отрезки записи измерительных данных, равные 30 мин, а величина шума в процентах рассчитана как среднеквадратичное отклонение нормированного сопротивления – R/R<sub>сp</sub>:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left( \left( \frac{R}{R_{cp}} \right)_{i} - 1 \right)^{2}}{n - 1} + 100}$$
(2.17)

Полученные результаты показаны на Рисунке 2.27.

В режиме УФ-облучения электрический шум для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> и исходного SnO<sub>2</sub> составляет  $\pm 0,05$  %, в то время как в режиме нагрева его величина увеличивается для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> до  $\pm 0,32$  %, а для сенсорного элемента на основе исходного SnO<sub>2</sub> – до  $\pm 1,27$  %.

На Рисунке 2.28 показаны диаграммы величины хеморезистивного отклика для этанола, метанола, изопропанола, бутанола, ацетона, циклопентанона, циклогексанона и 2-октанона в смеси с осушенным воздухом в концентрации 500 ppb при температуре нагрева мультисенсорной линейки до 583 К. Аналогично данным, представленным на Рисунке 2.17, можно заключить, что диаграммы различимы между собой, и, таким образом, спирты и кетоны возможно селективно распознавать.



Рисунок 2.27 – Величина электрического шума, рассчитанная для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 А (левый столбец), и исходного SnO<sub>2</sub> (правый столбец) при УФ-облучении с потоком излучения 181,3 мВт (а,б) и при нагреве до температуры 583 К (в,г)



Рисунок 2.28 – Диаграммы распределения хеморезистивных откликов сенсорных элементов в составе мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> на метанол, этанол, изопропанол, бутанол, ацетон, циклопентанон, циклогексанон и 2-октанон в смеси с осушенным воздухом в концентрации 500 ppb при нагреве до температуры 583 К

С этой целью был проведен анализ селективности при помощи ЛДА в условиях, аналогичных тем, которые были использованы в режиме УФ-облучения основе составленной выборки, в которую были включены наборы на многомерных векторных сигналов, соответствующих величинам сопротивления при воздействии всех целевых спиртов и кетонов в смеси с осушенным воздухом в концентрации 500 ppb, а также в присутствии осушенного воздуха без молекул целевых аналитов. Величины R<sub>i</sub> были предварительно пересчитаны по алгоритму согласно (2.12). На Рисунке 2.29 показаны результаты ЛДА – расположение кластеров пространстве, соответствующим первым трем ЛДА-компонентам. Можно отметить, что кластеры, соответствующие как целевым аналитам, так и осушенному воздуху, хорошо разделены и не пересекаются между собой. Очевидно выделение двух больших групп кластеров, которые соответствуют спиртам И кетонам. Результаты количественной оценки селективности представлены в Таблице 2.3 как евклидовы расстояния D между центром тяжести кластеров и центром координат. При этом среднее значение D составляет 154,6 ед., что примерно в два раза выше, чем аналогичная величина, полученная в режиме УФ-облучения.



Рисунок 2.29 – Результаты ЛДА, приложенного к отклику мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> при воздействии этанола, метанола, изопропанола, бутанола, ацетона, циклопентанона, циклогексанона и 2-октанона в смеси с осушенным воздухом в концентрации 500 ppb при нагреве до температуры 583 К

Таблица 2.3 – Евклидовы расстояния между центром тяжести целевого аналита и центром координат 8-мерного ЛДА-пространства для мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>, функционирующей при нагреве до температуры 583 К

Пелевой		Спи	ирты		Кетоны			
аналит	Метанол	Этанол	Изо-	Бутанол	Ацетон	Цикло-	Цикло-	2-октанон
unusini	1010 Fullout	0 fullosi	пропанол	Dyranosi	лцотоп	пентанон	гексанон	2 oktailoit
D, ед.	152,9	128,6	88,0	131,5	135,8	135,3	312,0	152,9

## 2.5 Сравнительный анализ газочувствительных и газоселективных характеристик однокристальной мультисенсорной линейки в различных режимах функционирования

Наиболее детальное сравнение двух режимов функционирования мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> – при УФоблучении и при нагреве – было проведено на основе сравнения величин хеморезистивных откликов и ОСШ сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A и исходного SnO<sub>2</sub>.

На Рисунке 2.30 показаны результаты сравнительного анализа для этанола, метанола, изопропанола, бутанола, ацетона, циклопентанона, циклогексанона и 2октанона в смеси с осушенным воздухом в концентрации 500 ppb. Можно отметить, что величина хеморезистивного отклика на спирты и кетоны полностью коррелирует с их молекулярной массой. При этом, как в условиях УФ-облучения чипа, так при его нагреве соблюдается аналогичная тенденция для всех целевых аналитов за исключением взаимодействия обработанного лазером слоя SnO<sub>2</sub> и молекул ацетона, для которого УФ-облучение оказывается недостаточным для активации хеморезистивного эффекта. Предположительно, эта особенность возникает из-за того, что слой обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 А является более компактным по сравнению с исходным слоем, но его специфичность взаимодействия с этими молекулами требует дальнейшего изучения. Однако здесь следует отметить, что абсолютные значения хеморезистивного отклика S явно выше в случае функционирования мультисенсорной линейки в режиме нагрева.



Рисунок 2.30 – Сравнительный анализ величин хеморезистивных откликов и ОСШ для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A и исходного SnO<sub>2</sub> для метанола, этанола, изопропанола, бутанола, ацетона, циклопентанона, циклогексанона и 2-октанона в смеси с осушенным воздухом в концентрации 500 ppb в режиме функционирования при УФ-облучении при потоке излучения 181,3 мВт (а) и в режиме нагрева до 583 К (б)

Тем не менее, учитывая величины ОСШ, режим УФ-облучения оказывается более выгодным, по крайней мере, при взаимодействии с молекулами спиртов и не сильно отличается от режима нагрева в случае кетонов. Можно отметить, что амплитуда стимулированных нагревом колебаний кристаллической решетки (фононов) и, в свою очередь, снижение электронного транспорта в слое SnO<sub>2</sub> ухудшают хеморезистивный сигнал. Однако и в режиме УФ-облучения, и в режиме нагрева для всех сенсорных элементов мультисенсорной линейки наблюдается воспроизводимость сигнала/хеморезистивного отклика, в частности, на этанол в смеси с осушенным воздухом в концентрации 1 ррт (Рисунок 2.31), что характеризует оба режима как пригодные для практических применений.

Пренебрегая изменением электронного транспорта или, другими словами, подвижностью носителей заряда, можно предположить, что проводимость на постоянном токе определяется концентраций свободных электронов и зависит от поверхностных окислительно-восстановительных реакций. Можно описать данные процессы феноменологически, приняв такие виды ионов кислорода, как  $O_2^-$  и  $O^-$  в качестве основных, которые присутствуют на поверхности поликристаллического

85

слоя SnO<sub>2</sub> при температурах, близких к комнатной, а также в случае нагрева до 583 К [178].



Рисунок 2.31 – Временные зависимости величины R, полученные для всех сенсорных элементов мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> при последовательных напусках паров этанола в смеси с осушенным воздухом в концентрации 1 ppm

Данные реакции для режима УФ-облучения [179] можно описать следующим образом для спиртов:

$$2C_{n}H_{2(n+1)}O + (3n+1)O_{2}^{-} \rightarrow 2nCO_{2} \uparrow + 2(n+1)H_{2}O \uparrow + (3n+1)\overline{e}, \quad (2.18)$$

где n = 1-4 для метанола, этанола, изопропанола и бутанола, соответственно.

Для алифатических насыщенных нециклических кетонов:

$$2C_nH_{2n}O + (3n-1)O_2^- \rightarrow 2nCO_2 \uparrow +2nH_2O \uparrow +(3n-1)\overline{e},$$
 (2.19)

где n = 3, 8 для ацетона и 2-октанона, соответственно.

Для алифатических насыщенных циклических кетонов:

$$2C_{n}H_{2(n-1)}O + (3n-2)O_{2}^{-} \rightarrow 2nCO_{2}\uparrow + 2(n-1)H_{2}O\uparrow + (3n-2)\overline{e}, \quad (2.20)$$

где n = 5, 6 для циклопентанона и циклогексанона, соответственно.

В случае режиме нагрева окислительно-восстановительные реакции выглядят следующим образом для спиртов:

$$C_n H_{2(n+1)} 0 + 3n0^- \rightarrow nCO_2 \uparrow + (n+1)H_2 0 \uparrow + 3n\overline{e},$$
 (2.21)

где n = 1–4 для метанола, этанола, изопропанола и бутанола, соответственно.

Для алифатических насыщенных нециклических кетонов:

$$C_nH_{2n}O + (3n-1)O^- \rightarrow nCO_2 \uparrow + nH_2O \uparrow + (3n-1)\overline{e}, \qquad (2.22)$$

где n = 3, 8 для ацетона и 2-октанона, соответственно.

Для алифатических насыщенных циклических кетонов:

$$2C_{n}H_{2(n-1)}O + (3n-2)O^{-} \to nCO_{2} \uparrow + (n-1)H_{2}O \uparrow + (3n-2)\overline{e}, \qquad (2.23)$$

где n = 5, 6 для циклопентанона и циклогексанона, соответственно.

Данные реакции четко демонстрируют, что взаимодействие между адсорбированными молекулами и ионами О<sup>-</sup> в режиме нагрева до 583 К приводит к появлению бо́льшего количества свободных электронов, чем в случае ионов  $0_2^-$  в режиме УФ-облучения. Это, в частности, подтверждается увеличением величины хеморезистивного отклика сенсорных элементов при нагреве в сравнении с функционированием при УФ-облучении. Однако последнее выглядит более предпочтительным не только за счет более высоких величин ОСШ, но и за счет большей селективности мультисенсорной линейки. Можно предположить, что характеристик вариация газочувствительных сенсорных элементов мультисенсорной линейки при воздействии УФ-излучения достигается в первую очередь за счет лазерной обработки при помощи ИК-лазера. В частности, более образованные воздействия агломерированные частицы, после лазерного излучения, не позволяют УФ-фотонам должным образом взаимодействовать даже с наиболее тонким слоем SnO<sub>2</sub>, что снижает общую эффективность УФ-облучения.

С точки зрения практического применения мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>, наиболее важными параметрами являются (1) долгосрочная стабильность функционирования и (2) энергопотребление [180].

Для иллюстрации долгосрочной стабильности функционирования две группы аналогичных данных были объединены на едином графике с временным разрывом длительностью 3-5 месяцев. Данные были получены для сенсорных элементов на основе обработанного лазером  $SnO_2$  при 26,7 A и исходного  $SnO_2$  при воздействии этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в диапазонах концентраций 0,1-5 ррт и 0,5-9,8 ррт, соответственно. Полученные кривые отображены на Рисунке 2.32 как для режима УФ-облучения при потоке излучения 181,3 мВт, так и для нагрева до 583 К. Как видно, несмотря на длительность воздействия нагрева, либо УФ-облучения, значительного дрейфа сопротивления и величины хеморезистивного отклика не наблюдается, что подтверждает пригодность мультисенсорной линейки на основе мезопористого SnO<sub>2</sub> для длительных практических применений.



Рисунок 2.32 – Долговременная зависимость сопротивления от времени для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 А (верхняя половина каждого графика) и исходного SnO<sub>2</sub> (нижняя половина каждого графика) при воздействии этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в диапазоне концентраций 100 ppb–9,8 ppm в режиме УФ-облучения при потоке излучения 181,3 мВт (а) и в режиме нагрева до 583 К (б)

Величины энергопотребления как для режима УФ-облучения, так и для режима нагрева, показаны на Рисунке 2.33 в виде зависимости достигаемого потока

излучения УФ-светодиода и температуры нагрева от приложенной электрической мощности. Как видно, УФ-облучение с потоком излучения 181,3 мВт достигается при приложении электрической мощности к чипу около 0,92 Вт, в то время как для нагрева до температуры, равной 583 К, требуется около 2,15 Вт, что выше более чем в два раза. Данное различие является, в целом, еще одним положительным аспектом применения УФ-светодиодов для активации хеморезистивного эффекта.



Рисунок 2.33 – Зависимость достигаемого потока излучения УФ-светодиода и температуры нагрева от приложенной электрической мощности

Кроме того, поскольку на практике газообразные пробы при применении любого электронного обонятельного устройства обычно содержат воздух с большим мультисенсорной линейки количеством влаги, для на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> дополнительно были изучены хеморезистивные отклики на пары всех целевых спиртов и кетонов (концентрация – 500 ppb) в смеси с воздухом, относительная влажность которого составляла 30 %. Данные были получены как при УФ-облучении при потоке излучения 181,3 мВт, так и при нагреве до 583 К. Наиболее интересным является анализ селективности мультисенсорной линейки, который был проведен методом ЛДА с расчетом евклидовых расстояний по методике, описанной ранее (Раздел 2.3). При этом, поскольку выборка содержала большое количество кластеров, равное 18, был применен двухэтапный иерархический анализ, как, например, ранее в работе [181].

Так, в первую очередь все данные была оценены по их отнесению к двум кластерам, определяемых воздействием спиртов и кетонов, каждый из которых включал соответствующие 4 целевых аналита, а также двум кластерам спиртов и кетонов в смеси с влажным воздухом, относительной влажностью около 30 % RH. Второй этап включал анализ селективности внутри отдельных групп – спиртов и кетонов. Каждая группа при этом содержала 8 кластеров: четыре кластера, соответствующих целевым аналитам в смеси с осушенным воздухом, и четыре кластера - целевым аналитам в смеси с влажным воздухом, относительной влажностью около 30 % RH. Результаты первого этапа анализа селективности Рисунках 2.34a, 2.35a для показаны на мультисенсорной линейки. функционирующей при УФ-облучении и нагреве, соответственно.



Рисунок 2.34 – Результаты ЛДА, проведенного при функционировании сенсорных элементов мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> в режиме УФ-облучения, поток излучения 181,3 мВт, для групповых кластеров (а), а также для отдельных кластеров внутри групп (б), где i, ii – метанол, метанол/H<sub>2</sub>O; iii, iv –- этанол, этанол/H<sub>2</sub>O; v, vi – изопропанол, изопропанол/H<sub>2</sub>O; vii, viii – бутанол, бутанол/H<sub>2</sub>O; ix, x – ацетон, ацетон/H<sub>2</sub>O; xi, xii – циклопентанон, циклопентанон/H<sub>2</sub>O; xiii, xiv – циклогексанон, циклогексанон/H<sub>2</sub>O; xv, xvi – 2-октанон, 2-октанон/H<sub>2</sub>O

Как видно, в первом случае мультисенсорная линейка демонстрирует более высокую селективность. Среднее евклидово расстояние между центрами тяжести кластеров и центром координат 5-мерного ЛДА-пространства составляет 152,7 ед. в случае чипа, функционирующего при УФ-облучении, и 40,1 ед. в случае чипа под нагревом. В Таблице 2.4 и Таблице 2.7 приведены расстояния между центрами

тяжести всех групп кластеров и центром координат, соответственно, для чипа при УФ-облучении и чипа под воздействием нагрева.

Интересно отметить, что влажность в обоих режимах систематически смещает группы кластеров, что указывает на дополнительные возможности мультисенсорной линейки по распознаванию различных аналитов при изменении базовой среды. Результаты второго этапа анализа селективности как 2D-проекции 7-мерного ЛДА-пространства Рисунках 2.346, 2.356 показаны на для мультисенсорной линейки, функционирующей в режиме УФ-облучения и режиме нагрева, соответственно. Здесь следует отметить, что оси ЛДА строятся в соответствии с их значимостью, и каждая последующая ЛДА-компонента соответствует признаку с меньшим влиянием на дискриминацию внутри классов.



Рисунок 2.35 – Результаты ЛДА, проведенного при функционировании сенсорных элементов мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> в режиме нагрева до температуры 583 К для групп кластеров (а), а также для отдельных кластеров внутри групп (б), где i, ii – метанол, метанол/H<sub>2</sub>O; iii, iv — этанол, этанол/H<sub>2</sub>O; v, vi – изопропанол, изопропанол/H<sub>2</sub>O; vii, viii – бутанол, бутанол/H<sub>2</sub>O; ix, x – ацетон, ацетон/H<sub>2</sub>O; xi, xii – циклопентанон, циклопентанон/H<sub>2</sub>O; xiii, xiv – циклогексанон, циклогексанон/H<sub>2</sub>O; xv, xvi – 2-октанон/H<sub>2</sub>O

Как видно, все кластеры хорошо разделяются в обоих режимах функционирования даже на 2D-проекции, соответствующей 6-й и 7-й ЛДАкомпонентам. Причем мультисенсорная линейка в режиме УФ-облучения демонстрирует лучшую селективность: средние евклидовы расстояния для кластеров, соответствующих спиртам и кетонам, рассчитанные от центра системы координат, равны 459,8 ед. и 331,8 ед. В режиме нагрева эти значения составляют 157,5 ед. и 160,8 ед.

Детальные евклидовы расстояния приведены в Таблице 2.5 и Таблице 2.6 для отдельных аналитов-спиртов и аналитов-кетонов в режиме функционирования чипа при УФ-облучении, соответственно, и в Таблице 2.8, Таблице 2.9, аналогично, для режима функционирования чипа при нагреве.

Полученные характеристики показывают способность разработанной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя  $SnO_2$  селективно детектировать химически схожие органические соединения в диапазоне малых концентраций даже в случае изменения базовой среды, например, вследствие наличия паров  $H_2O$ .

Таблица 2.4 – Евклидовы расстояния между центром тяжести групп кластеров и центром координат 5-мерного ЛДА-пространства для мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>, функционирующей при УФ-облучении, поток излучения 181,3 мВт

Аналит	Воздух	Воздух/Н2О	Спирты	Спирты/Н2О	Кетоны	Кетоны/Н2О
D, ед.	132,8	170,8	133,2	151,1	177,9	150,4

Таблица 2.5 – Евклидовы расстояния между центрами тяжести кластеров, соответствующих отдельным аналитам-спиртам, и центром координат 7-мерного ЛДА-пространства для мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>, функционирующей при УФ-облучении, поток излучения 181,3 мВт

		С	)% RH		30 % RH			
Аналит	Метанол	Этанол	Изопропанол	Бутанол	Метанол	Этанол	Изопропанол	Бутанол
D, ед.	504,5	467,3	441,7	437,6	436,0	443,4	434,6	513,1

Таблица 2.6 – Евклидовы расстояния между центрами тяжести кластеров, соответствующих аналитам-кетонам, и центром координат 7-мерного ЛДА-пространства, для мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>, функционирующей при УФ-облучении, поток излучения 181,3 мВт

		0 %	RH		30 % RH			
Аналит	Ацетон	Цикло-	Цикло-	2-октанон	Ацетон	Цикло-	Цикло-	2-
	лцетон	пентанон	гексанон	2 oktuiloit	7 iii cron	пентанон	гексанон	октанон
D, ед.	409,7	318,8	321,2	281,5	315,7	337,1	342,5	328,1

Таблица 2.7 – Евклидовы расстояния между центрами тяжести групп кластеров и центром координат 5-мерного ЛДА-пространства для мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>, функционирующей при нагреве до температуры 583 К

Аналит	Воздух	Воздух/Н2О	Спирты	Спирты/Н2О	Кетоны	Кетоны/H <sub>2</sub> O
D, ед.	31,4	60,2	36,6	39,1	38,9	34,6

Таблица 2.8 – Евклидовы расстояния между центрами тяжести кластеров, соответствующих аналитам-спиртам, и центром координат 7-мерного ЛДА-пространства для мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>, функционирующей при нагреве до температуры 583 К

		C	)% RH		30 % RH			
Аналит	Метанол	Этанол	Изопропанол	Бутанол	Метанол	Этанол	Изопропанол	Бутанол
D, ед.	146,8	177,3	140,1	180,2	160,8	170,5	151,6	132,3

Таблица 2.9 – Евклидовы расстояния между центрами тяжести кластеров, соответствующих аналитам-кетонам, и центром координат 7-мерного ЛДА-пространства для мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>, функционирующей при нагреве до температуры 583 К

		0 %	RH		30 % RH			
Аналит	Ацетон	Цикло-	Цикло-	2-октанон	Ацетон	Цикло-	Цикло-	2-
	лцетоп	пентанон	гексанон	2 oktuitoit	7 Heron	пентанон	гексанон	октанон
D, ед.	214,4	150,2	200,7	133,3	174,8	138,5	112,7	161,7

## 2.6 Спектроскопия импеданса поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> в составе мультисенсорной линейки в различных режимах функционирования

Для исследования механизма электронного транспорта в слое SnO<sub>2</sub>, обработанном A. поликристаллическом лазером 26,7 И исходном при мезопористом SnO<sub>2</sub> была проведена спектроскопия импеданса путем приложения к сенсорным элементам мультисенсорной линейки переменных электрических полей в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц. Измерения были выполнены с помощью импедансметра Alpha-A Novocontrol (Novocontrol Technologies GmbH & Со. КG, Германия). Общая схема лабораторной установки для проведения данных измерений показана на Рисунке 2.36. Во время измерений в камеру с мультисенсорной системой поочередно подавался поток осушенного воздуха, равный 100 sccm, а также этанол и ацетон в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm, соответственно, с длительной выдержкой с целью достижения стационарности характеристик, модулируемых вследствие взаимодействия молекул целевых аналитов с поверхностью оксида.



Рисунок 2.36 – Схема лабораторной установки для проведения спектроскопии импеданса мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub>

Спектроскопия импеданса была выполнена в двух режимах функционирования мультисенсорной линейки: в режиме нагрева до температуры 583 К и в режиме УФ-облучения с потоком излучения 181,3 мВт. На Рисунке 2.37 показаны диаграммы Боде (а,б) и диаграммы Найквиста (в,г), полученные для сенсорных элементов на основе обработанного и исходного поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> при его нагреве до 583 К. Аналогичные данные, полученные при УФоблучении с потоком излучения, равным 181,3 мВт, показаны на Рисунке 2.38.

В первом случае, измерения при нагреве поликристаллического слоя  $SnO_2$ были в значительной степени шунтированы вследствие значительного вклада реактивной составляющей импеданса нагревателей и терморезисторов в полный импеданс в диапазоне низких частот, что маскировало импеданс слоя  $SnO_2$ . Кроме того, электрические цепи нагревателей и терморезисторов, подключенных к измерительным приборам, также вносили некоторый вклад в полный импеданс, ввиду чего детальный анализ экспериментальных данных был проведен в диапазоне только высоких частот  $5 \cdot 10^4 - 10^6$  Гц. Моделирование эквивалентных схем было проведено с помощью программного обеспечения EIS Spectrum Analyser Help software (Институт физико-химических проблем, Республика Беларусь) с использованием модифицированного метода Нелдера-Мида. В выбранном диапазоне частот при построении эквивалентных схем был использован один RCэлемент, емкость которого соответствует величинам ~ $10^{-11}$  Ф как для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub>, так и для исходного SnO<sub>2</sub>, что характерно для объема зерен, составляющих поликристаллический оксидный слой [182].



Рисунок 2.37 – Диаграммы Боде и Найквиста, соответственно, полученные для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> (а,в) при 26,7 А и исходного SnO<sub>2</sub> (б,г) в режиме нагрева чипа до температуры 583 К при воздействии осушенного воздуха, а также этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm, соответственно

На Рисунке 2.39а, б показаны зависимости проводимости от частоты переменного тока для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A и исходного SnO<sub>2</sub>, соответственно, при воздействии осушенного воздуха, а также этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm.



Рисунок 2.38 – Диаграммы Боде и Найквиста, соответственно, полученные для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> (а,в) при 26,7 А и исходного SnO<sub>2</sub> (б,г) в режиме УФ-облучения чипа с потоком излучения 181,3 мВт при воздействии осушенного воздуха, а также этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 и 9,8 ррт, соответственно

Для обоих сенсорных элементов при наличии молекул целевых аналитов характерно увеличение величины проводимости оксидного слоя и незначительное изменение емкости в основном в сторону её уменьшения. Присутствие молекул ацетона приводит к небольшому увеличению емкости, однако эти изменения находятся в пределах погрешности. Обусловленное молекулами аналита увеличение проводимости до частоты, равной ~2•10<sup>5</sup> Гц, полностью коррелирует с измерениями на постоянном токе и соответствующими величинами R. При этом для частот выше ~2•10<sup>5</sup> Гц емкостная составляющая становится доминирующей в величине полного импеданса.

Согласно Джоншеру [183], поведение проводимости в неупорядоченных поликристаллических слоистых материалах может быть описано в зависимости от величины частоты с помощью различных механизмов в виде:

$$\sigma(f) = \sigma_{DC} + Af^s, \qquad (2.25)$$

где  $\sigma_{DC}$  – проводимость материала при приложении постоянного тока, A и f – коэффициенты.

96

Величина s характеризует механизм переноса заряда [184]. Наиболее распространенными являются механизм квантово-механического туннелирования (QMT), для которого *s* определяется как:

$$s = 1 - \frac{6k_BT}{W + k_BTln(\omega\tau_0)} + \frac{T}{8T_g},$$
(2.26)

а также механизм корреляционных барьерных прыжков (СВН), где:

$$s = 1 + \frac{4}{W + k_B T \ln(\omega \tau_{0p})}.$$
(2.27)

В формулах (2.26) и (2.27) Т – температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана, W – величина потенциального барьера,  $\omega$  – циклическая частота,  $\tau_0$  – время релаксации,  $\tau_{0p}$  – время туннелирования,  $T_g$  – температура стеклования. Для металло-оксидных материалах при температурах ниже величины  $T_g$  проводимость обусловлена прыжками носителей заряда между дефектами решетки полупроводникового кристалла, в то время как температуры выше величины  $T_g$  способствуют перемещению самих дефектов [185].

С целью определения доминирующего механизма переноса заряда в поликристаллическом слое SnO<sub>2</sub> была рассчитана производная функции s(T) в соответствии с формулами (2.26) и (2.27). На Рисунке 2.39 показана зависимость данной производной от температуры. Как видно, в случае QMT-механизма функция s(T) монотонно растет, тогда как для CBH-механизма s(T) – монотонно уменьшается. На Рисунке 2.40в, г представлена зависимость экспериментально полученной кривой s(T) для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 А и исходного SnO<sub>2</sub>, соответственно, при воздействии осушенного воздуха, а также этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 и 9,8 ррт. Видно, что полученная зависимость следует СВНмеханизму независимо от степени лазерной обработки поликристаллического  $SnO_2$ . При мезопористого слоя помощи регрессионного анализа экспериментальных кривых в соответствии с формулой (2.24) были получены величины фундаментальных параметров W,  $\tau_0$  и Tg, приведенные в качестве вставок на Рисунке 2.39в, г.



Рисунок 2.39 – Зависимость производной функции s(T), рассчитанная в соответствии с формулами (2.26) и (2.27), от температуры



Рисунок 2.40 – (а), (б) зависимости проводимости от частоты переменного тока для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A и исходного SnO<sub>2</sub>, соответственно, при воздействии осушенного воздуха, а также этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm; (в), (г) зависимости экспериментально полученной кривой s(T) для аналогичных сенсорных элементов

Из приведенного анализа следует, что присутствие молекул целевых аналитов снижает величину потенциальных барьеров. Этот эффект более выражен для ацетона, который приводит к уменьшению величины W от ~0,99 эВ до ~0,81 эВ (исходный SnO<sub>2</sub>) и 0,89 эВ (обработанный лазером SnO<sub>2</sub> при 26,7 A). Аналогично, температура стеклования  $T_g$  уменьшается при адсорбции аналитов, причем

наиболее значительно для молекул ацетона, что может отражать природу адсорбированных соединений органических молекул, которые появляются в слое SnO<sub>2</sub> как поверхностные дефекты, которые слабее связаны с кристаллом, чем объемные дефекты, снижающие T<sub>g</sub>. Время релаксации  $\tau_0$ , напротив, увеличивается в присутствии молекул целевых аналитов с величин ~10<sup>-13</sup> с, что характерно для атмосферы осушенного воздуха, до  $10^{-12}$ – $10^{-11}$  с, как можно предположить, за счет появления дополнительных метастабильных энергетических уровней в запрещенной зоне кристалла согласно теории электронной адсорбции.

Таким образом, бо́льшее изменение величины потенциального барьера и бо́льшее время релаксации объясняют более высокую величину хеморезистивного отклика на переменном токе к ацетону в сравнении с откликом к этанолу. Аналогичные тенденции могут быть определены для других спиртов (метанол, изопропанол и бутанол) и кетонов (циклопентанон, циклогексанон и 2-октанон) как фундаментальная основа различных величин хеморезистивного отклика, наблюдаемых в исследованиях на постоянном токе.

#### 2.7 Выводы к Главе 2

Таким образом, в Главе 2 рассмотрены физико-технологические основы формирования газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя  $SnO_2$  методом трафаретной печати с его последующей обработкой при помощи ИК-лазера с длиной волны 1064 нм и рабочим током в диапазоне от 24,8 до 26,7 А. Было отмечено, что в зависимости от степени воздействия ИК-излучения толщина поликристаллического слоя  $SnO_2$  варьируется от ~30,6 мкм до ~3,4 мкм, в то время как толщина исходного материала составляет ~33,2 мкм. Результаты рентгеновской дифракции показали, что независимо от лазерной обработки  $SnO_2$  сохраняет кристаллическую структуру рутила, однако с увеличение входного тока отмечается увеличение размера зерен и появление фазы нестехиометрического оксида олова SnO.

Показано, что поликристаллический слой SnO<sub>2</sub> представлен дисперсной морфологией, при этом проведенный статистический анализ изображений,

99

полученных при помощи СЭМ, позволяет заключить, что исходный материал характеризуется субмикронным диапазоном частиц с максимумом в диапазоне 210–240 нм, в то время как воздействие ИК-лазера с входным током, равным 26,7 А, приводит к увеличению размера частиц до 420–450 нм с сохранением мезопористости. Расчеты площади поверхности с использованием метода БЭТ показали, что удельная поверхность исходного образца выше в сравнении с образцом, обработанным лазером, более чем в 2 раза. По результатам анализа при помощи просвечивающей электронной микроскопии можно заключить, что исходный поликристаллический слой SnO<sub>2</sub> представлен агломератами частиц с размером в диапазоне 5–50 нм с дополнительными скоплениями, состоящими из более мелких частиц – 3–15 нм. Обработанный лазером слой SnO<sub>2</sub>, в свою очередь, представлен в виде включений плотной фазы SnO, характеризующейся размером зерен 100–200 нм. Также можно отметить присутствие сферических добавок платины или сплавов Pt-Sn.

Газочувствительные характеристики однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя  $SnO_2$  были исследованы в режиме УФ-облучения – при различном потоке УФ-излучения при температуре, близкой к комнатной (341 K), а также в режиме нагрева – в диапазоне температур от 341 K до 623 K. На примере паров ацетона и этанола в смеси с осушенным воздухом в концентрации 10 ppm показано, что кривые зависимости хеморезистивного отклика от потока УФ-излучения характеризуются порогом, соответствующим ~4,4 и 43,2 мВт соответственно, в то время как для значений выше ~90 мВт величины S характеризуются стационарностью. Наблюдаемое существенное различие в величинах отклика для обработанного лазером и исходного SnO<sub>2</sub>, а также значительно более низкими величинами S для ацетона, связана, наиболее вероятно, с более высокой компактностью обработанного лазером SnO<sub>2</sub>, что не позволяет УФ-фотонам достигать и эффективно взаимодействовать с дисперсной поверхностью поликристаллического слоя, особенно в объеме. При этом рассчитанные в рамках формализма Лэнгмюра-Хиншельвуда времена отклика и восстановления практически не зависят от величины потока излучения УФсветодиода.

Проведенное исследование газочувствительных характеристик однокристальной мультисенсорной линейки при воздействии различных спиртов (метанол, этанол, изопропанол и бутанол) и кетонов (ацетон, циклопентанон, циклогексанон и 2-октанон) в смеси с осушенным воздухом в диапазоне концентраций от 100 ppb до 2–10 ppm в зависимости от аналита при потоке излучения, равном 181,3 мВт, показало устойчивую хеморезистивную реакцию на все исследуемые летучие органические соединения, которая представляет собой обратимое уменьшение сопротивления, при этом более высокие концентрации приводят к более значительным изменениям R.

Рассчитанное отношение сигнал-шум характеризовалось величинами, значительно превышающими пороговое значение 3. Широкий разброс показателей степени изотермы Фрейндлиха для зависимостей хеморезистивного отклика S от концентрации предполагает возможность селективного различие спиртов и кетонов, которое было показано при помощи ЛДА на примере выборки, содержащей наборы многомерных векторных сигналов, соответствующих величинам сопротивления при воздействии всех целевых спиртов и кетонов в смеси с осушенным воздухом в концентрации 500 ppb, а также в присутствии осушенного воздуха без молекул целевых аналитов. Показано, что кластеры, соответствующие как целевым аналитам, так и осушенному воздуху, хорошо разделены и не пересекаются между собой. Более того, можно выделить две большие группы кластеров, которые соответствуют спиртам и кетонам.

В случае нагрева однокристальной мультисенсорной линейки в диапазоне температур от 341 К до 623 К можно отметить стабильное увеличение величины S при увеличении температуры до 533 К. Для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO<sub>2</sub> характерно дальнейшее небольшое увеличение и стабилизация вплоть до температуры 623 К, в то время как для сенсорного элемента на основе исходного SnO<sub>2</sub> наблюдается снижение величины S по достижении

101

максимальной температуры нагрева, что объясняется зернистой структурой данных слоев и появлением фазы SnO.

Анализ времени хеморезистивного отклика показал существенное строгое снижение величины при увеличении температуры нагрева. Рассчитанные энергии активации путем построения зависимостей в координатах Аррениуса составили для сенсорного элемента на основе исходного  $\text{SnO}_2$  для этанола и ацетона 0,34–0,35 эВ, в то время как для сенсорного элемента на основе обработанного лазером  $\text{SnO}_2$  в случае этанола величина  $\text{E}_a$  равна 0,53 эВ, а в случае ацетона – 0,87 эВ. Величины ОСШ в режиме нагрева значительно ниже, чем аналогичные параметры в режиме УФ-облучения, но, тем не менее, они также значительно превышают пороговое значение. ЛДА показал, что в случае нагрева кластеры, соответствующие целевым спиртам и кетонам также хорошо разделены и не пересекаются между собой.

Исследования механизма электронного транспорта В слое SnO<sub>2</sub>, обработанном лазером при 26,7 А, и в исходном поликристаллическом мезопористом SnO<sub>2</sub> при помощи спектроскопии импеданса при температуре нагрева, равной 583 К, показали, что при воздействии молекул целевых аналитов характерно увеличение величины проводимости оксидного слоя и незначительное изменение её емкости в основном в сторону её уменьшения согласно результатам моделирования эквивалентными схемами. Проведенный анализ показал, что электронный транспорт следует механизму корреляционных барьерных прыжков независимо от степени лазерной обработки поликристаллического мезопористого слоя SnO<sub>2</sub>. При этом присутствие молекул целевых аналитов снижает величину потенциальных барьеров: от 0,99 эВ, наблюдаемого в чистом воздухе, до 0,97 эВ в случае этанола и до 0,81 эВ в случае ацетона при концентрации обоих парованалитов в воздухе около 10 ppm.

# Глава 3 Газоаналитическая однокристальная мультисенсорная линейка на основе наноструктурированных слоев оксида цинка

## 3.1 Методика и электрохимическое осаждение наноструктурированных слоев ZnO при вариации начальных параметров

Как было отмечено в Главе 1, ZnO является одним из наиболее распространённых и перспективных полупроводниковых материалов для формирования газовых сенсоров и газоаналитических однокристальных мультисенсорных линеек хеморезистивного типа. В данной главе рассмотрено получение наноструктурированных слоев ZnO методом электрохимического (катодного) осаждения в потенциостатическом режиме из водного электролита и исследование их газочувствительных характеристик.

Синтез проводился в два этапа, где первый включал эксперименты по синтезу наноструктурированных слоев ZnO при вариации различных начальных условий с целью определения оптимальных для формирования на втором этапе данных слоев газоаналитической однокристальной мультисенсорной составе линейки. В Принципиальная схема лабораторной установки для проведения данных процессов показана на Рисунке 3.1а. Реализация электрохимического осаждения ZnO осуществлялась в электрохимической ячейке по трехэлектродной схеме, где в качестве рабочего электрода (катода) на первом этапе получения ZnO использовались пластины из нержавеющей стали (поз. 1), размером 2x2 см, поверхность которых с целью повышения адгезионных свойств предварительно была обработана методом мокрого шлифования на станке Tegramin Struers (Дания) при помощи карбидокремниевой фольги с размером зерен ~18 мкм с последующей промывкой дистиллированной водой и химической очисткой в 10%-растворе HCl. В качестве вспомогательного электрода (анода), необходимого для поляризации катода (замыкания электрической цепи), использовался стержень, состоящий из графита (поз. 2) – инертного к компонентам водного электролита материала. Для установления необходимого электрохимического потенциала (поляризации) катода применялся потенциостат-гальваностат (поз. 6) Elins P-40X (Россия) под управлением программы, установленной на персональный компьютер (поз. 7). Для проведения электрохимического осаждения катод и анод были погружены в водный электролит (поз. 4), содержащий компоненты-прекурсоры для синтеза соответствующего материала.

Для наноструктурированных слоев ZnO в качестве прекурсора был использован нитрат цинка Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в концентрации 0,1 моль/л, растворенный в дистиллированной воде. Емкость с электролитом также помещалась на нагревательную плитку Bante MS-400 (Китай) [поз. 5], включающую датчик температуры – для опционального нагрева и поддержания соответствующей установленной температуры. В качестве третьего электрода – электрода сравнения (поз. 3) – в данной схеме применялся насыщенный хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl<sub>нас</sub>), электрохимический потенциал которого относительно стандартного водородного электрода составляет 0,197 В.



Рисунок 3.1 – Принципиальная схема синтеза наноструктурированных слоев ZnO методом электрохимического осаждения, где 1 – пластина из нержавеющей стали (катод), 2 – стержень из графита (анод), 3 – насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения, 4 – водный электролит, 5 – нагревательная плитка с датчиком температуры, 6 – потенциостат-гальваностат, 7 – персональный компьютер

Использование электродов сравнения объясняется принципиальной невозможностью измерить абсолютный электрохимический потенциал отдельных электродов. Таким образом, задавая значение в управляющей программе,

потенциостат-гальваностат всегда должен опираться на некий базовый потенциал, величина которого известна и достаточно стабильна независимо от состава электролита, его температуры, окружающих условий и времени погружения. Процесс синтеза ZnO включает восстановление нитратов с образованием анионов гидроксильных групп, приводящее к увеличению pH – защелачиванию – вблизи приэлектродного слоя и дальнейшему выпадению осадка гидроксида/оксида. Данные процессы можно представить следующими уравнениями окислительновосстановительных реакций:

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \to NO_2^- + 2OH^-$$
 (3.1)

$$\operatorname{Zn}^{2+} + 20\mathrm{H}_{\mathrm{ad}}^{-} \to \operatorname{Zn}(\mathrm{OH})_2$$
(3.2)

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \tag{3.3}$$

На втором этапе для формирования наноструктурированных слоев ZnO в однокристальной газоаналитической мультисенсорной составе линейки хеморезистивного типа качестве рабочего электрода использовалась В Институте разработанная Технологическом Карлсруэ (Германия) В функциональная мультиэлектродная платформа (чип). Для её коммутации с потенциостатом-гальваностатом использовался аналоговый мультиплексор, фотография и упрощенная схема которого изображены на Рисунке 3.2. Чип представляет собой кремниевую подложку (поз. 1) размерами 9х10 мм с тонким слоем диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>), выполняющим функцию диэлектрика.

На фронтальную поверхность подложки методом магнетронного напыления нанесены следующие элементы: набор из 39 платиновых полосковых электродов шириной ~100 нм, расстояние между которыми составляет ~50 нм; 2 платиновых терморезистора в форме меандра, расположенные по краям и предназначенные для контроля температуры подложки. На тыльную сторону также методом магнетронного напыления нанесены 4 платиновых нагревателя. При помощи ультразвуковой сварки золотыми проволоками подложка была разварена в керамический корпус Siegert Co. (Швейцария) [поз. 2], включающий 50-Erni (Швейцария) 1,27 штырьковый разъем с шагом контактов MM,

предназначенный для коммутации с различными электрическими приборами как отдельных функциональных элементов подложки, так и их наборов.

Аналоговый мультиплексор представлял собой набор ключей (тумблеров) (К1, К2, ..., К39), каждый из которых был подсоединен к одному из полосковых электродов через обжимной плоский 50-жыльный шлейф типа ADC с шагом жил 1,27 мм (поз. 3). Все 39 электрических ветвей (поз. 4) имеют один общий вывод, через который и осуществлялось подключение выбранных электродов к потенциостату-гальваностату (поз. 6). Для удобства отслеживания положения «ВКЛ» каждый тумблер был снабжен светодиодом (поз. 5). Таким образом, данный аналоговый мультиплексор в общем случае позволяет реализовывать любые комбинации при использовании полосковых электродов в качестве катода во время процесса электрохимического осаждения.



Рисунок 3.2 – Фотография (а) и упрощенная схема аналогового мультиплексора (б), предназначенного для коммутации полосковых электродов чипа и потенциостатагальваностата, где 1 – кремниевая подложка с набором полосковых электродов и меандровых терморезисторов и нагревателей, 2 – керамический корпус, 3 – 50-жильный шлейф, 4 – набор ключей (тумблеров) с общим электрическим выводом, 5 – светодиод-индикатор положения «ВКЛ» для каждого тумблера, 6 – потенциостат-гальваностат

Для исследования влияния таких параметров, как температура электролита и плотность заряда, было проведено две серии экспериментов, в каждой из которых были получены наборы образцов синтезированного методом электрохимического осаждения ZnO при вариации одного из параметров.

В первой серии экспериментов ZnO был синтезирован в диапазоне температур электролита от 293 К до 353 К с шагом в 20 К. Электрохимический потенциал катода был равен -1 В относительно Ag/AgCl<sub>нас</sub>. Время проведения процесса синтеза при этом определялось величиной плотности заряда Q, которая

составляла 100 мКл/см<sup>2</sup>. Поскольку площадь той части поверхности пластины из нержавеющей стали, которая погружена в электролит и является катодом, точно известна и составляет S=5,6 см<sup>2</sup>, то контроль процессов по величине dQ/dS позволяет исключить ряд факторов, вносящих погрешность в полученный результат, и получить, таким образом, образцы для корректного сравнительного анализа. Суммарное количество заряда Q, таким образом, составляет 560 мКл.

Данное значение устанавливалось в управляющей программе потенциостатагальваностата как величина, по достижению которой процесс электрохимического осаждения должен был завершаться. Расчет Q производился непосредственно самой программой в реальном масштабе времени по мере регистрации значений силы тока I, как величина интеграла, определяемого из:

$$I = \frac{dQ}{dt} \rightarrow dQ = I(t)dt \rightarrow Q = \int_0^t I(t)dt \qquad (3.4)$$

Исходя из полученных расчетов, время, затраченное на проведение электрохимического осаждения ZnO с завершением процесса по достижении количества заряда, равного 560 мКл, составило 2633, 544, 50 и 15 с для температур электролита 293 К, 313 К, 333 К и 353 К, соответственно. Закономерным образом увеличение температуры электролита приводит к ускорению кинетики окислительно-восстановительных реакций и, таким образом, к более быстрому образованию наноструктурированного слоя ZnO на поверхности катода.

Морфология полученных образцов была исследована методом СЭМ при помощи микроскопа Carl Zeiss AURIGA® (Германия). Полученные изображения для серии экспериментов с вариацией температуры электролита показаны на Рисунке 3.3. Из полученных изображений можно отметить, что при температуре электролита, равной 293 К, ZnO представляет собой мезопористую пленку, не имеющей характерной текстуры (Рисунок 3.3а).

При увеличении температуры электролита до 313 К, в пленке появляются включения сферообразных частиц диаметром порядка 100 нм (Рисунок 3.36). Дальнейшее увеличение температуры электролита приводит, с одной стороны, к образованию почти сплошного слоя (Рисунок 3.3в), который, как можно предположить, является агломерацией структур, наблюдаемых при максимальной температуре – 353 К (Рисунок 3.3д).



Рисунок 3.3 – Изображения наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных при различных температурах электролита: 293 К (а), 313 К (б), 333 К (в, г), 353 К (д, е)

С другой стороны, слой ZnO, синтезированный при температуре электролита, равной 333 К, содержит дискообразные структуры с диаметром от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. При температуре электролита, равной 353 К, ZnO представлен также двумя типами структур – так называемыми «наноцветами» диаметром ~500–600 нм (Рисунок 3.3д) и наносферами диаметром ~150-200 нм (Рисунок 3.3е).

Можно заключить, что электрохимический синтез наноструктурированных слоев ZnO протекает в несколько стадий, и различная морфология может характеризовать отдельные его этапы. Помимо этого, при сильном защелачивании приэлектродного пространства может наблюдаться образование комплексных соединений цинка, которое сопровождается растворением оксида.

Во второй серии экспериментов ZnO был синтезирован при температуре электролита, равной 353 К, поскольку полученные при данной температуре наноструктуры представляют наибольший интерес с точки зрения их газочувствительных характеристик в составе однокристальных мультисенсорных линейках. При этом для различных образцов была задана различная плотность
заряда – в диапазоне от 50 мКл/см<sup>2</sup> до 500 мКл/см<sup>2</sup> (280–2800 мКл в пересчете на количество заряда). Полученные при помощи СЭМ изображения синтезированных в ходе данной серии образцов наноструктурированных слоев ZnO представлены на Рисунке 3.4.



Рисунок 3.4 – Изображения наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных при различной плотности заряда: (а) 50 мКл/см<sup>2</sup>, (б) 100 мКл/см<sup>2</sup>, (в) 250 мКл/см<sup>2</sup>, (г) 500 мКл/см<sup>2</sup>

При увеличении плотности заряда, как можно отметить, наблюдается ожидаемое повышение плотности размещения «наноцветов» – за счет увеличения времени процесса электрохимического осаждения с 9 до 59 с для минимального и максимального количества заряда, соответственно. Также происходит увеличение продольных размеров отдельных чешуек, однако толщина, как можно отметить, почти не меняется с увеличением заряда и составляет менее 100 нм.

При этом видимые различия в плотности для образцов, полученных в разных сериях при одинаковой температуре и плотности заряда (Рисунок 3.3д и Рисунок 3.4б) можно объяснить предполагаемыми остаточными после шлифования дефектами поверхности пластин из нержавеющей стали и общей неоднородностью протекания процесса синтеза при температуре электролита, равной 353 К, с образованием большого числа пузырьков водорода, в том числе и на поверхности катода.

### 3.2 Исследование фазовых преобразований наноструктурированных слоев

#### ZnO, полученного методом электрохимического осаждения

С целью исследования превращений полученных методом электрохимического осаждения наноструктурированных слоев ZnO, которые связаны с фазовыми переходами при увеличении температуры материала, был проведен синхронный термический анализ с масс-спектроскопией при помощи прибора NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®, совмещенного с квадрупольным массспектрометром 403 Aëolos Quadro (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия). Для этого слой ZnO был синтезирован на пластине из нержавеющей стали при температуре электролита, равной 353 К, в течение длительного времени – с целью получения большого количества материала, достаточного для проведения корректных анализов (~15 мг). После завершения процесса электрохимического осаждения слой ZnO удалялся с пластины ручным методом при помощи скальпеля и помещался в измерительный тигель прибора. В рамках исследования фазовых превращений одновременно осуществлялись синхронный термический анализ (СТА), термогравиметрический анализ (ТГА), а также анализ выделяемых летучих продуктов с помощью масс-спектрометра. Измерения проводились в потоке синтетического воздуха. Всего было проведено два эксперимента:

1) нагрев от 308 К до 823 К со скоростью 10 К/мин, во время которого параллельно на масс-спектрометре детектировались сигналы массовых чисел М/Z = 1, 2, 18, 40, 44, где 18 – соответствует молекуле воды, 40 – аргону, который измерялся с целью оценки изменения давления и учета артефактов, 44 – углекислому газу;

2) нагрев от 308 К до 573 К со скоростью 10 К/мин, после чего материал был выдержан в течение 4 ч при изотермических условиях.

Перед каждым экспериментом прибор откачивался и снова наполнялся газом. Полученные по двум экспериментам результаты представлены на Рисунке 3.5. Можно отметить, что для ZnO в диапазоне нагрева 308–823 К в атмосфере синтетического воздуха характерно изменение массы около 5,5 % – до 94,5 % от начальной массы (Рисунок 3.5а). Данное незначительное изменение массы хорошо соотносится со значением, характерным для физосорбированной на поверхности воды, в данном случае, из водного электролита. На кривой ионного тока для m/z= 18, что соответствует молекуле воды, наблюдаются два пика – один около 425 K, а второй – около 487 K, которые хорошо соотносятся с перегибами на кривой изменения массы. Эти данные также подтверждаются пиками на кривой СТА. В свою очередь, исследование стабилизации ZnO при нагреве до 573 K после 60 мин выдерживания при данной температуре не показывает существенных изменений в свойствах материала (Рисунок 3.56).



Рисунок 3.5 – Результаты синхронного термического анализа образца ZnO, синтезированного методом электрохимического осаждения. Кривая СТА – представлена оранжевым цветом, кривая ТГА – зеленым, ионный ток (m/z = 18), соответствующий молекулам воды – голубым цветом пунктирной линией, температура – красным: (а) нагрев до 823 К, (б) стабилизация при 573 К

Фазовый состав ZnO, полученного методом электрохимического осаждения, до и после температурной обработки был исследован методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра (Brueker D8 ADVANCE, CША) при геометрии съемки на отражение (Брегга-Брентано) с применением щелей Соллера размерами 2,5 мм, с шагом 0,0098° и временем накопления, равным 0,2 с. Величины углов 2Θ находились в диапазоне от 10,00° до 90,00°, длина волны Кα(Cu) составляла 0,15418 нм. Для проведения анализа порошкообразный ZnO был нанесен на измерительную подложку, которая представляла собой двусторонний скотч, подвешенный над держателем пробы для дифрактометра (для порошка), таким образом, чтобы добиться совпадения плоскости скотча с кромкой держателя пробы соосно плоскости держателя. Для полученных спектров фон был вычтен с использованием программы @Eva 4.3. Результаты представлены на Рисунке 3.6.

Как видно из полученных спектров, как для свежеосажденного ZnO, так и после термической обработки в синтетическом воздухе при 573 К в течение 4 ч, наблюдаются схожие дифрактограммы.



Рисунок 3.6 – Результаты рентгеновской дифракции для порошкообразного образца ZnO до (а) и после (б) термической обработки при 573 К в течение 4 ч

Свежеосажденный материал представляет собой фазу оксида с химической формулой ZnO (PDF 00-036-1451), характеризующейся гексагональной сингонией с пространственной группой P63mc и рефлексами на углах 2 $\Theta$ , равных 31,81°, 34,45°, 36,29°, 47,51°, 56,58°, 62,85°, 66,35°, 67,90°, 69,00°, 72,51°, 76,86°, 81,21°, 89,58°, которые соответствуют плоскостям 100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201, 004, 202, 104 и 203.

После температурной обработки фаза ZnO сохраняется, однако также можно идентифицировать фазу Zn<sub>0.98</sub>O (PDF 01-082-9745) в гексагональная сингонии с пространственной группой P3, которая характеризуется незначительным сдвигом углов  $2\Theta - 31,88^{\circ}, 34,53^{\circ}, 36,37^{\circ}, 47,69^{\circ}, 56,69^{\circ}, 62,97^{\circ}, 66,71^{\circ}, 68,10^{\circ}, 69,23^{\circ}, 72,61^{\circ}, 77,20^{\circ}, 81,58^{\circ}$  и 89,75°. Также можно отметить увеличение относительной интенсивности рефлекса плоскости 002, и, в целом, общее увеличение интенсивности рефлексов. Сигнал ионного тока воды, наблюдаемый при температуре нагрева, равной 487 K, как можно предположить, связан именно с переходом фазы ZnO в фазу Zn<sub>0.98</sub>O.

Полученные результаты являются важными с точки зрения применения наноструктурированных слоев ZnO, синтезированного вышеописанным электрохимическим методом, в газовых сенсорах и мультисенсорных линейках, поскольку демонстрируют наличие устойчивой оксидной фазы, которая в ходе выдерживания в течение длительного времени при повышенной температуре не изменяет свои физические свойства. Таким образом, можно предполагать и стабильность газочувствительных характеристик функционировании при устройств на основе наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных методом электрохимического осаждения, В качестве газочувствительного материала.

## 3.3 Формирование сенсорных элементов и мультисенсорной линейки на основе наноструктурированных слоев ZnO и исследование её физических и газочувствительных характеристик

Для изготовления сенсорных элементов и мультисенсорной линейки на основе их набора наноструктурированные слои ZnO были синтезированы на мультиэлектродном чипе методом электрохимического осаждения при температуре электролита, равной 353 К. Электрохимический потенциал катода составлял -1 В относительно Ag/AgCl<sub>нас</sub>. Распределение материала по поверхности мультиэлектродного чипа показано на Рисунке 3.7.

Как было отмечено ранее, мультиэлектродный чип содержит набор из 39 полосковых электродов, при этом каждая пара (1-2, 2-3, 3-4, ..., 38-39) образует дискретный газовый сенсор хеморезистивного чипа. Таким образом, данная платформа производить функциональная позволяет исследование газочувствительных характеристик одновременно 38 сенсорных элементов, а также способности распознавательные мультисенсорной линейки, исследовать состоящей из всего набора. С учетом этого, для электрохимического осаждения наноструктурированных слоев ZnO был выбран диапазон времен проведения процесса синтеза от 250 до 1150 секунд, включающий 7 различных характерных точек: 250 с, 400 с, 550 с, 700 с, 850 с, 1000 с и 1150 с. Данные времена были

113

подобраны экспериментальным путем по результатам предварительных тестовых осаждений наноструктурированных слоев ZnO на мультиэлектродный чип [186–188].



Рисунок 3.7 – Схема распределения наноструктурированных слоев ZnO на пронумерованных полосковых электродах, синтезированного при различных временах электрохимического осаждения

Так, в частности, величина минимального времени из диапазона обусловлена тем, что при более низких значениях газовый сенсор на основе полученного ZnO не демонстрировал наличие газочувствительности. Таким образом, применение позволяет синтезировать мультиэлектродного чипа на его поверхности пространственно-неоднородный слой ZnO, газочувствительные характеристики которого будут варьироваться по направлению от электрода № 1 к электроду № 39. В общем случае, такой подход позволяет формировать пространственноградиентные слои, что позволяет проводить комплексные исследования широкого набора дискретных газовых сенсоров, характеристики которых могут отличаться в зависимости от выбранных параметров нанесения газочувствительного материала. При этом выбор времени проведения процесса как контролируемого условия электрохимического осаждения ZnO обусловлен тем, что из-за сложной геометрии полосковых электродов, а также дополнительных элементов мультиэлектродного чипа, контактирующих с водным электролитом и ввиду этого являющихся частью катода, расчет точной площади рабочего электрода может быть затруднен. Тем не менее контроль по времени является косвенным контролем по плотности заряда,

который был применен в предварительных экспериментах, подробно описанных в **Разделе 3.1**.

Изображения, полученные при помощи СЭМ для осажденных наноструктурированных слоев ZnO при различных временах проведения процесса, показаны на Рисунке 3.8.



Рисунок 3.8 – Изображения наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных на мультиэлектродном чипе при различных временах: (a) 250 c, (б) 400 c, (в) 550 c, (г) 700 c, (д) 800 c, (е) 1000 c, (ж) 1150 c, (з) 250 c – малое увеличение

Полученные результаты являются довольно показательными. Как видно из изображений, наблюдается существенная зависимость плотности размещения наноструктур от времени проведения процесса электрохимического осаждения.

Для минимального значений – 250 с – наноструктуры характеризуются минимальными размерами, до ~500 нм, и при этом почти не образуют перколяционных дорожек, то есть не агломерируются. Это, в частности, объясняет отсутствие газочувствительного отклика для ранее полученных образцов дискретных газовых сенсоров при более низких временах электрохимического осаждения. При этом, рассматривая аналогичную область при малом увеличении (Рисунок 3.83), можно видеть, что на полосковых электродах даже при минимальном времени осаждено достаточно большое количество наноструктур ZnO. Также можно отметить, что слой ZnO осаждается при временах в диапазоне от 250 до 550 с в двух различных морфологиях – в виде «наноцветов» и в виде цилиндрических структур, что согласуется с результатами СЭМ, проведенной для образцов, синтезированных на пластинах из нержавеющей стали.

С функционирования дискретного газового точки зрения сенсора хеморезистивного типа наибольший интерес представляет межэлектродная область, поскольку, пропуская ток между двумя электродами, по направлению, перпендикулярному им, можно измерить проводимость/сопротивление слоя, заключенного между ними, которое может изменяться в результате внешних воздействий, в том числе при присутствии в окружающей среде целевых для детектирования летучих органических соединений. Таким образом, при отсутствии достаточного количества материала в межэлектродной области, полученные значения сопротивления межэлектродной области будут измеренного соответствовать значениям, характерным для SiO<sub>2</sub> (~10<sup>9</sup> Ом). Далее, увеличение времени электрохимического осаждения, как можно отметить, приводит к образованию агломератов и укрупнению структур ZnO, геометрические размеры которых в данном случае достигают 1–1,5 мкм. При максимальном времени осаждения (Рисунок 3.8ж) ZnO представлен в виде сплошного бугристого слоя с очень высокой плотностью отдельных структур.

Полученный слой также был изучен методом ПЭМ при помощи электронного микроскопа с термоэмиссионной пушкой Шоттки (JEM-2100F, Jeol,

116

Япония). Для этого предварительно был проведен пробоотбор, детальная схема которого представлена на Рисунке 3.9.



Рисунок 3.9 – Схема подготовки мультиэлектродного чипа с наноструктурированными слоями ZnO, синтезированными при различных временах электрохимического осаждения, для анализа методом ПЭМ

Он включал на первых трех этапах механическую резку и склеивание при помощи эпоксидной смолы частей центральной области мультиэлектродного чипа с наноструктурированными слоями ZnO, синтезированными в диапазоне времен ~550–850 с. Дальнейшая подготовка заключалась в ионном травлении полученной структуры с использованием аргона.

На Рисунке 3.10а, в показаны полученные при помощи ПЭМ результаты для двух подготовленных образцов, соответствующих наноструктурированным слоям ZnO в межэлектродном пространстве (а) и на поверхности платинового электрода (в). Можно отметить, что ZnO представлен в виде 2D-листов, состоящих из частиц с размерами в диапазоне 5–10 нм, в структуре вюрцита, в том числе для пористого объемного слоя на поверхности электрода. Основная морфология представлена наностенчатым типом. В целом, суммарная толщина мезоструктур на поверхности

окисленного кремния составляет ~3 мкм. Картины электронной дифракции в выбранной области (Рисунок 3.10б, г) показывают, что частицы ориентированы в разных плоскостях: (0001), (1100) и других. Результаты высокоугловой кольцевой сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле и поэлементное картирование области с наноструктурированными слоями ZnO в межэлектродном пространстве (Рисунок 3.10д) показывают присутствие всех характерных элементов, а именно – цинка, кислорода и кремния.



Рисунок 3.10 – (а), (в) результаты ПЭМ для наноструктурированного слоя ZnO, синтезированного методом электрохимического осаждения в области межэлектродного пространства (с вставкой, полученной при высоком разрешении) и на поверхности платинового электрода, соответственно; (б), (г) соответствующие картины электронной дифракции в выбранной области; (д) результаты высокоугловой кольцевой сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле и поэлементное картирование области с наноструктурированным слоем ZnO в межэлектродном пространстве

Также была проведена спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия) при помощи соответствующего микроскопа DXR <sup>тм</sup> хі Raman Imaging Microscope (США) с использованием лазера с длиной волны, равной 532 нм, и мощностью, равной 1 мВт, на х50 объективе. Полученный спектр показан на Рисунке 3.11. Анализ полученных данных также демонстрирует присутствие в осажденном на мультиэлектродном чипе слое поликристаллов ZnO с симметрией вюрцита. Можно отметить следующие моды, характеризующие полученную структуру:  $A_1+E_1+2E_2+2B_1$ . Рамановские и ИК-активные моды

расщепляются на поперечные оптические (TO) и продольные оптические (LO) фононы, соответствующие пики которых присутствуют для значений волнового числа, равных 386,6 см<sup>-1</sup>, 568,7 см<sup>-1</sup>, 586,1 см<sup>-1</sup> и 1153,0 см<sup>-1</sup>.

Рамановская активная E2 мода включает две неполярные моды – E2low и E<sub>2</sub>high низко- и высокочастотных фононов, наблюдаемых для значений волнового числа, равных 98,2 см<sup>-1</sup> и 202,3 см<sup>-1</sup>, 437,6 см<sup>-1</sup> и 331,5 см<sup>-1</sup> для E<sub>2</sub>low, E<sub>2</sub>high и E<sub>2</sub>high - E<sub>2</sub>low, соответственно. Фононные LO и TO пики наблюдается для значений, равных 661,3 см<sup>-1</sup>, 1105,5 см<sup>-1</sup> и 1153,0 см<sup>-1</sup>. Пики Е<sub>2</sub> с высокой интенсивностью подтверждают структуру вюрцита для ZnO, в то время как LO фононы указывают на наличие кислородных дефектов и соответствующих электронных состояний в кристаллах, которые имеют довольно важное значение для наблюдения в ZnO хеморезистивного эффекта. Также можно отметить наличие полос, классифицируемых как 2TA, 2LA и TA+LO для значений волнового числа, равных 202,3 см<sup>-1</sup>, 483,8 см<sup>-1</sup> и 661, 3 см<sup>-1</sup>, соответственно. Что касается пиков, наблюдаемых значений волнового числа  $\approx 520,5$  см<sup>-1</sup> и 971,7 см<sup>-1</sup>, то, по-видимому, их можно отнести к подложке Si/SiO<sub>2</sub> мультиэлектродного чипа.



Рисунок 3.11 – Результаты Рамановской спектроскопии, проведенной для мультиэлектродного чипа, на поверхности которого синтезированы наноструктурированные слои ZnO при разных временах методом электрохимического осаждения

Для исследования физических и газочувствительных характеристик наноструктурированных слоев ZnO в составе однокристальных мультисенсорных линеек использовалась лабораторная установка (Рисунок 3.12), которая включала

газочувствительный (а) и электроизмерительный (б) блоки. Подробное описание газочувствительного блока, содержащего компрессор, осушитель, контроллеры массового расхода, генератор газовых смесей и трехходовой клапан, представлено в **Главе 2** (**Раздел 2.2**). ПИД-контроллер, необходимый для нагрева и его точного контроля, как отмечалось ранее, был дополнен для обеспечения подачи и вывода напряжения (диапазон -10 - +10 В постоянного тока) прибором NI-DAQ (США) [поз. 11], управляемым при помощи программы, разработанной также в среде LabView©. NI-DAQ также отправлял и принимал управляющие сигналы для релейных модулей в составе мультиплексора, необходимого для проведения последовательного (по номерам сенсорных элементов) считывания данных с сенсорных элементов в составе мультисенсорной линейки.



Рисунок 3.12 – Схема лабораторной установки для исследования физических и газочувствительных свойств наноструктурированных слоев ZnO в составе однокристальных мультисенсорных линеек, содержащая газочувствительный (а) и электроизмерительный (б) блоки, где 1 – компрессор, 2 – осушитель, 3 – генератор газовых смесей, 4, 7, 14 – персональный компьютер, 5 – склянка Дрекселя, содержащая дистиллированную воду, 6 – контроллер потока, 8 – трехходовой клапан, 9 – водный затвор, 10 – клетка Фарадея с герметичной камерой, в которую помещен исследуемый образец, 11 – плата ввода/вывода, 12 – малошумящий предусилитель тока, 13 – ПИД-контроллер, 15 – скриншот управляющей программы для мониторинга данных в режиме реального времени

Помимо NI-DAQ, лабораторная установка была дополнена малошумящим предусилителем тока (модель – SRS570 (США)) [поз. 12]. Данный предусилитель тока в режиме реально времени подбирал коэффициент усиления силы тока, протекающего в результате подачи входного напряжения в газочувствительном Далее слое, ограниченным парой измерительных электродов. прибор преобразовывал силу тока в выходное напряжение, передаваемое в управляющую программу на компьютере (поз. 14), которая определяла сопротивление дискретного сенсорного элемента.

С целью исследования физических свойств наноструктурированных слоев ZnO, полученного методом электрохимического осаждения, и его контакта с измерительными электродами, для каждого сенсорного элемента были получены BAX, изображенные на Рисунке 3.13. Каждая зависимость была получена в диапазоне входного напряжения от -5 B до +5 B на основе двух циклов – прямого (от «–» к «+») и обратного (от «+» к «–») – с последующим усреднением по двум точкам.

Можно достаточно сложный характер изменения наклона отметить вольтамперной зависимости (сопротивления), представленный на Рисунке 3.13а на сформированного примере сенсорного элемента, на основе наноструктурированного слоя ZnO, синтезированного в течение 400 с. Наибольшее сопротивление наблюдается при температурах нагрева, равных 305 К и 623 К, в то время как наименьшее – в диапазоне от 423 К до 573 К. Подобное поведение, как можно предположить, связано с фазовыми переходами, подробно описанными в Разделе 3.2. Присутствующие при этом в большом количестве молекулы воды на поверхности свежеосажденного ZnO приводят к шунтированию всего слоя. В то же сравнение вольтамперных характеристик сенсорных время элементов, сформированных на основе наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных в течение различных времен (Рисунок 3.13б), показывает почти строгую уменьшения сопротивления зависимость слоя с увеличением времени электрохимического осаждения, что хорошо согласуется с исследованиями

морфологии при помощи СЭМ и объясняется уменьшением количества потенциальных барьеров.



Рисунок 3.13 – ВАХ сенсорных элементов на основе наноструктурированных слоев ZnO, полученного методом электрохимического осаждения в течение 400 с (а) и при различных временах (б), измеренные при в диапазоне температур от 305 К до 623 К (а) и при 573 К (б)

Исследование газочувствительных характеристик сенсорных элементов на основе наноструктурированных слоев ZnO было проведено в два этапа. Первый этап представлял собой изучение зависимости хеморезистивного отклика, рассчитанного по формуле (2.6), для всех сенсорных элементов, сформированных на основе наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных при различных временах проведения процесса, в зависимости от температуры нагрева в диапазоне от комнатной (~305 K) до 623 K. Полученные результаты для паров изопропанола в смеси с осушенным воздухом в концентрации 10,1 ppm представлены на Рисунке 3.14а.

Можно отметить строгий характер увеличения хеморезистивного отклика в зависимости от увеличения температуры/времени электрохимического осаждения. Очевидно, нагрев приводит к увеличению сообщаемой энергии (тепловой), необходимой для реализации хеморезистивного процесса на поверхности ZnO. Второй вывод можно объяснить увеличением площади поверхности наноструктурированного слоя ZnO, что хорошо согласуется с исследованиями морфологии и что ведет, как следствие, к увеличению количества центров хемосорбции молекул изопропанола. Наибольшее значение хеморезистивного отклика, таким образом, наблюдается для сенсорного элемента на основе

ZnO, наноструктурированного слоя синтезированного методом электрохимического осаждения в течение 1150 с, при температуре, равной 623 К. При этом рассчитанные по формулам (2.7) и (2.8) времена отклика и восстановления, соответственно, следуют аналогичному тренду изменения величин для всех сенсорных элементов на основе наноструктурированных слоев ZnO. В то же время, незначительное увеличение времен отклика при повышении температуры с 573 К до 623 К (Рисунок 3.14б), может быть объяснено увеличением внутренних колебаний кристаллической решетки И, как следствие, К возникновению нестабильности химических связей на поверхности слоя ZnO. С другой стороны, время восстановления значительно (в ~10 раз) снижается при повышении температуры с 573 К до 623 К (Рисунок 3.14в).



Рисунок 3.14 – Температурная зависимость хеморезистивного отклика (а), времени отклика (б) и времени восстановления (в) для сенсорных элементов на основе наноструктурированных слоев ZnO при воздействии паров изопропанола в смеси с осушенным воздухом в концентрации 10,1 ppm

Второй этап исследований газочувствительных характеристик включал изучение хеморезистивного отклика к парам различных спиртов – метанола, этанола и бутанола – при температуре 573 К, при различных концентрациях для каждого аналита. Температура 573 К, выбранная для сенсорных элементов, обусловлена, в частности, фактором стабильности наноструктур ZnO, которые при температурах выше 573 К могут спекаться. В свою очередь эффект спекания при длительных временах функционирования приводит к значительному снижению величины S. Вторая причина выбора температуры 573 К – это фактор

энергосбережения, что особенно важно при применении данных наноструктур в автономных сенсорных устройствах.

Зависимость проводимости, определяемой как G = 1/R, от времени при воздействии паров метанола (концентрации 0,8, 1,5 и 9,8 ppm), этанола (0,3, 1,3, 10 ppm), изопропанола (0,2, 1,4, 10,1 ppm) и бутанола (0,1, 1,3, 10,3 ppm) в смеси с осушенным воздухом при температуре, равной 573 К, показана на Рисунке 3.15 на примере сенсорного элемента на основе наноструктурированного слоя ZnO, полученного методом электрохимического осаждения в течение 400 с. Для всех исследуемых аналитов эффект воздействия молекул газа (хеморезистивный эффект) заключается в обратимом увеличении проводимости, то есть в отсутствие целевого аналита величина G стремится к возвращению на «базовый» уровень, который соответствует беспримесной воздушной окружающей среде. Это позволяет заключить. что подобные наноструктурированные слои ZnO. полученные методом электрохимического осаждения, допустимо использовать в качестве газовых сенсоров.



Рисунок 3.15 – Зависимость проводимости от времени при воздействии паров метанола (концентрации 0,8, 1,5 и 9,8 ppm), этанола (0,3, 1,3, 10 ppm), изопропанола (0,2, 1,4, 10,1 ppm) и бутанола (0,1, 1,3, 10,3 ppm) в смеси с осушенным воздухом при температуре, равной 573 К, для сенсорного элемента на основе наноструктурированного слоя ZnO, полученного методом электрохимического осаждения в течение 400 с

Явление хеморезистивного эффекта заключается в перераспределении концентрации свободных носителей заряда в приповерхностной области. В атмосфере «базового» воздуха на поверхности наноструктурированных слоев ZnO

находятся молекулы кислорода, взаимодействующие с металло-оксидными частицами посредством сил Ван-дер-Ваальса (физическая адсорбция). При сообщении энергии (тепловой и т.п.) молекулы кислорода могут ионизироваться, связывая носители заряда (электроны) из объема.

При попадании на поверхность наноструктурированных слоев ZnO молекул газов-восстановителей, которыми являются, в частности, спирты, исследуемые в данной работе, последние могут реагировать с ионами кислорода, высвобождая связанные электроны и возвращая их обратно в объем, либо инжектируя дополнительные электроны. Поскольку в полупроводниках n-типа основными носителями заряда являются именно электроны, то данные процессы вызывают увеличение проводимости (уменьшение сопротивления). В отсутствие газов-восстановителей, таким образом, состояние поверхности возвращается в исходное состояние – проводимость уменьшается в следствие сокращения концентрации свободных носителей заряда.

Аналогично результатам, полученным при различных температурах при воздействии паров изопропанола, в случае нагрева до 573 К зависимость величины времени хеморезистивного отклика OT электрохимического осаждения наблюдается и для паров метанола (9,8 ppm), этанола (10 ppm) и бутанола (10,3 ррт) в смеси с осушенным воздухом, как показано на Рисунке 3.16. Наиболее чувствительными оказываются группы сенсорных элементов на основе наноструктурированных слоев ZnO, полученных в течение 1000–1150 с, в то время как слой ZnO, синтезированный в течение 250 с, демонстрирует наименьшую чувствительность.

На Рисунке 3.17 показаны зависимости хеморезистивного отклика и ОСШ, рассчитанного по формуле (2.11), от концентрации молекул целевых аналитов на примере сенсорного элемента на основе наноструктурированного слоя ZnO, полученного в течение 400 с, при температуре, равной 573 К.

125



Рисунок 3.16 – Распределение величины медианного хеморезистивного отклика на пары метанола (9,8 ppm), этанола (10 ppm), изопропанола (10,1 ppm) и бутанола (10,3 ppm) в смеси с осушенным воздухом при температуре, равной 573 К, для групп сенсорных элементов на основе наноструктурированных слоев ZnO, полученных в диапазоне времен от 250 с до 1150 с

С увеличением концентрации наблюдается увеличение величины хеморезистивного отклика, причем данная зависимость следует изотерме Фрейндлиха, в которой показатели степени равны 0,80, 0,65, 0,59 и 0,58 для паров метанола, этанола, изопропанола и бутанола, соответственно. Величины ОСШ, при этом, значительно превышают пороговое значение, равное 3; наиболее низкая величина равна 32 в случае бутанола в смеси с осушенным воздухом в концентрации 0,1 ppm.



Рисунок 3.17 – Зависимости хеморезистивного отклика и ОСШ от концентрации паров метанола, этанола, изопропанола и бутанола для сенсорного элемента на основе наноструктурированного слоя ZnO, полученного в течение 400 с, при температуре, равной 573 К

Высокие величины хеморезистивного отклика и ОСШ позволяют считать наноструктурированные слои ZnO эффективными газочувствительными материалами для формирования сенсорных устройств. В то же время различные

показатели степени в изотермах Фрейндлиха позволяют теоретически предположить возможность их селективного распознавания, в частности, методом ЛДА. Такой анализ был выполнен для выборки данных, полученных для однокристальной мультисенсорной линейки, содержащей набор сенсорных элементов на основе наноструктурированных слоев ZnO, полученных в диапазоне от 250 с до 1150 с.

В выборку были включены наборы многомерных векторных сигналов, соответствующих величинам сопротивления при воздействии всех целевых аналитов в смеси с осушенным воздухом в широком диапазоне концентраций, а также в присутствии осушенного воздуха без молекул целевых аналитов. Для каждого аналита, либо воздуха, количество точек составляло 24. При этом величины  $R_i$  были включены в выборку в квазистационарных условиях, которые характеризовались устоявшимся процессом взаимодействия молекул целевых аналитов с наноструктурами ZnO. Предварительно величины  $R_i$  были пересчитаны по следующему алгоритму:

$$R_i \to \log(R_i), \tag{3.5}$$

На Рисунке 3.18 показано расположение кластеров в пространстве, соответствующем первым двум ЛДА-компонентам.



Рисунок 3.18 – Результаты ЛДА, проведенного для многомерного векторного сигнала мультисенсорной линейки на основе наноструктурированных слоев ZnO, полученных в диапазоне от 250 с до 1150 с, при воздействии этанола, метанола, изопропанола, бутанола, в смеси с осушенным воздухом в широком диапазоне концентраций

Как отмечалось ранее, данные ЛДА-компоненты относятся к признакам, которые алгоритм находит путем оптимизации для различения кластеров. Можно отметить, что кластеры, соответствующие как целевым аналитам, так и осушенному воздуху, хорошо разделены и не пересекаются между собой с учетом построенных дополнительно сфер, соответствующих статистическому коэффициенту доверия  $p_0=0.95$ .

## 3.4 Исследование газочувствительных характеристик сенсорных элементов на основе наноструктурированных слоев ZnO в составе однокристальной мультисенсорной линейки при воздействии УФ-облучения

Как отмечалось в Главе 1, необходимость нагрева до температур 573–623 К при функционировании сенсорных элементов и мультисенсорной линейки на основе наноструктурированных слоев ZnO может являться серьезным препятствием для практического применения устройств на основе данных металлонагреву может служить материалов. Альтернативой оксидных активация хеморезистивных процессов при помощи облучения светом с длиной волны в УФдиапазоне [189]. Как отмечалось выше, энергия квантов света в этом случае сопоставима с шириной запрещенной зоны ZnO, что позволяет перебрасывать дополнительные электроны из валентной зоны в зону проводимости, которые будут способны к участию В обмене зарядом на поверхности наноструктурированного слоя и хемосорбции аналитов. В качестве источников излучения можно использовать относительно дешевые и стабильные светодиоды, питание которых не требует высоких энергозатрат, позволяя, таким образом, функционировать основе сенсорным элементам на металло-оксидных полупроводниковых материалов при температурах, близких к комнатной и отказаться от нагревательного блока, что является ключевым фактором для их применения в робототехнических системах и в полевых условиях.

Для облучения УФ-диапазоне изучения влияния светом В на газочувствительные характеристики сенсорных элементов и мультисенсорной линейки ZnO на основе наноструктурированных слоев использовалась

лабораторная установка, схема которой изображена на Рисунке 3.19а. Для забора воздуха из окружающей среды (лаборатории) и дальнейшего осушения до величин % RH, равных ~0-1 использовался генератор SylaTech GmbH (Вальцбахталь, Германия) [поз. 1]. В качестве источников целевых аналитов – изопропанола и бензола – использовались калиброванные смеси из баллонов (поз. 2). Для получения необходимых концентраций (1, 10 и 100 ppm) использовалась методика смешивания потока газовой линии с потоком линии воздуха в необходимых пропорциях. Данное смешивание осуществлялось при помощи контроллеров потока MKS Instruments, Inc. (Андовер, штат Массачусетс, США), так, чтобы суммарный поток, поступающий на исследуемый образец, расположенный в герметичной камере (поз. 6), был постоянным и составлял 500 sccm. При необходимости для достижения относительной влажности, равной 50 %, использовалась склянка Дрекселя (поз. 4), содержащая деионизированную воду. Для контроля уровня относительной влажности непосредственно перед камерой, содержащей образец, в объединенную линию был встроен гигрометр Testo, model 601 (Титизе-Нойштадт, Германия) (поз. 5). Для получения измерительного сигнала использовался ранее упомянутый блок KAMINA (KArlsuhe Micro NAse) (поз. 11), разработанный в Технологическом институте Карлсруэ (г. Карлсруэ, Германия) [190]. Как устройство KAMINA, так и контроллеры потока управлялись при обеспечения, помощи программного установленного персональные на компьютеры (поз. 12).

В качестве источника УФ-излучения использовался светодиод (поз. 8), установленный как надстройка на герметичную камеру, и питаемый от источника питания BEHA Uniwatt Labornetzteil NG 304T (Германия) (поз. 7) при напряжении U=3,4 В и силе токе I=110 мА. Необходимая мощность, таким образом, составляла 0,375 Вт. Технологически конструкция надстройки над герметичной камерой была выполнена таким образом, чтобы фронт волны, испускаемой светодиодом, достигал каждого из сенсорных элементов (поз. 9) в сформированной однокристальной мультисенсорной линейке на основе наноструктурированных слоев ZnO (поз. 10), как изображено на Рисунке 3.196. Это позволяет реализовать

параллельное исследование сенсорных элементов на основе наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных при различных временах электрохимического осаждения. Спектр излучения используемого УФ-светодиода был получен при помощи спектрометра (BTC112 Series Fiber Coupled TE Cooled CCD Spectrometer, B&W Tek, Ньюарк, США) и представлен на Pucyнке 3.19в. Можно заключить, что длина волны светодиода на полной ширине на уровне половины высоты находится в диапазоне от 375 до 385 нм с максимумом интенсивности в точке ~ 380 нм.



Рисунок 3.19 – (а) схема лабораторной установки для исследования газочувствительных характеристик сенсорных элементов и однокристальной мультисенсорной линейки на основе наноструктурированных слоев ZnO при облучении светом в УФ-диапазоне, где 1 – генератор осушенного воздуха, 2 – коммерческие баллоны с тестовыми аналитами в смеси с сухим воздухом, 3- контроллер потока, 4 – склянка Дрекселя с деионизированной водой, 5 – гигрометр, 6 – герметичная камера, содержащая исследуемый образец, 7 – источник питания светодиода, 11 – электроизмерительный блок КАМINA, 12 – персональный компьютер; (б) простейшая схема облучения светодиодом с длиной волны в УФ-диапазоне (8) наноструктурированного слоя ZnO (10), синтезированных на поверхности мультиэлектродного чипа (9); (в) спектр излучения УФ-светодиода

На Рисунке 3.20а, б, г, д показаны температурные зависимости хеморезистивного отклика для наноструктурированного слоя ZnO, медианного по всем элементам, синтезированным в течение 550 с, на пары изопропанола и бензола в смеси как с осушенным, так и с влажным (RH=50 %) воздухом в концентрации 100 ppm. Величина температуры нагрева находилась в диапазоне от 293 К до 623 К. Как можно заключить из полученных кривых, наиболее эффективными рабочими температурами для применения излучения с длиной волны в УФ диапазоне, являются температуры от 239 К до 423 К. Так, при воздействии молекул изопропанола в присутствии УФ-излучения можно наблюдать хеморезистивный отклик при комнатной температуре как в осушенном воздухе (Рисунок 3.20г), так и на влажном (Рисунок 3.20д).

В то же время при воздействии молекул бензола хеморезистивный отклик при комнатной температуре наблюдается только на влажном воздухе (Рисунок 3.20б). В случае осушенного воздуха наименьшей рабочей температурой можно считать температуру, равную 423 К, поскольку величина хеморезистивного отклика, наблюдаемого при температуре, равной 373 К, значительно мала для практических применений (Рисунок 3.20а).

Количественная оценка влияния облучения светом с длиной волны в ультрафиолетовом диапазоне на хеморезистивный отклик была рассчитана как

$$(S_{\rm UV} - S)/_{\rm S},$$
 (3.6)

где S<sub>UV</sub> – величина хеморезистивного отклика, полученная при активном облучении наноструктурированных слоев ZnO светом с длиной волны в УФдиапазоне; S – величина хеморезистивного отклика, полученная при аналогичных параметрах, но без облучения.

Результаты данных расчетов представлены в качестве распределений по временам электрохимического осаждения на Рисунке 3.20в, е. Можно заключить, что наиболее эффективно с излучением с длиной волны в ультрафиолетовом диапазоне взаимодействуют наноструктурированные слои ZnO, синтезированные при временах в диапазоне от 400 до 700 с. Данные результаты могут быть связаны с толщиной полученных наноструктурированных слоев, которая оказывается подходящей для проникновения излучения от маломощного светодиода на всю глубину. При использовании более мощных источников света, таких, как, например, лазеры, можно ожидать появление ярко-выраженного эффекта от облучения и для наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных при больших временах, однако для практических применений и с целью энергосбережения более тонкие слои являются наиболее подходящими.

Проведенные математические расчеты в рамках теории функционала плотности, подробно описанные в работе [191], показывают, что энергия связи молекул изопропанола с супер-ячейкой ZnO, смоделированной на основе пространственной группы P63mc, составляет в случае отсутствия молекул воды – 0,44 эВ, а в присутствии молекул воды порядка –0,50 эВ. В то же время для бензола величина энергии связи значительно выше и в осушенном воздухе составляет –3,67 эВ, при этом появление молекул воды снижает эту величину до –0,72 эВ. Данные расчеты позволяют частично объяснить отсутствие ярко-выраженного эффекта от излучения с длиной волны в УФ-диапазоне на хеморезистивный отклик на пары бензола в смеси с сухим воздухом.



Рисунок 3.20 – Температурные зависимости медианного хеморезистивного отклика для наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных в течение 550 с, на пары бензола в смеси с сухим (а) и влажным (б) воздухом, на пары изопропанола в смеси с сухим (г) и влажным, 50 % RH, (д) воздухом в концентрации 100 ppm; на диаграммах показана количественная оценка влияния УФ-излучения на хеморезистивный отклик на пары бензола (в) и изопропанола (е) в концентрации 100 ppm для различных времен осаждения наноструктурированных слоев ZnO

Изображенные на Рисунке 3.21в, г аппроксимированные изотермой Фрейндлиха зависимости хеморезистивного отклика наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных при времени, равном 550 с, от концентрации паров изопропанола и бензола, полученные при температуре, равной 423 К, соответственно, также коррелируют с теоретическими расчетами. В то же время на зависимостях сопротивления наноструктурированных слоев ZnO от времени при воздействии паров изопропанола в смеси с осушенным (Рисунок 3.21а) и влажным (Рисунок 3.21б) воздухом при концентрациях от 1 до 100 ppm как при воздействии излучения с длиной волны в УФ-диапазоне, так и при его отсутствии можно отметить значительную разницу в величинах, обусловленную влиянием УФ-облучения.



Рисунок 3.21 – Зависимость сопротивления сенсорного элемента на основе наноструктурированного слоя ZnO, синтезированного в течение 550 с, от времени при воздействии паров изопропанола и бензола в смеси с осушенным (а) и влажным, 50 % RH, (б) воздухом при различных концентрациях при рабочей температуре, равной 423 К; зависимость хеморезистивного отклика от концентрации молекул паров изопропанола (в), бензола (г)

Так, сопротивление наноструктурированных слоев ZnO в случае наличия УФ-излучения ниже в несколько раз, чем без него, что можно объяснить с помощью зонных диаграмм (Рисунок 3.22) как следующую последовательность процессов: базовое сопротивление в отсутствии УФ-излучения (I) уменьшается вследствие перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости (II) ввиду возбуждения квантами УФ-излучения, энергия которых сопоставима с шириной запрещенной зоны. Данные электроны могут локализоваться на энергетических уровнях вблизи зоны проводимости (III). Наличие подобных уровней связано с хемосорбцией кислорода и присутствием на поверхности его ионов. В свою очередь происходящие с газами-восстановителями окислительновосстановительные реакции приводят к тому, что связанные электроны снова переходят в зону проводимости (IV).



Рисунок 3.22 – Упрощенный вид зонных диаграмм, описывающих процессы, происходящие на поверхности наноструктурированных слоев ZnO при его УФ-облучении и взаимодействии с газами-восстановителями

Селективность однокристальной мультисенсорной линейки на основе наноструктурированных ZnO, функционирующих слоев при активации посредством излучения с длиной волны в УФ-диапазоне и нагреве до 423 К, была изучена методом ЛДА, результаты чего показаны на Рисунке 3.23. Как можно видеть, всё фазовое пространство подразделяется на четыре области в зависимости параметров окружающей среды: влажность (0 или 50 % RH) OT И присутствие/отсутствие излучения с длиной волны в УФ-диапазоне, что позволяет заключить, что данные факторы могут являться доминирующими, которые влияют на функционирование однокристальной мультисенсорной линейки. При этом во

всех областях кластеры аналитов не пересекаются, что позволяет их селективное детектирование.



Рисунок 3.23 – Результат ЛДА, приложенного к хеморезистивному отклику мультисенсорной линейки на основе наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных методом электрохимического осаждения, при воздействии паров изопропанола и бензола, концентрация 10 ppm, в смеси с осушенным воздухом при различных условиях окружающей среды и функционировании линейки

#### 3.5 Выводы к Главе 3

Таким образом, в **Главе 3** апробирована методика синтеза наноструктурированных слоев ZnO методом электрохимического (катодного) осаждения из водного электролита в потенциостатическом режиме.

Показано, что морфология существенно зависит от таких параметров, как состав электролита, его температура, а также продолжительность процесса. При этом синтезируемый материал характеризуется стабильностью фазы при нагреве и длительной выдержке при температуре 573 К в соответствии с данными рентгенофазового анализа и синхронного термического анализа с массспектроскопией.

Сформированы сенсорные элементы и газоаналитическая однокристальная мультисенсорная линейка на основе наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных на мультиэлектродном чипе в диапазоне времен от 250 с до 1150 с, формируя таким образом пространственно-неоднородный слой. Исследование морфологии при помощи СЭМ показало, что с увеличением времени толщина и агрегирование наноструктур в отдельных сегментах этого слоя увеличиваются с увеличением геометрических размеров от ~500 нм до ~1–1,5 мкм. По результатам просвечивающей электронной микроскопии было выявлено, что ZnO представлен в виде 2D-листов, состоящих из частиц с размерами в диапазоне 5–10 нм, а суммарная толщина мезоструктур на поверхности окисленного кремния составляет ~3 мкм.

Проведены исследования физических и газочувствительных характеристик наноструктурированных слоев ZnO в составе однокристальных мультисенсорных линеек. Изучение температурной зависимости хеморезистивного отклика на изопропанол в смеси с осушенным воздухом в концентрации 10,1 ppm показало, что величина S увеличивается при повышении температуры от ~305 К до 623 К. При этом отклик больше для наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных в течение максимальных времен – 1000–1150 с, что объясняется увеличением площади поверхности слоя и, как следствие, увеличением количества центров хемосорбции молекул изопропанола. При этом величины времени отклика и восстановления также снижаются с увеличением температуры. Результаты, полученные при температуре 573 К при воздействии паров метанола, этанола, изопропанола и бутанола в диапазоне концентраций от ~0,1 ppm до ~10 ppm, позволяют заключить, что наиболее чувствительными также оказываются группы сенсорных элементов на основе наноструктурированных слоев ZnO, полученных в течение 1000–1150 с. При этом ЛДА, выполненный для выборки данных, полученных для однокристальной мультисенсорной линейки, содержащей набор сенсорных элементов, синтезированных в течение всего диапазона времен, 250-1150 с, показывает полное разделение кластеров целевых аналитов из одного класса (спирты).

Исследование газочувствительных характеристик сенсорных элементов на основе наноструктурированных слоев ZnO в составе однокристальных мультисенсорных линеек при воздействии УФ-облучения было проведено при

воздействии УФ-светодиода с максимумом интенсивности при длине волны ~380 нм с электрической мощностью, равной 0,375 Вт. Результаты показали, что наиболее эффективными температурами для применения УФ-излучения на примере воздействия изопропанола как в смеси с осушенным, так и влажным, 50 % RH, воздухом в концентрации 100 ppm, являются температуры от 239 К до 423 К.

Проведена количественная оценка влияния УФ-облучения, которая показала, что наиболее эффективно с УФ-излучением взаимодействуют наноструктурированные слои ZnO, синтезированные в течении времени 400–700 с, что может быть объяснено толщиной полученных наноструктурированных слоев, которая оказывается оптимальной для проникновения излучения от маломощного УФ-светодиода на всю глубину.

ЛДА, который выполнен также для выборки данных, полученных при температуре 423 К для однокристальной мультисенсорной линейки, содержащей набор сенсорных элементов, синтезированных в течение всего диапазона времен, 250–1150 с, показал селективное распознавание, в частности, изопропанола и бензола в смеси с осушенным и влажным, 50 % RH, воздухом в концентрации 10 ррт, как при УФ-облучении, так и без него. При этом отмечено разделение ЛДА-пространства на четыре области в зависимости от вышеупомянутых условий, что позволяет заключить, что они определяют функционирование однокристальной мультисенсорной линейки.

# Глава 4 Мульти-оксидная газоаналитическая однокристальная мультисенсорная линейка

### 4.1 Формирование мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки и её физическая характеризация

Селективность отклика мультисенсорного набора определяется различиями характеристик/параметров образующих его сенсорных элементов. С целью увеличения селективности мультисенсорной линейки, составленной на одном чипе, возможно применение ряда подходов, в частности, формирование пространственно-неоднородной морфологии, плотности И геометрических размеров отдельных наноструктур, как было показано в Главе 3. Другим вариантом является комбинирование наноструктур различных оксидов металлов при формировании газочувствительного слоя [192, 193]. При этом наиболее предпочтительным вариантом является совокупность металло-оксидных структур с различным типом проводимости (n- или p-тип), чтобы внести больше различий в совокупный векторный отклик. При помощи методики электрохимического осаждения данный подход был реализован на примере оксида Zn с электронным типом проводимости и оксидами Mn, Ni и Co [194-203] с дырочным типом проводимости. Данные мезо-наноструктурированные металло-оксидные слои были синтезированы методом электрохимического осаждения на различных участках поверхности диэлектрической подложки, как показано на Рисунке 4.1а, в следующей последовательности:

1) оксид Mn, время осаждения – 1500 с (температура – комнатная), состав электролита: сульфат марганца MnSO<sub>4</sub> в концентрации 0,1 моль/л и нитрат натрия NaNO<sub>3</sub> в концентрации 0,2 моль/л, растворенные в дистиллированной воде, потенциал составлял -1 В *vs* Ag/AgCl<sub>нас</sub>;

2) оксид Ni, время осаждения – 100 с (температура – 333 K), состав электролита: сульфат никеля NiSO<sub>4</sub> в концентрации 0,1 моль/л и нитрат натрия NaNO<sub>3</sub> в концентрации 0,2 моль/л, растворенные в дистиллированной воде, потенциал составлял -1 В vs Ag/AgCl<sub>нас</sub>;

3) оксид Со, время осаждения – 75 с (температура – комнатная), состав электролита: нитрат кобальта Со(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в концентрации 0,1 моль/л, растворенный в дистиллированной воде, потенциал составлял -1 В *vs* Ag/AgCl<sub>нас</sub>;

4) оксид Zn: время осаждения – 400 с (температура – 353 К), состав электролита: нитрат цинка Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в концентрации 0,1 моль/л, растворенный в дистиллированной воде, потенциал составлял -1 В vs Ag/AgCl<sub>нас</sub>.

Между этапами электрохимического осаждения проводилась промывка диэлектрической подложки дистиллированной водой с целью удаления остатков электролита и продуктов окислительно-восстановительных реакций, а также высушивание при комнатной температуре в течение 10-20 мин. На Рисунке 4.16 показаны оптическая фотография и обзорное изображение поверхности диэлектрической подложки с синтезированными оксидами Zn, Mn, Ni и Co, полученное при помощи СЭМ.



Рисунок 4.1 – (а) схема формирования мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки методом электрохимического осаждения на единой функциональной платформе; (б) оптическое фото сформированной линейки и обзорное изображение поверхности, полученное при помощи СЭМ

Предварительно, с целью изучения стабильности синтезируемых помимо оксида Zn материалов в составе мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки были исследованы их преобразования, связанные с фазовыми переходами при увеличении температуры, при помощи синхронного термического анализа с масс-спектроскопией. Методика измерений и подготовка образцов подробно описана в Главе 3, Раздел 3.2. Результаты представлены на Рисунке 4.2.

140



Рисунок 4.2 – Результаты синхронного термического анализа образцов оксидов Со, Ni и Mn, синтезированных методом электрохимического осаждения. Кривая СТА – представлена желтым цветом, кривая ТГА – черным, ионный ток (m/z = 18), соответствующий молекулам воды – голубым цветом, температура – красным : (а) нагрев до 823 К, (б) стабилизация при 573 К

В случае оксида Со при нагреве до температур ~673 К происходит уменьшение массы вещества, далее масса стабилизируется на значении около 78,8 % от первоначальной. Наиболее существенное изменение происходит в диапазоне температур от 423 К до 473 К. Наблюдаемое уменьшение массы, очевидно, представлено двумя процессами, определяемыми ясно различимыми двумя ступенями на кривой ТГА. Как можно предположить, это связано с интенсивным выделением воды: при нагреве до 373 К из вещества удаляется адсорбированная из электролита и окружающей среды вода, а при более высокой температуре – около 473 К – происходит окислительная дегидратация гидроксида, которая ведет к существенной потере массы – до 17 %. Эти наблюдения поддерживаются кривой изменения ионного тока, соответствующего молекулам воды, имеющей ярко выраженные пики в этом диапазоне температур. Учитывая указанное изменение массы, можно представить суммарную реакцию в следующем виде:

$$3\text{Co}(0\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_20 + \frac{1}{2}0_2 = \text{Co}_30_4 + 5\text{H}_20$$
 (4.1)

Данные СТА также подтверждают наличие указанных процессов. Действительно, при низкой температуре около 373 К можно наблюдать присутствие небольшого пологого минимума, что связано с эндотермическим десорбции процессом при воды. Напротив, регистрируемое увеличение температуры анализируемого вещества наблюдается на СТА-кривой при нагреве около 473 К, что, может быть связано с процессами окисления, которые сопровождаются выделением тепла. Можно заключить, что при температуре 523-573 К стабилизируется фаза оксида Со, так как масса практически не изменяется. При длительной выдержке вещества при температуре, равной 573 К, полученные кривые имеют схожий характер с теми, что представлены для более широкого температурного диапазона – от 308 К до 823 К. Стабилизация массы происходит на относительных величинах, составляющих 82-83 % от первоначального уровня, уже после 30 мин нагрева.

В случае нагрева оксида Ni в виде порошка до температуры, равной 823 К можно выделить две характерные точки, при которых наблюдается потеря массы. Первая точка соответствует температуре около 423 К, где происходит изменение массы на величину порядка 5 % от первоначальной. Вторая точка соответствует температуре ~573 К, где масса изменяется вплоть до ~76,5 % от первоначальной. Очевидно, что при температурах в диапазоне от 363 К до 463 К с поверхности осажденного слоя испаряется физосорбированная вода, в то время как дальнейшее увеличение температуры до значений выше 523 К приводит к трансформации гидроксида в оксид, которую можно описать следующим уравнением:

$$Ni(OH)_2 = NiO + H_2O$$
 (4.2)

Данные наблюдения хорошо согласуются с результатами синхронного термического анализа, которые характеризуются эндотермическими пиками при указанных температурах. Выделение воды также подтверждается данными массспектрометрии.

Стабилизация структур оксида Ni при температуре, равной 573 К характеризуется потерей массы до значения ~78,9 % от первоначальной. Кривые синхронного термического анализа, термогравиметрического анализа и ионного тока, соответствующего молекулам воды (m\z=18) также соответствуют описанным процессам. Стабилизация массы и ионного тока наблюдается после нагрева в течение ~220 мин, при этом при данной температуре не наблюдаются фазовые переходы оксида Ni.

Термический анализ образца гидроксида/оксида Mn показывает изменение массы до ~85,9 % от первоначальной путем ступенчатого изменения при температурах 343 К, 414 К, 465 К, а также при температурах в диапазоне от 683 К до 783 К. При этом на СТА-кривой эндотермические пики хорошо выражены при температурах около 358 К, 470 К и 783 К. Из-за возможности проявления марганцем нескольких степеней окисления происходящие процессы являются достаточно сложными для описания, и, как будет показано далее, связаны, как можно предположить, с образованием нескольких фаз. Нагрев до температур в диапазоне от 343 К до 358 К, очевидно, сопровождается десорбцией физосорбированной электролита И окружающей ИЗ среды воды, что подтверждается пиком ионного тока в области данных температур. Также пики, соответствующие молекулам воды, наблюдаются при температурах около 413 К и 473 К и связаны в первую очередь с фазовыми преобразованиями исследуемого порошка оксида Mn. Исследование выдержки данного гидроксида/оксида при температуре, равной 573 К, показывает уменьшение массы только до 91,1 % от первоначальной несмотря на TO, что основные пики ионного тока, соответствующие выделению воды, аналогичны описанным выше. Таким образом, после 100 мин отжига можно наблюдать стабилизацию массы исследуемого порошка оксида Мп.

Фазовый состав оксидов Со, Ni и Mn, полученных методом электрохимического осаждения, до и после температурной обработки был исследован методом рентгеновской дифрактометрии, по методике, аналогичной для ZnO и подробно описанной в Главе 3, Раздел 3.2. Результаты представлены на Рисунке 4.3.

В случае оксида Со свежеосажденный материал кристаллизуется в гексагональной фазе гидроксида кобальта α-Co(OH)<sub>2</sub>, пространственная группа

142



Рисунок 4.3 – Результаты рентгеновской дифрактометрии для порошкообразных образцов оксидов Со (а), Ni (б) и Mn (в) до (левый столбец) и после (правый столбец) термической обработки при 573 К в течение 4 ч

Отжиг при 573 К приводит к трансформации гидроксида кобальта в кубическую фазу оксида кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> со структурой вида шпинеля, пространственная группа Fd3m (PDF 00-042-1467) с выраженными плоскостями [111], [220], [311], [400], [511] и [440].

Для оксида Ni в соответствии с полученными данными можно заключить, что при электрохимическом осаждении происходит кристаллизация фазы гидроксида никеля в ромбоэдрической сингонии, α-Ni(OH)<sub>2</sub>·0,75H<sub>2</sub>O (пространственная группа R3m) с выраженными рефлексами на углах 2 $\theta$ , равных 34,00 °, 39,90 ° и 60,05°, идентифицируемых с плоскостями [101], [015] и [110], соответственно (PDF 00-038-0715). Во время отжига при температуре, равной, 573 К, в течение 4 ч трансформация гидроксида никеля NiO происходит В оксид никеля, (ромбоэдрическая сингония, пространственная группа R3m), с характерными рефлексами на углах 2 $\theta$ , равных 36,79 °, 43,38 ° и 62,74 °, которые можно отнести к плоскостям [101], [012] и [110], соответственно (PDF 00-044-1159).

Анализ полученных дифракционных паттернов осажденного гидроксида/оксида Mn до и после отжига позволяет идентифицировать наличие нескольких фаз: (1) Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (2) Mn<sub>0.358</sub>(Mn<sub>0.709</sub>O<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>1.364</sub> – так называемый бернессит, а также MnO<sub>2</sub> (соответственно, файлы PDF 00-024-0734, 01-082-2725 и 00-042-1316).

Фаза  $Mn_3O_4$  проявляется главным образом в выраженных рефлексах на углах 20, равных 18,17°, 29,15°, 31,44°, 32,63°, 36,18°, 44,52°, 60,25° и 64,7°, которые соответствуют плоскостям [101], [112], [200], [103], [211], [220], [224] и [400]. Соответственно, эту фазу можно считать основной для данного материала, которая не испытывает существенных изменений после температурной обработки. Фаза бернессита выявляется только на спектре свежеосажденного оксида/гидроксида Mn. Наиболее интенсивные рефлексы наблюдаются при углах 20, равных 12,08°, 24,17° и 38,49°, которые соответствуют плоскостям [001], [002] и [011]. Фаза  $MnO_2$ идентифицируется за счет появления рефлексов на углах 20, равных 21,02°, 36,58°, 37,98°, 41,60° и 64,89°, что соответствуют плоскостям [101], [210], [111], [211] и
[020]. Гало в области 20, находящихся в диапазоне от 15° до 25°, а также пик, наблюдающийся около 79,8°, относятся к подложке.

Таким образом, на основе полученных данных можно заключить, что оксиды Со, Ni и Mn в составе мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки, синтезированные методом электрохимического осаждения, при нагреве переходят в стабильные фазы, что является важным для их функционирования в качестве газочувствительных слоев в сенсорных элементах.

Изображения мезо-наноструктурированных слоев оксидов Co, Ni, Mn и Zn в составе в составе мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки, полученные при помощи CЭM, показаны на Рисунке 4.4. Так, мезо-наноструктурированный слой оксида Zn (Рисунок 4.4г) синтезирован в виде сферообразных наноструктур, диаметр которых находится в диапазоне 200–400 нм; при этом также можно отметить незначительные включения наночешуек толщиной менее 100 нм. Общая плотность размещения полученных наночастиц, в целом, согласуется с наноструктурированным слоем оксида Zn, который был синтезирован методом электрохимического осаждения при времени, равном 400 с (Глава 3, Раздел 3.3). Устойчивая агломерация не наблюдается.

Мезо-наноструктурированный слой оксида Mn (Рисунок 4.4в) представлен в мелкодисперсного наноструктурированного слоя, образованного виде сферообразными наноструктурами, диаметр которых составляет 20-40 нм. При распределение диаметра данных наночастиц является достаточно ЭТОМ равномерным с редкими включениями агломератов с суммарным размером, достигающим ~100 нм.

Слои оксида Ni (Рисунок 4.4б) и оксида Co (Рисунок 4.4а) получены в виде наночешуек, толщина которых для оксида никеля значительно больше (~ 300 нм), чем для оксида кобальта (~50 нм). При этом можно отметить, что данные наночешуйки ориентированы произвольно, однако перпендикулярное подложке направление является преобладающим.



Рисунок 4.4 – Изображения мезо-наноструктурированных слоев оксидов Co (a), Ni (б), Mn (в) и Zn (г) в составе мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки, полученные при помощи СЭМ; малое увеличение (верхний ряд) и высокое увеличение (нижний ряд)

Также структуры оксидов Co, Ni, Mn и Zn были визуализированы с помощью ПЭМ и анализом SAED-картин и энергодисперсионных спектров. Результаты показаны на Рисунках 4.5, 4.6 для области слоев, находящихся в межэлектродном вблизи пространстве платиновых измерительных электродов, а также непосредственно для слоев на поверхности электродов, соответственно. Как видно из Рисунка 4.5а, область оксида Со в составе мульти-оксидной газоаналитической линейки однокристальной мультисенсорной характеризуется тонким наноразмерным слоем, который образован листами в виде матрицы наностенок. Фаза соответствует Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> с преобладанием плоскости (111). При этом также наблюдается примесь структур оксида Zn. Слой оксида Со, состоящий из хаотично ориентированных чешуек, обладает рыхлой структурой, достаточной для того, чтобы структуры оксида Zn формировали с ним однородную смесь.

Аналогичным образом представлены оксиды Ni (Рисунок 4.56) и Mn (Рисунок 4.5в), где сформирована комбинация данных структур с наночешуйками оксида Zn. При этом плотность мезо-наноструктурированных слоев достаточно высокая, что приводит к формированию пленки, на поверхности которой образованы структуры оксида Zn. Слой оксида Mn также включает небольшую примесь оксида Ni, что подтверждается результатами энергодисперсионного анализа. При этом мезо-наноструктурированный слой оксида Zn (Рисунок 4.5г)

характеризуется преимущественно наночастицами с размерами 5–10 нм, организованными частично в матрицу. Примеси других оксидов в слое оксида Zn отсутствуют.



Рисунок 4.5 – Результаты характеризации различными аналитическими методами – ПЭМ (верхний ряд), SAED (средний ряд), энергодисперсионный анализ (нижний ряд) – оксидов Со (а), Ni (б), Mn (в) и Zn (г) в мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки в области межэлектродного пространства вблизи платиновых измерительных электродов

В случае металло-оксидных слоев, находящихся на поверхности платиновых измерительных электродов (Рисунок 4.6), наблюдается схожая картина с включениями наноструктур оксида Zn в слои оксидов Mn, Ni и Co. При этом общая плотность наноструктур значительно выше, чем плотность слоя в межэлектродном пространстве.

Подобная контаминация мезо-наноструктурированных слоев оксидов Ni, Mn и Co слоем оксида Zn, как можно предположить, связана с высокой реакционной способностью последнего, дополнительно увеличенной посредством нагрева электролита до температуры, равной, 353 К. Также, поскольку оксид Zn был синтезирован на подложке в последнюю очередь, можно заключить, что наличие уже осажденных структур оксидов Ni, Mn и Co способствовало его нуклеации на

них. Малая плотность данных оксидов также позволила в некоторых случаях сформировать устойчивую смесь по всей толщине итогового слоя.



Рисунок 4.6 – Результаты характеризации различными аналитическими методами – ПЭМ (верхний ряд), SAED (средний ряд), энергодисперсионный анализ (нижний ряд) – оксидов Со (а), Ni (б), Mn (в) и Zn (г) в мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки на поверхности измерительных электродов из Pt

Элементный состав мезо-наноструктурированных слоев оксидов Co, Ni, Mn и Со в соответствующих областях на поверхности диэлектрической подложки был определен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на при K-Alpha (ThermoFisher Scientific, спектрометра Ист-Гринстед, помощи Великобритания). Сбор данных и их последующая обработка осуществлялись с использованием программного обеспечения Thermo Avantage [204]. Оксиды были исследованы с помощью микрофокусированного монохромного источника рентгеновского излучения Al Kα с размером пятна менее 50 мкм; спектры записаны при энергии пропускания 50 эВ. Для анализа была применена система компенсации заряда K-Alpha, использующая электроны с энергией 8 эВ и ионы  $Ar^+$  с низкой энергией, чтобы предотвратить появление любого локализованного заряда. Спектры РФЭС были скорректированы путем аппроксимации профилями Фойгта,

где неопределенность энергии связи составляла ±0,2 эВ. Для количественной оценки применялись коэффициенты чувствительности Скофилда [205]. Все спектры РФЭС оценивались по пикам С 1s, C-C, C-H, с энергией связи, равной, 285,0 эВ, которая контролировалась с помощью фотоэлектронных пиков, соответствующих элементам Cu, Ag и Au.

Результаты проведенного анализа показаны на Рисунке 4.7. Предварительно мульти-оксидная газоаналитическая однокристальная мультисенсорная линейка была отожжена в атмосфере осушенного воздуха при температуре, равной 573 К, в течение нескольких суток – для стабилизации фазы всех оксидов в её составе.



Рисунок 4.7 – Результаты анализа элементного состава мезо-наноструктурированных слоев оксидов Со, Ni, Mn и Zn методом РФЭС в соответствующих областях, указанных во вставках

В области, соответствующей оксиду Zn, единственное присутствие ZnO подтверждается дублетом Zn 2p в диапазоне энергии связи, равной 1019–1049 эB, а также Оже-линией Zn LMM с пиком при кинетической энергии ~988 эB. В области расположения оксида Ni был отмечен мультиплет в диапазоне энергии связи 850–867 эB, характерный для Ni  $2p_{3/2}$ , что указывает на наличие этого оксида. Также здесь присутствует ZnO в количестве 17,0 ат. % Zn (при содержании Ni 14,5 ат. %).

В области, соответствующей оксиду Со, наблюдаемый пик Со 2p<sub>3/2</sub> был аппроксимирован мультиплетом, соответствующим оксиду Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [206]. Здесь ZnO был обнаружен в количестве 22,5 ат. % Zn, а Со составляет 4,4 ат. % слоя. В области оксида Mn было отмечено присутствие не только данного оксида, но также и оксида/гидроксида Ni и оксида Zn. Перекрытие Mn 3s с Zn 3p в диапазоне энергии

связи 82–97 эВ затрудняет правильное определение  $\Delta E$  между обоими расщепленными пиками Mn 3s, что осложняет надежную идентификацию степени окисления Mn. В этой области появление NiO было дополнительно подтверждено характерным мультиплетом Ni  $2p_{3/2}$  в соответствии с наблюдениями при помощи ПЭМ/SAED. Процентное содержание соответствующих элементов в этой области было оценено в 12,8 ат. % Zn, 7,5 ат. % Mn и 3,5 ат. % Ni.

# 4.2 Исследование газочувствительных и селективных характеристик мультиоксидной однокристальной мультисенсорной линейки

На первом этапе исследование газочувствительных характеристик мультиоксидной однокристальной мультисенсорной линейки было проведено при пространственно-равномерном нагреве чипа до температуры, равной 573 К. В качестве целевых аналитов были использованы пары метанола, этанола, изопропанола и бутанола в концентрациях, аналогичных указанным в **Главе 3**.

Предварительно были измерены ВАХ сенсорных элементов в диапазоне от -5 В до +5 В. Соответствующие кривые для типовых элементов представлены на Рисунке 4.8.



Рисунок 4.8 – ВАХ типовых сенсорных элементов на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов Со, Ni, Mn и Zn в составе мульти-оксидной однокристальной мультисенсорной линейки, измеренные при пространственно-равномерном нагреве до 573 К

Линейный характер зависимости тока от напряжения позволяет заключить, что несмотря на контаминацию оксидов р-типа оксидом Zn все мезонаноструктурированные слои, полученные методом электрохимического осаждения, характеризуются устойчивым омическим контактом с измерительными При Zn характеризуется электродами. этом слой оксида наибольшим сопротивлением, а слой оксида Со – наименьшим.

На Рисунке 4.9 показана типичная динамика изменения сопротивления слоев мезо-наноструктурированных слоев оксидов Со, Ni, Mn и Zn при воздействии паров спиртов в смеси с осушенным воздухом в широком диапазоне концентраций.



Рисунок 4.9 – Зависимость сопротивления от времени при воздействии паров метанола (концентрации 0,8, 1,5 и 9,8 ppm) (а), этанола (0,3, 1,3, 10 ppm) (б), изопропанола (0,2, 1,4, 10,1 ppm) (в) и бутанола (0,1, 1,3, 10,3 ppm) (г) в смеси с осушенным воздухом при температуре, равной 573 К, для типовых сенсорных элементов на основе мезонаноструктурированных слоев оксидов Со (первый столбец), Ni (второй столбец), Mn (третий столбец) и Zn (четвертый столбец) в составе мульти-оксидной однокристальной мультисенсорной линейки

Можно отметить, что в случае оксида Zn при воздействии молекул целевых аналитов сопротивление уменьшается, что является типичным для полупроводников n-типа, а в случае оксидов Co, Ni и Mn – увеличивается, что соответствует p-типу. Таким образом, контаминация оксидов p-типа оксидом Zn не уменьшает хеморезистивный эффект в различных полупроводниковых материалах. Увеличение концентрации молекул целевых аналитов приводит к более значительным изменениям сопротивления. При этом все процессы являются обратимыми, что позволяет рассматривать все синтезированные слои как эффективные газочувствительные материалы.

На втором этапе были исследованы функциональные характеристики мульти-оксидной однокристальной мультисенсорной линейки В условиях пространственно-градиентного нагрева, образованного путем приложения электрической мощности только к одному из четырех платиновых нагревателей на тыльной стороне диэлектрической подложки (чипа). В результате, в области нагрева чипа этим нагревателем температура была установлена равной 623 К с уменьшением температуры по чипу на 50-70 К. При этом были учтены результаты исследованных температурных зависимостей хеморезистивного отклика оксидных слоев на примере воздействия паров изопропанола в смеси с осушенным воздухом в концентрации 10,1 ppm аналогично данным, полученным для оксида Zn (Глава 3, Раздел 3.3).

Ha 4.10a Рисунке представлена температурная зависимость хеморезистивного отклика сенсорных элементов на основе мезонаноструктурированного слоя оксида Со, синтезированного с различным временем осаждения. Эта зависимость имеет колоколообразный характер с оптимумом при температуре, равной 523 К, и некоторым снижением при более высоком нагреве, что согласуется с предыдущими результатами для этого материала [126]. Причем сенсорные элементы на основе оксида Со, синтезированного при малых временах (25-50 с), демонстрируют более выраженную зависимость от температуры – с насыщением при 573 К, что может быть связано с присутствием недоокисленных структур исходного оксида Со и их более длительным фазовым преобразованием,

152

в отличие от структур Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных при более длительном времени осаждения. Важно отметить, что хеморезистивный отклик всех сенсорных элементов достигает одинакового значения при 573 К независимо от времени осаждения. Это указывает на то, что фазовые изменения в слоях, синтезированных в течение различного времени, уменьшаются при температурной активации, а вариации геометрии перколированных металло-оксидных структур не вызывают заметных отклонений в газовом отклике в отличие от условий при пониженных рабочих температурах.

В случае оксида Ni (Рисунок 4.10б) наблюдается монотонное увеличение величины хеморезистивного отклика с увеличением температуры с 473 К до 573 К для всех сенсорных элементов на основе этого материала, синтезированного в диапазоне времен от 10 с до 160 с.

На Рисунке 4.10в показана соответствующая кривая температурной зависимости хеморезистивного отклика для сенсорных элементов на основе оксида Мп в диапазоне температур от 473 К до 623 К. При температуре ниже 473 К хеморезистивный эффект полностью отсутствовал. В случае максимального нагрева можно отметить плато или небольшое снижение отклика в зависимости от времени осаждения металло-оксидных структур.



Рисунок 4.10 – Температурная зависимость хеморезистивного для сенсорных элементов на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов Co (a), Ni (б) и Mn (в) при воздействии паров изопропанола в смеси с осушенным воздухом в концентрации 10,1 ppm

Исходя из этих данных, были сформулированы условия для изменения температуры вдоль чипа, так чтобы слои, требующие более высокой температуры

для активации хеморезистивного эффекта, находились на стороне активного нагревателя. Для детального анализа пространственного распределения температуры по чипу была использована ИК-камера (InfRec R500EX-P-D, Nippon Avionics Co., Япония) с установленной макролинзой, разрешением 21 мкм (Close-Up Lens, IRL-C021UB20, Япония). Коэффициент эмиссии был равен 0,34. обработаны Полученные изображения были с помощью программного обеспечения NS9500PRO©.

На Рисунке 4.11 показано типовое изображение нагретой подложки, а также построенный температурный профиль, полученный из анализа ее тыльной стороны подложки, так как коэффициенты эмиссии для различных материалов не совпадают. Как видно, полученное изменение температуры по чипу лежало в диапазоне от 563 К до 623 К.



Рисунок 4.11 – ИК-изображение фронтальной и тыльной стороны мульти-оксидной однокристальной мультисенсорной линейки при градиентном нагреве (сверху); построенный температурный профиль, полученный из анализа ИК-изображения тыльной стороны чипа (снизу)

На примере воздействия паров бутанола в смеси с осушенным воздухом в диапазоне концентраций от 0,1 ppm до 10,3 ppm Рисунок 4.12 показывает зависимость сопротивления от времени для типовых сенсорных элементов на основе оксидов Co, Ni, Mn и Zn при градиентном нагреве мульти-оксидной

линейки. Аналогичный характер изменения сопротивления был получен для всех металло-оксидных наноструктур. На Рисунке 4.13 показаны зависимости хеморезистивного отклика оксидных элементов от концентрации паров спиртов при градиентном нагреве.



Рисунок 4.12 – Зависимость сопротивления от времени при воздействии паров бутанола (0,1, 1,3, 10,3 ppm) в смеси с осушенным воздухом при градиентном нагреве в диапазоне от 563 К до 623 К, для типовых сенсорных элементов на основе мезонаноструктурированных оксидов Со, Ni, Mn и Zn в составе мульти-оксидной однокристальной мультисенсорной линейки



Рисунок 4.13 – Зависимости хеморезистивного отклика от концентрации паров метанола, этанола, изопропанола и бутанола для типовых сенсорных элементов на основе мезонаноструктурированных оксидов Co, Ni, Mn и Zn в составе мульти-оксидной однокристальной мультисенсорной линейки при градиентном нагреве в диапазоне температур от 563 К до 623 К

Экспериментальные зависимости, в целом, подчиняются степенному закону, следующему изотерме Фрейндлиха. При этом наиболее чувствительным материалом является оксид Zn, а наименее чувствительным – оксид Mn. Также можно отметить положительную корреляцию между величиной отклика и молекулярной массой молекул целевых аналитов.

Исследование селективных характеристик мульти-оксидной однокристальной мультисенсорной линейки было выполнено при помощи ЛДА на основе выборки содержащей наборы векторных данных, сигналов, соответствующих величинам сопротивления при воздействии всех целевых аналитов в смеси с осушенным воздухом в широком диапазоне концентраций. Для каждого аналита количество точек составляло 24. При этом величины R<sub>i</sub> были включены в выборку в квазистационарных условиях, которые характеризовались устоявшимся процессом взаимодействия молекул целевых аналитов с мезонаноструктурированными слоями оксидов Со, Ni, Mn и Со. Предварительно величины R<sub>i</sub> были пересчитаны по формуле (2.12).

На Рисунке 4.14а показано полученное расположение кластеров в фазовом пространстве, соответствующем первым трем ЛДА-компонентам, для двух случаев: (1) равномерный нагрев до 573 К, (2) градиентный нагрев в диапазоне температур от 563 К до 623 К.

Можно отметить, что кластеры не пересекаются между собой в обоих случаях, что указывает на распознавание различных аналитов. Однако в случае градиентного нагрева центры тяжести кластеров, соответствующих аналитам, удалены дальше друг от друга. Количественная оценка селективности как усредненного расстояния Махаланобиса от центров кластеров до центра координат, представлена на Рисунке 4.146.

Как известно из литературы [207, 208], увеличение расстояния Махаланобиса между кластерами ведет к увеличению вероятности их распознавания на фоне шума. Сравнительный анализ был дополнен данными, полученным для монооксидных однокристальных мультисенсорных линеек, сформированных на основе пространственно-неоднородного мезо-наноструктурированного моно-оксидого

156

слоя, как подробно описано на примере оксида Zn в **Главе 3**. При этом температура нагрева данных образцов была равномерной и составляла 573 К.



Рисунок 4.14 – (а) расположение кластеров в пространстве, соответствующем первым трем ЛДА-компонентам, для двух случаев функционирования мульти-оксидной однокристальной мультисенсорной линейки: (серая область) равномерный нагрев до 573 К, (белая область) градиентный нагрев в диапазоне температур от ~563 К до 623 К; (б) сравнительные диаграммы расстояний Махаланобиса, для различных мультисенсорных линеек на основе металло-оксидных мезо-наноструктурированных слоев

Можно отметить, что селективность распознавания аналитов наибольшая для чипов на основе оксидов Ni и Zn, где расстояние Махалонобиса составляет 56 ед. и 41 ед. Мультисенсорные линейки на основе оксидов Co и Mn характеризуются наименьшей селективностью с расстояниями Махаланобиса, равными 28 ед. и 26 ед., соответственно.

В то же время, расстояние Махалонобиса для мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки, функционирующей в режиме равномерного нагрева, составляет 49 ед., а при приложении градиентного нагрева расстояние Махаланобиса увеличивается до 76 ед.

Таким образом, стратегия электрохимического осаждения нескольких оксидов металлов на одну и ту же диэлектрическую подложку (чип) при дополнительной вариации эксплуатационных характеристик, в частности, температуры нагрева, позволяет значительно повысить селективность конечного устройства [209, 210].

# 4.3 Спектроскопия импеданса сенсорных элементов на основе мезонаноструктурированных слоев оксидов Co, Ni, Mn и Zn

С целью исследования природы хеморезистивного эффекта, наблюдаемого в мезо-наноструктурированных слоях оксидов Со, Ni, Mn и Zn, синтезированных как в составе мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки, так и в виде моно-оксидных мультисенсорных линеек, была проведена спектроскопия импеданса при температуре нагрева образцов до 573 К. В качестве целевых аналитов использовались осушенный воздух и насыщенные пары изопропанола. На Рисунке 4.15 показаны диаграммы Найквиста, полученные для типовых сенсорных элементов на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов Со, Ni, Mn и Zn при измерительном напряжении, равном 0,1 B, при нагреве до температуры 573 К.



Рисунок 4.15 – Диаграммы Найквиста, полученные для сенсорных элементов на основе мезонаноструктурированных слоев оксидов Co, Ni, Mn и Zn в качестве моно-оксидных образцов (а) и в составе мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки (б) в атмосфере осушенного воздуха и при воздействии насыщенных паров изопропанола при нагреве до 573 К при измерительном напряжении, равном 0,1 В

Можно отметить, что импеданс сенсорных элементов в составе монооксидных образцов (Рисунок 4.15а) хорошо моделируется эквивалентной схемой, содержащей один каскад R-CPE, где CPE — элемент постоянной фазы, характеризующий зарядку оксидного слоя в соответствии с электрическим смещением переменного тока, прикладываемого к измерительным электродам. Величина СРЕ, равная 1, соответствует емкости, а отклонение этого параметра до 0,5 указывает на появление импеданса диффузионного типа, связанного, например, с поляризационными эффектами [211].

По результатам моделирования (Рисунок 4.16а) величина СРЕ была определена близкой к 1, что сопоставимо с «чистым» емкостным элементом, емкость которого составляет ~10<sup>-11</sup> Ф. Данные значения указывают на «объем» зерна в поликристаллических слоях [175]. Исключением является оксид Со, который описывается двумя R-CPE каскадами с переходом, соответствующим частотам 5 кГц и 63 кГц в атмосфере осушенного воздуха и при воздействии насыщенных паров изопропанола, соответственно.

Учитывая, что величина емкости для второго R-CPE каскада находится в аналогичном диапазоне значений, это указывает на присутствие кристаллов другой фазы. Изменение импеданса в присутствии паров изопропанола полностью коррелирует с измерениями, проведенными на постоянном токе: оксиды р-типа демонстрируют увеличение импеданса при воздействии анализа, в то время как импеданс оксида Zn, являющегося полупроводником n-типа, значительно снижается.

Для импеданса сенсорных элементов В составе мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки (Рисунок 4.15б) характеры иные результаты. Для всех оксидов р-типа моделирование предполагает использование двух R-CPE каскадов. Для оксида Со характерная переходная частота, позволяющая различать два каскада, составляет 191 Гц в атмосфере осушенного воздуха и снижается до 92 Гц при воздействии насыщенных паров изопропанола. Аналогичная ситуация наблюдается и для других оксидов р-типа. Оксид Mn характеризуется граничными частотами 332 Гц и 262 Гц в атмосфере осушенного воздуха и при воздействии насыщенных паров изопропанола, соответственно.

160



Рисунок 4.16 – Величины R и CPE, полученные при моделировании эквивалентных схем в соответствии с полученными результатами спектроскопии импеданса сенсорных элементов на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов Co, Ni, Mn и Zn в качестве моно-оксидных образцов (а) и в составе мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки (б)

В случае оксида Ni граничная частота составляет 7 Гц в атмосфере осушенного воздуха с величиной сопротивления ~250 МОм, а при воздействии насыщенных паров изопропанола смещается до 900 МОм. Граничная частота при этом выходит за измерительный диапазон, составляющий 10<sup>6</sup>-10<sup>0</sup> Гц. При этом слой оксида Zn по-прежнему моделируется одним R-CPE каскадом, что указывает на его чистоту в соответствии с ранее полученными наблюдениями при помощи ПЭМ, SAED и РФЭС. Величина СРЕ первого каскада во всех оксидах также близка к 1 (Рисунок 4.16б), что соответствует емкости «объем» зерен с величиной ~10<sup>-11</sup> Ф. Однако величины СРЕ второго каскада составляют 0,75–0,8, что указывает на возникновение диффузионных процессов; при этом емкость составляет ~10<sup>-9</sup> Ф, что позволяет сопоставить этот элемент с появлением межзеренной границы раздела. формированию Можно предположить, что ЭТИ отличия соответствуют гетероструктур в сенсорных элементах на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов Co, Ni и Mn в составе мульти-оксидной однокристальной мультисенсорной линейки в связи с контаминацией оксидом цинка. При этом хеморезистивный эффект для этих сенсорных элементов проявляется также в полном соответствии с постоянным током – с уменьшением величины импеданса

для оксида Zn и его увеличением для трех других оксидов при воздействии насыщенных паров изопропанола.

#### 4.4 Выводы к Главе 4

Таким образом, в Главе 4 представлена и апробирована концепция формирования мульти-оксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов Co, Ni, Mn и Zn, которые были последовательно осаждены на поверхность мультиэлектродной подложки (кристалла) электрохимическим методом В потенциостатическом режиме. Выполнена комплексная характеризация И определены морфология и фаза синтезированных металло-оксидных слоев как в случае свежеосажденных материалов, так и в случае нагрева до 573 К. Показано, что при температурах выше ~473 К происходит формирование устойчивой оксидной фазы, которая остается стабильной при длительном нагреве до 573 К.

При помощи ПЭМ и РФЭС выполнено исследование физических свойств мезо-наноструктурированных слоев оксидов Со, Ni, Mn и Zn в составе мультиоксидной газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки. Результаты показали наличие контаминации оксидов р-типа оксидом Zn, в то время как последний не содержал примесей, что связано с его высокой реакционной способностью электрохимического роста.

Изучены электрические и хеморезистивные характеристики сенсорных элементов на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов Co, Ni, Mn и Zn в составе однокристальной мультисенсорной линейки на постоянном токе при пространственно-постоянном (573 К) и при градиентном нагреве (563-623 К) в атмосфере осушенного воздуха и при воздействии паров метанола, этанола, изопропанола и бутанола в широком диапазоне концентраций. Показано, что несмотря на контаминацию, сенсорные элементы на основе мезонаноструктурированных слоев оксидов р-типа демонстрируют в присутствии паров спиртов в смеси с осушенным воздухом обратимое увеличение сопротивления, в то время как сенсорный элемент на основе оксида Zn характеризуется уменьшением сопротивления. При этом амплитуда изменения R увеличивается с увеличением концентрации.

Продемонстрировано, что приложение градиентного нагрева к мультиоксидной газоаналитической мультисенсорной линейке позволяет достичь наибольшей селективности к парам различных спиртов в диапазоне концентраций от sub-ppm до 10 ppm, определяемой через расстояние Махаланобиса в ЛДАпространстве, по сравнению с селективностью, полученной при пространственнопостоянном нагреве этого чипа до 573 К, и селективностью референсных монооксидных мультисенсорных линеек.

Проведена спектроскопия импеданса сенсорных элементов на основе мезонаноструктурированных слоев оксидов Co, Ni, Mn и Zn при температуре, равной 573 K, при измерительном напряжении 0,1 B в атмосфере осушенного воздуха и при воздействии насыщенных паров изопропанола. Результаты моделирования экспериментальных данных эквивалентными схемами показали, что для описания сенсорных элементов в составе моно-оксидных мультисенсорных линеек достаточно одного R-CPE каскада, в которой CPE соответствует емкостному элементу от «объема» зерна в поликристаллических слоях.

Оксид Со описывается двумя R-CPE каскадами, величины емкости которых находятся в одном диапазоне, что указывает на присутствие второй фазы, которое также было подтверждено при помощи просвечивающей электронной микроскопии. Для сенсорных элементов на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов р-типа В составе мульти-оксидной газоаналитической мультисенсорной линейки однокристальной моделирование предполагает использование двух R-CPE каскадов, величины емкостей которых сопоставимы как с «объемом» зерна, так и с межзеренной границей раздела, что указывает на формирование гетероструктур типа n-n или p-n вследствие контаминации оксидом Zn, которые способствуют увеличению различий хеморезистивных свойств сенсорных элементов в однокристальной мультисенсорной линейке.

### Заключение

Таким образом, в ходе проведенного исследования можно сформулировать следующие основные результаты, полученные в диссертации:

- Выполнено экспериментальное изучение формирования газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки на основе слоя поликристаллического SnO<sub>2</sub>, обработанного с помощью ИК-лазера с длиной волны 1,064 мкм при различном рабочем токе в диапазоне 24,8–26,7 А.
- Исследованы морфология и фаза исходного и обработанного ИК-лазером поликристаллического слоя SnO<sub>2</sub> современными различными физикоаналитическими методами.
- 3. Изучен хеморезистивный эффект в исходном поликристаллическом слое SnO<sub>2</sub> и обработанном ИК-лазером при воздействии паров спиртов (метанол, этанол, изопропанол, бутанол) и кетонов (ацетон, циклопентанон, циклогексанон, 2октанон), в диапазоне концентраций 0,1–10 ppm, при нагреве в интервале температур 341–623 К и при УФ-облучении с длиной волны 366 нм и сопутствующей температуре 341 К.
- 4. Показано, что электронный транспорт в исходном поликристаллическом слое SnO<sub>2</sub> и слое, обработанном ИК-лазером, протекает согласно механизму корреляционных барьерных прыжков со снижением потенциальных барьеров при воздействии паров этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm в диапазоне температур 341–623 К.
- 5. Выполнено экспериментальное изучение формирования газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки на основе мезонаноструктурированных слоев ZnO, синтезированных методом электрохимического осаждения в потенциостатическом режиме при различных плотностях заряда.
- Исследованы морфология и фаза наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных методом электрохимического осаждения, различными физико-аналитическими методами.

- Изучен хеморезистивный эффект в наноструктурированных слоях ZnO при воздействии паров изопропанола и бензола в смеси с осушенным и влажным, 50 % RH, при УФ-облучении с длиной волны 380 нм в диапазоне температур от комнатной до 623 К.
- 8. Предложена концепция и выполнено экспериментальное изучение формирования мульти-оксидной газоаналитической мультисенсорной линейки на примере последовательного электрохимического осаждения мезонаноструктурированных слоев оксидов Co, Ni, Mn и Zn на одном кристалле.
- 9. Исследованы электрические и хеморезистивные характеристики сенсорных элементов на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов Zn, Mn, Ni и Со в составе однокристальной мультисенсорной линейки на постоянном и переменном токе при пространственно-постоянном и при градиентном нагреве в атмосфере осушенного воздуха и при воздействии различных спиртов.
- 10. Изучена селективность отклика мульти-оксидной газоаналитической мультисенсорной линейки при воздействии различных спиртов в смеси с диапазоне концентраций от 0,1 ррт ДО 10 воздухом В ppm, при пространственно-постоянном нагреве до 573 К и при пространственноградиентном нагреве, 563-623 К, в сравнении с селективностью референсных моно-оксидных мультисенсорных газоаналитических линеек.

### Список литературы

- Tham, K. W. Indoor air quality and its effects on humans A review of challenges and developments in the last 30 years / K. W. Tham // Energy and Buildings. – 2016. – V. 130. – P. 637-650.
- Wolkoff, P. Volatile organic compounds sources, measurements, emissions, and the impact on indoor air quality / P. Wolkoff // Indoor Air. – 1995. – V. 5. – P. 5-73.
- Human exposure to indoor air pollutants in sleep microenvironments: A literature review / B. E. Boor, M. P. Spilak, J. Laverge et al // Building and Environment. – 2017. – V. 125. – P. 528-555.
- The human volatilome: volatile organic compounds (VOCs) in exhaled breath, skin emanations, urine, feces and saliva / A. Amann, B. de L. Costello, W. Miekisch et al // Journal of Breath Research. 2014. V. 8. 034001.
- Solvothermal synthesis of porous CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres for high performance acetone sensor / X. Yang, S. Zhang, Q. Yu et al // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2017. – V. 270. – P. 538-544.
- Recent advances in phosphorene as a sensing material / A. Yang, D. Wang, X. Wang et al // Nano Today. 2018. V. 20. P. 13-32.
- One-dimensional CdS nanostructures: synthesis, properties, and applications / T. Zhai, X. Fang, L. Li et al // Nanoscale. 2010. V. 2. P. 168-187.
- Photonic crystals: emerging biosensors and their promise for point-of-care applications / H. Inan, M. Poyraz, F. Inci et al // Chemical Society Reviews. 2017. V. 46. P. 366-388.
- 9. Highly sensitive and wearable In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoribbon transistor biosensors with integrated on-chip gate for glucose monitoring in body fluids / Q. Liu, Y. Liu, F. Wu et al // ACS Nano. 2018. V. 12. P. 1170-1178.
- IO. ZnS nanostructures: synthesis, properties, and applications / X. Wang, H. Huang,
  B. Liang et al // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2013. –
  V. 38. P. 57-90.

- Vestergaard, J. S. Application of an electronic nose system for prediction of sensory quality changes of a meat product (pizza topping) during storage / J. S. Vestergaard, M. Martens, P. Turkki // LWT Food Science and Technology. 2007. V. 40. I. 6. P. 1095-1101.
- Monitoring storage shelf life of tomato using electronic nose technique / A. H. Gómez, J. Wang, G. Hu, A. G. Pereira // Journal of Food Engineering. 2008. V. 85. I. 4. P. 625-631.
- Canhoto, O. F. Potential for the detection of microorganisms and heavy metals in potable water using electronic nose technology / O. F. Canhoto, N. Magan // Biosensors and Bioelectronics. 2003. V. 18. I. 5-6. P. 751-754.
- Functional gas sensing nanomaterials: A panoramic view / R. Malik, V. K. Tomer,
  Y. K. Mishra et al // Appl. Phys. Rev. 2020. V. 7. I. 2. 021301.
- Датчики: Справочное пособие / Под общ. ред. В.М. Шарапова, Е.С. Полищука. Москва: Техносфера. 2012. 624 с. ISBN 978-5-94836-316-5.
- Hulanicki, A. Chemical sensors: definitions and classification / A. Hulanicki, S. Geab, F. Ingman // Pure and Applied Chemistry. 1991. V. 63. P. 1247–1250.
- Korotchenkov, G. Conductometric metal oxide gas sensors: principles of operation and technological approaches to fabrication / G. Korotchenkov, V. V. Sysoev // Chemical sensors: comprehensive sensor technologies. Vol. 4. Solid state devices // New York: Momentum Press, LLC. 2011. 500 pp. P. 53–186.
- Eftekhari, A. Tungsten dichalcogenides (WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, and WTe<sub>2</sub>): materials chemistry and applications / A. Eftekhari // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – V. 5 – I. 35. – P. 18299-18325.
- ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals: synthesis and magnetic properties / C. Yao, Q. Zeng, G. F. Goya et al // The Journal of Physical Chemistry C. 2007. V. 111. I. 33. P. 12274-12278.
- Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: synthesis and applications / M. R. Benzigar, S. N. Talapaneni, S. Joseph // Chemical Society Reviews. - 2018. - V. 47. - I. 8. - P. 2680-2721.

- Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? / W. J. Ong, L. L. Tan, Y. Hau Ng et al // Chemical Reviews. 2016. V. 116. I. 12. P. 7159-7329.
- Wu, S.-H. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles / S.-H. Wu, C.-Y. Mou, H.-P. Lin // Chemical Society Reviews. 2013. V. 42. I. 9. P. 3862-3875.
- 23. The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors / C. Gao, Z. Guo, J.-H. Liu // Nanoscale. 2012. V. 4 I. 6 P. 1948-1963.
- 24. Fabrication of macroscopically flexible and highly porous 3D semiconductor networks from interpenetrating nanostructures by a simple flame transport approach / Y. K. Mishra, S. Kaps, A. Schuchardt // Particle & Particle Systems Characterization. – 2013. – V. 30. – I. 9. – P. 775-783.
- Mishra, Y. K. ZnO tetrapod materials for functional applications / Y. K. Mishra, R. Adelung // Materials Today. 2018. V. 21. I. 6. P. 631-651.
- 26. An ultrasensitive NO<sub>2</sub> gas sensor based on a hierarchical Cu<sub>2</sub>O/CuO mesocrystal nanoflower / J. Hu, C. Zou, Y. Su et al // Journal of Materials Chemistry A. 2018.
   V. 6. I. 35. P. 17120-17131.
- Song, X. Synthesis, characterization, and gas sensing properties of porous nickel oxide nanotubes / X. Song, L. Gao, S. Mathur // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. V. 115. I. 44. P. 21730-21735.
- Facile lotus-leaf-templated synthesis and enhanced xylene gas sensing properties of Ag-LaFeO<sub>3</sub> nanoparticles / M. Chen, Y. Zhang, J. Zhang et al // Journal of Materials Chemistry C. - 2018. - V. 6. - I. 23. - P. 6138-6145.
- Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review / L. Torsi, M. Magliulo, K. Manoli et al // Chemical Society Reviews. 2013. V. 42. I. 22. P. 8612-8628.
- 30. NiMoO<sub>4</sub> nanosheet arrays anchored on carbon cloth as 3D open electrode for enzyme-free glucose sensing with improved electrocatalytic activity / M. Huang, D. He, M. Wang et al // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2018. V. 410. P. 7921-7929.

- Flexible, disposable cellulose-paper-based MoS<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>S hybrid for wireless environmental monitoring and multifunctional sensing of chemical stimuli / P. Sahatiya, A. Kadu, H. Gupta et al // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – V. 10. – I. 10. – P. 9048-9059.
- 32. Direct growth of freestanding ZnO tetrapod networks for multifunctional applications in photocatalysis, UV photodetection, and gas sensing / Y. K. Mishra, G. Modi, V. Cretu et al // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015 V. 7. I. 26. P. 14303-14316.
- A new detector for gaseous components using semiconductive thin films / T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi et al // Anal. Chem. 1962. V. 34. I. 11. P. 1502-1503.
- Watson, J. The tin oxide gas sensor and its applications / J. Watson // Sensors and Actuators. - 1984. - V. 5. - P. 29-42.
- 35. Goepel, W. Intrinsic defects of TiO2 (110): interaction with chemisorbed O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> / W. Goepel, G. Rocker, R. Feiezabend // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 3427–3438.
- 36. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Based nanomaterials: synthesis and their applications / X. Liu, J. Zeng, H. Yang et al // RSC Advances. 2018. V. 8. I. 8. P. 4014-4031.
- 37. Cobalt(ii,iii) oxide hollow structures: fabrication, properties and applications / X.
  Wang, W. Tian, T. Zhai et al // Journal of Materials Chemistry. 2012. V. 22. I.
  44. P. 23310-23326.
- Synthesis and characterization of one-dimensional Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures / A. C.
   Santulli, M. Feygenson, F. E. Camino et al // Chemistry of Materials. 2011. V.
   23. I. 4. P. 1000-1008.
- Recent advances in manganese oxide nanocrystals: fabrication, characterization, and microstructure / Z. Chen, Z. Jiao, D. Pan et al // Chemical Reviews. – 2012. – V. 112. – I. 7. – P. 3833-3855.
- 40. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials / C. Tan, X. Cao, X.-J. Wu et al // Chemical Reviews. 2017. V. 117. I. 7. P. 6225-6331.

- 41. New insights into planar defects in layered α-MoO<sub>3</sub> crystals / H. Liu, C. J. J. Lee,
  S. Guo et al // Langmuir. 2012. V. 34. I. 46. P. 14003-14011.
- 42. A review of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, processing, and devices / S. J. Pearton, J. Yang, P. H.
  Cary, IV et al // Applied Physics Reviews. 2018. V. 5. I. 1. 011301.
- 43. Sun, S. Morphological zinc stannate: synthesis, fundamental properties and applications / S. Sun, S. Liang // Journal of Materials Chemistry A. 2017. V. 5. I. 39. P. 20534-20560.
- 44. Synthesis, characterization, and sensor applications of Spinel ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles / J. P. Morán-Lázaro, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval et al // Sensors. 2016. V. 16. I. 12. 2162.
- 45. Recent advances in synthesis, properties, and applications of phosphorene / M. Akhtar, G. Anderson, R. Zhao et al // npj 2D Materials and Applications. 2017. V. 1.
- Astruc, D. Why is ferrocene so exceptional? / D. Astruc // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – V. 2017. – I. 1. – P. 6-29.
- 47. Lee, J.-H. Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications /
  J.-H. Lee // Journal of Materials Science. 2003. V. 38. P. 4247-4257.
- 48. Hydrothermal synthesis, morphology, magnetic properties and self-assembly of hierarchical α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) mushroom-, cube- and sphere-like superstructures
  / D. Trpkov, M. Panjan, L. Kopanja et al // Applied Surface Science. 2018. V. 457. P. 427-438.
- 49. Tin disulfide An emerging layered metal dichalcogenide semiconductor: materials properties and device characteristics / Y. Huang, E. Sutter, J. T. Sadowski et al // ACS Nano. – 2014. – V. 8. – I. 10. – P. 10743-10755.
- Yu, H. Top-down solid-phase fabrication of nanoporous cadmium oxide architectures / H. Yu, D. Wang, M.-Y. Han // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – V. 129. – I. 8. – P. 2333-2337.
- 51. Ates, M. Carbon nanotube-based nanocomposites and their applications / M. Ates,
  A. A. Eker, B. Eker // Journal of Adhesion Science and Technology. 2017. V.
  31. I. 18. P. 1977-1997.

- Torres, T. Graphene chemistry / T. Torres // Chemical Society Reviews. 2017. –
   V. 46. I. 15. P. 4385-4386.
- 53. Laterally extended atomically precise graphene nanoribbons with improved electrical conductivity for efficient gas sensing / M.M. Pour, A. Lashkov, A. Radocea et al // Nature Communications. – 2017. – V. 8.
- 54. Highly selective gas sensor arrays based on a thermally reduced graphene oxide / A. Lipatov, A. Varezhnikov, P. Wilson et al // Nanoscale. 2013. V. 5. I. 12. P. 5426-5434.
- 55. Hole-matrixed carbonylated graphene: Synthesis, properties, and highly-selective ammonia gas sensing / M.K. Rabchinskii, A.S. Varezhnikov, V.V. Sysoev et al // Carbon. 2021. V. 172. P. 236-247.
- 56. Cao, X. Zinc nitride as a potential high-mobility transparent conductor / X. Cao, Y. Ninomiya, N. Yamada // physica status solidi (a). 2017. V. 214. I. 2. 1600472.
- 57. Lim, S. Y. Carbon quantum dots and their applications / S. Y. Lim, W. Shen, Z. Gao // Chemical Society Reviews. 2015. V. 44. I. 1. P. 362-381.
- 58. Recent progress in two-dimensional inorganic quantum dots / Y. Xu, X. Wang, W.
  L. Zhang et al // Chemical Society Reviews. 2018. V. 47. I. 2. P. 586-625.
- 59. Black phosphorus quantum dots: synthesis, properties, functionalized modification and applications / R. Gui, H. Jin, Z. Wang et al // Chemical Society Reviews. – 2018. – V. 47. – I. 17. – P. 6795-6823.
- 60. Lohse, M. S. Covalent organic frameworks: structures, synthesis, and applications
  / M. S. Lohse, T. Bein // Advanced Functional Materials. 2018. V. 28. I. 33. 1705553.
- 61. Stable metal–organic frameworks: design, synthesis, and applications / S. Yuan, L. Feng, K. Wang et al // Advanced Materials. 2018. V. 30. I. 37. 1704303.
- 62. Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications / B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu et al // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – I. 40. – P. 16811-16831.

- 63. A ZIF-67 derived Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dodecahedron shaped microparticle electrode based extended gate field-effect transistor for non-enzymatic glucose detection towards the diagnosis of diabetes mellitus / G. P. Kuppuswamy, K. Pushparaj, V. J. Surya et al // Journal of Materials Chemistry C. 2022. V. 10. I. 13. P. 5345-5355.
- 64. Das, S. SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors / S. Das, V. Jayaraman // Progress in Materials Science. 2014. V. 66. P. 112-255.
- 65. Enhanced ethanol gas sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanobelts functionalized with Au / C. Jin, H. Kim, S. Park et al // Ceramics International. 2012. V. 38. I. 8. P. 6585-6590.
- 66. Hybrid Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> core–shell nanospheres as real-time rapid-response sensors for ammonia gas / L. Wang, Z. Lou, R. Zhang et al // ACS Applied Materials & Interfaces. 2016. V. 8. I. 10. P. 6539-6545.
- Highly efficient gas sensor using a hollow SnO<sub>2</sub> microfiber for triethylamine detection / Y. Zou, S. Chen, J. Sun et al // ACS Sensors. 2017. V. 2. I. 7. P. 897-902.
- Synthesis and gas sensing properties of hierarchical SnO<sub>2</sub> nanostructures / P. Sun,
   X. Mei, Y. Cai et al // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. V. 187. P. 301-307.
- Synthesis of hierarchical SnO<sub>2</sub> nanostructures assembled with nanosheets and their improved gas sensing properties / L. Wang, S. Wang, Y. Wang et al // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. V. 188. P. 85-93.
- Preparation of porous SnO<sub>2</sub> microcubes and their enhanced gas-sensing property / J. Huang, L. Wang, C. Gu et al // Sensors and Actuators B: Chemical. 2015. V. 207. P. 782-790.
- 71. Facile synthesis and acetone sensing performance of hierarchical SnO<sub>2</sub> hollow microspheres with controllable size and shell thickness / J. Li, P. Tang, J. Zhang et al // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016. V. 55. I. 12. P. 3588-3595.

- Song, P. Preparation, characterization and acetone sensing properties of Ce-doped SnO<sub>2</sub> hollow spheres / P. Song, Q. Wang, Z. Yang // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. V. 173. P. 839-846.
- Multistep synthesis of non-spherical SnO<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub> yolk-shell cuboctahedra with nanoparticle-assembled porous structure for toluene detection / Y. Bing, C. Liu, L. Qiao et al // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. V. 231. P. 365-375.
- 74. One-pot synthesis of La-doped SnO<sub>2</sub> layered nanoarrays with an enhanced gassensing performance toward acetone / F. Gao, G. Qin, Y. Li et al // RSC Advances.
   2016. V. 6. I. 13. P. 10298-10310.
- 75. The sensing properties of single Y-doped SnO<sub>2</sub> nanobelt device to acetone / X. Li,
  Y. Liu, S. Li et al // Nano Express. 2016. V. 11.
- 76. Synthesis and toluene sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanofibers / Q. Qi, T. Zhang, L. Liu et al // Sensors and Actuators B: Chemical. 2009. V. 137. I. 2. P. 471-475.
- Gas sensing properties of individual SnO<sub>2</sub> nanowires and SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocomposites / A. V. Shaposhnik, D. A. Shaposhnik, S. Yu. Turishchev et al // Beilstein Journal of Nanotechnology. 2019. V. 10. P. 1380-1390.
- Masuda, Y. Recent advances in SnO<sub>2</sub> nanostructure based gas sensors / Y. Masuda
   // Sensors and Actuators B: Chemical. 2022. V. 364. 131876.
- 79. Metal-organic framework templated catalysts: dual sensitization of PdO-ZnO composite on hollow SnO<sub>2</sub> nanotubes for selective acetone sensors / W.-T. Koo, J.-S. Jang, S.-J. Choi et al // ACS Applied Materials & Interfaces. 2017. V. 9. I. 21. P. 18069-18077.
- 80. Mesoporous SnO<sub>2</sub> nanotubes via electrospinning–etching route: highly sensitive and selective Detection of H<sub>2</sub>S Molecule / P. M. Bulemo, H.-J. Cho, N.-H. Kim et al // ACS Applied Materials & Interfaces. 2017. V. 9. I. 31. P. 26304-26313.
- 81. Metal chelation assisted in situ migration and functionalization of catalysts on peapod-like hollow SnO<sub>2</sub> toward a superior chemical sensor / J.-S. Jang, S. Yu, S.-J. Choi et al // Small. 2016. V. 12. I. 43. P. 5989-5997.

- Selective nonanal molecular recognition with SnO<sub>2</sub> nanosheets for lung cancer sensor / Y. Masuda, K. Kato, M. Kida et al // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2019. – V. 16. – I. 5. – P. 1807-1811.
- 83. Synergistic approach to simultaneously improve response and humidityindependence of metal-oxide gas sensors / K. Kim, J. K. Park, J. Lee et al // Journal of Hazardous Materials. – 2022. – V. 424. – 127524.
- Therese, H. A. Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides / H. A. Therese, P. V. Kamath // Chemistry of Materials. – 2000. – V. 12. – I. 5 – P. 1195-1204.
- 85. Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells / S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida et al // Solid State Ionics. – 2002. – V. 151. – I. 1-4. – P. 19–27.
- 86. The potentiodynamic bottom-up growth of the tin oxide nanostructured layer for gas-analytical multisensor array chips / F. S. Fedorov, D. Podgainov, A. Varezhnikov et al // Sensors. 2017. V. 17. I. 8. 1908.
- 87. Hybridization of zinc oxide tetrapods for selective gas sensing applications / O. Lupan, V. Postica, J. Gröttrup et al // ACS Applied Materials & Interfaces. 2017.
   V. 9. I. 4. P. 4084-4099.
- Hybrid 3D structures of ZnO nanoflowers and PdO nanoparticles as a highly selective methanol sensor / D. Acharyya, K. Y. Huang, P. P. Chattopadhyay et al // Analyst. 2016. V. 141. I. 10. P. 2977-2989.
- 89. Highly sensitive and selective ethanol sensor fabricated with In-doped 3DOM ZnO
  / Z. Wang, Z. Tian, D. Han et al // ACS Applied Materials & Interfaces. 2016. –
  V. 8. I. 8. P. 5466-5474.
- 90. Zeolitic imidazolate framework coated ZnO nanorods as molecular sieving to improve selectivity of formaldehyde gas sensor / H. Tian, H. Fan, M. Li et al // ACS Sensors. – 2015. – V. 1. – I. 3. – P. 243-250.
- 91. Multifunctional materials: A case study of the effects of metal doping on ZnO tetrapods with bismuth and tin oxides / V. Postica, J. Gröttrup, R. Adelung et al // Advanced Functional Materials. 2017. V. 27. I. 6. 1604676.

- 92. Tunable macro-mesoporous ZnO nanostructures for highly sensitive ethanol and acetone gas sensors / H.-W. Huang, J. Liu, G. He et al // RSC Advances. 2015. V. 5. I. 123. P. 101910-101916.
- 93. Highly sensitive and selective ethanol and acetone gas sensors by adding some dopants (Mn, Fe, Co, Ni) onto hexagonal ZnO plates / M. H. Darvishnejad, A. A. Firooz, J. Beheshtian et al // RSC Advances. 2016. V. 6. I. 10. P. 7838-7845.
- 94. Ag-Functionalized macro-/mesoporous AZO synthesized by solution combustion for VOCs gas sensing application / X. Xing, Y. Li, D. Deng et al // RSC Advances.
   2016. V. 6. I. 103. P. 101304-101312.
- 95. Au-deposited porous single-crystalline ZnO nanoplates for gas sensing detection of total volatile organic compounds / X. Han, Y. Sun, Z. Feng et al // RSC Advances. 2016. V. 6. I. 44. P. 37750-37756.
- 96. Tang, W. Mechanism for toluene detection of flower-like ZnO sensors prepared by hydrothermal approach: charge transfer / W. Tang, J. Wang // Sensors and Actuators B: Chemical. 2015. V. 207. P. 66-73.
- 97. A Au-functionalized ZnO nanowire gas sensor for detection of benzene and toluene
  / L. Wang, S. Wang, M. Xu et al // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013.
   V. 15. I. 40. P. 17179-17186.
- 98. Facile synthesis and ultrahigh ethanol response of hierarchically porous ZnO nanosheets / L. Zhang, J. Zhao, H. Lu et al // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. V. 161. I. 1. P. 209-215.
- 99. Çoban, Ö. Detection of oxygen with electrochemically deposited ZnO thin films /
  Ö. Çoban, S. Tekmen, S. Tüzemen // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013.
   V. 186. P. 781-788.
- 100. Lupan, O. Synthesis and gas sensor applications of nanostructured ZnO grown at low temperatures / O. Lupan, T. Pauporte, L. Chow // Turkish Journal of Physics. - 2014. – V. 38. – I. 3. – P. 399-419.
- 101. Electrochemical deposition of ZnO nanostructures onto porous silicon and their enhanced gas sensing to NO<sub>2</sub> at room temperature / D. Yan, M. Hu, S. Li et al // Electrochimica Acta. – 2014. – V. 115. – P. 297-305.

- 102. Low temperature electrochemical deposition of nanoporous ZnO thin films as novel NO<sub>2</sub> sensors / S. Bai, C. Sun, T. Guo et al // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 90. – P. 530-534.
- 103. Preparation method of flexible gas-sensitive sensor with spongy graphene/zinc oxide mixed structure / B. Yiqing, L. Jing, M. Baoyuan et al // Патент Китая. – 2015. – CN104764779A.
- 104. Ni, B. Method for preparing nano zinc oxide wires / B. Ni, C. Lui, C. Liu // Патент Китая. 2011. CN102220596A.
- 105. Method of producing thin film of zinc oxide, process for manufacturing photovoltaic element using its method, and photovoltaic element / A. Kozo, M. Yusuke, S. Yuichi et al // Патент США. – 2003. – US6544877B1.
- 106. Electrodeposition process to prepare nanostructured zinc oxide using aqueous solution of zinc salt and a component preferably dopant, applying a potential, adjusting deposition temperature and depositing nanostructured zinc oxide material / A. Lorenz, C. Jie, F. Christian-Herbert et al // Патент Германии. 2009. DE102008029234.
- 107. Способ получения оксида цинка / Д. В. Коновалов, В. В. Коробочкин, В. И. Косинцев и др. // Патент РФ. 2004. RU2221748.
- 108. Room temperature formaldehyde sensing of hollow SnO<sub>2</sub>/ZnO heterojunctions under UV-LED activation / L. Zhao, Y. Chen, X. Li et al // IEEE Sensors Journal. - 2019. - V. 19. - I. 17. - P. 7207-7214.
- 109. Room temperature impedance spectroscopy-based sensing of formaldehyde with porous TiO<sub>2</sub> under UV illumination / L. Liu, X. Li, P. K. Dutta et al // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – V. 185. – P. 1-9.
- 110. Chizhov, A. Light activation of nanocrystalline metal oxides for gas sensing: principles, achievements, challenges / A. Chizhov, M. Rumyantseva, A. Gaskov // Nanomaterials. – 2021. – V. 11. – I. 4. – 892.
- 111. Detection mechanism of metal oxide gas sensor under UV radiation / S. Mishra, C. Ghanshyam, N. Ram et al // Sensors and Actuators B: Chemical. 2004. V. 97. I. 2-3. P. 387-390.

- 112. Grimes, C.A. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: synthesis, properties, and applications / C.A.
   Grimes and G.K. Mor // Springer Science & Business Media, New York. 2009.
- 113. Chemoresistive properties of photo-activated thin and thick ZnO films / B. Fabbri,
  A. Gaiardo, A. Giberti et al // Sensors and Actuators B: Chemical. 2016. V. 222.
   P. 1251-1256.
- 114. Ismail, B. Structural and electrical properties of ZnO films prepared by screen printing technique / B. Ismail, M. Abaab, and B. Rezig // Thin Solid Films. 2001.
   V. 383. I. 1-2. P. 92-94.
- 115. Gas sensing property of ZnO under visible light irradiation at room temperature / Q. Geng, Z. He, X. Chen et al // Sensors and Actuators B: Chemical. 2013. V. 188. P. 293-297.
- 116. Highly sensitive room temperature sensors based on the UV-LED activation of zinc oxide nanoparticles / B. P. J. de L. Costello, R. J. Ewen, N. M. Ratcliffe et al // Sensors and Actuators B: Chemical. 2008. V. 134. I. 2 P. 945-952.
- 117. A novel ozone detection at room temperature through UV-LED-assisted ZnO thick film sensors / M.C. Carotta, A. Cervi, A. Fioravanti et al // Thin Solid Films. 2011. V. 520. I. 3 P. 939–946.
- 118. Kim, H.-J. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: overview / H.-J. Kim, J.-H. Lee // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – V. 192. – P. 607-627.
- 119. Xu, J. M. The advances of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as gas sensing materials: a review / J. M. Xu, J.
  P. Cheng // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 686. P. 753-768.
- 120. Synthesis of nearly monodisperse Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocubes via a microwave-assisted solvothermal process and their gas sensing properties / C. Sun, X. Su, F. Xiao et al // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. V. 157. I. 2 P. 681-685.
- 121. Yoon, J.-W. Design of a highly sensitive and selective C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sensor using p-type Co3O4 nanofibers / J.-W. Yoon, J.-K. Choi, J.-H. Lee // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. –V. 161. I. 1 P. 570-577.

- 122. High precision NH<sub>3</sub> sensing using network nano-sheet Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> arrays based sensor at room temperature / Z. Li, Z. Lin, N. Wang et al // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – V. 235. – P. 222-231.
- 123. Solvothermal synthesis of hierarchical Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> flower-like microspheres for superior ethanol gas sensing properties / H. Che, A. Liu, J. Hou et al // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2014. – V. 25. – P. 3209-3218.
- 124. Jung, D. Room-temperature gas sensor using carbon nanotube with cobalt oxides
  / D. Jung, M. Han, G. S. Lee // Sensors and Actuators B: Chemical. 2014. V.
  204. P. 596-601.
- 125. Capacitance performance of cobalt hydroxide-based capacitors with utilization of near-neutral electrolytes / F. S. Fedorov, J. Linnemann, K. Tschulik et al // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 90. – P. 166-170.
- 126. Quasi-2D Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoflakes as an efficient gas sensor versus alcohol VOCs / F. S. Fedorov, M. A. Solomatin, M. Uhlemann et al // Journal of Materials Chemistry A. 2020. V. 8. I. 15. P. 7214-7228.
- 127. Song, X. Synthesis, characterization, and gas sensing properties of porous nickel oxide nanotubes / X. Song, L. Gao, S. Mathur // The Journal of Physical Chemistry C. - 2011. - V. 115. - I. 44. - P. 21730-21735.
- 128. Design of superior ethanol gas sensor based on Al-doped NiO nanorod-flowers / C.
  Wang, X. Cui, J. Liu et al // ACS Sensors. 2015. V. 1. I. 2. P. 131-136.
- 129. Enhanced gas-sensing performance of Fe-doped ordered mesoporous NiO with long-range periodicity / X. Sun, X. Hu, Y. Wang et al // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119. – I. 6. – P. 228-3237.
- Hierarchical α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO composites with a hollow structure for a gas sensor / C.
  Wang, X. Cheng, X. Zhou et al // ACS Applied Materials & Interfaces. 2014. –
  V. 6. I. 15. P. 12031-12037.
- 131. Enhanced ethanol sensing characteristics of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-decorated NiO hollow nanostructures via modulation of hole accumulation layers / H.-J. Kim, H.-M. Jeong, T.-H. Kim et al // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014. – V. 6. – I. 20. – P. 18197-18204.

- 132. High toluene sensing properties of NiO-SnO<sub>2</sub> composite nanofiber sensors operating at 330 °C / L. Liu, Y. Zhang, G. Wang et al // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. V. 160. I. 1. P. 448-454.
- 133. Sensing characteristics of NiO thin films as NO<sub>2</sub> gas sensor / I. Hotovy, V. Rehacek,
  P. Siciliano et al // Thin Solid Films. 2002. V. 418. I. 1. P. 9-15.
- 134. Dirksen, J. A. NiO thin-film formaldehyde gas-sensor / J. A. Dirksen, K. Duval, T. A. Ring // Sensors and Actuators B: Chemical. 2001. V. 80. I. 2. P. 106-115.
- 135. Highly sensitive and selective triethylamine-sensing properties of nanosheets directly grown on ceramic tube by forming NiO/ZnO PN heterojunction / D. Ju, H. Xu, Z. Qiu et al // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – V. 200. – P. 288-296.
- 136. NiO@ZnO heterostructured nanotubes: coelectrospinning fabrication, characterization, and highly enhanced gas sensing properties / L. Xu, R. Zheng, S. Liu et al // Inorganic Chemistry. 2012. V. 51. I. 14. P. 7733-7740.
- 137. NiO nanosheets assembled into hollow microspheres for highly sensitive and fast-responding VOC sensors / Q. Li, N. Chen, X. Xing et al // RSC Advances. 2015.
   V. 5 I. 98. P. 80786-80792.
- 138. Direct growth of NiO films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics by electrochemical deposition and its excellent H<sub>2</sub>S sensing properties / Y. Liu, F. Liu, J. Bai et al // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2019. – V. 296. –126619.
- 139. Электрохимический способ получения наноразмерных структур оксида никеля (II) / О. К. Лебедева, Д. Ю. Культин, Н. В. Роот и др. // Патент РФ. – 2016. – RU2592892.
- 140. Layered Ni(OH)<sub>2</sub>-Co(OH)<sub>2</sub> films prepared by electrodeposition as charge storage electrodes for hybrid supercapacitors / T. Nguyen, M. Boudard, M. J. Carmezim et al // Scientific Reports. – 2017. – V. 7. – 39980.
- 141. Flower-like NiO nanostructures synthesized by electrodeposition method for efficient detection of toluene gas / C. Yuan, H. Li, L. Xie et al // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – I. 112. – P. 92128-92133.

- 142. Recent advances in manganese oxide nanocrystals: fabrication, characterization, and microstructure / Z. Chen, Z. Jiao, D. Pan et al // Chemical Reviews. 2012. V. 112. I. 7. P. 3833-3855.
- 143. Hossain, M. Differentiating NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> at low cost air quality amperometric gas sensors / M. Hossain, J. Saffell, R. Baron // ACS Sensors. 2016. V. 1 I. 11. P. 1291-1294.
- 144. Highly sensitive p-nitrophenol chemical sensor based on crystalline α-MnO<sub>2</sub> nanotubes / J. Wu, Q. Wang, A. Umar et al // New Journal of Chemistry. – 2014. – V. 38. – I. 9. – P. 4420-4426.
- 145. Non-enzymatic hydrogen peroxide electrochemical sensor based on a threedimensional MnO2 nanosheets/carbon foam composite / S. He, B. Zhang, M. Liu et al // RSC Advances. – 2014. – V. 4. – I. 90. – P. 49315-49323.
- 146. Highly sensitive and selective hydrogen gas sensor using sputtered grown Pd decorated MnO<sub>2</sub> nanowalls / A. Sanger, A. Kumar, A. Kumar et al // Sensors and Actuators B: Chemical. 2016. V. 234. P. 8-14.
- 147. Fabrication and formaldehyde gas-sensing property of ZnO–MnO<sub>2</sub> coplanar gas sensor arrays / C. Xie, L. Xiao, M. Hu et al // Sensors and Actuators B: Chemical.
   2010. V. 145. I. 1. P. 457-463.
- 148. Xu, C.-N. Humidity sensors using manganese oxides / C.-N. Xu, K. Miyazaki, T. Watanabe // Sensors and Actuators B: Chemical. 1998. V. 46. I. 2. P. 87-96.
- 149. Способ получения электролитического диоксида марганца / В. М. Мухин, С. Г. Киреев, Н. П. Васильев и др. // Патент РФ. 1996. RU2064977.
- 150. Method for preparing nano-manganese oxide through low-temperature electrolysis / C. Zhen, L. Gangtie, L.Z. Hui et al // Патент Китая. 2016. CN106044862A.
- 151. Sovizi, M. R. Highly sensitive detection of ammonia gas by 3D flower-like x-MnO<sub>2</sub> nanostructure chemiresistor / M. R. Sovizi, S. Mirzakhani // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2020. – V. 111. – P. 293-301.
- 152. Tang, J. Energy-saving and environmentally friendly electrodeposition of g-MnO<sub>2</sub>
  / J. Tang, H.-M. Meng, L. L. Huanga // RSC Advances. 2014. V. 4. I. 32. P. 16512-16516.

- Electrodeposition of nanostructured γ-MnO<sub>2</sub> film for photodegradation of Rhodamine B / F. Moulai, O. Fellahi, B. Messaoudi et al // Ionics. – 2018. – V. 24. – P. 2099-2109.
- 154. Persaud, K. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose / K. Persaud, G. Dodd // Nature. – 1982. – V. 299. – P. 352-355.
- 155. Karakaya, D. Electronic nose and its applications: A Survey / D. Karakaya, O. Ulucan, M. Turkan // Machine Intelligence Research. 2019. V. 17. P. 179-209.
- 156. Gardner, J. W. A brief history of electronic noses / J. W. Gardner, P. N. Bartlett // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1994. – V. 18. – I. 1-3. – P. 211-221.
- 157. Nagle, H. T. The how and why of electronic noses / H.T. Nagle, R. Gutierrez-Osuna, S.S. Schiffman // IEEE Spectrum. – 1998. – V. 35. – I. 9. – P. 22-31.
- 158. Gardner, J. W. Performance definition and standardization of electronic noses / J.
  W. Gardner, P. N. Bartlett // Sensors and Actuators B: Chemical. 1996. V. 33. –
  I. 1-3. P. 60-67.
- Monolithic CMOS multi-transducer gas sensor microsystem for organic and inorganic analytes / Y. Li, C. Vancura, D. Barrettino et al // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. – V. 126. – I. 2. – P. 431-440.
- 160. Visible light modulation of 16-channel sensor arrays for accurately discriminating volatile sulfur compounds at room temperature / M. Li, Z. Deng, R. Zhang et al // IEEE Sensors Journal. 2024. V. 25. I. 1. P. 1331-1338.
- 161. Classification of two volatiles using an eNose composed by an array of 16 singletype miniature micro-machined metal-oxide gas sensors / J. Palacín, E. Rubies, E. Clotet et al // Sensors. – 2022. – V. 22. – I. 3. – 1120.
- 162. A gradient microarray electronic nose based on percolating SnO<sub>2</sub> nanowire sensing elements / V. V. Sysoev, J. Goschnick, T. Schneider et al // Nano Letters. 2007. V. 7. I. 10. P. 3182-3188.
- 163. Single-nanobelt electronic nose: engineering and tests of the simplest analytical element / V. V. Sysoev, E. Strelcov, M. Sommer et al // ACS Nano. 2010. V. 4. I. 8 P. 4487-4494.
- 164. Towards electronic smelling of ketones and alcohols at sub- and low ppms by pinky-sized on-chip sensor array with SnO<sub>2</sub> mesoporous layer gradually engineered by near IR-laser / M. A. Solomatin, M. Radović, A. A. Petrunin et al // Chemical Engineering Journal. – 2023. – V. 474. – 145934.
- 165. Dubourg, G. Laser-tunable printed ZnO nanoparticles for paper-based UV Sensors with reduced humidity interference / G. Dubourg, M. Radović, B. Vasić // Nanomaterials. – 2021. – V. 11. – I. 1. – 80.
- 166. Газоаналитический чип на основе лазерно-модифицированного оксида олова
  / М. А. Соломатин, М. Радович, В. В. Сысоев, Ж. Дюбур, М. Ю. Васильков,
  А. С. Варежников, А. М. Байняшев, К. Б. Костин, А. В. Гороховский // Патент
  РФ на изобретение № 2818679. Заявка № 2023128285. Приор. от
  31.10.2023. Зарег. в гос. реестре изобретений РФ 03.05.2024. Опубл.
  03.05.2024. Бюл. № 13.
- 167. Donaldson, J. D. 178. Red tin (II) oxide / J. D. Donaldson, W. Moser, W.B. Simpson
  // Journal of the Chemical Society (Resumed). I. 0. 1961. P. 839-841.
- 168. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) / J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge et al // Pure and Applied Chemistry. 1994. V. 66. I. 8. P. 1739-1758.
- 169. Jarzebski, Z. M. Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials: III. optical properties // Z.
  M. Jarzebski, J. P. Morton // Journal of Electrochemical Society. 1976. V. 123.
   I. 10. P. 333-346.
- 170. Preparation of known concentrations of gases and vapors with permeation devices calibrated gravimetrically / F. P. Scaringelli, A. E. O'Keeffe, E. Rosenberg et al // Analytical Chemistry. – 1970. – V. 42. – I. 8. – P. 871-876.
- 171. Wolkenstein, T. Electronic processes on semiconductor surfaces during chemisorption / T. Wolkenstein // Springer New York, NY. 1991. 444 pp.
- Geistlinger, H. Electron theory of thin-film gas sensors / H. Geistlinger // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1993. – V. 17. – I. 1. – P. 47-60.

- Li, Z. The optoelectronic nose: colorimetric and fluorometric sensor arrays / Z. Li,
   J. R. Askim, K. S. Suslick // Chemical Reviews. 2019. V. 119. I. 1. P. 231-292.
- 174. Sulfur spillover driven by charge transfer between AuPd alloys and SnO<sub>2</sub> allows high selectivity for dimethyl disulfide gas sensing / B. Liu, K. Li, Y. Luo et al // Chemical Engineering Journal. – 2021. – V. 420. – 129881.
- 175. Kissine, V. V. Oxygen flow effect on gas sensitivity properties of tin oxide film prepared by r.f. sputtering / V. V. Kissine, S. A. Voroshilov, V. V. Sysoev // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1999. – V. 55. – I. 1. – P. 55-59.
- 176. Tuning the selectivity of highly sensitive chemiresistive nanoparticle networks by encapsulation with metal–organic frameworks / A. T. John, K. Murugappan, M. Taheri et al // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – V. 9. – I. 48. – P. 17331-17340.
- 177. Modeling interfacial interaction between gas molecules and semiconductor metal oxides: a new view angle on gas sensing / C. Yuan, J. Ma, Y. Zou et al // Advanced Science. – 2022. – V. 9. – I. 33. – 2203594.
- 178. Gurlo, A. Interplay between O<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen / A. Gurlo // ChemPhysChem. 2006. V. 7. I. 10. P. 2041-2052.
- 179. Fan, S.-W. UV-activated room-temperature gas sensing mechanism of polycrystalline ZnO / S.-W. Fan, A. K. Srivastava, V. P. Dravid // Applied Physics Letters. – 2009. – V. 95. – I. 14. – 142106.
- 180. Энергоэффективные газовые сенсоры на основе диоксида олова, активированного УФ-излучением / М. А. Соломатин, А. С. Варежников, Н. М. Ушаков, В. В. Сысоев // Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: сборник трудов XVII Всероссийской конференции молодых ученых. – г. Саратов, 13-14 сентября 2022 г. – С. 193–194.
- 181. Highly selective gas sensors based on graphene nanoribbons grown by chemical vapor deposition / M. Shekhirev, A. Lipatov, A. Torres et al // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – V. 12. – I. 6. – P. 7392-7402.

- Irvine, J. T. S. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy / J. T.
   S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West // Advanced Materials. 1990. V. 2. I. 3. –
   P. 132-138.
- 183. Jonscher, A. K. The 'universal' dielectric response / A. K. Jonscher // Nature. 1977. – V. 267. – P. 673-679.
- 184. Long, A. R. Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors / A. R. Long
  // Advances in Physics. 1982. V. 31. I. 5. P. 553-637.
- 185. Gardner physics in amorphous solids and beyond / L. Berthier, G. Biroli, P. Charbonneau et al // The Journal of Chemical Physics. 2019. V. 151. I. 1. 010901.
- 186. Способ изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида цинка электрохимическим методом / М. А. Соломатин, В. В. Сысоев, Ф. С. Федоров // Патент РФ на изобретение № 2684423. – Заявка № 2018118756. – Приор. от 21.05.2018. – Зарег. в гос. реестре изобретений РФ 09.04.2019. – Опубл. 09.04.2019. – Бюл. № 10.
- 187. Способ изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида цинка электрохимическим методом / М. А. Соломатин, В. В. Сысоев, Ф. С. Федоров // Патент ЕАПО на изобретение № 034557. – Заявка № 201800365. – Приор. от 21.05.2018. – Опубл. 20.02.2020. – Бюл. № 2.
- 188. Электрохимический синтез наноструктур оксида цинка и их применение в линейках газовых сенсоров хеморезистивного типа / М. А. Соломатин, Ф. С. Федоров, Н. М. Ушаков, В. В. Сысоев // Наука настоящего и будущего: сборник трудов VII научно-практической конференции, г. Санкт-Петербург, 16-18 мая 2019 г. – С. 138–141.
- 189. Активация газочувствительных свойств наноструктур оксида цинка посредством УФ-облучения / М. А. Соломатин, Ф. С. Федоров, А. С. Варежников, Н. М. Ушаков, В. В. Сысоев // Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: сборник трудов XVI Всероссийской конференции молодых ученых. – г. Саратов, 7-9 сентября 2021 г. – С. 177–178.

- 190. Goschnick, J. An electronic nose for intelligent consumer products based on a gas analytical gradient microarray / J. Goschnick // Microelectronic Engineering. – 2001. – V. 57-58. – P. 693-704.
- 191. The UV effect on the chemiresistive response of ZnO nanostructures to isopropanol and benzene at PPM concentrations in mixture with dry and wet air / M. A. Solomatin, O. E. Glukhova, F. S. Fedorov et al // Chemosensors. – 2021. – V. 9. – I. 7. – 181.
- 192. Мультиоксидный газоаналитический чип и способ его изготовления электрохимическим методом / Ф. С. Федоров, М. А. Соломатин, В. В. Сысоев, Н. М. Ушаков, М. Ю. Васильков // Патент РФ на изобретение № 2684426. Заявка № 2018123120. Приор. от 25.06.2018. Зарег. в гос. реестре изобретений РФ 09.04.2019. Опубл. 09.04.2019. Бюл. № 10.
- 193. Мультиоксидный газоаналитический чип и способ его изготовления электрохимическим методом / Ф. С. Федоров, М. А. Соломатин, В. В. Сысоев, Н. М. Ушаков, М. Ю. Васильков // Патент ЕАПО на изобретение № 036553. Заявка № 201800498. Приор. от 26.06.2018. Опубл. 23.11.2020. Бюл. № 11.
- 194. Соломатин М. А. Хеморезистивные свойства наноструктурированного слоя оксида марганца, полученного электрохимическим осаждением / М. А. Соломатин, Ф. С. Федоров, В. В. Сысоев / Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: сборник трудов XII Всероссийской конференции молодых ученых, г. Саратов, 5-7 сентября 2017 г. – С. 268–269.
- 195. Формирование газоаналитической линейки хеморезисторов на основе наноструктур оксида никеля потенциостатическим осаждением / М. А. Соломатин, Ф. С. Федоров, Н. М. Ушаков, В. В. Сысоев // Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: сборник трудов XIII Всероссийской конференции молодых ученых, г. Саратов, 4-6 сентября 2018 г. – С. 295–296.
- 196. Формирование хеморезистивной линейки на основе оксида кобальта методом электрохимического осаждения / М. А. Соломатин, Ф. С. Федоров, А. С. Варежников, А. В. Лашков, И. А. Плугин, М. Ю. Васильков, Н. М. Ушаков, В.

В. Сысоев // Системы обеспечения техносферной безопасности: материалы V Всероссийской конференции молодых ученых (с международным участием), г. Таганрог, 5-6 октября 2018 г. – С. 226–228.

- 197. Формирование хеморезистивной линейки на основе наноструктур оксида никеля методом электрохимического осаждения / М. А. Соломатин, Ф. С. Федоров, Н. М. Ушаков, В. В. Сысоев // Нелинейный мир. – 2019. – Т. 17. – В. 1. – С. 57–59.
- 198. Способ изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида марганца электрохимическим методом / М. А. Соломатин, В. В. Сысоев, Ф. С. Федоров // Патент РФ на изобретение № 2677095. Заявка № 2018104404. Приор. от 05.02.2018. Зарег. в гос. реестре изобретений РФ 15.01.2019. Опубл. 15.01.2019. Бюл. № 2.
- 199. Способ изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида кобальта электрохимическим методом / М. А. Соломатин, В. В. Сысоев, Ф. С. Федоров, Н. М. Ушаков // Патент РФ на изобретение № 2677093. Заявка № 2018111896. Приор. от 02.04.2018. Зарег. в гос. реестре изобретений РФ 15.01.2019. Опубл. 15.01.2019. Бюл. № 2.
- 200. Способ изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида никеля электрохимическим методом / М. А. Соломатин, В. В. Сысоев, Ф. С. Федоров // Патент РФ на изобретение № 2682575. Заявка № 2018116939. Приор. от 07.05.2018. Зарег. в гос. реестре изобретений РФ 19.03.2019. Опубл. 19.03.2019. Бюл. № 8.
- 201. Способ изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида кобальта электрохимическим методом / М. А. Соломатин, В. В. Сысоев, Ф. С. Федоров, Н. М. Ушаков // Патент ЕАПО на изобретение № 034291. Заявка № 201800297. Приор. от 02.04.2018. Опубл. 24.01.2020. Бюл. № 1.
- 202. Способ изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида никеля электрохимическим методом / М. А. Соломатин, В. В. Сысоев, Ф. С. Федоров // Патент ЕАПО на изобретение № 034568. – Заявка № 201800366. – Приор. от 07.05.2018. – Опубл. 20.02.2020. – Бюл. № 2.

- 203. Способ изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида марганца электрохимическим методом / М. А. Соломатин, В. В. Сысоев, Ф. С. Федоров // Патент ЕАПО на изобретение № 034590. Заявка № 201800120. Приор. от 05.02.2018. Опубл. 25.02.2020. Бюл. № 2.
- 204. ARXPS characterisation of plasma polymerised surface chemical gradients / K. L. Parry, A. G. Shard, R. D. Short et al // Surface and Interface Analysis. 2006. V. 38. I. 11. P. 1497-1504.
- 205. Scofield, J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV / J. H. Scofield // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1976. – V. 8. – I. 2. – P. 129-137.
- 206. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems / M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau et al // Surface and Interface Analysis. – 2009. – V. 41. – I. 4. – P. 265-356.
- 207. Hierlemann, A. Higher-order chemical sensing / A. Hierlemann, R. Gutierrez-Osuna // Chemical Reviews. – 2008. – V. 108. – I. 2. – P. 563-613.
- 208. Temperature gradient effect on gas discrimination power of a metal-oxide thin-film sensor microarray / V. V. Sysoev, I. Kiselev, M. Frietsch et al // Sensors. – 2004. – V. 4. – I. 4. – P. 37-46.
- 209. Анализ паров различных спиртов концентрацией в ppb-диапазоне с помощью мультиоксидной библиотеки, синтезированной на одном кристалле / М. А. Соломатин, Ф. С. Федоров, А. С. Варежников, Н. М. Ушаков, В. В. Сысоев // Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: сборник трудов XV Всероссийской конференции молодых ученых. г. Саратов, 8-10 сентября 2020 г. С. 257–258.
- 210. Bottom-up designing nanostructured oxide libraries under a lab-on-chip paradigm towards a low-cost highly-selective E-nose / M. A. Solomatin, F. S. Fedorov, D. A. Kirilenko et al // Analytica Chimica Acta. – 2025. – V. 1333. – 343387.
- 211. Potassium polytitanate gas-sensor study by impedance spectroscopy / F.S. Fedorov,
  A.S. Varezhnikov, I. Kiselev et al // Analytica Chimica Acta. 2015. V. 897. P.
  81-86.