На правах рукописи

Соломатин Максим Андреевич

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

Специальность 2.2.2 – Электронная компонентная база
микро- и наноэлектроники, квантовых устройств
(физико-математические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саратов – 2025

Работа выполнена на кафедре «Физика» в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Научный руководитель: **Сысоев Виктор Владимирович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Физика» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Официальные оппоненты: **Рябцев Станислав Викторович**, доктор физико-математических наук, директор научно-исследовательского института физики ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Самотаев Николай Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники института нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике НИЯУ МИФИ

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники» (МИЭТ), г. Москва

Защита состоится «10» октября 2025 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.392.01 на базе ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, Х корпус, 511 аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке им. В.А. Артисевич СГУ имени Н.Г. Чернышевского (г. Саратов, ул. Университетская, 42) и на сайте https://www.sgu.ru/research/dissertation-council/24-2-392-01/vysokochuvstvitelnye-i-vysokoselektivnye

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.392.01 Слепченков Михаил Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 снижения энергопотребления 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:

1) экспериментальное изучение формирования слоя поликристаллического диоксида олова (SnO_2) в составе однокристальной газоаналитической мультисенсорной линейки и его обработки с помощью лазерного излучения с длиной волны в инфракрасном (ИК) диапазоне;

2) исследование морфологии и фазы поликристаллического слоя SnO_2 различными физико-аналитическими методами для выявления особенностей его структуры;

3) изучение особенностей хеморезистивного эффекта в поликристаллическом слое SnO_2 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 мезо-наноструктурированных 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_2, 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_2 при воздействии спиртов и кетонов, рассчитанные в рамках формализма Ленгмюра-Хиншельвуда, существенно зависят от температуры нагрева слоя SnO_2 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-наноструктурированных слоях ZnO, синтезированных 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 моно-оксидных 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

В ходе выполнения работы 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_2 в составе мультисенсорной линейки был сформирован методом трафаретной печати. Для исследования физических свойств оксидных материалов использовались методы оптической, сканирующей, просвечивающей микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, Рамановской спектроскопии, масс-спектрометрии, контактной профилометрии, термогравиметрического анализа и метод Брунауэра-Эммета-Теллера. Электрические 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@. 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_2, 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 мезо-наноструктурированных 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 слое SnO_2, 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 УФ-активации.

2. Электронный транспорт носителей в поликристаллическом слое SnO_2 при приложении переменного электрического поля в диапазоне частот 10^3–10^6 Гц протекает согласно механизму корреляционных барьерных прыжков, при котором величина потенциальных барьеров уменьшается при воздействии паров газов-восстановителей, 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_2, что позволяет разработать на его основе газоаналитическую мультисенсорную линейку с дополнительной вариацией свойств сенсорных элементов путем обработки слоя SnO_2 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 К, 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-, 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 на следующих научно-технических конференциях: 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.

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, обозначены цели и задачи исследования, приведены основные положения и результаты, выносимые на защиту, описаны научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлен краткий обзор литературы по тематике 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 n-типа – диоксид олова и оксид цинка, однако в последнее время было исследовано множество других материалов

с целью их применения в газовой сенсорике. В частности, такими материалами являются оксиды металлов p-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 термо-активации 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. В ряде работ показано, что при этом требуется решение комплексной задачи – как изготовить дискретные сенсорные элементы в составе линейки для получения значительных вариаций газочувствительных характеристик отдельных элементов. Эти вариации могут быть достигнуты как на этапе синтеза материалов с помощью внедрения различий в морфологию/состав металло-оксидных структур, так и при последующей обработке этих материалов. 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.

Вторая глава посвящена разработке однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO_2 и исследованию её физических и хеморезистивных характеристик, в том числе при обработке слоя с применением твердотельного неодимового лазера в ближнем ИК-диапазоне (1,064 мкм).

Слой SnO_2 в виде пасты был нанесен методом трафаретной печати на кристалл (чип) – подложку Si/SiO_2, оборудованную набором полосковых измерительных электродов, терморезисторов и нагревателей в форме меандра (Рисунок 1а). Паста была изготовлена на основе наночастиц SnO_2, α-терпинеола и раствора поливинилпирролидона в этаноле и после равномерного распределения на поверхности подложки отожжена в течение 15 мин при температуре 393 К. Слой SnO_2 был сегментирован на шесть участков и обработан ИК-лазером, рабочий ток которого варьировался в диапазоне 24,8–26,7 А; при этом одна область была оставлена в исходном состоянии. Анализ толщины сегментов обработанного лазером и исходного поликристаллического слоя SnO_2 был проведен при помощи зондовой профилометрии. Расчетные усредненные значения толщины по трем линейным сканам в области исходного слоя SnO_2 составили ~33,2 мкм, а для участков, обработанных лазером при 24,8 А, 25,1 А, 25,5 А, 25,9 А, 26,3 А, 26,7 А – ~30,6 мкм, ~28,3 мкм, ~16,0 мкм, ~11,8 мкм, ~4,8 мкм и ~3,4 мкм, соответственно. Таким образом, установлено, что лазерная обработка ведет к устойчивому уменьшению толщины слоя до единиц микрометров.

Морфология поликристаллического SnO_2 была изучена при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), результаты которой показаны на Рисунке 1б.

Как исходный слой SnO_2, так и слой, обработанный лазером при максимальном токе 26,7 А, характеризовались дисперсной структурой. Статистический метод анализа СЭМ-изображений показал, что размеры частиц обработанного лазером слоя находились в субмикронном диапазоне – 420–450 нм, а размеры частиц исходного слоя составляли 210-240 нм.

Из результатов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) обнаружено (Рисунок 1в), что исходный слой SnO_2 характеризуется преимущественно агломератами частиц с размерами в диапазоне 5–50 нм, а также включениями из более мелких частиц – размерами 3–15 нм. Морфология и состав слоя, обработанного лазером при 26,7 А, значительно отличалась. Так, вблизи SiO_2 было показано присутствие плотной поликристаллической фазы. Было отмечено наличие смеси нанокристаллов SnO_2 и оксида олова (SnO) как в виде видимых зерен размерами 100–200 нм, расположенных слоями 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 характеризовалась структурой SnO_2.

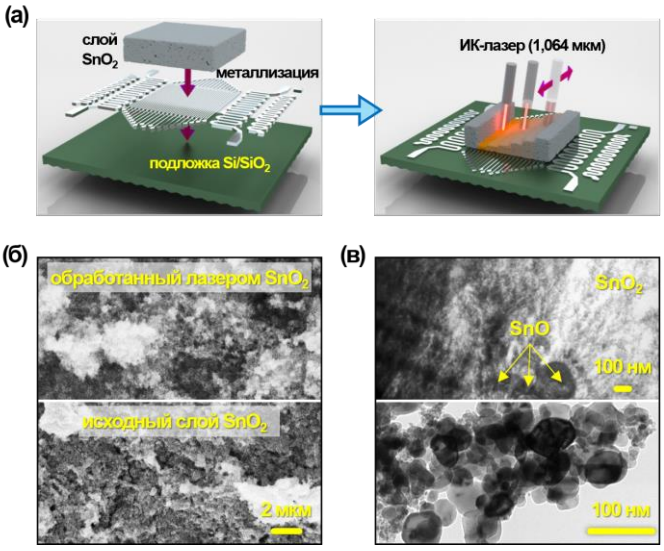

Рисунок 1 – (а) Схема поэтапного процесса формирования однокристальной мультисенсорной линейки на основе слоя поликристаллического SnO_2 и его сегментирование путем обработки ИК-лазером; (б) СЭМ-изображения и (в) ПЭМ-изображения исходного (нижняя половина) и обработанного лазером при 26,7 А (верхняя половина) поликристаллического SnO_2

Таким образом, лазерная обработка не только вела к травлению поликристаллического слоя SnO_2, но также приводила к (i) модифицированию его кристаллической структуры с появлением фазы SnO, что также было подтверждено данными рентгеновской дифракцией, (ii) спеканию частиц в более крупные агломераты и (iii) легированию Pt из области полосковых электродов.

Для проведения исследования электрических и хеморезистивных характеристик однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO_2 использовалась лабораторная установка, включающая газосмесительный и электроизмерительный блоки. Газосмесительный блок состоял из компрессора, осушителя, газового генератора на основе газопроницаемых трубок, прецизионных расходомеров и трехходовых электромагнитных клапанов, которые в совокупности осуществляли управление потоком осушенного воздуха, отобранного из окружающей атмосферы, а также потоками летучих органических соединений в заданной концентрации в диапазоне от десятков ppb (particles per billion) до нескольких ppm (particles per million). Влажность потоков регулировалась при помощи склянки Дрекселя, содержащей дистиллированную воду. Электроизмерительный блок включал в себя закрытый бокс, имитирующий клетку Фарадея, в которую помещалась герметичная камера, оборудованная патрубками ввода и вывода и содержащая исследуемый образец однокристальной мультисенсорной линейки. Бокс также включал мультиплексор на основе электромеханических реле, который осуществлял поочередную коммутацию каждой последующей пары полосковых электродов из набора, представляющей собой дискретный сенсорный элемент хеморезистивного типа, для измерения его сопротивления. Дополнительно камера была оборудована УФ-светодиодом с максимумом интенсивности излучения на длине волны 366 нм, излучение которого равномерно покрывало площадь всего образца. Также установка содержала пропорционально-интегрально-дифференцирующий (ПИД) регулятор, обеспечивающий нагрев и поддержание заданной температуры исследуемого образца однокристальной мультисенсорной линейки в соответствии с калибровочными данными.

Контроль измерений осуществлялся при помощи персонального компьютера, к которому были подключены все основные приборы через развитое программное обеспечение в среде LabView@.

Однокристальная мультисенсорная линейка была разварена при помощи ультразвуковой сварки проволоками из Al в керамический корпус, оборудованный 50-штырьковым разъемом, для коммутации с электроизмерительными приборами. Хеморезистивный отклик сенсорных элементов на первом этапе был изучен в широком диапазоне температур, а также при температуре, равной 341 К, при различных величинах потока излучения (Φ_e) УФ-светодиода. Количественно хеморезистивный отклик S был оценен в процентах как отношение изменения проводимости вследствие воздействия аналита ΔG к величине проводимости, наблюдаемой в атмосфере базового воздуха G_0: $S = (\Delta G/G_0) \times 100$. В ходе исследования было отмечено, что воздействие целевых аналитов ведет к обратимому увеличению проводимости (уменьшению сопротивления) оксидного слоя, что характерно для полупроводника n-типа. При этом также было оценено время хеморезистивного отклика τ_1 путем аппроксимации экспериментальной зависимости проводимости от времени t при воздействии целевого аналита в рамках формализма Лэнгмюра-Хиншельвуда как $G(t) = G_0\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right)$.

На Рисунке 2а,б показана зависимость величины и времени хеморезистивного отклика к этанолу (а) и ацетону (б) в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm, соответственно, от температуры нагрева в диапазоне 341–623 К для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO_2 при 26,7 А и исходного SnO_2. Можно отметить стабильное увеличение величины *S* при увеличении температуры нагрева до 533 К. Для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO_2 характерно дальнейшее некоторое увеличение и стабилизация до температуры 623 К, в то время как для сенсорного элемента на основе исходного SnO_2 наблюдается слабое снижение величины *S* по достижении максимальной температуры нагрева, что может быть объяснено зернистой структурой этих слоев: при обработке ИК-лазером появляются более крупные частицы, и поверхностные реакции меньше влияют на концентрацию свободных носителей заряда. В свою очередь, появление фазы SnO вследствие лазерной обработки приводит к уменьшению величины *S*. Напротив, мезопористая структура исходного SnO_2 в атмосфере осушенного воздуха становится полностью обедненной свободными носителями заряда, и её проводимость определяется поверхностными состояниями из-за соответствия характерного размера частиц приповерхностной длине Дебая.

В случае экспозиции аналогичных сенсорных элементов к этанолу и ацетону при температуре 341 К и активации через УФ-облучение различной мощностью Φ_e в диапазоне 2,2–346,8 мВт можно отметить существенное различие между величинами хеморезистивного отклика для обработанного лазером и исходного SnO_2, а также существенно более низкие величины *S* для ацетона по сравнению с реакцией на этанол, как показано на Рисунке 2в,г. Из полученных данных мы делаем вывод, что первая особенность связана с более высокой компактностью модифицированного лазером SnO_2, что не позволяет УФ-фотонам достигать и эффективно взаимодействовать с дисперсной поверхностью поликристаллического слоя, особенно в объеме. Вторая особенность может быть связана с тем, что молекулы ацетона больше молекул этанола, что затрудняет их доступ к дисперсной поверхности SnO_2 и значительно ограничивает эффективность УФ-активации. В качестве другой причины усматривается более высокая энергия хемосорбции молекулы ацетона на поверхности оксида, что требует наличия фотонов с более высоким значением энергии, чем при длине волны 366 нм, для активации её адсорбции и связанных с ней процессов переноса заряда в оксиде. Время хеморезистивного отклика для исходного SnO_2 к этанолу практически не зависит от величины Φ_e УФ-светодиода и флуктуирует около значений ~10^3 с с небольшим снижением от ~3•10^3 с при Φ_e = 2,2 мВт до ~10^3 с при Φ_e = 346,8 мВт. При этом для обработанного лазером SnO_2 снижение более значительное – от ~2•10^3 с при Φ_e = 2,2 мВт до ~0,5•10^3 с при Φ_e = 346,8 мВт в случае этанола и от ~10^4 с при Φ_e = 2,2 мВт до ~10^3 с при Φ_e = 346,8 мВт в случае ацетона.

Напротив, анализ времени хеморезистивного отклика в зависимости от температуры показал ее существенное влияние: при температурах, близких к комнатной, величина τ_1 составляет ~10^5–10^6 с, в то время как при температурах 583–623 К она снижается до 10^1–10^2 с.

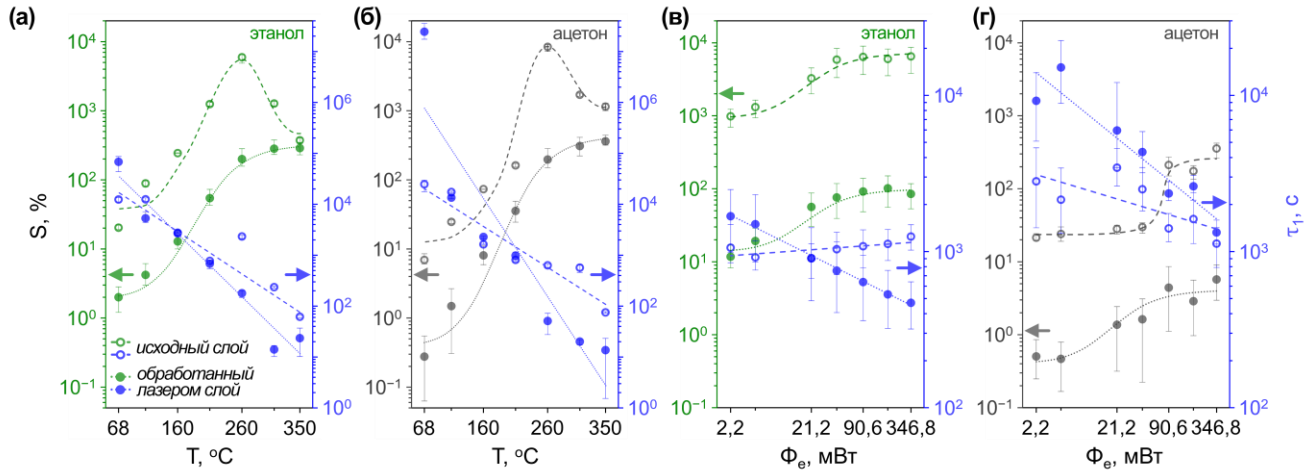

Рисунок 2 – Зависимость величины (левая ось Y) и времени (правая ось Y) хеморезистивного отклика к этанолу (а),(в) и ацетону (б),(г) в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 ppm и 9,8 ppm, соответственно, от температуры нагрева (а,б) и потока излучения УФ-светодиода (в,г) для сенсорных элементов на основе обработанного лазером SnO_2 при 26,7 А и исходного SnO_2

Поскольку такое поведение, очевидно, носит активационную природу, были рассчитаны энергии активации. Для этого зависимость $\tau_1 = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$ была прологарифмирована как $\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \frac{E_a}{kT}$, откуда энергия активации определяется как $E_a = k \times tg\alpha$, где k – постоянная Больцмана, $tg\alpha$ – тангенс угла наклона экспериментальной кривой. Соответствующие диаграммы Аррениуса для обработанного лазером SnO_2 при 26,7 А показаны на Рисунке 3. Можно заключить, что энергии активации E_a в случае этанола и ацетона составляют 0,53 эВ и 0,87 эВ, соответственно.

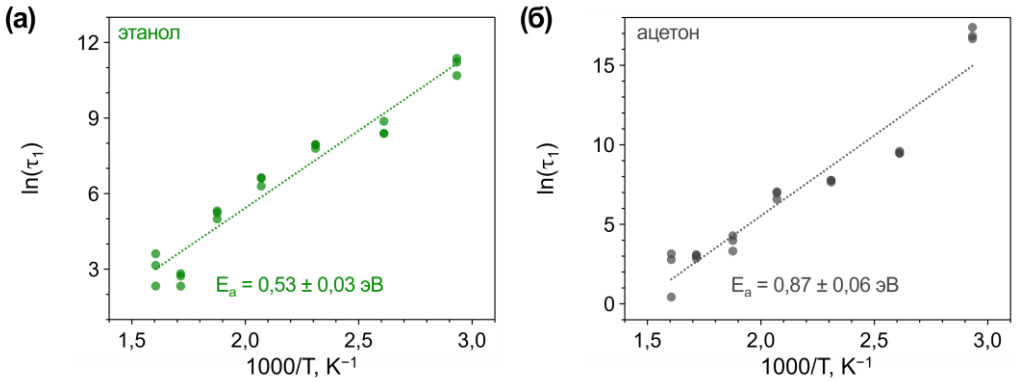

Рисунок 3 – Диаграммы Аррениуса, рассчитанные для времени хеморезистивного отклика сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO_2 при 26,7 А к этанолу (а) и ацетону (б) в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 и 9,8 ppm, соответственно

Таким образом, анализ полученных результатов позволил выявить оптимальные параметры функционирования однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO_2: в режиме нагрева – при температуре 583 К, в режиме УФ-облучения – при Φ_e, равном 181,3 мВт. В этих условиях был изучен хеморезистивный отклик мультисенсорной линейки к парам спиртов (этанола, метанола, изопропанола, бутанола) и кетонов (ацетона, циклопентанона, циклогексанона, 2-октанона) в смеси с осушенным воздухом в диапазоне концентраций от 100 ppb до 9,8 ppm.

На Рисунке 4 показаны зависимости хеморезистивного отклика от концентрации указанных аналитов в смеси с осушенным воздухом для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO_2 при 26,7 А в режиме УФ-облучения при Φ_e, равном 181,3 мВт, и в режиме нагрева до 583 К. Данные зависимости в обоих случаях следуют степенной зависимости, определяемой как $S = AC^{\alpha}$, где A – коэффициент пропорциональности, а α – показатель степени, широкий разброс которой предполагает селективное распознавание целевых спиртов и кетонов. Величина S при этом выше в режиме нагрева, а отношение сигнала к шуму – выше в режиме УФ-облучения, что объясняется малой величиной скин-области и уменьшением теплового электрического шума при УФ-активации. При этом в обоих случаях данное отношение значительно превышает величину, равную 3, определяемую как порог детектирования. Численная оценка величины электрического шума была выполнена как среднеквадратичное отклонение нормированного сопротивления $R/\overline{R}$ в процентном соотношении при экспонировании сенсорных элементов к осушенному воздуху: $\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\left(R/\overline{R}\right)_i - 1\right)^2 / (n-1)} * 100$. В режиме УФ-облучения электрический шум для сенсорных элементов на основе обработанного лазером при 26,7 А SnO_2 составлял ±0,05 %, в то время как в режиме нагрева его величина увеличивалась до ±0,32 %.

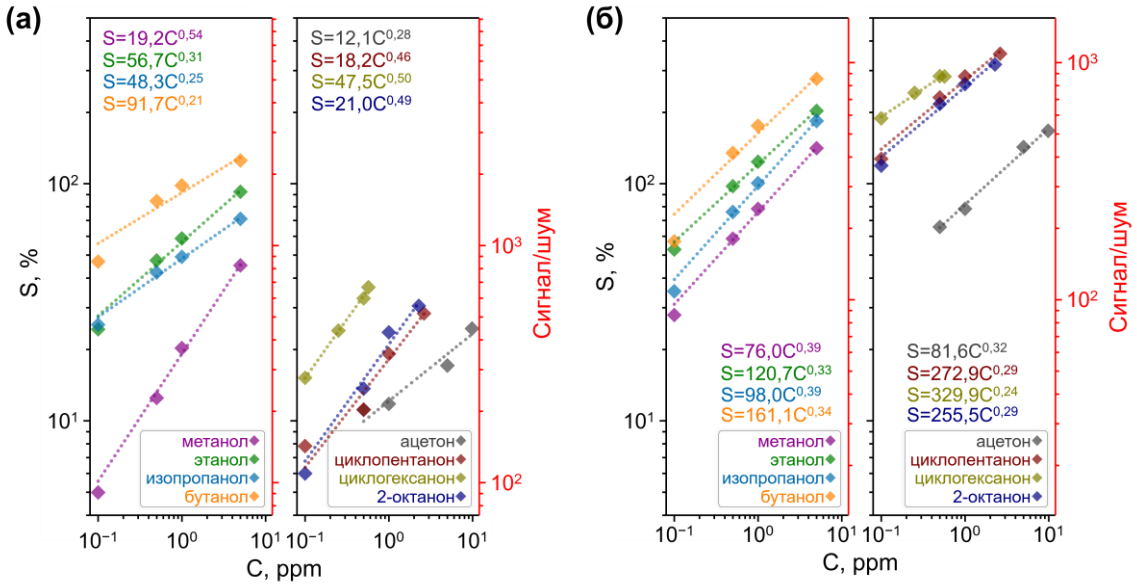

Рисунок 4 – Зависимости хеморезистивного отклика от концентрации этанола, метанола, изопропанола, бутанола, ацетона, циклопентанона, циклогексанона и 2-октанона в смеси с осушенным воздухом для сенсорного элемента на основе обработанного лазером SnO_2 при 26,7 А в режиме УФ-облучения при Φ_e, равном 181,3 мВт (а), и в режиме нагрева до 583 К (б)

Селективность однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического слоя SnO_2 как в режиме функционирования при УФ-облучении при Φ_e, равном 181,3 мВт, так и при нагреве до температуры 583 К, была изучена через приложение метода ЛДА к полученному векторному отклику. Расчеты были выполнены для примера на основе выборки, в которую были включены наборы векторных сигналов, соответствующих величинам сопротивления сенсорных элементов, при воздействии различных спиртов и кетонов в смеси с осушенным воздухом в концентрации 500 ppb, а также в присутствии осушенного воздуха, не содержащего целевые аналиты. На Рисунке 5 показаны результаты расчетов ЛДА – расположение кластеров в пространстве, соответствующем первым трем ЛДА-компонентам. Видно, что кластеры, соответствующие всем аналитам, хорошо разделены и не пересекаются между собой. Более того, можно выделить две большие группы кластеров, соответствующие спиртам и кетонам.

Для исследования механизма электронного транспорта в поликристаллическом слое SnO_2 была проведена спектроскопия импеданса в диапазоне частот 10^{-2}–10^6 Гц. Измерения были

выполнены в диапазоне температур 300–583 К при воздействии этанола и ацетона в смеси с осушенным воздухом в концентрациях 9,5 и 9,8 ppm, соответственно, и осушенного воздуха. Для примера на Рисунке 6а показаны зависимости проводимости от частоты переменного тока для обработанного лазером SnO_2 при 26,7 А, при температуре 583 К. По результатам моделирования данных зависимостей эквивалентной схемой, состоящей из одного RC-элемента, можно отметить, что при наличии молекул целевых аналитов характерно увеличение величины проводимости поликристаллического слоя SnO_2 и незначительное уменьшение емкости. При этом её величина соответствует величинам ~10^{-11} Ф, что характерно для объема зерен. Зависимость проводимости от частоты f была описана по закону Джоншера как $\sigma(f) = \sigma_{DC} + Af^s$, где σ_{DC} – проводимость материала при приложении постоянного тока, A и s – коэффициенты, где величина s характеризует механизм переноса заряда: корреляционные барьерные прыжки (CBH), где $s = 1 - \frac{6k_BT}{W+k_BTln(\omega\tau_0)} + \frac{T}{8T_g}$, или квантово-механическое туннелирование (QMT), для которого $s = 1 + \frac{4}{W+k_BTln(\omega\tau_{0p})}$; T – температура, k_B – постоянная Больцмана, W – величина потенциального барьера, ω – циклическая частота, τ_0 – время релаксации, τ_{0p} – время туннелирования, T_g – температура стеклования.

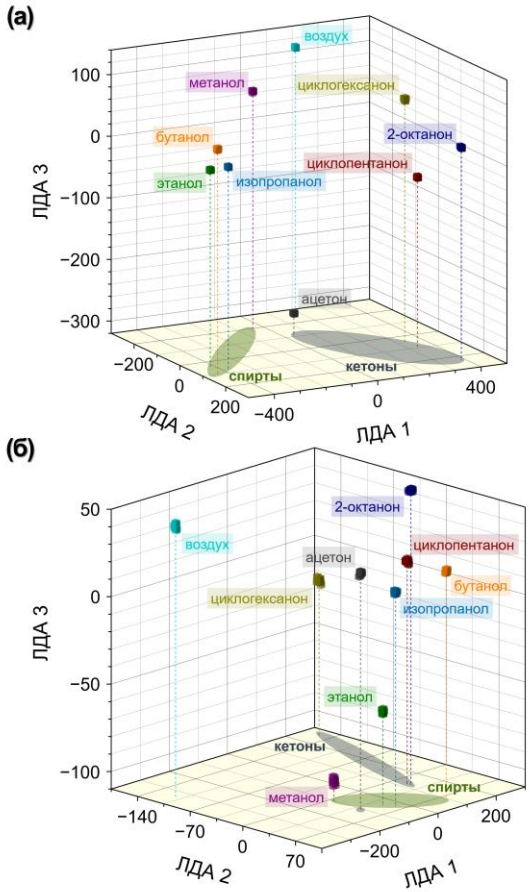

Рисунок 5 – Результаты расчетов ЛДА, приложенного к обработке векторного отклика однокристальной мультисенсорной линейки на основе поликристаллического SnO_2 при воздействии спиртов и кетонов в смеси с осушенным воздухом в концентрации 500 ppb при УФ-облучении с потоком излучения 181,3 мВт (а) и при нагреве до 583 К (б)

Для оценки доминирующего механизма была рассчитана производная функции s(T) в соответствии с указанными формулами, как показано на Рисунке 6в. В случае QMT-механизма функция s(T) монотонно растет, а при CBH-механизме в зависимости от T функция может как монотонно увеличиваться, так и монотонно уменьшаться. Экспериментальная зависимость s(T) для обработанного лазером слоя SnO_2, как можно заключить, следует CBH-механизму (Рисунок 6б) – 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. Аналогично, температура стеклования T_g уменьшается при адсорбции аналитов, причем наиболее значительно для молекул ацетона, что может отражать природу хемосорбированных органических молекул, которые являются в слое SnO_2 поверхностными дефектами, слабее связанные с кристаллом, чем объемные дефекты, что снижает T_g. Время релаксации τ_0, напротив, увеличивается в присутствии молекул целевых аналитов с величин ~10^{-13} с, характерных для воздуха, до 10^{-12}–10^{-11} с, что можно объяснить появлением дополнительных метастабильных энергетических уровней в запрещенной зоне кристалла (согласно теории электронной адсорбции Волькенштейна).

В **третьей главе** описаны разработка и исследование электрических и хеморезистивных характеристик однокристальной мультисенсорной линейки на основе наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных методом электрохимического осаждения при различной плотности заряда, определяемой временем осаждения в диапазоне 250–1150 с.

Метод электрохимического осаждения был реализован в электрохимической ячейке по трехэлектродной схеме, где в качестве рабочего электрода (катода) использовались полосковые

электроды кристалла (чипа), а в качестве вспомогательного электрода (анода), необходимого для поляризации катода – графитовый стержень. В качестве электролита использовался водный раствор 0,1 М нитрата цинка ($Zn(NO_3)_2$). Для установления потенциала катода, равного −1 В, использовался потенциостат-гальваностат. Температура во время синтеза была установлена равной 353 К. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный хлорсеребряный электрод $Ag/AgCl_{нас}$. Процесс синтеза ZnO включал восстановление нитратов с образованием анионов гидроксильных групп, приводящее к увеличению pH (защелачиванию) вблизи приэлектродного слоя и дальнейшему выпадению осадка оксида. На Рисунке 7 изображена схема распределения наноструктурированных слоев ZnO на мультиэлектродном чипе и СЭМ-изображения выбранных областей. Таким образом на поверхности мультиэлектродного чипа был сформирован пространственно-неоднородный оксидный слой.

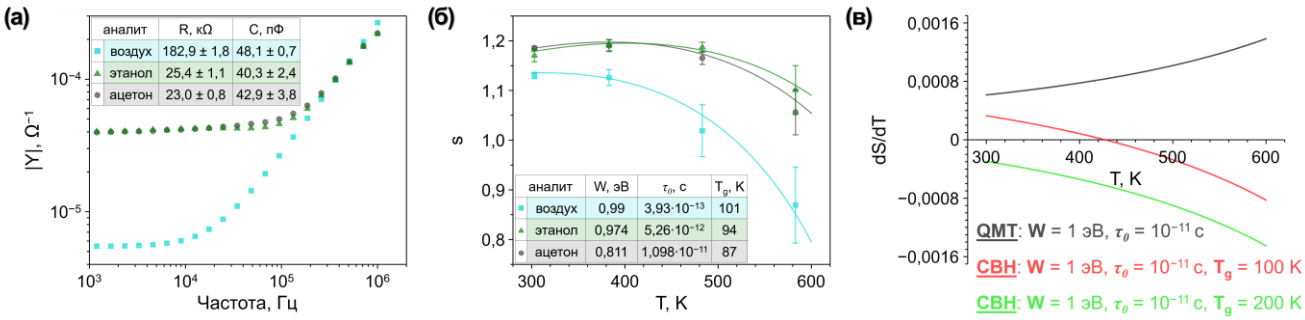

Рисунок 6 – (а) зависимость проводимости от частоты переменного тока для слоя SnO_2, обработанного лазером при 26,7 А, при воздействии воздуха и паров этанола и ацетона в смеси с воздухом, в концентрации 9,5 ppm и 9,8 ppm, соответственно, при температуре 583 К; (б) экспериментальная зависимость кривой $s(T)$; (в) зависимость производной функции $s(T)$, рассчитанная согласно двум моделям электронного транспорта в оксидном слое

Из анализа методом СЭМ было обнаружено, что размеры/морфология наноструктур ZnO определяются плотностью заряда при осаждении. Например, в области чипа, где время осаждения составило 400 с, ZnO представлен в виде «наноцветов» и наноцилиндрических структур с геометрическими размерами до 500 нм. Дальнейшее увеличение плотности заряда во время синтеза приводит к образованию агломератов и укрупнению структур ZnO до размеров ~1,5 мкм.

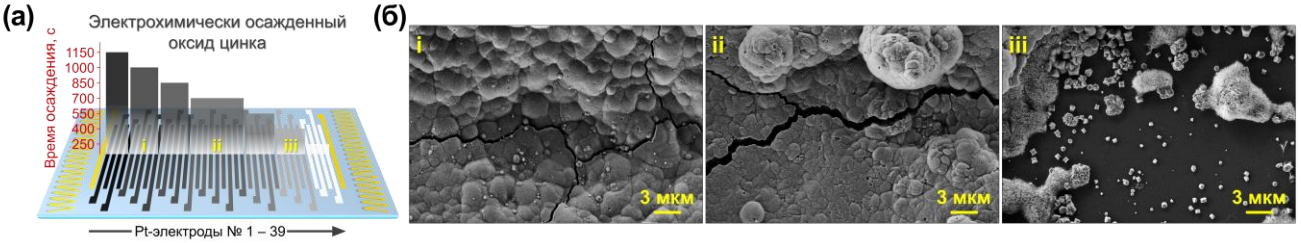

Рисунок 7 – (а) схема распределения наноструктурированных слоев ZnO на полосковых электродах чипа с различным временем электрохимического осаждения, t; (б) СЭМ-изображения областей ZnO при t, равном 1000 с (i), 700 с (ii), 400 с (iii)

Хеморезистивный отклик сенсорных элементов однокристальной мультисенсорной линейки на основе наноструктурированных слоев ZnO был исследован в диапазоне температур 293–623 К при дополнительном облучении с помощью УФ-светодиода с длиной волны 380 нм. В качестве тестовых аналитов были использованы изопропанол и бензол в смеси с осушенным и влажным, 50 % RH, воздухом в диапазоне концентраций 10–100 ppm. Для примера, на Рисунке 8а,б показаны температурные зависимости хеморезистивного отклика слоя ZnO, синтезированного в течение 550 с, к изопропанолу в смеси с осушенным и влажным, 50 % RH, воздухом в концентрации 100 ppm. Видно, что влияние УФ-излучения наиболее эффективно при температурах 293–423 К. В частности, при воздействии изопропанола в условиях УФ-облучения

наблюдается хеморезистивный эффект при комнатной температуре как на сухом, так и на влажном воздухе, выраженный в обратимом уменьшении сопротивления. Чтобы количественно оценить влияние УФ-облучения была введена величина $(S_{UV} - S)/S$, где S_{UV}, S – величина хеморезистивного отклика, полученная при и без УФ-облучении слоя ZnO, соответственно. Результаты данных расчетов представлены на Рисунке 8в. Из рисунка видно, что влияние УФ-облучения наиболее эффективно для слоев ZnO, синтезированных в течение малых времен – от 400 до 700 с, что связано с возможностью проникновения в слой УФ-излучения при заданной мощности. Соответственно, энергия фотонов, по величине близкая к ширине запрещенной зоны этого полупроводника, позволяет эффективно генерировать дополнительные свободные электроны, которые могут активировать хемосорбцию кислорода и последующие поверхностные редокс-реакции последнего с газами-восстановителями.

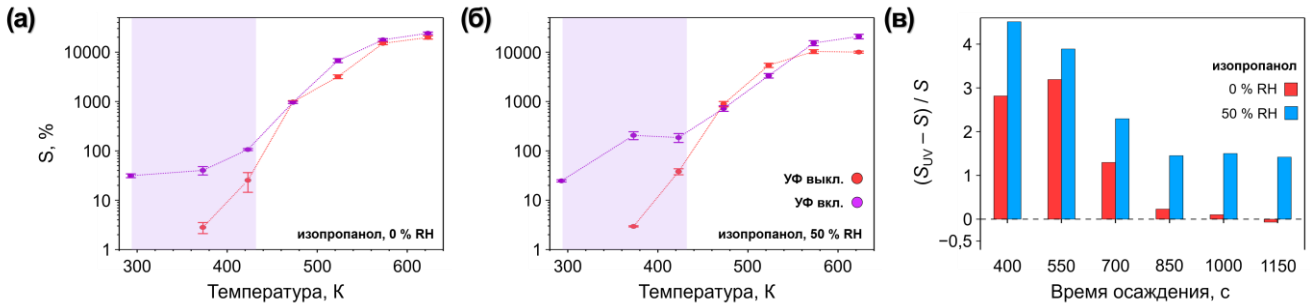

Рисунок 8 – Температурные зависимости хеморезистивного отклика сенсорных элементов на основе слоя ZnO, синтезированного в течение 550 с к изопропанолу в смеси с осушенным (а) и влажным, 50 % RH (б), воздухом в концентрации 100 ppm; (в) количественная оценка влияния УФ-излучения на хеморезистивный отклик слоя ZnO с различным временем осаждения

Селективность однокристальной мультисенсорной линейки на основе наноструктурированных слоев ZnO была изучена методом ЛДА. Для примера расчеты были выполнены на основе выборки, в которую были включены наборы векторных сигналов, соответствующих величинам сопротивления сенсорных элементов при воздействии изопропанола и бензола в концентрации 10 ppm, и базового воздуха при различных условиях окружающей среды, таких как влажность (0 или 50 % RH) и наличие/отсутствие УФ-облучения. Было обнаружено, что кластеры мультисенсорных сигналов существенно разделяются, что позволяет рассматривать развитую линейку как пригодную для анализа газового состава.

Четвертая глава посвящена изучению формирования мульти-оксидной газоаналитической мультисенсорной линейки методом электрохимического (потенциостатического) осаждения оксидов Co, Ni, Mn и Zn на одном кристалле. Мульти-оксидная линейка была сформирована путем последовательного электрохимического осаждения данных оксидов на различные участки диэлектрической подложки, как показано на Рисунке 9. Порядок осаждения, плотность заряда, состав и температура электролита были определены экспериментальным путем в ходе предварительных исследований и представлены в Таблице 1. Потенциал электрохимического осаждения поддерживался постоянным и составлял −1 В vs $Ag/AgCl_{нас}$.

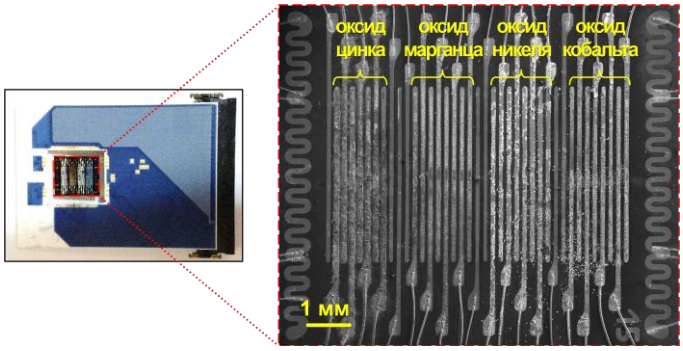

Рисунок 9 – Оптическое фото мульти-оксидной газоаналитической мультисенсорной линейки и обзорное СЭМ-изображение поверхности чипа

Детальное изучение сформированных мезо-наноструктурированных слоев при помощи аналитических методов показало, что, в частности, оксид Zn был сформирован в виде сферообразных наноструктур, диаметр которых составляет 200–400 нм, при этом также можно отметить некоторые включения наностенчатых структур толщиной менее 100 нм. Оксид Mn представлен в виде мелкодисперсного

наноструктурированного слоя, образованного сферообразными наноструктурами, диаметр которых находится в диапазоне 20–40 нм. Распределение диаметра данных наночастиц является равномерным, с редкими включениями агломератов с суммарным диаметром, достигающим ~100 нм. Оксид Ni и оксид Co получены в виде наночешуек, толщина которых для оксида Ni значительно больше (~300 нм), чем для оксида Co (~50 нм).

Таблица 1 – Параметры электрохимического осаждения оксидов Co, Ni, Mn и Zn для формирования мульти-оксидной газоаналитической мультисенсорной линейки

Оксид	Порядок электрохимического осаждения	Состав электролита	Температура электролита, К	Время электрохимического осаждения, с
Mn	1	0,1 M $MnSO_4$ 0,2 M $NaNO_3$	300	1500
Ni	2	0,1 M $NiSO_4$ 0,2 M $NaNO_3$	333	100
Co	3	0,1 M $Co(NO_3)_2$	300	75
Zn	4	0,1 M $Zn(NO_3)_2$	353	400

По результатам ПЭМ и энергодисперсионного анализа было также отмечено, для оксидов Ni, Mn и Co характерна контаминация оксидом Zn, отличающегося высокой реакционной способностью, дополнительно увеличенной нагревом электролита при осаждении до 353 К, и его синтезом после формирования других оксидов. Зависимости сопротивления от времени для типовых сенсорных элементов на основе оксидов Co, Ni, Mn и Zn в составе мульти-оксидной газоаналитической мультисенсорной линейки приведены на Рисунке 10. Так, для сенсорного элемента на основе оксида Zn при воздействии молекул изопропанола сопротивление уменьшается, а в случае оксидов Co, Ni и Mn – увеличивается. Увеличение концентрации молекул изопропанола приводит к более значительным и обратимым изменениям сопротивления. При этом отмеченная контаминация оксидом Zn не повлияла на тип отклика соответствующих сенсорных элементов.

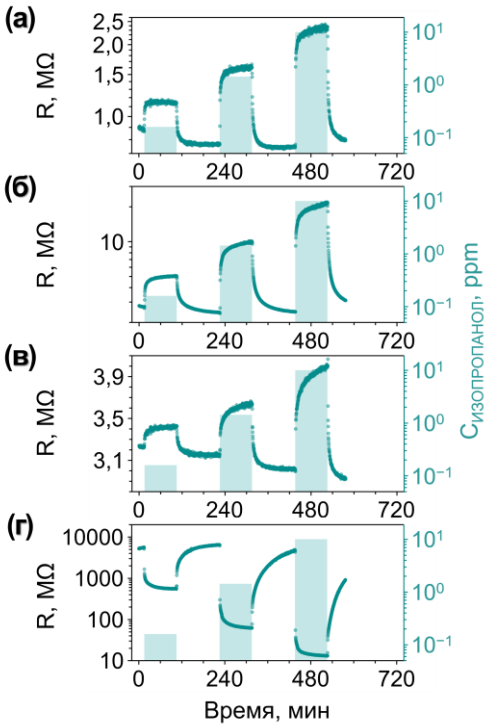

Рисунок 10 – Динамика изменения сопротивления при воздействии изопропанола в смеси с осушенным воздухом при температуре 573 К для типовых сенсорных элементов на основе оксидов Co (а), Ni (б), Mn (в) и Zn (г) в составе мульти-оксидной газоаналитической мультисенсорной линейки

С целью исследования природы хеморезистивного эффекта в мезо-наноструктурированных слоях оксидов Co, Ni, Mn и Zn была выполнена спектроскопия импеданса при температуре нагрева образцов до 573 К. В качестве целевых аналитов использовались осушенный воздух и насыщенные пары изопропанола. На Рисунке 11 показаны диаграммы Коула-Коула, полученные для типовых сенсорных элементов в составе мульти-оксидной газоаналитической мультисенсорной линейки при измерительном напряжении, равном 0,1 В. Экспериментальные данные спектроскопии импеданса были промоделированы эквивалентными электрическими цепями, содержащими R-CPE-элементы, где CPE – элемент постоянной фазы, характеризующий зарядку оксидного слоя в соответствии с электрическим смещением переменного тока, прикладываемого к измерительным электродам. Для оксидов Co, Ni и Mn были использованы два R-CPE элемента. Так, для оксида Co характерная переходная частота, позволяющая различать два элемента, составляет 191 Гц в атмосфере осушенного воздуха и снижается до 92 Гц при воздействии насыщенных паров изопропанола. Аналогичное снижение переходной частоты

наблюдается и для других оксидов p-типа. При этом для моделирования импеданса сенсорного элемента на основе оксида Zn было достаточно одного R-CPE элемента. Величина CPE первого элемента во всех оксидах близка к 1, что соответствует емкости с величиной ~10^{-11} Ф, соответствующей, согласно литературе по описанию импеданса поликристаллических образцов, «объему» кристаллов, составляющих слой. При этом величина CPE второго элемента лежит в диапазоне 0,75–0,8, что указывает на возникновение диффузионных процессов, а соответствующая емкость равна ~10^{-9} Ф, что позволяет сопоставить этот элемент эквивалентной цепи с появлением межзеренных границ раздела. Это указывает на формирование отмеченных гетероструктур в сенсорных элементах на основе оксидов Co, Ni и Mn в отличие от элементов на основе оксида Zn. Изменение импеданса в этих сенсорных элементах при экспозиции к изопропанолу соответствует измерениям на постоянном токе – уменьшение импеданса в оксиде Zn и увеличение в трех других оксидах.

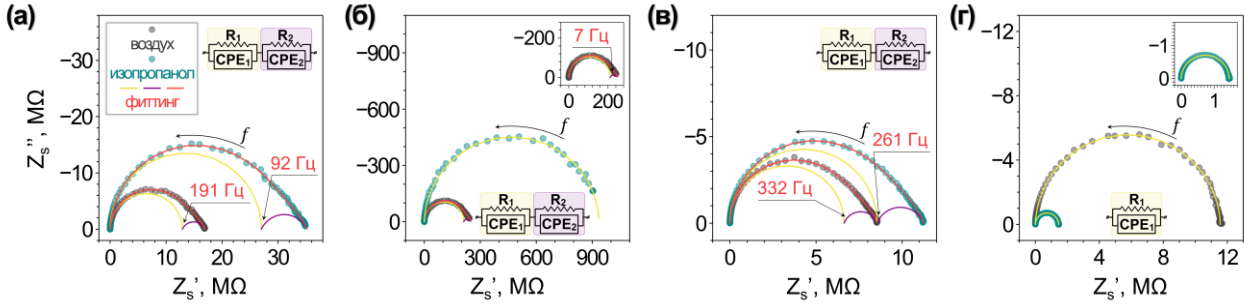

Рисунок 11 – Диаграммы Коула-Коула, полученные для сенсорных элементов на основе оксидов Co (а), Ni (б), Mn (в) и Zn (г) в составе мульти-оксидной газоаналитической мультисенсорной линейки при воздействии насыщенных паров изопропанола в смеси с осушенным воздухом при нагреве до 573 K

Возможность селективного различения аналитов с помощью мульти-оксидной газоаналитической мультисенсорной линейки была оценена путем обработки ее векторного сигнала методом ЛДА. С этой целью были использованы выборки из величин сопротивлений сенсорных элементов линейки, полученных при воздействии тестовых аналитов в смеси с воздухом в диапазоне концентраций от 0,1 ppm до 10 ppm и в чистом воздухе. При этом было обнаружено, что в режиме функционирования чипа при пространственно-градиентном нагреве, 563–623 K, кластеры векторных откликов, соответствующие аналитам, хорошо разделяются и удалены друг от друга на бóльшие расстояния, чем соответствующие кластеры, полученные при функционировании чипа в режиме пространственно-постоянного нагрева до 573 K (Рисунок 12а).

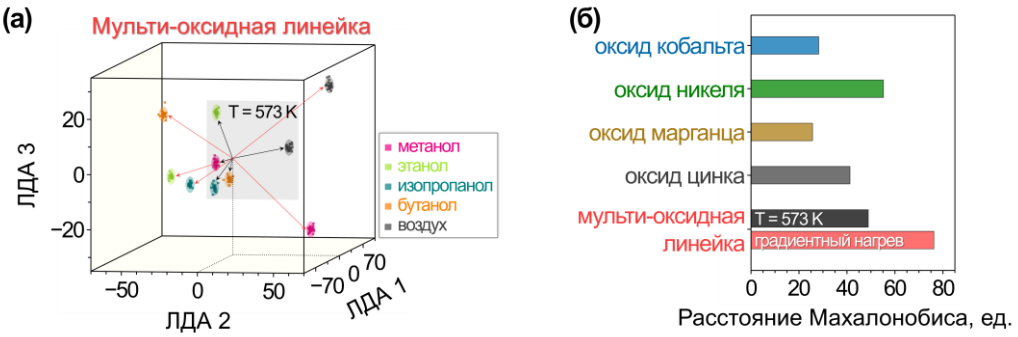

Рисунок 12 – (а) Результаты ЛДА обработки векторного сигнала мульти-оксидной газоаналитической мультисенсорной линейки в режиме пространственно-постоянного и градиентного нагрева; (б) сравнительный анализ расстояний Махаланобиса между центрами тяжести кластеров и центром системы координат для различных мультисенсорных линеек (мульти-оксидной и моно-оксидных референсных образцов)

Количественная оценка селективности была проведена путем расчета расстояний Махаланобиса между центрами тяжести кластеров и центром системы координат в фазовом ЛДА-

пространстве. Для сравнения эти данные были сопоставлены с результатами, полученными для референсных моно-оксидных газочувствительных мультисенсорных линеек на основе мезо-наноструктурированных слоев оксидов Zn, Mn, Ni и Co, также полученных электрохимическим осаждением. Как видно из Рисунка 12б, кластеры векторных сигналов мульти-оксидной линейки, функционирующей в режиме пространственно-постоянного нагрева, характеризуются расстоянием Махаланобиса, равным 49 ед, что сопоставимо со значениями, полученными для референсных моно-оксидных линеек, где это расстояние варьируется в диапазоне 26–56 ед. При этом применение температурного градиента к мульти-оксидной линейке увеличивает разделение кластеров до 76 ед.

Таким образом, эффективное приложение градиентного нагрева к мульти-оксидной газоаналитической мультисенсорной линейке, при котором хеморезистивный эффект в мезо-наноструктурированных слоях оксидов Zn, Mn, Ni и Co активируется при различных температурах, можно рассматривать предпочтительным для разработки газоаналитического устройства.

В **Заключении** приведены основные результаты, полученные в диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выполнено экспериментальное изучение формирования газоаналитической однокристальной мультисенсорной линейки на основе слоя поликристаллического SnO_2, обработанного с помощью ИК-лазера с длиной волны 1,064 мкм при различном рабочем токе в диапазоне 24,8–26,7 А.
2. Исследованы морфология и фаза исходного и обработанного ИК-лазером поликристаллического слоя SnO_2 современными различными физико-аналитическими методами.
3. Изучен хеморезистивный эффект в исходном поликристаллическом слое SnO_2 и обработанном ИК-лазером при воздействии паров спиртов (метанол, этанол, изопропанол, бутанол) и кетонов (ацетон, циклопентанон, циклогексанон, 2-октанон), 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_2 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 мезо-наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных методом электрохимического осаждения в потенциостатическом режиме при различных плотностях заряда.
6. Исследованы морфология и фаза наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных методом электрохимического осаждения, различными физико-аналитическими методами.
7. 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 мезо-наноструктурированных 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 Co 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 воздухом в диапазоне концентраций от 0,1 ppm до 10 ppm, при пространственно-постоянном нагреве до 573 К и при пространственно-градиентном нагреве, 563–623 К, в сравнении с селективностью референсных моно-оксидных мультисенсорных газоаналитических линеек.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. 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.
2. Quasi-2D Co_3O_4 nanoflakes as an efficient gas sensor versus alcohol VOCs / F. S. Fedorov, **M. A. Solomatin**, M. Uhlemann, S. Oswald, D. A. Kolosov, A. Morozov, A. S. Varezhnikov, M. A. Ivanov, A. K. Grebenko, M. Sommer, O. E. Glukhova, A. G. Nasibulin, V. V. Sysoev // Journal of Material Chemistry A. – 2020. – V. 8. – P. 7214–7228.
3. 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, M. Sommer, V. V. Shunaev, A. S. Varezhnikov, A. G. Nasibulin, N. M. Ushakov, V. V. Sysoev // Chemosensors. – 2021. – V. 9. – 181.
4. Towards electronic smelling of ketones and alcohols at sub- and low ppms by pinky-sized on-chip sensor array with SnO_2 mesoporous layer gradually engineered by near IR-laser / **M. A. Solomatin**, M. Radovic, A. A. Petrunin, D. A. Kirilenko, A. S. Varezhnikov, G. Dubourg, M. Yu. Vasilkov, A. M. Bainyashev, A. Nesterovic, I. Kiselev, K. B. Kostin, Y. P. Martynyuk, A. V. Gorokhovsky, S. S. Volchkov, D. A. Zimnyakov, N. M. Ushakov, V. G. Goffman, M. K. Rabchinskii, O. E. Glukhova, V. V. Sysoev // Chemical Engineering Journal. – 2023. – V. 474. – 145934.
5. 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, V. Trouillet, A. S. Varezhnikov, I. V. Kiselev, U. Geckle, M. Sommer, A. M. Bainyashev, V. Artemov, N. M. Ushakov, V. G. Goffman, M. K. Rabchinskii, A. G. Nasibulin, V. V. Sysoev // Analytica Chimica Acta. – 2025. – V. 1333. – 343387.
6. **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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.

11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.