

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **034291**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.01.24**

(51) Int. Cl. **H01C 17/065** (2006.01)  
**B82Y 40/00** (2011.01)

(21) Номер заявки  
**201800297**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.06.04**

---

(54) **СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ХЕМОРЕЗИСТОРА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУР  
ОКСИДА КОБАЛЬТА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

---

(31) **2018111896**

(56) CN-A-101525752

(32) **2018.04.02**

RU-C2-2172486

(33) **RU**

US-A-4016308

(43) **2019.10.31**

US-B1-6190790

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ "САРАТОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А." (RU)**

(72) Изобретатель:

**Соломатин Максим Андреевич,  
Сысоев Виктор Владимирович,  
Федоров Федор Сергеевич, Ушаков  
Николай Михайлович (RU)**

---

(57) Изобретение относится к области сенсорной техники и нанотехнологий, в частности к разработке газовых сенсоров хеморезистивного типа, используемых для детектирования газов. Способ изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида кобальта в рамках электрохимического метода включает осаждение наноструктур оксида кобальта из водного электролита, содержащего  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , на диэлектрическую подложку, оборудованную полосковыми электродами, выполняющими роль рабочего электрода, к которому приложен постоянный электрический потенциал в течение заданного времени. Способ позволяет изготовить с низкой себестоимостью хеморезистор, функционирующий при температурах 150-270°C, который способен детектировать органические пары при низких (от 1 ppm) концентрациях. В случае оборудования подложки набором полосковых электродов в количестве не менее четырех возможно формирование мультисенсорной линейки хеморезистивного типа, векторный сигнал которой после обработки методами распознавания образов позволяет осуществить селективное различение тестовых газовых смесей.

---

**B1**

**034291**

**034291**

**B1**

Настоящее изобретение относится к области сенсорной техники и нанотехнологий, в частности к способам изготовления газовых сенсоров хеморезистивного типа.

В настоящее время газовые сенсоры хеморезистивного (или кондуктометрического) типа наряду с электрохимическими являются наиболее дешевыми и простыми в эксплуатации (Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях/И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. - М.: Наука, 1991). Эти сенсоры с 70-х гг. XX в. широко применяются для детектирования примесей в окружающей атмосфере, в первую очередь горючих газов (патент США US 3695848). Самыми популярными материалами для изготовления хеморезисторов являются оксиды олова, цинка, вольфрама и титана, которые отличаются высокой газочувствительностью и долговременной стабильностью (Korotchenkov G., Sysoev V.V. Conductometric metal oxide gas sensors: principles of operation and technological approaches to fabrication/Глава в кн.: Chemical sensors: comprehensive sensor technologies. Vol. 4. Solid state devices//New York: Momentum Press, LLC. - 2011 - p. 53-186).

Отмеченные оксиды являются широкозонными полупроводниками с проводимостью n-типа, которая обусловлена наличием, в первую очередь, собственных дефектов донорного типа. При воздействии газов-окислителей, как, например, кислород, их проводимость падает вследствие хемосорбции молекул этих газов, сопровождаемой локализацией свободных электронов в приповерхностной области. При появлении газов-восстановителей в окружающей атмосфере локализованные электроны становятся свободными вследствие, в первую очередь, поверхностных реакций, и проводимость данных материалов увеличивается.

Тем не менее, в последнее время возрастает интерес к разработке хеморезисторов на основе оксидов p-типа, у которых хеморезистивный эффект заключается в повышении сопротивления при воздействии газов-восстановителей (Kim, H.-J. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: overview/H.-J. Kim, J.-H. Lee//Sensors&Actuators B.-V. 192. - 2014. - p. 607-627). Развитие нанотехнологий с 2000-х годов и возможностей синтеза наноструктур на основе таких материалов создали предпосылки для разработки новых сенсорных устройств. Причем, как показывает анализ научной литературы, одним из таких перспективных материалов является оксид кобальта. Этот материал чаще всего используют как добавку в оксиды n-типа для создания гетерофазных (или гетероструктурированных) материалов для реализации хеморезисторов. Так, известен способ изготовления материала газового сенсора для селективного детектирования  $H_2S$  и его производных (патент РФ RU 2537466), который осуществляют получением нитевидных кристаллов  $SnO_2$ ,  $ZnO$ ,  $In_2O_3$ , имеющих проводимость n-типа, пропиткой этих кристаллов растворами солей  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Co$  с последующим отжигом до формирования оксидов  $CuO$ ,  $NiO$ ,  $Co_3O_4$ , имеющих проводимость p-типа, и образования p-n гетероконтактов. Полученный материал наносят на диэлектрическую подложку из поликристаллического оксида алюминия с платиновыми измерительными электродами на лицевой стороне и платиновым тонкопленочным нагревателем на обратной стороне. В результате получают хеморезистор, чувствительный к сероводороду, концентрацией 2 ppm в смеси с воздухом, при нагреве материала до  $300^\circ C$ . Хеморезистивный сигнал данного сенсора, рассчитанный как отношение проводимости сенсора в присутствии сероводорода в воздухе к проводимости сенсора на воздухе, составляет 28 ед. для материала  $SnO_2/Co_3O_4$ . При этом имеется хеморезистивный сигнал к  $CO$ , концентрация 14,1 ppm,  $NH_3$ , концентрация 21 ppm, и  $NO_2$ , концентрация 1,7 ppm, равный соответственно 10 ед., 1,2 ед. и 80 ед. Это показывает, что не имеется абсолютной селективности к одному из газов, что является недостатком данного хеморезистора.

На основе подобных гетероструктур, содержащих оксид кобальта в смеси с оксидами n-типа и другими материалами, известен ряд способов изготовления газовых сенсоров хеморезистивного типа (патенты Китая CN 20171144946, CN 106970113, CN 106970116, патенты Японии JP 20010196964, JP 19870333075, JP 19930095991, патент США US 4579751).

Общим недостатком сенсоров на основе гетероструктур является сложный процесс изготовления, связанный с применением как минимум двух материалов и характеризующийся наличием более одной стадии, что ведет к высокой стоимости конечного устройства.

В связи с этим ведется поиск методов изготовления газовых сенсоров на основе оксида кобальта без добавления других материалов (Xu, J.M. The advances of  $Co_3O_4$  as gas sensing materials: a review/J.M. Xu, J.P. Cheng//Journal of Alloys and Compounds. - 2016. - V. 686. - p. 753-768; Oxide materials for development of integrated gas sensors - a comprehensive review/G. Eranna, B.C. Joshi, D.P. Runthala et al.//Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. - 2004. - V. 29. - p. 111-188), в связи с чем предложен ряд способов по использованию оксида кобальта для формирования хеморезисторов, запатентованных в различных национальных и международных службах.

Наиболее популярным методом изготовления оксида кобальта является гидротермальный, в основе которого лежит более высокая растворимость веществ в воде (малорастворимых в обычных условиях) при повышенной температуре и увеличенном давлении, с последующей кристаллизацией вещества из жидкой фазы (Литвин Б.Н. Гидротермальный синтез неорганических соединений/Б.Н. Литвин, В.И. Пополитов. - М.: Наука, 1984 г.). Как правило, условия гидротермального синтеза следующие: температура  $100-370^\circ C$  и давление 10-80 МПа.

В патенте Кореи KR 101094277 описан способ изготовления газового сенсора на основе нанопори-

стого оксида кобальта, синтезированного гидротермальным методом из раствора, содержащего прекурсоры Co с добавлением аминокислоты и/или органической кислоты. В патенте Китая CN 103543184 описан способ изготовления газового сенсора на основе нанонитей оксида кобальта, синтезированных гидротермальным методом из водного раствора, содержащего соль кобальта, связующие компоненты и щелочной реагент. В патенте Китая CN 103217460 описан способ изготовления сенсора паров спирта на основе наночастиц оксида кобальта, синтезированных гидротермальным методом непосредственно на подложке из раствора, содержащего соль кобальта (нитрат кобальта, сульфат кобальта, хлорид кобальта или ацетат кобальта), основной реагент - гексаметилентетрамин, и химическое связующее - фторид натрия (или фторид калия, или фторид аммония). В патенте Китая CN 105084427 описан способ изготовления оксида кобальта, содержащего микро- и наночастицы, синтезированные гидротермальным методом из раствора, содержащего прекурсоры кобальта, фторид аммония и мочевины. В патенте Китая CN 102336444 описан способ изготовления наноразмерных дискообразных частиц оксида кобальта, синтезированных гидротермальным методом из раствора, содержащего ацетат кобальта, хлорид гексадецил аммония, ацетонитрил, N,N-диметилформамид и пероксид водорода. В патенте Кореи KR 20150023080 (европейский патент EP 3260855) описан способ изготовления сенсора газов из группы метилбензолов (ксилол, толуол) на основе иерархических наноструктур оксида кобальта, агрегированных в виде полых сферических частиц, с добавкой палладия путем либо смешивания прекурсоров кобальта и палладия в смеси этанола и деионизованной воды и последующем гидротермальном синтезе из раствора с добавкой лизина, либо путем смешивания прекурсоров кобальта и палладия, лимонной кислоты и этиленгликоля, распыления полученного раствора с последующей сушкой и отжигом.

Основными недостатками изготовления газовых сенсоров на основе оксида кобальта с использованием гидротермального метода являются сложный контроль количества полученного материала, а также необходимость проведения процесса при повышенных температурах. В рамках данных способов отсутствует возможность локального и адресного синтеза материала. Необходимо проведение дополнительной процедуры размещения синтезированного материала на или между измерительными электродами.

Имеется хеморезистивный сенсор влажности на основе оксида кобальта (патенты США US 4016308, US 3890703). Сенсор изготавливают путем нанесения пасты из порошка благородного металла (платины) с добавкой оксида кобальта, которую печатают на керамической подложке из оксида алюминия в виде встречно-штыревой структуры и отжигают при температурах от 1350 до 1550°C. После отжига оксид кобальта диффундирует в межэлектродную область оксида алюминия и формирует гигроскопический слой между платиновыми электродами.

Недостатком данного метода является применение высоких температур. Разработанный сенсор пригоден главным образом к детектированию относительного содержания паров воды в воздухе.

В последнее время развиты подходы к синтезу наноструктур оксида кобальта электрохимическим методом из водного раствора солей кобальта, который в большинстве случаев заключается в генерации щелочной среды вблизи электрода, на который подается потенциал, что способствует осаждению на электроде гидроксида кобальта, который далее может быть трансформирован в оксид (Therese, G.H.A. Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides / G.H.A. Therese, P.V. Kamath // Chemistry of Materials. - 2000. - V. 12. - p. 1195-1204). Например, в патенте Китая CN 101525752 описан способ синтеза порошка  $\text{Co}_3\text{O}_4$  из водного раствора солей кобальта. Порошок синтезируют в виде осадка, образующегося в ходе электрохимической реакции на катоде, выполненном из металлического кобальта, либо из титанового сплава, либо из нержавеющей стали; в качестве анода используют металлический кобальт. Полученный осадок фильтруют, промывают и высушивают при температурах от 100 до 150°C, а затем кальцинируют при температурах от 300 до 800°C в течение 2-10 ч.

Однако отмеченный способ не применяли для разработки хеморезистивного сенсора.

Имеется способ получения хеморезистивного сенсора водорода путем электрохимического осаждения оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на углеродные нанотрубки из раствора, содержащего  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в концентрации 0,1 моль/л,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в концентрации 0,1 моль/л и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в концентрации 0,1 моль/л, при pH раствора 5,6 (Jung, D.W. Room-temperature gas sensor using carbon nanotube with cobalt oxides/D.W. Jung, M. Han, G.S. Lee//Sensors & Actuators B. - 2014. - V. 204. - p. 596-601). Сенсор изготавливают на основе мультислойных углеродных нанотрубок, которые используют в качестве рабочего электрода, на который проводят осаждение активного слоя. В качестве электрода сравнения применяют насыщенный каломельный электрод, в качестве противоиэлектрода - платиновую фольгу. Емкость с электролитом и электродами барботируют азотом перед осаждением. После осаждения  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на пленке углеродных нанотрубок отжигают при температуре около 300°C в течение 30 мин на воздухе. Как следует из опубликованных данных, в частности видимого отсутствия оксидов меди и/или кобальта на медных электродах, использованных в качестве измерительных электродов, отожженный двухкомпонентный материал на основе оксида кобальта и углеродных нанотрубок либо переносят каким-либо образом на измерительные электроды, либо формируют измерительные электроды поверх изготовленного двухкомпонентного материала. Полученную структуру на основе углеродных нанотрубок с осажденным  $\text{Co}_3\text{O}_4$  используют как хеморезистор. Данный сенсор имеет чувствительность при комнатной температуре к водороду, концентрация 30-350 кррпм, в смеси с сухим воздухом.

Недостатком способа является необходимость использования помимо прекурсоров оксида кобальта углеродных нанотрубок, стоимость которых сравнительно высока, а также необходимость в ряде технологических процессов (осаждение двухкомпонентного материала, его отжиг и размещение на структуре, содержащей измерительные электроды), что ведет к высокой стоимости конечного устройства.

Известен способ прямого (одноэтапного) электрохимического нанесения наноструктур оксида кобальта непосредственно на измерительные электроды (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. 160-170). В способе гидроксид кобальта осаждают на электрод, выполненный из/или покрытый золотом, который является рабочим электродом. Осаждение проводят в трехэлектродной тefлоновой ячейке с насыщенным хлорсеребряным электродом в качестве электрода сравнения и платиновой фольгой в качестве вспомогательного электрода. Перед осаждением рабочий электрод промывают 10% раствором HCl и деионизированной водой, а далее высушивают в горячем воздухе. Для осаждения используют реагенты с чистой не менее ч.д.а. (чистый для анализа). Осаждение проводят из водного электролита, содержащего  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  в концентрации 0,1 моль/л, при pH 5,4-6 и потенциале  $E=-1$  В относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{нас.})}$ . В результате получают гидроксид кобальта. Дальнейшее преобразование гидроксида кобальта в оксидную фазу происходит при циклировании потенциала рабочего электрода в диапазоне от -0,1 до +0,5 В относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{нас.}}$  в водном растворе, содержащем КОН в концентрации 1,0 моль/л. Однако данный способ не использовали для изготовления хеморезистивного сенсора.

Таким образом, имеется проблема создания хеморезистора на основе наноструктур оксида кобальта электрохимическим методом с низкой себестоимостью в одноэтапном технологическом процессе.

Поставленная техническая проблема решается тем, что в способе изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида кобальта применяют электрохимический метод осаждения в емкости, оборудованной электродом сравнения и вспомогательным электродом, заполненной электролитом, содержащим нитрат-анионы и катионы кобальта, в которой наноструктуры оксида кобальта осаждают на диэлектрическую подложку, оборудованную полосковыми электродами, выполняющими роль рабочего электрода, путем приложения к рабочему электроду постоянного электрического потенциала в диапазоне от -0,5 до -1,1 В относительно электрода сравнения в течение 0,5-5 мин и температуре электролита в диапазоне 20-80°C, после чего подложку с осажденным слоем наноструктур оксида кобальта промывают дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре.

В качестве электролита используют водный раствор, содержащий  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  в концентрации 0,025-0,4 моль/л.

В качестве электрода сравнения используют насыщенный хлорсеребряный электрод.

В качестве электрода сравнения могут использовать каломельный, ртутно-сульфатный, оксидно-ртутный, обратимый водородный электрод или любой другой электрод сравнения с перерасчетом значений прикладываемых потенциалов.

Используют вспомогательный электрод, выполненный из проводящего инертного материала в виде стержня, пластины или сетки.

Используют емкость, выполненную из диэлектрического материала, инертного по отношению к компонентам раствора электролита.

Диэлектрическую подложку оборудуют двумя полосковыми электродами при изготовлении дискретного хеморезистора или набором полосковых электродов в количестве не менее четырех при изготовлении мультисенсорной линейки хеморезистивного типа.

Техническим результатом выполнения способа является хеморезистор, имеющий два измерительных электрода, в котором в качестве газочувствительного материала устройства используется слой из наноструктур оксида кобальта, у которого при нагреве до температур 150-270°C изменяется сопротивление под воздействием примесей органических паров в окружающем воздухе, или мультисенсорная линейка хеморезистивного типа, в которой количество измерительных электродов составляет не менее четырех; при этом слой, заключенный между каждой парой электродов, образует отдельный хеморезистивный элемент, а вся совокупность хеморезистивных элементов образует мультисенсорную линейку.

Описание предлагаемого изобретения представлено на фиг. 1-7, где на фиг. 1 представлена схема рабочей установки по электрохимическому осаждению наноструктур оксида кобальта на подложку, оборудованную набором металлических полосковых электродов, позициями обозначены: 1 - диэлектрическая подложка с набором металлических полосковых электродов, выполняющих роль рабочего электрода, 2 - полосковые электроды, 3 - вспомогательный электрод, 4 - электрод сравнения, 5 - водный электролит, 6 - потенциостат, 7 - персональный компьютер с программным обеспечением для работы с потенциостатом, 8 - нагревательный элемент с обратной связью, оборудованный датчиком температуры; на фиг. 2 - схема хеморезистора (а) и мультисенсорной линейки с тремя хеморезистивными элементами (б), позициями обозначены: 9 - терморезисторы для нагрева и контроля температуры газочувствительного слоя, 10 - слой наноструктур оксида кобальта; на фиг. 3 - изображения морфологии слоя наноструктур оксида кобальта, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии при разных увеличениях -  $\times 50000$  (а),  $\times 5000$  (б),  $\times 1000$  (в), штриховыми линиями показаны границы межэлектродной области.

ти, позициями обозначены: 11, 12 - области, соответствующие полосковым электродам, 13 - схема предлагаемого хеморезистора на основе слоя наноструктур оксида кобальта в межэлектродной области; на фиг. 4 - схема измерения отклика хеморезистора на основе наноструктур оксида кобальта, позициями обозначены: 14 - газосмесительный блок, предназначенный для генерации смеси тестового газа с воздухом, 15 - газопровод для подачи тестовой газовой смеси в камеру, содержащую хеморезистор, 16 - герметичная камера, 17 - хеморезистор или мультисенсорная линейка хеморезистивного типа, 18 - электроизмерительный блок, предназначенный для измерения сопротивления хеморезистора, 19 - газопровод, предназначенный для вывода тестовой газовой смеси из камеры, содержащей хеморезистор; на фиг. 5 - изменение сопротивления хеморезистора на основе наноструктур оксида кобальта, функционирующего при температуре 200°C, при воздействии паров изопропанола, концентрация 10 ppm (а) и 100 ppm (б), в смеси с сухим воздухом, и бензола, концентрация 100 ppm (в), в смеси с сухим воздухом; на фиг. 6 - зависимость отклика хеморезистора на основе наноструктур оксида кобальта к парам изопропанола, концентрация 100 ppm, в смеси с сухим воздухом от рабочей температуры; на фиг. 7 - результат обработки векторного сигнала мультисенсорной линейки хеморезистивного типа, изготовленной заявляемым способом, состоящей из пяти хеморезистивных элементов, к воздействию паров изопропанола и бензола, концентрация 100 ppm, в смеси с сухим воздухом.

Способ изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида кобальта электрохимическим методом осуществляют следующим образом.

Наноструктуры оксида кобальта осаждают электрохимическим методом на диэлектрическую подложку (фиг. 2, поз. 1), например из окисленного кремния или оксида алюминия, оборудованную полосковыми электродами (фиг. 2, поз. 2), например из золота или платины толщиной до 1 мкм, шириной в диапазоне 10-100 мкм и межэлектродным зазором в диапазоне 1-1000 мкм, которые выполняют роль рабочего электрода, к которому прикладывают электрический потенциал (фиг. 1, поз. 1, 2). При изготовлении дискретного хеморезистора используют подложку с нанесенными двумя полосковыми электродами (фиг. 2а), а при изготовлении мультисенсорной линейки хеморезистивного типа используют набор полосковых электродов в количестве не менее четырех (фиг. 2б). Осаждение проводят из водного электролита, содержащего нитрат-анионы и катионы кобальта (фиг. 1, поз. 5), который готовят путем добавки соли  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  в дистиллированную воду так, чтобы ее концентрация составляла 0,025-0,4 моль/л. Осаждение проводят в емкости, выполненной из диэлектрического материала, инертного по отношению к компонентам раствора электролита, например из стекла или политетрафторэтилена, которую заполняют электролитом. Кроме рабочего электрода в емкость с электролитом также помещают вспомогательный электрод, выполненный из проводящего инертного материала в форме стержня, пластины или сетки (фиг. 1, поз. 3), и электрод сравнения. Температуру электролита поддерживают в диапазоне 20-80°C. Нагрев электролита обеспечивают, например, с помощью нагревательной плиты, оборудованной датчиком температуры (фиг. 1, поз. 8). Осаждение наноструктур оксида кобальта проводят путем подачи на рабочий электрод постоянного электрического потенциала в диапазоне от -0,5 до -1,1 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода ( $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{нас}}$ ) сравнения (фиг. 1, поз. 4), либо каломельного, ртутно-сульфатного, оксидно-ртутного, обратимого водородного электрода или любого другого электрода сравнения с перерасчетом значений прикладываемых потенциалов. Электрический потенциал прикладывают к рабочему электроду при помощи потенциостата (фиг. 1, поз. 6) в течение 0,5-5 мин. Отмеченные диапазоны варьирования концентрации прекурсора, времени осаждения, потенциала и температуры электролита позволяют получить оксид кобальта в наноструктурированной морфологии. При этом нижние пределы значений обеспечивают минимальную плотность размещения синтезированных наноструктур оксида кобальта в зазоре между полосковыми электродами так, чтобы наноструктуры формировали резистивный контакт между полосковыми электродами. Верхние пределы значений параметров соблюдают, чтобы толщина синтезированных структур оксида кобальта оставалась в нанометровом диапазоне с целью эффективного проявления хеморезистивного эффекта. Значения как потенциала, так и времени процесса осаждения задают в управляющей программе потенциостата при помощи персонального компьютера (фиг. 1, поз. 7). После окончания процесса осаждения диэлектрическую подложку с полосковыми электродами и слоем наноструктур оксида кобальта промывают дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре.

Изготовленный хеморезистор помещают в камеру (фиг. 4, поз. 16), оборудованную вводом (фиг. 4, поз. 15) и выводом (фиг. 4, поз. 19) потока смеси детектируемых газов с воздухом, и экспонируют к потоку газовой смеси. В качестве измерительного сигнала используют сопротивление наноструктур оксида кобальта между полосковыми электродами, которое регистрируют стандартными схемами с помощью делителя или с помощью моста Уинстона, применяя соответствующий электроизмерительный блок. Величину хеморезистивного отклика  $S$  определяют как относительное изменение сопротивления в тестовом газе  $R_g$  по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере  $R_b$  в процентах:

$$S = \left( \frac{R_g}{R_b} - 1 \right) * 100\%$$

в случае, если в тестовом газе сопротивление возрастает по отношению к сопротивлению в опорной

атмосфере;

$$S = \left( \frac{R_b}{R_s} - 1 \right) * 100\%$$

в случае, если в тестовом газе сопротивление уменьшается по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере.

Хеморезистивный эффект в оксиде кобальта при нормальных условиях в обычной кислородосодержащей атмосфере определяется наличием на поверхности этого оксида хемосорбированных ионов ( $O^-$ ,  $O_2^-$  и  $O^{2-}$ ) кислорода, которые при адсорбции локализуют электроны из объема. Газы-восстановители, как, например, органические пары спиртов, реагируют с хемосорбированным кислородом или напрямую инжектируют электроны в полупроводник. В обоих случаях происходят процессы рекомбинации, которые ведут к уменьшению концентрации дырок в оксиде кобальта и, как следствие, к понижению проводимости или увеличению его сопротивления. Так как в наноструктурах соотношение между длиной Дебая, определяемой хемосорбированными ионами на поверхности, и толщиной металло-оксидной структуры гораздо больше, чем, например, в толстых слоях, то получаемые хеморезисторы обладают относительно высоким откликом к парам тестовых газовых смесей.

С целью увеличения селективности хеморезистивного отклика к виду газа этим способом изготавливают линейку хеморезисторов, для чего используют во время осаждения подложку, оборудованную измерительными электродами в количестве не менее четырех, так чтобы сформировать не менее трех хеморезистивных сегментов. При этом слой наноструктур оксида кобальта, заключенный между каждой парой электродов, образует отдельный хеморезистивный элемент (фиг. 3, поз. 13), а вся совокупность хеморезистивных элементов образует мультисенсорную линейку из  $i \in \{1, n\}$  элементов. В этом случае сопротивления этих элементов  $R_i$  или их хеморезистивный отклик  $S_i$  являются компонентами вектора  $\{R_1, R_2, R_3, \dots, R_n\}$  или  $\{S_1, S_2, S_3, \dots, S_n\}$ , различного для различных тестовых газов. Этот векторный сигнал хеморезистивной линейки при воздействии разных газов обрабатывают методами распознавания образов в рамках мультисенсорного подхода (Сысоев В.В., Мусатов В.Ю. Газоаналитические приборы "электронный нос"//Саратов: Сарат. гос. тех. ун-т. - 2011) с целью извлечения признаков, характеризующих тестовый газ, и идентифицируют его.

Таким образом, в результате осуществления данного способа получают хеморезистор или мультисенсорную линейку хеморезистивного типа на основе наноструктур оксида кобальта в рамках электрохимического метода.

#### Пример реализации способа

Описанный способ был реализован на примере изготовления мультисенсорной линейки хеморезистивного типа, являющейся более сложным устройством по сравнению с простым хеморезистором.

Мультисенсорная линейка хеморезистивного типа была изготовлена на основе мультиэлектродного чипа, который представлял собой диэлектрическую подложку (фиг. 2, поз. 1) из окисленного кремния с нанесенным на нее методом катодного распыления набором полосковых платиновых электродов, каждый толщиной около 1 мкм и шириной дорожки около 100 мкм с межэлектродным расстоянием 50-70 мкм (фиг. 2, поз. 2). По краям фронтальной стороны подложку оборудовали меандровыми полосками из платины (фиг. 2, поз. 9), служащими в качестве терморезисторов, которые были предназначены для контроля рабочей температуры во время функционирования хеморезистора. На тыльную сторону подложки наносили методом катодного распыления полосковые платиновые нагреватели меандрового типа, ширина дорожки 100 мкм, толщина - 1 мкм, с целью обеспечения рабочей температуры подложки до 300°C во время функционирования.

Наноструктуры оксида кобальта (фиг. 2, поз. 10) осаждали на полосковые электроды мультиэлектродного чипа (фиг. 1, поз. 1, 2) электрохимическим методом. Для проведения процесса осаждения равномерно на все полосковые электроды мультиэлектродного чипа последние были электрически соединены во время процесса и выполняли роль рабочего электрода. В качестве электролита (фиг. 1, поз. 5) использовали водный раствор соли  $Co(NO_3)_2$  в концентрации 0,1 моль/л. В стеклянную емкость, содержащую электролит, помещали мультиэлектродный чип, вспомогательный электрод в виде графитового стержня и насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения (фиг. 1, поз. 4,  $E_{Ag/AgCl_{нас.}} = 0,197$  В относительно стандартного водородного электрода сравнения). Температура электролита во время процесса осаждения составляла около 25°C.

На рабочий электрод при помощи потенциостата (Elins, Россия, фиг. 1, поз. 6) подавали постоянный потенциал, равный -1 В относительно потенциала насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения в течение 100 с. Потенциал и время осаждения контролировали с помощью программного обеспечения потенциостата на персональном компьютере (фиг. 1, поз. 7). После окончания процесса осаждения мультиэлектродный чип с осажденным слоем наноструктур оксида кобальта промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре.

На фиг. 3 показаны изображения поверхности слоя наноструктур оксида кобальта между двумя электродами хеморезистивного элемента, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Carl Zeiss AURIGA® (Германия). Как видно из фиг. 3в, оксид кобаль-

та представлен на полосковых электродах (фиг. 3, поз. 11, 12) в виде агломератов чешуек, толщиной порядка 50-100 нм. Данные наноструктуры образуют перколяционные дорожки между электродами.

Для проведения измерения хеморезистивного отклика мультиэлектродного чипа со слоем наноструктур оксида кобальта его размещали в камере из нержавеющей стали (фиг. 4, поз. 16), оборудованной вводом и выводом газового потока (фиг. 4, поз. 15, 19), и экспонировали к воздействию паров изопропанола, концентрация 10-100 ppm, и бензола, концентрация 100 ppm, в смеси с искусственным воздухом, генерируемых с помощью газосмесительного блока (фиг. 4, поз. 14). Сопротивления хеморезистивных элементов в мультисенсорной линейке измеряли последовательно с помощью электроизмерительной схемы (фиг. 4, поз. 18), включающей мультиплексор, с временем опроса 30 мсек на каждый хеморезистивный элемент. Рабочую температуру мультиэлектродного чипа на основе слоя наноструктур оксида кобальта устанавливали в диапазоне 150-270°C.

На фиг. 5 показан типичный отклик - изменение сопротивления одного хеморезистивного элемента из мультисенсорной линейки чипа, нагретого до 200°C, на основе наноструктур оксида кобальта к парам изопропанола, концентрация 10 ppm (а) и 100 ppm (б), в смеси с сухим воздухом, и бензола, концентрация 100 ppm (в), в смеси с сухим воздухом. Видно, что при воздействии органических паров сопротивление хеморезистора растет и обратимо уменьшается при их удалении. Отклик является воспроизводимым, устойчивым и превышает 3-кратную амплитуду электрического шума. Это позволяет рассматривать данный хеморезистор как пригодный для практического использования. Величина коэффициента газочувствительности, рассчитываемого как отношение хеморезистивного отклика  $S$  к концентрации газа  $C$ , для изопропанола составляет  $0,013-0,021 \text{ ppm}^{-1}$ , что сопоставимо с результатами, известными из научно-технической литературы для других хеморезисторов на основе оксида кобальта.

На фиг. 6 показана зависимость хеморезистивного отклика одного из сенсоров к парам изопропанола, концентрация 100 ppm, в смеси с сухим воздухом, в зависимости от рабочей температуры. Как видно из приведенной кривой, отклик наблюдается в диапазоне температур 150-270°C, а оптимальная температура с целью получения максимального хеморезистивного отклика у данного сенсора составляет около 200°C.

Совокупный векторный отклик мультисенсорной линейки хеморезистивного типа, изготовленной на основе мультиэлектродного чипа заявляемым способом, был сформирован из хеморезистивных откликов 5 хеморезистивных элементов линейки при воздействии органических паров изопропанола и бензола, и обработан методом линейного дискриминантного анализа (ЛДА). Результаты представлены на фиг. 7. Построенные кластеры данных, соответствующие векторным откликам мультисенсорной линейки к воздействию паров изопропанола и бензола, концентрация 100 ppm, в смеси с сухим воздухом, значительно удалены друг от друга, что дает возможность их технически разделить и селективно определить. Это позволяет не только детектировать данные газы (выполнить функцию сенсора), но и идентифицировать их (выполнить функцию газоанализатора).

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида кобальта электрохимическим методом характеризуется тем, что в емкости, оборудованной электродом сравнения и вспомогательным электродом, заполненной электролитом, содержащим нитрат-анионы и катионы кобальта, наноструктуры оксида кобальта осаждают на диэлектрическую подложку, оборудованную полосковыми электродами, выполняющими роль рабочего электрода, путем приложения к рабочему электроду постоянного электрического потенциала от -0,5 до -1,1 В относительно электрода сравнения в течение 0,5-5 мин и температуре электролита в диапазоне 20-80°C, после чего подложку с осажденным слоем наноструктур оксида кобальта промывают дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре.

2. Способ по п.1, характеризующийся тем, что в качестве электролита используют водный раствор, содержащий  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  в концентрации 0,025-0,4 моль/л.

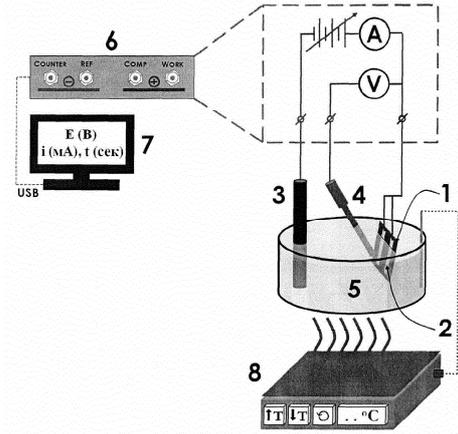
3. Способ по п.1, характеризующийся тем, что в качестве электрода сравнения используют насыщенный хлорсеребряный электрод.

4. Способ по п.1, характеризующийся тем, что в качестве электрода сравнения используют каломельный, ртутно-сульфатный, оксидно-ртутный, обратимый водородный электрод с перерасчетом значений прикладываемых потенциалов.

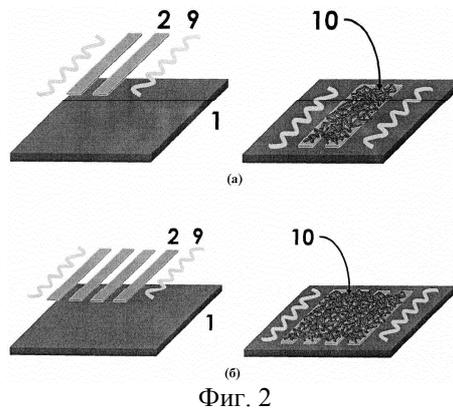
5. Способ по п.1, характеризующийся тем, что используют вспомогательный электрод, выполненный из проводящего инертного материала в виде стержня, пластины или сетки.

6. Способ по п.1, характеризующийся тем, что используют емкость, выполненную из диэлектрического материала, инертного по отношению к компонентам раствора электролита.

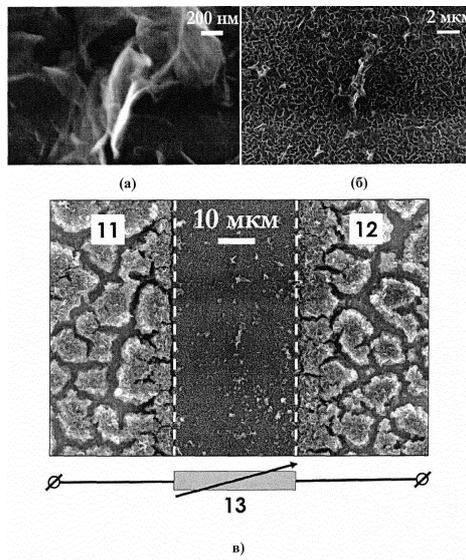
7. Способ по п.1, характеризующийся тем, что диэлектрическую подложку оборудуют двумя полосковыми электродами при изготовлении дискретного хеморезистора или набором полосковых электродов в количестве не менее четырех при изготовлении мультисенсорной линейки хеморезистивного типа.



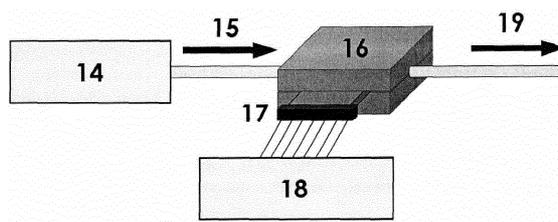
Фиг. 1



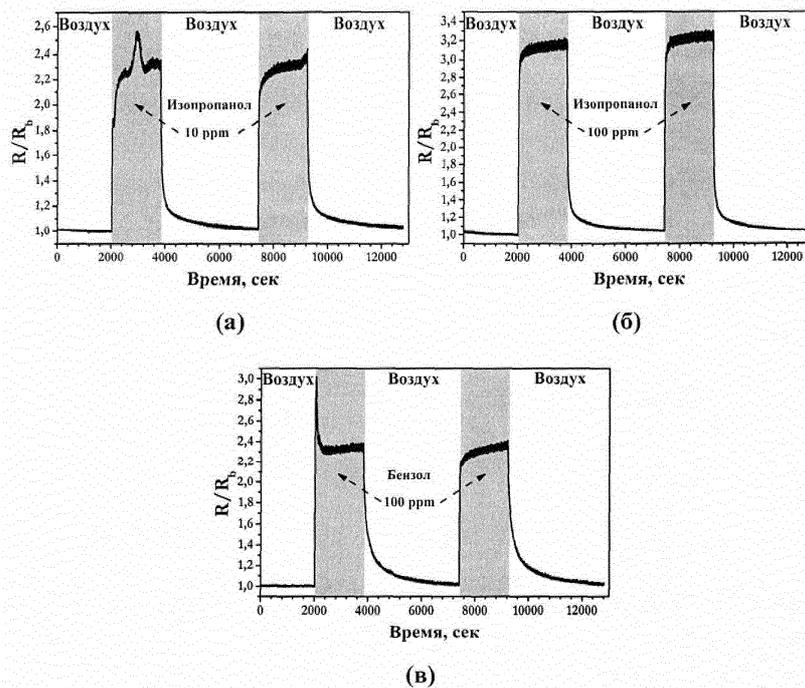
Фиг. 2



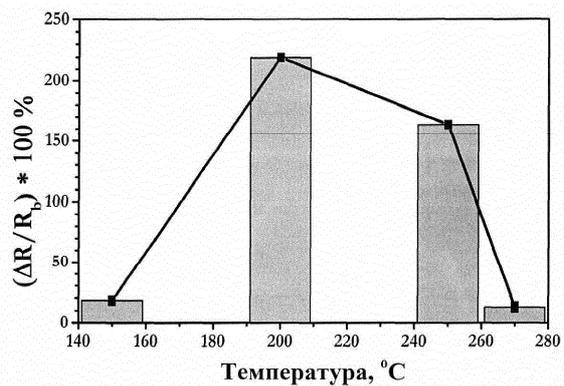
Фиг. 3



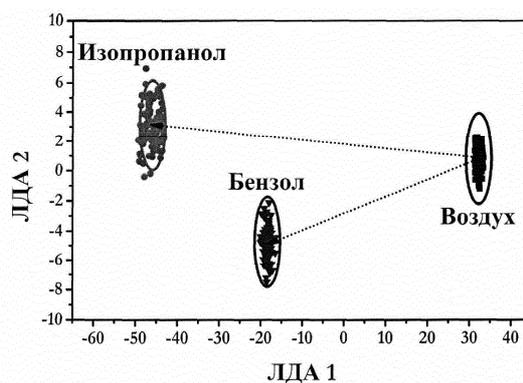
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

