

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034557**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.02.20

(51) Int. Cl. **G01N 27/12 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201800365

(22) Дата подачи заявки
2018.07.09

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

(31) **2018118756**

(56) EP-A2-2426484

(32) **2018.05.21**

JP-A-H085591

(33) **RU**

RU-C1-2509302

(43) **2019.11.29**

WO-A2-2002055762

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

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

(72) Изобретатель:

**Соломатин Максим Андреевич,
Сысоев Виктор Владимирович,
Федоров Федор Сергеевич (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 цинка в рамках электрохимического метода включает осаждение отмеченных наноструктур из водного электролита, содержащего $Zn(NO_3)_2$, 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 100-270°C, способный детектировать органические пары в низких концентрациях диапазона ppm. 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.

034557
B1

034557
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 века широко применяются для детектирования примесей в окружающей атмосфере, в первую очередь горючих газов (патент США US3695848). Самыми популярными материалами для изготовления хеморезисторов являются широкозонные полупроводники n-типа - 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). Причем изучение хеморезистивных свойств оксида цинка можно считать началом исследовательских разработок в области оксидных хеморезисторов (A new detector for gaseous components using semiconductive thin films / T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatahi // Anal. Chem. - 1962. - V. 34. - No. 11. - P. 1502-1503). У таких полупроводниковых материалов при воздействии газов-окислителей сопротивление возрастает, а при воздействии газов-восстановителей сопротивление уменьшается.

С 60-х гг. прошлого века выполнено достаточно много исследований и патентных разработок по созданию хеморезисторов на основе оксида цинка. Оксид цинка синтезируют различными методами, среди которых можно отметить магнетронное распыление (патент Китая CN102828156, патенты США US2005069457, US4358951) и химическое осаждение из парогазовой фазы (патент Китая CN102661979, патент США US2008006078).

В этих методах для синтеза слоя оксида цинка и формирования на его основе хеморезистора применяется достаточно дорогостоящее оборудование, что приводит к высокой себестоимости изготовленного сенсора.

Более дешевыми методами синтеза оксида цинка и изготовления на его основе хеморезистора являются осаждение оксида по золь-гель технологии (патент РФ RU2509302, патенты Китая CN104764772, CN102830139, CN102953059, патент Японии JP2004151019) и гидротермальный метод (патенты Кореи KR20130063366, KR20170135439, патенты Китая CN105424759, CN103675026, CN101281159, CN104730108, CN103364446, CN103713019, CN104849324, CN105891271, CN106442642, CN106966444, патенты Тайваня TW201226894, TW201142277).

Недостатками этих методов являются многостадийность изготовления конечного устройства - хеморезистора и относительно большие вариации его параметров в серии.

В последнее время также активно развиваются электрохимические методы синтеза оксида цинка, которые можно разделить на следующие группы. К первой группе относятся методы, использующие анодное окисление. Для примера можно отметить патент РФ RU2221748, в котором описан метод получения высокодисперсного оксида цинка из прокаленного при различных температурах порошка, полученного путем синтеза в водном растворе хлорида натрия в концентрации 2-5 мас.% приложением переменного синусоидального тока промышленной частоты 50 Гц с плотностью тока 1,0-2,0 А/см² к цинковому электроду при температуре 50-90°C. Подобный метод описан также в патенте Украины UA85965.

Во второй группе методов используют генерацию щелочной среды (увеличение pH) вблизи поверхности электрода. Данные методы хорошо развиты и предполагают различные режимы проведения процесса (гальваностатический, потенциостатический и другие, включая импульсный), а также различные электрохимические реакции, в которых генерируется щелочная среда (реакция выделения водорода, восстановление нитрат-ионов, восстановление пероксида водорода и т.д.). Так, например, для получения слоев оксида цинка в виде срастающихся у оснований наностержней используют катодное импульсное электрохимическое осаждение из водного нитратного электролита при температуре 55-65°C в течение 60 мин, используя потенциалы окисления и восстановления, равные соответственно -1,4 и -0,8 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения (патент РФ RU2641504). Похожий метод описан в патенте Китая CN101348931, в котором электрохимическое осаждение оксида цинка проводят в водном растворе, содержащем хлорид цинка в концентрации 0,0005-0,001 моль/л и хлорид калия в концентрации 0,1-0,8 моль/л, при напряжении от -0,8 до -1,1 В и температуре 60-80°C.

Большое количество патентов посвящено гальваностатическому или потенциостатическому осаждению оксида цинка из водных растворов его солей - нитратов, хлоридов и др., в том числе с добавлением декстрозы или сахарозы, а также с использованием других добавок. Так, например, в патенте Китая CN102220596 описывают потенциостатическое получение оксида цинка из электролита, содержащего KCl в концентрации 0,05-0,2 моль/л, ZnCl₂ в концентрации 2-7 ммоль/л и H₂O₂ в концентрации 3-8 ммоль/л, pH 6,7-7,5, при напряжении от 0,8 до 1,5 В в течение 1-5 ч. В патенте США US6544877 описан потенциостатический метод получения тонкой пленки оксида цинка из водного электролита с концентрацией нитрат-ионов от 0,002 до 3,0 моль/л и концентрацией ионов цинка не менее 0,05 моль/л, с добавлением сахарозы (от 500 до 1 г/л) и декстрина (от 10 до 0,01 г/л) при плотности тока от 2 до 100 мА/см² и температуре 60°C. В патенте Германии DE102008029234 предложен способ электрохими-

ческого осаждения оксида цинка из водных растворов $Zn(NO_3)_2$ и NH_4NO_3 в мольном соотношении от 10:1 до 130:1 при значении pH от 4,2 до 6,4. Концентрация нитрата цинка составляет от 1 до 20 ммоль/л, а потенциалы осаждения составляют от -1,2 до -1,8 В относительно платинового электрода сравнения. Осаждение проводят в интервале температур от 60 до 90°C в течение времени от нескольких минут до 20 ч. Для осаждения используют различные подложки, в частности FTO ($SnO_2:F$), ITO ($SnO_2:In$), Au, Ag, полимер с проводящим покрытием или Si. К данной группе можно отнести и другие патенты, например патенты Китая CN101113533, CN102485653, CN102485960, CN103074658, CN106591913, CN107460514, патент Японии JP2000219512, патент Малайзии MY154366, патент Тайваня TW201024474, патент США US2009011224, в которых осаждение оксида цинка проводят электрохимическим методом из раствора, содержащего соли цинка, за счет генерации щелочной среды вблизи электрода при пропускании тока (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).

Все описанные методы не использовались для изготовления хеморезистора. Тем не менее, используя электрохимические методы, возможно изготовление и хеморезистивных элементов на основе оксида цинка.

Имеется способ изготовления хеморезистора на основе оксида цинка, осажденного электрохимическим способом поверх графена (патент Китая CN104764779). В данном способе в начале синтезируют графеновый слой методом химического осаждения из газовой фазы на подложку из пористого металла, после чего металл растворяют и переносят пористый графеновый слой на гибкий субстрат. Затем проводят электрохимическое осаждение оксида цинка поверх графена, который служит в качестве рабочего электрода, с использованием платины в качестве противоиэлектрода и хлорсеребряного электрода сравнения. До осаждения полученный пористый графеновый слой пропитывается раствором хлорида калия; осаждение ведется из раствора, содержащего ионы цинка. Осаждение проводят при пониженных температурах. Значения потенциалов, плотности тока, использованного заряда и времени процесса не указаны. После электрохимического осаждения полученный оксидный материал высушивают и наносят измерительные электроды для завершения изготовления хеморезистора.

Недостатками данного метода являются многостадийность и сложность изготовления структуры. Изготовление графенового слоя требует вакуумного оборудования и высоких температур, а также чистых реагентов. Необходимо соблюдение условий повышенной чистоты при различных технологических операциях, применяемых в данном способе. Все это ведет к повышенной стоимости конечного хеморезистора.

Имеется способ изготовления хеморезистора, чувствительного к парам оксида азота, на основе наноструктурированного слоя оксида цинка, изготовленного методом электрохимического осаждения (*Electrochemical deposition of ZnO nanostructures onto porous silicon and their enhanced gas sensing to NO_2 at room temperature* / D. Yan, M. Hu, S. Li et al // *Electrochimica Acta*. - V. 115. - 2014. - P. 297-305). Способ включает электрохимическое травление монокристаллического кремния р-типа в двухсекционной ячейке, который используется в качестве подложки, на которую наносят слой платины толщиной 100 нм с помощью магнетронного напыления для создания омического контакта. Далее данную подложку помещают в трехэлектродную ячейку, заполненную электролитом - водным раствором, содержащим $ZnCl_2$ в концентрации 0,005 моль/л и KCl в концентрации 0,1 моль/л, и используют в качестве рабочего электрода, на который осаждают оксид цинка. Противоелектродом служит платиновая сетка, а электродом сравнения - насыщенный каломельный электрод. Процесс потенциостатического осаждения проводят в течение 1 ч при приложении потенциала -0,9 В с барботированием воздуха через раствор. pH электролитов устанавливают в диапазоне 6-7. После осаждения полученное покрытие промывают деионизованной водой и высушивают на воздухе. Для создания хеморезистора на поверхность слоя оксида цинка напыляют два квадратных платиновых электрода размерами 3×3 мм. Данный хеморезистор чувствителен к оксиду азота (NO_2). Величина коэффициента газочувствительности, рассчитываемого как отношение хеморезистивного отклика S к концентрации газа C, для оксида азота находится в диапазоне 0,1-4,75 ppm⁻¹. Хеморезистор имеет отклик также к NH_3 и H_2S . Коэффициенты газочувствительности хеморезистора к этим газам составляют примерно 0,02-0,2 и 0,02-0,05 ppm⁻¹ соответственно. Коэффициенты газочувствительности к парам спиртов (метанолу, этанолу и ацетону) составляют менее 0,001 ppm⁻¹.

Также известен способ изготовления хеморезистора, чувствительного к оксиду азота, на основе оксида цинка, изготовленного в рамках электрохимического осаждения (*Low temperature electrochemical deposition of nanoporous ZnO thin films as novel NO_2 sensors* / S. Bai, C. Sun, T. Guo et al. // *Electrochimica Acta*. - V. 90. - 2013. - P. 530-534). В этом способе электрохимическое осаждение оксида цинка проводят на титановую подложку из водного раствора, содержащего $ZnCl_2$ в концентрации 0,005 моль/л и KCl в концентрации 0,1 моль/л, с добавкой эозина (краситель), концентрацию которого варьируют от 0 до 75×10^{-6} моль/л для получения гибридной тонкой пленки "ZnO/краситель". Титановую подложку используют в качестве рабочего электрода. Во время осаждения подложку вращают со скоростью 500 об/мин. В качестве электрода сравнения используют насыщенный каломельный электрод, а в качестве противоиэлектрода - цинковую проволоку. Осаждение проводят при приложении электрического потенциала, равного -1,1 В, в течение 30 мин. Температуру раствора поддерживают равной 70°C. После осаждения на

поверхность осажденного слоя оксида цинка напыляют два платиновых электрода для создания хеморезистора. Полученный хеморезистор имеет чувствительность к NO_2 , CO и CH_4 , концентрация 40 ppm. Коэффициент газочувствительности составляет 7-14, менее 10 и менее $0,5 \text{ ppm}^{-1}$ к указанным газам соответственно.

В рассмотренных двух способах измерительные электроды хеморезистора наносят поверх синтезированного наноструктурированного слоя оксида цинка, что может вести к образованию неомических контактов и барьеров Шоттки, особенно при массовом изготовлении таких устройств.

Таким образом, имеется проблема создания хеморезистора на основе наноструктур слоя оксида цинка с низкой себестоимостью электрохимическим методом в одноэтапном технологическом процессе непосредственно на измерительных электродах.

Поставленная техническая проблема решается тем, что в способе изготовления хеморезистора на основе наноструктур слоя оксида цинка применяют электрохимический метод осаждения в емкости, оборудованной электродом сравнения и вспомогательным электродом, заполненной электролитом, содержащим нитрат-анионы и катионы цинка, в которой наноструктуры оксида цинка 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 100-200 с и температуре электролита в диапазоне $60-80^\circ\text{C}$, после чего подложку с осажденным наноструктурированным слоем оксида цинка промывают дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре.

В качестве электролита используют водный раствор, содержащий $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в концентрации $0,1-0,4$ 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 цинка, у которого при нагреве до температур $200-350^\circ\text{C}$ изменяется сопротивление под воздействием примесей органических паров в окружающем воздухе, и/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, на которых показано:

на фиг. 1 - схема рабочей установки по электрохимическому осаждению наноструктур оксида цинка 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 - наноструктурированный слой оксида цинка;

на фиг. 3 - изображения морфологии наноструктурированного слоя оксида цинка, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии при разных увеличениях: $\times 50000$ (а, б), $\times 1000$ (в), штриховыми линиями показаны границы межэлектродной области, позициями обозначены: 11, 12 - области, соответствующие полосковым электродам, 13 - схема предлагаемого хеморезистора на основе наноструктур оксида цинка в межэлектродной области;

на фиг. 4 - схема измерения отклика хеморезистора на основе наноструктур оксида цинка, 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 цинка, функционирующего при температуре 270°C, при воздействии паров изопропанола, концентрация 10 ppm (а) и 100 ppm (б), в смеси с сухим воздухом, и бензола, концентрация 10 ppm (в) и 100 ppm (г), в смеси с сухим воздухом;

на фиг. 6 - зависимость отклика хеморезистора на основе наноструктур оксида цинка к изопропанолу, 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 10 ppm (а) и 100 ppm (б), в смеси с сухим воздухом.

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

Наноструктуры оксида цинка 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 цинка (фиг. 1, поз. 5), который изготавливают путем добавки $Zn(NO_3)_2$ в дистиллированную воду так, чтобы его концентрация составляла 0,1-0,4 моль/л. Осаждение проводят в емкости, выполненной из диэлектрического материала, инертного по отношению к компонентам раствора электролита, например, из стекла или тефлона, 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 с постоянным значением из диапазона 60-80°C. Нагрев электролита обеспечивают, например, с помощью нагревательной плиты, оборудованной датчиком температуры (фиг. 1, поз. 8). Осаждение наноструктурированного слоя оксида цинка проводят путем подачи на рабочий электрод постоянного электрического потенциала в диапазоне от -0,5 до -1,1 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода ($Ag/AgCl_{нас}$) сравнения (фиг. 1, поз. 4), либо каломельного, ртутно-сульфатного, оксидно-ртутного, обратимого водородного электрода, либо любого другого электрода сравнения с перерасчетом значений прикладываемых потенциалов. Электрический потенциал прикладывают к рабочему электроду при помощи потенциостата (фиг. 1, поз. 6) в течение 100-200 с. Отмеченные диапазоны варьирования концентрации прекурсоров, времени осаждения, потенциала и температуры электролита позволяют получить слой оксида цинка в наноструктурированной морфологии. При этом нижние пределы значений обеспечивают минимальную плотность размещения наноструктур синтезированного слоя оксида цинка в зазоре между полосковыми электродами так, чтобы наноструктуры формировали резистивный контакт между полосковыми электродами. Верхние пределы значений параметров соблюдают, чтобы толщина синтезированных структур оксида цинка 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 наноструктурированным слоем оксида цинка 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 наноструктурированного слоя оксида цинка 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;

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

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

Хеморезистивный эффект в оксиде цинка 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 и уменьшают проводимость слоя оксида цинка. Газы-восстановители, например органические пары спиртов, реагируют с хемосорби-

рованным кислородом, возвращая локализованные электроны в объем или напрямую инжектируют электроны в полупроводник. В обоих случаях увеличивается концентрация свободных носителей заряда, что приводит к увеличению проводимости или уменьшению сопротивления слоя оксида цинка. 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 мультисенсорную линейку хеморезистивного типа, 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 наноструктурированный слой оксида цинка, 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 мультисенсорной линейки хеморезистивного типа 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 цинка 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 неё 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 цинка (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, содержащий $Zn(NO_3)_2$ 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 80°C. Нагрев электролита и поддержание рабочей температуры обеспечивали при помощи нагревательной плиты, оборудованной датчиком температуры (фиг. 1, поз. 8).

На рабочий электрод при помощи потенциостата (фиг. 1, поз. 6) Elins (Россия) подавали постоянный потенциал, равный -1 В относительно потенциала насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения, в течение 150 секунд. 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 наноструктурированным слоем оксида цинка промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре.

На фиг. 3 показаны изображения поверхности наноструктурированного слоя оксида цинка между двумя электродами хеморезистивного элемента, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Carl Zeiss AURIGA (Германия). Как видно из фиг. 3а, оксид цинка представлен в межэлектродном пространстве в виде цилиндрических наноструктур толщиной и диаметром порядка 100 нм и 200 нм, соответственно. При этом вблизи электродов плотность размещения наноструктур увеличивается (фиг. 3б), и они представляют собой агломераты наноструктур различной морфологии, в том числе наносфер диаметром порядка 200 нм. Данные наноструктуры образуют перколяционные дорожки между электродами (фиг. 3в, поз. 11, 12).

Для проведения измерения хеморезистивного отклика мультисенсорной линейки с нанесенным слоем наноструктур оксида цинка чип 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 па-

ров изопропанола, концентрация 10-100 ppm, и бензола, концентрация 10-100 ppm, в смеси с искусственным сухим 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 мс на каждый хеморезистивный элемент. Рабочую температуру мультисенсорной линейки на основе наноструктур оксида цинка устанавливали из диапазона 100-270°C.

На фиг. 5 показан типичный отклик - изменение сопротивления одного хеморезистивного элемента из мультисенсорной линейки, нагретой до 270°C, на основе наноструктур оксида цинка, к парам изопропанола, концентрация 10 ppm (а) и 100 ppm (б), в смеси с сухим воздухом и бензола, концентрация 10 ppm (в) и 100 ppm (г), в смеси с сухим воздухом. Видно, что при воздействии органических паров сопротивление хеморезистора уменьшается и обратимо растет 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 $0,28-2,44 \text{ ppm}^{-1}$, что сопоставимо с результатами, известными из научнотехнической литературы для других хеморезисторов на основе оксида цинка.

На фиг. 6 показана зависимость хеморезистивного отклика одного из хеморезистивных элементов из мультисенсорной линейки к парам изопропанола, концентрация 100 ppm, в смеси с сухим воздухом от рабочей температуры. Как видно из приведенной кривой, в диапазоне температур свыше 100°C наблюдается высокий хеморезистивный отклик. Учитывая имеющиеся многочисленные публикации в научнотехнической литературе, диапазон рабочих температур составляет до 350°C (Zinc oxide nanostructures for NO₂ gas-sensor applications: a review / R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A. Umar // Nano-Micro Letters. - V. 7. - Iss. 2. - 2015. - P. 97-120).

Совокупный векторный отклик мультисенсорной линейки хеморезистивного типа, изготовленной заявляемым способом, был сформирован из откликов трех хеморезистивных элементов мультисенсорной 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 10 ppm (а) и 100 ppm (б), 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 цинка электрохимическим методом, характеризующийся тем, что в емкости, оборудованной электродом сравнения и вспомогательным электродом, заполненной электролитом, содержащим нитрат-анионы и катионы цинка, наноструктуры оксида цинка 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 100-200 с и температуре электролита в диапазоне 60-80°C, после чего подложку с осажденным наноструктурированным слоем оксида цинка промывают дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре.

2. Способ по п.1, характеризующийся тем, что в качестве электролита используют водный раствор, содержащий Zn(NO₃)₂ в концентрации 0,1-0,4 моль/л.

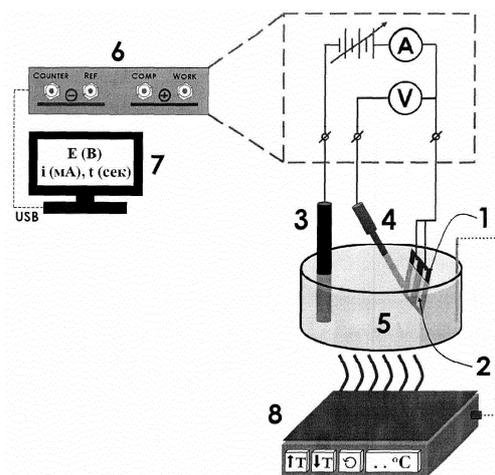
3. Способ по п.1, характеризующийся тем, что в качестве электрода сравнения используют насыщенный хлорсеребряный электрод.

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.

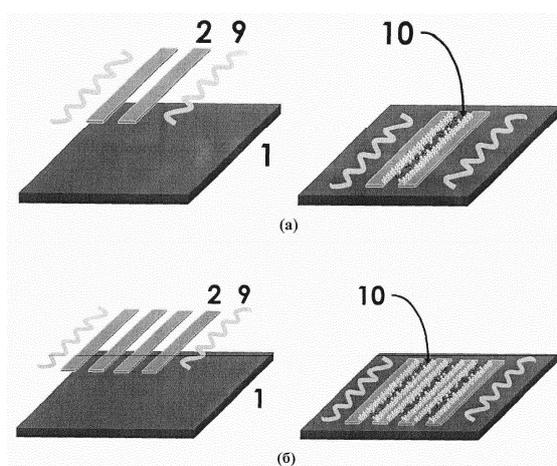
5. Способ по п.1, характеризующийся тем, что используют вспомогательный электрод, выполненный из проводящего инертного материала в виде стержня, пластины или сетки.

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

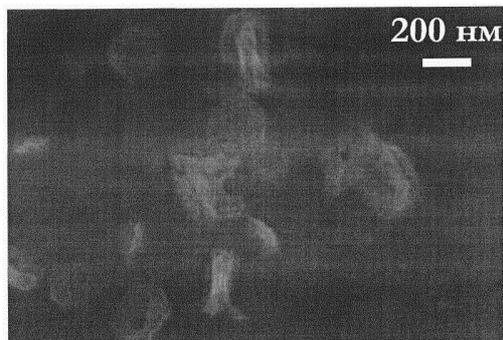
7. Способ по п.1, характеризующийся тем, что диэлектрическую подложку оборудуют двумя полосковыми электродами при изготовлении дискретного хеморезистора или набором полосковых электродов в количестве не менее четырех при изготовлении мультисенсорной линейки хеморезистивного типа.



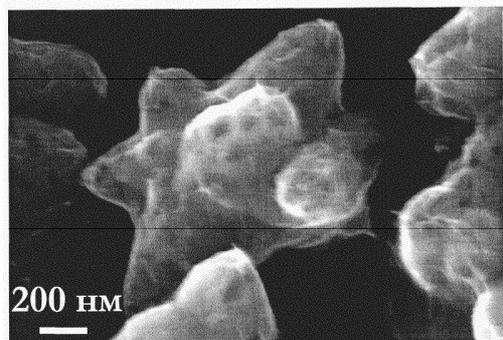
Фиг. 1



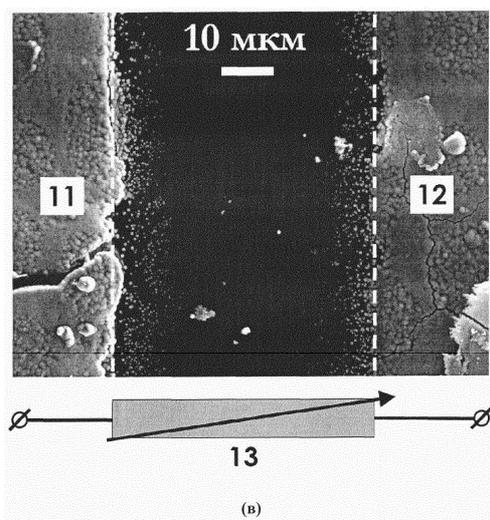
Фиг. 2



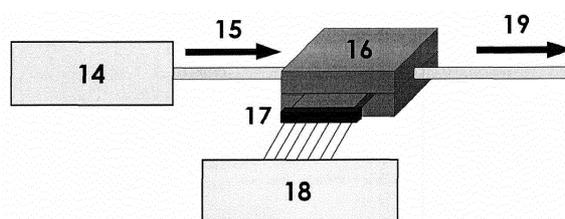
(a)



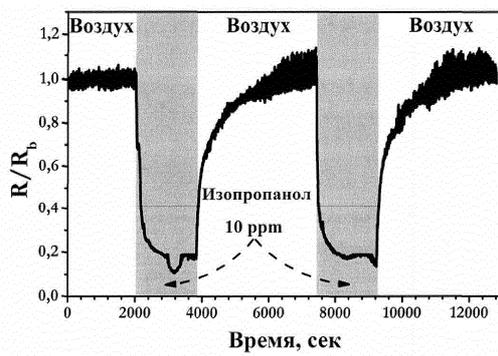
(б)



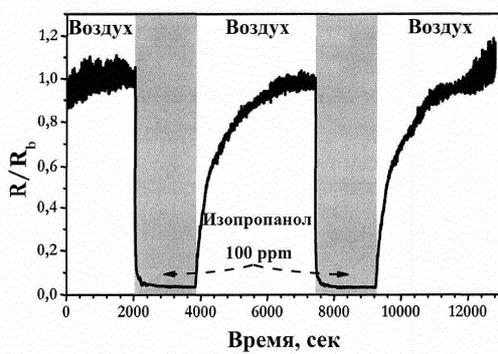
Фиг. 3



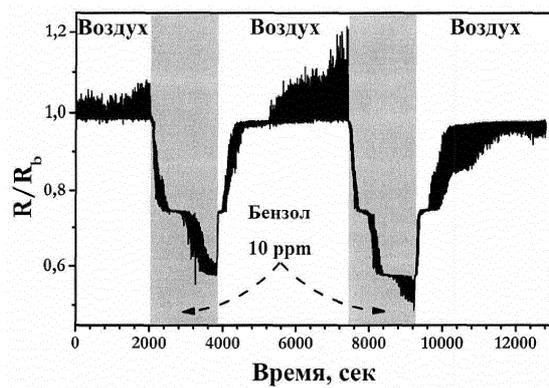
Фиг. 4



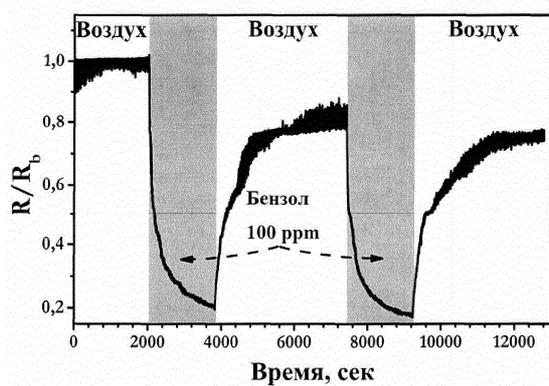
(a)



(б)

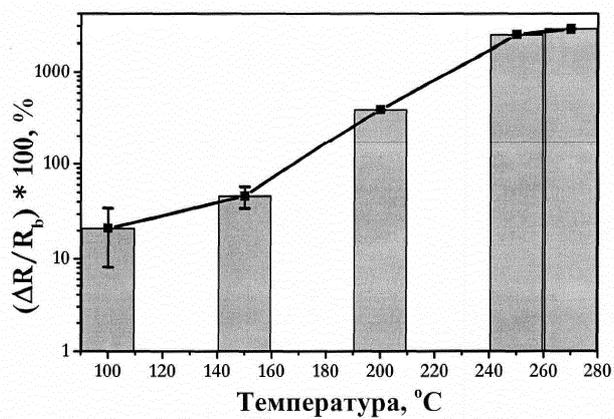


(в)

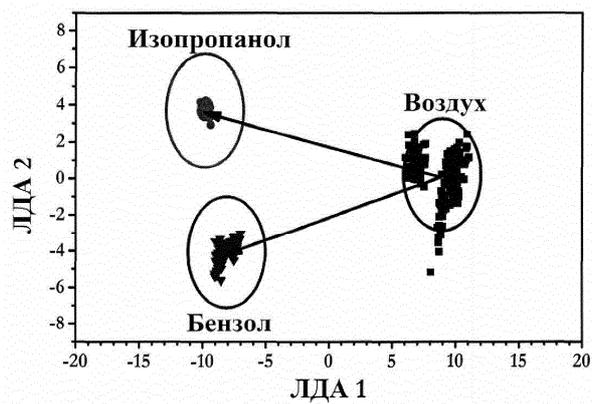


(г)

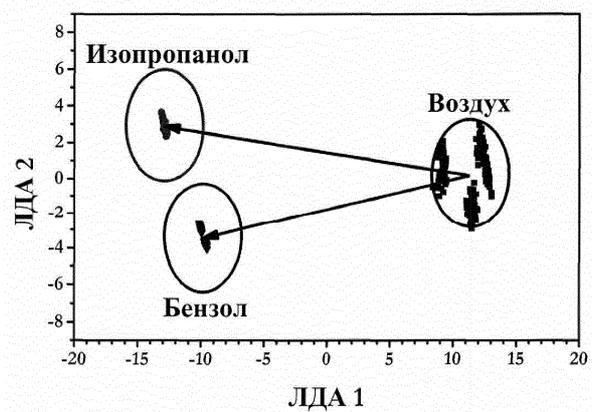
Фиг. 5



Фиг. 6



(а)



(б)

Фиг. 7

