

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **036831**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.12.24**(51) Int. Cl. **G01N 27/12 (2006.01)**  
**B82Y 40/00 (2011.01)**(21) Номер заявки  
**201900365**(22) Дата подачи заявки  
**2019.08.01****(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОГО МУЛЬТИСЕНСОРНОГО ЧИПА НА ОСНОВЕ ИЕРАРХИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА**(43) **2020.12.18**(96) **2019000078 (RU) 2019.08.01**(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ "САРАТОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. ГАГАРИНА Ю.А." (СГТУ  
ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А.) (RU)**

(56) KR-A-20140118263

Лянгузов Н.В., Ступко М.Ю., Николаев А.Л., Кайдашев Е.М., Селективный рост массивов наностержней ZnO гидротермальным методом на кремнии, ИНЖЕНЕРНЫЙ ВЕСТНИК ДОНА, 2012. №1 (19), с 352-355.

SADULLAH ÖZTÜRK, NECMETTIN KILINÇ, ZAFER ZIYA ÖZTÜRK, Fabrication of ZnO nanorods for NO2 sensor applications: Effect of dimensions and electrode position, Journal of Alloys and Compounds, 2013, Volume 581, Pages 196-201, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.063>.CN-A-109580726  
CN-A-109030578(72) Изобретатель:  
**Семенова Анастасия Александровна,  
Варежников Алексей Сергеевич (RU),  
Юхновец Олеся (KZ), Налимова  
Светлана Сергеевна, Максимов  
Александр Иванович, Мошников  
Вячеслав Алексеевич, Сысоев Виктор  
Владимирович (RU)**

(57) Изобретение относится к области сенсорной техники и нанотехнологий, в частности к разработке мультисенсорных линеек хеморезистивного типа, используемых для селективного детектирования газов. Способ изготовления хеморезистора на основе иерархических наноструктур оксида цинка включает формирование гидротермальным синтезом отмеченных наноструктур из раствора, содержащего катионы цинка, прекурсор гидроксогрупп и поверхностно-активные вещества, на диэлектрическую подложку, оборудованную набором компланарных полосковых электродов. Способ позволяет изготовить с низкой себестоимостью газоаналитический мультисенсорный чип, функционирующий при температурах 200-350°C, способный селективно детектировать органические пары.

**B1****036831****036831****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). Базовая структура таких сенсоров, как правило, основана на подложке, на которую наносят измерительные электроды, между которыми помещают сенсорный (или газочувствительный) материал. Самыми популярными материалами для изготовления хеморезисторов являются широкозонные полупроводники п-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/Т. Seiyama, А. Kato, К. Fujiishi, М. Nagatahi//Anal. Chem. - 1962. -V. 34. - № 11. -P. 1502-1503). У таких полупроводниковых материалов при воздействии газов-окислителей сопротивление возрастает, а при воздействии газов-восстановителей сопротивление уменьшается.

С 60-хх 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 CN 102828156, патенты США US 2005069457, US 4358951) и химическое осаждение из парогазовой фазы (патент Китая CN 102661979, патент США US 2008006078).

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. Поэтому в последнее время с целью снижения стоимости производства используют другие методы.

Так, значительно более простыми методами изготовления хеморезистивных элементов являются электрохимические (Патент Китая CN 104764779; Electrochemical deposition of ZnO nanostructures onto porous silicon and their enhanced gas sensing to NO<sub>2</sub> at room temperature/D. Yan, M. Hu, S. Li et al.//Electrochimica Acta. - V. 115. - 2014. - P. 297-305; Low temperature electrochemical deposition of nanoporous ZnO thin films as novel NO<sub>2</sub> sensors/S. Bai, C. Sun, T. Guo et al.//Electrochimica Acta. - V. 90. - 2013. -P. 530-534).

В отмеченных 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.

Другим методом синтеза оксида цинка и изготовления на его основе хеморезистивных элементов является осаждение оксида по золь-гель технологии (патент РФ RU 2509302, патенты Китая CN 104764772, CN 102830139, CN 102953059, патент Японии JP 2004151019). Особенностью данного метода является многостадийность изготовления конечного устройства - хеморезистора и относительно большие вариации его параметров в серии, что ограничивает его применение.

Наиболее востребованным в настоящее время методом синтеза оксида цинка для применения в хеморезисторах является гидротермальный, который основан на кристаллизации кристаллов из раствора (Baruah, S. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures/S. Baruah, J. Dutta//Sci. Technol. Adv. Mater.-2009. - V.10.- 013001). В ряде патентных разработок описано изготовление хеморезисторов на основе этого метода.

Так, в корейском патенте KR 101351551 описан способ изготовления газового сенсора на основе пористой пленки оксида цинка, который заключается в нанесении методом атомно-слоевого осаждения или гидротермальным методом оксида цинка на кремниевое нановолокно, сформированное на подложке для образования нановолокна из оксида цинка толщиной слоя 150-160 нм, контактирование нановолокна из оксида цинка с деионизованной водой для образования в нем пористой структуры при комнатной температуре и формирование электрода на нановолокне из оксида цинка.

В китайском патенте CN 105424759 описан способ изготовления газового сенсора на основе нанотрубок оксида цинка, который заключается в подготовке раствора на основе щелочи для выращивания массива нанотрубок ZnO, в котором массовые доли цинка и щелочи составляют 0,5%, помещении в данный раствор керамической пластины из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которую растворяют в два этапа, первый - при температуре 95-105°C в течение 8-16 ч, а второй - при температуре 50°C в течение 5-10 ч с центрифугированием образца для получения белого порошка. Затем порошок высушивают в сушильном шкафу при 40-80°C для получения массива нанотрубок ZnO. Полученный оксид цинка в виде нанотрубок равномерно наносят на керамическую трубку, которую разваривают, помещают в корпус и выдерживают при температуре 100-300°C для изготовления газового сенсора.

В китайском патенте CN 103675026 описан способ изготовления газового сенсора на основе само-

организуемых микро- и наноструктур оксида цинка, который включает на первой стадии приготовление водного раствора бромид цетилтриметиламмония в концентрации от 0 до 1,1 М, добавление к раствору 1-5 ммоль прекурсора цинка и 1-5 г аскорбиновой кислоты, нагревание раствора до 50-90°C с перемешиванием в течение 10-50 мин, добавление раствора гидроксида натрия или гидроксида калия в концентрации 1-5 М для протекания реакции при комнатной температуре в течение 0,5-20 мин и центрифугирование образца для получения белого порошка. Полученный белый порошок высушивают в печи при температуре 40-80°C, после этого этапа образуются самоорганизующиеся микро- и наноструктуры оксида цинка. Порошок микро- и наноструктур оксида цинка помещают в спирт или воду для формирования суспензии, которую наносят равномерно поверх керамической трубки, предварительно обработанной деионизованной водой, ацетоном и хлороформом. Затем разваривают трубку в корпус и герметизируют при прогревании при температуре 100-300°C в течение 3-15 дней для предварительного старения изготовленного газового сенсора.

Бликие способы (аналоги) изготовления газовых сенсоров на основе чистого и допированного оксида цинка описаны также в корейском патенте KR 20170135439, патентах Китая CN 101281159, CN 104730108, CN 103364446, CN 103713019, CN 104849324, CN 105891271, CN 106442642, CN 106966444, патентах Тайваня TW 201226894, TW 201142277 и др.

Формирование в предложенных способах оксидного материала в виде наноструктур с развитой поверхностью позволяет получить высокую газочувствительность сенсорных элементов. Тем не менее, общим недостатком газовых сенсоров хеморезистивного типа, изготовленных данными способами, является отсутствие селективности их отклика к воздействию данного газа.

Известным решением для повышения селективности является объединение газовых сенсоров в сборки или мультисенсорные линейки, совокупный сигнал которых является селективным при соответствующем выборе сенсорных элементов (Gardner J.W. A brief history of electronic noses/J.W. Gardner, P.N. Bartlett//Sensors & Actuators B. - 1994. - V. 18. - P. 211-221). При этом с целью массового производства и миниатюризации мультисенсорные линейки формируют на отдельном чипе (Сысоев В.В., Мусатов В.Ю. Газоаналитические приборы "электронный нос"/Саратов: Сарат. гос. тех. ун-т. - 2011. - 100 с).

Так, известен мультисенсорный чип, включающий набор хеморезистивных сегментов из полупроводникового металлооксидного слоя, нанесенного на подложку методом магнетронного распыления и сегментированного компланарными электродами (патент США US 5783154). Измерительным сигналом является набор сопротивлений, считываемых между каждой парой электродов. Разновидностью данного подхода является разработка чипа, в котором измеряется не распределение сопротивлений, а распределение электрического потенциала, приложенного к металлооксидному слою (патент РФ RU2392614).

Недостатком данных конструкций является необходимость использования дорогостоящего вакуумного оборудования для нанесения хеморезистивного металлооксидного слоя, что ведет к повышенной стоимости конечного устройства.

Известны также подобные конструкции газоаналитического чипа, в которых хеморезистивными элементами являются металлооксидные нановолокна (патент США US 8443647, патент Кореи KR 20140103816), вискеры титаната калия (патент РФ RU 2625543) и мембраны нанотрубок диоксида титана (патент РФ RU2641017). При изготовлении данных чипов синтез хеморезистивных материалов в виде нановолокон, вискероидов или нанотрубок и их нанесение на подложку чипа, сегментированную компланарными электродами, представляют собой отдельные этапы изготовления, что предьявляет повышенные требования к чистоте производства и приводит к повышенной стоимости конечного устройства. Также известен способ изготовления газового мультисенсора кондуктометрического типа на основе оксида олова (патент РФ RU2626741), в котором слой оксида олова в виде нанокристаллов осаждают с помощью циклической вольтамперометрии на диэлектрическую подложку, оборудованную полосковыми сенсорными электродами, выполняющими роль рабочего электрода, из раствора  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{NaNO}_3$ .

С целью изготовления подобного газоаналитического мультисенсорного чипа на основе оксида цинка известен способ (прототип), описанный в патенте РФ №2684423, в котором слой наноструктурированного компактного слоя оксида цинка формируют электрохимическим осаждением на диэлектрической подложке, оборудованной 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°C, после чего подложку с осажденным наноструктурированным слоем оксида цинка промывают дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре.

Данный метод позволяет изготовить газоаналитический мультисенсорный чип на основе слоя оксида цинка. Однако при электрохимическом осаждении структуры оксида цинка растут в первую очередь на электродах чипа и заполнение межэлектродных зазоров не контролируется в полной мере. Поэтому применение гидротермального метода для осаждения наноструктур  $\text{ZnO}$  на полосковые электроды мультисенсорного чипа и формирование газоаналитического чипа представляется более удобным для управления технологическим процессом.

Таким образом, имеется проблема создания селективного газоаналитического мультисенсорного

чипа, хеморезистивные элементы которого выполнены на основе наноструктур оксида цинка, синтезированного в рамках низкотемпературного гидротермального метода.

Поставленная техническая проблема решается тем, что в способе изготовления газоаналитического мультисенсорного чипа, включающего диэлектрическую подложку, на фронтальную сторону которой наносят набор компланарных полосковых электродов из благородного металла, наноструктурированный слой оксида цинка и тонкопленочные терморезисторы, а на обратную сторону - набор тонкопленочных меандровых нагревателей, для осаждения наноструктур оксида цинка на фронтальную сторону подложки наносят затравочный слой из наночастиц оксида цинка (этап 1), отжигают подложку при температуре 300-400°C на воздухе в течение 1-10 мин, помещают подложку в раствор с  $pH=5,9-7,5$ , содержащий катионы цинка, прекурсор гидроксогрупп и поверхностно-активное вещество в соотношении 1:1:0,008 и выдерживают при температуре 80-90°C в течение 40-90 мин (этап 2), в результате чего на подложке формируют иерархический слой наностержней оксида цинка, который промывают дистиллированной водой и отжигают при температуре 300-400°C в течение 0,5-2 ч (этап 3).

При нанесении затравочного слоя из наночастиц оксида цинка используют процессы центрифугирования растворов солей цинка, электрохимической эпитахии, жидкофазного ионного осаждения, осаждения из газовой фазы, которые позволяют сформировать центры роста наностержней ZnO, обладающих адгезионной прочностью к диэлектрической подложке.

Для формирования раствора в качестве прекурсоров катионов цинка используют соли цинка, в качестве прекурсора гидроксогрупп используют гидроксиды или гексаметиленetetрамин (НМТА), в качестве поверхностно-активных веществ используют, например, цистеин, поливинилпирролидон или лаурилсульфат натрия.

Последовательность этапов 1-3 повторяют многократно с целью управления плотностью заполнения пространства между полосковыми электродами слоем иерархических структур оксида цинка и размером пор в данном слое.

Техническим результатом выполнения способа является газоаналитический чип, состоящий из диэлектрической подложки, на фронтальную сторону которой нанесен набор компланарных полосковых электродов из благородного металла и тонкопленочных терморезисторов, а на обратную сторону - система тонкопленочных меандровых нагревателей, в котором в качестве газочувствительного материала между полосковыми электродами гидротермальным методом синтезирован иерархический слой наностержней ZnO, состоящих из ориентированных под углом друг к другу гексагональных оксидных нанокристаллов.

Описание предлагаемого изобретения представлено на фиг. 1-7, где

на фиг. 1 представлена схема газоаналитического мультисенсорного чипа на основе иерархических наноструктур оксида цинка: а) - схема чипа до осаждения наноструктур ZnO, б) - схема чипа после осаждения наноструктур ZnO, позициями обозначены: 1 - диэлектрическая подложка, 2 - полосковые электроды, 3 - меандровые терморезисторы, 4 - затравочный слой ZnO, 5 - наностержни ZnO;

на фиг. 2 - изображения морфологии иерархического слоя наноструктур оксида цинка в межэлектродной области чипа, полученные с помощью сфокусированного ионного пучка: а) вид сверху, б) вид сбоку;

на фиг. 3 - схема измерения хеморезистивного отклика газоаналитического мультисенсорного чипа на основе иерархического слоя наноструктур оксида цинка, позициями обозначены: 6 - газосмесительный блок, генерирующий тестовую газовую смесь, 7 - камера из нержавеющей стали, в которую размещается чип, 8 - чип, 9 - электроизмерительный блок для измерения хеморезистивного отклика чипа, стрелки показывают направление газового потока;

на фиг. 4 - изменение проводимости трех хеморезистивных элементов газоаналитического чипа на основе иерархических наноструктур оксида цинка, функционирующего при температуре 350°C, при воздействии паров изопропанола, концентрация 5 ppm в смеси с лабораторным воздухом;

на фиг. 5 - вольтамперные характеристики (ВАХ) трех хеморезистивных элементов газоаналитического чипа на основе иерархических наноструктур оксида цинка, функционирующего при температуре 350°C: а) ВАХ измерены при воздействии лабораторного воздуха, б) ВАХ измерены при воздействии изопропанола концентрацией 5 ppm, в смеси с лабораторным воздухом;

на фиг. 6 - зависимость хеморезистивного отклика одного из хеморезистивных элементов газоаналитического мультисенсорного чипа на основе иерархических наноструктур оксида цинка от рабочей температуры;

на фиг. 7 - результат обработки векторного сигнала газоаналитического мультисенсорного чипа на основе иерархических наноструктур оксида цинка, изготовленного заявленным способом, включающего 30 хеморезистивных элементов, к воздействию паров изопропанола, этанола и ацетона, концентрацией 5 ppm, в смеси с лабораторным воздухом.

Способ изготовления газоаналитического мультисенсорного чипа на основе иерархических наноструктур оксида цинка осуществляют следующим образом.

В качестве базовой платформы чипа, как и в прототипе, используют диэлектрическую подложку,

например из окисленного кремния, керамики, кварца или высокотемпературного полимера, на фронтальную сторону которой наносят методом катодного, магнетронного, ионно-лучевого, термического или любого другого напыления набор компланарных полосковых электродов в количестве не менее четырех, из благородного металла, например из платины или золота, шириной 1-100 мкм, толщиной 0,1-1 мкм и межэлектродным зазором 1-100 мкм, используя для этого маску или литографические методы. Указанные размеры определяются доступностью масок и разрешением стандартного микроэлектронного оборудования для их изготовления. Также на фронтальную сторону диэлектрической подложки по краям наносят методом катодного, магнетронного, ионно-лучевого, термического напыления с использованием масок или литографических методов тонкопленочные терморезисторы либо из того же материала, что и компланарные полосковые электроды, или из другого. На обратную сторону диэлектрической подложки наносят методом катодного, магнетронного, ионно-лучевого, термического напыления с использованием масок или литографических методов тонкопленочные меандровые нагреватели либо из того же материала, что и компланарные полосковые электроды, или из другого.

При выполнении описываемого способа на мультиэлектродный чип на первом этапе наносят зародышевый слой из наночастиц оксида цинка методами центрифугирования растворов солей цинка, электрохимической эпитаксии, жидкофазного ионного осаждения, осаждения из газовой фазы и другими, которые позволяют сформировать центры роста наностержней ZnO, обладающих адгезионной прочностью к диэлектрической подложке (фиг. 1а). Для стабилизации полученных зародышей - центров кристаллизации отжигают подложку при температуре 300-400°C на воздухе в течение 1-10 мин. Указанные диапазоны температур и времени достаточны для стабилизации и окончательного формирования осажденных центров роста кристаллов оксида цинка.

На втором этапе подложку мультиэлектродного чипа с нанесенным затравочным слоем ZnO помещают подложку в раствор с pH в диапазоне значений 5,9-7,5, содержащий катионы цинка, прекурсор гидроксогрупп и поверхностно-активные вещества в соотношении 1:1:0,008. В качестве прекурсоров катионов цинка используют соли цинка, в качестве прекурсора гидроксогрупп используют гидроксиды или гексаметилентетрамин (НМТА), в качестве поверхностно-активных веществ используют, например, цистеин, поливинилпирролидон или лаурилсульфат натрия. Отмеченный диапазон кислотности раствора способствует формированию гексагональных призматических наноструктур ZnO с малым (менее 0,1) отношением диаметра к длине. Температуру синтеза в указанном диапазоне устанавливают для обеспечения протекания реакций перехода "гидроксид-оксид" в процессе роста наноструктур ZnO, при этом не увеличивая концентрацию выпадаемых в осадок наноструктур. Наличие поверхностно-активных веществ с молярной концентрацией в растворе 0,18-0,2 М позволяет управлять аспектным отношением наностержней, а также типом и концентрацией кислотно-основных центров на их поверхности, вследствие преимущественной адсорбции молекул этих веществ на плоскости (0001) ZnO и уменьшению скорости роста ограниченных оксидных наностержней в данном направлении. Нижние пределы концентрации поверхностно-активного вещества выбирают исходя из того, чтобы оно оказывало эффективное влияние на изменение морфологии формируемых ограниченных нанокристаллов. При этом верхние границы концентрации определяются тем, что увеличение концентрации поверхностно-активного вещества ведет к уменьшению роста наностержней во всех направлениях, так как катионы цинка участвуют в реакции хелатообразования. Раствор нагревают до температуры в диапазоне 80-90°C и выдерживают в течение 40-90 мин. Указанные диапазоны времени и температуры способствуют формированию слоя наностержней оксида цинка с геометрическими размерами, не превышающими 100×1500 нм (Ш×В), которые способствуют проявлению хеморезистивного эффекта, достаточного для практических применений. Увеличение времени осаждения способствует увеличению размеров кристаллов ZnO и уменьшению хеморезистивного отклика.

На третьем этапе подложку газоаналитического мультисенсорного чипа с нанесенным слоем наноструктур оксида цинка промывают дистиллированной водой и отжигают при температуре 300-400°C в течение 0,5-2 ч. Этого нагрева в течение отмеченного времени достаточно для удаления молекул воды и адсорбированных молекул поверхностно-активного вещества.

Последовательность этапов (1)-(3) повторяют многократно с целью управления плотностью заполнения пространства между полосковыми электродами слоем иерархических структур оксида цинка и размером пор в данном слое. При этом наночастицы зародышевого слоя ZnO наносят на сформированные ранее оксидные наностержни. В этом случае рост вторичных наностержней оксида цинка происходит с латеральных граней первичных ограниченных наностержней. Время синтеза на этапе 2 при повторных осаждениях оксида цинка уменьшают, так как большие времена увеличивают механические напряжения в области контакта первичных и вторичных наностержней оксида цинка, что может приводить к их отслаиванию.

Полученный таким образом чип с газочувствительным слоем, состоящим из иерархических микро- и наноструктур из ограниченных наностержней оксида цинка (фиг. 1), разваривают в корпус/держатель в виде керамической платы, например, размерами 32×45 мм, оборудованной металлическими дорожками для электрического подсоединения к компланарным полосковым электродам, тонкопленочным терморе-

зисторам и меандровым нагревателям чипа, а также к мультиштырьковому разъему, количество выводов которого не менее количества всех элементов чипа. При этом дорожки выполняют, например, из тонкой пленки золота или платины методом трафаретной печати или методом литографии, а мультиштырьковый разъем соответствует известным стандартам, например EgniSMC с шагом 1,27 мм, или IDC с шагом 2,54 мм, или др. Электрические дорожки держателя пассивируют сверху диэлектрическим слоем, устойчивым к нагреву до температуры 400°C.

Изготовленный газоаналитический мультисенсорный чип (фиг. 3, поз. 8) на основе иерархических наноструктур оксида цинка помещают в камеру (фиг. 3, поз. 7), оборудованную вводом и выводом потока смеси детектируемых газов с воздухом, и экспонируют к потоку газовой смеси (фиг. 3). В качестве измерительного сигнала используют сопротивление иерархически наноструктурированного слоя оксида цинка между полосковыми электродами, которое регистрируют стандартными схемами с помощью делителя или с помощью моста Уинстона, применяя соответствующий электроизмерительный блок (фиг. 3, поз. 9). Для последовательного опроса сопротивлений хеморезистивных элементов чипа используют мультиплексор. При проведении калибровки хеморезистивного сигнала чипа используют газосмесительный блок (фиг. 3, поз. 6), генерирующий известную газовую смесь путем добавления аналитов к лабораторному воздуху.

На чипе иерархический наноструктурированный слой оксида цинка, заключенный между каждой парой электродов, образует отдельный хеморезистивный элемент, а вся совокупность хеморезистивных элементов, сформированных на чипе, образует мультисенсорную линейку из  $i \in \{1, n\}$  элементов. Минимальное количество измерительных электродов на чипе - не менее 4, что позволяет сформировать не менее трех хеморезистивных элементов. Наличие большего числа элементов определяется как геометрическими размерами чипа и ограничениями по энергопотреблению, а также возможностями вычислительных процессоров для обработки всех сигналов. Сопротивления сенсорных элементов чипа  $R_i$  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. Величину хеморезистивного отклика  $S$  определяют как относительное изменение проводимости в тестовом газе  $G_g$  по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере  $G_b$ :

$$S = \left( \frac{G_b}{G_g} - 1 \right)$$
 - в случае если в тестовом газе проводимость уменьшается по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере,

$$S = \left( \frac{G_g}{G_b} - 1 \right)$$
 - в случае если в тестовом газе проводимость увеличивается по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере.

Хеморезистивный эффект (рецепторная функция) 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 локализируют электроны из объема и уменьшают проводимость слоя оксида цинка. Газы-восстановители, как, например, органические пары спиртов, реагируют с хемосорбированным 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 наностержнях оксида цинка значение длины Дебая, определяемой хемосорбированными ионами на поверхности, соответствует или превышает минимальные геометрические размеры (диаметр) наностержней, то получаемые хеморезистивные элементы обладают сравнительно высоким откликом к парам тестовых газовых смесей.

Дополнительным важным фактором хеморезистивного отклика в сенсорных элементах, образованных массивами оксидных наностержней, является изменение потенциальных барьеров в местах соединения отдельных наноструктур друг с другом, что существенно влияет на транспорт носителей заряда или функцию преобразования сигнала. Различие в перколяционных путях, образованных такими наноструктурами между полосковыми измерительными электродами, и их плотности ведет к различиям в газовом отклике между хеморезистивными элементами в мультисенсорной линейке чипа, что используется для построения "образа" детектируемого газа или газовой смеси (Sysoev V.V., Strelcov E., Kolmakov A. Multisensor micro-arrays based on metal oxide nanowires for Electronic nose applications/Глава в кн.: Metaloxide nanomaterials for chemical sensors, M. Carpenter, S. Mathur, A. Kolmakov (eds.). - Springer: NewYork, 2013. - P. 465-502).

Полученный векторный сигнал газоаналитического мультисенсорного чипа на основе иерархических наноструктур оксида цинка при воздействии разных газов обрабатывают методами распознавания образов (например, методом главных компонент, и/или линейно-дискриминатным анализом (ЛДА), и/или корреляционным анализом и/или искусственными нейронными сетями) на предмет выявления "фазовых" характеристик или признаков, соответствующих калибровочной газовой среде (Сысоев В.В., Мусатов В.Ю. Газоаналитические приборы "электронный нос"//Саратов: Сарат. гос. тех. ун-т. - 2011). При этом в каждом методе распознавания используют собственные фазовые характеристики, например при

применении метода ЛДА используют ЛДА-компоненты. На этапе калибровки газоаналитического мультисенсорного чипа к воздействию известных тестовых газовых сред полученные фазовые характеристики записывают в базу данных, сохраняемую в персональном компьютере или другом вычислительном комплексе. На этапе измерения неизвестной газовой среды с помощью газоаналитического мультисенсорного чипа процедуру получения векторного сигнала от хеморезистивных элементов проводят таким же образом, как и на этапе калибровки. При этом фазовые характеристики, полученные с помощью метода распознавания образов при воздействии неизвестной газовой среды, сравнивают с фазовыми характеристиками, имеющимися в базе данных по результатам калибровки, и принимают решение об отнесении неизвестной газовой среды к газу, на который проводилась калибровка, т.е. проводят "распознавание" состава газовой среды.

Таким образом, в результате осуществления данного способа получают высокочувствительный газоаналитический мультисенсорный чип, состоящий из диэлектрической подложки, на фронтальную сторону которой нанесен набор компланарных полосковых электродов из благородного металла и тонкопленочных терморезисторов, а на обратную сторону - система тонкопленочных меандровых нагревателей, в котором качестве газочувствительного материала используют слой иерархических наноструктур оксида цинка, сформированных низкотемпературным гидротермальным методом, у которых при нагреве до 200-350°C изменяется сопротивление под воздействием примесей органических паров в окружающем воздухе. Различие в плотности размещения наностержней ZnO в различных хеморезистивных элементах чипа ведет к различиям хеморезистивного отклика отдельных хеморезистивных элементов чипа и позволяет формировать векторный сигнал, который отличается при воздействии разных газов, что дает возможность их селективно детектировать.

#### Пример реализации способа

Мультисенсорный газоаналитический чип на основе иерархических наноструктур оксида цинка был изготовлен на основе диэлектрической подложки 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 80-100 мкм (фиг. 1). По краям фронтальной стороны подложку оборудовали меандровыми полосками из платины, 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 350°C во время функционирования.

Далее на мультieleктродный чип на первом этапе наносили затравочный слой из наночастиц оксида цинка методом центрифугирования раствора ацетата цинка в изопропанолe, 5 мМ, с последующим отжигом при температуре 350°C на воздухе в течение 2 мин. При этом нанесение слоя наночастиц с последующим отжигом проводили многократно с целью достижения достаточной плотности покрытия поверхности зародышами оксида цинка (фиг. 1а).

На втором этапе подложку со сформированным затравочным слоем помещали в водный раствор, содержащий гексагидрат нитрата цинка (25 мМ), гексаметилентетрамин (25 мМ) и L-цистеин (0,2 мМ), и выдерживали в термостате при температуре 85°C в течение 90 мин, в результате чего на подложке был сформирован иерархический слой наностержней оксида цинка (фиг. 1б).

На третьем этапе подложку чипа со сформированными наностержнями оксида цинка промывали дистиллированной водой и отжигали при температуре 350°C в течение 30 мин.

Описанную последовательность действий этапов (1-3) повторяли два раза. Отличием было только то, что при первом повторе гидротермального синтеза мультieleктродный чип выдерживали в водном растворе, содержащем гексагидрат нитрата цинка (25 мМ), гексаметилентетрамин (25 мМ) и L-цистеин (0,2 мМ) при постоянной температуре около 85°C в течение 60 мин, а при последующем повторе время выдерживания чипа в растворе для гидротермального синтеза составляло 40 мин.

Полученный таким образом мультieleктродный чип на основе иерархических наноструктур оксида цинка был разварен в 50-штырьевой керамический держатель, оборудованный разъемом ErniSMC с шагом 1,27 мм, выводы которого соответствовали отдельным электродам, тонкопленочным меандровым платиновым терморезисторам и тонкопленочным меандровым платиновым нагревателям.

На фиг. 2 показаны изображения поверхности слоя массива иерархических наноструктур оксида цинка между двумя электродами хеморезистивного элемента, полученные с помощью сфокусированного ионного пучка (HeliosNanoLab, FEI, США). Как видно из фиг. 2а, оксид цинка представлен в межэлектродном пространстве в виде разветвленных гексагональных призматических оксидных нанокристаллов, высота которых составляет около 200 нм, как показано на фиг. 2б). Данные массивы иерархических наноструктур образуют перколяционные дорожки между электродами.

Для проведения измерения хеморезистивного отклика газоаналитический мультисенсорный чип на основе иерархических наноструктур оксида цинка (фиг. 3, поз. 8) размещали в камере из нержавеющей стали (фиг. 3, поз. 7), оборудованной вводом и выводом газового потока, и экспонировали к воздействию паров ацетона, этанола и изопропанола, концентрацией 5 ppm, в смеси с лабораторным воздухом в срав-

нении с экспозицией к чистому лабораторному воздуху, в том числе для оценки обратимости отклика. Сопровождающие хеморезистивных элементов в мультисенсорной линейке чипа измеряли последовательно с помощью электроизмерительной схемы, включающей мультиплексор (фиг. 3, поз. 9, патент РФ №182198), управляемый персональным компьютером на основе развитого программного обеспечения (свидетельство о госрегистрации программы для ЭВМ № 2015611599). Рабочую температуру мультисенсорной линейки на основе наноструктур оксида цинка устанавливали из диапазона 25-350°C. При проведении калибровки хеморезистивного сигнала чипа использовали газосмесительный блок, в котором смеси аналитов формировали в газовом генераторе (OVG-4, Owlstone, Великобритания) путем нагрева газопроницаемых полимерных трубок, заполненных раствором аналита (фиг. 3, поз. 6). В качестве базового газа использовали лабораторный воздух со скоростью потока около 100 ссст. Для примера на фиг. 5 показан типичный отклик - изменение проводимости трех хеморезистивных элементов чипа, нагретого до 350°C, на основе наноструктур оксида цинка, к парам изопропанола, концентрация 5 ppm, в смеси с лабораторным воздухом. С целью сравнения откликов различных хеморезистивных элементов приведена проводимость  $G$ , нормированная на величину проводимости  $G_0$  каждого элемента, полученную при экспозиции на воздухе. Видно, что при воздействии органических паров проводимость хеморезистивных элементов чипа на основе иерархических наноструктур оксида цинка увеличивается и обратно падает при их удалении. Отклик является воспроизводимым, устойчивым и значительно превышает 3-кратную амплитуду электрического шума. Для представленных элементов чипа хеморезистивный отклик к изопропанолу, 5 ppm, составляет 450%, что позволяет рассматривать данные хеморезистивные элементы как пригодные для практического использования.

Полученный хеморезистивный отклик объясняется изменением объемной проводимости наностержней оксида цинка, а также изменением величины потенциальных барьеров в местах их контактов между собой и электродами при смене состава атмосферы, окружающей оксидный слой. Так, на фиг. 5а показаны ВАХ трех типичных хеморезистивных элементов чипа, измеренная при экспозиции на воздухе, из которой видна некоторая нелинейность кривых, которая характерна при наличии потенциальных барьеров. После экспозиции чипа в атмосфере, обогащенной органическими парами изопропанола в концентрации 5 ppm, ВАХ линеаризуются, что показывает снижение величины потенциальных барьеров (фиг. 5б). Таким образом, происходит увеличение проводимости хеморезистивных элементов чипа, изготовленного рассматриваемым способом на основе иерархических наноструктур оксида цинка, в атмосфере газа-восстановителя.

На фиг. 6 представлена зависимость хеморезистивного отклика одного из хеморезистивных элементов газоаналитического мультисенсорного чипа на основе иерархических наноструктур оксида цинка, в зависимости от рабочей температуры, измеренная в диапазоне 100-350°C. Как видно, при температуре около 350°C отклик является наибольшим, что соответствует данным, опубликованным в научнотехнической литературе по сенсорам на основе ZnO (Zinc oxide nanostructures for NO<sub>2</sub> gas-sensor applications: a review/R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A. Umar//Nano-Micro Letters.-V.7.-Iss. 2. - 2015. -Pp. 97-120). Это позволяет рассматривать температуры 250-350°C в качестве рабочих для функционирования данного чипа.

Совокупный векторный отклик газоаналитического мультисенсорного чипа на основе иерархических наноструктур оксида цинка, изготовленного данным способом, был сформирован из откликов 30 хеморезистивных элементов и откалиброван к воздействию органических паров этанола, изопропанола и ацетона, концентрацией 5 ppm, в смеси с лабораторным воздухом. Полученные векторные отклики чипа были обработаны методом линейно-дискриминантного анализа (ЛДА). Результаты представлены на фиг. 7. Построенные кластеры данных, соответствующие векторным откликам мультисенсорного чипа к воздействию паров этанола, изопропанола и ацетона значительно удалены друг от друга и от кластера данных, соответствующих чистому воздуху, что дает возможность технически разделить и селективно определить. Это позволяет не только детектировать данные газы (выполнить функцию сенсора), но и идентифицировать их (выполнить функцию газоанализатора).

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

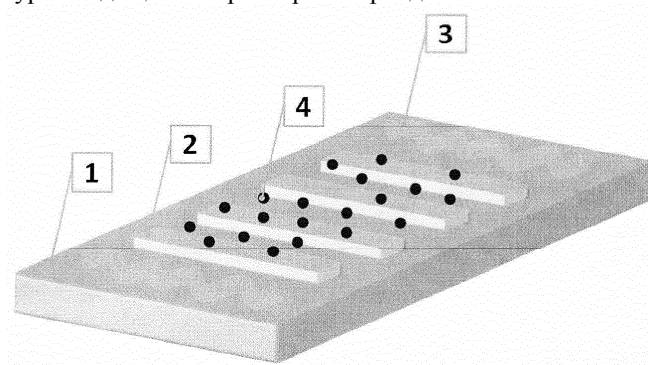
1. Способ изготовления газоаналитического мультисенсорного чипа, включающего диэлектрическую подложку, на фронтальную сторону которой наносят набор компланарных полосковых электродов из благородного металла, наноструктурированный слой оксида цинка и тонкопленочные терморезисторы, а на обратную сторону - набор тонкопленочных меандровых нагревателей, отличающийся тем, что для осаждения наноструктур оксида цинка на фронтальную сторону подложки наносят затравочный слой из наночастиц оксида цинка (этап 1), отжигают подложку при температуре 300-400°C на воздухе в течение 1-10 мин, помещают подложку в раствор с pH=5,9-7,5, содержащий катионы цинка, прекурсор гидроксогрупп и поверхностно-активные вещества в соотношении 1:1:0,008 и выдерживают при температуре 80-90°C в течение 40-90 мин (этап 2), в результате чего на подложке формируют иерархический слой наностержней оксида цинка, который промывают дистиллированной водой и отжигают при температуре 300-400°C в течение 0,5-2 ч (этап 3).



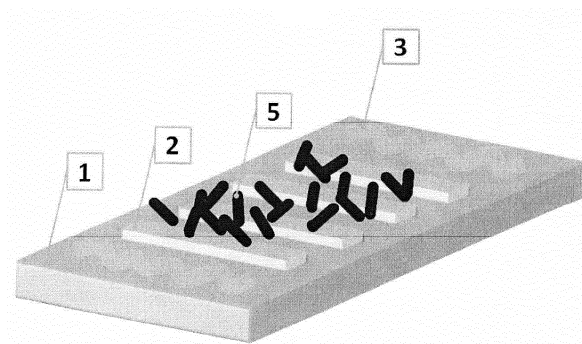
2. Способ по п.1, характеризующийся тем, что при нанесении затравочного слоя из наночастиц оксида цинка используют процессы центрифугирования растворов солей цинка, электрохимической эпитаксии, жидкофазного ионного осаждения, осаждения из газовой фазы, которые позволяют сформировать центры роста наностержней ZnO, обладающих адгезионной прочностью к диэлектрической подложке.

3. Способ по п.1, характеризующийся тем, что для формирования раствора в качестве прекурсоров катионов цинка используют соли цинка, в качестве прекурсора гидроксогрупп используют гидроксиды или гексаметиленetetрамин (НМТА), в качестве поверхностно-активных веществ используют, например, цистеин, поливинилпирролидон или лаурилсульфат натрия.

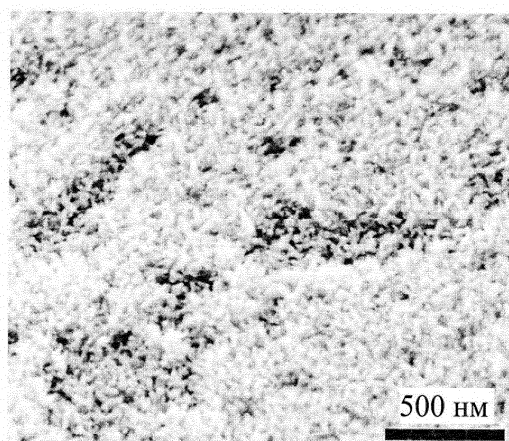
4. Способ по п.1, характеризующийся тем, что последовательность этапов 1-3 повторяют многократно с целью управления плотностью заполнения пространства между полосковыми электродами слоем иерархических структур оксида цинка и размером пор в данном слое.



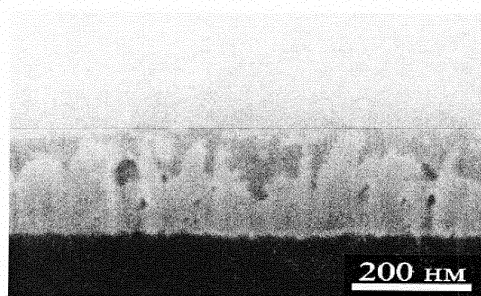
Фиг. 1а



Фиг. 1б

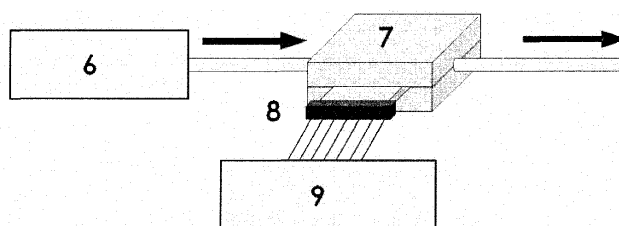


(a)

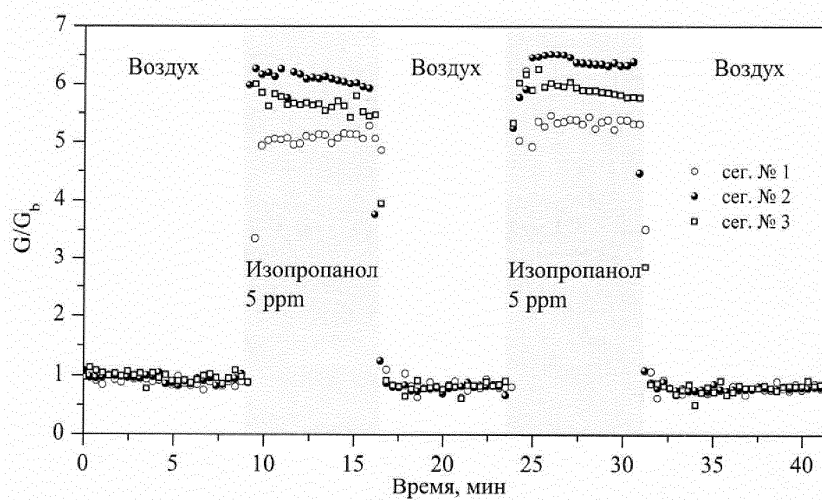


(б)

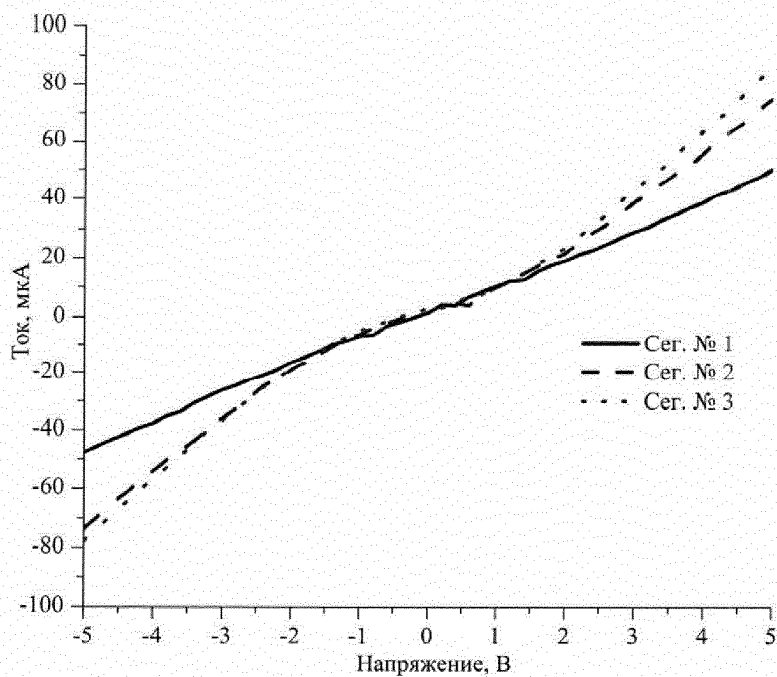
Фиг. 2



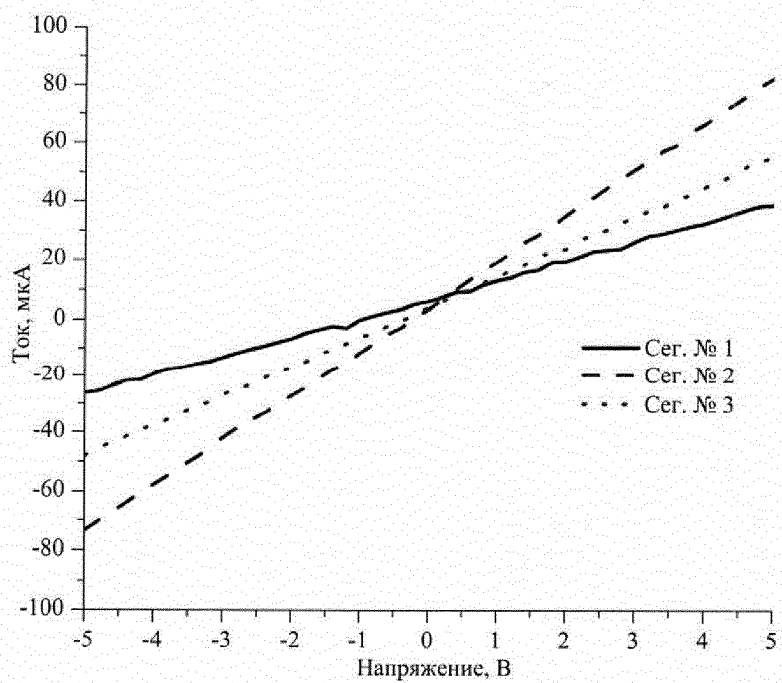
Фиг. 3



Фиг. 4

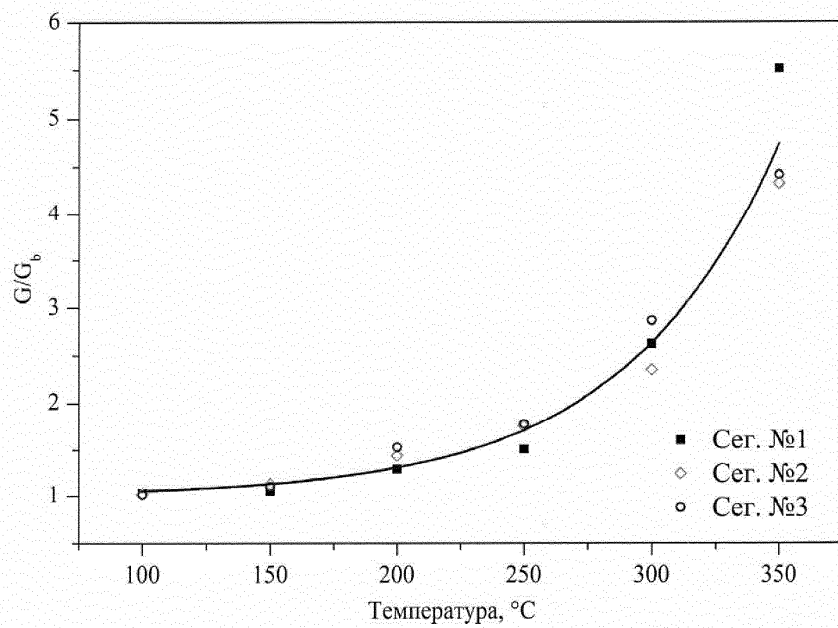


(а)

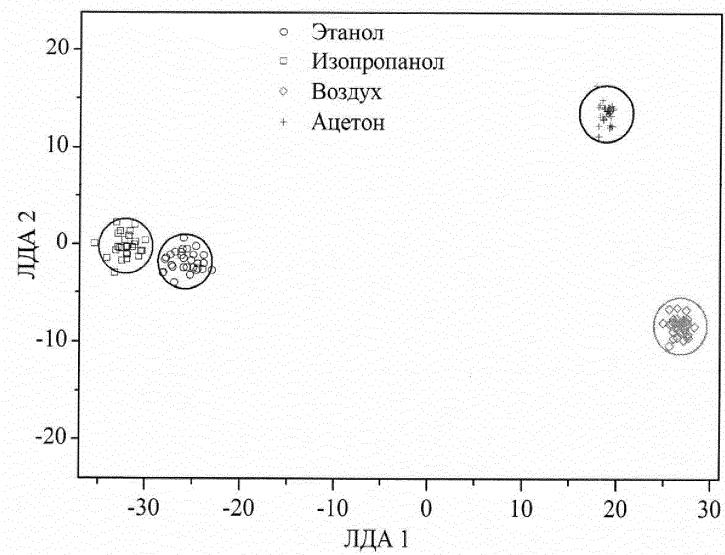


(б)

Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2