

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202100290** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2022.12.26

(51) Int. Cl. *G01N 27/12* (2006.01)  
*B82Y 40/00* (2011.01)

(22) Дата подачи заявки  
2021.12.22

---

(54) **ДАТЧИК ВЛАЖНОСТИ И ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИЙ МУЛЬТИСЕНСОРНЫЙ ЧИП  
НА ОСНОВЕ ДВУМЕРНОГО КАРБИДА МОЛИБДЕНА (МАКСЕНА) И СПОСОБ ИХ  
ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

---

(96) 2021000143 (RU) 2021.12.22

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

(72) Изобретатель:  
**Плугин Илья Анатольевич (RU),  
Позняк Анна Ивановна (DE),  
Варежников Алексей Сергеевич (RU),  
Видвальд Ульф (DE), Сысоев Виктор  
Владимирович (RU)**

---

(57) Изобретение относится к области газового анализа, а именно к устройствам детектирования газовых смесей и способам их изготовления. Способ изготовления датчика влажности и мультисенсорного чипа включает синтез двумерных структур карбида молибдена  $Mo_2C_{T_x}$  (максена), где  $T_x=O^-, OH^-, F^-$ , и нанесение их в виде слоя на диэлектрическую подложку, оборудованную компланарными измерительными электродами. Результатом является изготовление нового высокочувствительного датчика влажности хеморезистивного типа (при использовании двух измерительных электродов) и газоаналитического мультисенсорного чипа (при использовании более трех электродов), функционирующих при комнатной температуре. Датчик отличается повышенной чувствительностью к парам воды с порогом детектирования до 10 ppm. Векторный сигнал мультисенсорного чипа позволяет распознавать пары летучих соединений при соответствующей обработке методами искусственного интеллекта.

**A1**

**202100290**

**202100290**

**A1**

**Датчик влажности и газоаналитический мультисенсорный чип на основе двумерного карбида молибдена (максена) и способ их изготовления**

Настоящее изобретение относится к области газового анализа, а именно к устройствам детектирования газовых смесей и способам их изготовления.

В настоящее время для создания датчиков газа хеморезистивного типа широко используют оксиды металлов в виде толстых или тонких пленок, которые функционируют при повышенных температурах до 400 °С. С целью снижения рабочей температуры и повышения чувствительности в датчиках этого типа используют и другие материалы. Так, относительно недавно стали активно развиваться так называемые двумерные материалы, появление которых обусловлено изучением углеродных одноатомных слоев, называемых графеном (Two-dimensional atomic crystals / K. S. Novoselov et al // Proceed. Natl. Acad. Sci. U.S.A.- V. 102.- 2005.- P. 10451-10453). Отсутствие фактического «объема» у данных структур приводит к тому, что материал представляет собой поверхность, которая прямым образом меняет свои электрические характеристики при хемосорбции газов и других изменениях окружающей среды. Предполагается, что именно такие структуры могут служить для разработки сверхчувствительных датчиков (Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene / F. Schedin et al // Nature Materials. – V. 6. – 2007. – P. 652-655). Поэтому в литературе известно много примеров разработки датчиков на основе таких структур (для примера, Патенты РФ на изобретение RU2522735, RU2646419, RU2659903, Патенты США US2018328874, US2018136157, Патенты Кореи KR20180095463, KR20180107491, Патенты Китая CN108241008, CN108181355, Патент Японии JP2018091699 и др.). Однако углеродные структуры, включая углеродные нанотрубки, имеют значительно более низкие значения хеморезистивного отклика по сравнению с оксидами, поэтому ведется поиск и других двумерных материалов, подходящих для разработки газовых сенсоров, среди которых

наиболее известны сульфиды и селениды (Dral A. P., ten Elshof J. E. 2D metal oxide nanoflakes for sensing applications: review and perspective // *Sensors and Actuators B.* – V. 272. – 2018. – Pp. 369-392; Donarelli M., Ottaviano L. 2D materials for gas sensing applications: a review on graphene oxide, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and phosphorene // *Sensors.* – V. 18. – 2018. – 3638; Lee E., Yoon Y.S., Kim D.-J. Two-dimensional transition metal dichalcogenides and metal oxide hybrids for gas sensing // *ACS Sensors.* – V. 3. – 2018. – pp. 2045-2060; Chemical sensing with 2D materials / C. Anichini et al // *Chemical Society Reviews.* – V. 47. – 2018. - pp. 4860-4908; Choi S.-J., Kim I.-D. Recent developments in 2D nanomaterials for chemiresistive-type gas sensors // *Electronic Materials Letters.* – V. 14.– 2018. – pp. 221-260; Two-dimensional nanostructured materials for gas sensing / X. Liu et al // *Advanced Functional Materials.* – V. 27.- 2017. – 1702168; Yang S., Jiang C., Wei S.-H. Gas sensing in 2D materials // *Applied Physics Reviews.* – V. 4. – 2017. – 021304), а также нитриды и карбиды переходных металлов (максены). В последнем случае показано, что возможно создание датчика на основе слоя максена, в котором при изменении газовой среды происходит изменение электрических характеристик при комнатной температуре (Room temperature gas sensing of two-dimensional titanium carbide (MXene) / E. Lee et al // *ACS Applied Materials & Interfaces.* – V. 9. – 2017. – Pp. 37184-37190; Chertopalov S., Mochalin V. N. Environment-sensitive photoresponse of spontaneously partially oxidized Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene thin films // *ACS Nano.* – V. 12.- 2018. - 6109-6116; Metallic Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene gas sensors with ultrahigh signal-to-noise ratio / S. J. Kim et al // *ACS Nano.* – V. 12. - 2018.- Pp. 986-993).

Несмотря на то, что большинство исследований максенов сосредоточено на структурах карбида титана Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>, исследования не ограничиваются максенами только на основе Ti, но и другие элементы переходных металлов в настоящее время успешно используются с обширными функциональными характеристиками (Y. Gogotsi, Q. Huang. MXenes: two-dimensional building blocks for future materials and devices // *ACS Nano.* – 2021.- V. 15.- pp. 5775-5780). Одним из наиболее перспективных соединений является Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>, который

образуется в результате селективного удаления Ga из прекурсора  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ . Из литературы известны газочувствительные свойства  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  к воздействию ароматических углеводородов и летучих органических соединений в искусственной смеси с азотом (Selective toluene detection with  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  MXene at room temperature / W. Guo et al // ACS Appl. Mater. Interfaces.- 2020.- V. 12.- pp. 57218–57227), что отличается от обычных условий (наличие воздуха, то есть смеси азота и кислорода), в которых, как правило, рассматривается применение датчиков газа.

Также следует отметить, что поскольку контроль влажности атмосферного воздуха важен для многих процессов и приложений, структуры максенов в виде  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  были изучены к воздействию паров  $\text{H}_2\text{O}$  и продемонстрировали высокую чувствительность (Improvement of gas and humidity sensing properties of organ-like MXene by alkaline treatment / Z. Yang et al // ACS Sensors.- 2019.- V. 4.- pp. 1261-1269) с пределом детектирования выше 30 ppm. Недостатком всех этих сенсоров является то, что полученный газовый отклик относительно мал и сопоставим с откликом углеродных структур, поэтому необходимо применение других материалов для уменьшения порога детектирования, для чего структуры  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  выглядят перспективными.

Вторым важным аспектом датчиков газа является селективность к воздействию аналитов. К настоящему времени все имеющиеся датчики хеморезистивного типа имеют низкую селективность. Для решения этой задачи сенсоры объединяют в наборы 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 для задачи 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 для распознавания кислородсодержащих газов (патент США US5783154),

включающий набор сенсорных сегментов из металло-оксидного слоя, нанесенного на подложку и сегментированного компланарными электродами. 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 металло-оксидному слою (Патент РФ RU2392614). Набор таких хеморезистивных элементов, имеющих внутренние или внешне индуцированные различия физико-химических свойств, который объединен в линейку мультисенсорного чипа, генерирует совокупный сигнал, который оказывается специфическим для каждого отдельного вида тестовой газовой смеси. Анализ этого многомерного сигнала с помощью технологий распознавания образов позволяет проводить идентификацию и анализ вида газа или газовой смеси. Известны также подобные конструкции газоаналитического чипа, хеморезистивными элементами в которых выступают металло-оксидные нановолокна (Патент США US8443647, Патент Кореи KR20140103816), вискеры титаната калия (Патент РФ RU2625543), мембраны нанотрубок диоксида титана (Патент РФ RU2641017) или слой оксида олова (Патент РФ RU2626741), оксида кобальта (Патент РФ RU2677093), оксида марганца (Патент РФ RU2677095), оксида никеля (Патент РФ RU2682575), оксида цинка (Патент РФ RU2684423), синтезированных электрохимическим осаждением, а также нановискеров трисульфида титана (Патент РФ RU2684429). Во всех этих конструкциях мультисенсорного чипа в качестве газочувствительного материала используются либо квазиодномерные материалы (нанотрубки и нановолокна), либо наноструктурированный оксидный слой, имеющие объемные геометрические размеры. Недавно была показана конструкция такого чипа на основе окисленного карбида титана  $Ti_3C_2T_x$  (Патент РФ RU2709599), в которой наибольшая газочувствительность датчиков, сопоставимая с известными оксидными хеморезистивными элементами, была достигнута при нагреве до 350 °С.

На основе обзора современной научно-технической литературы можно сделать вывод, что структуры  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  для формирования мультисенсорной линейки или мультисенсорного чипа, а также датчика влажности, не применялись.

Таким образом, имеется проблема создания высокочувствительного датчика влажности и мультисенсорного чипа хеморезистивного типа, функционирующих при комнатной температуре, на основе структур двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максена), где  $T_x$  обозначает O, OH, F.

Поставленная техническая проблема решается тем, что *согласно заявленному техническому решению* в способе изготовления датчика влажности и мультисенсорного чипа хеморезистивного типа смешивают гранулы металлического галлия (с относительным содержанием Ga не менее 99,5 %) с порошком карбида молибдена (с относительным содержанием  $\text{Mo}_2\text{C}$  не менее 99,5 %) в весовом соотношении 8:1 до образования однородной пастообразной массы; полученную смесь помещают в кварцевую трубку, из которой откачивают воздух до давления ниже 0,15 Па и запаивают; запаянную трубку со смесью переносят в печь и нагревают с целью спекания до температур 850-870 °С со скоростью 10-15 °С/мин., выдерживают в течение 48-50 ч, а затем охлаждают до комнатной температуры; спеченную смесь измельчают до получения порошка прекурсора, состоящего из частиц размером 100-200 мкм и помещают в кварцевую трубку, из которой откачивают воздух до давления ниже 0,15 Па и запаивают, затем нагревают его в печи до 850-870 °С со скоростью 10-15 °С/мин, выдерживая в течение 10-12 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры; спеченный материал, содержащий фазу  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ , измельчают до получения наноламинированного порошка, состоящего из частиц размером менее 25 мкм; с целью травления порошок наноламинированного  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$  добавляют в тефлоновый реактор, содержащий раствор 46-48 % концентрированной фтороводородной кислоты (HF), в соотношении 50-100 г/л и непрерывно

перемешивают с помощью магнитной мешалки в течение 168-170 ч при температуре в диапазоне 50-55 °С до полного протекания реакции между атомами галлия с фторид-ионами и разрыва связей между атомами молибдена и галлия, вследствие чего образуются многослойные структуры двумерного карбида молибдена, состоящие из максенов  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$ , поверхность которых содержит функциональные группы ( $\text{T}_x$ ), преимущественно ионы фтора, кислорода и гидроксилы; полученную суспензию подвергают многократной отмывке от побочного продукта синтеза - фторида галлия в дистиллированной воде путем центрифугирования со скоростью 3500-4000 об/мин в течение 5-8 мин до достижения нейтральных значений рН в диапазоне 5-6 и затем высушивают в условиях пониженного давления, ниже  $10^3$  Па, в течение не менее 24 ч при температуре  $80 \pm 5$  °С; для последующего расслаивания многослойных максеновых структур высушенный порошок  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  помещают в гидроксид тетрабутиламмония ТВАОН (40 масс.% в воде), в соотношении 0,6-0,7 г/л, и полученную суспензию обрабатывают в ультразвуковой ванне мощностью 100-120 Вт в течение 1-1,5 ч; полученный раствор многократно промывают в этиловом спирте (с содержанием  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  не менее 99,5 %) путем многократного центрифугирования со скоростью 3500-4000 об/мин в течение 3-5 мин до достижения нейтральных значений рН в диапазоне 5-6; для сбора отслоившихся структур двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максена) в суспензию добавляют дистиллированную воду и подвергают центрифугированию в течение 30-35 мин при 3500-4000 об/мин, в результате чего получают стабильную суспензию черного цвета, которую фильтруют и сушат в условиях пониженного давления, ниже  $10^3$  Па, в течение не менее 24 ч при температуре  $80 \pm 5$  °С; полученный порошок максенов  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  помещают в дистиллированную воду для образования суспензии в соотношении 5-10 г/л и подвергают ультразвуковой обработке в течение 0,5-2 ч.; суспензию наносят на диэлектрическую подложку, оборудованную полосковыми измерительными электродами, для образования на ее поверхности слоя максенов  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  и сушат ее при температуре до 60 °С до

удаления жидкой фазы; разваривают подложку с нанесенным слоем максенов  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  в держатель, содержащий количество электрических выводов не менее количества измерительных электродов.

Для образования суспензии синтезированный порошок максенов  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  могут помещать в ацетоннитрил или спирты.

Диэлектрическая подложка, на которую наносят суспензию максенов  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$ , может быть изготовлена из окисленного кремния, стекла, сапфира, керамики, кварца,  $\text{Si}_3\text{N}_2$ , полимера.

Нанесение максенов  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  из суспензии на подложку осуществляют с помощью капельного метода или метода Лэнгмюра-Блоджетт.

Плотность слоя максенов  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  на поверхности диэлектрической подложки оптимизируют так, чтобы наночастицы  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  располагались в виде не менее одного слоя с формированием перколяционных дорожек между электродами.

Максены  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  из суспензии могут наносить на диэлектрическую подложку, не оборудованную измерительными электродами, а измерительные электроды наносят позже поверх слоя максенов методом катодного или магнетронного распыления с применением теневых масок и других методов микроэлектронного производства.

Диэлектрическую подложку оборудуют двумя электродами при изготовлении дискретного датчика влажности или набором электродов в количестве более трех при изготовлении мультисенсорного чипа хеморезистивного типа.

Материалом измерительных электродов, нанесенных на диэлектрическую подложку, может быть платина, золото или другой металл, имеющий омический контакт с максенами  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$ .

В результате выполнения способа получают хеморезистивный датчик влажности, в котором в качестве газочувствительного материала используют слой двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максена), помещенный на диэлектрическую подложку между двумя измерительными электродами, у

которого при комнатной температуре изменяется сопротивление под воздействием влажности и органических паров в окружающем воздухе.

В результате выполнения способа получают мультисенсорный чип хеморезистивного типа, имеющий три и более измерительных электродов, в котором в качестве газочувствительного материала используют слой двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максена), помещенный на диэлектрическую подложку поверх или под измерительными электродами, у которого при комнатной температуре изменяется сопротивление под воздействием влажности и органических паров в окружающем воздухе; при этом слой двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максена), заключенный между каждой парой электродов, образует хеморезистивный элемент, а вся совокупность хеморезистивных элементов образует на чипе мультисенсорную линейку.

Технический результат заявленного изобретения заключается в возможности изготовления нового хеморезистивного датчика влажности или мультисенсорного чипа хеморезистивного типа на основе слоя двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максена), позволяющего проводить анализ состава воздуха при комнатной температуре.

Предлагаемое изобретение поясняется с помощью Фиг. 1-11, где на Фиг. 1 показана структура двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максена); на Фиг. 2 – дифрактограммы двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максена) и его прекурсора  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ ; на Фиг. 3 – электронная фотография действующего образца мультисенсорного чипа с нанесенным слоем из чешуек двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максена), на вставке изображен слой, расположенный между двумя измерительными электродами; на Фиг. 4 – схема измерительной установки, включающая электроизмерительный блок и газосмесительный блок, которая использовалась для измерения действующего образца мультисенсорного чипа с нанесенным слоем из чешуек двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максена); позициями обозначены: 1 – газосмесительный блок, предназначенный для генерации смеси тестового газа

с воздухом, 2 – газопровод для подачи тестовой газовой смеси в камеру, содержащую мультисенсорный чип с нанесенным слоем максенов, 3 – герметичная камера, 4 – мультисенсорный чип с нанесенным слоем максенов, 5 – электроизмерительный блок, предназначенный для измерения сопротивлений хеморезистивных элементов мультисенсорного чипа с нанесенным слоем максенов, 6 – газопровод, предназначенный для вывода тестовой газовой смеси из камеры, содержащей мультисенсорный чип с нанесенным слоем максенов; на Фиг. 5 – изменение сопротивления одного из хеморезистивных элементов действующего образца мультисенсорного чипа с нанесенным слоем из чешуек двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максена) при воздействии паров этанола, аммиака, бутанола, метанола, ацетона в концентрациях 500-10000 ppm (particle-per-million) и влажности в концентрациях 10-10000 ppm в смеси с сухим воздухом; на Фиг. 6 – хеморезистивные отклики хеморезистивных элементов действующего образца мультисенсорного чипа с нанесенным слоем из чешуек двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максена) при воздействии паров ацетона, метанола, бутанола, этанола, аммиака и влажности в концентрации 4000 ppm, приведенные разбросы соответствуют распределению отклика по хеморезистивным элементам в мультисенсорном чипе; на Фиг. 7 – сравнительная диаграмма коэффициента газочувствительности, рассчитываемого как отношение хеморезистивного отклика  $S$  к концентрации газа  $C$ , для датчика на основе двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максена) и известных из литературы других прототипов датчиков влажности на основе максенов  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ; на Фиг. 8 – зависимость отношения отклика к влажности у хеморезистивных элементов образца мультисенсорного чипа с нанесенным слоем из чешуек двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максена) к электрическому шуму, SNR, от концентрации влажности  $C$  при функционировании чипа при комнатной температуре (25 °C) и нагреве до 100 °C, приведенные разбросы соответствуют распределению отношений сигнала к шуму (SNR) по набору хеморезистивных элементов в мультисенсорном

чипе; на Фиг. 9 – нормированное сопротивление типичного хеморезистивного элемента образца мультисенсорного чипа с нанесенным слоем из чешуек двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максена) в атмосфере сухого воздуха при температурах 25 °С и 100 °С с указанием величины электрического шума; на Фиг. 10 – зависимость отклика,  $S$ , хеморезистивных элементов действующего образца мультисенсорного чипа на основе двумерного карбида молибдена (максенов) от концентрации паров этанола, аммиака, бутанола, метанола, ацетона и влажности, приведенные разбросы соответствуют распределению отклика по хеморезистивным элементам в мультисенсорном чипе; на Фиг. 11 – результат обработки методом линейно-дискриминантного анализа векторного сигнала действующего образца мультисенсорного чипа на основе двумерного карбида молибдена (максенов) при воздействии паров этанола, аммиака, бутанола, метанола, ацетона и влажности, концентрацией 10000 ppm, в смеси с сухим воздухом при функционировании чипа при комнатной температуре.

Способ изготовления хеморезистивного датчика влажности и мультисенсорного чипа хеморезистивного типа на основе двумерного карбида молибдена (максена) осуществляют следующим образом.

На первом этапе получают порошок из структур двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максена) с помощью химического травления тройного наноламинарного прекурсора  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ . Для этого смешивают гранулы металлического галлия (с относительным содержанием Ga не менее 99,5 %) с порошком карбида молибдена (с относительным содержанием  $\text{Mo}_2\text{C}$  не менее 99,5 %) в весовом соотношении 8:1 до образования однородной пастообразной массы. Затем полученную смесь спекают в вакууме. Для этого смесь помещают в кварцевую трубку, из которой откачивают воздух до давления ниже 0,15 Па и запаивают. Запаиваемую трубку со смесью переносят в печь и нагревают до температур 850-870 °С со скоростью 10-15 °С/мин, после чего выдерживают в течение 48-50 ч, а затем инерционно охлаждают спеки порошков до комнатной температуры. Указанные диапазоны величин

обусловлены возможностью протекания спекания и определены в ходе тестовых опытов по синтезу данного материала. Далее спеченную смесь измельчают в агатовой ступке с помощью пестика до получения порошка прекурсора, состоящего из частиц размером 100-200 мкм, и повторно спекают. Для этого порошок смеси помещают в кварцевую трубку, из которой откачивают воздух до давления ниже 0,15 Па, и запаивают. Затем запаянную трубку со смесью нагревают в печи до 850-870 °С со скоростью 10-15 °С/мин, выдерживая в течение 10-12 ч, с последующим инерционным охлаждением до комнатной температуры. Указанные диапазоны величин обусловлены возможностью протекания спекания и определены в ходе тестовых опытов по синтезу данного материала. Полученный спеченный материал, содержащий фазу  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ , тщательно измельчают в агатовой ступке с помощью пестика до получения наноламинированного порошка, состоящего из частиц размером менее 25 мкм.

На втором этапе порошок  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$  используют в качестве прекурсора для получения двумерного карбида молибдена (максена) методом селективного химического травления. Для этого порошок  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$  медленно и осторожно добавляют в раствор фтороводородной кислоты HF (48 %) в соотношении 50-100 г/л и непрерывно перемешивают с помощью, например, магнитной мешалки, со скоростью вращения 350-400 об/мин в течение 168-170 ч при поддержании постоянной температуры в диапазоне 50-55 °С. В результате происходит реакция между атомами галлия с фторид-ионами и разрыв связей между атомами молибдена и галлия, вследствие чего образуются многослойные структуры двумерного карбида молибдена (максена), состоящие из максенов  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$ , поверхность которых содержит функциональные группы, преимущественно ионы фтора, кислорода и гидроксилы ( $\text{T}_x$ ). Указанные диапазоны величин определяют возможность проведения селективного химического травления и установлены в ходе тестовых опытов по синтезу данного материала. После химического травления полученную суспензию многократно промывают от побочных продуктов

реакции в дистиллированной воде путем центрифугирования со скоростью 3500-4000 об/мин в течение 5-8 мин до тех пор, пока водородный показатель раствора (рН) не достигнет нейтральных значений в диапазоне 5-6. Затем остаток от центрифугирования высушивают в условиях пониженного давления, ниже  $10^3$  Па, в течение не менее 24 ч при температуре  $80 \pm 5$  °С. Таким образом получают многослойные листы, содержащие максены  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  в виде плоскостей атомов молибдена, между которыми расположены атомы углерода. Поверхность листов полностью покрыта функциональными группами (Фиг. 1).

На третьем этапе полученные многослойные листы  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  расслаивают на отдельные двумерные структуры. Для этого порошок, состоящий из листов  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$ , помещают в гидроксид тетрабутиламмония ТВАОН (40 масс.% в воде) в соотношении 0,6-0,7 г/л, и полученную суспензию обрабатывают в ультразвуковой ванне мощностью 100-120 Вт в течение 1-1,5 ч. После расслоения суспензию многократно промывают этиловым спиртом абсолютной чистоты путем центрифугирования со скоростью 3500-4000 об/мин в течение 3-5 мин до достижения нейтральных значений водородного показателя в диапазоне 5-6. Указанные диапазоны величин обусловлены возможностью проведения расслаивания многослойных листов  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  на двумерные структуры и определены в ходе тестовых опытов по синтезу данного материала. Для сбора расслоившихся двумерных структур  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максена) в суспензию добавляют дистиллированную воду и подвергают заключительному центрифугированию со скоростью 3500-4000 об/мин в течение 30-35 мин, в результате чего получают стабильную суспензию черного цвета. Эту суспензию фильтруют и полученный порошок сушат в условиях пониженного давления, ниже  $10^3$  Па, в течение не менее 24 ч при температуре  $80 \pm 5$  °С. Указанные диапазоны величин обусловлены возможностью проведения промывки и сбора двумерных структур  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  и определены в ходе тестовых опытов по синтезу данного материала. Полученный порошок хранят в инертной атмосфере для дальнейшего

использования.

На четвертом этапе готовят суспензию из двумерных структур карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максена) для изготовления датчика влажности и мультисенсорного чипа. С этой целью порошок максенов  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  помещают в дистиллированную воду или спирты или ацетонитрил для образования суспензии в диапазоне концентраций 5-10 г/л с последующей ультразвуковой обработкой в течение 0,5-2 ч. Концентрация порошка в суспензии определяет плотность материала, наносимого на подложку датчика или мультисенсорного чипа: при малых концентрациях плотность слоя минимальна.

На пятом этапе изготавливают датчик влажности или мультисенсорный чип на основе двумерных структур карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максенов). Для этого суспензию, содержащую максеновые структуры, наносят на диэлектрическую подложку, выполненную из окисленного кремния, стекла, сапфира, керамики, кварца,  $\text{Si}_3\text{N}_2$  или полимера и оборудованную полосковыми измерительными электродами, имеющих омический электрический контакт с максенами, например из Au или Pt. Нанесение максеновых структур  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  из суспензии на подложку осуществляют с помощью капельного метода или метода Лэнгмюра-Блоджетт. Количество наносимого вещества контролируют так, чтобы плотность слоя максеновых структур  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  на поверхности диэлектрической подложки определялась условием расположения наноллистов  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  в виде не менее одного слоя с формированием перколяционных дорожек между электродами. Затем сушат подложку при температуре до 60 °С до удаления жидкой фазы. Разновидностью способа является нанесение максеновых структур  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  из суспензии на диэлектрическую подложку, не оборудованную первоначально измерительными электродами. В этом случае измерительные электроды наносят поверх слоя максеновых структур методом катодного или магнетронного распыления с применением теневых масок и других методов микроэлектронного производства. Для окончания формирования датчика влажности или мультисенсорного чипа разваривают подложку с нанесенным

слоем максеновых структур  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (например, Фиг. 3) в держатель в виде платы, на которую нанесены металлические дорожки для электрического соединения, с одной стороны, электродов датчика/чипа, а с другой стороны – мульти-штыревого разъема, количество выводов которого не менее количества измерительных электродов, для подсоединения к внешним электрическим устройствам. При этом дорожки выполнены, например, из тонкой пленки Au, Pt, Ag или других металлов методом трафаретной печати или методом литографии, а мульти-штыревой разъем соответствует известным стандартам, например, Erni SMC с шагом 1,27 мм или IDC с шагом 2,54 мм, или др. Электрические дорожки держателя пассивированы диэлектрическим слоем. Для формирования хеморезистивного датчика влажности диэлектрическая подложка должна быть оборудована двумя электродами, а для формирования мультисенсорного чипа хеморезистивного типа – набором электродов в количестве более трех. При этом все этапы изготовления датчика влажности и мультисенсорного чипа являются одинаковыми.

При помещении изготовленного описанным способом датчика влажности или мультисенсорного чипа на основе двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максена) в исходную воздушную атмосферу (сухой воздух) в условиях комнатной температуры происходит адсорбция кислорода на поверхности максенов, который определяет локализацию и транспорт электронов в слое, и, следовательно, исходное сопротивление материала. При появлении в окружающей атмосфере паров воды происходит адсорбция молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности максенов, в результате чего увеличивается локализация электронов около адсорбированных молекул, а также уменьшается подвижность электронов из-за наличия новых локальных центров рассеяния, что ведет к увеличению сопротивления слоя двумерных структур карбида молибдена (максенов) (например, Фиг. 5). Эти процессы составляют физико-химическую природу хеморезистивного эффекта в данном материале по отношению к парам воды, что определяет функцию датчика влажности,

работающего при комнатной температуре. Подобное изменение сопротивления происходит при адсорбции на поверхности максеновых структур других молекул, в том числе органических, из газовой фазы, но менее эффективно, чем в случае молекул воды (например, Фиг. 5).

Величину отклика  $S$  хеморезистивного датчика на основе двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максена) определяют как относительное изменение сопротивления в тестовом газе  $R_g$  - смеси аналита с сухим воздухом, по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере (сухом воздухе)  $R_b$  в процентах:

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

Несмотря на то, что величина хеморезистивного отклика датчика на основе двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максена) в отношении паров воды превышает, например, отклик к органическим парам (например, Фиг. 6), такой датчик, как и другие хеморезистивные сенсоры, не имеет абсолютной селективности к влажности. Поэтому с целью увеличения селективности устройства в условиях неопределенности априорных знаний о составе окружающего воздуха более целесообразно применение мультисенсорного чипа. Для его изготовления слой двумерных структур карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максена) наносят на подложку, содержащую более трех измерительных электродов. В этом случае на подложке формируют линейку, состоящую из не менее трех хеморезистивных элементов, образующих в общем случае мультисенсорную линейку из  $i \in \{1, n\}$  элементов, сопротивления  $R_i$  или хеморезистивный отклик  $S_i$  которых 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. Вариация плотности и толщины слоя двумерных структур карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максенов) ведет к изменению (вариациям) сопротивления и отклика хеморезистивных элементов в мультисенсорной линейке. При этом слой, заключенный между каждой парой электродов, образует хеморезистивный элемент, а вся совокупность хеморезистивных элементов на

подложке образует мультисенсорный чип хеморезистивного типа. Векторный сигнал мультисенсорной линейки при воздействии разных газов или газовых смесей 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.- 100 с.) и идентифицируют тестовый газ.

Для проведения газовых измерений и калибровки изготовленный датчик или мультисенсорный чип на основе двумерных структур карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максенов) размещают в камеру, оборудованную вводом и выводом газового потока (например, Фиг. 4), и экспонируют к воздействию тестовых газов. В качестве измерительного сигнала используют сопротивление слоя двумерных структур карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максенов) между измерительными электродами, которое регистрируют стандартными схемами с помощью делителя или с помощью моста Уинстона, применяя соответствующий электроизмерительный блок.

Таким образом, в результате осуществления данного способа получают хеморезистивный датчик влажности на основе двумерного карбида молибдена (максена) с пределом детектирования 10 ppm или мультисенсорный чип хеморезистивного типа на основе двумерного карбида молибдена (максена), имеющего селективный отклик к влажности и органическим парам в концентрациях от сотен ppm.

**Пример реализации способа.** В соответствии с заявляемым способом порошок двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$  (максена) получали с помощью селективного химического травления Ga из трехкомпонентного прекурсора  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ . Для изготовления прекурсора исходные гранулы металлического галлия (с относительным содержанием Ga около 99,5 %) и порошок карбида молибдена (с относительным содержанием  $\text{Mo}_2\text{C}$  около 99,5%) в весовом соотношении 8:1 подвергали тщательному ручному перемешиванию в агатовой ступке с помощью пестика до образования однородной пастообразной массы. Полученную смесь помещали в кварцевую

трубку, из которой откачивали воздух до давления ниже 0,15 Па, и запаивали. Запаянную трубку со смесью размещали в трубчатую печь и нагревали до температуры 850 °С со скоростью 10 °С/мин, после чего выдерживали в течение 48 ч и инерционно охлаждали до комнатной температуры. Далее спеченную смесь измельчали в агатовой ступке с помощью пестика до получения порошка прекурсора, состоящего из частиц размером менее 200 мкм, и повторно спекали в запаянной кварцевой трубке при температуре 850 °С в течение 12 ч с последующим инерционным охлаждением до комнатной температуры. Полученный спеченный материал, содержащий фазу  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ , измельчали в агатовой ступке с помощью пестика до получения наноламинированного порошка, состоящего из частиц размером менее 25 мкм. Исследование полученного порошка с помощью рентгеновской дифрактометрии показало, что порошок представлен в основном моно-фазой  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$  с небольшим количеством побочного продукта в виде  $\text{Mo}_2\text{C}$  (Фиг. 2).

Полученный материал далее использовали в качестве прекурсора для получения двумерного карбида молибдена (максена) методом селективного химического травления. Для этого 1 г синтезированного порошка наноламинированного карбида  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$  медленно и осторожно добавляли в раствор фтороводородной кислоты HF (48 %, Sigma Aldrich) объемом 20 мл и непрерывно перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 168 ч со скоростью 400 об/мин при поддержании постоянной температуры, равной 55 °С. После химического травления суспензию промывали дистиллированной водой путем многократного центрифугирования (Eppendorf Centrifuge 5804, Германия) со скоростью 3500 об/мин в течение 5 мин до тех пор, пока водородный показатель суспензии не достигал значения, равного 6. Затем суспензию высушивали при температуре 80 °С в течение 24 ч. Таким образом, получили многослойные листы, содержащие максены  $\text{Mo}_2\text{C}_x$  в виде плоскостей атомов молибдена, между которыми расположены атомы углерода (Фиг. 1). Поверхность листов покрыта функциональными группами, что было подтверждено аналитическими методами поверхностной

спектроскопии.

Далее, полученные многослойные листы  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  расслаивали на отдельные двумерные структуры. Для этого 1 мг порошка  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  добавляли в гидроксид тетрабутиламмония ТВАОН (40 масс.% в воде, Sigma Aldrich) объемом 3 мл и полученную суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне мощностью 100 Вт в течение 1 ч. После расслоения суспензию промывали этиловым спиртом абсолютной чистоты путем центрифугирования в центрифуге со скоростью 3500 об/мин в течение 5 мин до достижения нейтральных значений водородного показателя. Для сбора расслоившихся двумерных структур  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  суспензию диспергировали в дистиллированной воде и подвергали заключительному центрифугированию в течение 30 мин со скоростью 3500 об/мин. Полученную стабильную суспензию черного цвета фильтровали под вакуумом и осажденный порошок высушивали в условиях пониженного давления, ниже  $10^3$  Па, в течение 24 ч при температуре 80 °С. Исследование методом рентгеновской диффрактометрии показало, что порошок содержит максеновые структуры  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  с характерным (002) рефлексом в гексагональной конфигурации, наблюдаемым при малых углах (Фиг. 2). Затем порошок хранили в инертной атмосфере азота для дальнейшего использования.

Для примера реализации датчика влажности или мультисенсорного чипа на основе двумерных структур карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максенов) рассмотрено изготовление мультисенсорного чипа как более сложного объекта по сравнению с дискретным датчиком, так как конструкция датчика отличается от конструкции мультисенсорного чипа только числом измерительных электродов – у датчика количество измерительных электродов равно двум, а у мультисенсорного чипа количество измерительных электродов превышает три. В качестве базовой платформы использовали чип, изготовленный на основе подложки Si/SiO<sub>2</sub>, на которую методом магнетронного распыления был нанесен набор компланарных полосковых электродов из Pt, размерами 50×1 мкм, и межэлектродным зазором 50 мкм, по

предварительно сформированному фотолитографическому рисунку. Также на фронтальную сторону подложки по краям были нанесены тонкопленочные терморезисторы и меандровые нагреватели из Pt. Ширина дорожки терморезисторов составляла 20 мкм, а меандровых нагревателей – 50 мкм. Каждый измерительный электрод содержал в окончании контактную площадку размером около 0,036 мм<sup>2</sup> для дальнейшей разварки в держатель.

С целью нанесения слоя максенов на чип была изготовлена суспензия из двумерных структур карбида молибдена Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> (максенов) путем помещения порошка максенов в дистиллированную воду, в количестве 0,25 вес.%. Суспензию подвергали ультразвуковой обработке в течение 0,5 ч для диспергирования агломератов и получения в растворе отдельных хорошо деламинированных структур материала.

Перед нанесением суспензии подложку промывали в изопропиловом спирте и дистиллированной воде и сушили в течение 1 ч при температуре до 60 °С. Полученную суспензию наносили на подложку чипа капельным методом с помощью мерной пипетки в объеме 2 мл с последующей сушкой на воздухе при температуре 60 °С в течение 5 мин до удаления жидкой фазы и последующим выдерживанием при комнатной температуре в течение 24 ч. В результате на поверхности чипа была сформирована пленка в форме окружности, диаметром 4,4±0,1 мм, частично или полностью покрывающая все измерительные электроды, как показано на фотографии, сделанной с помощью сканирующего электронного микроскопа на действующем образце мультисенсорного чипа (Фиг. 3). Слой, расположенный между каждой парой электродов мультисенсорного чипа, состоит главным образом из наночешуек (чешуек) Mo<sub>2</sub>CT<sub>x</sub> размером 75-300 нм и формирует основу отдельного хеморезистивного элемента.

По окончании изготовления мультисенсорного чипа подложку разваривали с помощью ультразвуковой станции (WEST Bond 747677E, США) проволокой из Au диаметром 38 мкм в керамический держатель с нанесенными проводящими мульти-дорожками и оборудованный 50-

контактным разъемом с шагом 1,27 мм (ERNI Electronics, Германия) для дальнейшего сопряжения чипа с внешними считывающими электронными схемами.

Для проведения калибровки сигнала хеморезистивных элементов чипа к воздействию влажности и других аналитов в газовой фазе образец мультисенсорного чипа, разваренный в держатель, размещали в камеру, оборудованную вводом и выводом газового потока (Фиг. 4). В качестве аналитов были использованы пары спиртов (метанола, этанола, бутанола), ацетона, аммиака и воды в смеси с сухим воздухом, эмитируемые с помощью барботирования воздуха через соответствующие жидкости, в диапазоне  $10^1$ - $10^4$  ppm. Скорость потока, равная 400 ссст, управлялась посредством высокоточных регуляторов массового расхода (Bronkhorst, Нидерланды). Сухой воздух был генерирован с помощью соответствующего генератора (Peak Scientific Instruments, Великобритания). В качестве измерительного сигнала хеморезистивных элементов, расположенных на чипе, использовали сопротивление максенового слоя  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  между измерительными электродами с помощью электроизмерительного блока (Патент РФ на полезную модель №182198). Измерения хеморезистивных элементов проводили, главным образом, при комнатной температуре и некоторые измерения были проведены для сравнения при нагреве чипа до 100 °С.

На Фиг. 5 показаны типичные хеморезистивные отклики – изменения сопротивления одного из хеморезистивных элементов мультисенсорного чипа при комнатной температуре к парам ацетона, аммиака, этанола, бутанола, метанола в концентрациях 500-10000 ppm и влажности в концентрации 10-10000 ppm в смеси с сухим воздухом. Видно, что при воздействии аналитов сопротивление датчиков увеличивается и обратимо падает при удалении аналитов в атмосфере чистого воздуха. Хеморезистивный отклик является устойчивым, воспроизводимым и значительно превышает величину шума, что позволяет рассматривать данный датчик как пригодный для практического использования. На Фиг. 6 показано, что величина хеморезистивного отклика

датчика к парам воды значительно превышает отклик к другим тестовым анализам в равной концентрации, для примера равной 4000 ppm. Это позволяет рассматривать данный хеморезистивный элемент, в первую очередь, как датчик влажности. Причем величина коэффициента газочувствительности, рассчитываемого как отношение хеморезистивного отклика  $S$  к концентрации газа  $C$ , для данного датчика варьируется, как показано на Фиг. 7, в диапазоне  $0,005-0,175 \text{ \%} \cdot \text{ppm}^{-1}$ , что превышает по величине и по диапазону детектируемых концентраций значения, известные из литературы для датчиков влажности на основе максенов  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , которые приведены также на Фиг. 7: [1] Multimodality of structural, electrical, and gravimetric responses of intercalated MXenes to water / E. S. Muckley, M. Naguib, H.-W. Wang et al // ACS Nano.- 2017. - V. 11.- pp. 11118-11126; [2] Flexible and multifunctional silk textiles with biomimetic leaf-like MXene/silver nanowire nanostructures for electromagnetic interference shielding, humidity monitoring, and self-derived hydrophobicity / L.-X. Liu, W. Chen, Z.-Z. Yu et al // Adv. Funct. Mater.- 2019.- V. 29.- 1905197; [3] Multi-modal, ultrasensitive, wide-range humidity sensing with  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  film / E. S. Muckley, M. Naguib, I. N. Ivanov // Nanoscale.- 2018.- V. 10.- pp. 21689-21695; [4] High-performance humidity sensor based on urchin-like composite of  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene-derived  $\text{TiO}_2$  nanowires / N. Li, Y. Jiang, Z. Peng et al // ACS Appl. Mater. Interfaces.- 2019.- V. 11.- pp. 38116-38125; [5] Improvement of gas and humidity sensing properties of organ-like MXene by alkaline treatment / Z. Yang, A. Liu, G. Lu et al // ACS Sensors.- 2019.- V. 4.- pp. 1261-1269; [6] Smart  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene fabric with fast humidity response and Joule heating for healthcare and medical therapy applications et al / X. Zhao, L.-Y. Wang, W. Yang et al // ACS Nano.- 2020.- V. 14. - pp. 8793-8805; [7] Water sorption in MXene/polyelectrolyte multilayers for ultrafast humidity sensing / H. An, T. Habib, J. Lutkenhaus et al // ACS Appl. Nano Materials – 2019.- V. 2.- pp. 948-955.

На Фиг. 8 показана зависимость отношения хеморезистивного отклика к электрическому шуму, SNR, у хеморезистивных элементов действующего

образца мультисенсорного чипа на основе двумерных структур карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максенов) от концентрации паров воды  $C$  при функционировании чипа при комнатной температуре (около  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) и нагреве до  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . При нагреве до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  величина SNR заметно ниже, практически на порядок, что связано с увеличением амплитуды электрического шума, как показано на Фиг. 9. Поэтому функционирование чипа при комнатной температуре является достаточным и оптимальным для детектирования аналитов.

Основная характеристика датчика газа - зависимость хеморезистивного отклика  $S$  от концентрации аналита  $C$ , представлена на Фиг. 10 для действующего образца чипа на основе двумерных структур карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максенов). Показана зависимость  $S(C)$  хеморезистивных элементов чипа на примере воздействия всех тестовых аналитов - паров этанола, аммиака, бутанола, метанола, ацетона и воды. Отклик хеморезистивных элементов к аналитам подчиняется функции  $S \sim C^n$  в соответствии с изотермой адсорбции Фрейндлиха. Показатель степени  $n$  варьируется в пределах  $0,34-0,51$  для различных аналитов и соответствует значению  $0,47 \pm 0,02$  в случае влажности.

Совокупный векторный сигнал действующего образца мультисенсорного чипа на основе двумерных структур карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максенов) к тестовым аналитам был обработан с помощью метода линейно-дискриминантного анализа (ЛДА, см., например, The temperature gradient effect on gas discrimination power of metal-oxide thin-film sensor microarray / V. V. Sysoev et al // Sensors.- 2004.- V. 4.- С. 37-46). На Фиг. 11 показана трехмерная проекция 6-мерного фазового ЛДА-пространства, в котором расположены векторные сигналы чипа к аналитам в равной концентрации, равной  $10^4$  ppm. Данные сигналы кластеризованы в группы в зависимости от аналита с центрами тяжести, расположенными значительно друг от друга, что дает возможность их технически разделить и селективно определить. Это позволяет не только детектировать данные газы, т.е. выполнить функцию

сенсора, но и идентифицировать их, т.е. выполнить функцию газоанализатора и, в частности, отделить воздействие паров воды от воздействия других органических паров.

## Формула изобретения

1. Способ изготовления датчика влажности и мультисенсорного чипа хеморезистивного типа *характеризуется тем, что* смешивают гранулы металлического галлия (с относительным содержанием Ga не менее 99,5 %) с порошком карбида молибдена (с относительным содержанием  $\text{Mo}_2\text{C}$  не менее 99,5 %) в весовом соотношении 8:1 до образования однородной пастообразной массы; полученную смесь помещают в кварцевую трубку, из которой откачивают воздух до давления ниже 0,15 Па и запаивают; запаянную трубку со смесью переносят в печь и нагревают с целью спекания до температур 850-870 °С со скоростью 10-15 °С/мин., выдерживают в течение 48-50 ч, а затем охлаждают до комнатной температуры; спеченную смесь измельчают до получения порошка прекурсора, состоящего из частиц размером 100-200 мкм и помещают в кварцевую трубку, из которой откачивают воздух до давления ниже 0,15 Па и запаивают, затем нагревают его в печи до 850-870 °С со скоростью 10-15 °С/мин, выдерживая в течение 10-12 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры; спеченный материал, содержащий фазу  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ , измельчают до получения наноламинированного порошка, состоящего из частиц размером менее 25 мкм; с целью травления порошок наноламинированного  $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$  добавляют в тефлоновый реактор, содержащий раствор 46-48 % концентрированной фтороводородной кислоты (HF), в соотношении 50-100 г/л и непрерывно перемешивают с помощью магнитной мешалки в течение 168-170 ч при температуре в диапазоне 50-55 °С до полного протекания реакции между атомами галлия с фторид-ионами и разрыва связей между атомами молибдена и галлия, вследствие чего образуются многослойные структуры двумерного карбида молибдена, состоящие из максенов  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$ , поверхность которых содержит функциональные группы, преимущественно ионы фтора, кислорода и гидроксиды ( $\text{T}_x$ ); полученную суспензию подвергают многократной отмывке от побочных продуктов синтеза - фторида галлия в дистиллированной воде путем центрифугирования со скоростью 3500-4000 об/мин в течение 5-8 мин

до достижения нейтральных значений pH в диапазоне 5-6 и затем высушивают в условиях пониженного давления, ниже  $10^3$  Па, в течение не менее 24 ч при температуре  $80 \pm 5$  °С; для последующего расслаивания многослойных максеновых структур высушенный порошок  $Mo_2S_2T_x$  помещают в гидроксид тетрабутиламмония ТВАОН (40 масс.% в воде), в соотношении 0,6-0,7 г/л, и полученную суспензию обрабатывают в ультразвуковой ванне мощностью 100-120 Вт в течение 1-1,5 ч; полученный раствор многократно промывают в этиловом спирте (с содержанием  $C_2H_5OH$  не менее 99,5 %) путем многократного центрифугирования со скоростью 3500-4000 об/мин в течение 3-5 мин до достижения нейтральных значений pH в диапазоне 5-6; для сбора отслоившихся структур двумерного карбида молибдена  $Mo_2S_2T_x$  (максена) в суспензию добавляют дистиллированную воду и подвергают центрифугированию в течение 30-35 мин при 3500-4000 об/мин, в результате чего получают стабильную суспензию черного цвета, которую фильтруют и сушат в условиях пониженного давления, ниже  $10^3$  Па, в течение не менее 24 ч при температуре  $80 \pm 5$  °С; полученный порошок максенов  $Mo_2S_2T_x$  помещают в дистиллированную воду для образования суспензии в соотношении 5-10 г/л и подвергают ультразвуковой обработке в течение 0,5-2 ч.; суспензию наносят на диэлектрическую подложку, оборудованную полосковыми измерительными электродами, для образования на ее поверхности слоя максенов  $Mo_2S_2T_x$  и сушат ее при температуре до 60 °С до удаления жидкой фазы; разваривают подложку с нанесенным слоем максенов  $Mo_2S_2T_x$  в держатель, содержащий количество электрических выводов не менее количества измерительных электродов.

2. Способ по п. 1, *отличающийся тем, что* для образования суспензии синтезированный порошок максенов  $Mo_2S_2T_x$  помещают в ацетоннитрил или спирты.

3. Способ по п. 1, *характеризующийся тем, что* диэлектрическую подложку, на которую наносят суспензию максенов  $Mo_2S_2T_x$ , изготавливают из окисленного кремния, стекла, сапфира, керамики, кварца,  $Si_3N_2$ , полимера.

4. Способ по п. 1, *характеризующийся тем, что* нанесение максенов  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  из суспензии на подложку осуществляют с помощью капельного метода или метода Лэнгмюра-Блоджетт.

5. Способ по п. 1, *характеризующийся тем, что* плотность слоя максенов  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  на поверхности диэлектрической подложки оптимизируют так, чтобы наночастицы  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  располагались в виде не менее одного слоя с формированием перколяционных дорожек между электродами.

6. Способ по п.1, *отличающийся тем, что* максены  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  из суспензии могут наносить на диэлектрическую подложку, не оборудованную измерительными электродами, а измерительные электроды наносят позже поверх слоя максенов методом катодного или магнетронного распыления с применением теневых масок и других методов микроэлектронного производства.

7. Способ по п. 1, *характеризующийся тем, что* диэлектрическую подложку оборудуют двумя электродами при изготовлении дискретного датчика влажности или набором электродов в количестве более трех при изготовлении мультисенсорного чипа хеморезистивного типа.

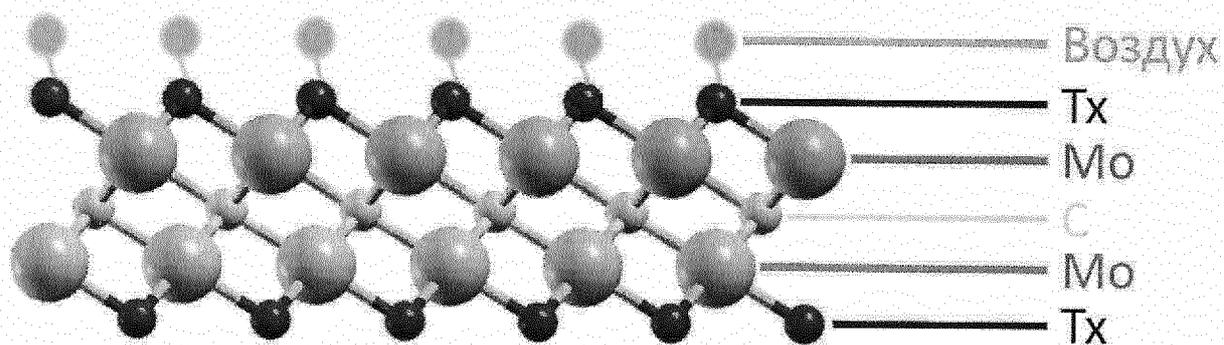
8. Способ по п. 1, *характеризующийся тем, что* материалом измерительных электродов, нанесенных на диэлектрическую подложку, может быть платина, золото или другой металл, имеющий омический контакт с максенами  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$ .

9. Хеморезистивный датчик влажности, полученный по способу, описанному в одном или всех пп. 1-8, *отличающийся тем, что* в качестве газочувствительного материала используют слой двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{ST}_x$  (максена), помещенный на диэлектрическую подложку между двумя измерительными электродами, у которого при комнатной температуре изменяется сопротивление под воздействием влажности и органических паров в окружающем воздухе.

10. Мультисенсорный чип хеморезистивного типа, имеющий три и более измерительных электродов и полученный по способу, описанному в одном

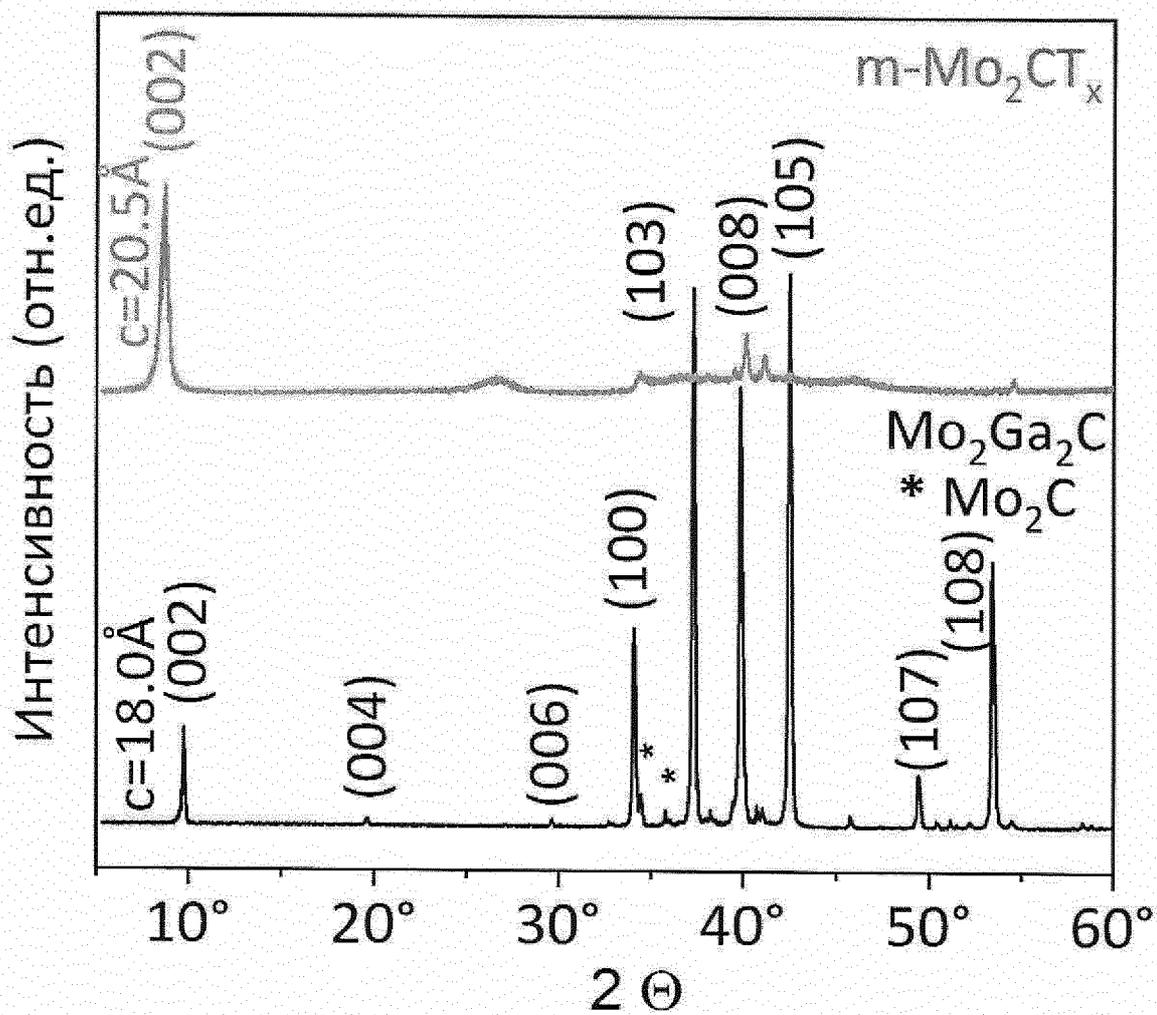
или всех пп. 1-8, *отличающийся тем, что* в качестве газочувствительного материала используют слой двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}_x$  (максена), помещенный на диэлектрическую подложку поверх или под измерительными электродами, у которого при комнатной температуре изменяется сопротивление под воздействием влажности и органических паров в окружающем воздухе; при этом слой двумерного карбида молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}_x$  (максена), заключенный между каждой парой электродов, образует хеморезистивный элемент, а вся совокупность хеморезистивных элементов образует на чипе мультисенсорную линейку.

Датчик влажности и газоаналитический мультисенсорный чип на  
основе двумерного карбида молибдена (максена) и способ их  
ИЗГОТОВЛЕНИЯ



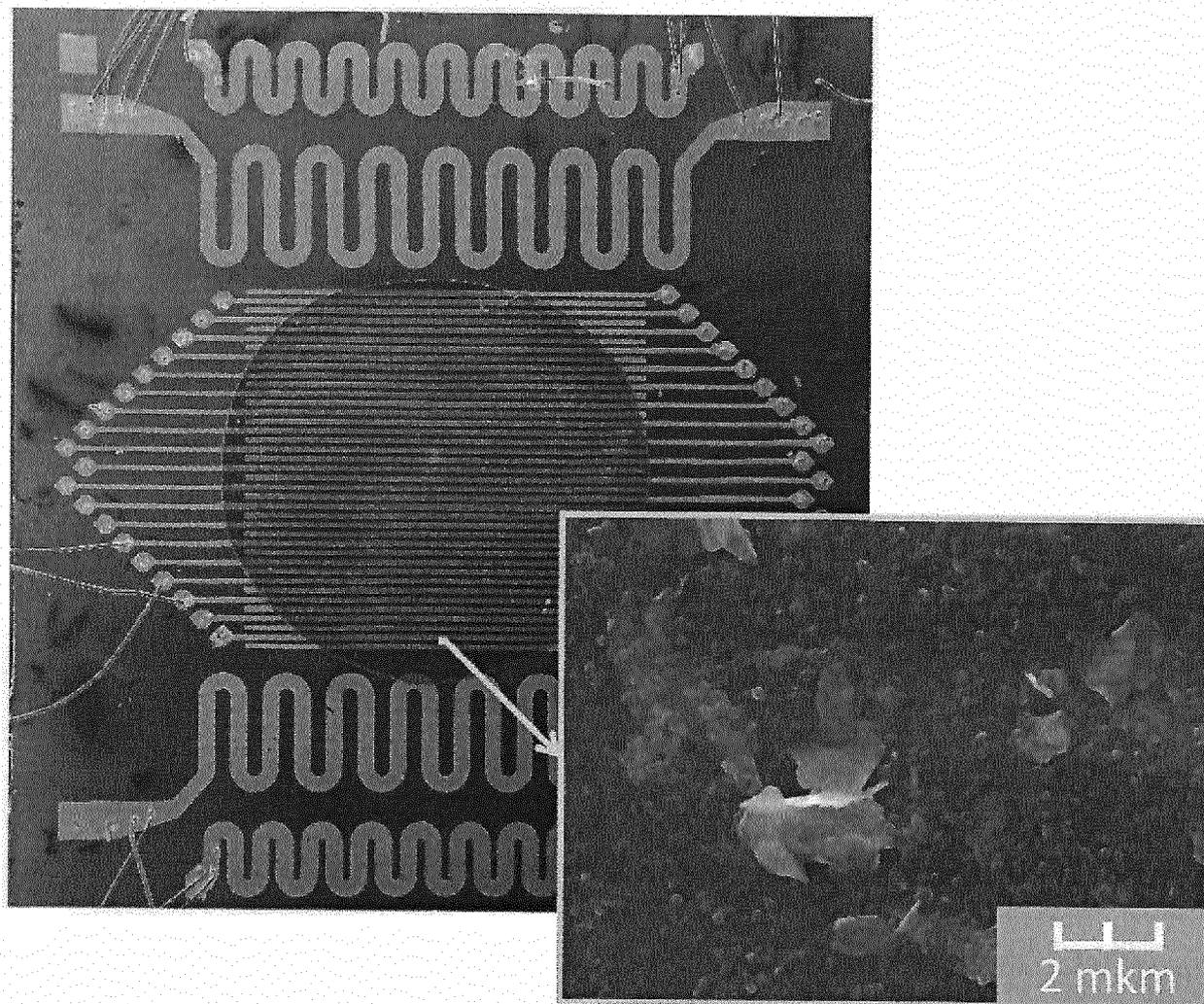
Фиг. 1

Датчик влажности и газоаналитический мультисенсорный чип на  
основе двумерного карбида молибдена (максена) и способ их  
ИЗГОТОВЛЕНИЯ



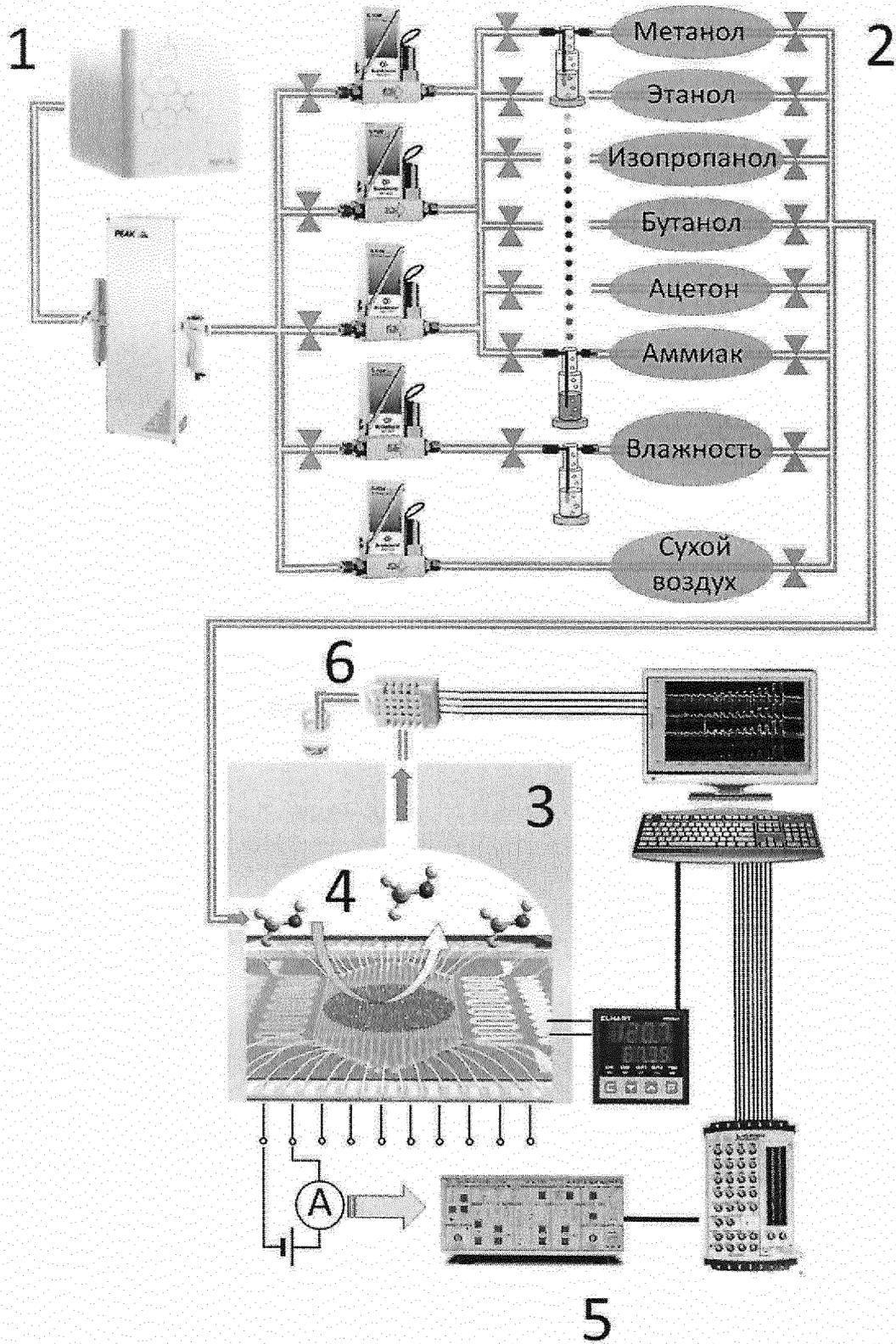
Фиг. 2

Датчик влажности и газоаналитический мультисенсорный чип на  
основе двумерного карбида молибдена (максена) и способ их  
ИЗГОТОВЛЕНИЯ



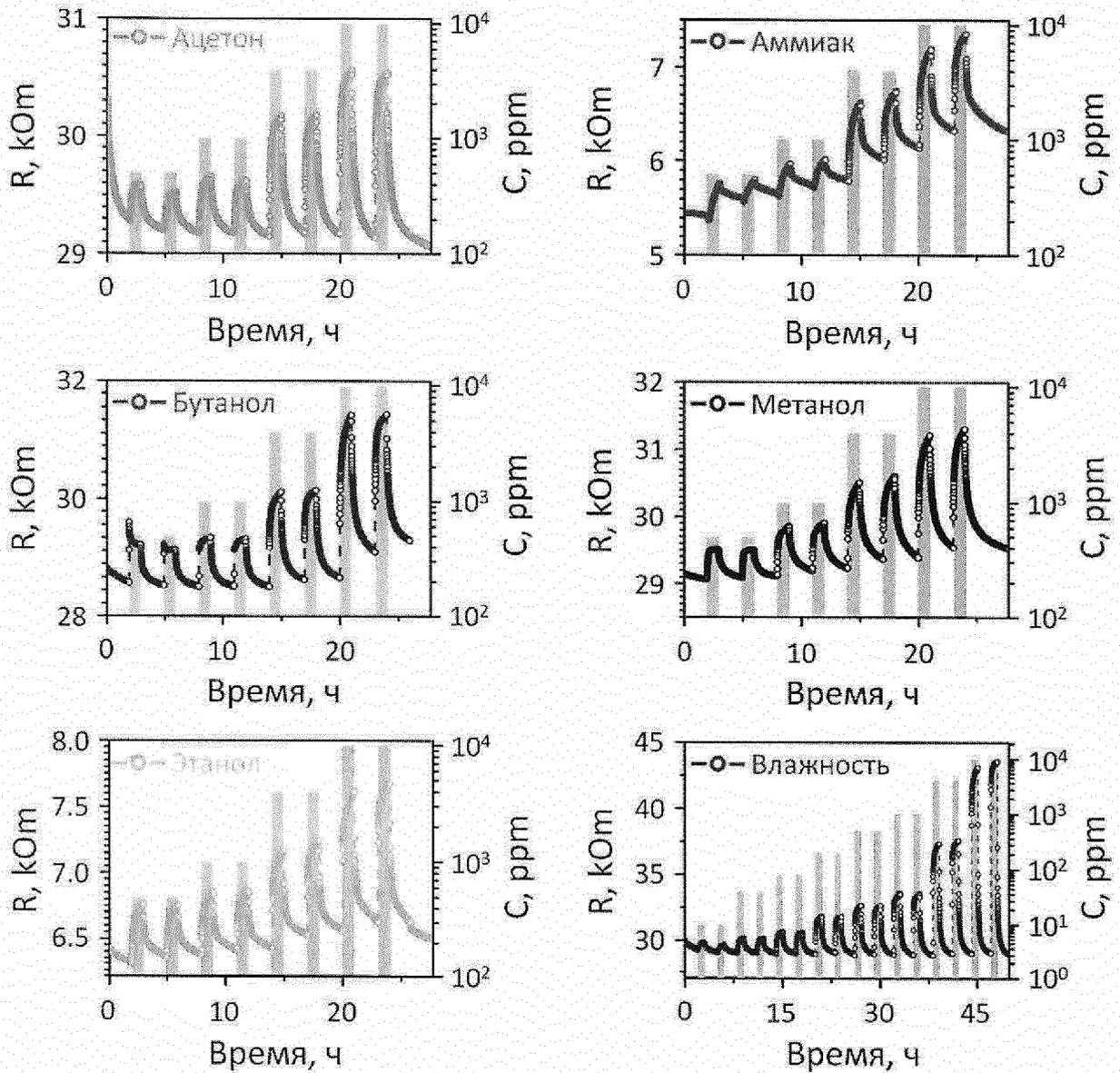
Фиг. 3

Датчик влажности и газоаналитический мультисенсорный чип на основе двумерного карбида молибдена (максена) и способ их изготовления



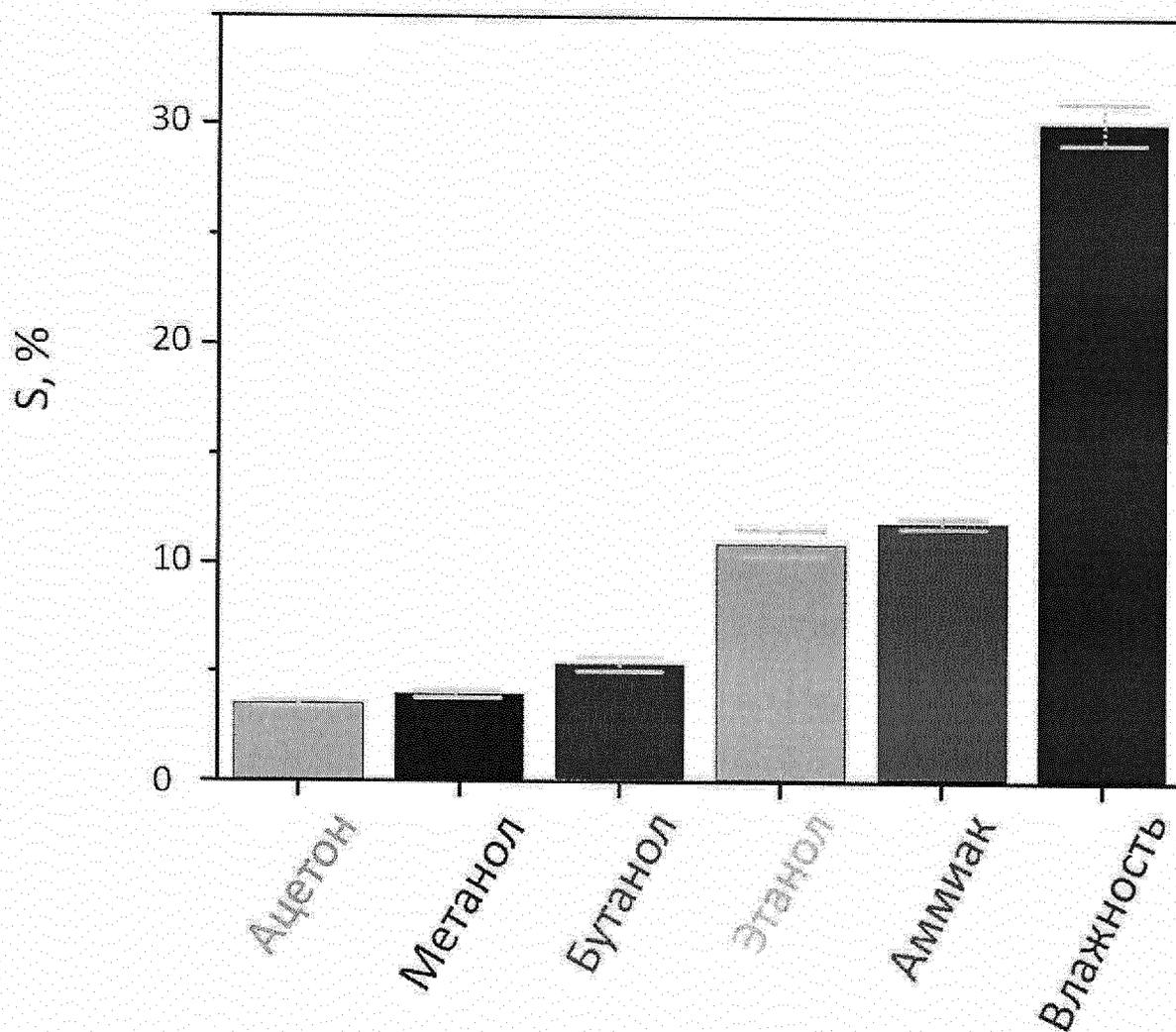
Фиг. 4

**Датчик влажности и газоаналитический мультисенсорный чип на  
основе двумерного карбида молибдена (максена) и способ их  
изготовления**



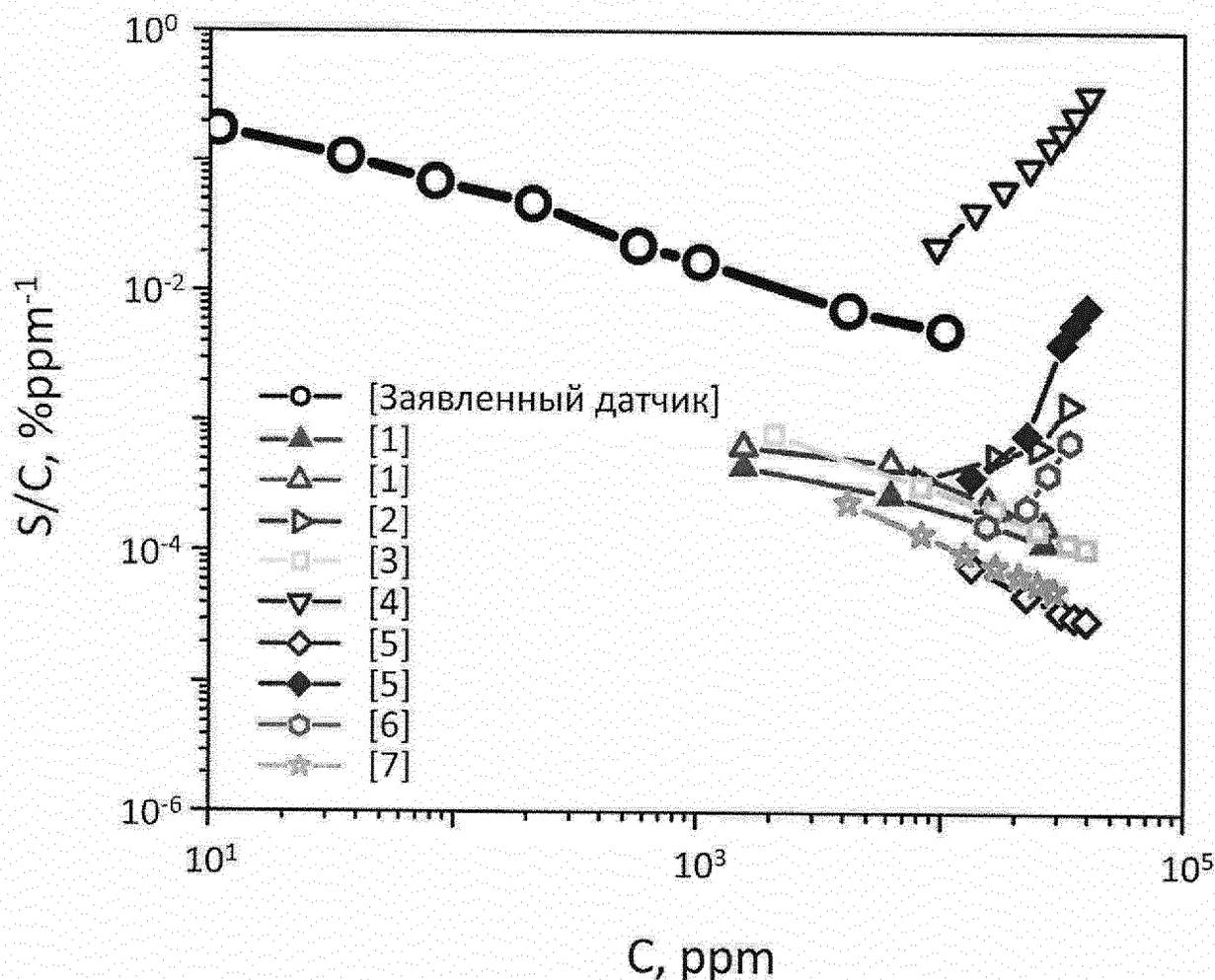
Фиг. 5

Датчик влажности и газоаналитический мультисенсорный чип на  
основе двумерного карбида молибдена (максена) и способ их  
изготовления



Фиг. 6

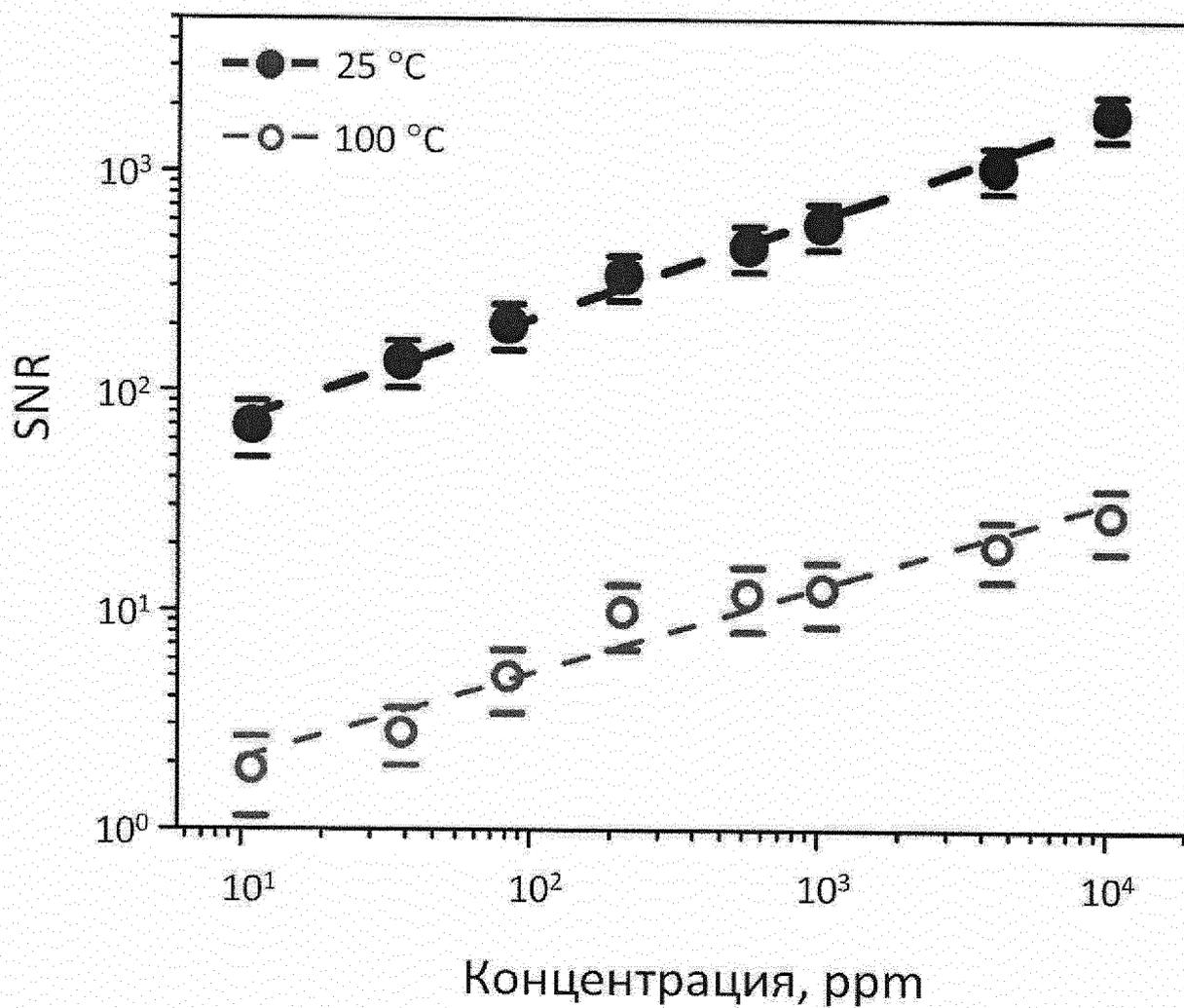
**Датчик влажности и газоаналитический мультисенсорный чип на  
основе двумерного карбида молибдена (максена) и способ их  
ИЗГОТОВЛЕНИЯ**



- [1] Multimodality of structural, electrical, and gravimetric responses of intercalated MXenes to water / E. S. Muckley, M. Naguib, H.-W. Wang et al // ACS Nano.- 2017. - V. 11.- pp. 11118-11126
- [2] Flexible and multifunctional silk textiles with biomimetic leaf-like MXene/silver nanowire nanostructures for electromagnetic interference shielding, humidity monitoring, and self-derived hydrophobicity / L.-X. Liu, W. Chen, Z.-Z. Yu et al // Adv. Funct. Mater.- 2019. - V. 29.- 1905197
- [3] Multi-modal, ultrasensitive, wide-range humidity sensing with  $Ti_3C_2$  film / E. S. Muckley, M. Naguib, I. N. Ivanov // Nanoscale.- 2018.- V. 10.- pp. 21689-21695
- [4] High-performance humidity sensor based on urchin-like composite of  $Ti_3C_2$  MXene-derived  $TiO_2$  nanowires / N. Li, Y. Jiang, Z. Peng et al // ACS Appl. Mater. Interfaces.- 2019.- V. 11.- pp. 38116–38125
- [5] Improvement of gas and humidity sensing properties of organ-like MXene by alkaline treatment / Z. Yang, A. Liu, G. Lu et al // ACS Sensors.- 2019.- V. 4.- pp. 1261-1269
- [6] Smart  $Ti_3C_2T_x$  MXene fabric with fast humidity response and Joule heating for healthcare and medical therapy applications et al / X. Zhao, L.-Y. Wang, W. Yang et al // ACS Nano.- 2020.- V. 14. - pp. 8793–8805
- [7] Water sorption in MXene/polyelectrolyte multilayers for ultrafast humidity sensing / H. An, T. Habib, J. Lutkenhaus et al // ACS Appl. Nano Materials – 2019.- V. 2.- pp. 948-955

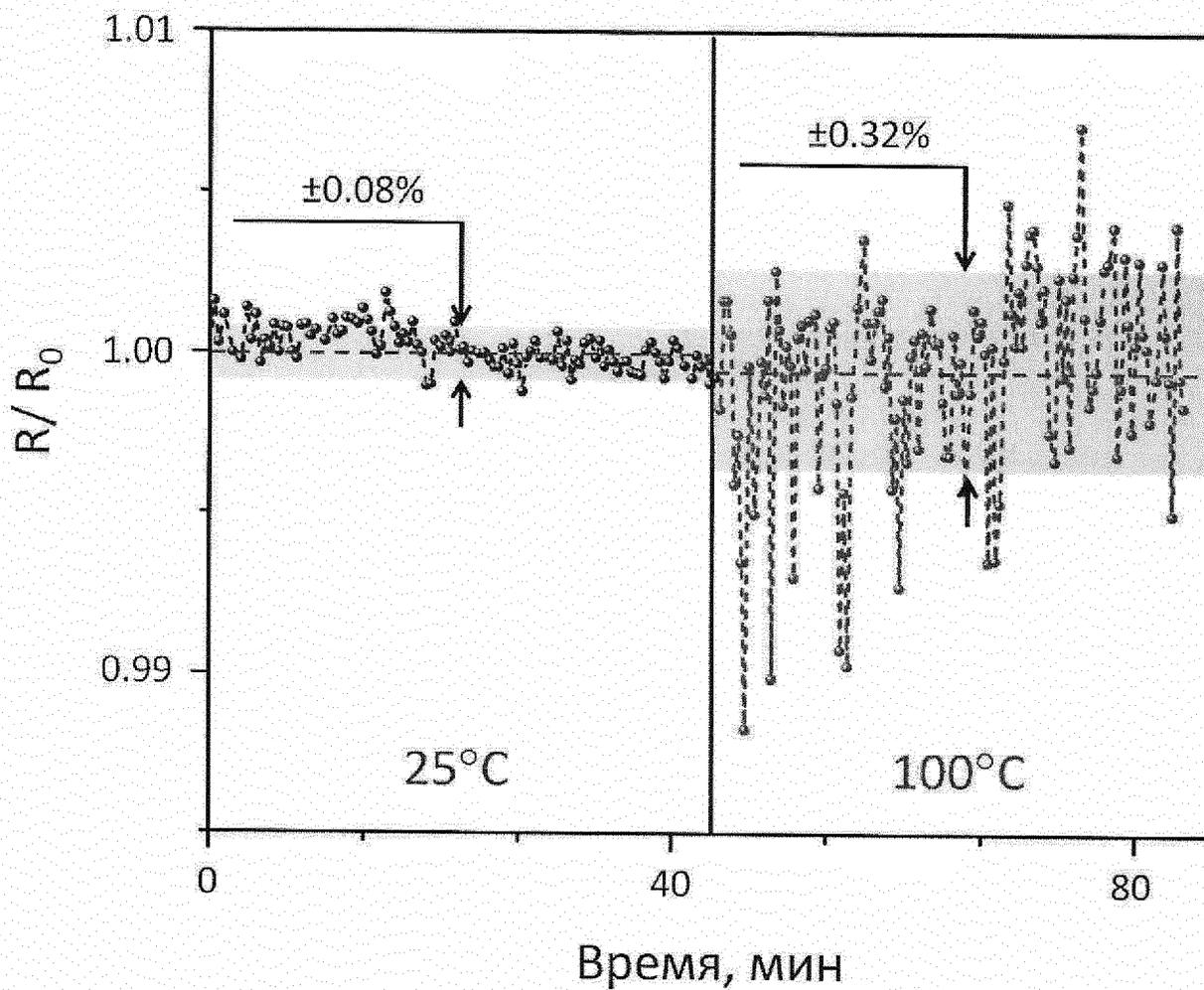
Фиг. 7

Датчик влажности и газоаналитический мультисенсорный чип на основе двумерного карбида молибдена (максена) и способ их изготовления



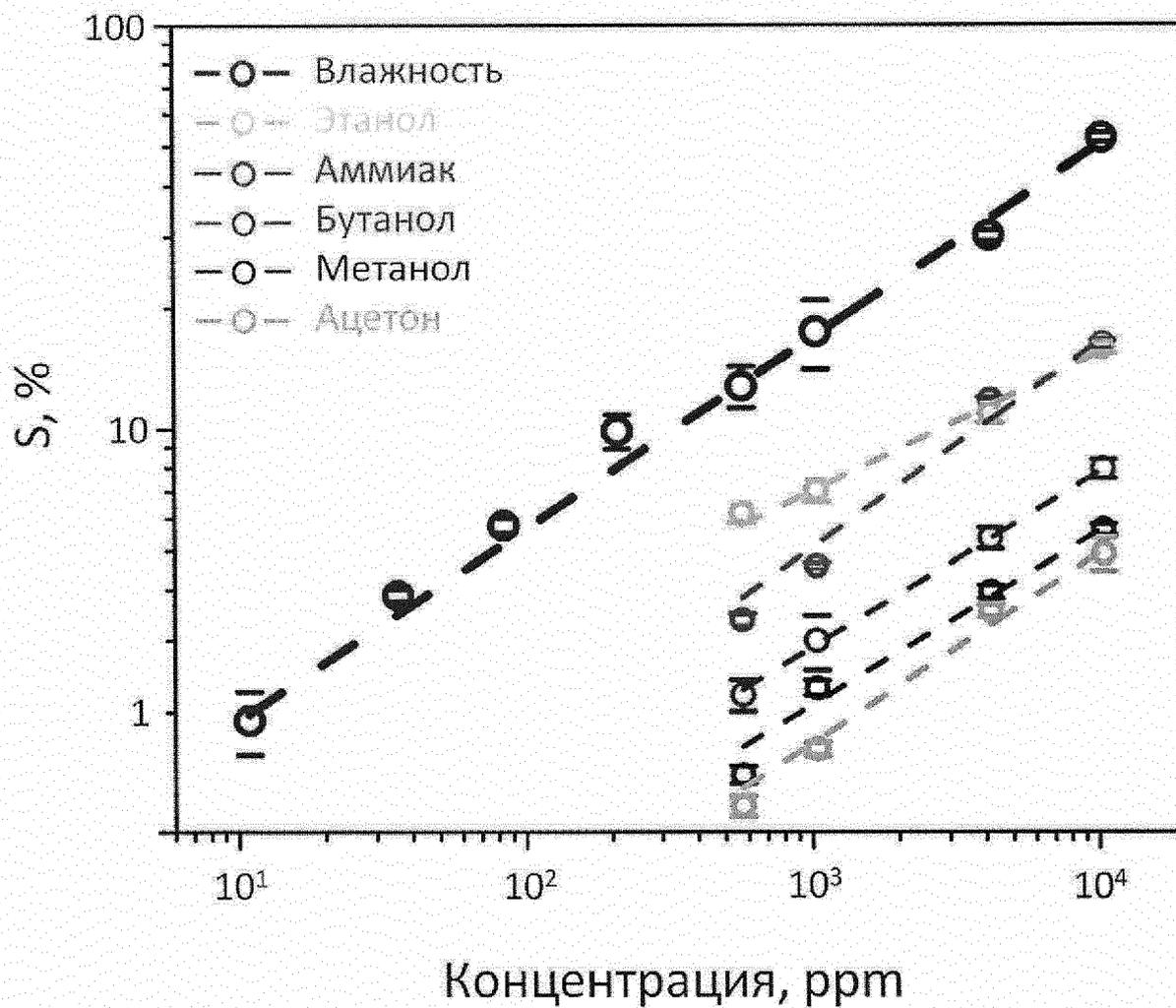
Фиг. 8

Датчик влажности и газоаналитический мультисенсорный чип на основе двумерного карбида молибдена (максена) и способ их ИЗГОТОВЛЕНИЯ



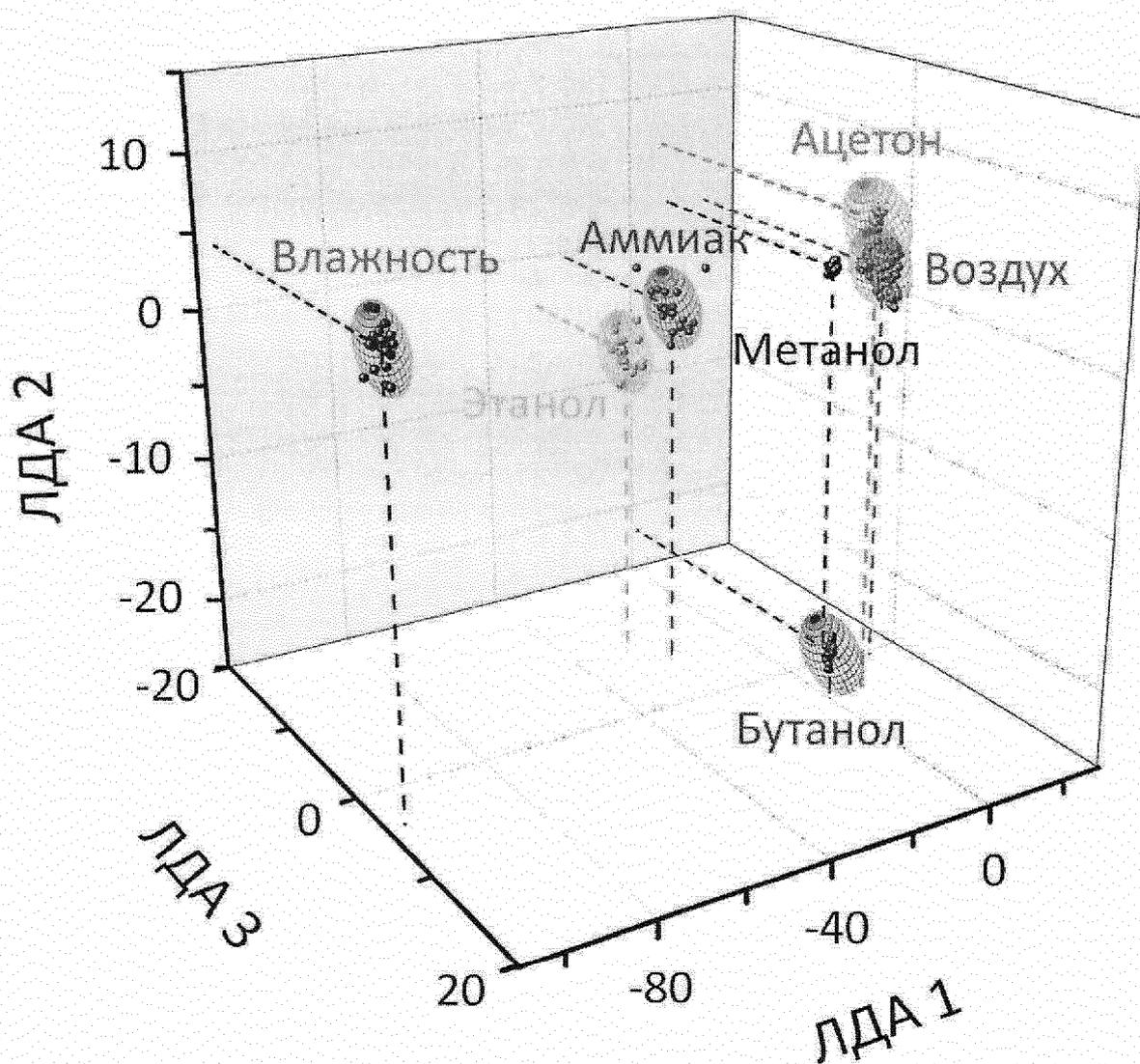
Фиг. 9.

Датчик влажности и газоаналитический мультисенсорный чип на основе двумерного карбида молибдена (максена) и способ их изготовления



Фиг. 10

Датчик влажности и газоаналитический мультисенсорный чип на  
основе двумерного карбида молибдена (максена) и способ их  
изготовления



Фиг. 11

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**  
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

**202100290**

**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**

**G01N 27/12 (2006.01)**

**B82Y 40/00 (2011.01)**

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

**Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:**

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

G01N 27/00- G01N 27/92, B82Y 40/00, B32B 33/00

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)  
Google Patents, WIPO Patentscope, ЕАПАТИС

**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2709599 C1 (), 18.12.2019 (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А."), весь документ	1-10
A	CN 113720884 A (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP; CHINA PETROLEUM & CHEM CORP QINGDAO SAFETY ENG INST; UNIV BEIJING CHEM TECH), 30.11.2021, весь документ	1-10
A	US 2021/096096 (UNIV KING ABDULLAH SCI & TECH) A1, 01.04.2021, весь документ	1-10
A	CN 113533449 A (UNIV GUANGXI NORMAL), 22.10.2021, весь документ	1-10

последующие документы указаны в продолжении

\* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **02/08/2022**

Уполномоченное лицо:  
Начальник отдела механики,  
физики и электротехники

 Д.Ф. Крылов