

УДК 539:231:538, 975-022, 532:546, 3-31:004.032.26

КП

№ держреєстрації 0116U002620

Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
(СумДУ)
40007, г. Суми, ул. Римського-Корсакова, 2;
тел. (0542) 33-41-08 факс (0542) 33-40-49

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи,
д-р.фіз.-мат.наук, професор

_____ А. М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
**«Механізми формування універсальних сенсорів на основі анізотропних
гетеропереходів ZnO/Cu₂O(CuO) у вигляді наносистем типу
нейронні мережі»**

(Проміжний)

Начальник НДЧ
канд. фіз.-мат. наук, снс

Д.І. Курбатов

Керівник НДР
д-р. техн. наук, проф.

В.І. Перекрестов

Суми-2017

Рукопис закінчено 15 грудня 2017 р.
Результати цієї роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол № 3 від
28.12.2017 р.

СПИСОК АВТОРІВ

Головний науковий співробітник, д-р тех. наук	(15.12.2017)	В.І. Перекрестов (розділ. 1 і 2)
Молодший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук	(15.12.2017)	В.М. Латишев (розділ 2)
Доцент, канд. фіз.-мат. наук	(15.12.2017)	Ю.О. Космінська (розділ 1)
Старший викладач, канд. фіз.-мат. наук	(15.12.2017)	Г.С. Корнющенко (розділ 1 і 2)
Студент	(15.12.2017)	Б.В. Манжола (розділ 2.2, 2.4)

РЕФЕРАТ

Звіт: 66 с., 27 рисунки, 3 таблиця, 89 посилань.

ЛАЗЕР, МІДЬ, НАНОСИСТЕМИ, ОКИСЛЕННЯ, РС-ЛАНЦЮГИ, ФАЗОВИЙ СКЛАД, ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУМ–НАПРУГА, ЦИНК, ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД, CO_2 , H_2 , $\text{C}_3\text{H}_8+\text{C}_4\text{H}_{10}$ (LPG), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Об'єкт дослідження: процеси окислення тривимірних мереж Zn і Zn/Cu , а також процеси зарядопереноса в окислених наносистемах за умов їх розміщення в різних газових середовищах.

Предмет дослідження: закономірності змін структурно-морфологічних характеристик та елементного складу наносистем в процесі їх окислення, а також сенсорні характеристики ZnO і ZnO/NiO.

Конкретна фундаментальна задача в рамках загальної проблеми, яка була вирішена при виконанні другої частини проекту полягала у встановленні взаємозалежності між структурно-морфологічними характеристиками окислених наносистем, з одного боку, і умовами окислення та сенсорними характеристиками, з іншого боку.

Проведено дослідження структурно-морфологічних характеристик і фазового та елементного складів наносистем ZnO та ZnO/CuO за допомогою растрової і просвітлювальної електронної мікроскопії, а також рентгенівських фазового та енергодисперсійного аналізу. При цьому основна увага була зосереджена на взаємозв'язку між структурно-морфологічними характеристиками окислених наносистем та можливістю розпізнавання таких реагентів, як CO_2 , H_2 , $\text{C}_3\text{H}_8+\text{C}_4\text{H}_{10}$ (LPG) і $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. В результаті проведених комплексних досліджень були виявлені оптимальні технологічні умови окислення. Отримані за цих умов окислені наносистеми мають змінні за товщиною нанонитки, що є важливою передумовою реалізації конденсаторних властивостей і, як наслідок, розпізнавання газових реагентів.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 Встановлення оптимальних параметрів процесів окислення отриманих металевих мереж Zn і Cu в суміші CO і O ₂ та в атмосфері повітря.....	6
1.1 Окислення наносистем Zn в кисню та суміші кисню і оксиду вуглецю при температурах 200÷400 °C.....	6
1.2 Окислення наносистем Zn в атмосфері повітря	11
1.3 Окислення наносистем Cu і Zn/Cu в атмосфері повітря.....	19
2 Дослідження характеристик струм–напруга в отриманих мережах на основі ZnO і ZnO/CuO при дії на них суміші таких газів, як N ₂ і O ₂ з H ₂ , CO ₂ , C ₃ H ₈ +C ₄ H ₁₀ (LPG) АБО C ₂ H ₅ OH та лазерного випромінювання.....	25
2.1 Літературний огляд.....	25
2.2 Зміна провідності наносистем ZnO з різною морфологією при дії на неї газової суміші N ₂ і O ₂ з H ₂	27
2.3 Зміна провідності наносистем ZnO при дії на неї газової суміші N ₂ і O ₂ з метан-пропановою сумішшю (LPG).....	31
2.4 Дослідження характеристик струм-напруга при наявності ємності в наносистемах ZnO або ZnO/CuO та дії на них газової суміші N ₂ і O ₂ і малих концентрацій CO ₂ , C ₃ H ₈ +C ₄ H ₁₀ (LPG) або C ₂ H ₅ OH	38
2.5 Дослідження характеристик струм-напруга при дії лазерного випромінювання.....	49
Висновки.....	52
Перелік джерел посилань.....	56

ВСТУП

Останнім часом все більше використовуються матеріали на основі нанорозмірних структур оксидів металів. Серед них набуло широкого розповсюдження ZnO, NiO і CuO. Так зазначені окисли використовуються в якості газових сенсорів, електродів акумуляторних батарей, каталізаторів, активних шарів сонячних елементів (фотовольтаїчні елементи) та високочутливих сенсорів у фізико–хімічних дослідженнях. Завдяки унікальним властивостям велика кількість робіт присвячена ZnO.

При виконанні другої частини проекту були вивчені процеси формування наносистем на основі мереж на основі ZnO і ZnO/CuO(Cu₂O). Для отримання наносистем з різними морфологічними характеристиками використані для окислення різні за складом газові суміші (повітря, CO і O₂) та температурні режими розігріву отриманих металевих наносистем Zn і Zn/Cu. Різні за елементним складом та морфологією наносистеми, перш за все, були досліджені з точки зору їх сенсорних характеристик. При цьому для досягнення мети проекту основна увага була зосереджена на оптимізації процесів окислення отриманих металевих наносистем. В якості основного параметра оптимізації виступала можливість розпізнавання різних газових реагентів. Як було встановлено при виконанні другої частини проекту, найбільш оптимальний варіант отримання розширеного масиву інформації, необхідної для розпізнавання реагентів, є дослідження характеристик струм–напруга в цифровому варіанті з різними швидкостями розготки напруги. Такий оптимізований метод отримання інформації був розроблений виконавцями проекту і базується на використанні в комплексі ємнісних характеристик та опору наносистем. При цьому комплексні дослідження структурно–морфологічних характеристик та зарядопереносу показали, що ємність наносистем ZnO і ZnO/CuO, в основному, обумовлена наявністю гетеропереходів, а флуктуаціями товщин нанониток ZnO. При цьому присутність складової CuO в окремих випадках підсилює сенсорну чутливість.

1 ВСТАНОВЛЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСІВ ОКИСЛЕННЯ ОТРИМАНИХ МЕТАЛЕВИХ МЕРЕЖ Zn I Cu В СУМІШІ CO I O₂ ТА В АТМОСФЕРІ ПОВІТРЯ

1.1 Окислення наносистем Zn в кисню та суміші кисню і оксиду вуглецю при температурах 200÷400 °С

Для отримання наносистем ZnO часто використовується метод, що складається з двох етапів. Перший з них базується на різних методах конденсації цинку у вигляді різноманітних структурно-морфологічних форм, а на другому – проводиться їх окислення [1-6]. При цьому різні умови окислення можуть істотно впливати на структуру і морфологію наносистем. Так процеси окислення дозволяють отримати з конденсату з не ниткоподібної структурою систему тонких віскерів [1,2]. З іншого боку при повільному окисленні нанониток Zn в розрідженому кисні можна отримати коаксиальний нанокабель, що складається з нитки цинку, покритої ZnO [4]. Слід також зазначити, що використання для окислення суміші різних газів призводить до окислення цинку з мінімальними змінами морфології вихідних нановолокон [7].

Процеси окислення в значній мірі визначають нанокристалічний або полікристалічний стан нанониток, а також ступінь їх структурної дефектності. При цьому відзначимо, що в залежності від внутрішньої структури нанониток можна реалізувати нові їх властивості [9-13] і, відповідно, розширити спектр можливого практичного використання. Так тривимірні мережі з нанониток ZnO мають значний потенціал практичного використання в якості високочутливих газових сенсорів [8,14]. На відміну від інших структурних форм, мережі, що складаються з нанониток ZnO, являють собою фрактально-перколяційні системи. Поряд з цим добре відомо, що ефективні газові сенсори можна створити на основі тривимірних сіткових структур ZnO, що нагадують нейронну мережу. Це можливо за умови коли локальна товщина окремих ниток, що з'єднують вузли, буде співставна з дебаєвською товщиною

екранування, викликані наявністю на поверхні адсорбованого кисню [15-17]. За оцінками різних авторів, для ZnO радіус Дебаявського екранування становить величину $\sim 8,3 \div 50$ нм [18-20]. Складний структурно-морфологічний характер тривимірних сіткових наноструктур, а також плавна зміна опору однорідних за товщиною нанониток при адсорбційно-десорбційних процесах різних газів, розмивають стрибкоподібний перехід діелектрик–напівпровідник при переході через поріг протікання. Однак в цьому випадку висока сенсорна чутливість до газових реагентів поблизу порогу протікання зберігається [18-15]. Слід також зазначити, що зміна морфології нанониток в процесі окислення призводить до утворення активних центрів, здатних на собі адсорбувати з різною енергією десорбції різні гази. У зв'язку з цим в сенсорах на базі тривимірних сіткових структур ZnO слід очікувати для різних газів різні за формою вольт–амперні характеристики. Така особливість сенсорів є важливим кроком в розпізнаванні реагентів або в підвищенні селективності сенсорів. Виходячи з викладеного вище, в цій частині звіту викладені зміни структурно-морфологічних характеристик тривимірних сіткових наносистем Zn і Zn/Cu при їх окисненні в суміші газів CO і O₂.

На першому етапі отримання наносистем ми використовували розроблений нами метод конденсації іонно розпорошених атомів Zn в високочистому аргоні. Особливості формування тривимірних сіткових наносистем на підставі запропонованого нами методу детально викладені в [8,14,15], а також у звіті за 2016 рік. З цієї причини ми коротко зупинимося тільки на деяких технологічних особливостях формування наносистем. Базовим елементом застосовуваного пристрою для отримання конденсатів є магнетронний розпилювач, в середній частині якого є порожнина (порожнистий катод) для розміщення підкладок [16]. Найбільш важливою особливістю роботи цього пристрою є самоорганізація малих пересичень при конденсації розпорошених парів речовини. Математична модель такої самоорганізації і її експериментальне підтвердження викладено в [16]. Конденсація речовини поблизу термодинамічної рівноваги визначає поатомне закріплення на

поверхні нарощування з реалізацією максимально міцних хімічних зв'язків. Оскільки кількість активних центрів, які дозволяють реалізувати максимально міцні хімічні зв'язки обмежена, спостерігається просторово розподілена селективність нарощування окремих частин конденсату у вигляді нанониток. Подальше зрощення між собою частин нанониток призводить до утворення пористих тривимірних сіткових структур. Ми показали [8,15], що формування відтворюваних наносистем Zn відбувається навіть при зміні в певних межах таких технологічних параметрів, як тиск робочого газу і підведена до розпилювача потужність. Запропонований нами метод дозволяв формувати трьохмірні сіткові структури Zn, середні товщини нанониток яких в різних зразках змінювалися в межах від 60 до 250 нм. Пористі конденсати цинку осідали на підкладках з лабораторного скла з попередньо нанесеними плівочними контактами на основі ІТО шарів. Процес окислення проводився в кварцовій трубці, на зовнішню поверхню якої намотувалася спіраль нагрівача. Отримані тривимірні сіткові системи півністю окислялись при їх розігріві в кисню та суміші кисню і оксиду вуглецю до температури 200÷400 °С. Структура і фазовий склад конденсатів досліджувалися за допомогою РЕМ, ПЕМ, а також дифракції електронів і рентгенівських променів. Крім цього за допомогою рентгенівського енергодисперсійного аналізу визначався елементний склад зразків до і після окислення.

Перша серія експериментів була проведена з використанням чистого кисню при його тисках $P_{O_2} \sim 10^3 \div 10^4$ Па, і температурах окислення $T_r \sim 200, 300, 350$ і 400 °С. Вихідна структура представлена на рис. 1.1 а. Усі окислені конденсати, за виключенням $T_r \sim 200$ °С виходячи з даних рентгеноструктурних досліджень, складаються тільки з гексагонального ZnO. Швидкість початкового розігріву наносистем до температури окислення складала 2.3÷8.5 град./с. Було встановлено, що при низькому тиску кисню ($\sim 10^3$ Па) незалежно від температури окислення початкова морфологія нанониток цинку досить сильно змінюється (див. рис. 1.1 , b, c). При цьому, як можна помітити відбувається руйнування надтонких ниток, а біль товсті нитки як-би спікається між собою.

Поява на поверхні ниток наростів, «спікання» і руйнування ниток відбувається, найбільш ймовірно, через дифузійного переміщення атомів цинку під час окислення. Можна припустити, що на початковому етапі окислення на поверхні ниток в силу тих чи інших причин створюються окремі місця, в яких швидкість окислення вище, ніж на решті поверхні. Такі місця можуть виникати, наприклад, в результаті того, що утворилася на поверхні цинкової нитки тонка оксидна плівка тріскається під тиском розігрітого цинку. В області тріщин цинк, частково виходячи на поверхню, буде інтенсивно окислюватися, тоді як в інших місцях дифузійні процеси будуть придушуватися оксидною плівкою.

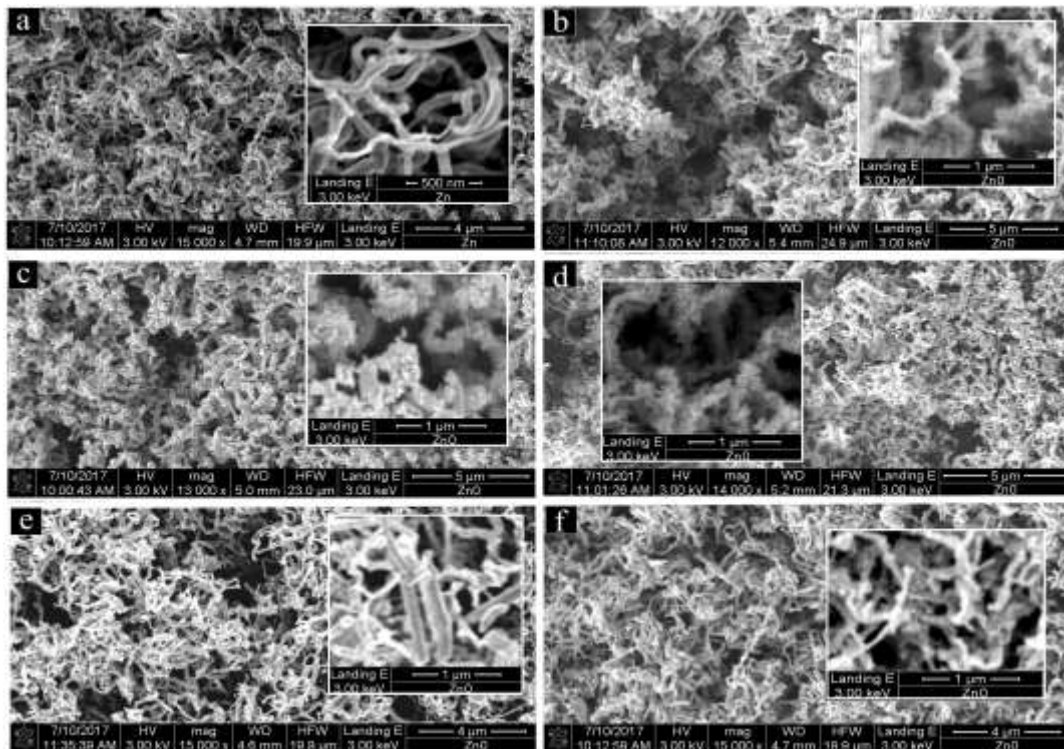


Рисунок 1.1– Структурно-морфологічні характеристики конденсатів цинку і їх оксидів (а - структура вихідних конденсатів Zn; б– $P_{O_2}=10^3\div 2\cdot 10^4$ Па, $T_r=300\div 350$ °С; с – $P_{O_2}=10^3\div 2\cdot 10^4$ Па, $T_r=400$ °С; d – $P_{O_2}=5\cdot 10^4$ Па, $T_r=300-350$ °С; e – $P_{O_2}=5\cdot 10^4$ Па, $T_r=400$ °С; f–після окислення в суміші 90% CO_2 + 10% O_2 при 380 °С.

Цим припущенням можна пояснити наявність на поверхні ниток наростів. Оскільки описаний масоперенос цинку в області тріщин призводить до локального стоншення ниток, може відбутися їх розрив.

При більш низьких T_r ($\sim 300-350$ °С) морфологія окислених зразків залишається ближчою до вихідної морфології чистого цинку, тому що спостерігається присутність більш тонких ниток і менш виражено їх спікання (рис. 1.1 d).

З підвищенням температури до 400 °С в окисленій структурі здебільшого присутні найбільш товсті нитки (рис. 1.1e). Слід зазначити, що при підвищенні температури одночасно відбувається збільшення швидкості початкового розігріву наносистем до 8.5 град./с. Як буде показано нижче, таке збільшення суттєво впливає на морфологію окислених зразків. При цьому збільшення температури від 300 до 400 °С суттєво підвищує швидкість окислення. Про це свідчить представлена на рис. 1.2 швидкість зміни в часі опору зразків при температурі окислення 300 і 400 °С.

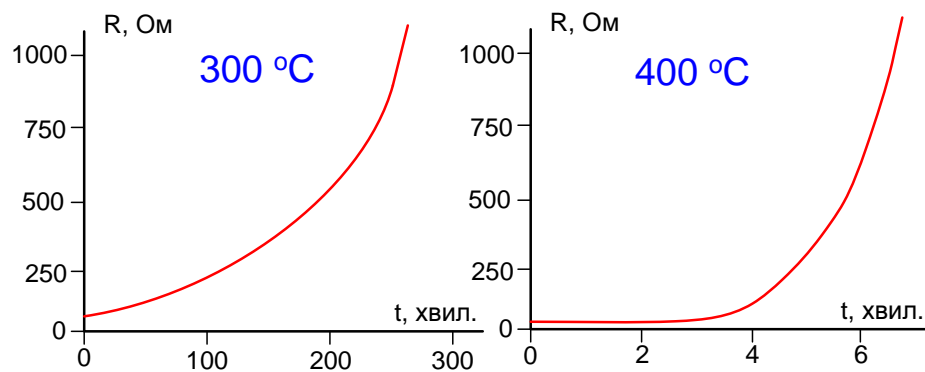


Рисунок 1.2– Швидкість зміни в часі опору зразків при температурі окислення 300 і 400 °С.

В подальшому ми провели серію експериментів по окисленню наносистем цинку в атмосфері CO_2 . Для цього цинкові зразки тривалий час (понад 30 год) окислялись в атмосфері CO_2 при 420 °С. Однак за даними рентгеноструктурних досліджень у всіх зразках присутня досить велика кількість полікристалічного

цинку, що свідчить про неможливість повного окислення цинкових нанониток в атмосфері чистого CO₂.

На заключному етапі цієї серії експериментів для окислення була використана суміш 90% CO₂ і 10% O₂, а також температура окислення 350 °С. За цих умов були отримані структури (рис. 1.1 f) морфологія яких є досить близькою до вихідної (рис. 1.1 a), а фазовий склад повністю відповідав гексагональному ZnO (рис. 1.3). Слід також зазначити, що відповідність елементних складів окислених і вихідних наносистем підтверджується спектрами рентгенівського енергодисперсійного аналізу (див рис. 1.3).

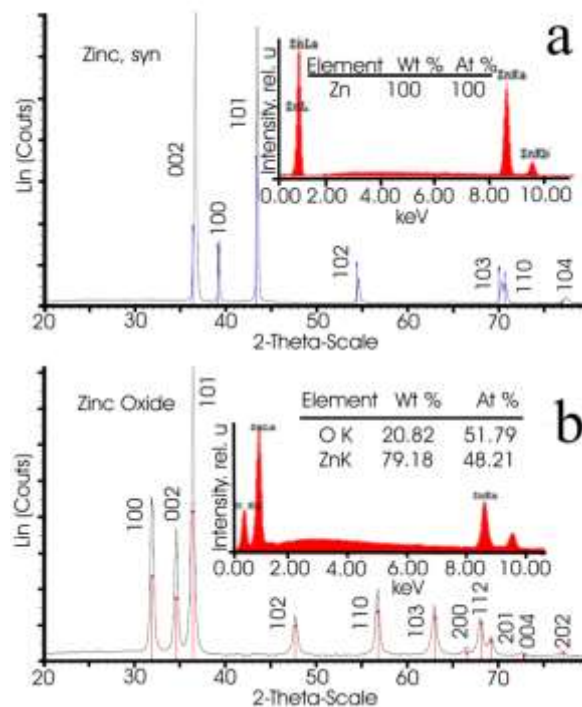


Рисунок 1.3– Рентгенограми не окислених (a) і окислених (b) цинкових наносистем в суміші 90% CO₂+10% O₂, а також відповідний елементний склад.

1.2 Окислення наносистем Zn в атмосфері повітря

Розглянемо спочатку закономірності зміни структури нанониток з товщиною $\sim 60 \div 120$ нм при повільному їх розігріві. Вихідна морфологія неокисленої системи нанонітків Zn представлена на рис. 1.4 а.

Для вивчення початкового етапу окислення ми повільно нагрівали зразки до $80\text{ }^\circ\text{C}$, а потім відключали нагрівач і охолоджували наносистему до кімнатної температури. При цьому середня швидкість початкового розігріву становила ~ 0.27 град. /с. Порівнюючи зображення наносистем до і після окислення (рис. 1.4 а та рис. 1.4 б) можна говорити про те, що перший етап окислення супроводжується появою на поверхні ниток більш світлих наростів. На користь приналежності оксиду цинку наростів говорить той факт, що їх розміри і кількість при подальшому окисленні зростає (рис. 1.4 с, d). Очевидно, при формуванні окислених наростів важливу роль відіграють дифузійні процеси, а також сублімація атомів Zn на з поверхні ниток і можлива подальша їх конденсація на нарости з одночасним окисленням. При цьому встановлено, що при однакових умовах початкового етапу окислення кількість наростів на одиницю площі поверхні тонких ниток, істотно більше, ніж на плоскій поверхні (рис. 1.5). Таку відмінність можна пояснити циліндричною формою нанониток з малим радіусом кривизни, що, згідно з ефектом Гіббса-Томсона, є передумовою до більш високого тиску рівноважних парів або до зниження енергій зв'язку поверхневих атомів. Мабуть, важливе значення також має більш розвинена система структурних дефектів на викривленій поверхні ниток в порівнянні з плоскою атомногладкою поверхнею. Поряд з цим не можна виключити з розгляду стимулювання термодифузійних процесів малою теплоємністю тонких ниток, що визначає більш швидкий їх розігрів. Оскільки ZnO має істотно більш високу температуру сублімації ($\sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$) в порівнянні з чистим Zn ($\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$) дифузія і сублімація атомів цинку з окисленої

поверхні ниток до зростаючих окислених наростів буде істотно менша, ніж з не окисленої цинкової поверхні. У зв'язку з цим термодифузійні процеси можуть

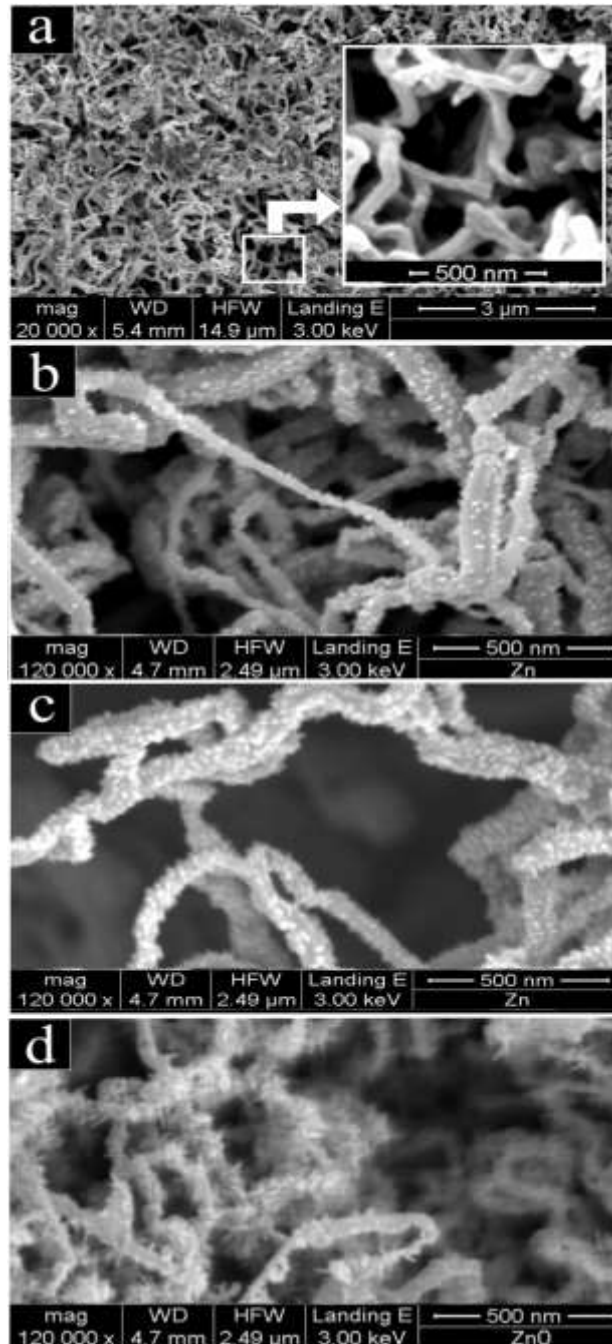


Рисунок 1.4—Закономірності зміни морфології наносистем цинку з відносно тонкими нитками (~ 100 нм) при їх окисненні в процесі повільного розігріву в атмосфері повітря (мікроструктура вихідних наносистем Zn (a), морфологія частково окислених наносистем Zn (b, c), мофологии ZnO (d)).

посиливатися за рахунок появи на окисленій поверхні ниток тріщин, які також можуть відігравати роль центрів зародження і подальшого формування наростів.

Після розігріву тривимірних сіткових систем цинку із середньою швидкістю ~ 0.31 град./с до температури $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ і подальшого за цим відключенням нагрівача, кількість наростів на поверхні ниток зростає (рис. 1.4 с). При цьому повне окислювання нанониток нами було реалізовано при швидкості розігріву ~ 0.35 град./с до температури $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ і подальшій витримці при цій температурі конденсатів протягом 3-х годин. Завершення окислювальних процесів визначалося на підставі незмінності в часі опору окислюваних зразків. Морфологія повністю окислених конденсатів (рис. 1.4 d) характеризується більш високою щільністю наростів, а також їх збільшеними розмірами

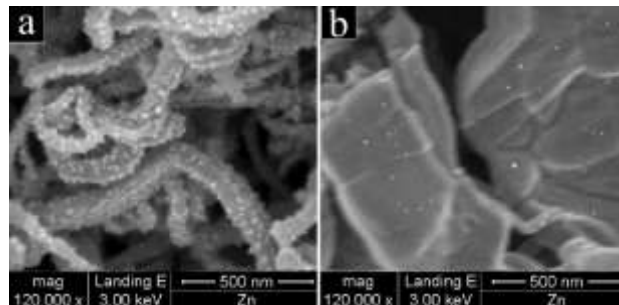


Рисунок 1.5– Щільність наростів при однакових умовах початкового етапу окислення ниток (a) і плоскої поверхні Zn (b).

Розглянемо мікроструктуру і електронограму фрагмента повністю окисленої нанонитки, зображення якої отримано за допомогою ПЕМ (рис. 1.6). Перш за все, відзначимо, що результати ПЕМ–досліджень в достатній мірі узгоджуються з раніше наведеними дослідженнями за допомогою растрової електронної мікроскопії. Так на поверхні нитки ZnO проглядаються нарости, сформовані за рахунок дифузії матеріалу ниток. Цей факт ще раз

підтверджується тим, що поруч з зтовщенням нитки розташовується більш тонка її частина (рис. 1.6 а).

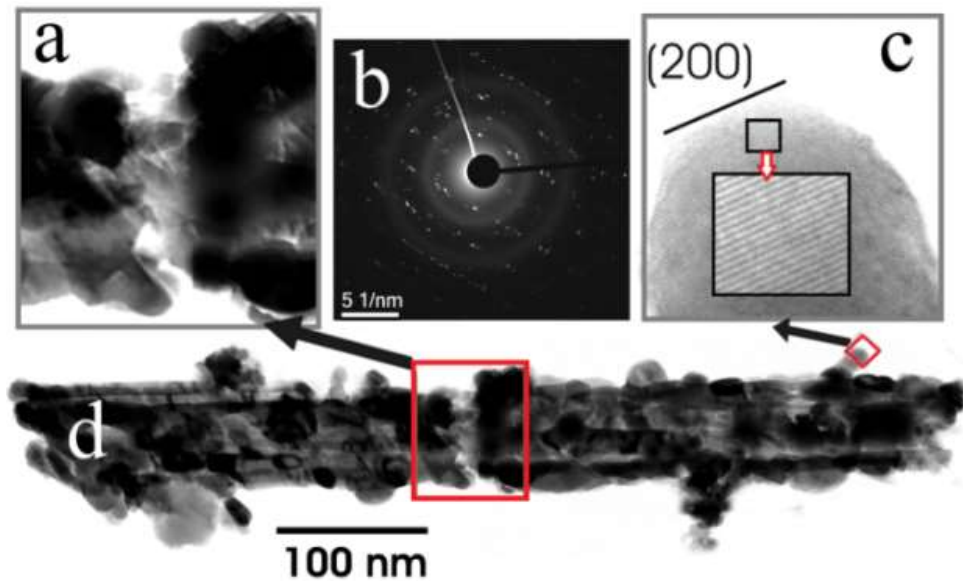


Рисунок 1.6–Мікроструктура і електронограма фрагмента повністю окисленої нанонити при її повільному початковому розігріві (ПЕМ–дослідження).

Окислені нитки мають полікристалічне будову, а з розташованих паралельно осі нитки темних смуг (рис. 1.6 d) можна зробити висновок про те, що після окислення певною мірою зберігається переважна кристалографічна орієнтація. Розташування дифракційних максимумів уздовж одного напрямку, деякою мірою, підтверджує переважну орієнтацію кристалів ZnO і можливо свідчить про наявність дефектів упаковки (см. Рис. 3 b). Поряд з цим використання високороздільної ПЕМ дозволяє говорити про те, що, по крайній мірі, частина наростів на поверхні ниток має монокристалічну будову (рис. 1.6 c).

Розглянемо результати вивчення фазового і елементного складів наносистем, структура яких представлена на рис. 1.4. Рентгенівські дослідження фазового складу вихідних зразків вказують на наявність гексагональної решітки (рис. 1.7 a), параметри якої добре збігаються з параметрами неокисленого Zn.

Поряд з цим дослідження елементного складу з використанням енергодисперсійних рентгенівських спектрів свідчать про наявність у вихідних зразках Zn незначної кількості кисню (див. вставку на рис. 1.7 а).

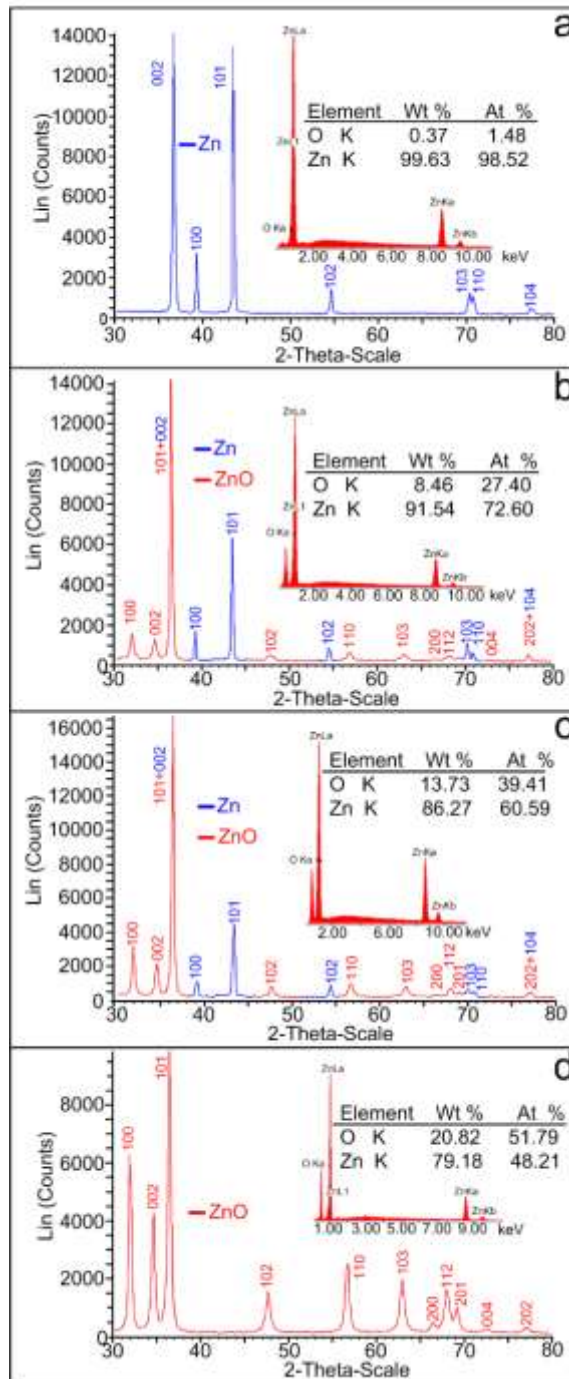


Рисунок 1.7– Характерні рентгенівські дифрактограми і енергодисперсійні рентгенівські спектри від зразків, структура яких представлена на рис. 1.4.

Можна припустити, що присутність кисню пов'язана з розвиненою поверхнею наносистем і відповідною адсорбцією присутніх в атмосфері повітря кисню і кисневмісних газів.

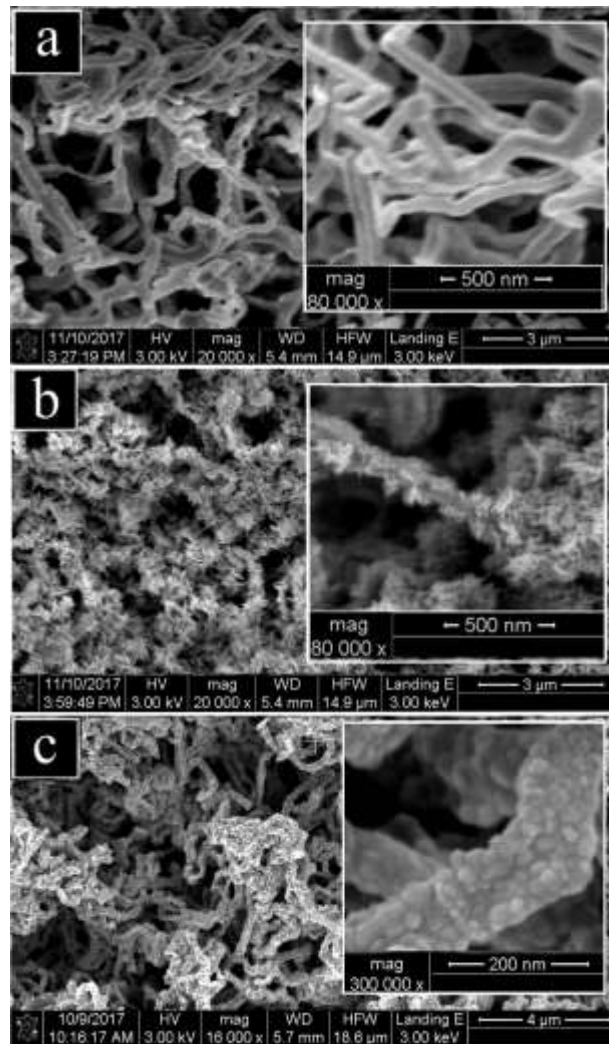


Рисунок 1.8—Закономірності зміни морфології наносистем Zn з відносно товстими нитками (~ 250 нм) при їх окисленні в процесі повільного (b) і швидкого (c) розігріву (a—мікроструктура вихідних наносистем Zn).

Вже на початковому етапі окислення на рентгенограмах з'являються максимуми від гексагональної решітки, параметри якої збігаються з параметрами решітки оксиду цинку (рис. 1.7 b). При цьому концентрація кисню

становить ~ 27 ат. % (див. вставку на рис. 1.7 b). Подальший процес окислення супроводжується ростом максимумів від решітки оксиду цинку і відповідним зростанням концентрації кисню приблизно до 39 ат. % (рис. 1.7 c). У повністю окислених зразках концентрація кисню сягає приблизно стехіометрического значення, а на рентгенограмах усі дифракційні максимуми належать гексагональній решітці ZnO (рис. 1.7 d).

Прискорений розігрів наносистем цинку зі середньою швидкістю $\sim 16 \div 21$ град./с проводився швидким введенням зразків в розігріту до 350 °C область трубки. В цьому випадку при окисленні тонких ниток ($\sim 60 \div 120$ нм) в процесі подальшої їх витримки при температурі 350 °C протягом 3 годин відбувалося формування наростів округлої форми. При цьому морфологія окислених зразків більшою мірою відповідала вихідній морфології неокисленого цинку. Така відповідність можливо обумовлена швидким окисленням безпосередньо поверхні ниток, що запобігає розвиток дифузійних процесів.

Зазначені вище зміни структурно-морфологічних характеристик збігаються зі змінами при окисленні наносистем з більш товстими (~ 250 нм) нитками. Так, при повільному розігріві більш товстих ниток зі швидкістю ~ 0.35 град./с до температури 350 °C і подальшої їх витримці за цих температурних умов протягом 3-х годин формується значна кількість наростів (рис. 1.8 a, b). Поряд з цим збільшення швидкості розігріву до $\sim 16 \div 21$ град/с і незмінність всіх інших параметрів подальшого окислення визначають формування наносистем ZnO, морфологія яких найближче відповідає морфології вихідних зразків (рис. 1.8 a, c). При цьому на гладкій поверхні цинку проглядається зростання окремих кристалів ZnO (див. вставку на рис. 1.8 c)

У заключній частині роботи були досліджені спектри фотолюмінесценції наноструктур ZnO. Отримані експериментальні результати указують на наявність відносно вузьких піків в ультрафіолетовому (УФ) діапазоні з довжиною хвилі ~ 374 нм і широких – в зеленому діапазоні (~ 510 нм) (рис. 1.9). При цьому співвідношення піків УФ і зеленого діапазанів значною мірою залежать від режимів розігріву зразків. Так більш виражені УФ піки (рис. 1.9 a,

b) характерні для повністю окислених зразків при їх початковому розігріві з малою швидкістю. Структура таких зразків представлена на рис. 1.1 d і рис. 1.8 b. Характерною особливістю цих наноструктур є найбільш розвинена на поверхні ниток система наростів. Оскільки ультра-фіолетова область спектра визначається екситонною рекомбінацією, можна говорити про те, що в системі наростів міститься відносно менше структурних дефектів.

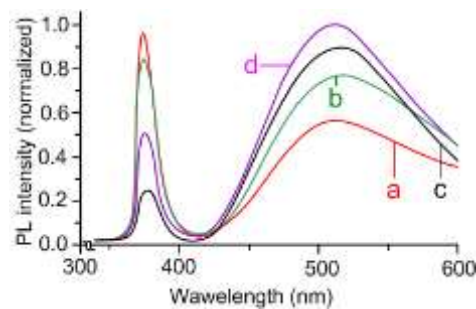


Рисунок 1.8–Спектри фотолюмінесценції наноструктур ZnO (a–спектр наноструктури, представленої на рис. 1.8 b; b–спектр наноструктури, представленої на рис. 1.1 d; c–спектр наноструктури, представленої на рис. 1.1 c; d–спектр наноструктури, представленої на рис. 1.8 c).

Поряд з цим характерною особливістю недоокислених зразків (структура їх представлена на рис. 1.1 c) є зниження УФ піків по відношенню до повністю окисленим зразкам в умовах як повільного, так прискореного початкового розігріву (рис. 1.8 c)

Більш розвинена зелена частина спектра в недоокислених зразках (рис. 1.1 c), а також в зразках, отриманих при прискореному розігріві (рис. 1.8 d), визначається донорно-акцепторною рекомбінацією, що свідчить про підвищену концентрацію в окислених нанонитках структурних дефектів.

1.3 Окислення наносистем Cu і Zn/Cu в атмосфері повітря

Наносистеми міді були отримані, як безпосередньо на поверхні лабораторного скла, так і на уже сформованому пористому конденсаті ZnO. Методика отримання наносистем докладно викладена в звіті за 2016 рік. Окислення наносистем проводилося в атмосфері повітря при температурі 380 °С на протязі 3-х годин. При цьому швидкість початкового розігріву до температури окислення складала $\sim 16 \div 21$ град/с. На відміну від процесу окислення Zn структура окислених конденсатів Cu складалася з більш товстих (320÷530 нм) та більш коротких ниток (рис. 1.9 а). З наведених на рис. 1.9 експериментальних результатів дослідження фазового та елементного складів можна зробити висновок про те, що за умов зазначених температурних режимів

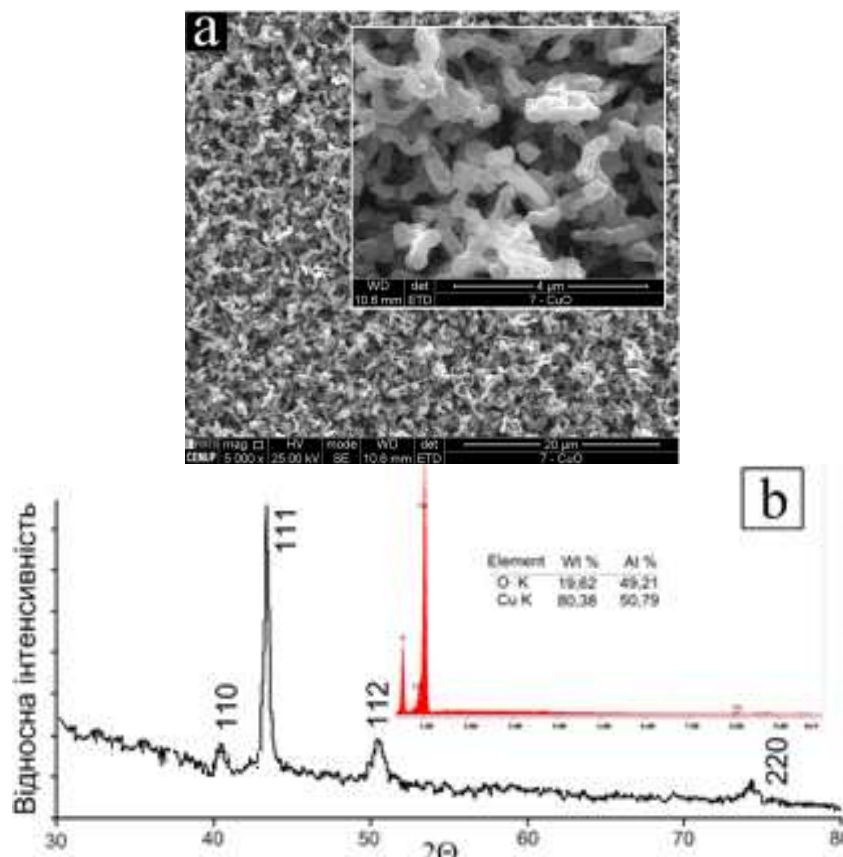


Рисунок 1.9–Структурно-морфологічні характеристики (а), а також фазовий та елементний склад (б) наносистем CuO.

Таблиця 1.1 – Експериментальні і табличні дані міжплощинних відстаней сполуки CuO.

Площина (hkl)	Табличні дані (d, нм)	Експериментальні дані (d, нм)
110	0,27529	0,2749
111	0,25263	0,2533
112	0,19629	0,1961
220	0,13764	0,1374

окислення завжди формуються конденсати сполуки CuO з моноклінною кристалічною ґраткою (рис. 1.9 b). Цей факт підтверджується проведеними на основі рентгено-фазового аналізу розрахунків міжплощинних відстаней, що наведені в табл. 1.1, а також дослідженнями спектрів рентгенівського енергодисперсійного аналізу (див. рис. 1.9 b). Як показали рентгенівські дослідження, а також вивчення елементного складу, процеси окислення при знижених температурах (~200÷240 °C) визначають формування сполуки Cu₂O, або суміші фаз CuO+Cu₂O. Оскільки оптимальна температура дослідження сенсорних властивостей складала 350 °C, проводити окислення при знижених температурах не доцільно, так як в цьому випадку буде відбуватися доокислення Cu₂O.

Розглянемо результати окислення наносистем міді в зазначених вище умовах у випадку формування наносистем Cu на раніше отриманій наносистемі ZnO. Як показали РЕМ-дослідження морфологія наносистем CuO, сформованих на пористих системах ZnO мало чим відрізняється від морфології наносистем CuO, сформованих безпосередньо на склі (див. рис. 1.9 а і рис. 1.10 а). При цьому, відповідно до досліджень елементного складу (див. рис. 1.10 b), більша концентрація цинку обумовлена значно меншою товщиною шару CuO (~240÷300 нм) в порівнянні з шаром ZnO (~ 5200 нм). При виконанні проекту були додатково проведені дослідження по отриманню конденсатів оксиду міді методом магнетронного розпилення міді в атмосфері повітря. При цьому для

конденсації були використані зворотні дифузійні потоки розпиленої речовини [21,22].

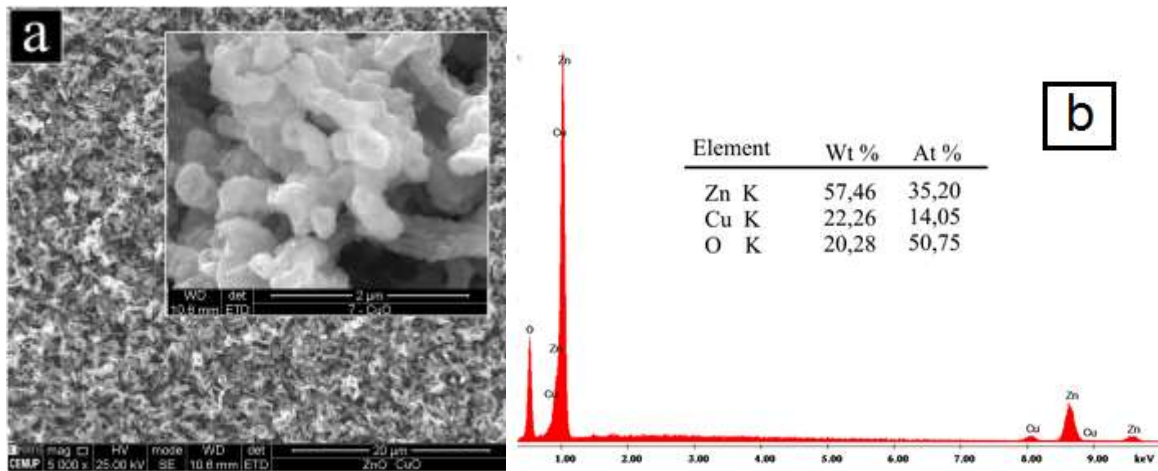


Рисунок 1.10– Структурно-морфологічні характеристики (а), а також елементний склад (b) наносистем ZnO/CuO.

Такий підхід дозволив проводити процес конденсації за умов, наближених до термодинамічної рівноваги. Перша серія отримання конденсатів CuO проводилася в присутності атмосфери повітря при тиску ~ 4 Па та при температурі ростової поверхні ~ 75 °C. Результати ПЕМ мікроскопії показані на рис. 1.11.

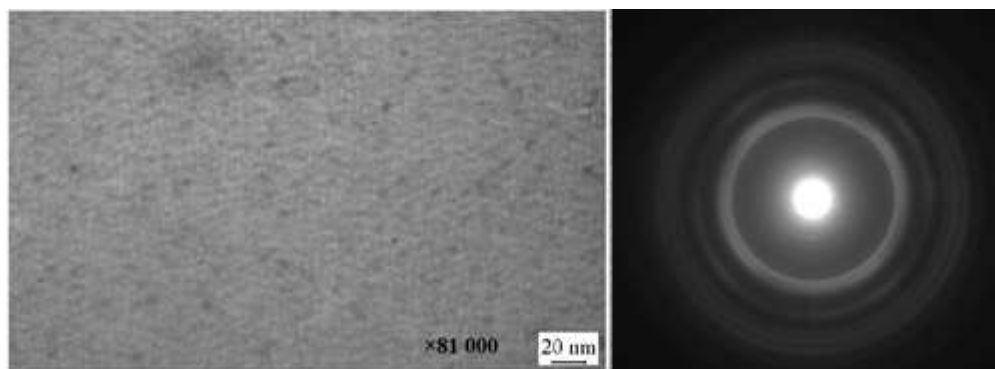


Рисунок 1.11–Структура та електронограма конденсатів CuO.

Наведене зображення структури конденсатів свідчить про її належність до дрібно-дисперсного полікристалу з розмірами зерен $\sim 2\div 5$ нм. Результати розрахунку електронोगрама вказують на присутність фази, що відповідає сполуці CuO з моноклінною кристалічною ґраткою (табл. 1.2). Отримані плівки напівпрозорі і мають світлокоричневий колір.

При підвищенні температури ростової поверхні до $350\text{ }^\circ\text{C}$ та збереженні незмінними інших технологічних параметрів попереднього експеримента, були отримані конденсати CuO , мікроструктура яких наведена на рис. 1.12. Аналізуючи зображення мікростри, наведеної на рис. 1.12, можна говорити про те, що підвищення температури ростової поверхні до $350\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до збільшення розмірів окремих зерен приблизно до до 25 нм.

Таблиця 1.2–Міжплощинні відстані, отримані при розрахунку електронोगрама, предсталеної на рис. 1.11.

Площина (hkl)	Табличні дані (d, нм)	Експериментальні дані (d, нм)
111	0,25263	0,258
112	0,19629	0,201
020	0,17134	0,176
021	0,16228	0,166
113	0,15066	0,153
220	0,13764	0,138

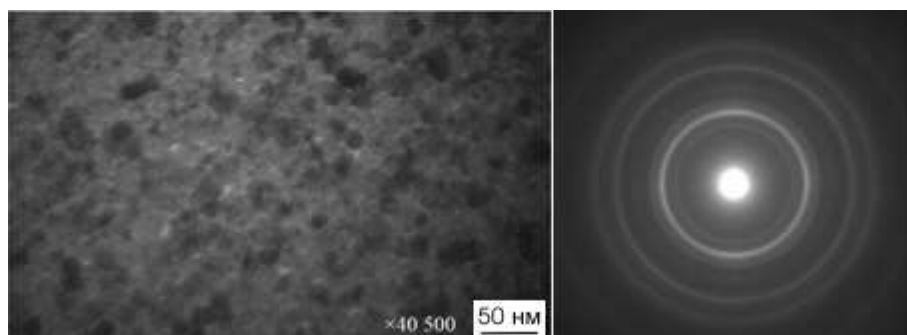


Рисунок 1.12– Структура та електронोगрама високотемпературних конденсатів $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}$.

Таблиця 1.3—Міжплощинні відстані, отримані при розрахунку електронограми, предсталеної на рис. 1.12.

Площина (hkl)	Табличні дані (d, нм)	Експериментальні дані (d, нм)
110 монок.	0,27529	0,271
111 монок.	0,25263	0,25
111 ГЦК	0,24508	0,25
200 ГЦК	0,21225	0,213
021 монок.	0,16228	0,165
220 ГЦК	0,15008	0,149
311 ГЦК	0,12799	0,137

Про суттєве збільшення розмірів зерен також свідчать більш чіткі лінії електронограми, розрахунки якої вказують на присутність моноклінної кристалічної ґратки CuO (табл. 1.3).

Порівнявши експериментальні дані з табличними значеннями, було виявлено, що на відміну від зразків отриманих при низьких температурах, утворився оксид CuO, в якому присутня суміш моноклінної і ГЦК решіток (табл. 1.3).

2 ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУМ–НАПРУГА В ОТРИМАНИХ МЕРАЖАХ НА ОСНОВІ ZnO І ZnO/CuO АБО Cu₂O ПРИ ДІЇ НА НИХ СУМІШІ ТАКИХ ГАЗІВ, ЯК N₂ І O₂ З H₂, CO₂, C₃H₈+C₄H₁₀ (LPG) АБО C₂H₅OH ТА ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

2.1 Літературний огляд

Відомо, що матеріали на основі оксидів металів є дуже перспективними для застосування в газових сенсорах завдяки низькій вартості синтезу, високої стабільності і відгуку електропровідності для різних газів [26-28]. При цьому досить високі сенсорні властивості по відношенню до газів мають пористі наносистеми ZnO [29-33]. Так встановлено, що ця сполука має високу чутливість до H₂, CO, алкоголю, толуолу і метанолу. У свою чергу контроль газового середовища по відношенню малої кількості водню необхідний при виробництві електроніки, хімічної продукції, переробки металів, в харчовій промисловості і т.д. [23-25]. Ці галузі потребують дешевих датчиків, що мають високу швидкість відгуку при відносно низьких температурах. Відомо, що чутливість сенсорів на базі ZnO значно підвищується при збільшенні пористості в тривимірній системі, і при зменшенні розміру структурних елементів до наномасштаба, що робить затребуваними відповідні технології.

Пористі наносистеми ZnO, що володіють високою сенсорної чутливістю [29-33], отримують за допомогою широкого спектру технологій. Найбільш часто пористі наноструктури ZnO оксиду цинку синтезуються термічним випаровуванням [34,35], гідротермальним методом [36-39], золь-гель методом [40-42], електрохімічним осадженням [43,44], магнетронним розпиленням [45, 46], CVD методом [47,48], метал-органічним осадженням з парової фази [49,50], молекулярно-променево. епітаксією [51,52] і т.д. До цього часу структури оксиду цинку ZnO були отримані в таких морфологічних формах, як нанолісти, нанострижні, наноквіти, нанопроволоки, нанотрубки, наноремні і таке інше. Але більшість з перерахованих вище методів вимагають високих температур і високого вакууму за участю комплексного використання хімічних

реакцій. Крім того, звичайні методи формування пористих наноструктур включають досить складні багатоступеневі процеси, що впливає на відтворюваність отриманих структур. Очевидно, що для отримання пористих структур з відтвореними структурно-морфологічними характеристиками методом конденсації парів необхідно використовувати стаціонарні технологічні процеси. При цьому селективне утворення шарів з бажаної морфологією і фізичними властивостями може бути досягнуто при конденсації речовини в умовах, близьких до термодинамічної рівноваги. Наші попередні експерименти на прикладі конденсації міді, алюмінію, титану, цинку, хрому та ін. показали можливість формування пористих тривимірних систем, що складаються з мікро- і нанорозмірних структурних елементів [53-57].

Слід зазначити, що сенсори на основі ZnO мають низькі селективні характеристики, що істотно обмежує їх практичне застосування. Підвищити селективні характеристики і розширити функціональні можливості сенсорів можна при створенні пористих наносистем на основі ZnO-CuO [58]. Також до числа важливих технологічних завдань слід віднести формування наносистем ZnO у вигляді тривимірних мереж з елементами синаптичної електроніки [59]. З цієї причини особливу цінність набувають технології, що дозволяють відносно просто створювати відтворювані багатокомпонентні тривимірні наносітки, а також інтегрувати в них елементи синаптичної електроніки. У зв'язку з цим, повинні бути розроблені нові методи для формування пористих наноструктур ZnO з різною морфологією. Це передбачає володіння такими характеристиками, як легкість в експлуатації, дешевизна технологічного процесу, малий час виробництва шарів, висока стаціонарність і, як наслідок, висока відтворюваність пористих структур. Селективне утворення шарів з бажаної морфологією і фізичними властивостями може бути досягнуто при конденсації речовини в умовах, близьких до термодинамічної рівноваги. В цій викладена двоступеневої технології отримання тривимірних наносистем.

2.2 Зміна провідності наносистем ZnO з різною морфологією при дії на неї газової суміші N₂ і O₂ з H₂

В процесі виконання проекту була створена установка для дослідження сенсорних характеристик. Схематичне зображення установки представлено на рис. 2.7. Залежності струм-напруга та інші характеристики зарядопереноса вивчалися в цифровому варіанті на підставі програмного забезпечення LabVIEW 2012. Блок вимірювання залежностей струм-напруга і напруга-температура позначений на схематичному зображенні установки позицією (2). До основних складових установки необхідно віднести систему вимірювання температури зразка (1) за допомогою термопари, датчики тиску газів різних діапазонів (12) і (13), що змонтовані на основі приладів ВМТ-001 і ОБВ1-160.

Також установка оснащена системою вакуумної відкачки (15), що з'єднується об'ємом за допомогою клапана (16). Для дослідження сенсорних властивосте в об'єм установки через систему напуску (17) можна вводити різні гази, що знаходяться в балонах (14).

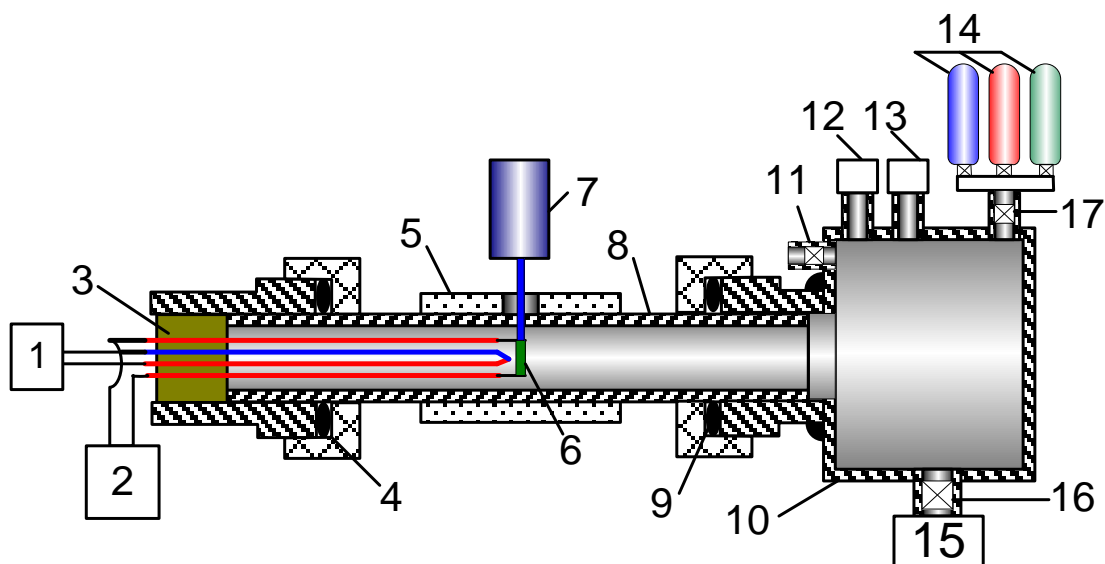


Рисунок 2.7– Установка для дослідження сенсорних характеристик.

Для дослідження дії лазера (7) на роботу сенсора (6) використано прозору кварцову трубку (8), частина об'єму якої разом з розміщенням в ньому сенсором

розігрівається до необхідної температури за допомогою нагрівача (5). Для реалізації більш стабільного тиску в системі та можливості під'єднання до системи різних елементів вимірювання установка оснащена додатковим об'ємом (10), напуск в який зовнішньої атмосфери проводиться за допомогою клапана (11). Для підтримання вакуума в установці використані резинові вакуумні ущільнення (4) і (9).

Дослідження газових сенсорів проводилося в закритій скляній камері з Au електродами, які контактують з наносистемами ZnO. Температура датчика контролювалася за допомогою нагрівальної котушки постійного струму з регульованим джерелом живлення. При цьому температура досліджень сенсорних властивостей становила $150\div 250$ °C. Температура вимірювалася за допомогою Ni-Cr термопар в контактi з поверхнею датчика. Тести газового датчика проводилися при різних швидкостях потоку H_2 : $150\text{ см}^3/\text{с}$, $100\text{ см}^3/\text{с}$, $50\text{ см}^3/\text{с}$ і $25\text{ см}^3/\text{с}$. Водень високої чистоти був введений в потік повітря безпосередньо через датчик потоку. Швидкості потоку газу регулювали шляхом контролерів масової витрати. Властивості газового сенсору були протестовані за допомогою вимірювання опору шару ZnO між електродами, використовуючи високошвидкісний МОм-й мультиметр (Keithly Модель: 22-816). Виміри проводилися кожну мілісекунду, використовуючи комерційне програмне забезпечення (LabView).

Вихідні різні за морфологією конденсати ZnO були отримані в різних зонах змін таких технологічних параметрів, як тиск робочого газу (аргону) P_{Ar} , та потужності розряду P_w . Структура окислених конденсатів Zn зони 1, представлена на рис. 2.1 а, складається з нанониток, які мають найменшу товщину ($70\div 140$ нм). При переході від технологічних параметрів зони 1 до технологічними параметрами зони 2 відбувається підвищення пересичення, внаслідок чого спостерігається потовщення нанониток ZnO до величини 250 нм (рис. 2.1 б). При цьому, в процесі окислення конденсатів зони 2 також спостерігається випаровування найбільш тонких ниток. Порівняно підвищені пересичення в зоні 3 відповідають утворенню об'ємних кристалів (рис 2.1 с).

Такі структури формуються при $P_{Ar} = 12$ Па і $P_W = 10$ Вт. При цьому структура конденсатів зони 3 після окислювання не зазнає суттєвих змін.

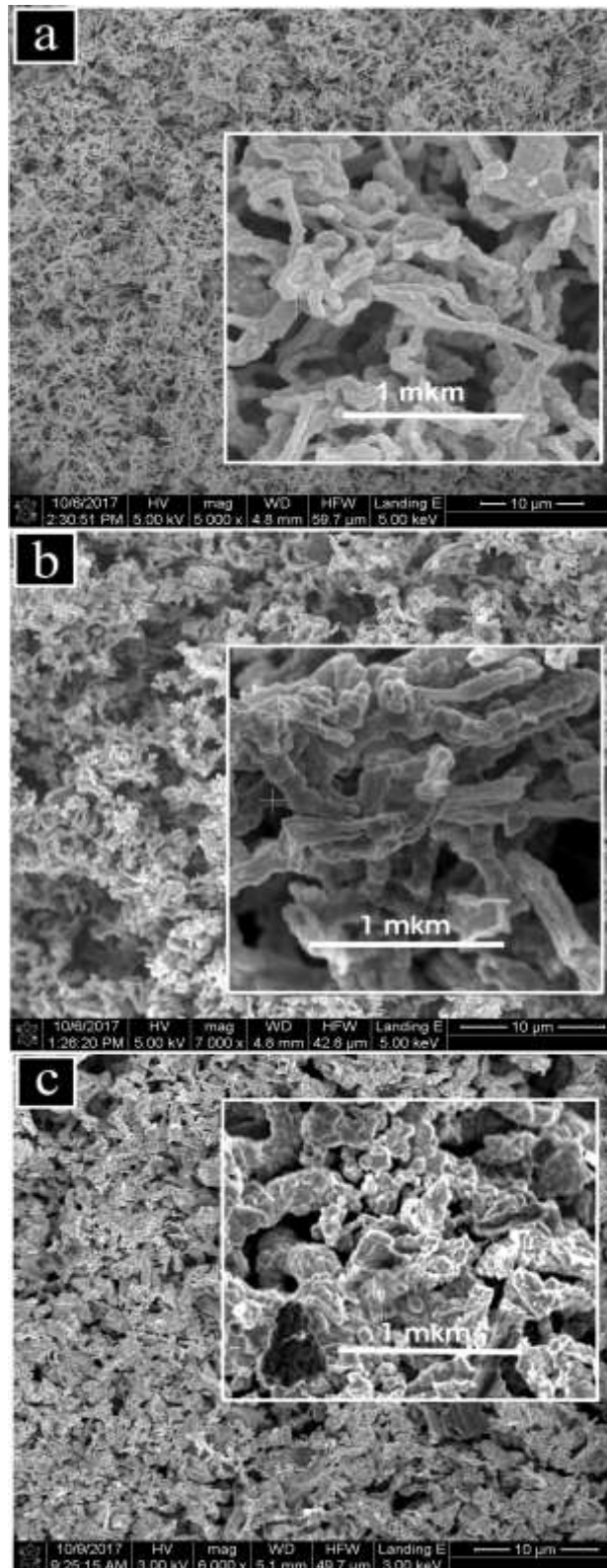


Рисунок 2.1– Структурно-морфологічні характеристики конденсатів ZnO, отриманих в зоні 1 (a), зоні 2 (b) і зоні 3 (c).

Наносистеми ZnO, що отримані в зазначених трьох зонах мають близький до стехіометричного елементний склад, а також відповідну до оксиду цинку кристалічну решітку.

Був досліджений відгук сенсорів на H₂ залежно від їх морфології шляхом вимірювання опору для постійної температури. Зразки були випробувані при температурах 150 °С, 180 °С і 225 °С. Процедура тестування датчика газу відбувалася в такий спосіб. На першому етапі водень в відповідному процентному співвідношенні в проточному варіанті напускався в камеру розміщення сенсора, що призводить до збільшення його опору. Коли опір сягав рівня насичення, напуск водню припинявся і в подальшому в проточному варіанті пропускатися чисте повітря. При цьому опір повертається до початкового значення. Дані відгуку газового датчика були розраховані на підставі наступного рівняння.

$$S = \left(\frac{R_q - R_a}{R_a} \right) \times 100\%, \quad (2.1)$$

де R_q і R_a - опір датчика ZnO відповідно при наявності в повітрі H₂ і без нього.

Експериментально було встановлено, що з підвищенням температури дослідження сенсорних властивостей спостерігається закономірне зростання відгуку і часу відновлення. Така поведінка була досліджена для різних концентрацій водню. На рис. 2.2 наведені відгуки сенсора на концентрації водню 1667, 2500 і 3000 ppm в повітрі для трьох зразків ZnO. Видно, що відгук датчика зростає зі збільшенням концентрації газу H₂ і по порядку величини приблизно відповідає отриманим результатам в інших роботах. Найбільш високий відгук виявлений у зразка, отриманого в першій зоні. Це пояснюється високим значенням відношення площі поверхні нанониток до їх обсягу. Поряд з цим при переході від структури, отриманої в зоні 1 до структури зони 3 час відновлення зменшується.

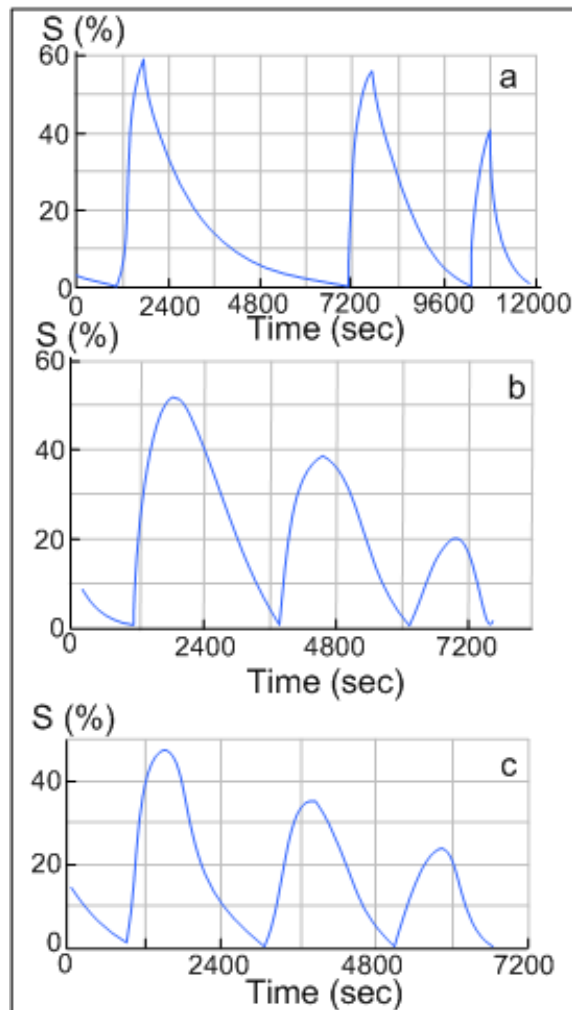


Рисунок 2.2– Відгуки сенсора на концентрації водню 1667, 2500 і 3000 ppm в повітрі ((a) - зразок зони 1; (в) - зразок зони 2; (с) - зразок зони 3).

2.3 Зміна провідності наносистем ZnO при дії на неї газової суміші N₂ і O₂ з метан-пропановою сумішшю (LPG)

У даній роботі для отримання газочутливі зразків були використані два різних методи. Проведення зазначених досліджень, перш за все, убовлено можливістю співставлення різних технологій отримання наносистем ZnO для створення газових сенсорів. Перший технологічний підхід базується на хімічному осадженні з водного розчину [60, 61]. Другий – на магнетронному

розпиленні цинку з подальшим окисленням його до ZnO. Порівняння структурно-морфологічних характеристик та сенсорних властивостей зразків, що отримані з використанням двох різних технологій дозволе оптимізувати технологічний процес. Оскільки другий підхід викладений нами раніше, коротко зупинемся на хімічному методі осадження.

Хімічне осадження ZnO проводилося шляхом занурення підкладок в водний розчин прекурсора, що містить нітрат цинку ($Zn(NO_3)_2$) з концентрацією 0.1 М, який нагрівався і витримувався при температурі 90 °С. Для підтримки рН розчину на рівні 10 до нього додавався комплексоутворювач – розчин аміаку (NH_4OH). Для дослідження сенсорних властивостей були отримані дві серії зразків при часу осадження 60 (Ch60) і 120 (Ch120) хвилин.

Морфологія поверхні досліджених конденсатів ZnO представлена на рис. 2.3. Зразки, отримані методом хімічного осадження складаються з шестикутних стрижнів, які мають різний кут нахилу до поверхні підкладки. При цьому зі збільшенням часу осадження від 60 (Fig. 1a) до 120 (Fig. 1b) хвилин збільшується товщина (від 0.2 ÷ 0.8 мкм до 1.0 ÷ 1.9 мкм) і довжина стержнів, а також спостерігається зрощення проміжків між стрижнями тонкими пластинчастими кристаллитами, що призводить до утворення більш суцільного покриття. Надалі зразки, отримані хімічним методом протягом 60 хвилин і складаються зі стрижнів з гексагональних перетином, умовно позначимо Ch60, а зразки, отримані за тих же умов але протягом 120 хвилин, позначимо як Ch120.

Зразки, отримані методом магнетронного розпилення з подальшим окисленням, також мають розвинену поверхню. (рис. 2.3 c,d). При потужності розряду магнетронного розпилювача 30 Вт та подальшого окислення в повітряній атмосфері формуються структури ZnO, що складається з нанониток діаметром 100 ÷ 300 нм (рис.ю 2.3 d). Разом з тим при зниженні потужності розряду магнетрона до 15 Вт і окисненні отриманих при цьому конденсатів відбувається формування наносистем ZnO, що складаються з пов'язаних між

собою наночастинок (рис. 2.3 с). Слід також зазначити, що при отриманні наносистем магнетронним розпилення температура підкладки складала ~ 300 °С. При цьому відтворюваність структурно–морфологічних характеристик була нижчою, чим при використанні накопичувальної системи плазма–конденсат. В подальшому наносистеми, що отримані при потужності розряду 30 Вт умовно будемо позначати Ph30, а при потужності 15 Вт –Ph15.

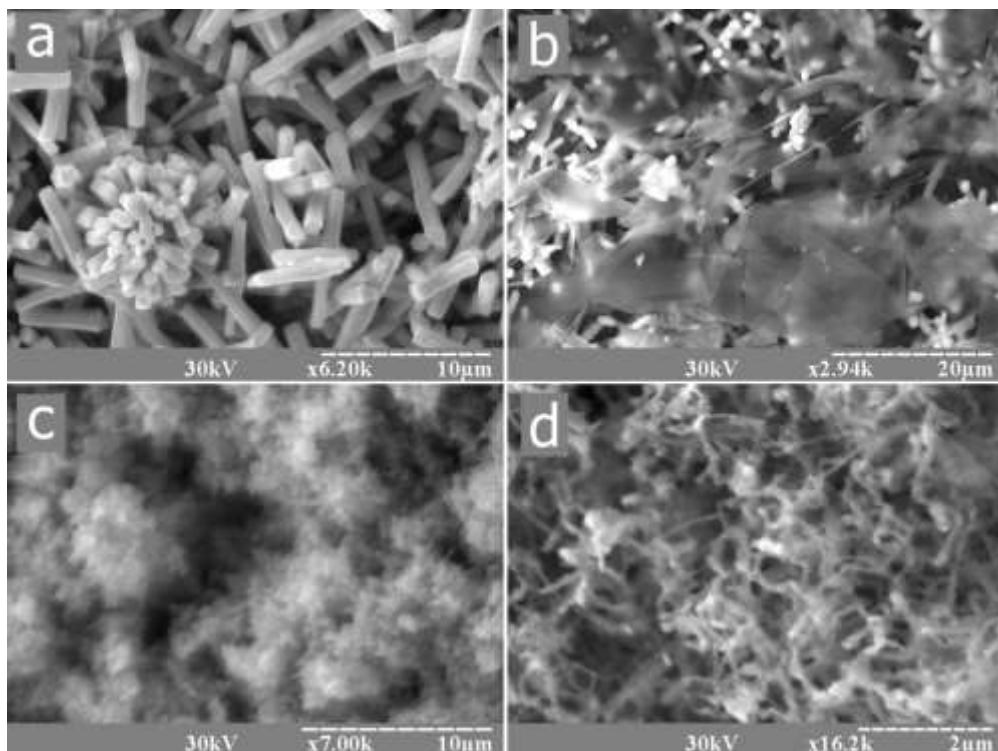


Рисунок 2.3–Морфологічні характеристики наносистем ZnO, отриманих методом хімічного осадження із водного розчину на протязі 60 (а–Ch60) та 120 (b–Ch60) хвилин, а також отриманих методом магнетронного розпилення при потужностях розряду 15 (с) і 30 (d) Вт.

Чутливість зразків до наявності газу визначалася нами як відношення струму що протікає через зразок в атмосфері повітря із заданою концентрацією пропану–бутану до струму, що протікає через зразок в атмосфері чистого повітря. Виміри проводилися в діапазоні температур від 300 °С до 450 °С з кроком 50 °С. Дослідження сенсорних властивостей показало, що зі

збільшенням концентрації пропану - бутану в повітрі збільшується струм, що протікає через зразок (рис. 2.4). Характер зміни струму після напуску газової суміші у всіх зразків був дуже схожим. Встановлення струму до постійного значення відбувалося за період часу близько 10 хвилин.

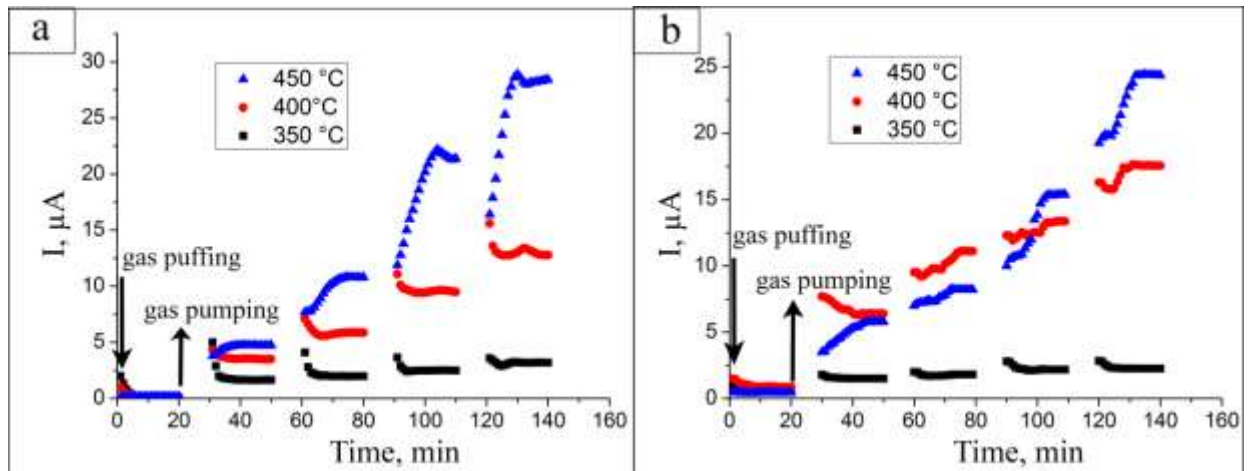


Рисунок 2.4– Динамічний відгук зразків Ph30 (a) і Ch60 (b) при напуску повітря з різною концентрацією пропан-бутанової суміші (0%, 0.2%, 0.5%, 0.7%) і різних температурах.

Було встановлено, що незалежно від методу отримання плівок їх сенсорні властивості практично не виявлялися при температурі 300 °C (рис. 2.4). При підвищенні температури вимірювань до 450 °C чутливість зразків збільшується. Таким чином, на отриманих нами графіках зміни чутливості зразків від температури відсутні характерні максимум, що відрізняє їх від відомих раніше сенсорів LPG на основі ZnO [62–72]. Для таких сенсорів зазвичай спостерігається максимум чутливості в діапазоні температур вимірювання 200 - 400 °C.

Зазначена тенденція монотонного збільшення сенсорної чутливості до газової суміші спостерігається для всіх зразків, що на перший погляд виключає вплив методу отримання. Однак слід зазначити одну важливу особливість – усі вивчені зразки піддавалися відпалу: Ch60, Ch120 - витримувалися при 500 °C з метою видалення залишкових забруднень, а Ph15, Ph30 - витримувалися при

400 °C в процесі окислення вихідного цинку. Як відомо, відпал може істотно змінювати структурно-фазовий стан, морфологію поверхні та дефектну структуру плівок ZnO [73–76]. Тому монотонний характер функції чутливості до LPG від температури, що спостерігається для всіх досліджених зразків, може бути викликаний їх відпалом і відповідним «узгодженням» ансамблю дефектів в отриманих зразках. Дане припущення вимагає додаткових підтверджень, на що і будуть спрямовані наші подальші дослідження.

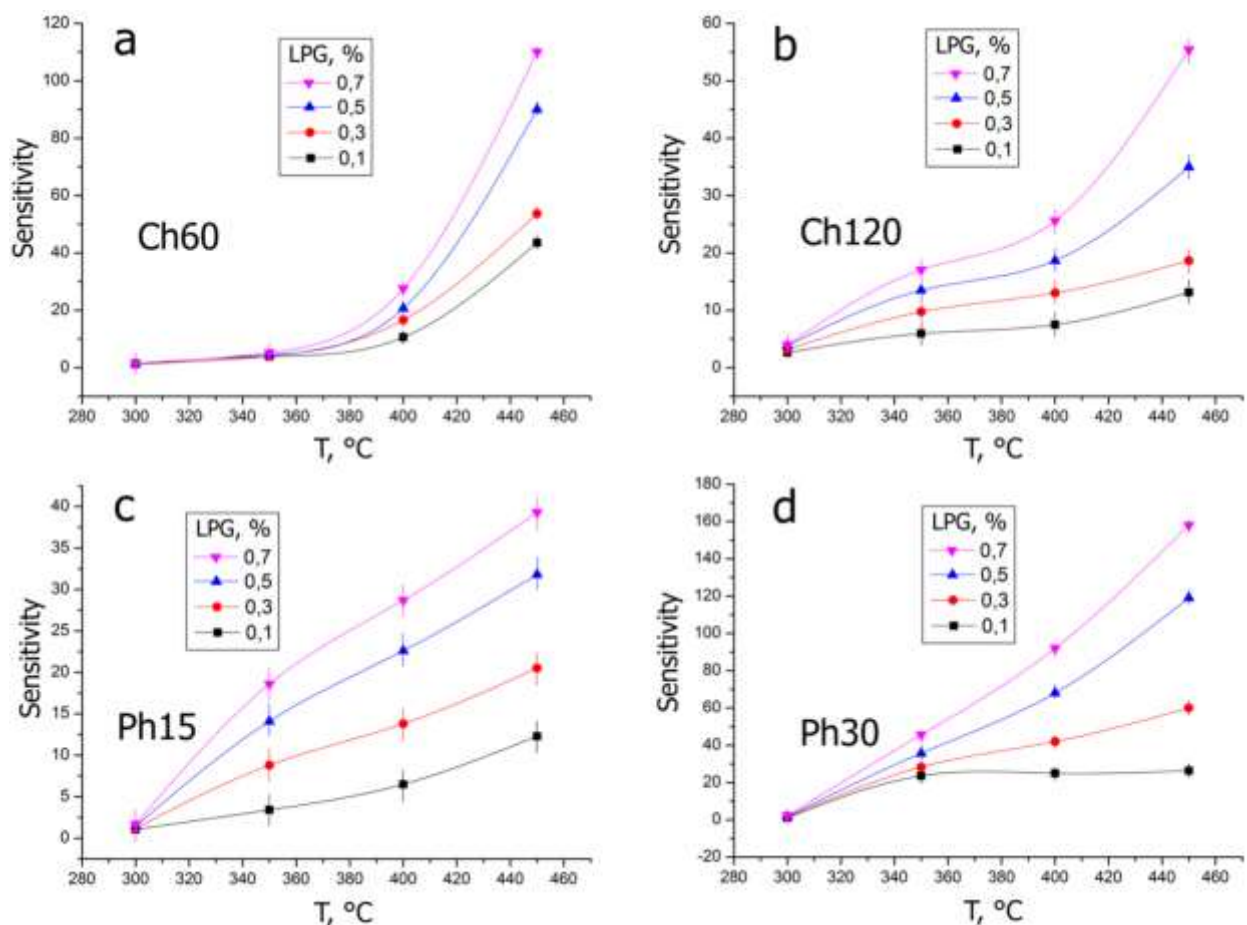


Рисунок 2.5– Температурні залежності чутливості зразків Ch60 (a), Ch120 (b), Ph15 (c), Ph30 (d) при різних концентраціях метан–пропанової суміші в повітрі.

Якщо розташувати зразки в міру зростання їх чутливості до дії LPG, то вийде наступна картина: Ph15 → Ch120 → Ch60 → Ph30 (рис. 2. б). Виходячи з морфології конденсатів, результат виявився цілком очікуваним. Найбільше значення чутливості отримано для зразка Ph30, що складається з тонких ниток

ZnO і має відповідно найбільше відношення площі поверхні до об'єму. Також слід зауважити, радіус найбільш тонких нанониток співставний з дебаєвською товщиною екранування, що є важливою характеристикою для підвищення чутливості.

З представлених експериментальних результатів також можна зробити висновок про те, що підвищеними сенсорними властивостями володіють структури з пов'язаних між собою нанониток (Ph30) і складаються зі стрижнів з гексогональний перетином (Ch60). З цієї причини спочатку проведемо порівняльний аналіз структури і сенсорних властивостей цих двох типів зразків. Структури з пов'язаних нанониток (зразок Ph30) при однакових температурах і концентраціях LPG-газа, як правило, мають більш високий відгук у порівнянні зі зразками з більш товстими стержнями (зразок Ch60). Виняток становлять відгук сенсорів при температурі 450 °C і концентрації LPG-газа 0.1%. При цих параметрах більш високий відгук мають зразки у вигляді стрижнів (див. рис. 2.4 і рис. 2.5). Також необхідно відзначити, що зразок Ch60 володіє більш вираженою залежністю сенсорних властивостей від температури в інтервалі 400-450 °C (див. рис. 2.5). Викладені вище відмінності двох типів зразків можна пояснити відмінностями двох факторів. Перший з них полягає в більш дефектній поверхні нановолокон зразка Ph30 в порівнянні з поверхнею огранених довгастих кристалів зразка Ch60. Можливо це призводить до більш ефективної десорбції кисню з поверхні зразків Ch60 при їх нагріванні до високих температур. Цим можна пояснити більш виражену залежності сенсорних властивостей від високих температур, а також більш високий відгук при малих концентраціях LPG в структурах у вигляді стрижнів (див. рис. 2.5). З іншого боку зниження відгуку в зразках Ch60 в порівнянні із зразками Ph30 у всіх інших випадках визначається вищим відношенням площі поверхні структурних фрагментів до їх об'єму. Так, розрахунки показують, що це відношення в зразках Ph30 приблизно в п'ять разів вище в порівнянні із зразками Ch60.

Нижчі сенсорні характеристики мають структури, що складаються з пов'язаних наночастинок (зразок Ph15) або структурних фрагментів різноманітної форми (зразок Ch120). До числа загальних для них характеристик слід віднести наявність областей зрощування між структурними фрагментами у вигляді тонких з'єднань. Можна припустити, що більш тонкі з'єднання, як правило, являють собою скупчення активних центрів закріплення кисню з підвищеною енергією десорбції. Викладені фактори вказують на те, що області зрощування окремих структурних фрагментів в значній мірі визначають протікання струму і, відповідно, впливають на сенсорні властивості. Доказом цього припущення є слабкі залежності сенсорних властивостей від температури в зразках Ph15 і Ch120 (див. рис 2.5). Це свідчить про слабку десорбції кисню і про неможливість його заміщення LPG-газом.

Усі вивчені в роботі типи зразків представляють собою складну тривимірну структуру з розвиненою поверхнею і великою кількістю активних центрів адсорбції кисню.

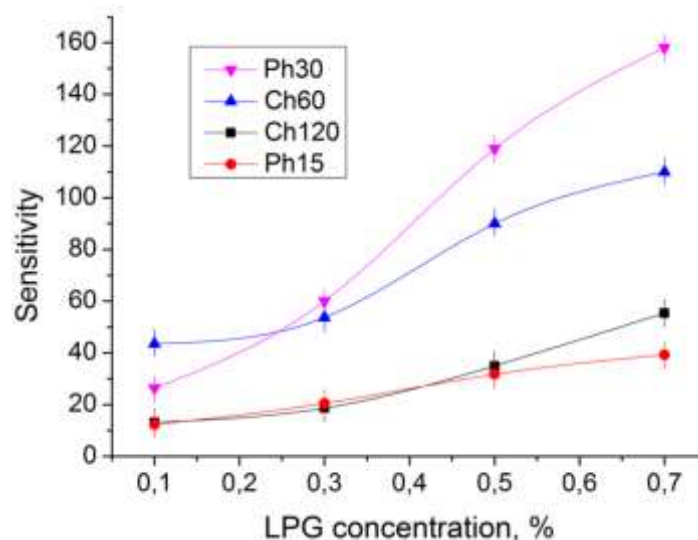


Рисунок 2.6–Залежність чутливості зразків від концентрації LPG при температурі 450 °С.

Не виключено, що ці центри мають широкий спектр енергії десорбції кисню. Очевидно, високі енергії десорбції кисню не дозволяють навіть при

температурах 450 °С провести його заміщення LPG -газом. В силу цих причин для всіх зразків сенсорна температура не обмежується 300 °С. Крім цього наявність високих енергій десорбції кисню не дозволяє спостерігати характерні максимуми на температурних залежностях сенсорних властивостей (див. рис. 2.5). Зразок Ch60 має структурні елементи більшого розміру, та більш низьку чутливість.

На закінчення відзначимо, що на підставі отриманих експериментальних даних нами проведена оцінка мінімальних змін концентрацій газу, які реєструються сенсором. Нами встановлено, що залежно від температури сенсора і концентрації LPG-газу в атмосфері повітря можна проводити сенсорні виміри в таких межах: для Ph30 від 0.03 до 0.06%, для Ph15 від 0.15 до 0.09%, для Ch60 від 0.16 до 0.04% і для Ch120 від 0.21 до 0.07%.

2.4 Дослідження характеристик струм-напруга при наявності ємності в наносистемах ZnO або ZnO/CuO та дії на них газової суміші N₂ і O₂ і малих концентрацій CO₂, C₃H₈+C₄H₁₀ (LPG) або C₂H₅OH

Дослідження залежностей струм-напруга проводилося наступним чином. Після зміни умов, в яких знаходиться наносистема (температура, тиск навколишньої повітряної атмосфери, наявність або відсутність відновлюючих газів) відбувалося вимір кілька безперервних циклів залежностей струм-напруга, причому ці вимірювання проводилися при однакових швидкостях зміни напруги і закінчувалися за умови збігу залежностей струм-напруга останнього циклу з попереднім. Залежність струм-напруга останнього циклу і характеризував зарядоперенос системи після всіх змін в наносистемах.

Перш за все, нами були досліджені струм-напруга наносистем ZnO в атмосфері повітря при температурі 350 °С і варіюванні швидкості зміни напруги від 13.5 до 107 mV/с. Для реалізації омичних контактів і з метою

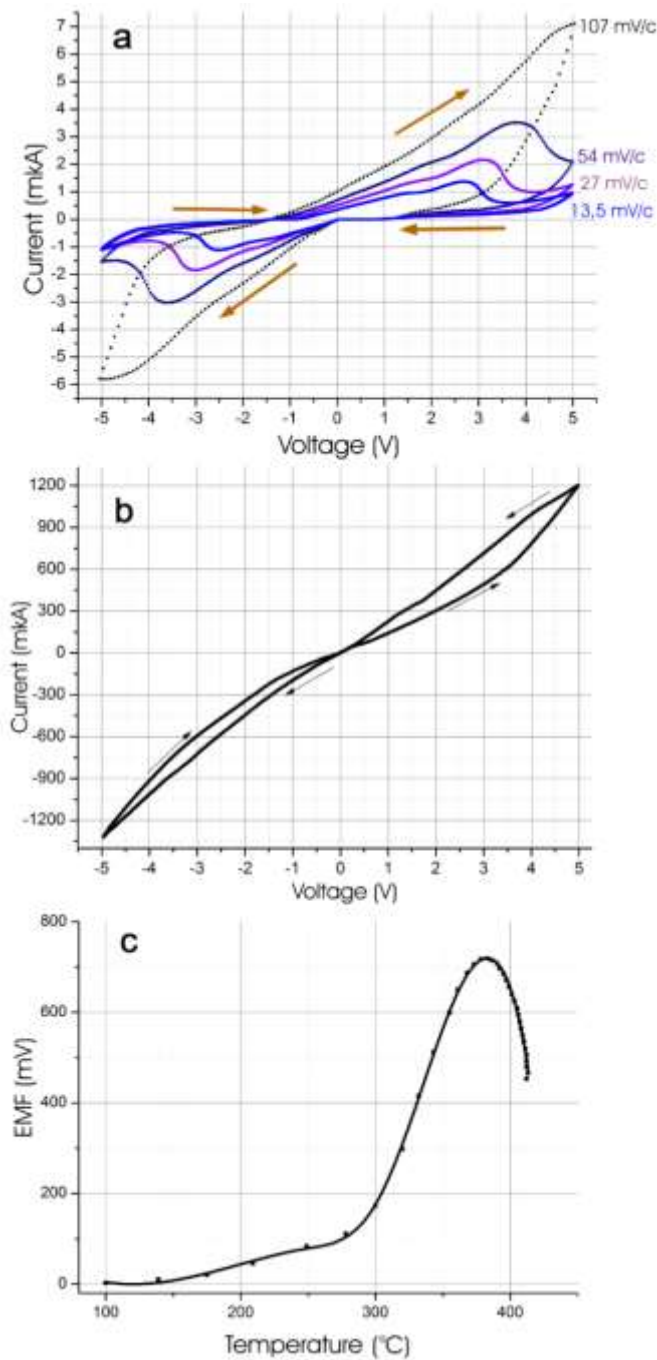


Рисунок 2.8–Характеристики струм–напруга наносистеми ZnO в атмосфері повітря при різних швидкостях зміни напруги і температурі 350 °C (a), ВАХ в вакуумі при температурі 350 °C (b) і залежність ЕРС від температури (c).

подальшого їх стійкості до окислювальних процесів попередньо на підкладки з лабораторного скла наносилися контактні площадки на основі ІТО–шарів. Для вивчення зарядопереноса до ІТО шарів притискалися золоті контакти. Відстань між контактними площадками становила величину 1.5 мм. Як впливає з рис.

2.8 а, при будь-яких швидкостях зміни напруги w , залежності струм–напруга характеризуються добре вираженим гистерезисом, а також зростанням значення струму в міру збільшення швидкості зміни напруги. Поряд з цим зниження швидкості зміни напруги призводить до появи на залежностях струм–напруга максимумів (див. рис. 2.8 а).

На рис. 2.8 б представлено характерну залежність струм–напруга наносистем в вакуумі $\sim 1,5$ Па при температурах 350 °С. У цьому випадку швидкість зміни напруги складала 54 мВ/с. Зіставляючи залежність струм–напруга в атмосфері повітря (див. рис. 2.8 а) і в вакуумі (див. рис. 2.8 б) при однакових швидкостях зміни напруги можна зробити висновок про те, що вакуумні умови призводять до менш вираженого гистерезису. Крім цього при переході до вакуумним умов відбувається закономірне підвищення струмів приблизно на три порядки через десорбцію кисню.

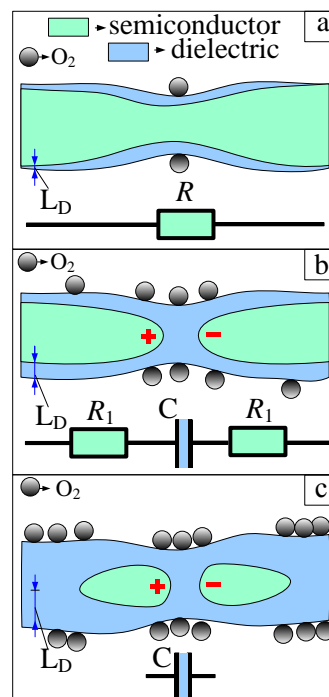


Рисунок 2.9–Варіанти стану нановолокон, що містять різну кількість адсорбованого на їх поверхні кисню (L_D –товщина шару дебаєвського екранювання).

Пояснити викладені вище закономірності залежності струм–напруга можна виходячи з представлення наносистем ZnO у вигляді складно з'єднаних між собою RC–ланцюгів. Модельні уявлення, що пояснюють утворення ємностей при поступовому збільшенні на поверхні ниток адсорбованого кисню показані на рис. 2.9.

При малій поверхневій концентрації кисню або великій концентрації відновлюваного газу, відповідно, мала дебаєвська товщина екранювання (ДТЕ) підвищує опір нитки і не призводить до утворення діелектричного прошарку (див. рис 2.9 а). При деякій критичній концентрації адсорбованого кисню ДТЕ перекриває напівпровідниковий канал протікання струму, що призводить до появи конденсатора, який підключений до наносистемами за допомогою опорів R_1 (див. рис. 2.9 б). Для якісного розуміння змін залежностей струм–напруга при різних швидкостях зміни напруги скористаємося добре відомим виразом (2.2), який визначає зміну струму I за час t , що проходить через ланцюг з ємністю C і опором R .

$$I = \frac{U}{R} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \quad (2.2)$$

Використовуючи співвідношення (2.2) можна зробити висновок про те, що в початковий момент часу підключення напруги U спостерігаються високі струми зарядки конденсатора. Потім після закінчення часу $t = RC$ відбувається зарядка конденсатора на 63% і подальший повільний спад струму до повної зарядки. Отже, при підвищенні R і C швидкість спаду струму сповільнюється. Можна припустити, що при об'єднанні RC-ланцюгів окремих ділянок наносистем формуються ланцюги з еквівалентними інтегральними $R\alpha C\alpha$ -характеристиками. При цьому можна припустити, що для різних ланцюгів з інтегральними характеристиками виконується нерівність $R_{\alpha 1}C_{\alpha 1} \gg R_{\alpha 2}C_{\alpha 2} \gg \dots \gg R_{\alpha n}C_{\alpha n}$. Тоді, без урахування контактних процесів, еквівалентну електричну

схему наносистем можна представити у вигляді паралельно з'єднаних різних $R_{ai}C_{ai}$ -ланцюгів (рис. 2.10).

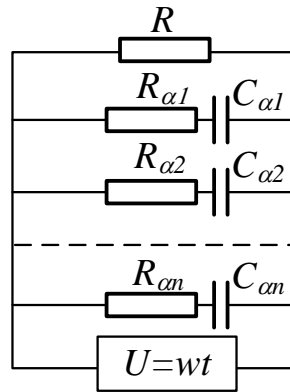


Рисунок 2.10—Схематичне представлення еквівалентних ланцюгів в наносистемах ZnO без урахування процесів на контактах.

При цьому, згідно до співвідношення (2.2) і спрощеної еквівалентної схемою (див. рис. 2.10), залежність струм–напруга буде визначатися наступним співвідношенням:

$$I = wt \left[\sum_{i=1}^n \frac{1}{R_{ai}} \exp\left(-\frac{U}{wR_{ai}C_{ai}}\right) + \frac{1}{R} \right] \quad (2.3)$$

Тут $U = wt$, w -швидкість зміни напруги, n -кількість $R_{ai}C_{ai}$ -ланцюгів, а доданок wt/R визначає струм в ланцюзі, що не має конденсатори. Зі співвідношення (2.3) можна зробити висновок про те, що при великих значення w , буде одночасно підтримуватися відносно великі струми зарядки у всіх $R_{ai}C_{ai}$ -ланцюгів. Поряд з цим малі значення w приведуть до почергової повної зарядки конденсаторів в ланцюгах спочатку з малими, а потім послідовно дедалі більшими значеннями $R_{ai}C_{ai}$. З цієї причини після зарядки конденсаторів в першому $R_{\alpha 1}C_{\alpha 1}$ -ланцюгу і при неповній зарядці конденсаторів в другому $R_{\alpha 2}C_{\alpha 2}$ -ланцюгу слід очікувати зниження струму, що проходить через всю наносистем. На нашу думку, цим

можна пояснити відмінність залежностей струм–напруга при великих і малих значеннях w (див. рис. 2.8 а).

Слід звернути увагу на ще один важливий висновок, що витікає з (2.3). На залежність струм–напруга впливає початковий стан системи, який визначається відсутністю або наявністю на конденсаторах заряду. Також на залежність струм–напруга впливає швидкість зміни напруги, ємність конденсаторів, опір різних частин наносистеми. Таким чином залежність струм–напруга несе в собі інформацію про опір наносистеми і її ємнісні характеристики. Оскільки основне завдання проекту полягає в отриманні розширеної кількості інформації при дії на наносистему різних реагентів, можна говорити про те, що найбільш оптимізованим і дешевим варіантом вирішення цієї проблеми є вимірювання циклів залежностей струм–напруга при незмінності w до їх повного співпадання.

Присутність гистерезиса також пояснюється процесами зарядки і розрядки конденсаторних систем. Так при зміні зростання напруги на її зниження струми розрядки конденсаторних систем будуть протилежні струмам, обумовлених зовнішньою напругою U . Отже, в області переходу до зниження напруги відбудеться прискорене падіння струму, що виключає збіг залежностей струм–напруга при зростанні та зменшенні напруги.

Очевидно, при прогріванні наносистем в вакуумі відбувається десорбція кисню, що призводить до зниження кількості RC-ланцюгів. Отже, зниження гистерезису при вимірюванні залежностей струм–напруга в вакуумі $\sim 1,4$ Па (див. рис. 2.8 б) є цілком закономірним процесом.

На рис. 2.9 с предсталена модель стану нанонитки з великою кількістю адсорбованого на ній кисню. При цьому збіднення носіями досить довгої нитки або велика ДТЕ визначають відключення заряджених конденсаторів від інших частин наносистем. Подібне відключення можна реалізувати якщо до наносистемами, що знаходиться в вакуумі при підвищеній температурі підвести зовнішню напругу, а потім поступово підвищити тиск до атмосферного і знизити температуру до кімнатної. В цьому випадку в міру адсорбції кисню і

виникнення RC -ланцюгів буде спостерігатися зарядка конденсаторів і подальша їх конзервація. Розконсервувати заряджені конденсатори можна нагріванням наносистеми в вакуумі до підвищених температур. При цьому в міру нагрівання наносистем буде звільнятися електро-рушійна сила (ЕРС) заряджених конденсаторів. Значення цієї ЕРС залежно від температури розігріву представлено на рис. 2.8 с. Проміжок часу між конзервацією і розконсервацією заряджених конденсаторов становив 6 днів. В цьому випадку можна говорити про те, що наносистеми мають елементи пам'яті.

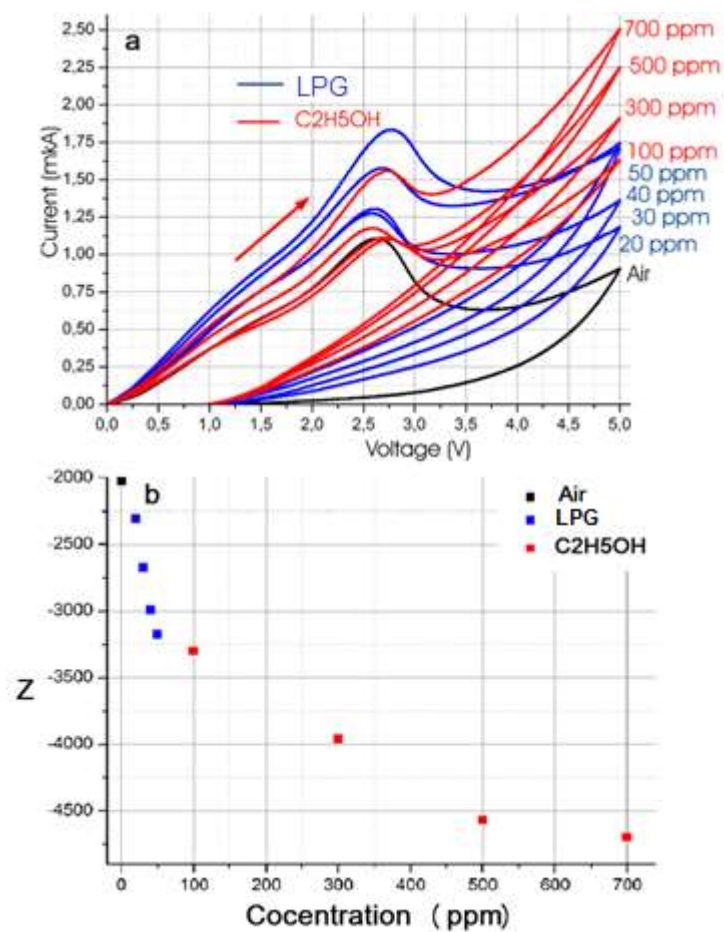


Рисунок 2.11–Залежності струм–напруга наносистем ZnO при температурі 350 °C в атмосферному повітрі, а також при наявності в повітрі LPG або C₂H₅OH з різними концентраціями. Швидкість зміни напруги складала величину ~ 13.5 мВ / с.

Для перевірки впливу різних реагентів на характер залежності струм–напруга ми вивчали зарядоперенос при наявності в атмосфері повітря різних концентрацій LPG і парів спирту. При цьому концентрації зазначених двох реагентів підбиралися на підставі умови, при якій відбувалася приблизно однакова зміна загального опору. Сенсорні характеристики наносистем ZnO на підставі напруг тільки однієї полярності представлені на рис. 2.11 а.

Аналізуючи представлені експериментальні результати можна зробити важливий висновок про те, що форма залежностей струм–напруга залежить не тільки від концентрації реагентів. Так добре проглядається зміна форми залежностей струм–напруга при переході від LPG до C₂H₅OH. Можна припустити, що різні реагенти можуть з різною ймовірністю взаємодіяти з адсорбованим на різних активних центрах киснем. В силу цих причин різним відновлюючим газам будуть відповідати різні за формою залежності струм–напруга. Отже, залежності струм–напруга в цифровому варіанті можуть представляти собою масиви чисел, в яких є інформація про наявність того чи іншого відновлюючого газу, що є важливим кроком у підвищенні селективності сенсора та розпізнавання реагенту. Для масивів пар чисел U_i , I_i можна визначити за допомогою співвідношення (2.4) параметр Z , який є функцією кута нахилу елементів залежностей струм–напруга та їх координат. При цьому різниця двох складових в виразі (2.4) залежить від взаємного розташування елементів.

$$Z = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{I_{i+1} - I_i}{U_{i+1} - U_i} \right) I_i^2 - \left(\frac{I_{n+1-i} - I_{n-i}}{U_{n+1-i} - U_{n-i}} \right) U_{n-i}^2 \right] \quad (2.4)$$

Залежність Z від концентрацій CH₄ і C₂H₅OH (див. рис. 2.11 б) підтверджує висновок про те, що залежність струм–напруга несе в собі інформацію про природу відновлюючих газів.

Звертає на себе увагу не пропорційність струмів I_i на різних ділянках залежностей струм–напруга концентраціям LPG і C₂H₅OH (рис. 2.9 а). У

зв'язку з цим можна припустити, що з підвищенням концентрації відновлюючих газів до зарядупереносу підключаються області наносистем з новими значеннями $R_{ai}C_{ai}$ і, відповідно, необхідними додатковими струмами зарядки.

Розглянемо особливості зарядупереносу в системах ZnO/CuO при різних тисках різних оточуючих газових сумішів. Як і у випадку наносистем ZnO, дослідження зарядупереносу в наносистемах ZnO/CuO проводилися при температурі 350 °С, а їх структура та елементний склад представлені на рис. 1.10.

Перш за все нами були досліджений вплив тиску повітряної атмосфери на залежності струм–напруга. На рис. 2.12 представлені графіки таких залежностей при швидкості зміни напруги 13.5 мВ/с і тисках повітряної атмосфери 650, 240, 100, 5 і 3.4 Па.

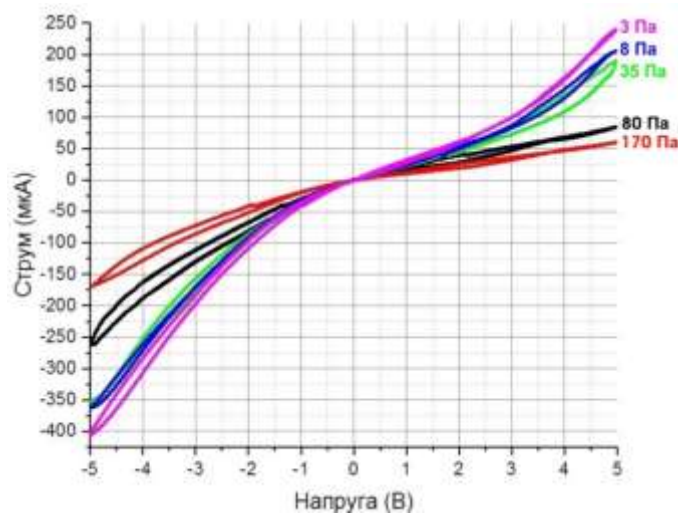


Рисунок 2.12–Вплив тиску повітряної атмосфери в наносистемах ZnO/CuO при температурі 350 °С на залежності струм–напруга.

Аналізуючи представлені на рис. 2.12 графіки можна зробити висновок про майже відсутній гістерезис, про підвищення струму в міру зниження тиску, а також про добре виражену несиметричність графіків відносно початку координат. Зазначені зміни можна пояснити тим, що при зниженні тиску за

умов підвищеної температури відбувається десорбція кисню, що призведе до зменшення кількості конденсаторів і їх сумарної ємності.

Дослідження залежностей струм–напруга в наносистемах ZnO/CuO за умов атмосферного тиску тільки повітря вказують на суттєве зниження (на два порядки) струму по відношенню до струму в вакуумних умовах (див. рис. 2.13 і рис. 2.12). Слід зазначити, що таке зниження приблизно на один порядок менше, ніж в наносистемах ZnO.

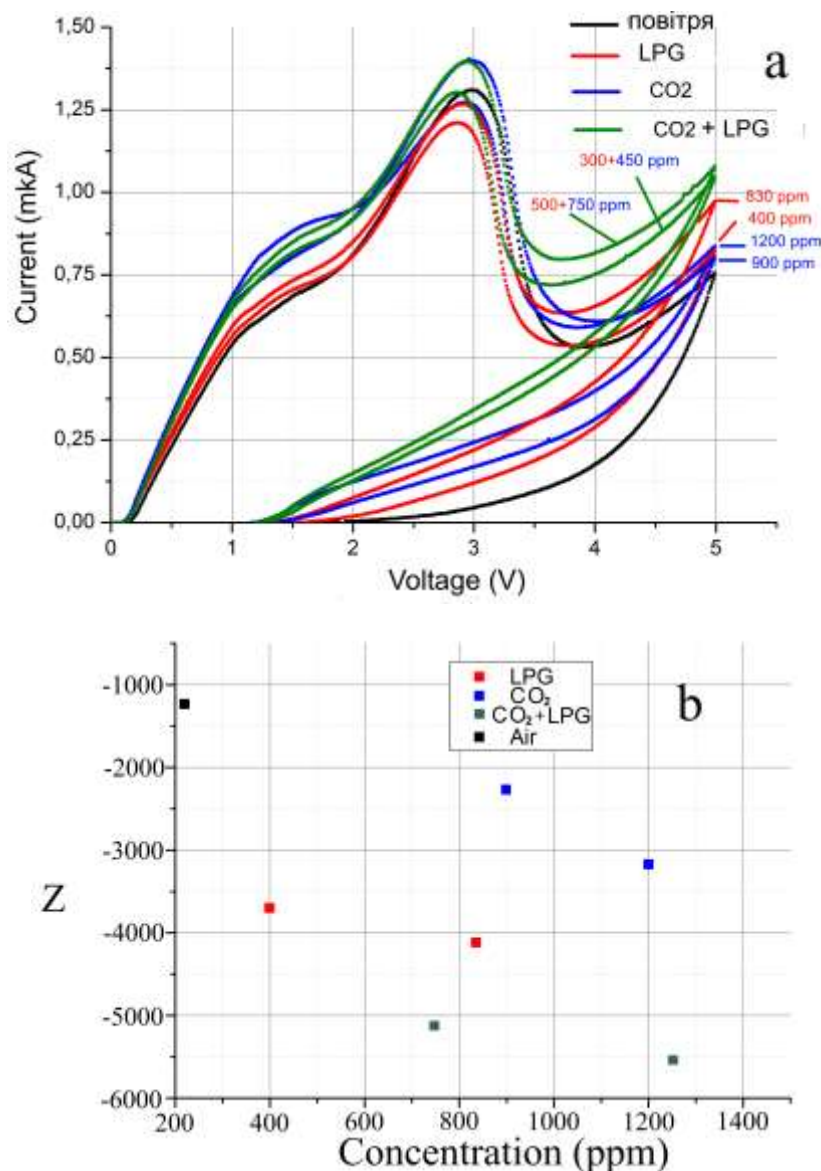


Рисунок 2.13–Залежності струм–напруга при сумарному атмосферному тиску діючих на сенсор газових сумішей O₂, N₂, CO₂, LPG і LPG+CO₂ з різними концентраціями (а), а також відповідний до отриманих залежностей параметр Z (b).

В подальшому ми провели дослідження сенсорних властивостей при дії на наносистеми таких газових сумішів, як O_2 , N_2 , CO_2 ; O_2 , N_2 , LPG; O_2 , N_2 , LPG+ CO_2 . При цьому, як і в попередньому випадку, концентрації зазначених двох реагентів підбиралися на підставі умови, при якій відбувалася приблизно однакова зміна загального опору. Сенсорні характеристики наносистем ZnO/CuO на підставі напруг тільки однієї полярності представлені на рис. 2.13 а. Разом з тим аналіз залежностей струм–напруга в наносистемах ZnO/CuO при сумарному атмосферному тиску діючих на сенсор газових сумішів з різними концентраціями (див. рис. 2.13 а) вказує на можливість розпізнавання реагентів на основі змін характеру залежностей. Так, розрахунки параметру Z за допомогою виразу (2.4) по відношенню до залежностей струм–напруга, які представлені на рис. 2.13 а, підтверджують можливість розпізнавання реагентів (див. рис. 2.13 б).

Відомо, що для підвищення селективності в розпізнаванні відновлюючих газів використовуються три підходи. У першому з них підвищується селективність сенсора за рахунок підвищеної чутливості до строго визначеного одного відновлюючого газу [77–83]. Для цього сенсори на підставі окислів легуються різними металами. У цьому випадку є можливим розпізнавання тільки одного з відновлюючих газів.

Другий підхід заснований на використанні матриці сенсорів з різними властивостями і параметрами чутливості [84–88]. В цьому випадку, завдання визначення складу навколишнього середовища базується на знаходженні функції перетворення $F: X \rightarrow Y$, де X - вектор значень концентрацій відновлюваних газів, Y - вектор вихідної інформації сенсорної системи.

У третьому підході використовується аналіз динаміки поверхневих реакцій [95]. У цьому методі для різних газів використовується відмінність температурних залежностей опору сенсора. Така відмінність спостерігається через зміщення балансу реакцій поверхневої адсорбції-десорбції при детектуванні різних газів. При цьому унікальність подібних реакцій для

кожного газу визначає зміну характеристичних часів реакцій, що дозволяє побудувати метод розпізнавання газів.

Аналізуючи відомі літературні джерела [77–89] можна зробити висновок про те, що розвиток методів розпізнавання газів визначається розширенням обсягу інформації при детектуванні різних газів. При цьому обсяг інформації для різних відновлюючих газів повинен включати в себе відмінні риси. З цієї точки зору запропонований нами підхід має значний потенціал практичного використання.

2.5 Дослідження характеристик струм-напруга при дії лазерного випромінювання

На завершення другого етапу проекту була досліджена дія лазерного випромінювання на залежності струм–напруга наносистем ZnO і ZnO/CuO. Дослідження лазерної дії на наносистеми проводилося на установці, схематичне зображення якої представлено на рис. 2.7. При цьому були використані три лазери, які мають наступні характеристики: лазер с красним випромінюванням ($\lambda=650$ нм, $P_w=50$ мВт), с зеленим випромінюванням ($\lambda=532$ нм, $P_w=50$ мВт) і фіолетовим випромінюванням ($\lambda=405$ нм, $P_w=30$ мВт). Як показали дослідження, при дії лазерного випромінювання в зеленому або красному діапазоні довжин хвиль на наносистеми ZnO і ZnO/CuO не приводять до змін їх провідності. Разом з тим дія лазерного випромінювання з довжиною хвилі в фіолетовому діапазоні призводить до суттєвих змін, як опору наносистем ZnO і ZnO/CuO в цілому, так і характеру залежностей струм–напруга. На рис. 2.14 представлені залежності струм–напруга в наносистемах ZnO і ZnO/CuO при різних швидкості змін напруги також приведена система залежностей, яка відповідає за поступове зниження струму після відключення

лазерного випромінювання. Із наведених експериментальних результатів по дії лазерного випромінювання можна зробити наступні висновки:

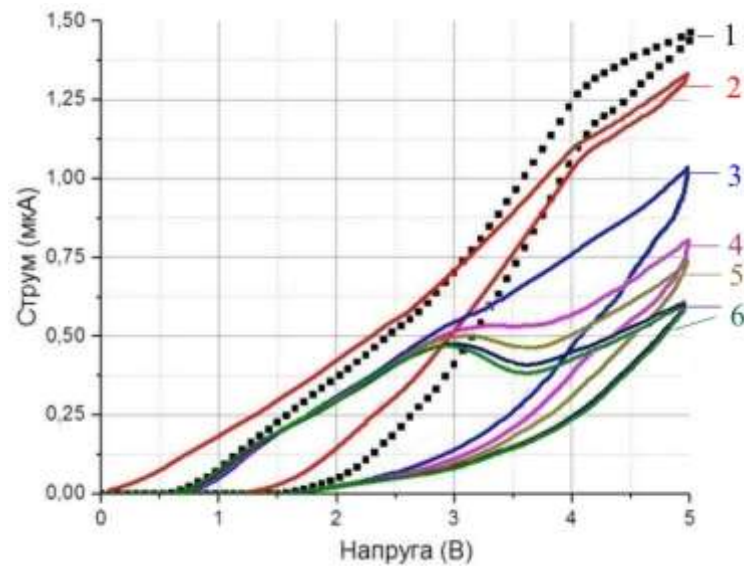


Рисунок 2.14—Закономірності зміни характеру залежностей струм–напруга при температурі 350 °С в наносистемах ZnO і ZnO/CuO за умови їх розташування в повітряній атмосфері та дії на них фіолетового лазерного випромінювання (1—при дії лазерного випромінювання на наносистему ZnO, а також при $w=107$ мВ/с; 2— при дії лазерного випромінювання на наносистему ZnO, а також при $w=13.5$ мВ/с; 3— при дії лазерного випромінювання на наносистему ZnO/CuO, а також при $w=13.5$ мВ/с; 4 і 5— зміна залежностей струм–напруга при відключенні лазерного випромінювання від наносистеми ZnO/CuO, $w=13.5$ мВ/с; 6— зміна залежностей струм–напруга при відключенні лазерного випромінювання від наносистеми ZnO, $w=13.5$ мВ/с).

а) Найбільші зміни опору на рівні 250 % під дією лазерного випромінювання є характерними для наносистем ZnO. В наносистемах ZnO/CuO зміни опору складають приблизно 35÷45 %. Таку відмінність можна пояснити менш прозорим верхнім шаром наносистем ZnO/CuO.

б) При дії лазерного випромінювання також відбуваються значні зміни в характері залежностей струм–напруга. При цьому зазначені зміни подібні до

змін, що відбуваються при підвищенні швидкості змін напруги (див рис. 2.8 а і рис. 2.14). Виходячи з цього можна говорити про зменшення кількості RC-ланцюгів, що відбувається під дією фіолетового випромінювання. Таке зменшення пояснюється тим, що ДТЕ пропорційна $1/n^{0.5}$ (n –концентрація носіїв). Таким чином, при дії фіолетового лазерного випромінювання зменшується ДТЕ, що, відповідно, збільшує провідність системи та знижує кількість RC–ланцюгів. Слід звернути увагу на більш високу швидкість відновлення залежностей струм–напруга в наносистемах ZnO в порівнянні з наносистемами ZnO/CuO (див. рис. 2.14 залежності 4, 5 і 6). Можливо це пов'язано з процесами, які відбуваються на переходах n – ZnO/ p –CuO.

ВИСНОВКИ

При повільному початковому розігріві до температури окислення на поверхні нанониток спостерігається формування розвинутої системи наростів ZnO. Зроблено припущення про те, що формування наростів відбувається за допомогою термодифузійних процесів, стимульованих більш прискореним розігрівом нанониток з малою теплоємністю, розвиненою на поверхні ниток Zn системи дефектів, а також можливим розтріскуванням окисленої поверхні ниток.

При переході від малої ($\sim 0.27 \div 0.35$ град./с) до підвищеної ($\sim 16 \div 21$ град./с) швидкості початкового розігріву до температури подальшого повного окислення (350 °C) відбувається перехід до наносистемам ZnO зі слабо виступаючими наростами округлої форми. Можна припустити, що відсутність добре виражених наростів при прискореному розігріві пояснюється зменшенням дифузійних процесів за рахунок швидкого окислення поверхні ниток.

Співвідношення величини УФ і зелених піків фотолюмінесценції вказує на більш розвинену систему структурних дефектів в недоокислених зразках, а також в наносистемах ZnO, окислення яких відбувалося при прискореному початковому розігріві.

Дослідження зарядопереносу в наносистемах ZnO показали, що найбільшу конденсаторну ємність мають зразки, що отримані при окислення в режимі підвищеної швидкості початкового розігріву. Слід також зазначити, що відтворюваність структурно-морфологічних та електричних характеристик значно вища при окисленні в атмосфері повітря в порівнянні з окисленням в кисні або в суміші кисню і двокису вуглецю. При цьому товщини ниток повинні знаходитися в межах від 60 до 180 нм, а також мати локальні зміни товщини. Виходячи з цього можна зробити висновок про те, що для створення сенсорів з підвищеною селективністю найбільш доцільно використовувати наносистеми ZnO, що мають спектр товщини $60 \div 180$ нм і отримані при

окисленні наносистем Zn в атмосфері повітря при температурі 350 °C за умов прискореного початкового розігріву зі швидкістю $\sim 16 \div 21$ град/с.

При окисленні наносистем Cu в атмосфері повітря відбувається утворення CuO з близьким до стехіометричного елементним складом. При цьому оксид міді базується на моноклінній решітці. Використання Cu₂O унеможлиблюється тим, що при проведенні сенсорних досліджень при температурі 350 °C відбувається доокислення міді, що є причиною нестабільності струму при дослідженні сенсорних характеристик.

Як показали ПЕМ–дослідження, при формуванні конденсатів CuO магнетронним розпиленням міді в атмосфері повітря при тиску ~ 4 Па та при температурі ростової поверхні ~ 75 °C утворюється дрібно дисперсна полікристалічна структура на основі моноклінної решітки. Разом з тим підвищення температури ростової поверхні до 350 °C та при збереженні технологічних параметрів попереднього експерименту відбувається перехід до суміші моноклінної та гранецентрованої кубічних решіток.

При дослідженні сенсорних властивостей отриманих пористих систем ZnO по відношенню до водню було показано, що їх відгук складав більш ніж 50% при концентрації водню 3000 ppm і температурі 250 °C. Відгук залежить від морфології і має максимальне значення для структури з найбільш тонкими нанонитками ($\sim 70 \div 140$ нм). Поряд з цим при переході від структури з менш тонкими нитками до об'ємних кристалів час відновлення зменшується

При виконанні проекту додатково були досліджені сенсорні властивості конденсатів оксиду цинку з розвиненою поверхнею, отримані методом хімічного осадження з водного розчину і методом магнетронного розпилення цинку з подальшим його окисленням. Наявність в повітрі LPG призводило до зменшення опору отриманих зразків. Конденсати, отримані методом хімічного осадження, потребують попереднього відпалу на повітрі, через наявність в них залишкових домішкових фаз, і, як наслідок, нестабільності електричних властивостей. При цьому чутливість різних зразків істотно відрізняється, що пов'язано з особливістю їх структурно-морфологічного стану та різним

відношенням площі поверхні кристалітів до їх об'єму. Час встановлення стабільного значення опору і температура, при якій виявляються сенсорні властивості для всіх зразків приблизно однакові. Виявлено, що зі збільшенням температури вимірювань в діапазоні від 300 °С до 450 °С збільшується і чутливість зразків до газової суміші. Відсутність максимумів на функції чутливості до LPG від температури для зразків, отриманих різними методами, може бути обумовлена розвиненим спектром активних центрів адсорбції кисню та їх попередніми відпалом при температурі 400 і 500 °С. При цьому найбільш високі сенсорні характеристики мають зразки, що отримані магнетронним методом і складаються зі з'єднаних між собою ниток товщиною 100÷300 нм.

Зміна характеру залежностей струм–напруга наносистем ZnO на повітрі і в вакуумі при температурі 350 °С, а також значний вплив w на ці залежності узгоджуються з наявністю в наносистемах $R_{ai}C_{ai}$ -ланцюгів. При цьому ЕРС заряджених конденсаторів можна законсервувати, якщо у вакуумі при підвищенні температурі підвести до наносистем зовнішню напругу, а потім не відключаючи її поступово підвищити тиск до атмосферного і знизити температуру до кімнатної.

У роботі показана принципова можливість розпізнавання таких відновлюючих газів, як LPG, C_2H_5OH , CO_2 і CO_2+LPG на підставі вивчення характеру залежностей струм–напруга в наносистемах ZnO і ZnO/CuO і визначення відповідного їм параметра Z . При цьому зміну характеру залежностей струм–напруга при збільшенні концентрації відновлюючих реагентів можна пояснити підключенням до зарядопереносу додаткових областей наносистем, або тим, що різні активні центри з різною ймовірністю адсорбують кисень або відновлюючі реагенти. В процесі розпізнавання різних реагентів важливе значення має аналіз відношення струму в різних точках i залежності струм-напруга при наявності того чи іншого реагенту до інтенсивності струму в повітряній атмосфері за відсутності реагентів:

$$\frac{I_{i(p+r)}}{I_{ip}} = K(T, P_p, C_r, W, \lambda) \quad (2.4)$$

Залежність в останньому співвідношенні коефіцієнта K від температури сенсорів T , тиску повітряної атмосфери P_p , концентрації різних окремих реагентів або їх суміші C_r , потужності W оптичного випромінювання та його довжини хвилі λ дозволяє говорити про можливість використання наносистем ZnO і ZnO/CuO в якості універсальних сенсорів. Оскільки, в кінцевому підсумку, характер залежності струм–напруга визначають параметри РС-ланцюгів, найбільш простим і ефективним методом визначення природи реагентів є дослідження в цифровому варіанті залежності струм–напруга. При цьому вивчення виключно ємнісних характеристик є недоцільним.

На закінчення відзначимо певну схожість між вивченими наносистемами ZnO і ZnO/CuO з одного боку і біологічною нейронною мережею з іншого. Наприклад, в якості синапсів можуть виступати локальні ділянки ниток ZnO, радіуси яких менше ДТЕ. Так при адсорбційно-десорбційних процесах відновлюючих газів і кисню ці ділянки можуть відкривати або перекривати протікання струму. З іншого боку вузли, в яких з'єднуються нанонитки ZnO нагадують тіло клітини нейронів, а нитки з провідністю можна вважати прототипами аксонів і дендритів. При цьому ми показали, що наносистеми ZnO мають елементи пам'яті і можуть розпізнавати відновлюючі гази, причому, згідно із законами Кіхгофа, процеси зарядопереносу у всій наносистемі взаємозалежні.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. L.-C. Chao, S.Y. Tsai, C.-N. Lin, C.-C. Liao, C.-C. Ye. Vertically aligned ZnO nanowires prepared by thermal oxidation of RF magnetron sputtered metallic zinc films // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2013. – V.16. – P. 1316-1320.
2. O.F. Farhat, M.M. Halim, M.J. Abdullah, M.K.M. Ali, N.M. Ahmed, M. Bououdina. Fabrication and characterization of ZnO nanowires by wet oxidation of Zn thin film deposited on teflon substrate // *Superlattices and Microstructures*. – 2015. – V. 86. – P. 236-242.
3. M. Girtan, G.G. Rusu, S. Dabos-Seignon, M. Rusu. Structural and electrical properties of zinc oxides thin films prepared by thermal oxidation // *Applied Surface Science*. – 2008. – V. 254. – P. 4179-4185.
4. S. Kim, M.-C. Jeong, B.-Y. Oh, W. Lee, J.-M. Myoung. Fabrication of Zn/ZnO nanocables through thermal oxidation of Zn nanowires grown by RF magnetron sputtering // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – V. 290. – P. 485-489.
5. H.-Q. Liang, L.-Z. Pan, Z.-J. Liu. Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires and nanorods by thermal oxidation of Zn precursors// *Materials Letters*. – 2008. – V. 62. – P. 1797-1800.
6. Y. Liu, C. Pan, Y. Dai, W. Chen. Synthesis of one-dimensional ZnO nanoneedles using thermal oxidation process in the air and its application as filed emitters // *Materials Letters*. – 2008. – V. 62. – P. 2783-2786.
7. В.М. Латышев, А.С. Корнющенко, В.И. Перекрестов. Получение и некоторые особенности окисления наносистем Zn// *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2014. – Т.6(4). – С. 04023-04027.
8. A.S. Korniyushchenko, A.H. Jayatissa, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov. Two step technology for porous ZnO nanosystem formation for potential use in hydrogen gas sensors// *Thin Solid Films*. – 2016. – V. 604. – P. 48-54.
9. J. Cao, J. Wu. Strain effects in low-dimensional transition metal oxides// *Materials Science and Engineering R*. – 2011. – V. 71. – P. 35-52.

10. A. Pimentel, J. Rodrigues, P. Duarte, D. Nunes, F. M. Costa, T. Monteiro, R. Martins, E. Fortunato. Effect of solvents on ZnO nanostructures synthesized by solvothermal method assisted by microwave radiation: a photocatalytic study// *Journal of Materials Science*. – 2015. – V. 50. – P. 5777-5787.
11. S.-H. Jeong, B.-S. Kim, B.-T. Lee. Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient// *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 82. – P. 2625-2627.
12. J. B. Wang, G.J. Huang, X.L. Zhong, L.Z. Sun, Y. C. Zhou. Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles// *Applied Physics*. – 2006. – V. 88. – P. 252502 (1-3).
13. W.-J. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong, Z.-W. Yin. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals// *Journal of Crystals Growth*. – 1999. – V. 203. – P. 186-96.
14. V.M. Latyshev, V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, I.V. Zahaiko. Formation of porous zinc nanosystems using direct and reverse flows of DC magnetron sputtering // *Functional Materials*. – 2017. – V. 24(1). – P.154-161.
15. А.И. Максимов, В.А. Мошников, С.В. Кощеев, Б.И. Селезнев, А.Е. Сенькин. Исследование структуры поверхности газочувствительных слоев SnO₂, полученных методом золь-гель технологии // *Вестник Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого*. – 2003. – Т. 23. – С. 10-13.
16. V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, V.V. Kuznezov, A.I. Maximov, S.S. Karpova, A.A. Ponomareva. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – V. 356. – P. 2020-2025.
17. I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, S.S. Karpova, E.V. Maraeva. Net-like structured materials for gas sensors// *Journal of Physics: Conference Series*. – 2011. – V. 291. – P. 012017-012026.

18. N. Nasiri, R. Bo, F. Wang, L. Fu, A. Tricoli. Ultraporous electron-depleted ZnO nanoparticle networks for highly sensitive portable visible-blind UV photodetectors // *Advanced Materials*. – 2015. – V. 27(29). – P. 4336-4343.
29. J. Jose, M.A. Khadar. Impedance spectroscopic analysis of AC response of nanophase ZnO and ZnO-Al₂O₃ nanocomposites // *Nanostructured materials*. – 1999. – V. 11(8). – P. 1091-1099.
20. H.Q. Ni, Y.F. Lu, Z.Y. Liu, H. Qiu, W.J. Wang, Z.M. Ren, S.K. Chow, Y.X. Jie. Investigation of Li-doped ferroelectric and piezoelectric ZnO films by electric force microscopy and Raman spectroscopy // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 79 (6). – P. 812-814.
21. V.M. Latyshev, T.O. Berestok, A.S. Opanasyuk, A.S. Korniyushchenko, V.I. Perekrestov. Nanostructured ZnO films for potential use in LPG gas sensors // *Solid State Sciences*. – 2017. – V.67. – P.109-113.
22. V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, Y.O. Kosminska, A.A. Mokrenko. Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices // *Physics Letters A*. – 2009. – V.373. – P. 3386-3391.
23. M. Momirlan, T.N. Veziroglu. Current status of hydrogen energy // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2002. – V. 6. – P. 141-79.
24. W.J. Buttner, M.B. Post, R. Burgess, C. Rivkin. An overview of hydrogen safety sensors and requirements // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36 – P. 2462-2470.
25. K. Mazloomi, C. Gomes. Hydrogen as an energy carrier: prospects and challenges // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – V. 16. – P. 3024-3033.
26. H.-J. Kim, J.H. Lee. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview // *Sensors and Actuators B*. – 2014. – V. 192 – P. 607-627.
27. M.M. Arafat, B. Dinan, S.A. Akbar, M.A. Haseeb. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review // *Sensors*. – 2012. – V.12. – P. 7207-7258.

28. R. Bogue. Nanomaterials for gas sensing: a review of recent research // *Sensor Review*. – 2014. – V. 34. – P. 1-8.
29. D. An, Y. Li, X. Lian, Y. Zou, G. Deng. Synthesis of porous ZnO structure for gas sensor and photocatalytic applications// *Colloids and Surfaces A*. – 2014. – V. 447. – P. 81-87.
30. J.J. Hassan, M.A. Mahdi, C.W. Chin, H. Abu-Hassan, Z. Hassan. A high-sensitivity room-temperature hydrogen gas sensor based on oblique and vertical ZnO nanorod arrays// *Sensors and Actuators B*. – 2013. – V. 176. – P. 360-367.
31. N. Hongsith, E. Wongra, T. Kerdcharoen, S. Choopun. Sensor response formula for sensor based on ZnO nanostructures // *Sensors and Actuators B*. – 2010. – V. 144. – P. 67-72.
32. D.E. Motaung, G.H. Mhlongo, I. Kortidis, S.S. Nkosi, G.F. Malgas, B.W. Mwakikunga, S.S. Ray, G. Kiriakidis. Structural and optical properties of ZnO nanostructures grown by aerosol spray pyrolysis: Candidates for room temperature methane and hydrogen gas sensing// *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 279. – P. 142-149.
33. B.R. Huang, J.C. Lin. A facile synthesis of ZnO nanotubes and their hydrogen sensing properties// *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 280. – P. 945-949.
34. S. Park, T. Hong, J. Jung, C. Lee. Room temperature hydrogen sensing of multiple networked ZnO/WO₃ core-shell nanowire sensors under UV illumination// *Current Applied Physics*. – 2014. – V. 14. – P.1171-1175.
35. X. San, G. Wang, B. Liang, Y. Song, S. Gao, J. Zhang, F. Meng. Catalyst-free growth of one-dimensional ZnO nanostructures on SiO₂ substrate and in situ investigation of their H₂ sensing properties// *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 622. – P.73-78.
36. D. Ju, H. Xu, J. Zhang, J. Guo, B. Cao. Direct hydrothermal growth of ZnO nanosheets on electrode for ethanol sensing// *Sensors and Actuators B*. – 2014. – V. 201. – P. 444-451.

37. J. M. Downing, M. P. Ryan, M. A. McLachlan. Hydrothermal growth of ZnO nanorods: The role of KCl in controlling rod morphology// *Thin Solid Films*. – 2013. – V. 539 – P. 18-22.
38. Q. Zhou, W. Chen, L. Xu, S. Peng. Hydrothermal synthesis of various hierarchical ZnO nanostructures and their methane sensing properties// *Sensors*. – 2013. – V. 13. – P. 6171-6182.
39. S. Ozturk, N. Kılinc, I. Torun, A. Kosemen, Y. Sahin, Z.Z. Ozturk. Hydrogen sensing properties of ZnO nanorods: effects of annealing, temperature and electrode structure// *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V.39. – P. 5194-5201.
40. M. Kashif, M.E. Ali, S.M. Usman Ali, U. Hashim. Sol–gel synthesis of Pd doped ZnO nanorods for room temperature hydrogen sensing applications// *Ceramics International*. – 2013. – V. 39 – P. 6461-6466.
41. J.M. Hancock, W. Rankin, T.M. Hammad, J.S. Salem, K. Chesnel, R.G. Harrison. Optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles doped with Co, Ni and Mn and synthesized at low temperature// *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2015. – V. 15(5). – P. 3809-3815.
42. F. Wang, X. Zhao, L. Duan, Y. Wang, H. Niu, A. Ali. Structural, optical and electrical properties of Hf-doped ZnO transparent conducting films prepared by sol-gel method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 623. – P. 290-297.
43. O. Lupan, L. Chow, T. Pauporte, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, G. Chai. Highly sensitive and selective hydrogen single-nanowire nanosensor// *Sensors and Actuators B*. – 2012. – V.173. – P.772- 780.
44. D. Yan, M. Hu, S. Li, J. Liang, Y. Wu, S. Ma. Electrochemical deposition of ZnO nanostructures onto porous silicon and their enhanced gas sensing to NO₂ at room temperature// *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 115. – P. 297-305.
45. D. Ponnusamy, S. Madanagurusamy. Nanostructured ZnO Films for room temperature ammonia sensing// *Journal of Electronic Materials*. – 2014. – V.43 (9). – P. 3211-3216.

46. D.-T. Phan, G.-S. Chung. Effects of different morphologies of ZnO films on hydrogen sensing properties// *Journal of Electroceramics*. – 2014. – V. 32. – P.353-360.
47. D. Barreca, D. Bekermann, E. Comini, A. Devi, R.A. Fischer, A. Gasparotto, C. Maccato, G. Sberveglieri, E.Tondello. 1D ZnO nano-assemblies by plasma-CVD as chemical sensors for flammable and toxic gases// *Sensors and Actuators B*. – 2010. – V. 149. – P. 1-7.
48. X.H. Wang, L.Q. Huang, L.J. Niu, R.B. Li, D.H. Fan, F.B. Zhang, Z.W. Chen, X. Wang, Q.X. Guo. The impacts of growth temperature on morphologies, compositions and optical properties of Mg-doped ZnO nanomaterials by chemical vapor deposition// *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 622. – P. 440-445.
49. X.L. Chen, X. Yang, J.M. Liu, D.K. Zhang, J.J. Zhang, Y. Zhao, X.D. Zhang. MOCVD-grown textured surface ZnO conductive layers with modulated structure for thin film solar cells// *Vacuum*. – 2014. – V. 109. – P. 74-77.
50. M.L. Addonizio, L. Fusco. Preparation method of double-textured ZnO:B films deposited by MOCVD on plasma etched polymer buffer// *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 622. – P. 851-858.
51. M. Asghar, K. Mahmood, M. A. Hasan, I.T. Ferguson, R. Tsu, M. Willander. Characterization of deep acceptor level in as-grown ZnO thin film by molecular beam epitaxy// *Chinese Physics B*. – 2014. – V. 407. – P. 11-16.
52. B. Kim, G. Nam, Y. Park, H. Park, J.Y. Leem. Effects of buffer-layer thickness and active-layer growth temperature on ZnO nanocrystalline thin films grown by molecular beam epitaxy// *Korean Journal of Metals and Materials*. – 2014. – V. 52 – P. 739-744.
53. V. I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, V.M. Latyshev, S. Ostendorp, G. Wilde. Formation of porous zinc nanostructures during self-organization of critically small steady-state supersaturations// *Physica Status Solidi B*. – 2015. – V. 252. – P. 397-403.
54. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, Y.O. Kosminska, G. Wilde, S. Ostendorp, N. Winkler. Formation of porous low-dimensional nickel systems

during near-equilibrium condensation in ultrapure inert environment// *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 316. – P. 155-162.

55. V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.S. Korniyushchenko, V.M. Latyshev. Self-organization of copper nanosystems under Volmer-Weber conditions during quasi-equilibrium condensation// *Physica B*. – 2013. – V.411. – P.140-148.

56. V.I. Perekrestov, Yu.O. Kosminska, A.S. Korniyushchenko, V.M. Latyshev. Self-assembly of porous Cu structures during steady-state condensation of weakly supersaturated vapors // *Journal of Porous Materials*. – 2014. – V. 21. – P. 1159-1167.

57. V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich. Formation of chromium layers under Volmer-Weber conditions at critically small supersaturations. // *Solid State Sciences*. – 2014. – V. 33. – P. 12-18.

58. C. Zhou, L. Xu, J. Song, R. Xing, S.Xu, D. Liu, H. Song. Ultrasensitive non-enzymatic glucose sensor based on three-dimensional network of ZnO-CuO hierarchical nanocomposites by electrospinning // *Science Reports*. – 2014. – V.9. – P.7382-7390.

59. D. Kuzum, Sh. Yu, H.-S. P.Wong. Synaptic electronics: materials, devices and applications // *Nanotechnology*. – 2013. – V. 24. – P. 382001 (1-22).

60. T.O. Berestok, D.I. Kurbatov, N.M. Opanasyuk, A.S. Opanasyuk. Influence of solution precursors on structure of ZnO films // *Functional Materials*. – 2015. – V.22 (1). – P. 93-99.

61. T.O. Berestok, D.I. Kurbatov, A.S. Opanasyuk, A. Cabot, H. Cheong. Growth time effect on the structural and sub-structural properties of chemically-deposited ZnO films// *Advanced Materials Research*. – 2015. – V. 1117. – P. 168-178.

62. V.V. Ganbavle, S.K. Patil, S.I. Inamdar, S.S. Shinde, K.Y. Rajpure. Effect of Co doping on structural, morphological and LPG sensing properties of nanocrystalline ZnO thin films// *Sensors and Actuators A*. – 2014. – V. 216. – P. 328-334.

63. V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande. LPG sensing properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis method: effect of molarity of precursor solution // *Sensors and Actuators B.* – 2007. – V. 120(2). – P. 551-559.
64. L.A. Patil, A.R. Bari, M.D. Shinde, V. Deo. Ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO thin films for highly sensitive LPG sensing// *Sensors and Actuators B.* – 2010. – V.149(1). – P. 79-86.
65. P.P. Sahay, R.K. Nath. Al-doped zinc oxide thin films for liquid petroleum gas (LPG) sensors// *Sensors and Actuators B.* – 2008. – V. 133(1). – P. 222-227.
66. I. Morsi, A.A. Nasser, I. Ali, H. Shokry Hassan, A.B. Kashyout, (2015). Fabrication of ZnO gas sensor for detection of LPG gas// *ETRI Journal.* – 2015. – V. 37(2) – P. 28-36.
67. K.V. Gurav, P.R. Deshmukh, C.D. Lokhande. LPG sensing properties of Pd-sensitized vertically aligned ZnO nanorods // *Sensors and Actuators B.* – 2011. – V. 151(2). – P. 365-369.
68. R.C. Pawar, J.S. Shaikh, A.V. Moholkar, S.M. Pawar, J.H. Kim, J.Y. Patil, P.S. Patil. Surfactant assisted low temperature synthesis of nanocrystalline ZnO and its gas sensing properties // *Sensors and Actuators B.* – 2010. – V. 151(1). – P. 212-218.
69. S.B. Patil, A.K. Singh. Solution grown nanocrystalline ZnO thin films for UV emission and LPG sensing// *Journal of Materials Science.* – 2010. – V. 45(19). – P. 5204-5210.
70. K.V. Gurav, U.M. Patil, S.W. Shin, S.M. Pawar, J.H. Kim, C.D. Lokhande. Morphology evolution of ZnO thin films from aqueous solutions and their application to liquefied petroleum gas (LPG) sensor// *Journal of Alloys and Compounds.* – 2012. – V. 525. – P.1-7.
71. A. Ghosh, R. Sharma, A. Ghule, V.S. Taur, R.A. Joshi, D.J. Desale, S.H. Han. Low temperature LPG sensing properties of wet chemically grown zinc oxide nanoparticle thin film// *Sensors and Actuators B.* – 2010. – V. 146(1). – P. 69-74.

72. K.V. Gurav, M.G. Gang, S.W. Shin, U.M. Patil, P.R. Deshmukh, G.L. Agawane, J.H. Kim. Gas sensing properties of hydrothermally grown ZnO nanorods with different aspect ratios// *Sensors and Actuators B.* – 2014. – V.190. – P. 439-445.
73. V. Rakesh, V.K. Vaidayan. Effect of substrate temperature and post deposited annealing on the electrical and photoluminescence characteristics of zinc oxide films deposited by spray pyrolysis// *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials.* – 2009. – V. 1(3). – P. 281-290.
74. L.L. Yang, Q.X. Zhao, M. Willander, J.H. Yang, I. Ivanov. Annealing effects on optical properties of low temperature grown ZnO nanorod arrays// *Journal of Applied Physics.* – 2009. – V. 105(5). – P. 053503(1-7).
75. M. Wang, X. Cheng, J. Yang. Controlled visible photoluminescence of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering// *Applied Physics A.* – 2009. – V. 96(3). – P. 783-787.
76. H.S. Kang, J.S. Kang, J.W. Kim, S.Y. Lee. Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films// *Journal of Applied Physics.* – 2004. – V. 95(3). – P. 1246-1250.
77. Y. Wang, J. Liu, X. Cui, Y. Gao, J. Ma, Y. Sun, P. Sun, F. Liu, X. Liang, T. Zhang, G. Lu. NH₃ gas sensing performance enhanced by Pt-loaded on mesoporous WO₃ // *Sensors and Actuators B.* – 2017. – V. 238. – P. 473-481.
78. R.S. Ganesh, M. Navaneethan, V.L. Patil, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, P.S. Patil, Y. Hayakawa. Sensitivity enhancement of ammonia gas sensor based on Ag/ZnO flower and nanoellipsoids at low temperature// *Sensors and Actuators B.* – 2018. – V. 255. – P. 672-683.
79. R.S. Ganesh, M. Navaneethan, G.K. Mani, S. Ponnusamy, K. Tsuchiya, C. Muthamizhchelvan, S. Kawasaki, Y. Hayakawa. Influence of Al doping on the structural, morphological, optical, and gas sensing properties of ZnO nanorods // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2017. – V. 698. – P. 555-564.
80. A. Cabot, J. Arbiol, J.R. Morante, U. Weimar, N. Barsan, W. Gopel. Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO

sol-gel nanocrystals for gas sensors// *Sensors and Actuators B.* – 2000. – V. 70. – P.87-100.

81. B.L. Zhu, C.S. Xie, D.W. Zeng, W.L. Song, A.H. Wang. Investigation of gas sensitivity of Sb-doped ZnO nanoparticles// *Materials Chemistry and Physics.* – 2005. – V. 89. – P.148-153.

82. M. Aslam, V.A. Chaudhary, I.S. Mulla, S.R. Sainkar, A.B. Mandale, A.A. Belhekar, K. Vijayamohanan. A highly selective ammonia gas sensor using surface-ruthenated zinc oxide// *Sensors and Actuators A.* – 1999. – V. 75. – P.162-167.

83. A.M. Ruiz, A. Cornet, K. Shimano, J.R. Morante, N.Yamazoe. Effects of various metal additives on the gas sensing performances of TiO₂ nanocrystals obtained from hydrothermal treatments// *Sensors and Actuators B.* – 2005. – V. 108. – P.34-40.

84. R. Muller. Multisensor signal processing, in *Sensors: a Comprehensive Survey*, ed. W. Göpel, J Hesse, C.N. Zemel, vol. 1, Wiley-VCH, Berlin (1989) p.314 - 330.

85. J.J. Chen, K. Wang, W.L. Zhou. Vertically aligned ZnO nanorod arrays coated with SnO₂/noble metal nanoparticles for highly sensitive and selective gas detection// *IEEE Transactions on Nanotechnology.* – 2011. – V.10. – P. 968-974.

86. E.J. Wolfrum, R.M. Meglen, D. Peterson, J. Sluiter. Metal oxide sensor arrays for the detection, differentiation, and quantification of volatile organic compounds at subparts-per-million concentration levels// *Sensors and Actuators B.* – 2006. – V. 115. – P. 322-329.

87. P.-C. Chen, F.N. Ishikawa, H.-K. Chang, K. Ryu, C. Zhou. A nanoelectronic nose: A hybrid nanowire/carbon nanotube sensor array with integrated micromachined hotplates for sensitive gas discrimination// *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20 – P.125503 (1-8).

88. A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J.-C.P. Gabriel. Gas sensor array based on metal-decorated carbon nanotubes // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – V. 110. – P.21014-21020.

89. T. Kunt, T.J. McAvoy, R.E. Cavicchi, S. Semancik. Dynamic modeling and optimization of microhotplate chemical gas sensors// Proceedings of ADCHEM. – 1997. – P. 91-95.