

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки,  
загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота магістра


**ВИСОКОЧУТЛИВИЙ ГАЗОВИЙ СЕНСОР  
НА ОСНОВІ ТРИШАРОВОЇ ПЛІВКИ Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt**

Магістрант гр. ЕП.м – 92



К.В. Макаренко

Науковий керівник,  
канд. фіз.-мат. наук, доцент



І.О. Шпетний

Завідувач кафедри ЕЗПФ,  
д-р фіз.-мат. наук, професор



І.Ю. Проценко

Суми –2020

## РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи магістра є конструктивні особливості високочутливого газового сенсору на основі тришарової плівки Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt, а також вивчення її електрофізичних властивостей.

Мета роботи полягає у аналізі особливостей при розробці конструкції високочутливого напівпровідникового газового сенсору на основі тришарової плівки Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt, у тому числі і на підкладці із гнучкого матеріалу, а також у вивченні його технічних характеристик, в тому числі при дії різних факторів.

У роботі описані та проаналізовані особливості конструкції чутливого елемента напівпровідникового газового сенсора на основі тришарової плівки Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt. Дана багатошарова плівкова система була отримана методом реактивного магнетронного розпилення на постійному струмі. Також при виготовленні сенсору виготовлявся метод фотолітографії. При вимірюванні електрофізичних властивостей сенсору (реакція зміни електроопору на концентрацію газу) використовувався автоматизований комплекс, що складається з газової камери, системи керування та реєстрації сигналу. Потік та концентрація газу були керовані двома контролерами, які керуються через програмне забезпечення.

Робота складається з трьох розділів. Перший розділ – літературний огляд питань про застосування плівки Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt як чутливого елемента газового сенсора. Другий розділ - методика виготовлення газового сенсору на основі тришарової плівки Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt. У третьому розділі проаналізовано результати експериментальних досліджень електрофізичних властивостей тришарової плівки Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt при взаємодії з газоподібною сумішшю, що містить різну концентрацію водню. Визначено вплив температури вимірювання на чутливість до концентрації газів.

Робота викладена на 37 сторінках, зокрема містить 19 рисунка, список цитованої літератури із 23 джерел.

## ЗМІСТ

	С.
<b>ВСТУП</b> .....	5
<b>РОЗДІЛ 1. ЗАСТОСУВАННЯ ПЛІВКИ Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt ЯК ЧУТЛИВОГО ЕЛЕМЕНТА ГАЗОВОГО СЕНСОРА (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)...</b>	6
1.1. Перспективи застосування водню, як альтернативи традиційним невідновлюваним джерелам енергії.....	6
1.2. Характеристики TiO <sub>2</sub> .....	8
1.3. Конструкція чутливого елемента на основі багат шарової структури Pt/TiO <sub>2</sub> /Pt.....	10
1.4. Особливості формування електродів з Pt.....	13
1.5. Загальний механізм виявлення газоподібного водню чутливим елементом на основі TiO <sub>2</sub> .....	16
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ</b> .....	20
2.1. Методика виготовлення газового сенсору на основі тришарової плівки Pt/TiO <sub>2</sub> /Pt.....	21
2.2. Методика дослідження розподілу потоків реактивного газу при реактивному магнетронному розпиленні.....	26
2.3. Додаткові методики дослідження властивостей та характеристик високочутливого газового сенсору на основі тришарової плівки Pt/TiO <sub>2</sub> /Pt.....	27
<b>РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ</b> .....	30
3.1. Результати досліджень сенсорів на сапфірі.....	30
3.2. Результати досліджень сенсорів на каптоні.....	31
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	34
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	35

## ВСТУП

Актуальність роботи визначається тією обставиною, що в останні роки газові датчики знайшли застосування у різних областях промисловості, таких як системи моніторингу навколишнього середовища, системи контролю якості повітря в приміщеннях, у охороні здоров'я, безпеці робочого місця, національній безпеці, автомобілебудуванні. Основною задачею на даний час є необхідність розробки сенсору з високою чутливістю для вимірювань наявності газів та їх концентрацій навіть при кімнатній температурі. Такі сенсори повинні характеризуватися високою стабільністю сигналу і швидким відгуком [1].

Обрана тема досліджень є важливою і сучасною, про що свідчить велика кількість публікацій у високорейтингових виданнях з даної тематики [1-18]. Застосування водню у енергетиці завдяки високій густині енергії та екологічності привернуло значну увагу дослідників в усьому світі. Однак, зростає занепокоєння з приводу безпечного використання, зберігання і транспортування водню. Отже, вкрай важливо розробити датчики водню для моніторингу витоку цього газу в реальному часі для раннього попередження [5]. Розробка швидких високочутливих газових сенсорів, які працюють при кімнатній температурі і сумісні з напівпровідниковою технологією залишається проблемою для досліджень. У даній роботі описані результати досліджень особливостей конструкції та характеристик датчиків, чутливі елементи яких у вигляді тонких плівок  $\text{TiO}_2$  були отримані методом реактивного магнетронного розпилення при постійному струмі [6, 19, 20].

Мета кваліфікаційної роботи магістра полягала у аналізі особливостей, при розробці конструкції високочутливого напівпровідникового газового сенсору на основі тришарової плівки  $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt}$ , а також у вивченні його технічних характеристик.

## РОЗДІЛ 1. ЗАСТОСУВАННЯ ПЛІВКИ Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt ЯК ЧУТЛИВОГО ЕЛЕМЕНТА ГАЗОВОГО СЕНСОРА (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

### 1.1. Перспективи застосування водню, як альтернативи традиційним невідновлюваним джерелам енергії

При атмосферному тиску і температурі двохатомний газ водень H<sub>2</sub> – це безбарвний легкий газ без запаху і смаку [5]. Він також є легкозаймистим і вибухонебезпечним газом. Водень горить майже невидимим блідо-блакитним полум'ям, може призвести до вибуху, коли його об'ємна концентрація в повітрі досягне 4-75%. Крім того, водень має найнижчу густину ( $\rho = 0,0899 \text{ кг/м}^3$ ) серед газів, що менше густини повітря в 14 разів. Водень є нетоксичним, але може привести до різкого зниження концентрації кисню в організмі людини. Такий стан зветься асфіксією.

Водень є не тільки основною сировиною в хімічній, металургійній і багатьох інших суміжних областях, але також є поновлюваним і «зеленим» енергоносієм з високою щільністю енергії ( $W = 120-142 \text{ МДж/кг}$ ). Густина енергії - кількість енергії на одиницю маси.

У даний час водень розглядається як вища енергія 21 століття і тісно пов'язаний з еволюцією світової енергетичної системи через його великі перспективи на заміну традиційної викопної енергії, а також скорочення шкідливих викидів NO<sub>x</sub> оксидів азоту, CO<sub>x</sub> оксидів вуглецю. У цьому напрямку вчені провели значні дослідження, щоб сприяти його розвитку. Ці теми досліджень охоплюють майже всі аспекти, пов'язані з виробництвом, зберіганням, транспортуванням, використанням та безпекою водню.

Незважаючи на те, що це чиста енергія, її займистість і вибухонебезпечність - слід критично брати до уваги на кожному етапі, особливо коли її концентрація в повітрі перевищує 4%. Безпечне використання - виявлення витоку водню в реальному часі є найбільш важливою підставою для повного використання водневої енергії. Вкрай важливо розробити

ефективний і зручний метод контролю навіть низьких його концентрацій при кімнатній температурі [8].

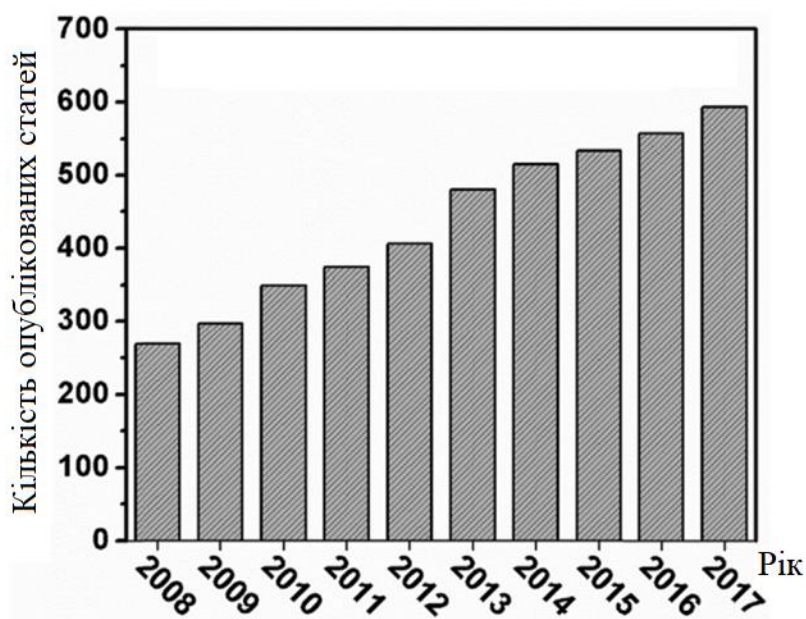


Рисунок 1.1 - Річна кількість публікацій SCI з зондування водню за 10 років (2008 - 2017 рр.). Адаптовано з роботи [5]

В останні десять років спостерігається безперервне зростання публікацій що стосуються датчиків водню. Вже в 2017 році їх було приблизно близько 600 (рис.1.1). Датчики водню привертають дедалі більшу увагу в області датчиків газу.

Технології вимірювання газоподібного водню можна розділити на оптичний, електрохімічний та хімічно резисторний типи. Оптичні методи зазвичай демонструють високу точність виявлення цільових газів, але також вимагають складних інструментів або конфігурацій, які збільшують їх розміри, а також вартість. Електрохімічне зондування - недорогий підхід, але зазвичай страждає перехресна чутливість до інших газів та є проблема довгострокової стабільності. Датчики водню хімічно резисторного типу являють собою економічні пристрої, що складаються з перетворювальної платформи і акцепторних матеріалів, і отримали найбільш широке поширення завдяки високому потенціалу застосування і довготривалій стабільності.

## 1.2. Характеристики $\text{TiO}_2$

Діоксид титану  $\text{TiO}_2$  вважається одним з найкращих потенційних кандидатів для майбутнього застосування у якості датчиків газоподібного водню.

У природі основна форма  $\text{TiO}_2$  існує у вигляді трьох основних кристалічних структур, зазвичай відомих як анатаз, рутил (обидва є тетрагональними - в основі лежить квадрат) і брукіт (орторомбічна - в основі лежить прямокутний паралелепіпед).

При цьому анатаз і брукіт є добре відомими метастабільними фазами і необоротно перетворюються в фазу рутилу в інтервалі температур 400 - 800  $^{\circ}\text{C}$  в залежності від різних умов.

Найбільш широко використовуваними газочутливими формами  $\text{TiO}_2$  є анатаз і рутил. Їх елементарні комірки зображені на рис. 1.2. Параметри решітки анатазу  $a = b = 0,376$  нм,  $c = 0,948$  нм, а для рутилу  $a = b = 0,459$  нм,  $c = 0,296$  нм. В обох формах кожен атом титану пов'язаний з шістьма атомами кисню і утворює октаедр  $\text{TiO}_6$  [21] - багатогранник з вісьмома гранями, які представлені у вигляді восьми рівносторонніх трикутників.

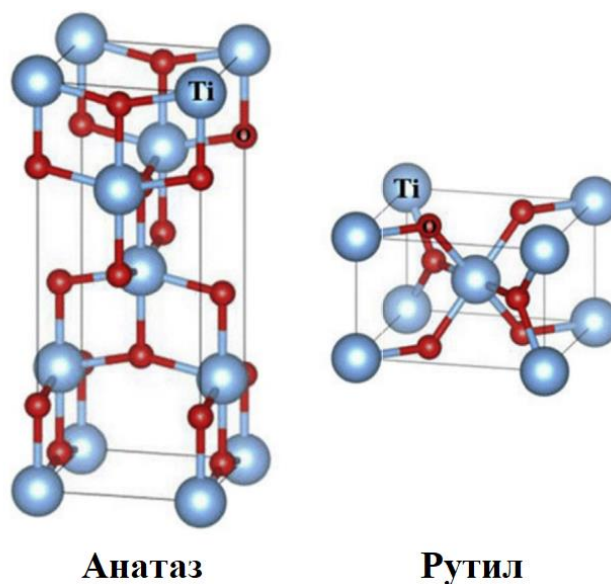


Рисунок 1.2 - Елементарна комірка тетрагонального анатазу і рутилу  $\text{TiO}_2$ .  
Адаптовано з роботи [5]

Оскільки фази анатазу і рутилу належать до ортогональної кристалічної системи, ступінь спотворення кожного октаедра  $TiO_6$  представляє очевидну різницю. Симетрія фази анатазу погана, оскільки вона володіє сильними спотвореннями, тоді як фаза рутилу має майже ідеальну ортогональну кристалічну систему з невеликими спотвореннями. Таких відмінностей в структурі досить, щоб привести до різної смуговий структури, електронним і оптичним властивостями, таким чином, додатково вплинути на їх характеристики, включаючи зондування газу.

Зонна структура  $TiO_2$  є однією з найбільш важливих фундаментальних властивостей через її значну роль в електронних і оптичних властивостях, які втілюються в рухливості носіїв заряду, окислювально - відновному потенціалі, поглинанні світла і так далі. У даний час більшість досліджень зосереджено на анатазі через її більш високу реакційну здатність і більш просту структуру в порівнянні з рутилом  $TiO_2$ . Найбільш прийнятне значення ширини забороненої зони для масивного анатазу і рутилу  $TiO_2$  складає 3,2 еВ і 3,0 еВ відповідно [7].

Поглинання світла діоксидом титану  $TiO_2$  залежить від його кристалічної фази. Показники заломлення ( $n_D$ ) [21] анатазу і рутилу дуже високі, складають відповідно 2,48 та 2,6. Оптична активність: рутил - оптично позитивний; анатаз - оптично негативний.

Твердість за шкалою Мооса: для рутилу 6 - 7,5; для анатазу 5,5 - 6,0.

Густина: для рутилу 4 300 кг/м<sup>3</sup>; для анатазу 3 900 кг /м<sup>3</sup>.

Рутил є найпоширенішою формою діоксиду титану в природі.

У датчиках водню хімічно - резисторного типу діоксид титану є акцепторним матеріалом. Це високо чутливий до газоподібного водню напівпровідниковий матеріал, найбільш поширений через рентабельність виробництва. Таким чином,  $TiO_2$ , напівпровідник n-типу з широкою забороненою зоною, що володіє унікальними електричними, оптичними, каталітичними та газочутливими властивостями. Його переваги: нетоксичний, недорогий і високо стабільний матеріал, що може бути застосований як чутливий елемент сенсора.



### 1.3. Конструкція чутливого елементу на основі багатосарової структури Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt

Ефективною модифікованою конструкцією датчика, яка спрямована на поліпшення характеристик виявлення водню, є структура на основі багатосарової плівки Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt.

Спрощена структура Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt, названа геометрією «верхнього та нижнього електродів» показана на рис. 1.3, була розроблена А.А. Хайдрі (м.Братислава, Словаччина) [9].

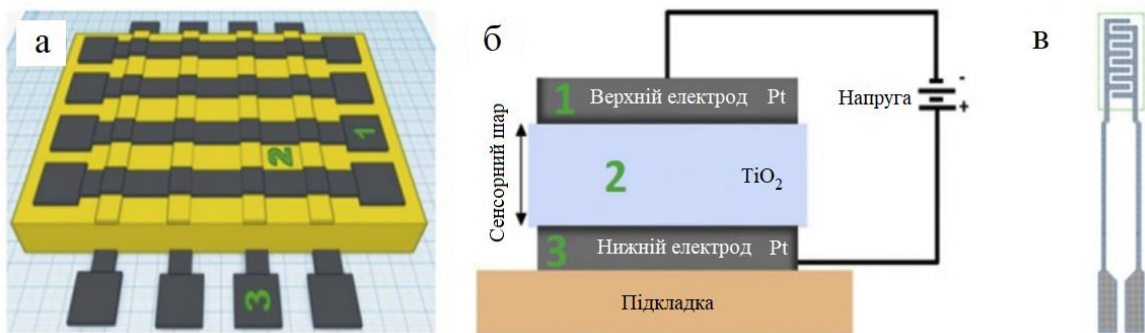


Рисунок 1.3 – Зовнішній вигляд (а), схема розташування верхнього і нижнього електродів (б) у багатосаровій структурі Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt та класична геометрія електродів (в) високочутливого газового сенсора [5]:

- 1 – верхній електрод з Pt;
- 2 – чутливий сенсорний шар з TiO<sub>2</sub>;
- 3 – нижній електрод з Pt.

Конфігурація датчика з геометрією «верхнього та нижнього електродів» та зустрічно – штирьовими виводами показала високу чутливість  $S > 10^4$  до концентрації газоподібного водню з концентрацією 10000 ppm при кімнатній температурі. Ppm - мільйонна частка (ppm, від англ. Parts per million - частин на мільйон) - одиниця вимірювання концентрації. Чутливість до газу збільшується при зростанні температури ( $S > 10^6$  при 50°C і  $S > 10^7$  при 100°C) для 10000 ppm газоподібного водню. Такий сенсор характеризувався моментальним відгуком і швидко відновлювався навіть при кімнатній температурі [9].

Пізніше вченими з наукового центру при факультеті фізики, математики та інформатики Університету ім. Каменського (група під керівництвом проф. А.Плеценика) (м.Братислава, Словаччина) було проведено певні вдосконалення даної структури сенсору.

На рис. 1.4 (а - г) зображена конструкція сенсора, знімок топології поверхні плівки шару  $\text{TiO}_2$ , отриманий на атомному силовому мікроскопі, а також профіль тришарової структури  $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt}$ , ескіз профілю зони провідності.

Сендвіч  $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt}$  складається з нижнього Pt-електрода з шириною контакту  $L=100$  нм та товщиною шару  $u < 100$  нм. На даний електрод наноситься нанокристалічний шар  $\text{TiO}_2$  товщиною 30 нм (розмір зерен  $\text{TiO}_2$  приблизно  $\sim 10$  нм). Поверх шару чутливого елементу з  $\text{TiO}_2$  наноситься верхній електрод з Pt, товщиною 80 нм (рис.1.4 а).

Така геометрія призводить до зростання чутливості сенсору як за рахунок малої товщини плівки, так і за рахунок невеликої відстані між електродами (менше 100 нм).

Подібне розміщення електродів вже пропонували і раніше інші автори, але у їх випадку були протестовані тільки датчики з електродами з великою товщиною ( $\sim 1$  мм). Суть вдосконалення конструкції сенсору полягала у зменшенні висоти верхнього Pt-електрода до  $\sim 100$  нм і менше. Це дає вигоду в реакції датчика до декількох секунд і менше. Так, реакція датчика на водень з концентрацією 1% збільшилася в  $\sim 10^7$  раз навіть при кімнатній температурі.

Автори [6] пов'язують таке поліпшення характеристик сенсора з надзвичайним неомічним ефектом – тобто з різким (у 1000 раз) зменшенням величини електричного опору при зменшенні ширини верхнього шару платини до 80 нм. Зокрема, такий неомічний ефект викликаний двома ефектами нанометрового масштабу. Перший ефект викликаний контрольованою дифузією водню в шар  $\text{TiO}_2$ , другий ефект – спричинений впливом на малі зерна  $\text{TiO}_2$  сильного електричного поля. Високі електричні поля в даному випадку досягали напруженості  $\sim 4 \times 10^7$  В/м.

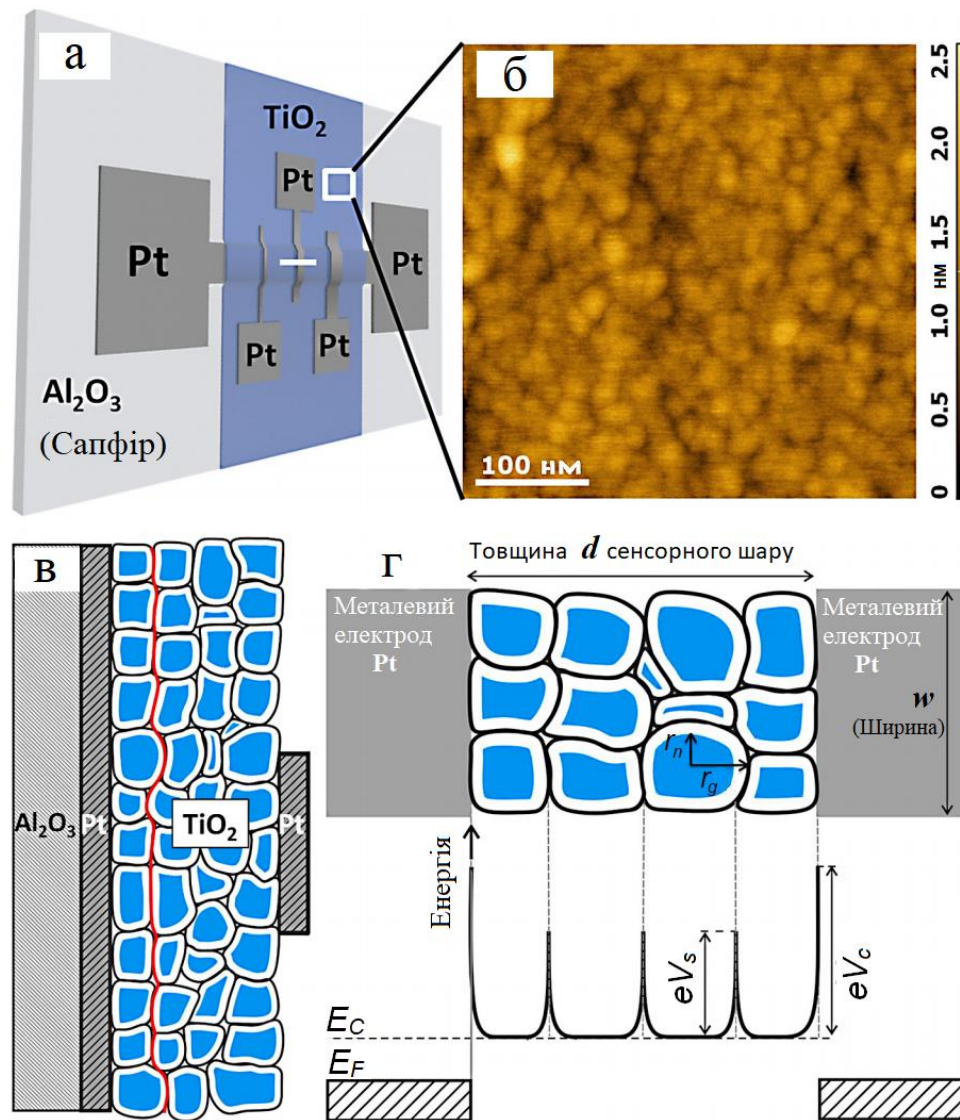


Рисунок 1.4 – Конструкція високочутливого газового сенсора на основі тришарової плівки Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt на підкладці з сапфіру: а - ескіз конструкції сенсора на основі тришарової плівки Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt, біла лінія схематично зображує лінію розрізу для профіля датчика; б - типова АСМ-топографія поверхні плівки TiO<sub>2</sub>; в - ескіз профілю тришарової структури Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt; г - профіль сенсора разом з ескізом профілю зони провідності. Умовні позначення:  $E_C$  - енергія зони провідності;  $E_F$  – енергія Фермі;  $eV_C$  - бар'єр Шоттки;  $eV_s$  - між зерновий енергетичний бар'єр через збіднення електронами;  $r_g$  - радіус зерна,  $r_n$  - радіус нейтральної (невиконаної) області зерна. Адаптовано з роботи [6]

#### 1.4. Особливості формування електродів з Pt

Для вимірювання електропровідності газового сенсора були запропоновані Pt - електроди у формі «гребенів» з візерунком в тонкому шарі.

Готуються такі нанометрові структури на основі електронно-променевої літографії та іонного травлення тонкої плівки  $TiO_2$ . Метою такого препарування і отримання електродів є виготовлення газового сенсора з меандровою або гребеневою структурою нанометрових розмірів. Це важливо, тому що розмір контактів і товщина шару впливають на чутливість.

Отримання структур розміром менше 100 нм за допомогою електронно-променевої літографії - дуже чутливий процес, який визначається різними факторами, починаючи з вибору матеріалу резисту і закінчуючи процесом розробки.

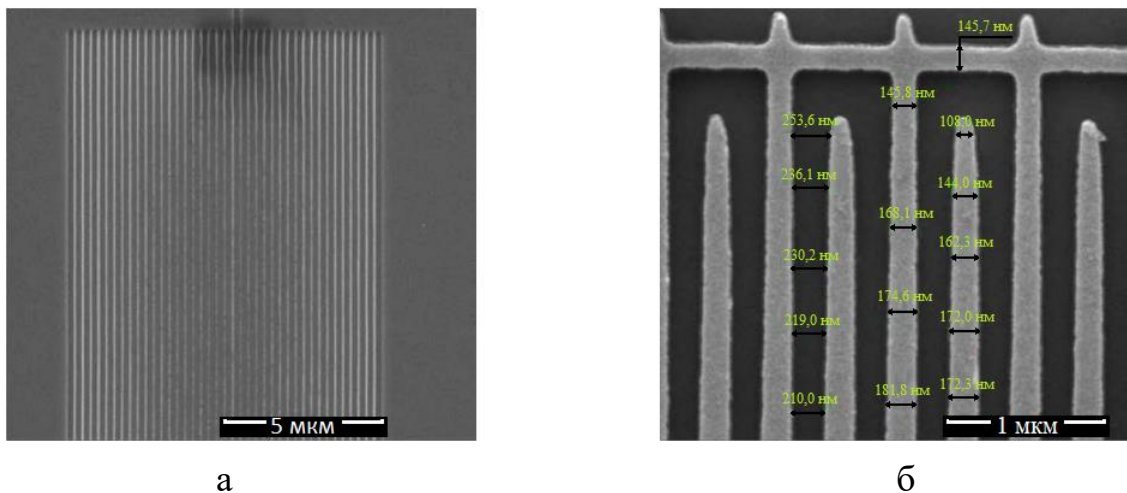


Рисунок 1.5 – Вплив зворотньо розсіяних електронів на ширину ліній смугових структур: а - ширина лінії в середині періодичних смуг значно вужче порівняно з шириною на межах; б - смуги, отримані методом відриву, з шаром Pt товщиною 20 нм з використанням позитивного резисту марки «РММА А2». Адаптовано з роботи [2]

Точне визначення візерункових структур обмежується в основному розсіюванням електронів, тобто ефектом близькості. Щоб виправити

викривлення зображення, що викликано розсіюванням електронів в матеріалі резисту/підкладки, потрібна оцінка літографічних параметрів.

Основним фактором, що впливає на точне визначення візерункових структур в резисті, є зворотне розсіювання електронів від підкладки при низькій (30 кеВ) прискорюючій напрузі. Хоча зворотне розсіювання електронів можна змодельювати методом Монте-Карло або аналітично, жоден з цих двох методів не враховує вплив процесу розробки і характеристик обладнання, тому експериментальні дослідження мають важливе значення для структур розміром менше 100 нм.

Вплив зворотно розсіяних електронів в разі позитивного резисту РММА А2 показано на рис. 1.6. Ширина лінії в середині періодичних смужок значно вужче порівняно з шириною лінії на межах. Для проведення точних вимірювань смуги були виготовлені методом відриву в шарі Pt завтовшки 20 нм з використанням позитивного резисту РММА А2. Область помітного впливу зворотно розсіяних електронів становить близько 3 мкм. Краї смуг на 20% вужче, ніж посередині.

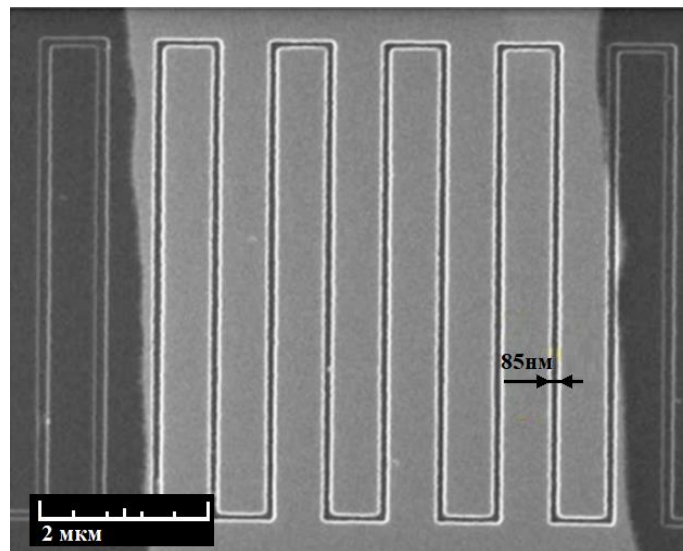


Рисунок 1.6 – Меандрова структура, сформована в тонкому шарі платини електронно-променевої літографії і іонним травленням з використанням позитивного резисту РММА А2 (Microchem). Адаптовано з роботи [2]

Оптимізований процес електронно-променевої літографії був застосований для виготовлення меандрової структури, необхідної для розробки газових сенсорів. Меандрові структури різного розміру і конфігурації були витравлені в шар Pt на підкладці з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Шар платини товщиною 20 нм отримували магнетронним розпиленням. Платинові мости і контакти були виготовлені з використанням фотолітографії і методу відриву. Мінімальна ширина лінії 85 нм показана на рис. 1.6.

Вплив експозиційної дози на розміри структур і обмеження дозволу розглядається за допомогою лінійних випробувань. Дозвіл негативного резисту SU-8 при енергії електронів 30 кеВ та розмірі зонда 18 нм показано на рис. 1.7. Досягнута мінімальна ширина лінії 77 нм для одиночних ліній (рис. 1.7а).

У разі періодичної лінійчатої решітки роздільна здатність залежить від періоду решітки та відносній ширині лінії до простору через вплив розсіювання електронів (більш відомого як ефекти близькості). Мінімальна ширина лінії становила 113 нм для періоду 600 нм (рис. 1.7 б) і 190 нм для 400 нм (рис. 1.7в).

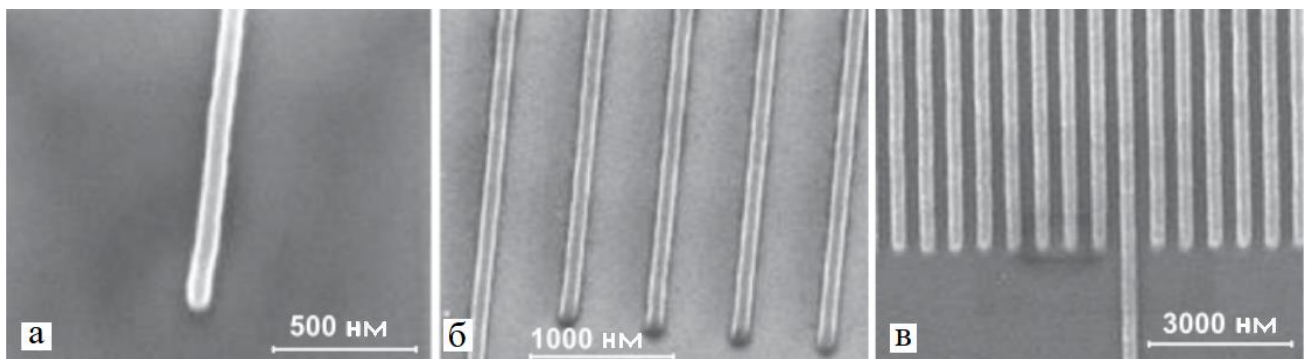


Рисунок 1.7 - Смуги, експоновані в негативному резисті СУ-8 при 30 кеВ: одиночна лінія шириною 77 нм. (а); періодична лінійчата решітка з періодом 600 нм. (б); періодична лінійчата решітка з періодом 400 нм. (в). Адаптовано з роботи [1]

Чутлива частина кінцевого пристрою, утворена гребневими платиновими електродами поверх тонкої плівки  $\text{TiO}_2$ , показана на SEM -зображенні на рис.

1.8 а. З рис. 1.8 б, на якому показані деталі електродів після того, як зразок був зігнутий 1000 разів, видно, що під час вигину утворилося кілька тріщин.

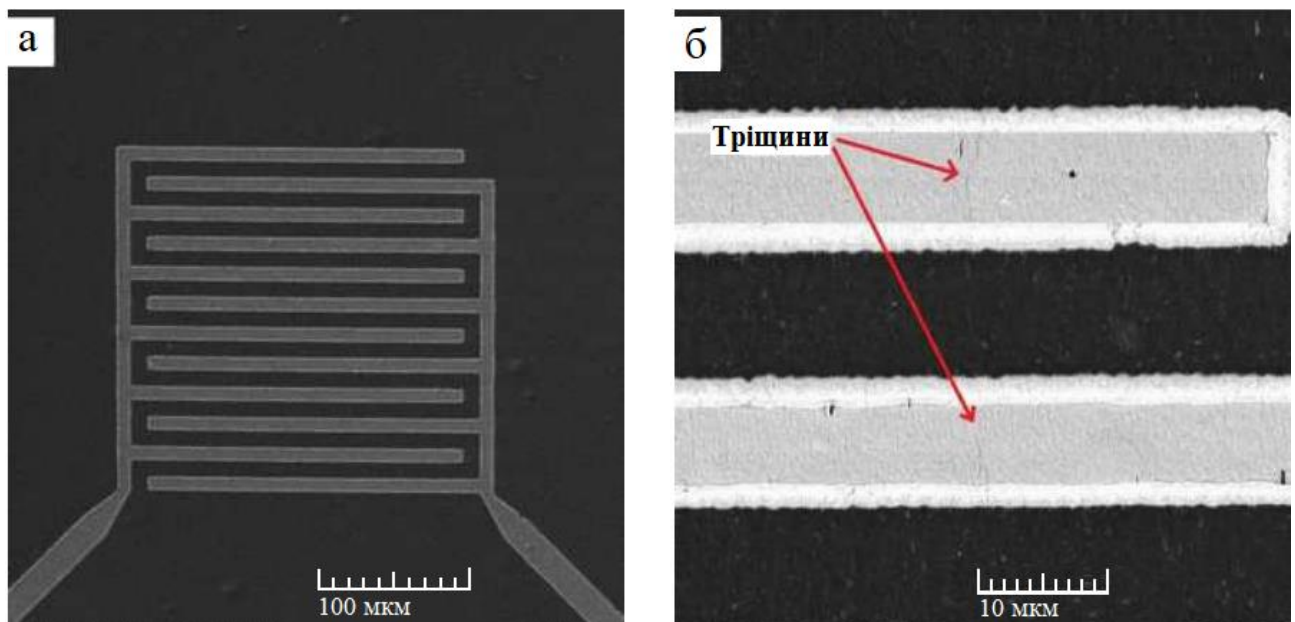


Рисунок 1.8 – Зображення, отримане на растровому електронному мікроскопі поверхні підготовленого датчика (а) та збільшення зображення, після вигину з видимою тріщиною (б). Адаптовано з роботи [4]

Вимірювання газового зондування представлені у роботі [4], показують, що вигин, незважаючи на появу декількох тріщин, не вплинув негативно на характеристики датчика.

### **1.5. Загальний механізм виявлення газоподібного водню чутливим елементом на основі $\text{TiO}_2$**

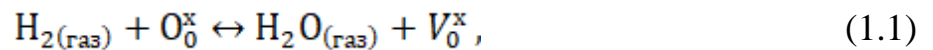
Для структурної функціональності хімічно резисторний газовий датчик складається з чутливого елемента і перетворювального елемента. Чутливий елемент має справу з адсорбцією / десорбцією газу і подальшими змінами опору на чутливих матеріалах, тоді як перетворювальний елемент розпізнає ці зміни і видає відчутний електричний сигнал за допомогою металевих

електродів і електроніки [10, 11]. Обидва елементи явно вносять вклад в сенсорні властивості.

Існує два загально визначених та добре встановлених механізми зондування газових датчиків на основі оксиду металу ( $\text{TiO}_2$ ): перший – механізм вакансії кисню, другий – механізм іонсорбції [12].

*Механізм вакансії кисню.*

Він заснований на поверхневому відновленні / окисленні  $\text{TiO}_2$  та одночасній зміні поверхневих вакансій кисню при відновленні та окисленні газу. У цій моделі  $\text{H}_2$  спочатку реагує з поверхнею  $\text{TiO}_2$ . Кисень з поверхні  $\text{TiO}_2$  видаляється газоподібним воднем  $\text{H}_2$  і створює вакансію кисню:



де  $\text{H}_{2(\text{газ})}$  – газоподібний водень;

$\text{O}_0^x$  – кисень з поверхні  $\text{TiO}_2$ ;

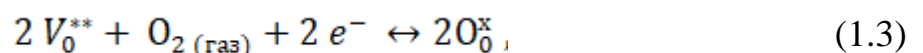
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$  – вода у газоподібному стані;

$V_0^x$  – вакансія кисню.

Згодом вакансія кисню іонізується позитивно і вільний електрон потрапляє в зону провідності (ЗП), таким чином зменшуючи електричний опір.



Коли  $\text{H}_2$  вже не надходить, кисень заповнює вакансію і забирає електрони з зони провідності (ЗП), для збільшення електричного опору. Ця модель досить складна.



де  $V_0^{**}$  – позитивно іонізована вакансія кисню;



$e^-$  – вільний електрон;

$O_{2(\text{газ})}$  – газоподібний кисень.

*Іонсорбційний механізм.*

Він є найбільш широко прийнятою моделлю, в якій реакція  $H_2$  відбувається на поверхні  $TiO_2$ , що слідує за адсорбцією  $H_2$ , переносом заряду та десорбцією  $H_2O$ . Ця модель залежить від різних параметрів, таких як експериментальні умови зондування, природи чутливого матеріалу, технічних характеристик перетворювача та методів вимірювання відгуку.

До сих пір вважається, що реакція сенсора найбільшою мірою залежить від природи сенсорного матеріалу (наприклад, морфології, товщини і розміру кристалітів).

Наприклад, для однакових експериментальних умов та методів вимірювання чутливий механізм компактного шару відрізняється від пористих шарів; у першому випадку реакція газу обмежується лише поверхнею, тоді як у другому випадку газ може проникати в середину.

Ми розглядаємо лише загальний механізм зондування  $H_2$  для шарів, що мають межі зерен. Ілюстрація механізму зондування наведена на рис. 1.9.

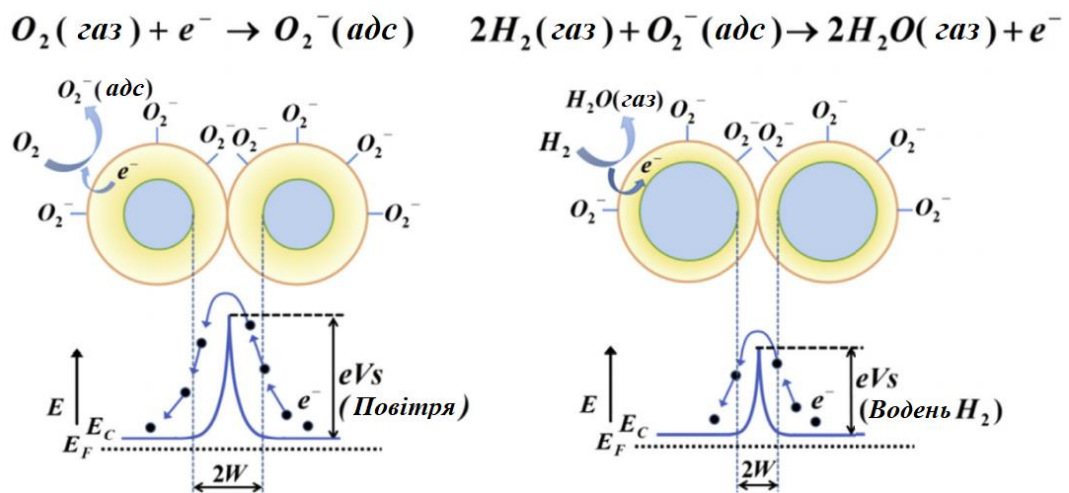
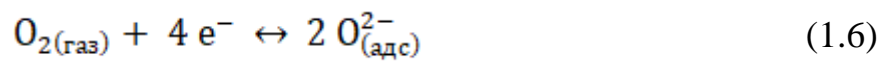
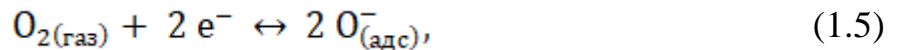


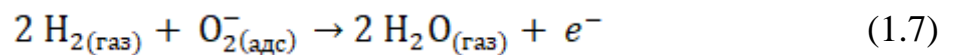
Рисунок 1.9 – Ілюстрація загального механізму виявлення водню (модель іонсорбції) сенсорів на основі  $TiO_2$  для шарів з межами зерен. Адаптовано з роботи [5]

У цій моделі типове виявлення газу починається з процесу адсорбції кисню, залежно від робочої температури, в результаті реакції виникає іонізований кисень ( $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$ ) на поверхні:



Кисень фізично адсорбується (фізична адсорбція) у своїй молекулярній формі ( $O_2^-$ ) при температурі нижче  $100^\circ\text{C}$  та хімічно адсорбується (хемосорбція) в іонних формах ( $O^-$ ,  $O^{2-}$ ) при температурі вище  $100^\circ\text{C}$ . Іонізований кисень  $O^{2-}$  є адсорбційною речовиною при температурі вище  $350^\circ\text{C}$ , тоді як  $O^-$  і  $O^{2-}$  конкурентно адсорбуються при  $100 - 300^\circ\text{C}$ .

Ці форми кисню одночасно захоплюють вільні електрони з зони провідності, що призводить до зменшення щільності вільних електронів  $[e^-]$  та збільшення опору. Як тільки водень піддається впливу, виникне реакція між іонізованим киснем і воднем. Наприклад, реакція між молекулярною формою  $O_2^-$  та воднем:



Така реакція звільняє захоплені електрони  $e^-$  та зменшує опір  $TiO_2$ .

Оскільки форма і кількість адсорбованого кисню, задані кінетикою адсорбції та десорбції на поверхні сенсора, змінюються із зміною загальної температури, це призводить до різних чутливих характеристик при різних робочих температурах.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1. Методика виготовлення газового сенсору на основі тришарової плівки Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt

У даному розділі представлена методика формування чутливого елементу газового сенсору, застосовувана вченими з робочої групи відділу комплексних досліджень фізичних властивостей університету ім. Каменського (м.Братислава, Словаччина). Така структура показала високу чутливість (навіть при кімнатній температурі), малий час відгуку при вимірюваннях.

Плівки Pt (що слугують електродами) та оксиду титану (чутливого елементу) наносилися у вакуумі методом магнетронного розпилення на підкладку із сапфіру. На рис. 2.1 представлена установка магнетронного осадження, що знаходиться в науковій лабораторії Університету ім. Каменського (м. Братислава, Словаччина).

На рис.2.2 представлено зовнішній вигляд газового сенсору з електродами у формі гребенів. Конструкція сенсору така, що контакти підведені по геометрії СПП (струм протікає перпендикулярно до площини плівки). Структура сенсору сформована таким чином, що при осадженні отримують 6 чутливих участки (рис.2.2 в). Тобто в структурі даного приладу є 6 аналогічних сенсори. Під'єднуючи потрібні контакти для вимірювання електроопору і задіючи певний чутливий участок можна проводити дослідження. У випадку експерименту, якщо один з участків сенсору внаслідок статичного пробую буде закороченим, то можна під'єднати інший і проводити дослідження. При цьому товщини плівок та умови осадження залишаються незмінними (аналогічними).

Так, наприклад, під'єднуючись струмопровідними дротами із золота з допомогою срібної пасти до контактних майданчиків 1 та 2 (рис.2.2 в) задіємо лише один з сенсорів конструкції. Товщина нижнього електроду з платини становить  $d = 20 - 30$  нм.



Рисунок 2.1 – Установка для осадження  $\text{TiO}_2$  методом реактивного магнетронного розпилення на постійному струмі

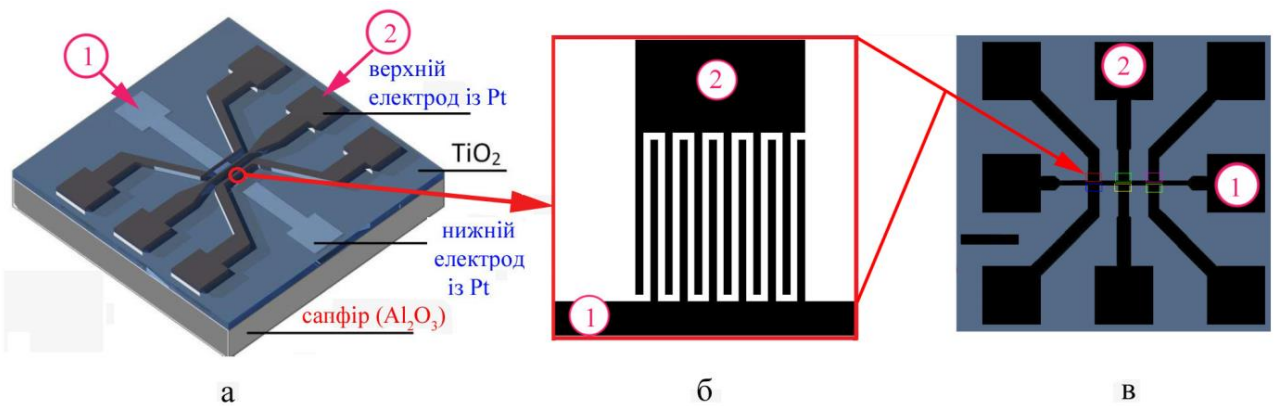


Рисунок 2.2 – Сенсор газу з гребеневими електродами на сапфіровій підкладці: а – зовнішній вигляд; б – область чутливого елементу; в – вигляд зверху; 1 – нижній електрод; 2 – верхній електрод

Після кожного циклу нанесення «нанесення нижнього шару платини» → «нанесення шару оксиду титану» → «нанесення верхнього шару платини» застосовують фотолітографію та іонне травлення резисту та матеріалу.

Плівка  $TiO_2$  була приготовлена в такий спосіб. Вона наносилася реактивним магнетронним розпиленням на постійному струмі з чистої титанової мішені (чистота 99,95%) в змішаній атмосфері аргону  $Ar$  (чистота 99,999%) і кисню  $O_2$  (чистота 99,95%) [6].

На рис. 2.3 зображена схема методу нанесення плівки  $TiO_2$  реактивним магнетронним розпиленням на постійному струмі.

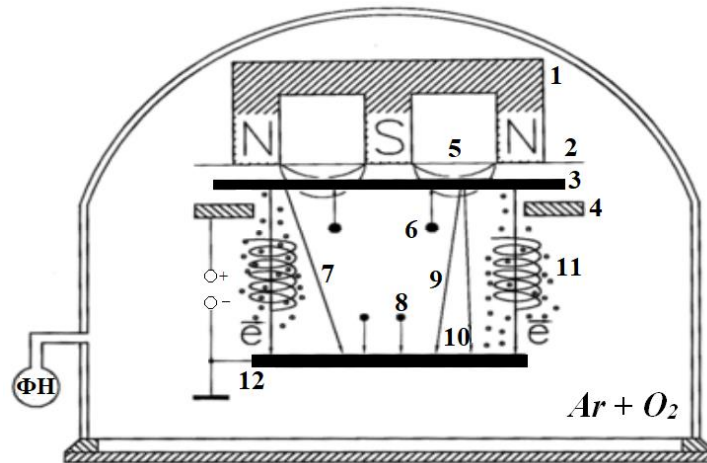


Рисунок 2.3 – Схема методу реактивного магнетронного розпилення на постійному струмі: 1 – магніт; 2 – екран; 3 – підкладка для нанесення плівки; 4 – анод; 5 – замкнуте магнітне поле; 6 – іони, що осідають на підготовлені підкладки; 7 – 10 – іони аргону, які направляються до катоду; 11 – траєкторії руху електронів; 12 – катод, ФН – форвакуумний насос. Адаптовано з роботи [22]

Титанова мішень 12, яка є катодом, розташовувалася по центру робочої камери магнетрона. Робочий газ аргон - виступав в якості плазмо утворюючого інертного газу [19]. Магніти створювали замкнуті силові лінії на полюсах. Коли подавалося постійна напруга між катодом та анодом, то виникало електричне поле. При іонізації до позитивного потенціалу атоми аргону вибивали з титанової мішені негативно заряджені іони. Замкнуте магнітне поле

утримувало плазму біля мішені, не даючи їй розпилити мішень повністю. Крім того магнітне поле примушувало електрони рухатися по спіральних траєкторіях, таким чином збільшувалася кількість іонізованих атомів робочого газу аргону, тобто збільшувалась швидкість розпилення мішені. Реактивний кисень вступав в реакцію з іонізованим матеріалом мішені, утворюючи хімічну сполуку  $TiO_2$ , яка осідала на підготовлених зразках.

Перед напиленням з камери відкачували повітря до тиску  $5 \times 10^{-4}$  Па. Витрати газів аргону та кисню регулювалися регуляторами масової витрати і підтримувалися постійними для Ar на рівні  $45 \text{ см}^3 / \text{хв.}$  і для  $O_2$   $14 \text{ см}^3 / \text{хв.}$

Парціальний тиск кисню вимірювався перед початком осадження. Він становив 0,11 Па. Загальний тиск під час осадження становив 0,7 Па. Процес напилення тонкої плівки  $TiO_2$  проходив в реактивному режимі. При напиленні перехід в металевий режим не спостерігався. Нагрівання зразків здійснювалося тільки плазмою. Відстань від мішені до підкладки становила 7 см. Струм розряду і напруга становили 300 мА і 430 В відповідно, що давало середню щільність потужності  $6 \text{ Вт} / \text{см}^2$ . Відразу після осадження тонкі плівки були прозорими і, згідно рентгеноструктурному аналізу, практично повністю аморфні.

Щоб кристалізувалася структура плівки  $TiO_2$ , зменшилась дефектність стабільності шарів, осаджені плівки відпалювали на повітрі при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 1 години в трубчастій печі MTI GSL-1600X-S60 зі швидкістю нагріву  $6 \text{ }^\circ\text{C} / \text{хв.}$  [6]. На рис. 2.4 зображений перехід при розпилюванні титанової мішені в суміші аргону і різної кількості кисню. У процесах реактивного магнетронного розпилення виділяють дві моди процесу - "металева" і "реактивну", які визначаються співвідношенням швидкостей утворення хімічних сполук на поверхні катода-мішені і його розпилення.

При відносно низьких значеннях надходження реактивного газу має місце "металева" мода процесу. Отримані при таких умовах плівки мають концентрацію реактивного газу в плівці меншу, ніж вимагає стехіометрія хімічної сполуки [23].

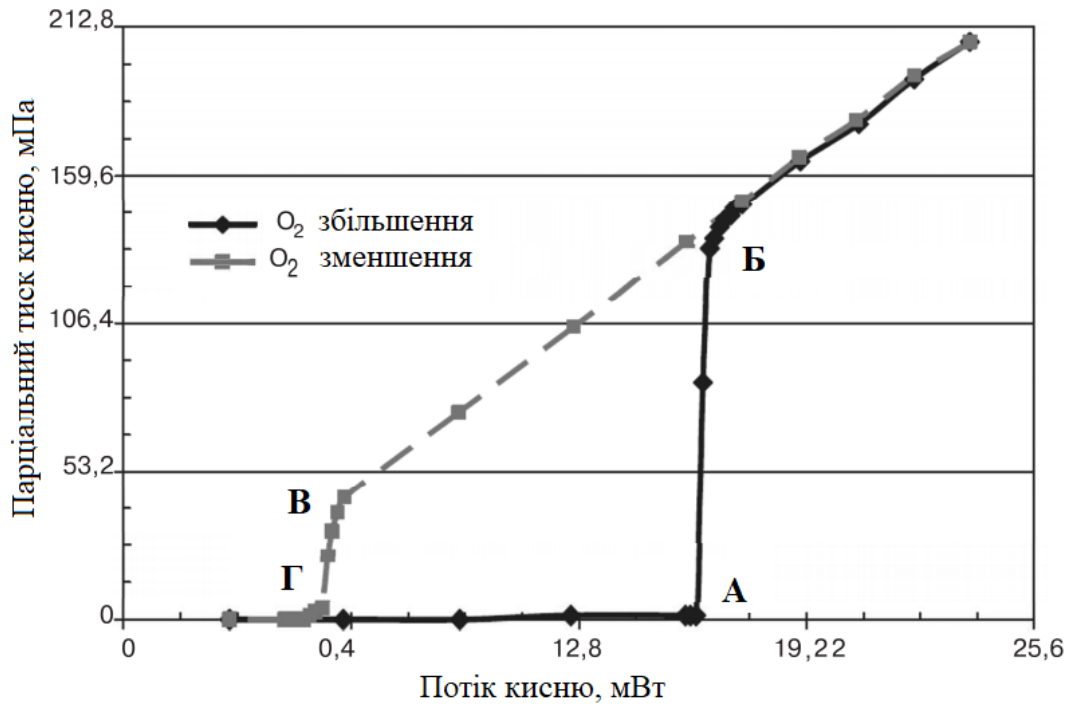


Рисунок 2.4 – Гістерезисна крива процесу реактивного нанесення плівок  $TiO_x$  при контролі процесу по потоку реактивного газу. Адаптовано з роботи [19]

При постійній потужності розряду додавання реактивного газу в камеру спочатку залишається його парціальний тиск в камері дуже низьким, оскільки спочатку плівка поглинає практично весь потік кисню. Однак при досягненні потоку кисню приблизно 16 мВт (точка А) відбувається різкий перехід до точки Б. Парціальний тиск кисню приблизний як при вимкненому магнетроні. Розпилювальний процес переходить в "реактивну" моду.

При подальшому зростанні потоку кисню величина його парціального тиску визначається головним чином швидкістю відкачування камери вакуумним насосом. До точки А мішень практично вільна від шару оксиду, а після точки Б поверхня мішені повністю покрита тонким шаром оксиду. При цьому різко знижується швидкість нанесення плівки, збільшується парціальний тиск реактивного газу. Отримані плівки адсорбують зайву кількість реактивного газу, що призводить до погіршення їх властивостей. Причому перехід між двома модами є досить різким, що пояснюється значною різницею значень коефіцієнтів розпилення металу і компонентного шару.

Це так звана "перехідна" область, в якій виникають гістерезисна петля, тобто в даній області залежність параметрів процесу від потоку реактивного газу стає неоднозначною, що залежить від напрямку зміни потоку. У той же час саме область гістерезису становить найбільший практичний інтерес, так як тут можна поєднати великі швидкості розпилення, властиві чистої мішені, і високий тиск реактивного газу, які необхідні для отримання стехіометричних плівок.

Коли ж потік кисню зменшується від точки Б, його парціальний тиск не повертається відразу ж до початкового значення. Він знижується пропорційно зниженню величини потоку до точки В. У точці В починається очищення поверхні мішені від шару оксиду і з'являється вільна від оксиду частина поверхні.

Від цього через істотно більший високий коефіцієнт розпилення матеріалу мішені зростають швидкість розпилення атомів мішені і швидкість осадження плівки на підкладку і арматуру камери. Це супроводжується збільшенням поглинання реактивного газу плівкою і зниженням його парціального тиску в камері до точки Г. Таким чином, здійснюється різкий, лавинний зворотний перехід від поверхні мішені, покритої шаром хімічної сполуки, до практично чистої поверхні мішені.

Діапазон парціальних тисків реактивного газу між точками А і Б - це діапазон заборонених режимів розряду і складів одержуваної плівки. Тут режим процесу нестійкий і стрибкоподібно переходить до високих парціальних тисків, при яких отримують стехіометричні плівки з низькою швидкістю нанесення, або до дуже низьких парціальних тисків, при яких отримують практично металеві плівки з високою швидкістю нанесення. В описаних режимах процес нестійкий. Стабільними є тільки два крайніх стана режиму, при яких поверхня мішені металева або покрита шаром з'єднання.

Різниця між двома величинами критичних потоків називається шириною гістерезису і служить мірою нестійкості реактивного розряду. Чим більше ширина гістерезису, тим більш нестійкий розряд.



## 2.2. Методика дослідження розподілу потоків реактивного газу при реактивному магнетронному розпиленні

У стаціонарному режимі швидкість поглинання реактивного газу повинна дорівнювати швидкості його надходження.

$$Q_R = Q_t + Q_S + Q_P ; \quad (2.1)$$

де  $Q_R$  – кількість молекул надходження в камеру реактивного газу;

$Q_t$  – кількість молекул поглинання газу поверхнею мішені;

$Q_S$  – кількість молекул поглинання газу плівкою;

$Q_P$  – кількість молекул газу, що відкачуються вакуумною системою.

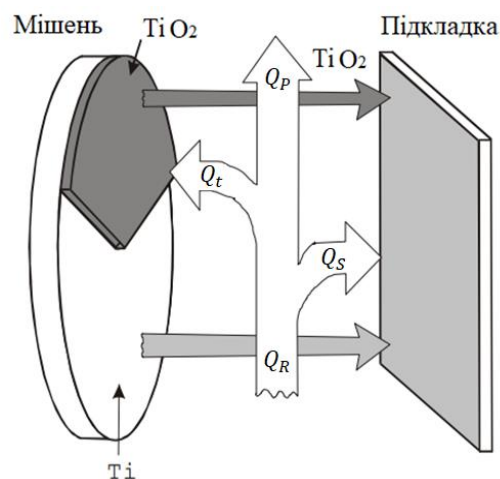


Рисунок 2.5 – Розподіл потоку реактивного газу при реактивному магнетронному розпиленні. Адаптовано з роботи [23]

Кількість молекул реактивного газу яка видаляється з камери відкачною системою розраховується за формулою:

$$Q_P = N_R S_R ; \quad (2.2)$$

де  $S_R$  – швидкість відкачування насосом реактивного газу;

$N_R$  – концентрація молекул реактивного газу в робочій камері.

### 2.3. Додаткові методики дослідження властивостей та характеристик високочутливого газового сенсору на основі тришарової плівки Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt

#### *Виготовлення електродів.*

Перед нанесенням тонких плівок TiO<sub>2</sub> нижні Pt – електроди були підготовлені за допомогою знятої фотолітографії та подальшого нанесення шару Pt завтовшки 20 нм за допомогою магнетронного розпилення на постійному струмі. Після видалення фоторезисту осаджували плівки TiO<sub>2</sub>. На наступному етапі були виготовлені верхні платинові електроди товщиною 20 нм за допомогою магнетронного розпилення на постійному струмі з подальшою електронно - променевою літографією та іонно-променевим травленням. Потім остаточні конструкції відпалювали при температурі 600 °С.

#### *Рентгенівська дифракція і коефіцієнт відбиття рентгенівських променів.*

Для рентгенівського дифракційного аналізу був використаний дифрактометр високої роздільної здатності, вимірює дифракція рентгенівських променів при ковзному падінні (GIXRD) з фіксованим кутом ковзання 0,8 °, щоб отримати посилене розсіювання від тонкого шару TiO<sub>2</sub>. Інформація про товщину шарів, середню щільності і шорсткості поверхні була отримана з вимірів дзеркальної відбивної здатності (XRR).

#### *Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS).*

Багатозондова система Omicron із напівсферичним аналізатором та монохроматичними рентгенівськими променями була використана для аналізу хімічного складу тонких плівок TiO<sub>2</sub> та еталонних структур Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt.

#### *Атомно-силова мікроскопія (АСМ).*

Всі вимірювання проводилися в напівконтактному режимі АСМ з використанням стандартних кремнієвих зондів.

#### *Вимірювання газової чутливості.*

Всі вимірювання чутливості датчиків газу проводили у закритій камері в режимі потоку газу, керованому двома контролерами потоку. Установка для досліджень газової чутливості наведена на рис. 2.6.

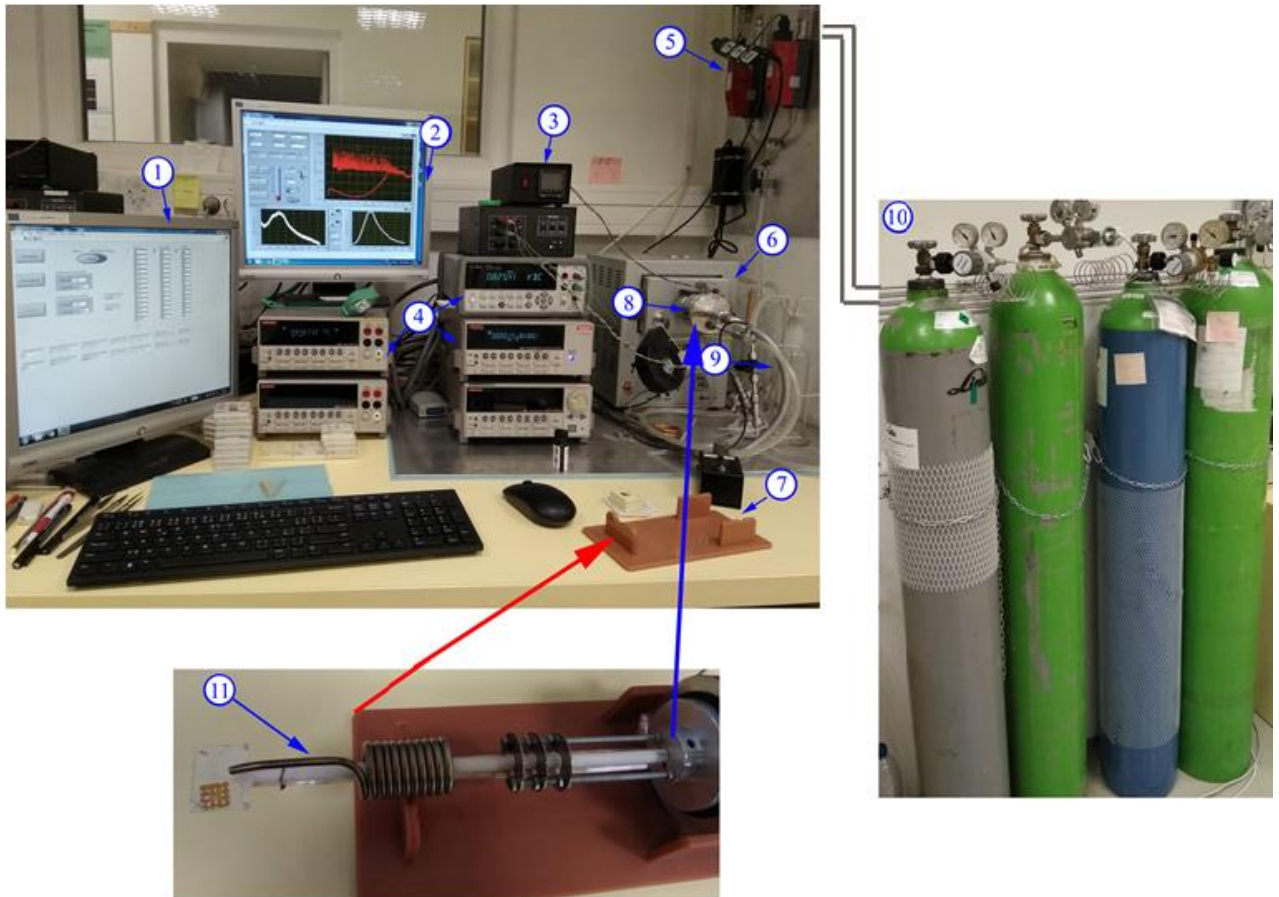


Рисунок 2.6 – Автоматизована установка для дослідження чутливості газів:

- 1 – екран для налаштування параметрів газової системи;
- 2 – екран з результатами досліджень;
- 3 – контролер нагрівача;
- 4 – амперметри, вольтметри;
- 5 – контролери газової системи;
- 6 – газова камера;
- 7 – тримач для монтування сенсора на тримач;
- 8 – тримач;
- 9 – фільтр;
- 10 – газова система;
- 11 – зразок на тримачі

У вимірювальній камері забезпечувалася концентрація  $H_2$  в діапазоні від 30 ppm до 10000 ppm (частин на мільйон). Під час вимірювання зразок поміщався на нагрівальний елемент Testra HTR-1001 з термопарою платинородій – платина всередині. Джерело живлення постійного струму нагрівача (Agilent E3632A) регулювалося за допомогою алгоритму PID для підтримки бажаної температури на термопарі до  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Питомий електричний опір датчиків вимірювався пікоамперметром / джерелом напруги Keithley 6847, керованим комп'ютером, що дозволяло проводити вимірювання опору в діапазоні від  $\sim 10^3$  до  $\sim 10^{11}$  Ом.

В даний час дуже перспективною є розробка та застосування газових сенсорів на гнучкій підкладці. У літературі дуже мало зустрічаються публікації щодо досліджень технічних характеристик газових сенсорів на основі оксидів металів на гнучкій підкладці. На рис.2.7 представлено зображення пристрою для згинань сенсору на гнучкій підкладці.



Рисунок 2.7 – Пристрій для вигинань сенсору на гнучкій підкладці

У роботі представлені результати досліджень чутливості сенсорів на гнучкій підкладці. У даному випадку застосовувалися підкладки з каптону (поліамідна фольга).

## РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Проведемо аналіз результатів дослідження, отриманих у науковому центрі при факультеті фізики, математики та інформатики Університету ім. Каменського (група під керівництвом проф. А.Плеценика) (м.Братислава, Словаччина) по дослідженню технічних характеристики чутливого елементу напівпровідникового газового сенсору на основі нанорозмірного сендвіча Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt.

### 3.1. Результати досліджень сенсорів на сапфірі

Розглянемо та проаналізуємо результати досліджень властивостей сенсорів, отриманих на підкладці із сапфіру (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Проаналізуємо, як впливає ширина верхнього електроду із Pt на електротранспортні властивості.

На рис. 3.1а показана залежність опору датчика від ширини верхнього електроду  $w$ , виміряна для 0 і 10 000 ppm газу H<sub>2</sub>. Видно, що опір при 0 ppm H<sub>2</sub> ( $R_{новітря}$ ) спочатку збільшується зі зменшенням  $w$  (як і слід було очікувати), а потім досягає насичення при значенні  $R_{новітря} \sim 10^{11}$  Ом, яке є межею наших вимірів. З іншого боку, опір  $R_{H_2}$  при 10 000 ppm H<sub>2</sub> спочатку збільшується зі зменшенням ширини верхнього електроду  $w$ , однак при  $w \rightarrow 100$  нм спостерігається різке зменшення на три порядки при всіх розглянутих температурах, тобто спостерігається неомічний ефект. Це зменшення викликає значне збільшення відгуку датчика ( $R_{новітря} / R_{H_2}$ ), показано на нижній панелі.

Описані вище експерименти були повторені для іншого набору зразків виготовлених на основі плівок чистого рутилу TiO<sub>2</sub>. Зерна в цих плівках були приблизно однакового розміру, близько 10 нм. Отримана залежність  $R = f(w)$  показана на рис. 3.1б.

Тут напруга зсуву дорівнює 1 В, оскільки при цієї напрузі залежність  $R = f(w)$  показує таке ж зменшення опору (на три порядки), що і на рис. 3.1а. Це робить залежності  $R = f(w)$  на рис. 3.1а і 3.1б дуже схожими.

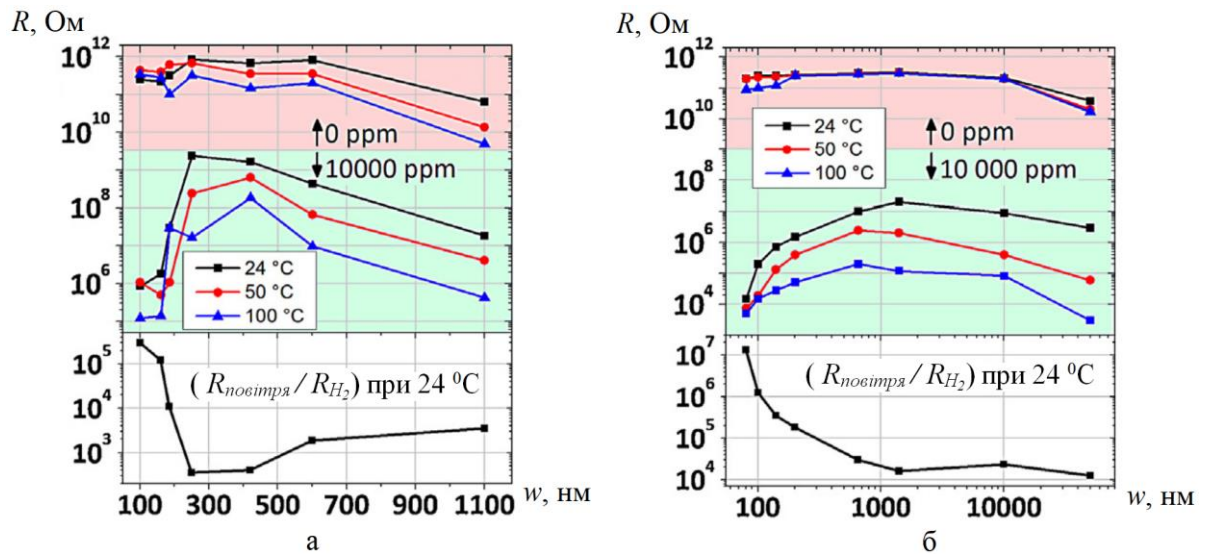


Рисунок 3.1 – Залежність  $R = f(w)$  опору датчика від ширини верхнього електрода  $w=100\div 1100$  нм (верхній рисунок) для концентрації водню 0 і 10000 ppm  $H_2$  при кімнатній температурі  $24\text{ }^\circ\text{C}$  (чорний колір),  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (червоний колір), та  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (синій колір); внизу  $S = f(w)$  відповідний відгук датчиків при кімнатній температурі: а – зразки  $TiO_2$  з анатазом та рутилом, напруга зсуву становить 0,5В; б – результати дослідження електрофізичних властивостей для зразків на плівках чистого рутилу  $TiO_2$  з майже однорідним розміром зерна, напруга зсуву 1 В. Адаптовано з роботи [6]

Кількісного співпадання очікувати не можна, оскільки шари  $TiO_2$  в двох наборах зразків мікроскопічно відрізняються. Всі графіки на рис 3.1б більш плавні ніж на рис. 3.1а тому що за основу взяті зразки з чистого рутилу.

### 3.2. Результати досліджень сенсорів на каптоні

У наш час дуже актуальними та затребуваними є сенсори, виготовлені на гнучкій підкладці. Розробці та тестуванню таких сенсорів приділяється особлива увага. Розглянемо результати дослідження електротранспортних властивостей чутливих елементів сенсорів, виготовлених на підкладці з каптону (поліамідній фользі) марки 150QR5.

Цікавими є дослідження, що стосуються вигину зразків на гнучкій підкладці та порівнянням характеристик до вигинань та після.

На рис. 3.2 представлено результати досліджень зміни опору елементу плівкового сенсору на основі сендвіча Pt(20нм)/TiO<sub>2</sub>(90нм)/Pt(20нм) на гнучкій підкладці з каптону при взаємодії з газоподібним воднем H<sub>2</sub> в технічному повітрі при концентраціях водню 30, 100, 300 та 1000 ppm. Вимірювання були проведені при кімнатній температурі. Сенсор не реагував на водень при малих концентраціях газу (30 та 100 ppm). Як видно з рис. 3.2 сенсор має чутливість до водню з концентрацією 300 та 1000 ppm. Було проведено вигинання сенсору на пристрої, зображеному на рис.2.7.

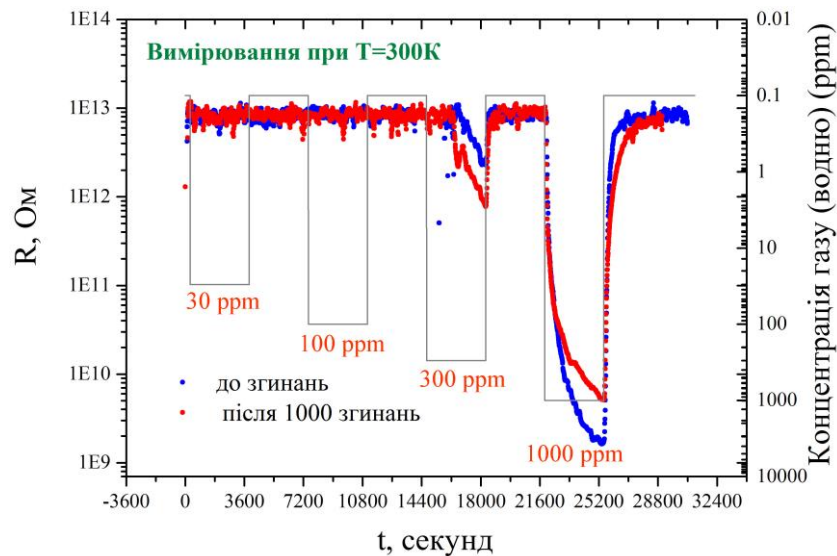


Рисунок 3.2 – Залежність опору плівкового сенсору на основі плівки Pt(20нм)/TiO<sub>2</sub>(90нм)/Pt(20нм) від часу при взаємодії з воднем різної концентрації (30, 100, 300 і 1000 ppm) у технічному повітрі. Вимірювання при кімнатній температурі до вигинань та після

Після 1000 циклів вигину сенсору, чутливість при взаємодії з H<sub>2</sub> з концентрацією 300 ppm навіть зростає, порівняно з чутливістю до вигину (рис.3.2).

Вимірювання електричного опору сенсору на основі тришарової плівки Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt при температурі 450К (рис.3.3) показали вищу чутливість сенсору до газу, порівняно з вимірюваннями при температурі 300К.

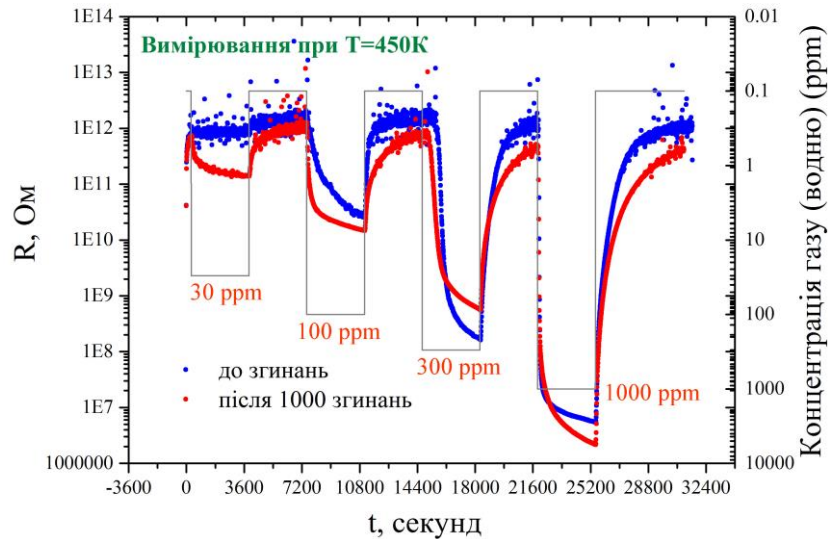


Рисунок 3.3 – Залежність опору плівкового сенсору на основі плівки Pt(20нм)/TiO<sub>2</sub>(90нм)/Pt(20нм) від часу при взаємодії з воднем різної концентрації (30, 100, 300 і 1000 ppm) у технічному повітрі. Вимірювання при температурі 450 К до вигинань та після

До вигинань підкладки сенсор був чутливим до концентрацій водню 100, 300 та 1000 ppm. Після вигинань підкладки (1000 циклів) з'явилася чутливість сенсору до концентрації водню 30 ppm у суміші, а при інших концентраціях навіть зростає.



## ВИСНОВКИ

1. У ході виконання кваліфікаційної роботи магістра були вивчені особливості конструкції високочутливого газового сенсору на основі тришарової плівки Pt/ TiO<sub>2</sub>/Pt з електродами «гребеневого» типу.

2. Встановлено, що переваги конструкції сенсору на основі тришарової плівки Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt проявляються у поліпшених характеристиках (а саме високій чутливості та малому часу відновлення). Це реалізується як за рахунок малої товщини плівки взагалі, так і за рахунок невеликої відстані між електродами (менше 100 нм). Зменшення товщини верхнього платиного електрода до  $d = 80$  нм дає вигоду в реакції датчика до декількох секунд, а реакція датчика на водень з концентрацією 1 % збільшується в  $\sim 10^7$  разів навіть при кімнатній температурі.

3. Встановлено, що виготовлення газового сенсора з меандровою або гребенчатою структурою нанометрових розмірів важливо, тому що розмір контактів і товщина шару впливають на чутливість. Вигин плівки, незважаючи на появу декількох тріщин, не впливає негативно на характеристики сенсора.

4. Визначено, що поліпшення характеристик сенсора відбувається за рахунок надзвичайного неомічного ефекту - різкому (на три порядки) зменшенню електричного опору при зменшенні ширини верхнього шару платини до 80 нм.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Simple patterning method of sub-micro- and nanometer structures for gas sensor / P. Durina, A. Bencurova, M. Truchly et al. // The 11th International conference on advanced semiconductor devices and microsystems. - Smolenice, Slovakia. – 2016. – P. 137-140.
2. Patterning of structures by e-beam lithography and ion etching for gas sensor applications / P. Durina, A. Bencurova, A. Konecnikova et al. // Bratislava, Slovakia: J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – V.514. – 6 p.
3. Strongly coupled Ag/TiO<sub>2</sub> heterojunction: From one-step facile synthesis to effective and stable ethanol sensing performances/ Zhong Li, Azhar Ali Haidry, YouSong Liu, LinChao Sun et al. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. - Canada, University of Saskatchewan, 2018. – 25 p.
4. Flexible highly sensitive hydrogen gas sensor based on a TiO<sub>2</sub> thin film on polyimide foil / O. Krsko, T. Plecenik, T. Roch, et al. // Bratislava, Slovak Republic: Comenius University in Bratislava, 2016. – 32 p.
5. Resistive - type hydrogen gas sensor based on TiO<sub>2</sub>: a review / L. Zhong, J. Zhengun, A. Azhar et al. // International Journal of Hydrogen Energy. - 2018. – P. 1-19.
6. Fast highly-sensitive room-temperature semiconductor gas sensor based on the nanoscale Pt–TiO<sub>2</sub>–Pt sandwich / T. Plecenika, M. Mosko, A. Haidrya et al. // Bratislava, Slovakia: Institute of Electrical Engineering, Slovak Academy of Sciences. - 2015. – V.207. – P.351-361.
7. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub> / M. Landmann, E. Rauls and W. Schmidt // J. Phys.: Condens. Matter.- 2012. – V.24. – 6 p.
8. Hydrogen sensors based on noble metal doped metal-oxide semiconductor: a review/ Y. Luo, C. Zhang, B. Zheng, X. Geng, M. Debliquy // International Journal of Hydrogen Energy.- 2017. – V.42. - P.20386-20397.

9. Haidry A.A. Metal oxide gas sensors: from micro- to nanoscale / A.A.Haidry. – Slovak Republic: Comenius University Bratislava, 2013. – 24 с.
10. Aswal D. K. Science and technology of chemiresistive gas sensors. / D.K. Aswal, S.K. Gupta. – New York: Nova Science Publishers, 2007. -365 p.
11. Metal oxide-based gas sensor research: how to? / N. Barsan, D. Koziej, U. Weimer // *Sensor and Actuators B: Chemical*. – 2007. - V.121. – P. 18-35.
12. In situ and operando spectroscopy for assessing mechanisms of gas sensing. / A. Gurlo, R. Riedel. // *Angew Chem Int Ed*. – 2007 - V. 46 – P. 3826 -3848.
13. Haidry A.A. Effect of Pt/TiO<sub>2</sub> interface on room temperature hydrogen sensing performance of memristor type Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt structure / A.A. Haidry, A. Ebach-Stahl, B.Saruhan // *Sensor and Actuators B: Chemical*. – 2017. - V.253. – P. 1043-1054.
14. Highly-sensitive H<sub>2</sub> sensor operating at room temperature using Pt/TiO<sub>2</sub> nanoscale Schottky contacts / H. Kwon, Y. Lee, S. Hwang et all. // *Sensor and Actuators B: Chemical*. – 2017. - V.241. – P. 985-992.
15. Crystal facet-dependent p-type and n-type sensing responses of TiO<sub>2</sub> nanocrystals / C. Liu, H. Lu, J. Zhang et all. // *Sensor and Actuators B: Chemical*. – 2018. - V.263. – P. 557-567.
16. Nanostructured materials for room-temperature gas sensors / J. Zhang, X.H. Liu, G. Neri et all. // *Adv. Mater*. – 2016. - V.28. – P. 795-831.
17. On the crystal structural control of sputtered TiO<sub>2</sub> Thin films / J. Jia, H. Yamamoto, T. Okajima et all. // *Nanoscale Res Lett*. – 2016. - V.11. – P. 324.
18. A hydrogen sensor based on orientation aligned TiO<sub>2</sub> thin films with low concentration detecting limit and short response time / X. Xia, W. Wu, Z. Wang et all. // *Sensor and Actuators B: Chemical*. – 2016. - V.234. – P. 192-200.
19. Берлин Е.В. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением / Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман. - М.: Техносфера, 2014. – 256 с.
20. Формирование пленок оксида титана методом реактивного магнетронного распыления / Н. Вилья, Д. Голосов, Т. Нгуен. – Беларусь: Доклады БГУИР, 2019, №5 (123). – 7 с.

21. Постников В.С. Оптическое материаловедение : курс лекций / В.С. Постников. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та., 2013. – 280 с.
22. Тонкоплівкові матеріали та технології їх одержання: Навч. посібник. / Є. П. Калинушкін, Н. М. Федоркова, Ю. П. Синиціна та ін. -- Дніпропетровськ: НМетАУ, 2009. – 175 с.
23. Технологические процессы и системы в микроэлектронике: плазменные, электронно-ионно-лучевые, ультразвуковые / А. П. Достанко, В. Г. Залесский, А. М. Русецкий и др. – Белорус. гос. ун-т информатики и радиоэлектроники. – Минск: Бестпринт, 2009. – 199 с.