

## Структуры из нанопроводов с переходами Zn–ZnO : CuO для детектирования паров этанола

© Т.В. Пешкова,<sup>1</sup> Д.Ц. Димитров,<sup>1</sup> С.С. Налимова,<sup>2</sup> И.Е. Кононова,<sup>2</sup> Н.К. Николаев,<sup>1</sup> К.И. Папазова,<sup>1</sup> А.С. Божинова,<sup>1</sup> В.А. Мошников,<sup>2,4</sup> Е.И. Теруков<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Софийский университет,  
1164 София, Болгария

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),  
197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: eug.terukov@mail.ioffe.ru

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
194064 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 16 октября 2013 г.)

Описан синтез структур ZnO–ZnO:CuO в виде перекрывающихся слоев из нанопроводов чистого и легированного оксидом меди оксида цинка. Полученные структуры были протестированы в качестве сенсора к парам этанола. При получении нанопроводов ZnO:CuO был использован двухстадийный метод. На первой стадии нанопровода ZnO сформированы методом химического осаждения из раствора. На второй — массивы нанопроводов ZnO покрыты слоем, содержащим медь. Варьируя число погружений в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , изменяли содержание CuO на поверхности нанопроводов ZnO. Полученные структуры исследованы с помощью растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и рентгеновского энергодисперсионного анализа. Взаимодействие полученных сенсорных структур с парами этанола исследованы по измерению разности потенциалов между слоями чистого и модифицированного оксидом меди оксида цинка в диапазоне температур от 190 до 300 °С. Проведены исследования отклика сенсора при вариации концентрации паров этанола и температуры детектирования.

### Введение

Газовые сенсоры [1] преобразуют концентрацию анализируемого газа в электрический сигнал. В качестве газочувствительных материалов используются неорганические [2] и органические материалы [3,4].

Оксид цинка (полупроводниковый оксид металла *n*-типа проводимости) используется в качестве материала для газовых сенсоров [5,6] в течение нескольких десятилетий. В последние годы широко исследуются наноразмерные полупроводниковые газовые сенсоры. Уменьшение размеров сенсоров на основе оксида цинка до наномасштаба открывает возможности для существенного улучшения их сенсорных свойств по сравнению с макромасштабными аналогами.

Для улучшения коммерчески доступных газовых сенсоров предпринимаются многочисленные попытки изменения сенсорных свойств полупроводниковых оксидов металлов [7], направленные на увеличение их чувствительности и селективности, уменьшение времени отклика и снижение рабочей температуры. Сенсорные свойства металлооксидных материалов могут быть улучшены за счет использования наноструктур, таких как наночастицы, нанопровода, наностержни и др. [8]. Квазиодномерные металлооксидные наноструктуры, такие как нанопровода и наностержни, будут обладать большей чувствительностью, чем объемные материалы, по нескольким причинам. Во-первых, они имеют большее соотношение поверхности и объема. Это означает, что

значительную долю в таких системах составляют поверхностные атомы, которые могут принимать участие в поверхностных реакциях. Во-вторых, радиус нанопроводов сравним с дебаевской длиной экранирования  $\lambda_D$  в широком температурном интервале, что обуславливает сильную зависимость их электронных свойств от поверхностных процессов. И наконец, состав полупроводниковых оксидных нанопроводов обычно ближе к стехиометрическому, а они имеют большую степень кристалличности по сравнению материалов с зернистой структурой. Кроме того, процессы электронного транспорта в массивах 1D наноструктур ZnO протекают лучше, поскольку в нанопроводах обеспечивается прямой путь протекания для носителей заряда, и число межзеренных границ в них значительно меньше [9].

Газовые сенсоры для детектирования этанола являются необходимыми устройствами в повседневной жизни, применяющимися для обеспечения безопасности в транспорте и на производстве [10]. К тому же, поскольку взаимодействие молекул этанола с поверхностью оксида цинка хорошо изучено [11,12] и принимая во внимание низкую селективность газовых сенсоров на основе ZnO, этанол может использоваться в качестве тестовых молекул для проверки сенсорных свойств.

Вертикально ориентированные нанопровода в отличие от латерально ориентированных или сетчатых структур на основе нанопроводов обладают дополнительными полезными свойствами. Так как индивидуальные нанопровода или их пучки могут быть легко организованы в

вертикальные массивы, они перспективны для масштабирования устройств и создания интегрированных монослойных структур с максимальной плотностью [13–15].

Авторы [16] создали новый тип гибкого сенсора, высокочувствительного к этанолу и работающего при 300°C. Вертикальные нанопровода ZnO были синтезированы гидротермальным методом на фольге из нержавеющей стали, для производства сенсора были использованы гибридные архитектуры графена. Упорядоченные нанопровода оксида цинка были синтезированы из раствора двухстадийным методом на трубке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17], температура детектирования этанола представленного сенсора составляла 350°C. Вертикальные нанопровода были получены другими авторами на стеклянных подложках дешевым низкотемпературным химическим методом из водного раствора с использованием поверхностно-активных веществ [18]. Исследование чувствительности этих образцов к этанолу показало, что максимальный отклик наблюдался при 275°C. В работе [19] был разработан и исследован новый сенсор к этанолу на поверхностных акустических волнах с использованием вертикально ориентированных нанопроводов ZnO. В этом случае нанопровода оксида цинка были получены из раствора, содержащего нитрат цинка, гексаметилен триамин и полиэтиленмин. Максимальный отклик к парам этанола наблюдался при 270°C. В работе [20] описан метод синтеза вертикально ориентированных нанопроводов с использованием шаблонов ZnO:Ga/SiO<sub>2</sub>/Si, адсорбция Pd на их поверхности и создание газового сенсора к этанолу на их основе. Обнаружено, что с увеличением концентрации этанола и рабочей температуры сопротивление сенсора уменьшается, а его отклик увеличивается.

Однако во всех вышеупомянутых случаях авторы измеряли электропроводность (или сопротивление) сенсора в воздухе и в присутствии паров этанола и определяли чувствительность одним из двух традиционных методов. Исключение составляет лишь вышеупомянутая работа [20], в которой разработан и исследован сенсор к этанолу на поверхностных акустических волнах, основанный на вертикально ориентированных нанопроводах ZnO.

В настоящей работе представлены результаты исследования сенсорных свойств [21] нового типа потенциометрического твердотельного газового сенсора, характеризующегося нелинейной зависимостью отклика к парам этанола от их концентрации. Сенсорный элемент основан на контакте двух слоев вертикально ориентированных нанопроводов чистого и модифицированного CuO оксида цинка. С использованием специально разработанной лабораторной установки [22] исследованы температурная зависимость в воздухе и в присутствии паров этанола с определенной концентрацией и концентрационная зависимость при фиксированной температуре термоэлектрической электродвижущей силы (разности потенциалов) в переходе, который образован контактом двух различных слоев нанопроводов, нанесенных на керамическую подложку (Rubalit® 710). По сравнению

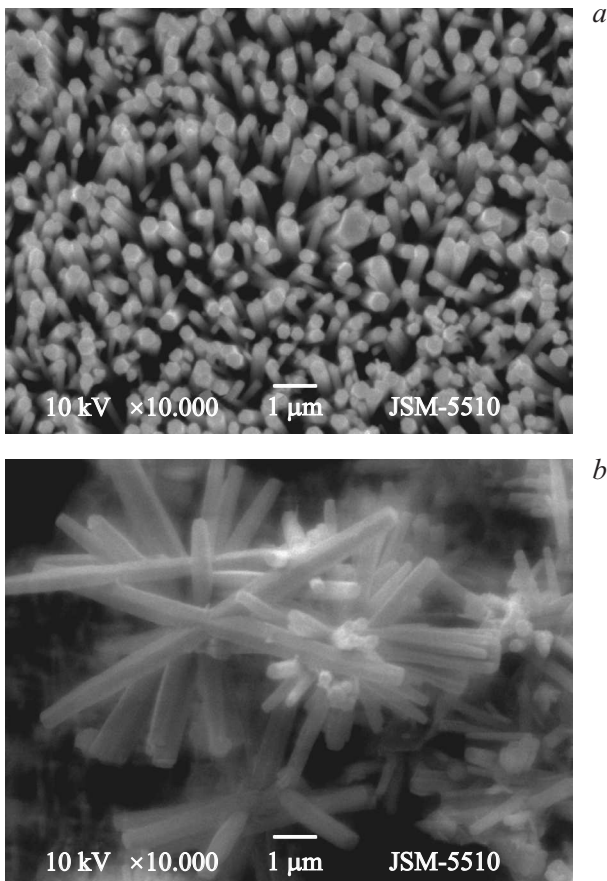
с традиционными хеморезистивными газовыми сенсорами [23] ZnO на основе нанопроводов и наностержней для детектирования этанола наилучший из предложенных нами образцов имеет следующие преимущества: нелинейная зависимость сигнала от концентрации этанола, относительно низкая рабочая температура и высокая чувствительность.

## 1. Эксперимент

Метод синтеза, используемый для получения нанопроводов ZnO на твердой подложке, состоял из двух стадий: осаждение слоя зародышей и рост нанопроводов [24]. Слой зародышей был нанесен из раствора Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (концентрация 5 mmol/l) центрифугированием (центрифуга KW-4A, Chemat Technology Inc.) в течение 10 s со скоростью 900 rev/min и в течение 20 s со скоростью 2200 rev/min последующей сушкой на воздухе. Данную операцию повторяли 5 раз для того, чтобы получить пригодный для роста нанопроводов слой зародышей ZnO. Затем подложку промывали, сушили и отжигали при 320°C в течение 20 min. Весь процесс создания зародышей на подложке повторяли 2 раза, после чего подложку с нанесенным слоем зародышей промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Далее на этих подложках выращивали нанопровода из раствора прекурсоров. Растворы Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, purum p.a. ≥ 99.0%) и метенамина (Merck, purum p.a. ≥ 99.5%) с концентрацией 50 mmol/l смешивали в равных объемах непосредственно перед началом каждого цикла выращивания. Конечная концентрация каждого реагента в растворе прекурсоров составляла 25 mmol/l. Образцы вертикально помещали в раствор и выдерживали при 87°C в течение 3 h. Затем подложки доставали из раствора, промывали дистиллированной водой и помещали в свежий раствор прекурсоров. Операцию выращивания повторяли 8 раз. Приготовленные слои нанопроводов оксида цинка промывали в ацетоне и дистиллированной воде и сушили на воздухе.

Для целей данного исследования необходимо было создать слой, представляющий собой чистые нанопровода ZnO, перекрывающийся со слоем нанопроводов ZnO, легированных CuO. Такие образцы были получены погружением слоев нанопроводов оксида цинка на 2/3 длины в раствор Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O (Valerus, purum p.a. ≥ 99.0%) с концентрацией 10 mmol/l. Образцы сушили при 75°C в течение 10 min в атмосфере воздуха, операцию погружения повторяли 2, 4 или 6 раз, чтобы получить модифицированные слои с различной концентрацией CuO. Отжиг образцов проводили при 300°C в течение 10 min.

Исследования слоев нанопроводов ZnO проводили методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), JSM-5510 (JEOL), рентгеновской дифрактометрии (РДА), Siemens D500 и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), (Philips SEM 525M с анализатором EDAX 9900).



**Рис. 1.** СЭМ-изображения нанопроводов, выращенных на керамической подложке: *a* — нанопровода чистого ZnO, *b* — нанопровода ZnO, погруженные 6 раз в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

Газочувствительные свойства полученных образцов исследовали с помощью специально созданной экспериментальной установки [22]. Пары этанола подавались с потоком воздуха в измерительную ячейку, нагретую до температуры в диапазоне от 190 до 300°C. Разность потенциалов между определенными точками на пленке измерялась с помощью специальных электродов, обеспечивающих механически- и температурно-стабильные омические контакты с определенными точками на поверхности образца. Эти контакты были расположены на расстоянии 2 мм от границы области перекрытия со стороны нанопроводов чистого ZnO и на таком же расстоянии от края подложки в области нанопроводов ZnO, легированных CuO. Электрический сигнал снимали с помощью специально созданной для этой цели электрической схемы.

## 2. Результаты и обсуждение

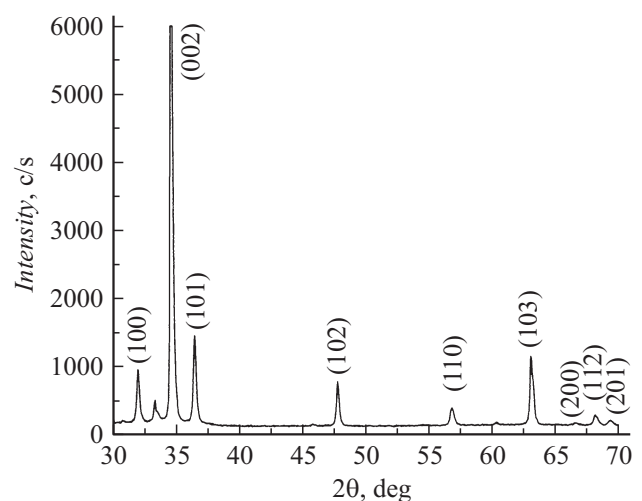
### 2.1. Сканирующая электронная микроскопия

Изображение нанопроводов ZnO–ZnO:CuO, нанесенных на керамическую подложку методом химического осаждения, приведено на рис. 1, *a*. В результате синтеза

образуется плотный и однородный слой вертикальных нанопроводов ZnO с гексагональной структурой. Толщина слоя составляет  $\sim 3 \mu\text{m}$ , а диаметр нанопроводов от 200 до 300 nm. Они имеют гексагональную структуру и растут перпендикулярно подложке вдоль оси  $z$ , а слой высоко упорядочен с большой степенью однородности (рис. 1, *a*). Анализ микрофотографий образцов нанопроводов ZnO, которые погружали в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  4 раза, показал, что основной слой нанопроводов ZnO сохраняется, но по сравнению с образцами чистого ZnO наблюдаются отличия в морфологии. Это обусловлено тем, что pH раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  имеет слабо выраженную кислотность ( $\sim 6$ ), а оксид цинка растворим в кислой среде. Верхняя часть оксидного слоя растворяется, но часть его после того, как образец вынимают из раствора, остается на поверхности, где происходит перекристаллизация растворенного оксида цинка. Это приводит к образованию не столь упорядоченной структуры, описанной выше. В результате на поверхности оксидного слоя образуются островки структур в виде цветков. Поверхность образца, полученного в результате 6 погружений в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , почти полностью покрыта такими структурами (рис. 1, *b*), что подтверждает эту тенденцию.

### 2.2. Рентгеновская дифрактометрия

На рис. 2 представлены результаты рентгеновской дифрактометрии нанопроводов ZnO, полученных на керамической подложке методом химического осаждения и погруженных 6 раз в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Наиболее резко выражен второй пик (002), что подтверждает ориентацию нанопроводов ZnO вдоль оси  $z$ . Пик при  $2\Theta = 33.12^\circ$  не соответствует рефлексам ZnO. Он совпадает с рефlekсами двух соединений Zn:  $\alpha$  —  $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$  с  $2\Theta = 32.916^\circ$  и  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с  $2\Theta = 33.30^\circ\text{C}$ . На дифрактограмме не наблюдается пиков, соответствующих Cu или любым соединениям Cu.



**Рис. 2.** Рентгеновская дифрактограмма нанопроводов ZnO, выращенных на керамической подложке методом химического осаждения и погруженных 6 раз в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

### 2.3. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

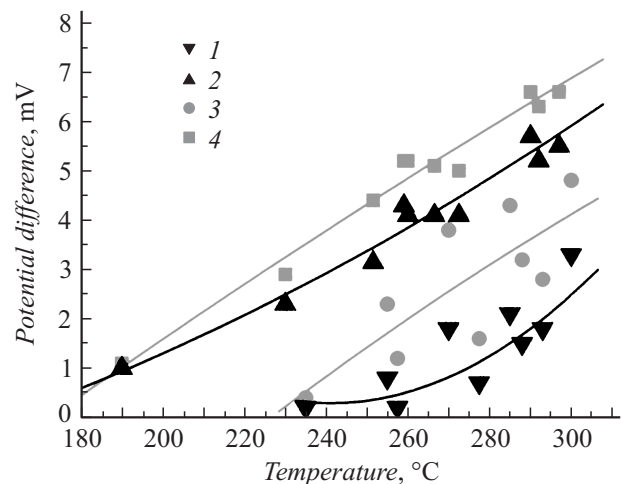
Образцы нанопроводов ZnO, легированных CuO, проанализированы методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Наблюдается схожая с результатами сканирующей электронной микроскопии зависимость увеличения шероховатости слоя с увеличением числа погружений в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . По результатам анализа очень малой области поверхности образца был сделан вывод, что осаждение CuO происходит между нанопроводами ZnO, а структуры в виде цветов на самом деле состоят из ZnO. Проведено исследование распределения содержания Cu на поверхности слоев. На основе полученных результатов был сделан вывод, что Cu в образце содержится в виде соединения CuO. Этот вывод является закономерным, поскольку отжиг слоев ZnO, модифицированных Cu, проводился при температуре  $300^\circ\text{C}$ , в то время как переход  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в CuO происходит при  $170^\circ\text{C}$ .

Как ожидалось, наблюдается увеличение поверхностной концентрации CuO с увеличением числа погружений. Концентрация оксида меди достигает порядка чуть больше одного mass.% в случае нанопроводов ZnO:CuO, модифицированных 6 погружениями в раствор нитрата меди. Следует отметить, что результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии справедливы только для поверхности образцов, а их точность уменьшается с ухудшением однородности структуры. Однако полученные результаты позволяют сделать удовлетворяющие целям нашего исследования выводы о распределении, химической форме и количественном содержании меди на поверхности слоев.

### 2.4. Электрофизические измерения

Сенсорные структуры с различным содержанием CuO были исследованы при вариации температуры детектирования и концентрации паров этанола с помощью разработанной нами специальной установки. Температурная зависимость разности потенциалов образцов нанопроводов ZnO–ZnO:CuO на воздухе и при воздействии паров этанола с концентрацией 1000 ppm показана на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что для слоев нанопроводов, полученных при количестве погружений в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  от 4 до 6, значение разности потенциалов между нанопроводами чистого и модифицированного CuO оксида цинка возрастает с увеличением числа погружений. Причина данного явления состоит в том, что при увеличении числа погружений большее количество ZnO растворяется и перекристаллизуется в форме островковых структур, похожих на цветы. Условия кристаллизации таких структур далеки от равновесных, поэтому они содержат больше дефектов, включая вакансии кислорода и межузельные атомы Zn. Это приводит к увеличению по модулю термоэлектрического коэффициента  $\alpha_2$  (отрицательная величина) модифицированного слоя CuO нанопроводов ZnO исследуемой структуры, что



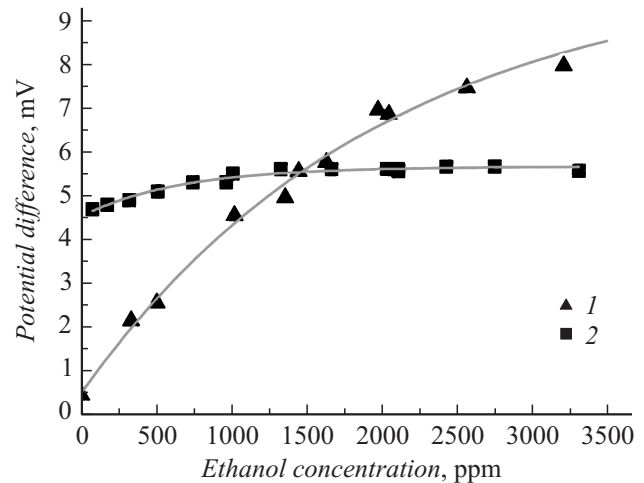
**Рис. 3.** Температурные зависимости разности потенциалов образцов нанопроводов ZnO–ZnO:CuO, полученных в результате 4 и 6 погружений в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , на воздухе (1, 2) и при воздействии паров этанола с концентрацией 1000 ppm (3, 4).

способствует увеличению общей разности потенциалов (положительная величина), как описано в работе [25], где предложена качественная модель, позволяющая описать характер изменения разности потенциалов под действием паров этанола в подобных сенсорных структурах. В случае структуры, полученной с помощью 4 погружений, значение разности потенциалов в воздухе изменяется нелинейно, в то время как в случае 6 погружений разность потенциалов изменяется линейно при увеличении температуры. В целом разность потенциалов такой структуры должна изменяться линейно с увеличением температуры, как отмечено в работе [25]. Причиной этого является то, что ZnO — полупроводник *n*-типа [26] и его сопротивление уменьшается с увеличением температуры из-за генерации дополнительных электронно-дырочных пар. Из-за генерации электронно-дырочных пар термоэлектрический коэффициент  $\alpha_2$  модифицированного слоя исследуемой структуры, который является отрицательной величиной, становится большим по модулю, что приводит к увеличению общей разности потенциалов как положительной величины, как показано на рис. 3. Этот эффект не должен зависеть от числа погружений структуры в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , и измеряемая температурная зависимость разности потенциалов должна быть линейной. Причиной нелинейного характера изменения температурной зависимости разности потенциалов в случае 4 погружений является то, что кристаллическая структура слоя нанопроводов ZnO будет содержать меньше точечных дефектов из-за меньшего количества перекристаллизованного ZnO. Когда дефектов меньше, концентрация электронов, являющихся основными носителями заряда в ZnO, будет также не слишком велика. В этом случае толщина области обедненного заряда будет больше по сравнению со структурой, полученной с помощью 6 погружений,

что будет вызывать более сильную модуляцию термоэлектрического коэффициента  $\alpha_2$  модифицированного слоя за счет ионсорбции кислорода, увеличивая, таким образом, сопротивление ZnO [27,28]. Из-за процесса ионсорбции кислорода термоэлектрический коэффициент  $\alpha_2$  модифицированного слоя становится меньшей по модулю отрицательной величиной, что вызывает уменьшение разности потенциалов, как величины положительной, и приводит к нелинейному увеличению разности потенциалов образца, полученного с помощью 4 погружений, при увеличении температуры. В обоих случаях, однако, разность потенциалов увеличивается при воздействии паров этанола, так как захваченные при ионсорбции на поверхности кислорода электроны возвращаются в зону проводимости ZnO при взаимодействии ионсорбируемого кислорода с молекулами этанола и поэтому увеличивают концентрацию электронов в верхнем слое, при этом термоэлектрический коэффициент  $\alpha_2$  модифицированного слоя исследуемой структуры становится более отрицательной величиной, приводя к увеличению разности потенциалов как величины положительной. Из температурной зависимости измеряемой разности потенциалов между слоями видно, что отклик наноструктур ZnO–ZnO:CuO, полученных с помощью 4 погружений, при воздействии паров этанола значительно больше, чем в случае 6 погружений в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Это может быть связано с содержанием CuO в образцах. CuO является полупроводником *p*-типа, поэтому будет адсорбировать молекулы, имеющие неспаренные электроны, такие как этанол и молекулярный кислород, взаимодействуя с их неподеленными электронными парами [29]. После адсорбции таких молекул на поверхность ZnO, где неизбежно существует ионсорбированный кислород, происходит реакция, приводящая к увеличению чувствительности структуры, полученной с помощью 4 погружений в раствор. С увеличением числа погружений одновременно с увеличением локализации активных молекул на поверхности ZnO увеличивается и количество растворенного и перекристаллизованного ZnO, что приводит к уменьшению чувствительности структуры, поскольку увеличение числа электронов в ZnO, обусловленное увеличением доли ZnO, содержащего большое число точечных дефектов, приводит к уменьшению длины Дебая, а отсюда и меньшей модуляции измеряемой разности потенциалов.

Интерес представляет и зависимость разности потенциалов для исследованных структур как функция от концентрации паров этанола. Эта зависимость будет связана с изменением переноса заряда, обусловленным взаимодействием различного числа молекул этанола с поверхностью модифицированного слоя полученной структуры. Некоторые наглядные результаты представлены на рис. 4, где концентрация паров этанола варьируется от 0 до 3500 ppm при рабочей температуре  $T = 268 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Видно, что чувствительность структуры нанопроводов ZnO–ZnO:CuO, полученной с помощью 4 погружений в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , больше, чем у структуры



**Рис. 4.** Зависимости разности потенциалов для структуры ZnO–ZnO:CuO от концентрации паров этанола при температуре  $T = 268 \pm 2^\circ\text{C}$ : 1 — модифицированный слой структуры получен в результате 4 погружений в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 2 — модифицированный слой структуры получен в результате 6 погружений в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

нанопроводов ZnO/ZnO:CuO, полученной с помощью 6 погружений в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , по причинам, описанным выше. Однако вне зависимости от технологических условий получения чувствительность предложенных нами сенсорных структур имеет нелинейную зависимость от концентрации паров этанола, что перспективно для разработки сенсоров с высокой чувствительностью, работающих при низких температурах.

Очевидно, что разность потенциалов ощутимо увеличивается при увеличении концентрации паров этанола в потоке воздуха, обуславливая чувствительность полученных пленок ZnO к органическим молекулам. Отклик такого сенсора к этанолу потенциометрический, его характеризует нелинейная зависимость разности потенциалов от концентрации в соответствии с уравнением Нернста [30]. Изменение концентрации CuO в модифицированном слое в значительной степени влияет на функциональные свойства полученных структур.

## Заключение

Слои нанопроводов ZnO были получены с помощью двухстадийного метода. На первом этапе нанопровода ZnO были получены из раствора на керамической подложке, а на второй стадии погружением в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  на них был нанесен слой CuO. Полученные на первом этапе слои представляли собой плотные однородные массивы вертикально ориентированных нанопроводов ZnO с гексагональной структурой, а после погружения в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и последующего отжига в результате частичного растворения ZnO формировались островковые структуры в виде цветков. С увеличением числа погружений в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  увеличивалась

неоднородность поверхности модифицированных слоев. С помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии количественно определено содержание меди на поверхности слоев, и, как и ожидалось, обнаружено его возрастание с увеличением числа погружений в раствор. Результаты исследования чувствительности образцов к парам этанола объяснены следующим образом. Образцы, полученные в результате двух погружений в раствор, не обладают чувствительностью к парам этанола, вероятно, вследствие того, что концентрация CuO на поверхности ZnO недостаточна для создания островков CuO в слое, что может значительно влиять на адсорбционную способность молекул кислорода и этанола. Образцы, полученные в результате четырех погружений в раствор Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, имеют максимальную чувствительность к парам этанола, и детектирование возможно в наиболее широком диапазоне концентраций. Зависимость разности потенциалов от концентрации паров этанола имеет нелинейный характер, что объясняется термоэлектрическими свойствами материала.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (ГК № 14.В37.21.1089). Авторы из Болгарии выражают благодарность проекту „FP7 BeyondEverest“, а также „DO02-207“ Национального научного фонда Болгарии (NSFB).

Все авторы Софийского университета выражают свою глубокую благодарность и признательность покойному доктору С.Д. Душкину за создание исследовательской лаборатории, огромный энтузиазм и поддержку во время проведения исследований.

Все авторы благодарны также менеджеру по продажам CeramTec AG (95615 Марктредвиц, Германия) Г. Вагнеру за бесплатное предоставление подложек Rubalit® 710 для исследований.

## Список литературы

- [1] Мясников И.А., Сухарев В.Я., Курпьянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
- [2] Красева Л.К., Димитров Д.Ц., Папазова К.И., Николаев Н.К., Пешкова Т.В., Мошников В.А., Грачева И.Е., Карпова С.С., Канева Н.В. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 4. С. 564–569.
- [3] Komolov A.S., Aliaev Yu.G. // Phys. low-dimension. structur. 2001. N 5–6. P. 37–44.
- [4] Komolov A.S., Moller P.J., Mortensen J., Komolov S.A., Lazneva E.F. // Surf. Sci. 2005. Vol. 586. N 1–3. P. 129–136.
- [5] Грачева И.Е., Карпова С.С., Мошников В.А. // Изв. вузов. Радиоэлектроника. 2012. № 5. С. 96–101.
- [6] Божинова А.С., Канева Н.В., Кононова И.Е., Налимова С.С., Сюлейман Ш.А., Папазова К.И., Димитров Д.Ц., Мошников В.А., Теруков Е.И. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 12. С. 1662–1666.
- [7] *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors* / Ed. by M.A. Carpenter, S. Mathur, A. Kolmakov. NY: Springer Science+Business Media, 2013. 548 p.
- [8] Kolmakov A., Moskovits M. // Annu. Rev. Mater. Res. 2004. Vol. 34. P. 151–180.
- [9] Chang C.M., Hon M.H., Leu I.C. // Sensor. Actuat. B. 2010. Vol. 151. P. 15–20.
- [10] Li Y.-J., Li K.-M., Wang C.-Y., Kuo C.-I., Chena L.-J. // Sensor. Actuat. B. 2012. Vol. 161. P. 734–739.
- [11] Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 345 с.
- [12] Xu J., Han J., Zhang Y., Sun Y., Xie B. // Sensor. Actuat. B. 2008. Vol. 132. P. 334–339.
- [13] Modi A., Koratkar N., Lass E., Wei B., Ajayan P.M. // Nature. 2003. Vol. 424. P. 171–174.
- [14] Park W.I., Yi G.-C., Kim J.W., Park S.M. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. P. 4358–4360.
- [15] Goldberger J., Hochbaum A.I., Fan R., Yang P. // Nano Lett. 2006. Vol. 6. P. 973–977.
- [16] Yi J., Lee J.M., Park W.I. // Sensor. Actuat. B. 2011. Vol. 155. P. 264–269.
- [17] Bie L.-J., Yan X.-N., Yin J., Duan Y.-Q., Yuan Z.-H. // Sensor. Actuat. B. 2007. Vol. 126. P. 604–608.
- [18] Pawar R.C., Shaikh J.S., Moholkar A.V., Pawar S.M., Kim J.H., Patil J.Y., Suryavanshi S.S., Patil P.S. // Sensor. Actuat. B. 2010. Vol. 151. P. 212–218.
- [19] Giffney T.J., Ng Y.H., Aw K.C. // Smart Mater. Res. 2012. Vol. 2012. ID 210 748. 4 p.
- [20] Hsueh T.-J., Chang S.-J. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 0 531 111–0 531 113.
- [21] Карпова С.С., Мошников В.А., Максимов А.И., Мясников С.В., Казанцева Н.Е. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 8. С. 1022–1026.
- [22] Грачева И.Е., Мошников В.А., Аньчков М.Г. // Приборы и техника эксперимента. 2013. Vol. 2. С. 93–99.
- [23] Карпова С.С., Мошников В.А., Мясников С.В., Коловангина Е.С. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 3. С. 369–372.
- [24] Peshkova T., Papazova K., Dushkin C. // Nanoscienc. Nanotechnol. 2010. Sofia: Marin Drinov Publ. House. P. 65–68.
- [25] Пронин И.А., Аверин И.А., Димитров Д.Ц., Красева Л.К., Папазова К.И., Чаначев А.С. Нано- и микросистемная техника. 2013. Т. 1. С. 6–10.
- [26] Gracheva I.E., Moshnikov V.A., Maraeva E.V., Karpova S.S., Alexandrova O.A., Alekseyev N.I., Kuznetsov V.V., Olchowik G., Semenov K.N., Startseva A.V., Sitnikov A.V., Olchowik J.M. // J. Non-Cryst. Sol. 2012. Vol. 358. N 2. P. 433–439.
- [27] Hsueh T.-J., Hsu C.-L. // Sensor. Actuat. B. 2008. Vol. 131. P. 572–576.
- [28] Takata M., Tsubone D., Yanagida H. // J. Am. Ceram. Soc. 1976. Vol. 59. P. 4–8.
- [29] Gopel W. // Sensor. Actuat. 1989. Vol. 16. P. 167–197.
- [30] Dimitrov D.Tz., Anastasova S.Y., Dushkin C.D. // Rev. Sci. Instrum. 2006. Vol. 77. P. 0 561 081–0 561 083.