

08

## Стабильность сенсоров паров жидких углеводородов на основе тонких пленок SnO<sub>2</sub>, модифицированных различными катализаторами

© Н.К. Максимова,<sup>1</sup> Б.О. Кушнарев,<sup>2</sup> Л.С. Хлудкова,<sup>1</sup> А.А. Бирюков,<sup>1</sup> Е.Ю. Севастьянов,<sup>1</sup> Е.В. Черников<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова Томского государственного университета, 634050 Томск, Россия

<sup>2</sup> Центр исследований и разработок „Перспективные технологии в микроэлектронике“

Томского государственного университета,

634050 Томск, Россия

e-mail: kushnaryow@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 10 февраля 2021 г.

Принято к публикации 23 февраля 2021 г.

Исследованы микроструктура, состав, электрические и газочувствительные характеристики сенсоров на основе тонких нанокристаллических пленок SnO<sub>2</sub> с различными нанесенными на поверхность (Pt/Pd, Au) и введенными в объем (Au, Ni, Co) катализаторами в режимах постоянного и импульсного нагрева. Для изучения микроморфологии и дефектов структуры в зависимости от состава наноразмерных пленок использовали атомно-силовую микроскопию и лазерную рамановскую спектроскопию. Показано, что сенсоры с введенными в объем добавками Au и Co позволяют обнаруживать пары жидких углеводородов (на примере авиационного керосина) на уровне концентраций 5 ppm (0.1 предельно допустимой концентрации) и характеризуются повышенной стабильностью параметров в процессе испытаний при длительном воздействии паров, а также в условиях меняющейся влажности. Наибольшим быстродействием после испытаний отличаются сенсоры с добавками Au и Co в объеме и нанесенными на поверхность пленок сверхтонкими двухслойными катализаторами Pt/Pd.

**Ключевые слова:** газовые сенсоры, диоксид олова, катализаторы, золото, никель, кобальт, комбинационное рассеяние, авиационный керосин, стабильность.

DOI: 10.21883/JTF.2021.07.50958.349-20

### Введение

Одной из актуальных экологических проблем в настоящее время является загрязнение атмосферы парами жидких углеводородов. Особого внимания требует контроль утечек авиационного топлива на аэродромных и приаэродромных территориях. Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров авиационного керосина в воздухе рабочей зоны составляет 300 мг/м<sup>3</sup>, ее превышение вызывает негативное воздействие на организм человека. Помимо этого, высокое содержание паров в воздухе при проливах топлив может привести к образованию взрывоопасной смеси. Для непрерывного мониторинга утечек топлив при их хранении, транспортировке, заправке воздушных судов требуются высокочувствительные сенсоры, способные детектировать пары авиационного керосина на уровне ПДК и ниже. Существующие системы контроля используют в основном электрохимические или оптические датчики и предназначены для определения взрывоопасных концентраций паров, на два порядка превышающих ПДК. Применяются и полупроводниковые сенсоры, изготовленные в основном с использованием толстопленочной технологии. К их недостаткам относятся низкое быстродействие и недостаточная стабильность параметров при длительной

эксплуатации [1–3]. Перспективным материалом для создания газовых сенсоров являются тонкие пленки металлооксидных полупроводников. Сенсоры на их основе обладают рядом преимуществ, таких, как высокая чувствительность к воздействию восстановительных газов, в том числе паров жидких углеводородов, низкая стоимость изготовления, миниатюрность.

Газочувствительными характеристиками сенсоров на основе нанокристаллических металлооксидных полупроводников можно управлять путем ведения в объем и нанесения на поверхность каталитических добавок: благородных и 3d-металлов, редкоземельных элементов [4–7]. При этом недостаточно изученными остаются лежащие в основе детектирования процессы гетерогенного катализа на поверхности полупроводников в присутствии активных катализаторов, а также явления, ответственные за деградацию параметров сенсоров при длительных испытаниях и в условиях меняющейся влажности [8–10]. Выбор состава пленок и типа катализаторов в объеме и на поверхности остается эмпирическим. Для развития новых научных подходов к созданию сенсоров с заданными параметрами представляется необходимым проведение комплексных исследований взаимосвязи технологии изготовления, состава, микроструктуры и свойств металлооксидных полупроводников с

различными каталитическими добавками. Ранее [11–13] нами было показано, что при введении примеси Au и добавок переходных 3*d*-металлов (Ni, Co) в объем тонких нанокристаллических пленок SnO<sub>2</sub> наблюдаются рост отклика на ряд восстановительных газов (водород, сероводород, пары этанола и ацетона) и повышение стабильности параметров сенсоров.

В настоящей работе выполнены комплексные исследования влияния различных катализаторов, нанесенных на поверхность (Pt/Pd, Au) и введенных в объем (Au, Ni, Co) тонких нанокристаллических пленок SnO<sub>2</sub>, полученных методом магнетронного напыления, на микроструктуру, состав, электрические и газочувствительные характеристики, стабильность с целью создания сенсоров паров авиационного керосина. Рассмотрены физико-химические процессы, ответственные за свойства пленок и деградацию, определены пути повышения стабильности параметров датчиков в процессе длительных испытаний и в условиях меняющейся влажности.

## 1. Материал и методика эксперимента

Пленки SnO<sub>2</sub>, легированные примесью сурьмы, были получены в магнетроне A-500 (Edwards) распылением на постоянном токе в кислородно-аргонной плазме мишени из сплава Sn + 0.5 vol.% Sb. В качестве подложек использовались пластины сапфира толщиной 150 μm. Сурьма в диоксиде олова со структурой рутила замещает олово, причем большая часть Sb имеет валентность +5, примесь создает в полупроводнике донорные центры [11] и способствует снижению сопротивления пленок до значений 1–10 МΩ в рабочем режиме, что необходимо при разработке сенсоров с низким уровнем шумов. Для введения в объем SnO<sub>2</sub> золота, никеля и кобальта кусочки данных металлов размещали на поверхности мишени. Содержание добавок контролировали по соотношению площадей кусочков металлов  $S_m$  и распыляемой части мишени  $S_{Sn}$ . На поверхность пленок тем же методом магнетронного напыления были нанесены дисперсные слои катализаторов Pt/Pd и Au. Особенности технологии изготовления образцов аналогичны изложенным в работах [11–14].

До нанесения пленок формировали платиновые контакты к слоям SnO<sub>2</sub> и нагреватель на обратной стороне подложки. Для обеспечения высокой адгезии платины, при магнетронном напылении на постоянном токе подложки подогревали до температуры не менее 500 °C. Затем осуществляли фотолитографическую гравировку платины. Две операции фотолитографии использовали для формирования чувствительного слоя определенного размера.

Готовые образцы подвергали отжигу в воздухе при температуре 450 °C в течение 24 h. На одной подложке диаметром 30 mm получали до 500 сенсоров размером 0.7 × 0.7 mm с площадью газочувствительной пленки

0.3 × 0.3 mm. Пластины разрезали на отдельные элементы и затем к контактными площадкам датчиков приваривали (методом термокомпрессии) электровыводы из золотой проволоки диаметром 50 μm. Образцы собирали в металлические корпуса ТО–8.

Экспериментальные результаты сопоставлены с данными для пленок Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>:Sb без добавок в объеме. Введем следующую нумерацию серий и обозначения для изученных сенсоров:

(I) Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>: Sb;

(II) Au/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Ni,  $S_{Au}/S_{Sn} = S_{Ni}/S_{Sn} = 3 \cdot 10^{-3}$ ;

(III) Au/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co,  $S_{Au}/S_{Sn} = 6 \cdot 10^{-3}$ ,

$$S_{Co}/S_{Sn} = 9 \cdot 10^{-3};$$

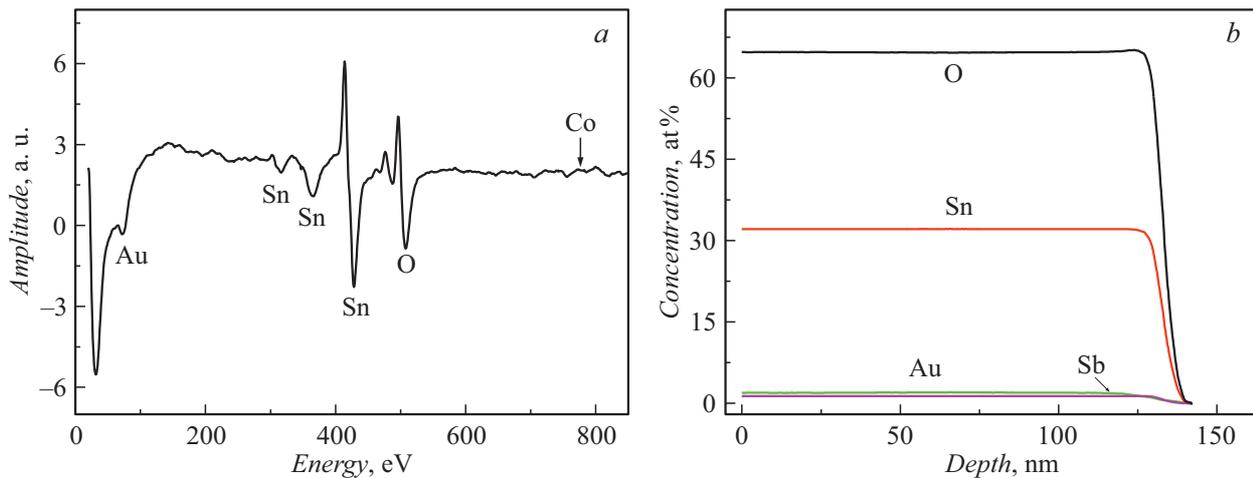
(IV) Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co,  $S_{Au}/S_{Sn} = 6 \cdot 10^{-3}$ ,

$$S_{Co}/S_{Sn} = 3 \cdot 10^{-3}.$$

Толщину и микроструктуру пленок контролировали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver HV фирмы NT-MDT. Необходимые параметры получали, применяя программный модуль обработки изображений Image Analysis, имеющих формат \*.mdt. Элементный состав пленок анализировали методом послылойной электронной ожу-спектроскопии (ЭОС) на установке Shchuna-2 (методология изложена в [13]). Для исследования методом ЭОС были специально изготовлены образцы пленок SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Ni, ( $S_{Au}/S_{Sn} = S_{Ni}/S_{Sn} = 3 \cdot 10^{-3}$ ) и SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co ( $S_{Au}/S_{Sn} = 6 \cdot 10^{-3}$ ,  $S_{Co}/S_{Sn} = 9 \cdot 10^{-3}$ ) с площадью 10–15 mm<sup>2</sup>. Перед нанесением диоксида олова на сапфировую подложку напыляли слой платины для предотвращения эффекта накопления заряда. Метод позволяет обнаруживать все элементы (кроме водорода и гелия), концентрация которых > 0.3–0.5 vol.%.

Для изучения особенностей дефектов структуры в наноразмерном материале с различными добавками и нанесенными катализаторами использовали Рамановскую спектроскопию. Спектры комбинационного рассеяния (КР) для сенсоров с площадью газочувствительных элементов 0.3 × 0.3 mm были измерены на конфокальном рамановском спектрометре inVia (Renishaw, Англия), работающем в режиме обратного рассеяния при комнатной температуре (детали методики исследования представлены в [13]).

Для изучения газочувствительных свойств сенсоры помещали в кварцевую камеру объемом 1 литр, снабженную вентилятором, прокачивали через нее чистый воздух, после чего камеру герметизировали. Прокачка камеры осуществлялась с использованием двух потоков воздуха: осушенного цеолитом и увлажненного барботером, что позволяло регулировать влажность поступающего в камеру воздуха. Относительная влажность воздуха RH определялась с помощью размещенного в камере емкостного датчика ННН-4000. Необходимый объем насыщенных паров авиационного керосина марки ТС-1 подавали в камеру с помощью микрошприцов Hamilton для хроматографии. При переводе концентрации из единиц mg/m<sup>3</sup> в ppm использовалось среднее значение  $M = 156$  молекулярной массы ТС-1.



**Рис. 1.** *a* — оже-спектры пленки SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co в зависимости от кинетической энергии электронов на глубине слоя 50 нм; *b* — профили распределения относительных концентраций детектируемых элементов по толщине пленки.

Временные зависимости проводимости  $G_0$  и сопротивления ( $R_0$ ) сенсоров в чистом воздухе, а также  $G_1(R_1)$  при воздействии паров авиационного керосина измеряли в режимах постоянного нагрева и при термоциклировании с помощью специально разработанного стенда, который позволял регистрировать  $G_0(t)$  и  $G_1(t)$  через интервал времени  $\Delta t = 0.01$  s и перестраивать температуры и длительности циклов нагрева и охлаждения. За адсорбционный отклик принимали отношение  $G_1/G_0$ , за время отклика  $t_r$  — время установления  $0.9 G_{st}$ , где  $G_{st}$  — стационарное значение проводимости.

В режиме термоциклирования измеряли значения откликов в конце циклов охлаждения  $S(T_1) = G(T_1)_1/G(T_1)_0$  и нагрева  $S(T_2) = G(T_2)_1/G(T_2)_0$ . Для изучения стабильности параметров в процессе длительной эксплуатации сенсоров при воздействии паров керосина через каждые 2–4 суток и более (до 60–90 суток) проводили измерения концентрационных зависимостей отклика в интервале концентраций 5–75 ppm, а также отклика на 15 ppm. Влияние влажности изучали в диапазоне RH = 6–70%.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

### 2.1. Характеристики тонких пленок различного состава

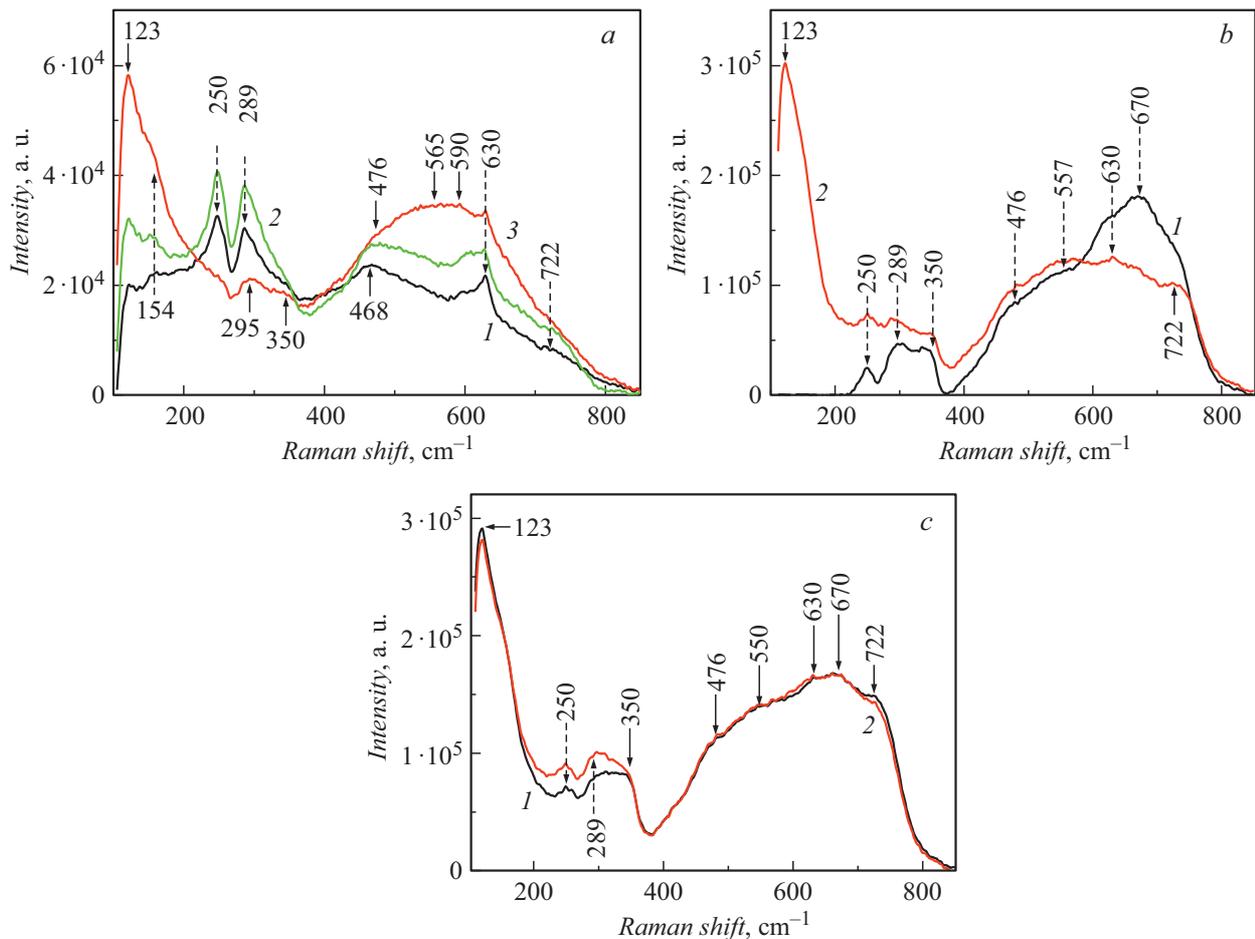
Проведенные методом АСМ исследования показали, что толщины пленок диоксида олова из различных серий лежат в диапазоне 100–130 нм. Размеры нанокристаллитов варьируются от  $d_1 = 10$ –15 нм (серии (I), (III)) и 40–50 нм (серии (II), (IV)) до  $d_2 = 100$ –125 нм (серии (I) и (II)) и 150–260 нм (серии (III) и (IV)). Присутствие кристаллитов с размерами  $d_2 = 150$ –260 нм обусловлено повышенной концентрацией золота в этих пленках ( $S_{Au}/S_{Sn} = 6 \cdot 10^{-3}$ ). Ранее [11] было показано,

что добавка золота в объем тонких пленок диоксида олова способствует формированию более крупных кристаллитов.

Согласно результатам послойной электронной оже-спектроскопии пленок SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co, ( $S_{Au}/S_{Sn} = 6 \cdot 10^{-3}$ ,  $S_{Co}/S_{Sn} = 9 \cdot 10^{-3}$ ) (рис. 1), относительные концентрации Sn и O соответствуют SnO<sub>2</sub>, концентрация Au составляет 1.8–1.9 vol.%, концентрация Sb 0.7–0.8 vol.%. Содержание Co (рис. 1, *a*) находится на пределе чувствительности метода, т.е. < 0.3–0.5 vol.%. В пленке SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Ni, ( $S_{Au}/S_{Sn} = S_{Ni}/S_{Sn} = 3 \cdot 10^{-3}$ ) концентрация Au и Ni ниже предела чувствительности метода, т.е. < 0.3–0.5 vol.%. Следует заметить, что метод ЭОС является полуколичественным.

На рис. 2 представлены рамановские спектры изученных пленок разного состава. Основные моды нанокристаллических пленок SnO<sub>2</sub>: Sb, Au/SnO<sub>2</sub>: Sb  $E_g$  468 cm<sup>-1</sup> и  $A_{1g}$  630 cm<sup>-1</sup> (рис. 2, *a*, кривые 1 и 2) характерны для диоксида олова со структурой рутила. Известно [15,16], что для объемных кристаллов SnO<sub>2</sub> в спектрах комбинационного рассеяния (КР) активны следующие моды:  $E_g$  476 cm<sup>-1</sup>,  $A_{1g}$  638 cm<sup>-1</sup>,  $B_{2g}$  782 cm<sup>-1</sup>, а также  $B_{1g}$  123 cm<sup>-1</sup>, причем мода  $A_{1g}$  638 cm<sup>-1</sup> является самой интенсивной. КР-спектры для объемных материалов и поликристаллических образцов, где размер частиц (зерен, агломератов, кластеров и т.д.) лежит в нанометровом диапазоне, сильно разнятся, а классические моды  $E_g$ ,  $A_{1g}$ ,  $B_{2g}$  сдвигаются и уширяются [17].

В спектрах на рис. 2, а мода  $B_{1g}$  123 cm<sup>-1</sup> слабо выражена, а мода  $B_{2g}$  в спектре не проявляется. В области от 200 до 350 cm<sup>-1</sup> четко оформлены пики с максимумами при 248 и 286 cm<sup>-1</sup>, которые обычно относят к аномальным [16] и связывают с ИК активными  $E_u$ TO- и  $E_u$ LO-модами соответственно. Также отметим, что максимумы при 605 и 725 cm<sup>-1</sup> (рис. 2, *a*, кривая 1) слабо выражены и представлены на спектре виде „плеч“



**Рис. 2.** Рамановские спектры пленок разного состава: *a* — SnO<sub>2</sub>: Sb (кривая 1), Au/SnO<sub>2</sub>: Sb (кривая 2) и Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>: Sb (кривая 3); *b* — (III) Au/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co, *c* — (IV) Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co. Кривые 1 относятся к свежеприготовленным сенсорам (*b* и *c*), кривые 2 — к образцам, прошедшим испытания в течение 240 суток при периодическом воздействии керосина и хранении.

перегиба. Данные пики, вероятно, также относятся к модам  $E_uTO$  и  $E_uLO$  или  $A_{2u}LO$ . Наличие широких полос в областях 400–800 и 200–370  $cm^{-1}$  с рядом максимумов регистрируется также в ряде наноструктурированных материалов SnO<sub>2</sub> [18–21] и связывается с размерными эффектами [21].

Присутствие на поверхности дисперсного катализатора Au незначительно влияет на вид КР-спектра SnO<sub>2</sub> (рис. 2, *a*, кривая 2) [13]. Нанесенные на поверхность изученных в настоящей работе пленок диоксида олова дисперсные слои Pt/Pd способствуют уширению и увеличению интенсивности полосы 400–800  $cm^{-1}$  (рис. 2, *a*, кривая 3). Помимо главной моды  $A_{1g}$  при 630  $cm^{-1}$  можно выделить неярко выраженные максимумы при 565 и 590  $cm^{-1}$ . Понижена интенсивность полосы 200–370  $cm^{-1}$  с максимумами при 295 и 350  $cm^{-1}$ . При этом мода  $B_{1g}$  при 123  $cm^{-1}$  проявляется как интенсивный максимум уширенной полосы при 100–270  $cm^{-1}$ . Можно предположить, что для образцов Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>: Sb (рис. 2, *a*, кривая 3) максимумы при 565 и 590  $cm^{-1}$  обусловлены формированием на поверхности дисперсных состояний Pt<sup>+2</sup> и Pd<sup>+2</sup>. Эти же состояния могут

быть ответственны за уширение полосы 100–270  $cm^{-1}$  и увеличение интенсивности максимума при 123  $cm^{-1}$ . На основе кинетических исследований [22] по хемосорбции, по температурно-программируемому восстановлению [23], а также методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии [24] было показано, что в слоях платины, нанесенных на поверхность  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обнаруживаются два совершенно разных состояния. При низких концентрациях присутствует промежуточный оксид PtO, который идентифицирован, как двухмерная дисперсная платина в состоянии Pt<sup>+2</sup>. Увеличение концентрации примеси сопровождается переходом от дисперсной Pt к образованию трехмерных частиц металлической Pt<sup>0</sup>. Pt<sup>0</sup> не активна в КР-спектрах [25], но при наличии Pt<sup>+2</sup> в образцах  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных многократной пропиткой водными растворами платинохлористоводородной кислоты, наблюдались три широких пика при 125, 335 и 590  $cm^{-1}$  [26]. Аналогичные эффекты имеют место в случаях нанесения на поверхность или введения платины и палладия в объем диоксида олова [27].

Рассмотрим рамановские спектры свежеприготовленных сенсоров из серий (III) и (IV) (рис. 2, *b, c*, кривые 1). Очевидно, что введение в объем пленки  $\text{SnO}_2$  1.8–1.9 vol.% золота и кобальта с концентрацией  $< 0.3$  vol.% приводит к существенному изменению спектров. Повышается интенсивность КР-спектров, которые характеризуются двумя уширенными полосами в областях 200–400 и 400–800  $\text{cm}^{-1}$ , с максимумами при 250, 289, 350 и 476, 630, 722  $\text{cm}^{-1}$  соответственно, наблюдавшиеся и в образцах без примесей Au и Co в объеме (рис. 2, *a*). Появляются дополнительные ярко выраженные максимумы при 670 и 550–557  $\text{cm}^{-1}$ . В присутствии этих максимумов в спектрах образцов Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co не видны максимумы при 565 и 590  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленные сверхтонкими слоями нанесенных Pt/Pd. Интенсивность КР-спектров в пленках Au/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co (рис. 2, *b*, кривая 1) с более высоким содержанием Co ( $S_{\text{Co}}/S_{\text{Sn}} = 9 \cdot 10^{-3}$ ) повышена в меньшей степени, отсутствует максимум при 123  $\text{cm}^{-1}$ . Следует отметить, что в толстопленочных структурах с концентрацией 3 и 5 vol.% 3*d*-металлов Co и Fe наблюдалось снижение интенсивности КР-спектров диоксида олова за счет искажения и уменьшения пространственной симметрии решетки [28].

Каким образом введение в объем пленок диоксида олова примесей Au, Co и Ni оказывает влияние на КР-спектры? Можно предположить, что в образцах из серий (III) и (IV) присутствуют наночастицы золота в виде второй фазы, поскольку ранее [13] нами было установлено, что в спектрах поглощения пленок Au/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Ni, аналогичных изученным в настоящей работе образцам из серии (II), отчетливо проявляются полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) Au. Также из спектра поглощения видно, что ППР Au „размыт“ и значительно уширен, что говорит о формировании полидисперсных наночастиц Au в пленке SnO<sub>2</sub>.

Особенности КР-спектров изученных пленок обусловлены увеличением дефектности кристаллической решетки при введении примесей (Au, Co, Ni) в объем пленки SnO<sub>2</sub> и присущи нанокристаллам с нарушением периодичности дальнего порядка. За появление максимумов при 670 и 550–557  $\text{cm}^{-1}$ , наблюдающихся в разных образцах из серий (III) и (IV) с добавками кобальта, могут быть ответственны катионы  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Как показали исследования методом рентгеновской дифракции (XRD), полученных золь-гель методом пленок диоксида олова с концентрацией кобальта 0.2–0.4 wt.% [29] и изготовленных с применением струйного пиролиза пленок, содержащих 1–3 vol.% Co [30], в образцах не обнаруживаются фазы оксидов Co. На основе данных рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (XPS) авторы [29] сделали вывод о наличии на поверхности микрокристаллов SnO<sub>2</sub> катионов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , образующих связи с решеточным кислородом и способствующих увеличению плотности хемосорбированного кислорода. Возможно также замещение Sn атомами Co, сопровождающееся появлением межузельного Sn<sub>i</sub> [31,32].

Анализ рамановских спектров сенсоров после длительных испытаний при воздействии керосина (рис. 2, *b, c*, кривые 2) свидетельствует о том, что положение основных мод осталось неизменным. В случае образцов Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co не изменилась и интенсивность спектров. Для пленок из серии (III) Au/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co с повышенным содержанием кобальта снизилась интенсивность спектра в области 580–740  $\text{cm}^{-1}$ , выросла интенсивность полосы 200–400  $\text{cm}^{-1}$  и проявился максимум при 123  $\text{cm}^{-1}$ . Установленные закономерности согласуются с представлениями [17,32,33], согласно которым КР-спектры нанокристаллических оксидов металлов несут информацию не только о различных размерах кристаллитов, но и о структуре, химическом составе тонких пленок и каталитических свойствах поверхности.

## 2.2. Исследование газочувствительных характеристик сенсоров

Принцип действия сенсоров на основе диоксида олова заключается в следующем [11]. В атмосфере на поверхности SnO<sub>2</sub> происходит хемосорбция кислорода. Молекула кислорода захватывает электрон из зоны проводимости полупроводника и заряжается отрицательно. В приповерхностной области диоксида олова образуется область объемного заряда (ОПЗ) шириной  $d_0$ , обедненная электронами, проводимость полупроводниковой пленки снижается. Молекулярная форма кислорода  $\text{O}_2$  преобладает при низких температурах  $< 200^\circ\text{C}$ . В области более высоких температур кислород адсорбируется в форме  $\text{O}^-$ , которая наиболее активна в реакциях окисления восстановительных газов (водорода, монооксида углерода, углеводородов и т.д.) на поверхности SnO<sub>2</sub> и обеспечивает максимальные значения отклика в области температур 350–450 $^\circ\text{C}$ . Авиационный керосин ТС-1 является смесью углеводородов, в числе которых алканы (58.7–62.2%), циклоалканы (21.4–24.4%), арены (15.4–16.2%) и олефины (0.7–1.0%). Исследования реакций в процессе окисления керосина в воздухе [34,35], а также на поверхности толстопленочных образцов диоксида олова [36] показали, что во всех случаях происходит диссоциация молекул углеводородов с выделением атомарного водорода, способного взаимодействовать с поверхностью металлоксидного сенсора. Имеет место образование сложных продуктов реакций, таких, как фенол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , бутилен  $\text{C}_4\text{H}_8$  и др. [35,36].

Более высокие значения сопротивления в чистом воздухе  $R_0 = 7\text{--}12 \text{ M}\Omega$  (табл. 1) характерны для сенсоров из серий (I) и (IV) с нанесенными на поверхность диоксида олова дисперсными каталитическими слоями Pt/Pd, которые способствуют увеличению плотности хемосорбированного кислорода и росту ширины ОПЗ. В присутствии золота в объеме и на поверхности пленок диоксида олова вероятность хемосорбции кислорода ниже, поэтому уменьшается плотность отрицательного заряда. Как было показано ранее [11,12], для сенсоров Au/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au сопротивление  $R_0 = 0.23\text{--}0.30 \text{ M}\Omega$ .

**Таблица 1.** Значения сопротивления в чистом воздухе  $R_0$  и отклика на 15 ppm паров авиационного керосина свежеприготовленных и подвергнутых испытаниям в течение месяца сенсоров из различных серий.

Тип сенсора	До испытаний		После испытаний	
	$R_0, \text{M}\Omega$	$G_1/G_0$	$R_0, \text{M}\Omega$	$G_1/G_0$
(I) Pt/Pd/SnO <sub>2</sub> : Sb	7.2–9.0	2.6–2.8	3.6–3.9	1.1–1.2
(II) Au/SnO <sub>2</sub> : Sb, Au, Ni	2.8–3.4	2.2–2.5	1.2–1.4	2.9–3.1
(III) Au/SnO <sub>2</sub> : Sb, Au, Co	4.6–5.1	2.5–2.6	5.1–5.4	2.7–3.1
(IV) Pt/Pd/SnO <sub>2</sub> : Sb, Au, Co	7.1–9.0	2.7–2.8	2.6–3.0	3.1–3.2

Примечание. Измерения выполнены при  $T = 450^\circ\text{C}$ .

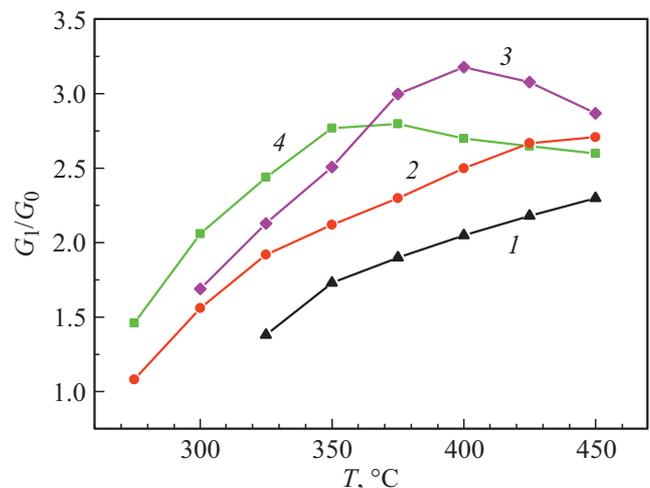
Введение Ni и Co в объем модифицированных золотом тонких пленок способствует повышению  $R_0$  в образцах из серий (II) и (III), причем более высокому содержанию Co в (III) соответствуют более высокие значения сопротивления  $R_0$  по сравнению с пленками из серии (II). Эти закономерности согласуются с особенностями КР-спектров образцов, а также с полученными ранее данными [12,13,28–33] и подтверждают точку зрения, согласно которой при кристаллизации изученных тонких пленок, так же как пленок, полученных с использованием толстопленочной технологии, в процессе термического отжига атомы 3d-металлов в объеме SnO<sub>2</sub> частично сегрегируют на поверхности микрокристаллов и образуют связи с решеточным кислородом, формируются катионы металлов (например,  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ ), а также атомы межузельного нестехиометрического олова, которые являются центрами адсорбции кислорода на поверхности SnO<sub>2</sub> и способствуют повышению сопротивления сенсоров.

Изучение температурных зависимостей отклика свежеприготовленных сенсоров на воздействие 15 ppm паров авиационного керосина (рис. 3) показало, что  $G_1/G_0$  сенсоров с напыленным на поверхность дисперсным слоем золота (серии (II) и (III)) монотонно увеличиваются с ростом температуры до 450°C. Отклики сенсоров с нанесенными на поверхность слоями Pd и Pt достигают максимальных значений при температурах 350°C (серия (IV)) и 400°C (серия (I)), и при дальнейшем увеличении температуры меняются незначительно, поскольку известно [11], что катализаторы Pt/Pd способствуют снижению температуры диссоциативной адсорбции молекулярного водорода и, по-видимому, паров жидких углеводородов. В качестве рабочих были выбраны температуры 430–450°C, при которых все сенсоры имели достаточно высокие значения  $G_1/G_0$  (табл. 1) и малые времена отклика  $t_r = 3–4$  с.

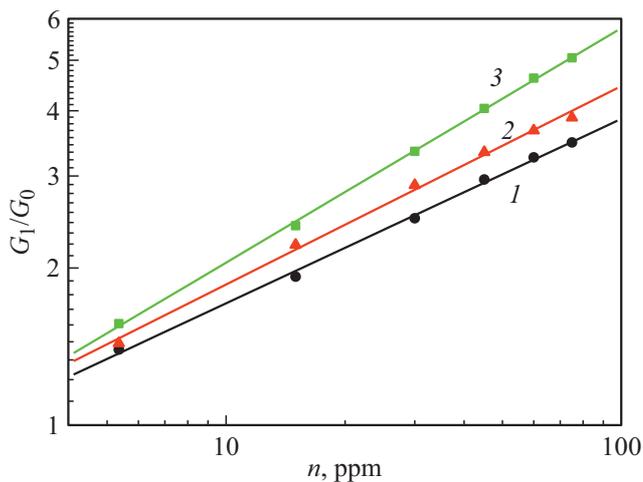
Для предварительного изучения стабильности параметров сенсоров в течение месяца с интервалом 2–4 дня

проводились измерения зависимостей отклика от концентрации паров керосина в диапазоне 5–75 ppm в режиме постоянного нагрева. После длительного воздействия паров отклики сенсоров с добавками 3d-металлов (серии (II)–(IV)) практически не изменились, тогда как для сенсоров из серии (I) они существенно уменьшились уже после 30 суток испытаний (табл. 1). Сопротивления в чистом воздухе  $R_0$  в процессе испытаний снизились для всех сенсоров. Следует отметить, что при длительном воздействии молекулярного водорода наблюдается рост сопротивления и отклика на водород сенсоров на основе диоксида олова [11]. Это обусловлено тем, что атомарный водород, выделяющийся при диссоциативной адсорбции H<sub>2</sub>, способен взаимодействовать с решеточным кислородом и частично восстанавливать выходящие на поверхность молекулы диоксида олова. В результате растет плотность атомов сверхстехиометрического олова, являющихся центрами адсорбции кислорода. Снижение сопротивления и отклика при длительном воздействии паров авиационного керосина можно объяснить тем, что диссоциация углеводородов, содержащихся в парах керосина, наряду с выделением атомарного водорода сопровождается образованием сложных продуктов реакций, которые могут накапливаться на поверхности SnO<sub>2</sub>. Кроме того, возможна адсорбция на поверхности полупроводника молекул насыщенных углеводородов, которые также блокируют центры адсорбции кислорода. Поскольку значительное уменьшение отклика наблюдается только для сенсоров из серии (I), можно предположить, что введенные в объем пленок добавки золота и 3d-металлов частично предотвращают блокирование центров адсорбции на поверхности SnO<sub>2</sub>. Поэтому для дальнейших исследований с целью создания сенсоров паров керосина были выбраны образцы из серий (II)–(IV).

Зависимости откликов прошедших испытания сенсоров от концентрации паров керосина являются степен-



**Рис. 3.** Зависимости от рабочей температуры отклика на 15 ppm керосина свежеприготовленных сенсоров из серий: (II) — кривая 1, (III) — кривая 2, (IV) — кривая 3, (I) — кривая 4.



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости отклика, измеренные при рабочей температуре 450°C, после испытаний сенсоров из серий: (II) — кривая 1, (III) — кривая 2, (IV) — кривая 3.

ными (рис. 4) и соответствуют выражению

$$G_1 = \alpha n^m, \quad \lg G_1 = \lg \alpha + m \lg n. \quad (1)$$

Значения параметра  $m$  для всех свежеприготовленных сенсоров составляют 0.36–0.39 и увеличиваются до 0.46–0.55 после испытаний. Величина отклика сенсоров на 45 ppm паров составляет  $G_1/G_0 = 3–4$ . Вместе с тем сенсоры могут обнаруживать пары керосина на уровне 5 ppm, что соответствует 0.1 ПДК.

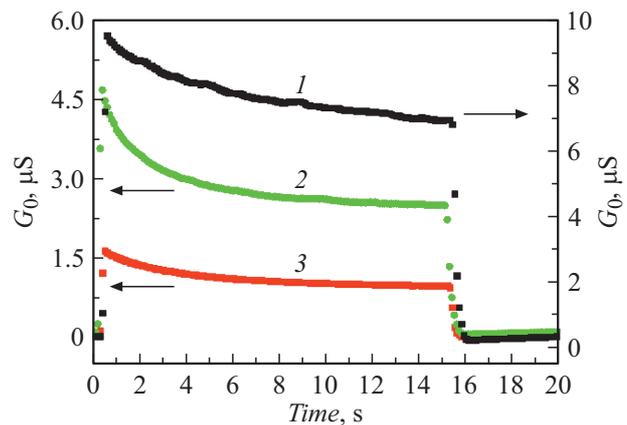
Далее представляет интерес рассмотрение характеристик сенсоров в режиме термоциклирования. Выполненные исследования [11–14] тонкопленочных сенсоров Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>:Sb и Au/SnO<sub>2</sub>:Sb, Au, Ni при воздействии таких восстановительных газов, как водород, монооксид углерода, сероводород, показали, что существенное повышение отклика наблюдается при определенных режимах термоциклирования, подразумевающего изменение рабочей температуры сенсоров по определенному закону. Цикл нагрева до температур  $T_2 = 400–450^\circ\text{C}$  необходим для десорбции продуктов взаимодействия молекул газов с поверхностью сенсора и освобождения центров адсорбции, на которых хемосорбируется кислород в форме  $\text{O}^-$ . В цикле охлаждения при  $T_1$  преобладают процессы адсорбции газа и его окисления накопленным в цикле нагрева активным атомарным кислородом.

В тонких пленках диоксида олова, модифицированных рассмотренными катализаторами, при переходе между кристаллитами электрон должен преодолеть потенциальный барьер, высота которого  $e\varphi_s$  пропорциональна плотности хемосорбированного кислорода [11]. Согласно методу [11,14], значение  $e\varphi_s$  можно определить по формуле

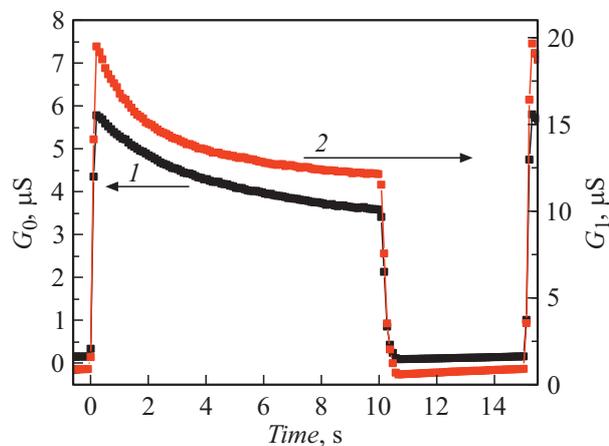
$$e\varphi_s = \left[ \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \right] \times \ln \left[ \left( \frac{G_0(T_2)}{G_0(T_1)} \right) \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{0.75} \right] + kT_2, \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана, если в режиме термоциклирования измерять стационарные значения  $G_0$  для двух разных значений температуры сенсора, но при одном и том же  $e\varphi_s$ .

С этой целью температура  $T_2$  и длительность  $t_2$  цикла нагрева должны подбираться так, чтобы к концу этого цикла устанавливались стационарные значения  $e\varphi_s(T_2)$  и  $G_0(T_2)$ . В цикле охлаждения температура сенсора  $T_1$  должна быть существенно ниже, чтобы в течение некоторого времени после быстрого снижения температуры от  $T_2$  до  $T_1$  сохранялось значение плотности ионов кислорода на поверхности  $N_i(T_2)$  и изгиба энергетических зон  $e\varphi_s(T_2)$ . Вместе с тем должно выполняться условие  $T_1 \geq 200^\circ\text{C}$ , чтобы на поверхности SnO<sub>2</sub> адсорбировались ионы  $\text{O}^-$ . На основе результатов предварительных исследований для образцов из серий (II)–(IV) были выбраны следующие режимы термоциклирования:  $T_2 = 450^\circ\text{C}$  ( $t_2 = 15$  s) и  $T_1 = 200^\circ\text{C}$  ( $t_1 = 5$  s). Представленные на рис. 5 временные зави-



**Рис. 5.** Профили проводимость–время в режиме термоциклирования в чистом воздухе для сенсоров из серий: (II) Au/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Ni — кривая 1, (III) Au/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co — кривая 2, (IV) Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co — кривая 3.

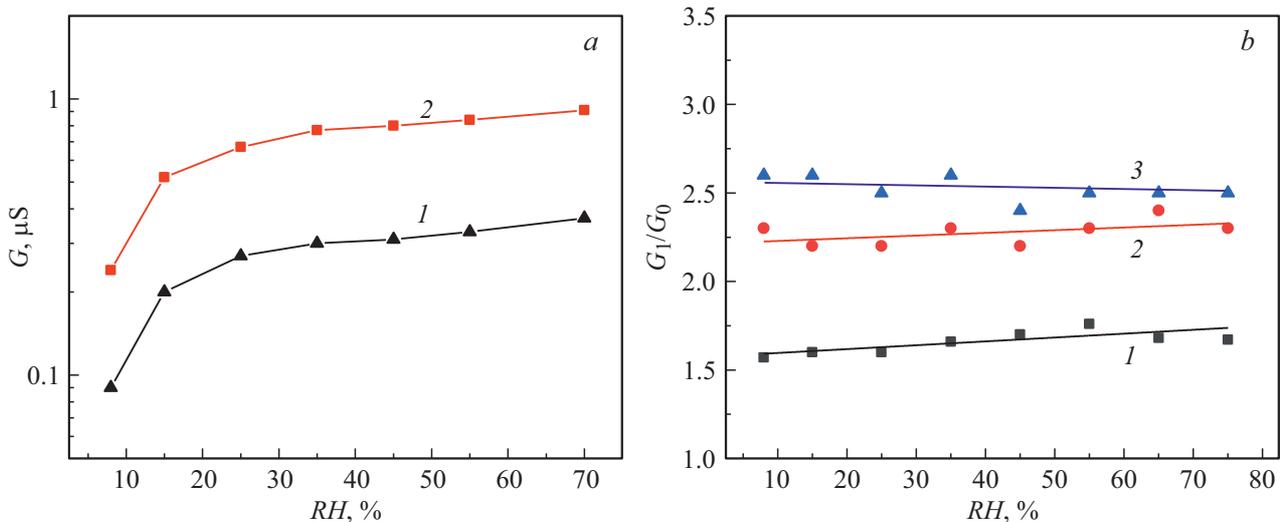


**Рис. 6.** Профили проводимость–время сенсора (IV) Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co в чистом воздухе — кривая 1 и при воздействии 15 ppm паров керосина — кривая 2.

**Таблица 2.** Основные параметры сенсоров керосина из различных серий после завершения всех испытаний в течение 240 суток

Тип сенсора	(II) Au/SnO <sub>2</sub> : Sb, Au, Ni	(III) Au/SnO <sub>2</sub> : Sb, Au, Co	(IV) Pt/Pd/SnO <sub>2</sub> : Sb, Au, Co
$R_0$ , MΩ	1.4–2.3	4–7	3–4
$G_1/G_0$	1.8–1.9	2.2–2.6	2.2– 2.7
$t_r$ , s	30–40	20–22	12–14
$S(T_1)$	4.9–6.6	6.2–9.8	5.3–7.9
$S(T_2)$	2.4–2.6	2.5–3.0	2.6–2.8
$e\varphi_s$ , eV	0.46–0.50	0.59–0.61	0.52–0.54

Примечание. Значения  $R_0$ , отклика  $G_1/G_0$  и времени отклика  $t_r$  измерены при рабочей температуре 450°C.  $S(T_1)$  и  $S(T_2)$  измерены в оптимальных режимах термоциклирования. Все отклики и  $t_r$  соответствуют концентрации паров керосина  $n = 15$  ppm.



**Рис. 7.** Зависимости от уровня влажности: *a* — проводимости в чистом воздухе  $G_0$  — кривая 1 и при воздействии 15 ppm паров керосина  $G_1$  — кривая 2; *b* — отклика на 15 ppm паров керосина сенсоров из серий: (II) — кривая 1, (III) — кривая 2 и (IV) — кривая 3.

симости проводимости  $G_0(t)$  удовлетворяют требованиям, выполнение которых необходимо для определения изгибов зон на межзеренных границах диоксида олова. Для всех свежеприготовленных сенсоров значения  $e\varphi_s$  составляют 0.51–0.56 eV. В пленках Au/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au без добавок 3d-металлов с пониженной плотностью центров адсорбции кислорода [11] изгиб зон  $e\varphi_s = 0.23–0.26$  eV значительно ниже.

Измерение откликов на воздействие паров керосина проводили в конце циклов нагрева  $S(T_2)$  и охлаждения  $S(T_1)$  при выбранных выше температурах  $T_2$  и  $T_1$ . Выбор длительностей  $t_2$ ,  $t_1$  для получения максимальных значений отклика потребовал дополнительных исследований, в результате которых было показано, что необходимы  $t_1 = 5$  s и  $t_2 = 10$  s. Характер профилей проводимость–время (ППВ) сенсоров из всех серий в выбранном режиме термоциклирования практически не различается, ППВ в чистом воздухе и при воздействии паров керосина сопоставлены на рис. 6 на примере образца из серии (IV). Установлено, что отклики в цикле нагрева  $S(T_2) = 2.3–2.8$  практически не отличаются от значений  $G_1/G_0$ , измеренных в режиме постоянного

нагрева (табл. 1), что характерно и для других изученных ранее сенсоров [11–13]. В цикле охлаждения  $S(T_1) = 4.6–9.8$ , т.е. в 2–2.5 раза выше. Следует отметить, что при использовании импульсного нагрева в случае сенсоров на простые восстановительные газы, такие как H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S [11], значения отклика в цикле охлаждения в несколько раз, а при высоких концентрациях газов на один–два порядка превышали величины, измеренные в цикле нагрева. Можно предположить, что сложные продукты окисления паров авиационного керосина не полностью десорбируются с поверхности полупроводника в цикле нагрева. Об этом свидетельствует и уменьшение значений отклика как в цикле нагрева, так и в цикле охлаждения при снижении длительности цикла нагрева  $t_2 < 10$  s.

После испытаний сенсоров из серий (II)–(IV), проведенных в течение месяца, образцы в течение 180 суток хранили в чашках Петри в лабораторном воздухе. Затем в течение 60 суток с интервалом 10 суток в режимах постоянного и импульсного нагревов измеряли параметры образцов при воздействии паров авиационного керосина. В табл. 2 представлены характеристики senso-

ров после завершения всех испытаний. Очевидно, что в противоположность образцам из серии (I), для которых отклик на пары керосина снизился до 1.1–1.2 в процессе предварительных испытаний в течение месяца (табл. 1), значения  $R_0$  и откликов сенсоров с добавками Ni и Co, измеренных в режимах постоянного и импульсного нагрева, незначительно изменились после длительных испытаний (табл. 2).

Значения изгибов зон на межзеренных границах в диоксиде олова снизились в случае образцов из серии (II) с минимальными концентрациями Au и Co в объеме и выросли для сенсоров из серии (III) с повышенным содержанием этих добавок, прежде всего Co. При этом для образцов из серий (II) и (III) с нанесенным на поверхность дисперсным слоем золота выросло время отклика. Об изменении состояния поверхности сенсоров Au/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co свидетельствует и наличие особенностей КР-спектров (рис. 2, *b*). Наибольшим быстродействием, стабильными значениями  $e\varphi_s$  и других параметров после длительных испытаний характеризуются сенсоры из серии (IV). Согласно данным рамановской спектроскопии, слабое увеличение интенсивности полосы 200–400 см<sup>-1</sup> (рис. 2, *c*) соответствует незначительному изменению структуры и состава пленок Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co.

Одним из источников нестабильности параметров сенсоров на основе металлооксидных полупроводников является изменение влажности окружающей среды [11]. При адсорбции молекула воды диссоциирует на гидроксильную группу OH<sup>-</sup> и протон H<sup>+</sup>. Протон захватывается на ион O<sup>-</sup>, образуя нейтральную OH-группу. После нейтрализации группы OH<sup>-</sup> (электрон переходит в зону проводимости SnO<sub>2</sub>) обе гидроксильные группы могут десорбироваться, снижается плотность хемосорбированного кислорода, значения отклика на восстановительные газы при повышении уровня влажности, как правило, уменьшаются.

Для пленок, изученных в настоящей работе, значения проводимости  $G_0$  в чистом воздухе и  $G_1$  в среде, содержащей пары керосина, растут с одинаковой скоростью в сухом воздухе при увеличении  $RH$  от 8 до 25%, а затем в условиях реальной влажности меняются незначительно (рис. 7, *a*). Величина отклика  $G_1/G_0$  слабо зависит от влажности в широком диапазоне  $RH$  (рис. 7, *b*).

## Заключение

Результаты исследований показали, что для создания сенсоров низких концентраций паров жидких углеводородов (5–75 ppm авиационного керосина) целесообразно использовать полученные методом магнетронного напыления тонкие нанокристаллические пленки диоксида олова с нанесенными на поверхность дисперсными катализаторами Pt/Pd или Au и введенными в объем добавками золота и 3d-металлов (Ni, Co). Повышение значений отклика на воздействие паров углеводородов

в 2–2.5 раза обеспечивается использованием режима термоциклирования при определенных температурах и длительностях циклов нагрева и охлаждения.

На основе результатов комплексных исследований структуры, состава и свойств пленок рассмотрены возможные процессы взаимодействия молекул авиационного керосина с поверхностью SnO<sub>2</sub> и деградации параметров сенсоров в зависимости от типа катализаторов в объеме и на поверхности. Методом лазерной рамановской спектроскопии установлено, что нанесение на поверхность дисперсных слоев Pt/Pd и в особенности введение добавок золота и 3d-металлов в объем пленок приводит к появлению в КР-спектрах дополнительных мод, отсутствующих в образцах без примесей, что связано с локальным нарушением симметрии и размерными эффектами. После длительных испытаний сенсоров положение всех мод не изменилось, что свидетельствует о высокой стабильности структуры и состава пленок. В случае образцов Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co не изменилась и интенсивность спектров. Изменения интенсивности максимумов в разных областях КР-спектра для пленок Au/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co отражают, по-видимому, некоторые превращения на поверхности, которые приводят к росту времени отклика сенсоров.

Высоким быстродействием, стабильными значениями изгиба зон на межзеренных границах диоксида олова  $e\varphi_s$ , отклика на воздействие следовых концентраций авиационного керосина после длительных испытаний и в условиях меняющейся влажности характеризуются сенсоры Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>: Sb, Au, Co, которые могут быть успешно использованы для детектирования паров жидких углеводородов.

## Благодарности

Настоящая работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Qun Dong, Huilan Su, Di Zhang, Fangying Zhang. Nanotechnology, **17** (15), 3968 (2006). DOI: 10.1088/0957-4484/17/15/060
- [2] Ying Zong, Yali Cao, Dianzeng Jia. Sensors Actuators B: Chem., **145** (1), 84 (2010). DOI: 10.1016/j.snb.2009.11.026
- [3] A.A. Vasiliev, V.V. Malyshev. Sensors Actuators B: Chem., **189**, 260 (2013). DOI: 10.1016/j.snb.2013.07.047
- [4] G. Korotcenkov. Mater. Sci. Engineerin. B, **139**, 1 (2007).
- [5] A. Cabot, A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, N. Bàrsan. Sensors Actuators B, **79**, 98 (2001).
- [6] М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов. Известия РАН. Сер. хим., **57**, 1086 (2008).
- [7] G. Korotcenkov, B.K. Cho. Sens. Actuators B: Chem., **244**, 182 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.117>

- [8] G. Korotcenkov, B.K. Cho, *Sens. Actuators B: Chem.*, **156**, 527 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.02.024>
- [9] I. Lee, S.-J. Choi, K.M. Park, S.S. Lee, S. Choi, I.-D. Kim, C.O. Park. *Sens. Actuators B: Chem.*, **197**, 300 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.043>
- [10] T. Itoh, I. Matsubara, M. Kadosaki, Y. Sakai, W. Shin, N. Izu. *Sensors*, **10**, 6513 (2010). <https://www.mdpi.com/1424-8220/10/7/6513>
- [11] Н.К. Максимова, Е.Ю. Севастьянов, Н.В. Сергейченко, Е.В. Черников. *Полупроводниковые тонкопленочные газовые сенсоры* (НТЛ, Томск, 2016)
- [12] Е.Ю. Севастьянов, Н.К. Максимова, А.И. Потекаев, Н.В. Сергейченко, Е.В. Черников, А.В. Алмаев, Б.О. Кушнарев. *Изв. вузов. Физика*, **60** (7), 13 (2017). DOI: 10.1007/s11182-017-1184-6
- [13] Н.К. Максимова, А.А. Бирюков, Е.Ю. Севастьянов, Е.В. Черников. *ЖПХ*, **93** (2), 144 (2020). DOI: 10.1134/S1070427220030143
- [14] N.K. Maksimova, A.V. Almaev, E.Y. Sevastyanov, A.I. Potekaev, E.V. Chernikov, N.V. Sergeychenko, P.M. Korusenko, S.N. Nesov. *Coatings*, **9** (7), 423 (2019). DOI: 10.3390/coatings9070423
- [15] A. Díez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilá, J.R. Morante. *J. Appl. Phys.*, **90** (3), 1550 (2001). DOI: 10.1063/1.1385573
- [16] Gurpreet Singh, Rengasamy Thangaraj, Ravi Chand Singh. *Ceramics Intern.*, **42** (3), 4323 (2016). DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.11.111
- [17] M. Zheng, G. Li, X. Zhang, S. Huang, Y. Lei, L. Zhang. *Chem. Mater.*, **13** (11), 3859 (2001). DOI: 10.1021/cm010084q
- [18] M. Ristic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music. *J. Non-Crystall. Sol.*, **303** (2), 270 (2002). DOI: 10.1016/S0022-3093(02)00944-4
- [19] M. Ocaña, C.J. Serna, J.V. Garcia-Ramos, E. Matijevic. *Solid State Ionics*, **63**, 170 (1993). DOI: 10.1016/0167-2738(93)90102-9
- [20] K.N. Yu, Y. Xiong, Y. Liu, C. Xiong. *Phys. Rev. B*, **55** (4), 2666 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.55.2666
- [21] M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, N. Rosman, T. Pagnier, J.R. Morante. *Interfaces Thin Films*, **40** (11), 1488 (2008). DOI: 10.1021/cm0490470
- [22] H.C. Yao, H.S. Gandhi, M. Shelef. *Stud. Surf. Sc. Catalys.*, **11**, 159 (1982).
- [23] H.C. Yao, M. Sieg, H.K. Plummer. *J. Catalysis*, **59**, 365 (1979).
- [24] J.Z. Shyu, K. Otto. *Appl. Surf. Sci.*, **32** (1–2), 246 (1988). DOI: 10.1016/0169-4332(88)90085-2
- [25] G.W. Graham, W.H. Weber, J.R. McBride. *C.R. Peters. J. Raman Spectr.*, **22**, 1 (1991).
- [26] K. Otto, W.H. Weber, G.W. Graham, J. Shyu. *Appl. Surf. Sci.*, **37** (2), 250 (1989). DOI: 10.1016/0169-4332(89)90487-X
- [27] A. Cabot, A. Dieguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, N. Barsan. *Sensors Actuators B: Chem.*, **79** (2–3), 98 (2001). DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00854-1
- [28] J. Kaur, J. Shah, R.K. Kotnala, K.Ch. Verma. *Ceram. Intern.*, **38** (7), 5563 (2012). DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.03.075
- [29] L.P. Oleksenko, N.P. Maksymovych, A.I. Buvailo, I.P. Matushko, N. Dollahon. *Sensors Actuators B*, **174**, 39 (2012). DOI: 10.1016/j.snb.2012.07.079
- [30] G. Korotcenkov, I. Boris, V. Brinzari, S.H. Han, B.K. Cho. *Sensors Actuators B*, **182**, 112 (2013). DOI: 10.1016/j.snb.2013.02.103
- [31] Li Liu, Chuangchang Guo, Shouchun Li, Lianyuan Wang, Qiongye Dong, Wei L. *Sensors Actuators B*, **150**, 806 (2010). DOI: 10.1016/j.snb.2010.07.022
- [32] S. Roy, A.G. Joshi, S. Chatterjee, A.K. Ghosh. *The Royal Society Chem.*, **10** (22), 10664 (2018). DOI: 10.1039/c7nr07427a
- [33] M.A. Bañares, I.E. Wachs. *J. Raman Spectr.*, **33** (5), 359 (2002). DOI: 10.1002/jrs.866
- [34] А.М. Старик, Н.С. Титова, С.А. Торохов. *ФГВ*, **49** (4), 12 (2013).
- [35] L.Q. Maurice, J.W. Blust, K.L. Leung, R.P. Lindstedt. 37th Aerospace Sciences Meeting Exhibit, 1038 (1999). DOI: 10.2514/6.1999-1038
- [36] M.C. Carotta, V. Guidi, G. Martinelli, M. Nagliati. *Sensors Actuators B: Chem.*, **130** (1), 497 (2008). DOI: 10.1016/j.snb.2007.09.053