

08

## Архитектоника покрытий из наностержней оксида цинка для адсорбционных газовых сенсоров

© А.А. Рябко,<sup>1</sup> С.С. Налимова,<sup>2</sup> Н.В. Пермьяков,<sup>2</sup> А.А. Бобков,<sup>2</sup> А.И. Максимов,<sup>2</sup> В.М. Кондратьев,<sup>3,6</sup> К.П. Котляр,<sup>3,4</sup> М.К. Овезов,<sup>1</sup> А.С. Комолов,<sup>5</sup> Э.Ф. Лазнева,<sup>5</sup> В.А. Мошников,<sup>2</sup> А.Н. Алешин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,  
197022 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национально-исследовательский академический университет им. Ж.И. Алферова РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Институт аналитического приборостроения РАН,  
190103 Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>6</sup> Центр фотоники и двумерных материалов МФТИ,  
141701 Долгопрудный, Россия

e-mail: a.a.ryabko93@yandex.ru, sskarpova@list.ru

Поступило в Редакцию 13 июня 2023 г.

В окончательной редакции 14 июля 2023 г.

Принято к публикации 31 июля 2023 г.

Представлена методика формирования наноструктурированных покрытий из наностержней ZnO для применения в адсорбционных газовых сенсорах. Показано, что ультразвуковой спрей-пиролиз обеспечивает получение локальных центров роста для формирования наностержней ZnO методом низкотемпературного гидротермального синтеза. Полученные наностержни ZnO с малым диаметром продемонстрировали высокую концентрацию вакансий кислорода в приповерхностной области и поверхностную концентрацию гидроксильных групп. Предложен дополнительный способ контроля затравочных слоев по сопротивлению с использованием жидкого зонда на основе индий-галлиевого расплава без необходимости нанесения верхних контактов. Представленная методика пригодна для массового производства сенсорных покрытий. Полученные наноструктурированные покрытия из наностержней ZnO демонстрируют высокий газоаналитический отклик.

**Ключевые слова:** наностержни, оксид цинка, наноструктурированные покрытия, архитектоника, масштабируемость, адсорбционные газовые сенсоры.

DOI: 10.61011/JTF.2023.10.56288.148-23

### Введение

Адсорбционные резистивные газовые сенсоры на основе наноструктурированных оксидов металлов служат для детектирования токсичных и горючих газов в окружающей атмосфере, в медицинской диагностике, как правило, отличаются невысокой себестоимостью, высокой чувствительностью и хорошей скоростью отклика [1–5]. В настоящее время наблюдается два основных направления развития адсорбционных газовых сенсоров: создание мультисенсоров типа „электронный нос“ для определения состава газовой смеси, а также создание адсорбционных сенсоров, работоспособных при комнатной температуре, где часто для активации газочувствительности используется оптическая генерация носителей заряда [6–13]. Тем не менее такие характеристики адсорбционных газовых сенсоров, как высокая чувствительность и невысокая себестоимость, являются также ключевыми для дальнейшего развития и практического применения сенсоров.

В качестве сенсорного материала особенно привлекательными являются одномерные наноструктуры, использование которых может приводить к увеличению скорости реакции и восстановления сенсора из-за более быстрого транспорта носителей заряда, чем в структурах, которые состоят из частиц, образующих множество потенциальных барьеров для транспорта носителей заряда [14–19]. В то же время диаметр наностержней должен быть достаточно малым (соизмеримым со значением глубины дебаевского экранирования), чтобы эффект изменения сечения канала проводимости был значительным при адсорбции кислорода в заряженной форме. В качестве одномерных структур для газовой сенсорики широко применяют наностержни оксида цинка [17–22]. Это обусловлено не только физическими свойствами материала, но и возможностью синтеза таких структур низкотемпературным гидротермальным методом. Метод позволяет управлять морфологией нанокристаллов ZnO и иерархических структур на их основе в широком диапазоне, а также из-за небольшой температуры синте-

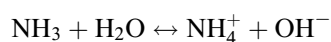
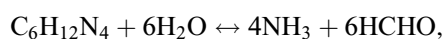
за ( $T < 100^\circ\text{C}$ ) не требует использования специального оборудования, кроме термостата [23–28].

Для формирования сенсорного слоя наностержни ZnO наносят на подложку с электродами методами центрифугирования и полива. Нитевидная форма нанокристаллов позволяет также синтезировать сенсорный слой прямо на подложке. Такой подход формирования сенсорного слоя обеспечивает его адгезию к поверхности подложки. Для гидротермального синтеза наностержней на подложке необходимо наличие центров зародышеобразования для последующего роста нанокристаллов. В качестве таких центров используют затравочные нанокристаллы, которые предварительно наносят на поверхность подложки. В лабораторных исследованиях затравочные слои для последующего синтеза наностержней оксида цинка наиболее часто формируют методом центрифугирования, что обычно сопровождается хорошей газочувствительностью итоговых наноструктурированных покрытий [8,29,30]. Однако использование центрифугирования при серийном производстве резистивных газовых сенсоров является затруднительным.

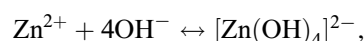
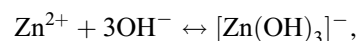
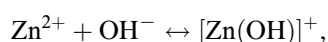
Целью настоящей работы являлось получение наноструктурированных сенсорных слоев из наностержней оксида цинка с помощью масштабируемой методики, основанной на низкотемпературном гидротермальном методе с использованием затравочных слоев, полученных ультразвуковым спрей-пиролизом. Используемая в работе методика рассматривается как пригодная для массового производства адсорбционных сенсорных покрытий на основе наностержней ZnO.

## 1. Эксперимент

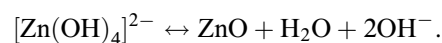
Покрытия из наностержней ZnO формировались с помощью низкотемпературного гидротермального метода, в котором снижение рабочей температуры синтеза обеспечивалось использованием источников гидроксильных групп. В настоящей работе в качестве источника гидроксильных групп применялся гексаметилентетрамин (ГМТА)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , способный длительно поддерживать pH среды из-за взаимного влияния протекающих реакций [25]:



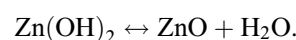
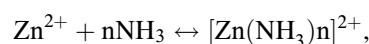
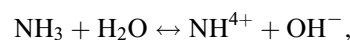
Скорость гидролиза ГМТА снижается с увеличением pH и увеличивается с уменьшением pH. В качестве источника цинка для формирования наностержней ZnO использовался нитрат цинка (гексагидрат,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Нитрат цинка при растворении образует ионы цинка  $\text{Zn}^{2+}$ , которые взаимодействуют с гидроксид-ионами  $\text{OH}^-$  и образуют гидроксиды цинка, переходящие при рабочей температуре синтеза в оксид цинка:



которые затем конденсируются в виде оксида:



Обобщить протекающие в растворе реакции можно следующим образом:



Таким образом, в процессе гидротермального синтеза обеспечивается формирование наностержней ZnO со структурой вюрцита. Концентрация нитрата цинка и ГМТА была выбрана эквимолярной (10 mmol/l), что, согласно литературе, обеспечивает наибольшее аспектное соотношение наностержней ZnO [26]. Дополнительно в ростовой раствор добавлялся цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ)  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$  (с концентрацией 1 mmol/l), в качестве поверхностно-активного вещества. ЦТАБ может дополнительно способствовать преимущественному росту вдоль направления [0001], т. е. увеличению аспектного соотношения наностержня, а также служить ингибитором агломерации, образуя покрывающую пленку на кристалле ZnO [31]. Низкотемпературный гидротермальный синтез проводился в циркуляционном термостате (LOIP LT-208a) при температуре  $86^\circ\text{C}$  в течение 1 h. После синтеза образцы отжигались в муфельной печи в воздушной атмосфере при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 5 min.

Для получения сенсорного покрытия из наностержней ZnO перед этапом гидротермального синтеза затравочный слой наносился методом ультразвукового спрей-пиролиза на керамические подложки со встречно-штыревыми NiCr/Ni/Au электродами (Sensor Platform, Tesla Blatna). Ширина электродов NiCr/Ni/Au на подложке и расстояние между ними составляло около  $25\ \mu\text{m}$ . Для оптимизации длительности нанесения затравочного слоя ZnO процесс ультразвукового спрей-пиролиза осуществлялся с использованием кремниевых подложек для исследования морфологии покрытий методом атомно-силовой микроскопии, а также прозрачных подложек для определения толщины затравочных слоев ZnO. Толщина наиболее толстой (эталонной) пленки ZnO ( $\sim 130\ \text{nm}$ ) определялась с помощью эллипсометрии (ЛЭФ-2). Эффективные значения толщины для тонких пленок определялись относительно эталонной пленки по спектрам оптической плотности на длине волны 350 nm, поскольку пленки, полученные в течение единиц минут, имели более пористую или островковую структуру. Также проводились измерения сопротивления

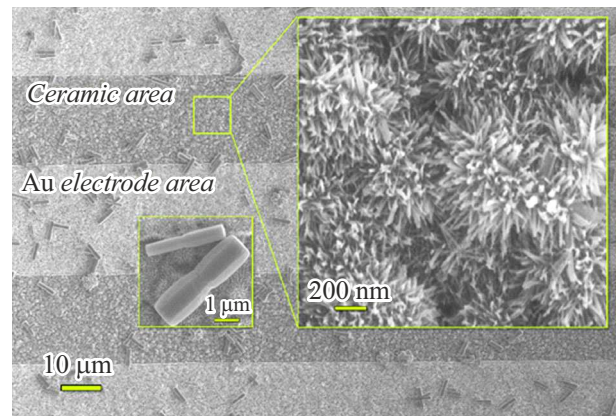
полученных затравочных слоев с помощью жидкого зонда на основе эвтектического индий-галлиевого расплава (EGaIn) путем контролируемого подвода жидкого зонда с формированием контакта одинаковой площади пятна. Контроль подвода жидкого зонда, сформированного в виде конуса, и размера площади пятна контакта выполнялся с помощью оптического микроскопа. Использование жидкого EGaIn зонда позволяет уменьшить давление и механическую деформацию исследуемых образцов [32]. В качестве нижнего электрода использовались прозрачные проводящие покрытия ( $\sim 10 \Omega/\text{sq}$ ) на основе оксида индия-олова (ITO) на стеклянных подложках. Подложки с ITO-покрытием предварительно отсортировывались для снижения влияния отклонений по сопротивлению.

Из результатов исследований затравочных слоев для синтеза сенсорных покрытий из наностержней и последующих измерений газочувствительности были использованы затравочные слои с эффективной толщиной  $\sim 13.3$  и  $2.3 \text{ nm}$ . Измерения газочувствительности сенсорных покрытий проводились с использованием разработанного стенда при температуре  $\sim 150^\circ\text{C}$  и использовании паров изопропилового спирта в качестве анализируемого восстанавливающего газа [33]. Сниженная до  $150^\circ\text{C}$  температура нагрева сенсорного покрытия характеризуется более безопасными режимами измерения содержания газов при высоких концентрациях вблизи взрывоопасного предела. Диапазон концентраций изопропилового спирта варьировался от 200 до 1000 ppm. Ток через образцы регистрировался с помощью пикоамперметра Keithley 6485.

Спектры оптической плотности затравочных слоев определялись с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Исследование морфологии затравочных слоев проводилось с помощью зондовой нанолaborатории Интегра Терма (NT-MDT). Морфология наноструктурированного сенсорного покрытия из наностержней ZnO регистрировалась с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss Supra 25. Поверхность наностержней ZnO изучалась с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС исследование проводили в условиях сверхвысокого вакуума ( $\sim 10^{-7} \text{ Pa}$ ) на комплексном фотоэлектронном спектрометре Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc.) при энергии возбуждающего излучения  $\text{AlK}\alpha = 1486 \text{ eV}$ . Спектры РФЭС обрабатывали с использованием программного обеспечения CasaXPS версии 2.3.24.

## 2. Результаты и обсуждение

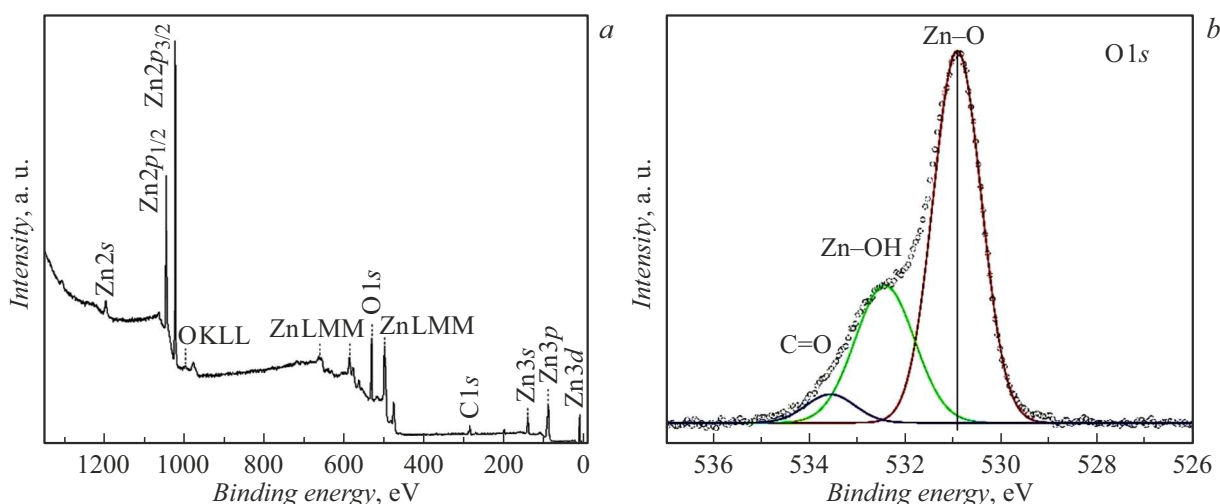
РЭМ изображение сформированного сенсорного покрытия из наностержней ZnO на керамической подложке с встречно-штыревыми электродами представлено на рис. 1. На РЭМ изображении более темные области представляют собой покрытие из наностержней, сформированное на межэлектродных областях керамической подложки, которое представлено в увеличенном мас-



**Рис. 1.** РЭМ изображение типичного сенсорного слоя из наностержней оксида цинка, полученного последовательным ультразвуковым спрей-пиролизом и гидротермальным методом в течение 1 h.

штабе на вставке справа. Более светлые области подложки представляют собой покрытие из наностержней, сформированное на поверхности Au-электродов и соответственно не участвует в электропроводности. Газочувствительный отклик обусловлен только наностержнями ZnO в межэлектродной области. Как видно, покрытие в межэлектродной области представляет собой массивы из наностержней ZnO, которые находятся в контакте друг с другом, что обусловлено топологией поверхности керамической подложки.

Выбранные концентрации прекурсоров и поверхностно-активного вещества (ЦТАБ) в водном растворе для низкотемпературного гидротермального синтеза позволяют формировать на поверхности подложки вытянутые нанокристаллы ZnO, обладающие диаметром всего 10–20 nm, что может обеспечивать высокий газоаналитический отклик. Однако также на поверхности образца наблюдаются наностержни диаметром более  $1 \mu\text{m}$ , которые формировались в объеме раствора, а затем закреплялись на поверхности образца. Следует отметить, что, как правило, наностержни ZnO, формируемые в растворе, образуют агломераты, в то время как в данном эксперименте наностержни формируются в растворе преимущественно в виде отдельных стержней, что подтверждает литературные данные о возможной функции ЦТАБ как ингибитора агломерации. Как видно из РЭМ изображения, формирование агломератов в виде сферических иерархических структур из наностержней ZnO статистически возможно и может быть связано с мицеллообразующей функцией ЦТАБ в некоторых областях раствора. Крупные наностержни ZnO, сформированные в растворе, могут выполнять шунтирующую роль к сопротивлению покрытия из наностержней ZnO, особенно в случае использования сопоставимого с их длиной расстояния между электродами, и резко уменьшать газочувствительность образца. Поэтому целесообразно проводить синтез таким образом, чтобы затравочный



**Рис. 2.** РФЭС спектры поверхности наностержней ZnO: *a* — обзорный спектр поверхности ZnO; *b* — спектр остоного уровня кислорода O1s.

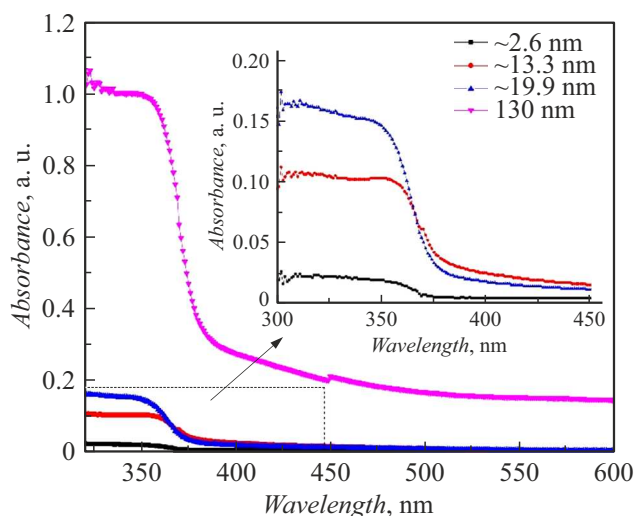
слой на поверхности подложки был направлен вниз, чтобы уменьшить количество выпавших наностержней на поверхности сенсорного покрытия, а также проводить ультразвуковую обработку образцов для механической очистки от крупных наностержней.

Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности наностержней ZnO представлены на рис. 2. На обзорном РФЭС спектре (рис. 2, *a*) наблюдаются наиболее интенсивные пики остовных уровней Zn2p (дублет) и O1s. Также отмечены менее интенсивные пики фотоэмиссии с остовных уровней цинка Zn2s, Zn3s, Zn3p, Zn3d и оже-электроны O KLL и Zn LMM. Кроме пиков остовных уровней основных элементов кислорода и цинка, на спектре наблюдается остоный уровень остаточного углерода C1s, который связан с адсорбцией углеродсодержащих соединений из воздушной атмосферы и, вероятно, неполной десорбции оксида углерода в процессе отжига образца. Подробная расшифровка обзорного спектра выполнена согласно работе [34]. Доля углерода на поверхности образца по данным РФЭС составила  $\sim 14.51\%$  без дополнительной обработки поверхности образца и  $8.49\%$  после обработки ионным пучком  $\text{Ag}^+$  с ускоряющим напряжением 500 V в течение 60 s. Соотношение атомов цинка к кислороду в приповерхностной области наностержней составило 1.2 : 1 до очистки  $\text{Ag}^+$  и 1.4 : 1 после очистки. Снижение поверхностной концентрации кислородсодержащих и углеродсодержащих примесей в результате обработки пучком  $\text{Ag}^+$  мы наблюдали и ранее при исследованиях наноматериалов на основе ZnO [35]. Таким образом, очевидно, что приповерхностная область наностержней ZnO содержит высокую концентрацию вакансий кислорода.

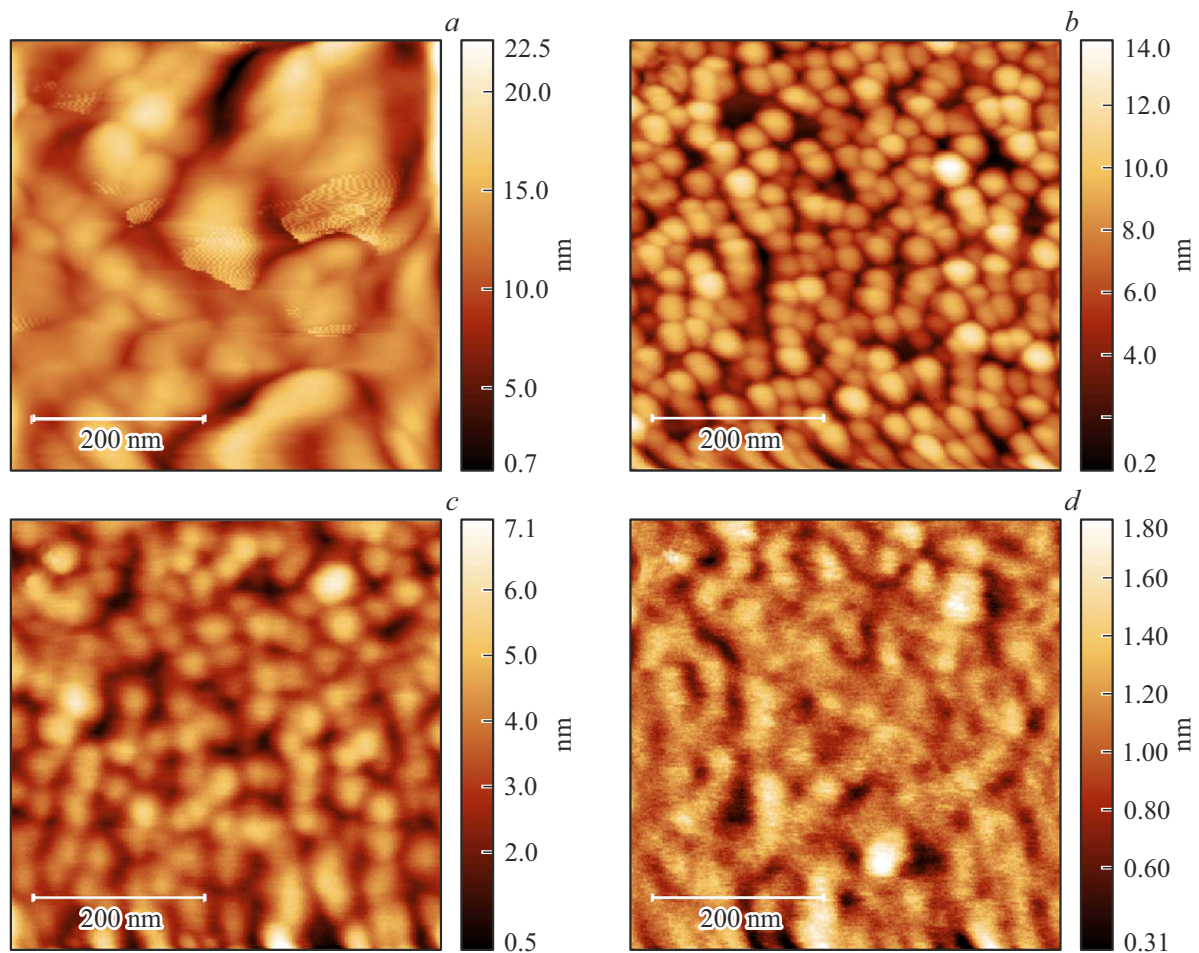
В подробном спектре остовного уровня кислорода O1s (рис. 2, *b*) наблюдается основной пик кислорода в кристаллической решетке оксида цинка ( $\sim 530.9$  eV)

и отчетливый второй пик, который, согласно литературе [36–39], связан с кислородом в адсорбированных OH-группах ( $\sim 532.5$  eV) на поверхности ZnO. Поскольку на РФЭС спектре наблюдается пик остовного уровня углерода, часть спектра O1s должна быть обусловлена также кислородом в адсорбированных соединениях с углеродом ( $\sim 533.5$  eV). Деконволюция спектра O1s проводилась согласно работам [36,37].

Мы предполагаем, что высокая концентрация вакансий кислорода и преобладание атомов цинка в приповерхностном слое ZnO способствуют адсорбции OH-групп. В свою очередь, полученное соотношение атомов цинка и кислорода в большей степени обусловлено процессом отжига образцов при  $500^\circ\text{C}$  после синтеза. Увеличение концентрации OH-групп на поверхности



**Рис. 3.** Оптическая плотность затравочных слоев, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза при вариации длительности нанесения.



**Рис. 4.** АСМ изображения слоев оксида цинка, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза при вариации длительности нанесения, различной толщины: *a* — толщина слоя оксида цинка  $h \approx 130$  nm; *b* — эффективная толщина  $h_{\text{eff}} \approx 19.9$ ; *c* —  $\approx 13.3$ ; *d* —  $\approx 2.6$  nm.

наночастиц ZnO, согласно литературе, приводит к увеличению эффективности фотокатализа ZnO, и соответственно должно способствовать увеличению газоаналитического отклика [40].

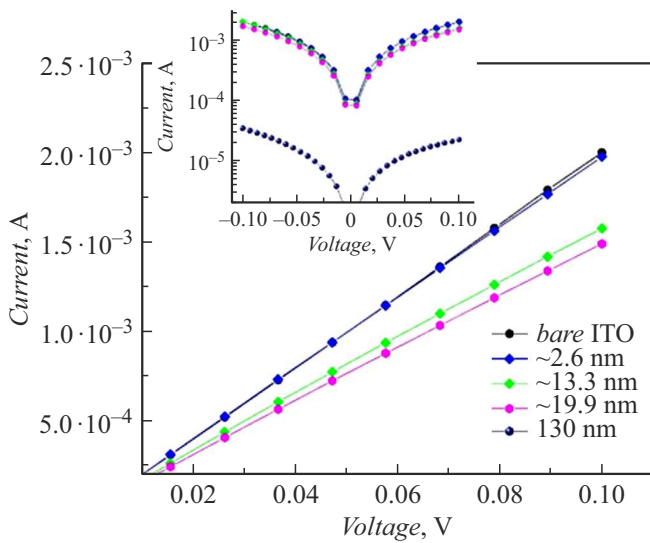
Значение толщины более толстой пленки ZnO, которое определялось с помощью эллипсометрии, составило 130 nm. Для определения эффективной толщины остальных слоев оксида цинка, полученных с помощью ультразвукового спрей-пиролиза при малой длительности распыления аэрозоля, значения оптической плотности (рис. 3) при длине волны 350 nm (что соответствует энергии меньше ширины запрещенной зоны для пленок оксида цинка  $E_g \approx 3.3$  eV) сравнивались со значением оптической плотности толстой пленки известной толщины.

Результаты исследования топологии образцов затравочных слоев методом атомно-силовой микроскопии представлены на рис. 4. Как видно из АСМ изображений, затравочные слои ZnO с эффективной толщиной 13.3 и 19.9 nm (рис. 4, *b, c*) представляют собой кристаллиты ZnO с характерными размерами 30–50 nm и отчетли-

выми границами кристаллитов. Увеличением длительности нанесения затравочного слоя и соответственно толщины в данном диапазоне приводит к незначительному увеличению кристаллитов без существенного изменения морфологии.

Значительное увеличение длительности нанесения (рис. 4, *a*) приводит к разрастанию кристаллитов, наблюдается сплошность пленки. Топология образца с эффективной толщиной 2.6 nm (рис. 4, *d*) представляет собой покрытие с незначительным рельефом, наблюдаются начальные стадии формирования отдельных кристаллитов пленки. Результаты измерения сопротивления затравочного слоя с  $h_{\text{eff}} \approx 2.6$  nm, измеренного с помощью верхнего контакта на основе жидкого зонда, подтверждают несплошность затравочного слоя, поскольку сопротивление практически совпадает с сопротивлением нижнего ИТО электрода (рис. 5).

Увеличение толщины затравочных слоев до значений  $h_{\text{eff}} \approx 13.3$  и  $\approx 19.9$  nm приводит к увеличению сопротивления. Однако увеличение сопротивления незначительно, в то время как дальнейшее увеличение тол-



**Рис. 5.** Вольт-амперные характеристики затравочных слоев ZnO, полученные с использованием нижнего ITO электрода и верхнего электрода на основе жидкого зонда EGaIn.

щины пленки в 6–10 раз до 130 nm приводит к увеличению сопротивления почти на два порядка. Можно предположить, что процесс протекания тока в тонких пленках с  $h_{\text{eff}} \approx 13.3$  и  $\approx 19.9$  nm преимущественно обеспечивается границами зерен, в то время как более значительное увеличение сопротивления для толстой пленки подтверждает ее сплошность.

Высокая газочувствительность адсорбционных газовых сенсоров обеспечивается высокой концентрацией адсорбционных центров на поверхности полупроводника, характерным размером структурного элемента (частицы) сопоставимым с дебаевской длиной экранирования (несколько нанометров), высокой удельной площадью поверхности. Из результатов РЭМ и РФЭС показано, что получаемые в работе наностержни ZnO обладают малым диаметром, а их поверхность содержит высокую концентрацию вакансий, которые служат адсорбционными центрами. Высокая удельная площадь материала необходима для обеспечения быстрой и эффективной диффузии и адсорбции кислорода и затем целевого газа во всем объеме материала для предотвращения путей протекания тока в материале, который не взаимодействует с атмосферой и целевыми газами-аналитами. Поэтому в качестве затравочных слоев ZnO для формирования сенсорного покрытия из наностержней и исследования их газочувствительности использовались слои с толщиной  $\sim 13.3$  и  $\sim 2.6$  nm. Температура нагрева сенсорных платформ выбиралась равной  $150^\circ\text{C}$ , как минимальная рабочая температура современных адсорбционных резистивных газовых сенсоров.

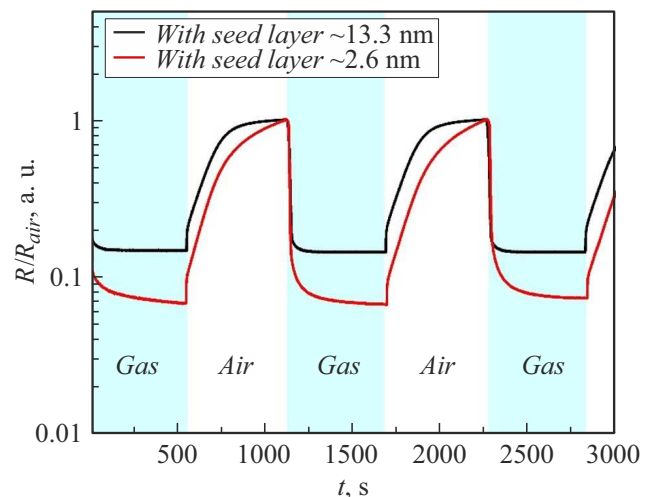
На рис. 6 показан отклик сенсорных покрытий из наностержней с использованием затравочных слоев с эффективной толщиной  $\sim 13.3$  и  $\sim 2.6$  nm, полученных при длительности процесса спрей-пиролиза 5 и 1 min

соответственно, на пары изопропилового спирта. Уменьшение длительности нанесения затравочного приводит к увеличению сенсорного отклика на пары изопропилового спирта.

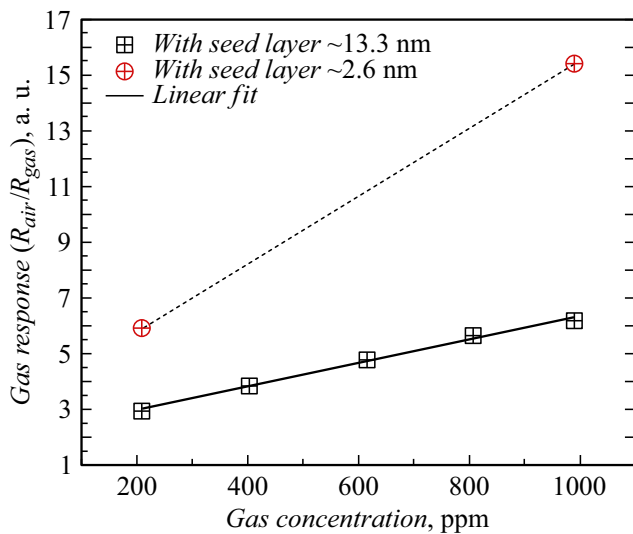
Отклик сенсорного покрытия ( $R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$ ) на пары изопропилового спирта с концентрацией 1000 ppm увеличился с  $\sim 6$  до  $\sim 15$  при уменьшении эффективной толщины затравочного слоя с  $\sim 13.3$  до  $\sim 2.6$  nm или длительности нанесения с 5 до 1 min, при этом увеличение отклика наблюдается во всем диапазоне используемых в измерениях концентраций изопропилового спирта (рис. 7). Следует ожидать, что полученное сенсорное покрытие из наностержней ZnO будет обладать достаточным откликом для практического применения при дальнейшем снижении концентраций газов-аналитов до значений единиц ppm.

Поверхность керамической подложки с встречно-штыревыми электродами представляет собой выступающие зерна (рис.8), которые определяют морфологию покрытия в виде массивов из наностержней ZnO, контактирующих друг с другом (рис. 1, 8, b). Результаты исследования газочувствительности показывают, что увеличение толщины затравочного слоя приводит к уменьшению газоаналитического отклика. Это указывает на протекание тока не только через наностержни, где сопротивление модулируется адсорбцией, но и затравочном слое, доступ к которому адсорбируемых молекул газа ограничен.

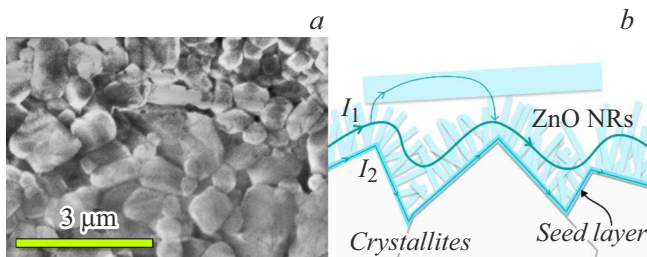
Таким образом, протекающий ток в сенсорном покрытии на керамической подложке можно разделить на ток через наностержни ( $I_1$ ) и ток ( $I_2$ ) через затравоч-



**Рис. 6.** Нормированное изменение сопротивления сенсорных наноструктурированных покрытий из наностержней ZnO, сформированных на затравочных слоях с эффективной толщиной 13.3 и 2.6 nm, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза (в течение 5 и 1 min соответственно) при циклическом воздействии паров изопропилового спирта с концентрацией 1000 ppm. Температура подложки составляла около  $150^\circ\text{C}$ . Напряжение смещения — 5 V.



**Рис. 7.** Концентрационные зависимости откликов газочувствительных наноструктурированных покрытий из наностержней оксида цинка, сформированных на затравочных слоях, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза в течение 5 и 1 мин (с эффективной толщиной 13.3 и 2.6 нм соответственно).



**Рис. 8.** *a* — РЭМ изображение поверхности керамической подложки; *b* — схематическое изображение наностержней ZnO на зернах керамической подложки и возможные пути протекания тока через более крупные наностержни, образованные в объеме раствора.

ный слой (рис. 8, *b*). Измерения тока через затравочный слой с использованием верхнего жидкого зонда указывают на несплошной характер затравочного слоя ZnO при эффективной толщине 2.6 нм. Использование удаленных друг от друга кристаллитов затравочного слоя ограничивает влияние составляющей  $I_2$  на газоаналитический отклик. Как показано на рис. 8, *b*, ток может протекать также через наностержни второго типа, сформированные в объеме раствора, обедненная область которых при адсорбции ионов кислорода незначительна по сравнению с диаметром стержней. Тем не менее данные наностержни шунтируют лишь области между участками покрытия из наностержней, не влияя на общий характер газоаналитического отклика. Это подтверждено измерениями газочувствительности покрытий.

## Заключение

Представленная в работе методика низкотемпературного синтеза обеспечивает получение наностержней оксида цинка с малым диаметром для достижения высокого газоаналитического отклика. Полученные наностержни ZnO с последующим отжигом в воздушной атмосфере при температуре 500°C демонстрируют высокую концентрацию вакансий кислорода в приповерхностной области наностержней и высокую концентрацию адсорбированных гидроксильных групп.

Показано, что уменьшение длительности нанесения затравочного слоя ZnO методом ультразвукового спрей-пиролиза до получения локальных центров последующего роста наностержней приводит к увеличению газоаналитического отклика сенсорного покрытия, в то время как наностержни, сформированные в объеме раствора, на отклик не влияют. Использование керамической подложки с выступающими зернами обеспечивает дополнительные пути протекания тока за счет пересечений между наностержнями ZnO.

Предложен дополнительный способ контроля затравочных слоев по сопротивлению с использованием жидкого зонда на основе индий-галлиевого расплава без необходимости нанесения верхних контактов.

Малое время формирования затравочных центров методом ультразвукового спрей-пиролиза, не требующего вакуума, и простота оборудования низкотемпературного гидротермального метода обеспечивают пригодность представленной методики формирования наноструктурированных покрытий из наностержней ZnO для масштабирования и серийного производства сенсорных покрытий.

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-20162, <https://rscf.ru/project/22-29-20162/> и гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от „14“ Апреля 2023 г. № 19/2022“.

## Благодарность

РФЭС измерения выполнены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ „Физические методы исследования поверхности“ (проект № 93021679).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe. *Catalysis Surveys from Asia*, 7, 63 (2003). DOI: 10.1023/A:1023436725457

- [2] A.M. Andringa, C. Piliago, I. Katsouras, P.W. Blom, D.M.D. Leeuw. *Chem. Mater.*, **26** (1), 773 (2014). DOI: 10.1021/cm4020628
- [3] В.А. Мошников, С.С. Налимова, Б.И. Селезнев. ФТП, **48** (11), 1535 (2014). [V.A. Moshnikov, S.S. Nalimova, B.I. Seleznev. *Semiconductors*, **48** (11), 1499 (2014). DOI: 10.1134/S1063782614110177]
- [4] J. Shin, S.J. Choi, I. Lee, D.Y. Youn, C.O. Park, J.H. Lee, H.L. Tuller, I.D. Kim. *Advanced Functional Mater.*, **23** (19), 2357 (2013). DOI: 10.1002/adfm.201202729
- [5] G. Katwal, M. Paulose, I.A. Rusakova, J.E. Martinez, O.K. Varghese. *Nano Lett.*, **16** (5), 3014 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b05280
- [6] V.V. Sysoev, B.K. Button, K. Wepsiec, S. Dmitriev, A. Kolmakov. *Nano Lett.*, **6** (8), 1584 (2006). DOI: 10.1021/nl060185t
- [7] V.V. Sysoev, J. Goschnick, T. Schneider, E. Strelcov, A. Kolmakov. *Nano Lett.*, **7** (10), 3182 (2007). DOI: 10.1021/nl071815+
- [8] A. Bobkov, A. Varezchnikov, I. Plugin, F.S. Fedorov, V. Trouillet, U. Geckle, M. Sommer, V. Goffman, V. Moshnikov, V. Sysoev. *Sensors*, **19** (19), 4265 (2019). DOI: 10.3390/s19194265
- [9] Y. Lin, K. Kan, W. Song, G. Zhang, L. Dang, Y. Xie, P. Shen, L. Li, K. Shi. *J. Alloys Compounds*, **639**, (2015). DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.03.139
- [10] S.W. Fan, A.K. Srivastava, V.P. Dravid. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 142106 (2009). DOI: 10.1063/1.3243458
- [11] Q. Geng, Z. He, X. Chen, W. Dai, X. Wang. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **188**, 293 (2013). DOI: 10.1016/j.snb.2013.07.001
- [12] L. Han, D. Wang, Y. Lu, T. Jiang, B. Liu, Y. Lin. *J. Phys. Chem. C*, **115** (46), 22939 (2011). DOI: 10.1021/jp206352u
- [13] A.S. Chizhov, M.N. Rumyantseva, R.B. Vasiliev, D.G. Filatova, K.A. Drozdov, I.V. Krylov, A.V. Marchevsky, O.M. Karakulina, A.M. Abakumov, A.M. Gaskov. *Thin Solid Films*, **618**, 253 (2016). DOI: 10.1016/j.tsf.2016.09.029
- [14] E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, M. Ferroni, A. Vomiero, G. Sberveglieri. *Progress in Mater. Sci.*, **54** (1), 1 (2009). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.003
- [15] S. Wang, Z.X. Lin, W.H. Wang, C.L. Kuo, K.C. Hwang, C.C. Hong. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **194**, 1 (2014). DOI: 10.1016/j.snb.2013.12.042
- [16] J.D. Prades, R. Jiménez-Díaz, F. Hernandez-Ramirez, S. Barth, A. Cirera, A. Romano-Rodríguez, S. Mathur, J.R. Morante. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **140** (2), 337 (2009). DOI: 10.1016/j.snb.2009.04.070
- [17] M. Procek, T. Pustelny, A. Stolarczyk. *Nanomaterials*, **6** (12), 227 (2016). DOI: 10.3390/nano6120227
- [18] Y. Sahin, S. Öztürk, N. Kılınc, A. Kösemen, M. Erkovan, Z.Z. Öztürk. *Appl. Surf. Sci.*, **303**, 90 (2014). DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.083
- [19] L. Peng, J. Zhai, D. Wang, Y. Zhang, P. Wang, Q. Zhao, T. Xie. *Sens. Actuator B*, **148**, 66 (2010). DOI: 10.1016/j.snb.2010.04.045
- [20] А.А. Рябко, С.С. Налимова, Д.С. Мазинг, О.А. Корепанов, А.М. Гукетлов, О.А. Александрова, А.И. Максимов, В.А. Мошников, З.В. Шомахов, А.Н. Алешин. *ЖТФ*, **92** (6), 845 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52514.15-22 [A.A. Ryabko, S.S. Nalimova, D.S. Mazing, O.A. Korepanov, A.M. Guketlov, O.A. Aleksandrova, A.I. Maximov, V.A. Moshnikov, Z.V. Shomakhov, A.N. Aleshin. *Tech. Phys.*, **92** (6) 717 (2022). DOI: 10.21883/TP.2022.06.54418.15-22]
- [21] J. Guo, J. Zhang, M. Zhu, D. Ju, H. Xu, B. Cao. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **199**, 339 (2014). DOI: 10.1016/j.snb.2014.04.010
- [22] M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, J.-G. Park, D.-W. Kim, K.J. Choi, J.-H. Lee, S.-H. Hong. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 263103 (2008). DOI: 10.1063/1.3046726
- [23] A. Ejsmont, J. Goscianska. *Materials*, **16** (4), 1641 (2023). DOI: 10.3390/ma16041641
- [24] S. Baruah, J. Dutta. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10**, 013001 (2009). DOI: 10.1088/1468-6996/10/1/013001
- [25] S. Xu, Z.L. Wang. *Nano Research*, **4**, 1013 (2011). DOI: 10.1007/s12274-011-0160-7
- [26] S.F. Wang, T.Y. Tseng, Y.R. Wang, C.Y. Wang, H.C. Lu, W.L. Shih. *Intern. J. Appl. Ceramic Technol.*, **5** (5), 419 (2008). DOI: 10.1111/j.1744-7402.2008.02242.x
- [27] А.А. Рябко, А.И. Максимов, В.А. Мошников. *Вестник НовГУ*, **6** (104), 32 (2017). DOI: 10.34680/2076-8052.2019.4(116).40-43
- [28] S.A. Kadinskaya, V.M. Kondratev, I.K. Kindyushov, O.Y. Koval, D.I. Yakubovsky, A. Kusnetsov, A.I. Lihachev, A.V. Nashchekin, I.K. Akopyan, A.Y. Serov, M.E. Labzovskaya, S.V. Mikushev, B.V. Novikov, I.V. Shtrom, A.D. Bolshakov. *Nanomaterials*, **13** (1), 58 (2023). DOI: 10.3390/nano13010058
- [29] H.E. Unalan, P. Hiralal, N. Rupasinghe, S. Dalal, W. Milne, G. Amaratunga. *Nanotechnology*, **19**, 255608 (2008). DOI: 10.1088/0957-4484/19/25/255608
- [30] C. Chevalier-César, M. Capochichi-Gnambodoe, Y. Leprince-Wang. *Appl. Phys. A*, **115**, 953 (2014). DOI: 10.1007/s00339-013-7908-8
- [31] X.M. Sun, X. Chen, Z.X. Deng, Y.D. Li. *Mater. Chem. Phys.*, **78** (1), 99 (2003). DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00310-3
- [32] N. Permiakov, E. Maraeva, A. Bobkov, R. Mbwanche, V. Moshnikov. *Technologies*, **11** (1), 26 (2023). DOI: 10.3390/technologies11010026
- [33] А.А. Рябко, А.А. Бобков, С.С. Налимова, А.И. Максимов, В.С. Левицкий, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. *ЖТФ*, **92** (5), 758 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.05.52382.314-21 [A.A. Ryabko, A.A. Bobkov, S.S. Nalimova, A.I. Maksimov, V.S. Levitskii, V.A. Moshnikov, E.I. Terukov. *Tech. Phys.*, **67** (5), 644 (2022). DOI: 10.21883/TP.2022.05.53683.314-21]
- [34] S. Iaiche; A. Djelloul. *J. Spectrosc.*, **2015**, 836859 (2015). DOI: 10.1155/2015/836859
- [35] I.A. Pronin, I.A. Averin, A.A. Karmanov, N.D. Yakushova, A.S. Komolov, E.F. Lazneva, M.M. Sychev, V.A. Moshnikov, G. Korotcenkov. *Nanomaterials*, **12**, 1924 (2022). DOI: 10.3390/nano12111924
- [36] M. Kwoka, A. Kulis-Kapuscinska, D. Zappa, E. Comini, J. Szuber. *Nanotechnology*, **31** (46), 465705 (2020). DOI: 10.1088/1361-6528/ab8dec
- [37] R. Al-Gaashani, S. Radiman, A.R. Daud, N. Tabet, Y. Al-Douri. *Ceram. Int.*, **39**, 2283 (2013). DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.08.075



- [38] E. Grånäs, M. Busch, B. Arndt, M. Creutzburg, G.D.L. Semione, J. Gustafson, A. Schaefer, V. Vonk, H. Grönbeck, A. Stierle. *Commun. Chem.*, **4**, 7 (2021).  
DOI: 10.1038/s42004-020-00442-6
- [39] R. Heinhold, M.W. Allen. *J. Mater. Res.*, **27** (17), 2214 (2012).  
DOI: 10.1557/jmr.2012.181
- [40] X. Zhang, J. Qin, Y. Xue, P. Yu, B. Zhang, L. Wang, R. Liu. *Scientific Reports*, **4** (1), 1 (2014).  
DOI: 10.1038/srep04596