

08

## Одиночный нитевидный кристалл теллура как элемент сенсора NO<sub>2</sub>: структура и экспресс-демонстрация чувствительности

© М.Р. Рабаданов<sup>1</sup>, В.В. Кривецкий<sup>2</sup>, А.М. Исмаилов<sup>1</sup>, М.А. Умаханов<sup>1</sup>, М.Х. Рабаданов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: egdada@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 августа 2025 г.

В окончательной редакции 2 сентября 2025 г.

Принято к публикации 3 сентября 2025 г.

Исследованы нитевидные кристаллы (НК) теллура (сплошные и полые) с воспроизводимой морфологией и геометрией, полученные методом испарения теллура в среде водорода. Показана возможность прямой интеграции одиночного НК Те в микроструктуру газового сенсора и проведена экспресс-оценка его отклика на NO<sub>2</sub> при комнатной температуре. Для НК Те разного диаметра (28 и 60 μm) зафиксирован сенсорный отклик: при концентрации 5 ppm чувствительность достигает  $S \approx 10\%$ ; минимальный зарегистрированный порог составляет 0.3 ppm (для НК диаметром 28 μm). Полученные результаты подтверждают перспективность применения одиночных НК Те в миниатюрных газоанализаторах с низким энергопотреблением, причем полые НК Те представляются особенно перспективными благодаря увеличенному отношению поверхности к объему.

**Ключевые слова:** нитевидные кристаллы теллура, газовые сенсоры, диоксид азота (NO<sub>2</sub>), сенсорный отклик.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.02.62063.20474

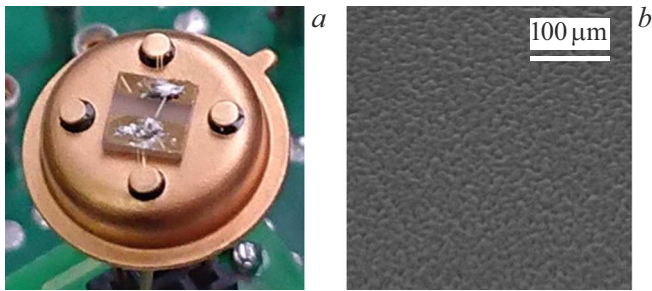
В последние годы растет интерес к созданию высокочувствительных, селективных и энергоэффективных газовых сенсоров (датчиков), способных работать при комнатной температуре, что важно для портативного экологического мониторинга, производственного контроля и неинвазивной медицинской диагностики [1,2]. Традиционные сенсоры на основе оксидов (ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> и др.) для достижения приемлемой кинетики реакций требуют нагрева до температур 200–400 °C [3]. Это не только приводит к высокому энергопотреблению, но и вызывает проблемы с долговременной стабильностью из-за термической деградации и роста зерен в чувствительном слое. Теллур, являющийся полуметаллом-полупроводником *p*-типа с узкой запрещенной зоной  $\sim 0.35$  eV, оказался одним из немногих материалов, позволяющих детектировать широкий спектр токсичных газов (NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, Cl<sub>2</sub>, CO и др.) без нагрева сенсорного элемента [4–14]. Это открывает путь к созданию портативных, носимых и автономных сенсорных систем с ультранизким энергопотреблением, способных работать от миниатюрных источников питания в течение длительного времени [15].

Ранние работы были посвящены пленкам теллура, у которых при комнатной температуре фиксировались устойчивые изменения сопротивления под воздействием окислительных (NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>) и восстановительных (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S) газов [4–6]. Дальнейшие исследования показали, что переход от сплошных пленок теллура к низко-размерным структурам (нитевидные кристаллы (НК) и нанотрубки [7–14], наночастицы [16], 2D-теллур (теллурен) [17]) существенно увеличивает удельную по-

верхность материала, усиливает влияние поверхностных зарядовых состояний и тем самым повышает чувствительность сенсоров, снижая их порог обнаружения.

Несмотря на широкую апробацию традиционных методов синтеза НК Те [18], включая гидротермальный и сольвотермальный синтез, физическое осаждение из газовой фазы, электроосаждение, а также методы растворения и рекристаллизации, их возможности для обеспечения прецизионного контроля морфологии и высокой воспроизводимости во многом уже исчерпаны. Данное ограничение стимулирует поиск и развитие альтернативных технологических подходов, способных обеспечивать стабильный синтез НК Те с точно заданными структурными и размерными характеристиками. Недостаточный контроль над морфологией и воспроизводимостью, присущий традиционным методам синтеза, является ключевым фактором, ограничивающим глубокое и систематическое изучение эксплуатационных характеристик газовых сенсоров на основе НК Те. В связи с этим основной целью настоящей работы является разработка нового метода синтеза — переноса паров теллура в среде водорода. Метод позволяет получать массив НК Те с заданной и воспроизводимой морфологией. В работе представлены результаты прямого интегрирования одиночного НК Те в измерительную микроструктуру и проведена экспресс-оценка его газочувствительных свойств при комнатной температуре.

В работе использовался теллур высокой чистоты марки 6N (99.9999 %) (5N Plus, Канада). НК Те были получены методом термовакuumного испарения теллура в среде водорода [19]. Методика получения НК



**Рис. 1.** *a* — фотография экспериментального образца сенсорной структуры; *b* — СЭМ-изображение боковой поверхности НК Те.

Те предусматривает управление процессом кристаллизации через контроль температуры зоны тигля  $T_2$  и подложки  $T_1$ , температурного перепада между этими зонами  $\Delta T = T_2 - T_1$  и исходного давления водорода  $P(\text{H}_2)$  в реакторе. Морфология НК Те, а также их геометрические размеры исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Leo 1450 (Carl Zeiss, Германия) в режиме вторичных электронов. Кристаллическую структуру изучали на рентгеновском дифрактометре Empyrean Series 2 (PANalytical, Нидерланды) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ). В качестве подложки использовалась микросетка (материал — нихром, диаметр нити  $25 \mu\text{m}$ , размер ячейки  $25 \times 25 \mu\text{m}$ ). Манипуляции и перенос НК диаметром  $10\text{--}100 \mu\text{m}$  выполнялись с помощью микропровода в поле зрения оптического микроскопа.

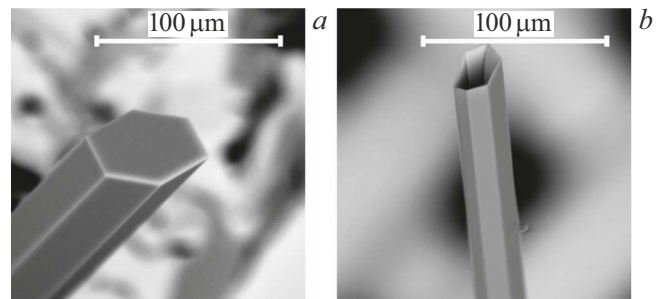
Для сенсорных измерений из массива были отобраны два НК Те, полученных при следующих условиях:  $T_2 = 600^\circ\text{C}$ ,  $T_1 = 430^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 170^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2) = 0.8 \text{ atm}$ . Обозначения: НК Те диаметром  $28 \mu\text{m}$  — образец № 1, НК Те диаметром  $60 \mu\text{m}$  — образец № 2. На рис. 1, *a* показана фотография собранного для исследования образца газового сенсора, основой которого служит корпус КЮЯЛ.431433.018-03 (АО „Завод „Марс“, Россия). В центре корпуса закреплена квадратная подложка из поликора ( $3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}$ ), на поверхности которой методом магнетронного распыления сформированы две параллельные полоски золота, служащие контактными площадками. Между площадками расположен одиночный нитевидный кристалл теллура (чувствительный элемент), прикрепленный к золотым дорожкам с помощью низкотемпературного сплава типа Розе, что исключает термическое повреждение (окисление) кристалла Те. Для подключения образца к измерительной системе каждая золотая площадка соединена с соответствующим выводом корпуса двумя параллельными золотыми проволоками диаметром  $\sim 25 \mu\text{m}$ , приваренными методом ультразвуковой микросварки.

Относительный сенсорный отклик определялся выражением  $S = (R_0 - R_g)/R_0$ , где  $R_0$  — базовое сопротивление в воздухе,  $R_g$  — минимальное сопротивление во время воздействия газа ( $\text{NO}_2$ ). В качестве времени отклика

и времени восстановления брались длительности, за которые электрическое сопротивление сенсора достигало 90% от величины  $R_0$  или  $R_g$  соответственно. Концентрация детектируемого газа (в ppm) снижалась ступенчато:  $5 \rightarrow 2.5 \rightarrow 1.25 \rightarrow 0.7 \rightarrow 0.3 \rightarrow 0$ . Каждый уровень задавался серией коротких импульсов газ–воздух, представлявших собой продувку газовой камеры потоком сухого воздуха  $100 \text{ ml/min}$  с примесью газа в заданной концентрации в течение  $900 \text{ s}$ , затем следовал этап продувки чистым сухим воздухом той же длительности. Потоки для смешения воздуха и газа задавались с помощью высокоточных массовых регуляторов расхода Bronkhorst (Нидерланды). В качестве источника чистого воздуха использовался генератор чистого воздуха ГЧВ 1.2 (ООО „Химэлектроника“, Россия). В качестве источника газа использовалась поверочная газовая смесь в баллоне (ООО „Мониторинг“, Россия).

Метод роста позволяет в широких пределах регулировать пересыщение в системе путем изменения управляемых технологических параметров ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $\Delta T$ ,  $P(\text{H}_2)$ ) и тем самым выбирать оптимальные режимы синтеза НК Те различного размера и морфологии (сплошных/полых). На рис. 2 представлены характерные морфологии нитевидных кристаллов теллура: сплошной НК (*a*) и полый НК в форме микротрубки (*b*). В массиве НК всегда наблюдается разброс размеров, главным образом по диаметру, что связано с локальной неоднородностью подложки. Четкой границы перехода от сплошных к полым НК по технологическим параметрам не выявлено. Установлены лишь режимы, при которых преобладают структуры разных морфологических типов. Характерные размеры НК Те: диаметр  $50 \text{ nm} \text{--} 100 \mu\text{m}$ , длина до  $1.5 \text{ cm}$ , скорость роста  $200 \mu\text{m/min}$  ( $\sim 1.2 \text{ cm/h}$ ), толщина стенки микротрубки  $1\text{--}5 \mu\text{m}$ . На рис. 1, *b* виден развитый микрорельеф поверхности НК Те. Варьируя приведенные выше параметры, его можно целенаправленно модифицировать с целью улучшения сенсорных характеристик.

Для рентгенофазового анализа был сформирован образец из массива параллельно ориентированных НК Те ( $d = 10\text{--}80 \mu\text{m}$ ,  $L \approx 8 \text{ mm}$ ) на стеклянной подложке; пучок направляли вдоль оси кристаллов, вращение образца не применялось. В такой геометрии регистрируются рефлексы (100), (200), (300), а также отражения плос-



**Рис. 2.** Морфология нитевидных кристаллов теллура. *a* — сплошной НК; *b* — полый НК (микротрубка).

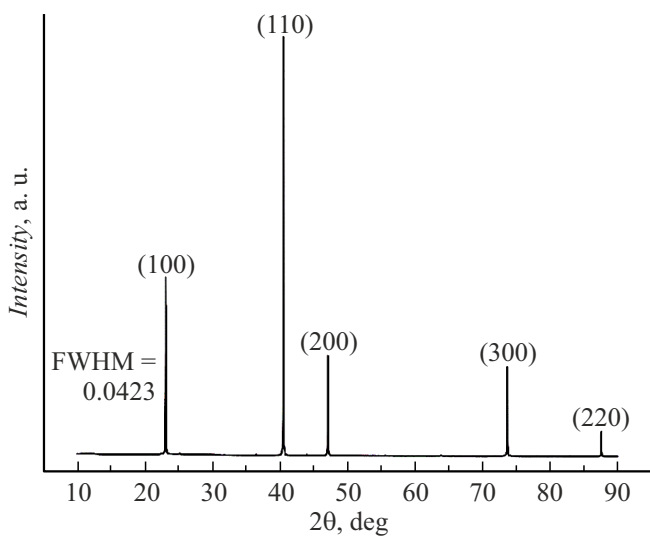


Рис. 3. Рентгенограмма массива НК Те.

кости (110) и (220) из-за произвольного поворота НК вокруг оси  $c$  (рис. 3). Небольшая полуширина главного пика (100)  $\text{FWHM} \approx 0.042^\circ$  ( $2\theta$ ) указывает на высокое кристаллическое качество, превосходящее качество монокристаллов и эпитаксиальных пленок Те [20].

Динамика сопротивления двух сенсорных образцов из одиночных НК Те разного диаметра при напуске детектируемого газа демонстрирует ожидаемый характерный отклик (рис. 4, *a*). Исходное сопротивление  $R_0$  образца № 1 (НК меньшего диаметра) составляет  $\sim 10.3 \text{ k}\Omega$ , тогда как у образца № 2 (НК большего диаметра)  $\sim 4.5 \text{ k}\Omega$ , что подтверждает обратную зависимость  $R_0$  от диаметра НК. При каждом импульсном введении  $\text{NO}_2$  сопротивление падает, поскольку адсорбированная молекула  $\text{NO}_2$  захватывает электрон валентной зоны теллура и концентрация дырок возрастает. Пики от-

клика на одном и том же уровне концентрации  $\text{NO}_2$  повторяются с одинаковой формой и высотой, что указывает на высокую воспроизводимость адсорбционно-десорбционных процессов. В начале опыта наблюдается небольшое снижение  $R_0$ , вероятно связанное с термостабилизацией, а при переходе к низким концентрациям фиксируется умеренный рост базовой линии, что можно отнести к постепенной пассивации поверхности или накоплению кислородсодержащих радикалов. Несмотря на различие абсолютных  $R_0$ , относительная чувствительность  $S = \Delta R/R_0$  у обоих образцов сильно не различается (рис. 4, *b*). В области низких концентраций 0.3–0.7 ppm отклик образца № 2 немного выше. В интервале 1.25–2.5 ppm кривые фактически сходятся, а при высоких концентрациях  $\sim 5 \text{ ppm}$  преимущество переходит к образцу № 1. Обе зависимости близки к квазилинейным, однако в пределах 1.25–5 ppm у образца № 2 проявляется более выраженное „насыщение“, тогда как у тонкого образца сохраняется более крутой прирост. Небольшое преимущество толстых НК при самых малых концентрациях может быть связано с отличиями в дефектности, контактах или статистике активных адсорбционных центров — это требует индивидуальной проверки.

Времена отклика и восстановления сенсоров приведены в таблице.

Сенсоры на основе одиночных НК Те демонстрируют относительно быстрый, стабильный и обратимый отклик для устройств, работающих без дополнительного подогрева, так как времена отклика для обоих образцов для большинства концентраций не превышают 10 min. При этом небольшая относительная погрешность величины сигнала свидетельствует о его стабильности, а времена восстановления, укладываемые в интервал 15 min, — об обратимости.

Таким образом, разработана воспроизводимая технология синтеза НК Те с управляемыми морфологией,

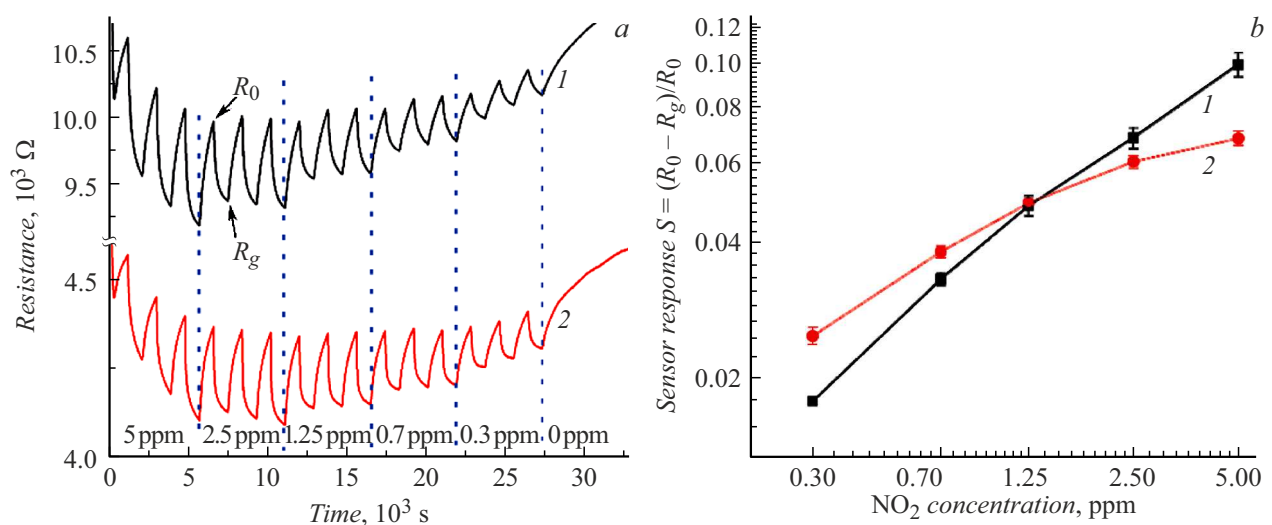


Рис. 4. *a* — временные зависимости сопротивления газовых сенсоров; *b* — зависимость относительного сенсорного отклика  $S$  от концентрации  $\text{NO}_2$  для газовых сенсоров. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

Времена отклика и восстановления сенсоров на основе полых НК Те

Концентрация NO <sub>2</sub> , ppm	Образец № 1		Образец № 2	
	Время отклика, s	Время восстановления, s	Время отклика, s	Время восстановления, s
5	521	683	576	613
2.5	493	756	402	702
1.25	548	779	338	729
0.7	612	791	385	742
0.3	646	825	371	783

размерами, наноструктурой поверхности. Дальнейшие исследования в этой области будут направлены на совершенствование технологии синтеза НК Те с целью преодоления ключевых ограничений материала как сенсора, а именно на сокращение длительного времени восстановления сигнала; повышение стабильности характеристик в условиях переменной влажности; повышение селективности (различение газов внутри одного класса). Наиболее перспективным подходом представляется использование полых НК Те (микротрубок) в качестве сенсорного элемента (рис. 2, б). Преимущество микротрубок Те заключается в увеличенном отношении поверхность/объем по сравнению со сплошными НК, что обеспечивает более высокое удельное значение поверхности для адсорбции/десорбции детектируемого газа.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] L.-X. Ou, M.-Y. Liu, L.-Y. Zhu, D.W. Zhang, H.-L. Lu, *Nano-Micro Lett.*, **14**, 206 (2022). DOI: 10.1007/s40820-022-00956-9
- [2] B. Zong, S. Wu, Y. Yang, Q. Li, T. Tao, S. Mao, *Nano-Micro Lett.*, **17**, 54 (2025). DOI: 10.1007/s40820-024-01543-w
- [3] A. Dey, *Mater. Sci. Eng. B*, **229**, 206 (2018). DOI: 10.1016/j.mseb.2017.12.036
- [4] S. Sen, K.P. Muthe, N. Joshi, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, Jagannath, M. Roy, S.K. Deshpande, J.V. Yakhmi, *Sensors Actuators B*, **98** (2-3), 154 (2004). DOI: 10.1016/j.snb.2003.10.004
- [5] D. Tsiulyanu, A. Tsiulyanu, H.D. Liess, I. Eisele, *Thin Solid Films*, **485** (1-2), 252 (2005). DOI: 10.1016/j.tsf.2005.03.045
- [6] T. Siciliano, M. Di Giulio, M. Tepore, E. Filippo, G. Micocci, A. Tepore, *Sensors Actuators B*, **135** (1), 250 (2008). DOI: 10.1016/j.snb.2008.08.018
- [7] D. Tsiulyanu, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **11**, 1010 (2020). DOI: 10.3762/bjnano.11.85
- [8] S. Sen, M. Sharma, V. Kumar, K.P. Muthe, P.V. Satyam, U.M. Bhatta, M. Roy, N.K. Gaur, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, *Talanta*, **77** (5), 1567 (2009). DOI: 10.1016/j.talanta.2008.09.055
- [9] T. Siciliano, E. Filippo, A. Genga, G. Micocci, M. Siciliano, A. Tepore, *Sensors Actuators B*, **142**, 185 (2009). DOI: 10.1016/j.snb.2009.07.050
- [10] Z. Wang, L. Wang, J. Huang, H. Wang, L. Pan, X. Wei, *J. Mater. Chem.*, **20** (12), 2457 (2010). DOI: 10.1039/b924462j
- [11] Y.C. Her, S.L. Huang, *Nanotechnology*, **24** (21), 215603 (2013). DOI: 10.1088/0957-4484/24/21/215603
- [12] H. So, J. Yoo, K. Ryu, M.H. Yang, K.J. Lee, *Ceram. Int.*, **45** (6), 7226 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.01.003
- [13] T. Siciliano, A. Genga, G. Micocci, M. Siciliano, M. Tepore, A. Tepore, *Sensors Actuators B*, **201**, 138 (2014). DOI: 10.1016/j.snb.2014.04.098
- [14] L. Guan, S. Wang, W. Gu, J. Zhuang, H. Jin, W. Zhang, T. Zhang, J. Wang, *Sensors Actuators B*, **196**, 321 (2014). DOI: 10.1016/j.snb.2014.02.014
- [15] L. Wang, X. Yao, Y. Zhang, G. Luo, B. Wang, X. Yu, *Next Mater.*, **2**, 100092 (2024). DOI: 10.1016/j.nxmater.2023.100092
- [16] S. Yoon, T. Kim, S.-S. Chee, Y. Kim, H. Jung, *Appl. Surf. Sci.*, **684**, 161800 (2025). DOI: 10.1016/j.apsusc.2024.161800
- [17] Y. Je, S.S. Chee, *Electron. Mater. Lett.*, **21** (1), 94 (2025). DOI: 10.1007/s13391-024-00520-0
- [18] H. Zhu, L. Fan, K. Wang, H. Liu, J. Zhang, S. Yan, *Nanomaterials*, **13**, 2057 (2023). DOI: 10.3390/nano13142057
- [19] А.М. Исмаилов, И.М. Шапиев, М.Х. Рабаданов, И.Ш. Алиев, *Письма в ЖТФ*, **41** (2), 64 (2015). [А.М. Ismailov, I.M. Shapiev, M.Kh. Rabadanov, I.Sh. Aliev, *Tech. Phys. Lett.*, **41** (1), 83 (2015). DOI: 10.1134/S1063785015010265]
- [20] М.Р. Рабаданов, А.А. Степуренко, А.Э. Гумметов, А.М. Исмаилов, *ФТП*, **55** (6), 493 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.06.50913.9631 [M.R. Rabadanov, A.A. Stepurenko, A.E. Gummetov, A.M. Ismailov, *Semiconductors*, **55**, 551 (2021). DOI: 10.1134/S1063782621060129].