

УДК 535.34,539.19,541.182,543.554

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ

© 2022 г. А. С. Лагутин^а, *, А. А. Васильев^а

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”
пл. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: lagutin_as@nrcki.ru

Поступила в редакцию 20.05.2021 г.

После доработки 21.06.2021 г.

Принята к публикации 23.08.2021 г.

Рассмотрены основные направления разработок твердотельных газочувствительных датчиков, включающие каталитические сенсоры, в том числе и полупроводниковые, электрохимические и термоэлектрические сенсоры, оптические и акустические газовые датчики. Изложены принципы функционирования, преимущества и недостатки сенсоров каждого типа и показаны их аналитические возможности по селективному детектированию газов.

Ключевые слова: твердотельные сенсоры, чувствительность датчиков, газы-аналиты.

DOI: 10.31857/S0044450222020098

Современная аналитическая химия дает следующее определение химического сенсора: устройство, избирательно реагирующее на данный аналит за счет проходящей химической реакции. Такие сенсоры можно использовать для качественного и количественного определения аналита [1]. Химические сенсоры могут работать на принципах химических реакций, когда аналитический сигнал возникает вследствие химического взаимодействия определяемого компонента с чувствительным слоем, или на физических принципах, когда измеряется физический параметр (отражение или поглощение света, масса и т.д.). Газовые датчики широко используются для определения низких концентраций легковоспламеняющихся, взрывоопасных или токсичных газов [2–4], контроля влажности воздуха [5, 6] и мониторинга загрязнения окружающей среды [7–9].

Исследования и разработка твердотельных газовых сенсоров вызывают огромный интерес благодаря широкому применению в газоаналитических приборах [10, 11]. Потребность в портативном и стационарном газоаналитическом оборудовании продиктована необходимостью обеспечения личной безопасности персонала и безопасности технологических процессов на производствах энергетической, металлургической, химической, топливной, машиностроительной и других отраслей промышленности необходимы новые диагностические датчики транспортных средств для контроля работы двигателя, мониторинга ряда эмиссионных газов (NO, NO₂, CO, CO₂, HC, O₂ и др.) и обнару-

жения высоких уровней загрязнения в салоне транспортного средства [12]. В медицине применение прецизионного контрольно-измерительного газоаналитического оборудования является обязательным, поскольку газовые смеси используются при лечении ряда заболеваний [13, 14], для обеспечения эффективной анестезии [15] и стерилизации инструментов (когда их нельзя подвергать нагреву), а также при проведении диагностики [16–18].

Газовые датчики обычно состоят из преобразователя и активного слоя, который преобразует желаемую химическую реакцию в измеримый электронный сигнал – изменение сопротивления, частоты, тока или напряжения [19, 20]. Производительность газовых датчиков оценивается по таким основным параметрам, как чувствительность, селективность, предел обнаружения, время восстановления и время отклика.

Цель данного обзора – систематизация достижений в области получения новых газочувствительных материалов для создания твердотельных газовых сенсоров и улучшения их аналитических характеристик (номенклатура газов-аналитов, чувствительность, диапазон концентраций, рабочая температура). В заключении сформулированы тенденции дальнейшего развития твердотельных газочувствительных датчиков, которые проявились в последние 10–15 лет.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

Принцип действия терموкаталитических (термохимических) газовых сенсоров основан на измерении теплового эффекта химической реакции окисления газа-аналита кислородом воздуха с помощью термометра сопротивления или термопары [21], при этом каталитическое окисление протекает на поверхности катализатора, которым покрыт терморезистор или спай термопары.

В настоящее время для обнаружения горючих газов активно используются термокаталитические датчики с высокими характеристиками, длительным сроком службы и низкой стоимостью [22], которые производятся такими крупными компаниями, как Honeywell (США), Alpha Sense (Великобритания), Figaro (Япония), Dräger (ФРГ) и др. [10]. Погрешности определения концентраций газа, вызванные низкой селективностью датчиков, чувствительностью к колебаниям температуры окружающей среды, а также нелинейным характером преобразования, существенно ограничивают их использование. Задачи повышения избирательности измерений решаются за счет обеспечения оптимальных условий для процессов катализа, а также за счет применения методов обработки информации с помощью микроконтроллеров.

Для компенсации влияния факторов окружающей среды в дополнение к термодатчику (активному пеллистору), покрытому катализатором, используют такой же пассивный термодатчик, но без катализатора (пассивный или сравнительный пеллистор).

Для инициирования каталитического окисления катализатор должен быть нагрет до определенной температуры, причем эта температура зависит от типа детектируемого газа, и ее оптимизация позволяет в ряде случаев обеспечить селективность каталитической реакции в отношении газа-аналита. Если в качестве термодатчика используется терморезистор, то оба пеллистора имеют двойное функциональное назначение: с одной стороны, они играют роль термометров сопротивления, с другой – нагревателей. Сравнение сопротивлений пеллисторов часто осуществляется с помощью моста Уитстона. Особенностью термокаталитических датчиков является то, что кислород участвует в беспламенном окислении горючего газа на каталитически активной поверхности пеллистора [23].

Близость пеллисторов приводит к их взаимному нагреву, кроме того, происходит лишь частичная компенсация влияния колебаний параметров среды из-за неравенства температурных коэффициентов [21]. Анализ проблемы снижения погрешности измерения термокаталитическими датчиками показал, что основным способом улучшения их характеристик является поддержание постоянной

температуры чувствительного элемента [24, 25]. Например, в работе [25] описан plug-and-play блок для управления полупроводниковыми и термокаталитическими датчиками.

МЕТАЛЛОКСИДНЫЕ СЕНСОРЫ

Резистивные. Среди химических газовых сенсоров наибольшее распространение получили полупроводниковые сенсоры резистивного типа (МОХ-сенсоры), принцип действия которых основан на изменении проводимости ряда широкозонных полупроводников (ZnO , SnO_2 , In_2O_3 и др.) в присутствии различных газов. Поверхность полупроводниковых оксидов обладает высокими адсорбционными свойствами и реакционной способностью. Эти свойства обусловлены наличием свободных электронов в зоне проводимости, поверхностных и объемных кислородных вакансий и активного хемосорбированного кислорода.

В зависимости от типа детектируемого аналита (доноры или акцепторы электронов) и типа проводимости полупроводника сопротивление чувствительного слоя сенсора увеличивается или уменьшается за счет химических реакций между адсорбированными ионами кислорода и газом-аналитом [26]. Детальный обзор механизмов газовой чувствительности оксидов металлов представлен в работах [1, 27–29].

Низкая селективность является главной проблемой при использовании МОХ-сенсоров. Имеется несколько методов повышения их селективности, основными из которых являются следующие: выбор значения рабочей температуры; использование фильтров и поверхностных покрытий; использование многослойных датчиков; химическая модификация каталитическими модификаторами; использование нестационарных режимов измерения электропроводности. Подробный обзор всех перечисленных подходов увеличения селективности и чувствительности МОХ-сенсоров изложен в монографии [3] и обзорах [9, 21, 22, 27].

В качестве чувствительных слоев используют преимущественно оксиды In_2O_3 [30–33], WO_3 [34–36], ZnO [37–39], SnO_2 [40–44], TiO_2 [45, 46], CuO [47, 48], как чистые, так и с различными каталитическими добавками [27, 49], включая углеродные нанотрубки [50] и оксид графена (ГО) [51]. Так, например, гибридный датчик влажности на основе SnO_2 –ГО [52] продемонстрировал изменение емкости от 10^2 до 10^5 пф при вариации относительной влажности в диапазоне 11–97% RH при комнатной температуре (рис. 1). Газочувствительные характеристики некоторых газовых сенсоров приведены в табл. 1.

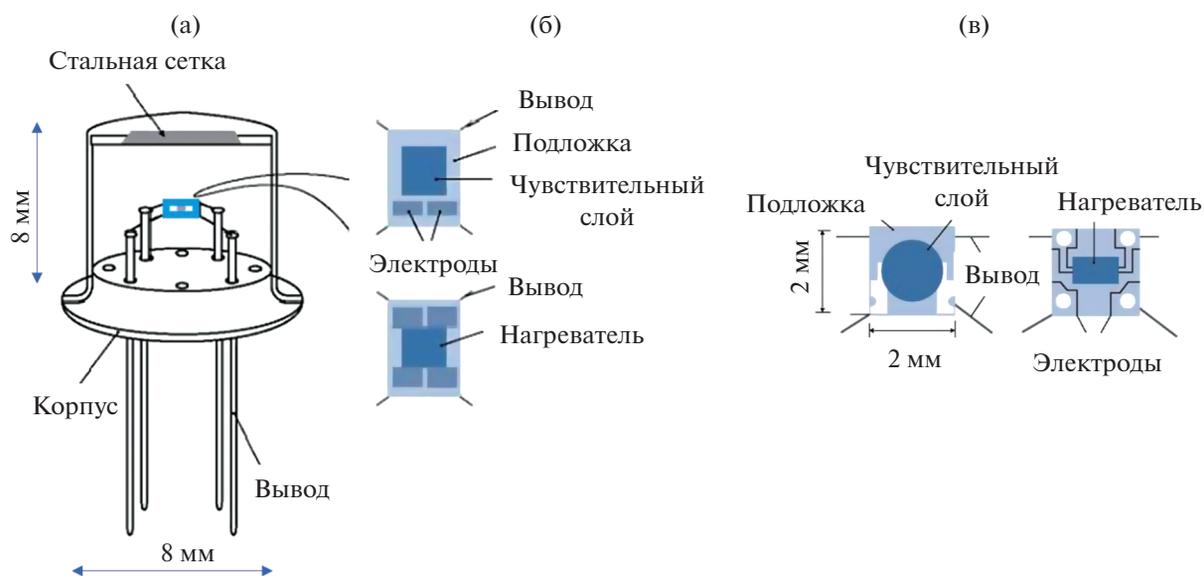


Рис. 1. Внешний вид полупроводникового металлооксидного сенсора в корпусе TO-8 (а) и структура чувствительных элементов сенсоров Figaro (б) и Fis SP3SAQ201E (в).

Полевые транзисторы. В современных сенсорах на основе полевых транзисторов (ПТ) используется принцип действия МДП-транзистора с индуцированным каналом. Он основан на возможности с помощью металлического электрода (затвора) со слоем газочувствительного оксида металла, отделенного от полупроводника (подложки из р-Si) тонким слоем диэлектрика, управлять током стока, протекающим между электродами истока и стока [58]. Помимо изменения тока, изменения других параметров полевого транзистора – порогового напряжения и подпороговой модуляции – также можно применять для идентификации газов-аналитов, в отличие от

кондуктометрических газовых датчиков, где используется только изменение сопротивления чувствительного слоя. Например, в работе [57] объединены управление температурой и напряжением затвора для модуляции газочувствительных свойств нанопроводов SnO₂ (рис. 2).

Рассматривая результаты как идентифицирующий отпечаток пальца, идентификация аналита достигается с помощью статистической процедуры распознавания образов – линейного дискриминантного анализа. Очевидно, что этот интересный метод может быть применен к другим нанопроволочным системам и очень перспективен.

Таблица 1. Примеры аналитических возможностей твердотельных газовых сенсоров на основе оксидов металлов

Газ-аналит	Диапазон определяемых содержаний	Рабочая температура, °С	Чувствительный материал	Литература
NH ₃	100–1000 ppm	25	In ₂ O ₃ /PANI (полианилин)	[32]
H ₂	20–10000 ppm	250	In ₂ O ₃ /PdO _x	[33]
H ₂ S	330 ppb–10 ppm	100	WO ₃	[36]
CH ₄	50–1000 ppm	360–470	SnO ₂ /Pt	[41]
CO(CH ₃) ₂	2–400 ppm	350–425	TiO ₂	[46]
O ₃	100 ppb–1000 ppm	200–400	In ₂ O ₃	[53]
H ₂	50–500 ppm	450	SnO ₂	[54]
NO ₂	1–100 ppm	250	CuO/ZnO	[55]
CO	100–3000 ppm	300–470	SnO ₂ /Pd	[56]
C ₂ H ₅ OH	5–300 ppm	300–360	SnO ₂	[57]

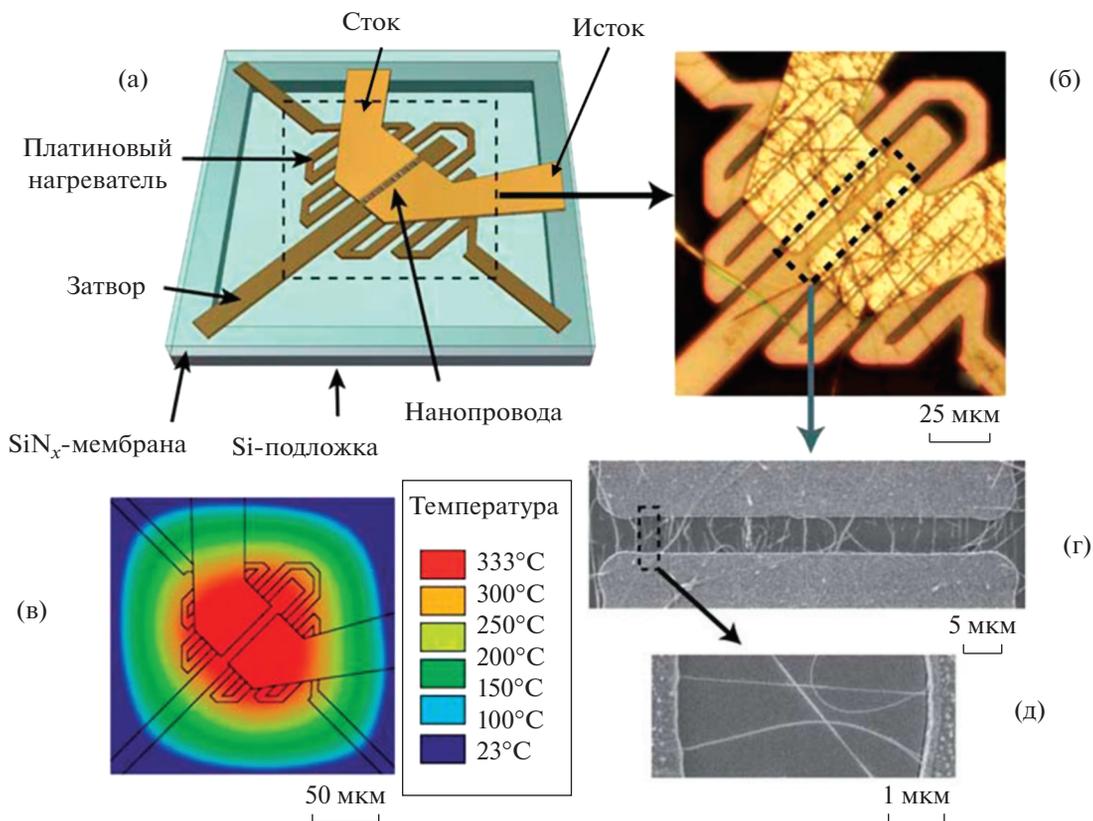


Рис. 2. Схематическое изображение полупроводникового газового сенсора типа “полевой транзистор”. Чувствительный элемент в форме массива нанопроволок расположен на верхней поверхности мембраны в центре нагревателя (а). Оптическое изображение сенсорного устройства (б). Распределение температуры в сенсоре по результатам теплового моделирования (в). Сканирующие электронно-микроскопические изображения центральной части датчика на основе нанопроволок SnO₂: (г) – вид всей активной области датчика, (д) – вид указанной области (повернуто по часовой стрелке на 90), на которой показаны две нанопроволоки SnO₂, соединяющие сток и исток (адаптировано из работы [57]).

Наноматериалы из полупроводниковых оксидов металлов [59] характеризуются большими отношениями поверхности к объему, что способствует их высокой газовой чувствительности, быстрому отклику и небольшому времени восстановления газовых сенсоров [60, 61]. К примеру, ПТ на основе нанопроволок In₂O₃ был использован для определения NO₂ (предел обнаружения 500 ppb) и NH₃ (предел обнаружения 0.02 об. %) [62]. В работе [63] в ПТ с затвором из SnO₂ стоком и истоком служили наноленты SnO₂ : Sb, для NO₂ достигнут предел обнаружения 10 ppb (эпитаксиальные высокоупорядоченные наноленты Sb : SnO₂ были выращены по механизму “пар–жидкость–твердое тело” при температурах от 700 до 1000°C при использовании массового соотношения Sb : SnO₂ 0.15 ± 0.05).

Модификация поверхности наноматериалов с помощью Pd, Pt, Ag или Au используется для улучшения свойств газочувствительных полевых транзисторов. В частности, сенсорные матрицы, декорированные золотом, демонстрируют

более чем на три порядка большую реакцию на воздействие 100 ppb CO в смеси газов при комнатной температуре со временем отклика около 4 с, а предел обнаружения CO равен 500 ppb [64]. Показано [60], что декорирование наночастицами палладия на основе SnO₂ нанопроволок позволило использовать такие сенсоры для определения H₂ в диапазоне концентраций от 10 до 2500 ppb.

Газочувствительные полевые транзисторы и конденсаторы на основе карбида кремния (SiC) используются в условиях высоких температур (до 600°C) и агрессивных сред, например, для контроля сгорания в выхлопных трубах автомобилей, на тепловых электростанциях, в системах мониторинга качества воздуха [65, 66].

В работе [67] показано, что полевой SiC транзистор с затвором из пористого иридия поверх чувствительного слоя из тонкой пленки WO₃ при измерении тока стока в качестве аналитического сигнала дает отклик в 3 мкА на 100 ppb бензола (C₆H₆) при 300°C. Пределы обнаружения бензола, формальдегида и нафталина достигали 0.5 ppb

при 320°C. В работе [68] исследованы МДП-конденсаторы на основе SiC с затвором Pt/TaO_x в широком диапазоне относительной влажности (от 15 до 45% RH). Чувствительность по отношению к водороду составила 1 ppm (при 260°C) и к монооксиду углерода (при 240°C) и достигала 20 ppm для этена при 320°C, причем изменения влажности не влияли на эти показатели.

Газовые датчики на полевых транзисторах имеют следующие важные достоинства: 1) способны работать при комнатной температуре (кондуктометрические датчики обычно работают при 200–400°C); 2) позволяют применять различные чувствительные материалы, тем самым повышая вероятность создания чувствительной поверхности для чувствительного и селективного детектирования аналитов; 3) благодаря очень малым размерам и совместимости с “кремниевой” технологией изготовления они могут быть использованы в составе мультисенсорных матриц [60].

ГАЗОВЫЕ ДАТЧИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ 2D МАТЕРИАЛОВ

Углеродные наноматериалы в основном включают графен и углеродные нанотрубки (УНТ). Графен имеет толщину порядка размера атома, поэтому каждый атом графена можно считать поверхностным атомом и, как следствие, каждый атом может участвовать во взаимодействии с газом, что обуславливает сильный сенсорный отклик такого материала [69]. Принцип действия первого графенового газового датчика заключался в изменении его электропроводности за счет молекул газа, адсорбированных на поверхности графена и действующих как доноры (например, NH₃, CO, этанол) или акцепторы (например, NO₂, H₂O, йод), подобно металлооксидным сенсорам [70]. Принципиальным недостатком сенсоров на основе графена и углеродных наноматериалов вообще является то, что энергия связи с ними хемосорбированной молекулы или атома имеет тот же порядок величины, что и энергия связи C–C. Поэтому попытка десорбировать аналит с поверхности графена с высокой вероятностью приводит к разрушению самого материала. Это обуславливает недолговечность сенсора на основе углеродных наноматериалов.

Новые функциональные наноматериалы на основе графена [71], в том числе оксид графена [72] и восстановленный оксид графена [73], привлекают все большее внимание в силу их высокой чувствительности к различным газам при комнатной температуре: NH₃ (сенсорный отклик около 15 в диапазоне от 6.5 до 600 ppm) [74], NO₂ и O₃ (500 ppm) [75], SO₂ (2000 ppm) [76]. Детальный обзор современного прогресса в применении гра-

фена, его производных и графеноподобных материалов для совершенствования технологий детектирования газов дан в публикациях [77, 78].

Структуру УНТ можно представить в виде цилиндров, состоящих из свернутых графеновых слоев. Углеродные нанотрубки можно разделить на одностенные, состоящие из одного графенового слоя (**ОУНТ**), и многостенные, состоящие из нескольких концентрически расположенных слоев (**МУНТ**) [79]. Высокие адсорбционная способность, удельная поверхность, чувствительность, а также гибкость и возможность функционализации поверхности позволяют использовать УНТ для определения чрезвычайно малых концентраций газов, таких как пары спирта, аммиак, углекислый газ и оксиды азота, приводящих к значительным изменениям емкости и сопротивления УНТ, [50, 80–82]. Известно несколько типов газовых сенсоров на основе УНТ: сорбционные (резистивные), ионизационные, емкостные и датчики с использованием смещения резонансной частоты [49, 83, 84]. Однако неполная обратимость хемосорбции сильно мешает массовому применению таких материалов в качестве сенсоров.

Газовые сенсоры сорбционного типа представляют наиболее многочисленную группу газовых датчиков [85]. При хемосорбции молекула газа отдает или забирает электрон у нанотрубки. Это приводит к изменениям электрических свойств УНТ. Существуют газовые сенсоры на основе чистых однослойных и многослойных УНТ, а также на основе УНТ, модифицированных функциональными группами, металлами, полимерами и оксидами металлов, [50, 85, 86]. Например, в работе [87] сорбционные УНТ-сенсоры использованы для определения NH₃, NO₂ и органических соединений с пределами обнаружения около 40 ppm для NO₂ и около 250 ppm для нитротолуола в диапазоне их концентраций до 100 ppm. Газочувствительные характеристики некоторых газовых сенсоров на основе УНТ приведены в табл. 2.

Дихалькогениды и графеноподобные материалы. В последние годы опубликованы обзоры [93, 94] по 2D-материалам для газовых датчиков. К таким материалам относятся дихалькогениды (MoS₂, WS₂, WSe₂, MoSe₂ и др.), которые проявляют полупроводниковые свойства (обладают прямой или косвенной запрещенной зоной, перестраиваемой в зависимости от количества слоев), а также материалы, состоящие из атомных монослоев: фосфорен (черный фосфор), германен (германий), силицен (кремний) [95]. В обзоре [95] описано использование 2D материалов не только в сенсорах резистивного типа и полевых транзисторах, но также и в импедансных, оптических и кварцевых микробалансных газовых датчиках. В табл. 3 приведены некоторые из наиболее много-

Таблица 2. Примеры аналитических возможностей твердотельных газовых сенсоров на основе углеродных нанотрубок

Газ-аналит	Диапазон определяемых содержаний	Рабочая температура, °С	Чувствительный материал	Литература
O ₂	10 ppm	35	ОУНТ–TiO ₂	[88]
CO	10–50 ppm	150	МУНТ–WO ₃	[89]
NH ₃	60–800 ppm	25	МУНТ–SnO ₂	[90]
H ₂	5–500 ppm	25	МУНТ–Pd–Pt	[91]
NO ₂	0.01–10 ppm	25	ОУНТ	[92]

Таблица 3. Примеры аналитических возможностей твердотельных газовых сенсоров с использованием дихалькогенидов

Материал	Тип сенсора	Аналит	Предел чувствительности	Литература
MoS ₂	Резистивный	NO ₂	120 ppb	[96]
MoS ₂	Полевой транзистор	NO ₂	20 ppb	[97]
WS ₂	Импедансный	Метанол	5.6 ppm	[98]
Фосфорен	Резистивный	NH ₃	5 ppb	[99]

обещающих результатов, полученных при комнатной температуре, а устройство сенсора на основе фосфорена показано на рис. 3.

Молекулы воды, как и другие молекулы газа-аналита, легко адсорбируются на поверхности 2D-материалов и могут разрушать ее. Влияние влажности на реакцию должно быть сведено к минимуму, а достичь этой цели можно с применением фильтров водяных паров или увеличением рабочей температуры сенсоров. Стабильность сенсорного отклика в течение нескольких месяцев является другим решающим фактором для таких датчиков. Халькогениды, как и углеродные материалы, окисляются на воздухе при повышенных температурах, необходимых для десорбции аналита. Например, самый популярный материал этого типа, MoS₂, быстро превращается в оксид при температуре выше 3500°C. Возможно, покрытие 2D материалов оксидом металла или полимерной пленкой в некоторой степени может предотвратить этот процесс [95]. Результативность этой меры при длительной эксплуатации сенсора в течение нескольких месяцев и даже лет вызывает сомнения: эффективно подавить диффузию может только покрытие толщиной более ~10 мкм, однако оно, очевидно, подавляет отклик и к целевому аналиту тоже.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

В основе функционирования сенсоров данного типа лежат электрохимические окислительно-

восстановительные процессы, в которых восстановление (катод) и окисление (анод) разделены пространственно, что позволяет управлять ими не только с помощью варьирования температуры и оптимального выбора катализатора, как в полупроводниковых и термокаталитических сенсорах, но и путем выбора оптимального электродного потенциала. Эта дополнительная возможность позволяет в ряде случаев повысить селективность процесса и соответственно сенсора.

В большинстве случаев используют протон-проводящий полимерный электролит (полимерный мембранный материал Нафтион, высокотемпературный кислородпроводящий электролит – оксид циркония, стабилизированный иттрием, и иногда фторпроводящий электролит – трифторид лантана, легированный фторидом бария или стронция).

В случае применения низкотемпературного полимерного электролита датчик состоит из двух электродов – измерительного (газопроницаемой пленки с нанесенным катализатором из Pt, Pd, Au, Re и др.) и референсного (электрода сравнения). Принцип действия потенциометрических твердотельных сенсоров основан на измерении разности потенциалов между измерительным электродом и электродом сравнения. Ионный протонный поток в твердых электролитах приводит к образованию двойного слоя зарядов и возникновению ЭДС [5], которая в соответствии с законом Нернста пропорциональна логарифму концентрации аналита. Это позволяет установить

однозначное соответствие между ЭДС сенсора и концентрацией аналита.

Наиболее изученными и применяемыми кислородпроводящими (оксидными) твердыми электролитами, обладающими кристаллической структурой, являются материалы на основе оксида циркония, пирохлоры, перовскиты [100]. Уделяется внимание также и фторпроводящим электролитам, например $\text{Me}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{Me} - \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{a Ln} - \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Lu}$) [101].

К преимуществам сенсоров такого типа относятся линейная зависимость выходного сигнала от логарифма концентрации аналита, высокая точность и хорошая воспроизводимость результатов. Однако эта же логарифмическая зависимость является и существенным ограничением: такие сенсоры малопригодны для сравнительно небольших изменений концентрации, например, при необходимости контроля вариации концентрации кислорода в обитаемых помещениях. Их чувствительность и селективность обеспечиваются типом катализаторов, а также подбором рабочих температур сенсора.

Значительное число современных исследований сосредоточено на разработке датчиков на основе электролитов из стабилизированного иттрием циркония (YSZ) и натриевого суперионного проводника (NASICON). Использование NASICON в сочетании с Cr_2O_3 и ZnO-TiO_2 позволило достичь практически линейного в логарифмическом масштабе отклика (-90 мВ/декада) сенсора на аммиак в диапазоне от 50 до 1000 ppm при 350°C , а в сочетании с $\text{Cd}_3\text{O}_2\text{SO}_4$, допированным CdS, достигался отклик -390 мВ/декада при определении Cl_2 при 200°C с очень высокой селективностью в присутствии NO_2 , NH_3 , CH_4 , H_2S и SO_2 [102].

Обнаружение NO при концентрациях на уровне ppm в выхлопных газах представляет большой интерес из-за все более жестких правил выбросов. С этой точки зрения интересны результаты работы [103], где предложены датчики на основе Pt/YSZ, функционирующие в режиме импульсной поляризации. Они показали высокую чувствительность к NO (75 мВ/декада) для диапазона концентраций 5–150 ppm при 420°C в модельной атмосфере 10% O_2 , 3% H_2O абс. в N_2 и скорости потока 1 л/мин.

Пожалуй, самый распространенный сенсор – это лямбда-зонд в автомобилях [104] с твердым электролитом из YSZ-керамики. Как правило, датчик выполняется в виде закрытой с одного конца пробирки из YSZ, внутри и снаружи стенки пробирки покрывают толстопопленочным электродным материалом, содержащим платину, который одновременно является катализатором окислительно-восстановительных электрохими-

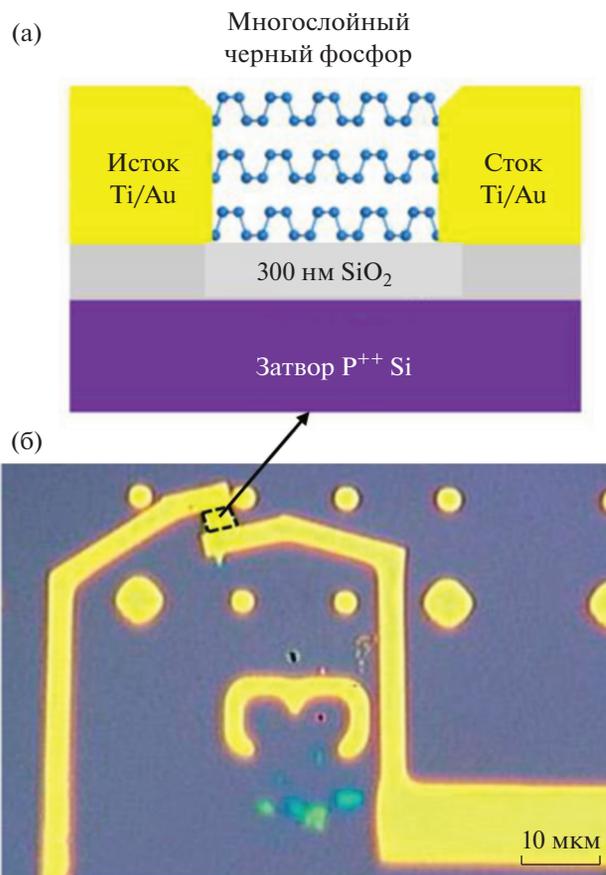


Рис. 3. Схематическая структура (а) и микрофотография газочувствительного полевого транзистора (б) на основе фосфорена (адаптировано из работы [99]).

ческих реакций. Один из электродов омывается горячими выхлопными газами (внешняя сторона датчика), а второй – воздухом из атмосферы (внутренняя сторона датчика) (рис. 4).

Лямбда-зонд обеспечивает эффективное определение концентрации кислорода в отработавших газах после разогрева до температуры выше 300°C . Резкое изменение ЭДС такого сенсора происходит вблизи стехиометрического соотношения расходов воздуха и бензина в двигателе около 14.7), что позволяет эффективно поддерживать оптимальную работу двигателя как на стехиометрических, так и на обедненных смесях, применяемых в настоящее время.

В твердоэлектролитных сенсорах на полевых транзисторах между металлическим контактом затвора транзистора и кремнием нанесен слой твердого электролита, обеспечивающий селективность прибора. Взаимодействие определяемого компонента с материалом затвора вызывает изменение электрического поля в области затвора и, следовательно, порогового потенциала и тока в

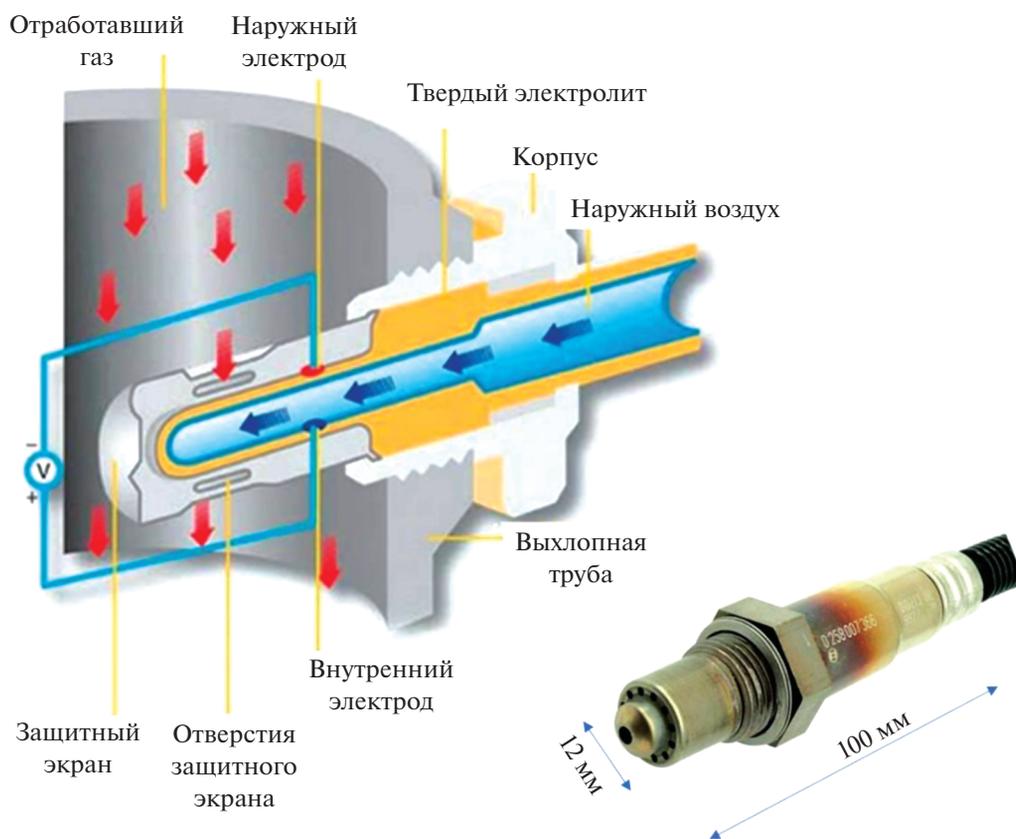


Рис. 4. Внутренняя структура и внешний вид электрохимического датчика кислорода (лямбда-зонда).

транзисторе, что и обуславливает аналитический сигнал (напряжение или емкость).

Применение протонпроводящих твердых электролитов (Нафийон, гидрофосфат циркония и др.) в качестве подзатворного слоя дало возможность ускорить отклик сенсора с палладиевым затвором при комнатной температуре по сравнению с обычными сенсорами водорода на основе МДП-структур (металл/диэлектрик/полупроводник) [105]. Чувствительность к водороду составляла около 120 мВ/декада концентрации, а время отклика не превышало 10 мин.

Разработаны водородные МДП-датчики с твердым электролитом на основе ZrO_2 и CeO_2 и электродами из Pt/Pd, способные работать в широком интервале температур (ZrO_2 — начиная со $100^\circ C$, CeO_2 — начиная с $20^\circ C$) и концентраций водорода (до 1 об. %) с чувствительностью не менее 10 ppb [106]. Они не боятся термоударов, нечувствительны к содержанию в атмосфере CO , CO_2 , H_2O , O_2 , а время отклика составляет 10 с.

В работе [107] для определения концентрации фтора и фторидов при комнатной температуре предложено использовать МДП-структуры со слоем твердого фторпроводящего электролита LaF_3 . В качестве подложки использовали крем-

ний, а в качестве омического контакта применяли слой алюминия. Для определения фторуглеродов при температуре до $500^\circ C$ применяли сенсор на основе монокристаллического SiC. В качестве омического контакта в этом случае наносили слой вольфрама или никеля, защищенного от окисления слоем платины. Среднее значение чувствительности, измеренной в широком интервале концентраций фтора от 0.025 до 10 ppb, составило 28 ± 0.5 мВ/декада, порог детектирования — около 10 ppb.

Недостатками МДП-сенсоров является высокая (помеховая) чувствительность к парам воды, а также склонность к отравлению (необратимому ингибированию) за счет летучих соединений серы и некоторых других органических соединений.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

Термоэлектрические газовые датчики более или менее условно можно разделить на прямые и косвенные [108]. В обоих случаях используется эффект Зеебека, возникающий при наличии разности температур между двумя точками проводника или полупроводникового материала, которая и приводит к разности напряжений между

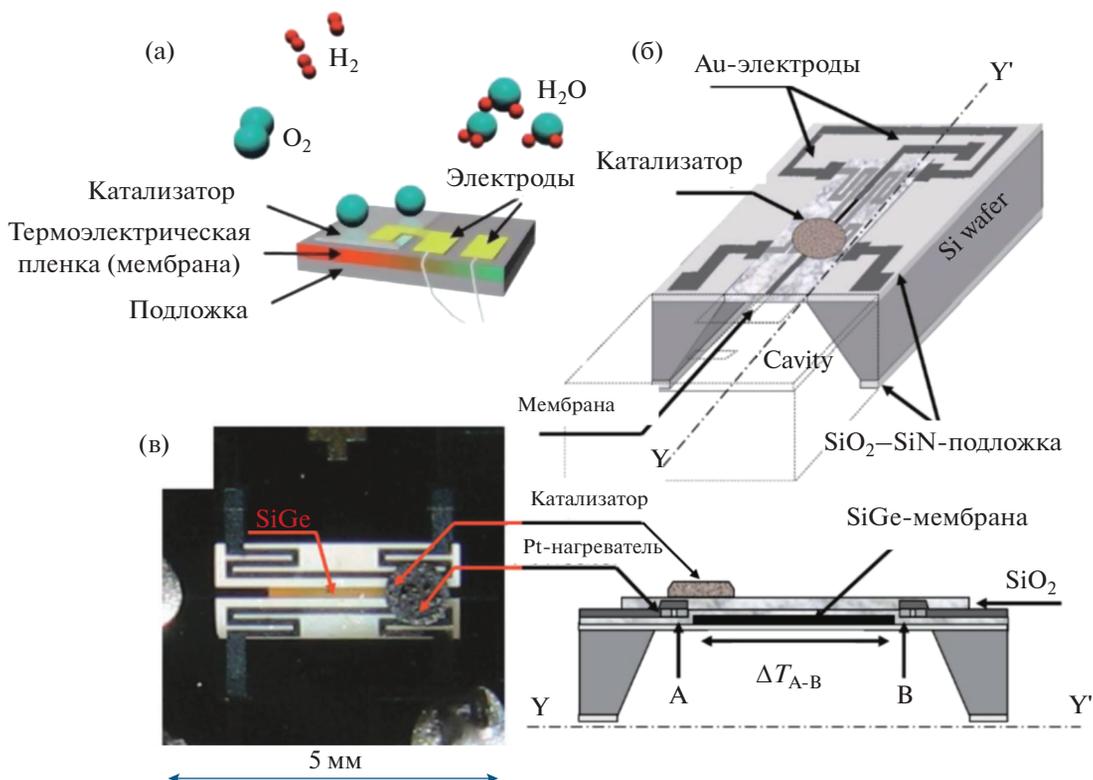


Рис. 5. Принцип действия (а), схема устройства (б) и микрофотография (в) термоэлектрического сенсора (адаптировано из работы [110]).

этимися точками. В косвенных термоэлектрических сенсорах для определения газа-аналита используется тепло экзотермической реакции горючего анализита со слоем катализатора, размещаемого на одном из концов планарного газочувствительного проводника (мембране). В этом функционировании термоэлектрических сенсоров похоже на работу термохимических датчиков пеллисторного типа [1, 2, 19], однако, в отличие от последних, газочувствительным параметром является термоэлектрическая ЭДС.

С помощью косвенных термоэлектрических сенсоров возможно определение водорода [109, 110] и углеводородов [110, 111]. В работе [111] описан компактный газоселективный датчик, созданный по технологии микроэлектромеханических систем, в котором использованы чувствительные слои с катализаторами Pd/Al₂O₃, Pt, Pd, Au/Co₃O₄ и Pt/Al₂O для обнаружения, по мнению авторов, H₂, CO и CH₄ в выдыхаемом человеком воздухе (рис. 5). Сенсорную мембрану изготавливали из SiGe, обладающего превосходными термоэлектрическими свойствами, высокой проводимостью, большим коэффициентом Зеебека и хорошей совместимостью с промышленным комплементарным оксидно-металлическим полупроводниковым процессом (КМОП) изготовления [112, 113]. Газочувствительные характери-

сти изучены для модельной дыхательной газовой смеси 100 ppm H₂, 25 ppm CO, 50 ppm CH₄ и 199 ppm CO₂ в воздухе. Благодаря высокой температуре на катализаторе Pd/Al₂O₃ (320°C) окислялись все три газа, в то время как на Pt, Pd, Au/Co₃O₄ (200°C) окислялись CO и H₂, а на Pt/Al₂O₃ (125°C) – избирательно только H₂. Сенсорный отклик к компонентам смеси, определяемый как $\Delta V = \alpha \Delta T$ (α – коэффициент Зеебека термоэлектрической пленки легированного бором Si_{0.8}Ge_{0.2}), варьировался в диапазоне от 20 до 300 мкВ.

В прямых термоэлектрических датчиках эффект Зеебека измеряется на пластине из газочувствительного материала [114–117], в котором плотность свободных электронов и/или дырок или, другими словами, уровни Ферми непосредственно зависят от изменения концентрации анализируемого газа. Аналогичная ситуация имеет место и в случае кондуктометрических полупроводниковых газовых сенсоров, поскольку в обоих случаях хемосорбция газа-аналита меняет электронную плотность, однако измеряемые величины отличаются. В кондуктометрических сенсорах измеряется сопротивление полупроводникового материала, тогда как в прямых термоэлектрических датчиках измеряется термоэлектрическая

ЭДС и разность температур на концах полупроводниковой подложки, поддерживаемая нагревателем. При этом термоЭДС, в отличие от проводимости, не зависит от геометрии газочувствительной пластины (пленки) [108, 118].

Комбинированный резистивный и термоэлектрический сенсор на основе пленки $\text{BaFe}_{(1-x)-0.01}\text{Al}_{0.01}\text{Ta}_x\text{O}_{3-\delta}$ [119] показал, что коэффициент Зеебека почти линейно зависит от парциального давления кислорода (P_{O_2}) и изменяется в логарифмической шкале с наклоном около -38 мкВ/К на декаду P_{O_2} в диапазоне температур от 600 до 850°C. Термоэлектрический углеводородный датчик для бортовой диагностики катализатора окисления дизельного топлива изготовлен по толстопленочной технологии [120]. Термопары Au–Pt напечатаны на изолирующих сенсорных подложках из Al_2O_3 . В качестве каталитического материала, покрывающего одну сторону датчика, использовали 1 мас. % Pt– Al_2O_3 . Показано, что, применяя девять термопар, можно получить чувствительность к C_3H_6 до 0.1 мкВ/ppm в диапазоне концентраций от 200 до 2350 ppm.

ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

Недисперсионный инфракрасный метод (NDIR) основан на измерении поглощения ИК-излучения газом-аналитом в ИК-области спектра. Конструктивно NDIR-датчик состоит из источника ИК-излучения (светодиод, тепловой источник или, в редких случаях, диодный или квантово-каскадный лазер), измерительной камеры, куда подается тестируемая газовая смесь, и ИК-детектора (фотодиод). При попадании газа в камеру свет с определенной длиной волны, соответствующей полосе поглощения газа-аналита, поглощается, и интенсивность излучения, попадающего в фотоприемник, уменьшается, что приводит к изменению электрического сигнала фотоприемника. Основные преимущества ИК-датчиков газа — это относительная взрывобезопасность, независимость показаний от концентрации кислорода, возможность определять высокие концентрации (до 100 об. %) газов-аналитов. Существенным преимуществом по сравнению с полупроводниковыми и термокаталитическими сенсорами является более высокая селективность при определении концентраций простых молекул (CH_4 , CO_2 , CO) при условии, что в газе отсутствуют более сложные молекулы, чей спектр перекрывается со спектром газа-аналита. Селективное определение более сложных газов возможно с применением методов хемометрики. Недостатками является сравнительно высокий порог детектирования (например, около 0.1 об. % для метана), чувствительность оптической системы к ударам и

вибрации, невозможность определять концентрации неактивных в ИК-области газов (например, водорода).

В настоящее время компании Dynament (Великобритания), Honeywell (США), Alpha Sense (Великобритания), Figaro (Япония) производят целую гамму миниатюрных NDIR-газовых сенсоров. К примеру, Premier-серия датчиков Dynament предназначена для определения таких газов, как метан (концентрация от 0.1 до 100%), пропан, пропилен, пентан, бутан, гексан, этан, этанол, этилен, оксид этилена, изопропанол, уксусная кислота, метанол, бромметан, толуол (до 5 об. %; селективное определение этих газов невозможно), CO_2 (с порогом детектирования от 10 до 200 ppm в зависимости от диапазона концентраций, например от 100 до 2000 ppm [121]). Российская компания ООО «Оптосенс» (Санкт-Петербург) предлагает оптические датчики на метан и углекислый газ (концентрация от 0.1 до 100% и от 0.01 до 10000 ppm соответственно) с ультранизким энергопотреблением (~30 мА) с полностью цифровым или цифро-аналоговым интерфейсом, работающие в широком диапазоне температур [122] (рис. 6).

Волоконно-оптические датчики состоят из чувствительного слоя, оптического волокна и подложки. Оптическое волокно закрепляется на подложке, чтобы частично подвергнуть чувствительный слой (мембрану) воздействию света. Чувствительная мембрана помещается над волокном, где и происходит взаимодействие между анализируемым веществом и чувствительным слоем. Газы-аналиты адсорбируются этим слоем, что приводит к изменениям его оптических характеристик (коэффициент преломления, коэффициент пропускания).

Пример. В работе [123] изучена чувствительность датчика с мембраной на основе наночастиц ZnO к ацетону, аммиаку и этанолу в диапазоне концентраций от 50 до 250 ppm. Показано, что в этом интервале относительное изменение интенсивности излучения для спектральной линии 680 нм варьируется от 2 до 12%.

АКУСТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

К настоящему времени исследовано несколько типов акустических газовых датчиков, основными из которых являются сенсоры с применением поверхностных акустических волн и кварцевых микровесов [19, 20, 124].

Датчики на поверхностных акустических волнах относятся к классу микроэлектромеханических систем, в которых используется модуляция поверхностных акустических волн при взаимодействии с материалом, помещенным вблизи поверхности пьезоэлектрической подложки. По-



Рис. 6. Внутреннее строение оптического недисперсионного инфракрасного сенсора (адаптировано из работы [122]).

верх подложки наносятся два гребневых преобразователя: первый конвертирует электрический сигнал в акустические волны, второй преобразовывает эту волну обратно в электрический сигнал (рис. 7). Изменения в амплитуде, фазе, частоте между входным и выходным электрическими сигналами используются для определения свойств определяемого газа.

Пример. В качестве датчика на аммиак в работе [125] использовали резонатор поверхностной акустической волны (ПАКВ) с композитной пленкой ZnO/SiO_2 . Композитные пленки были нанесены на поверхность ПАКВ-устройств зольгель-методом. Датчик с отношением $ZnO-SiO_2$ 1 : 2 показал наилучшие характеристики, его отклик (сдвиг частоты) составил 1.132 кГц при 10 ppm NH_3 , что значительно выше, чем для чистой пленки ZnO . Датчик обладает хорошей селективностью, обратимостью и стабильностью при комнатной температуре.

Кварцевые микровесы (quartz crystal microbalance) – инструмент измерения массы, принцип работы которого основан на зависимости частоты колебаний кварцевого резонатора (датчика мик-

ровесов) от массы вещества, нанесенного на его поверхность. При изменении массы на поверхности кристалла из-за адсорбции аналита изменяется резонансная частота кристалла, которая может коррелировать с его концентрацией.

Пример. В работе [126] изучен газовый датчик с чувствительным слоем из алмазного порошка, нанесенным методом струйной печати. Датчик подвергали воздействию низкой концентрации аммиака, паров ацетона и различных уровней влажности. Исследованы импедансные характеристики на собственной резонансной частоте, равной 10 МГц. Для аммиака (50 ppm) наблюдали сдвиг частоты на 38 Гц, а для паров ацетона (1 об. %) – на 120 Гц. Датчик также чувствителен к влажности, частотные сдвиги 63 и 147 Гц получены при изменении относительной влажности от 0% RH до 50% RH и 75% RH соответственно.

Таким образом, химические газовые сенсоры дают возможность определять концентрации химического компонента в смеси газов и относятся

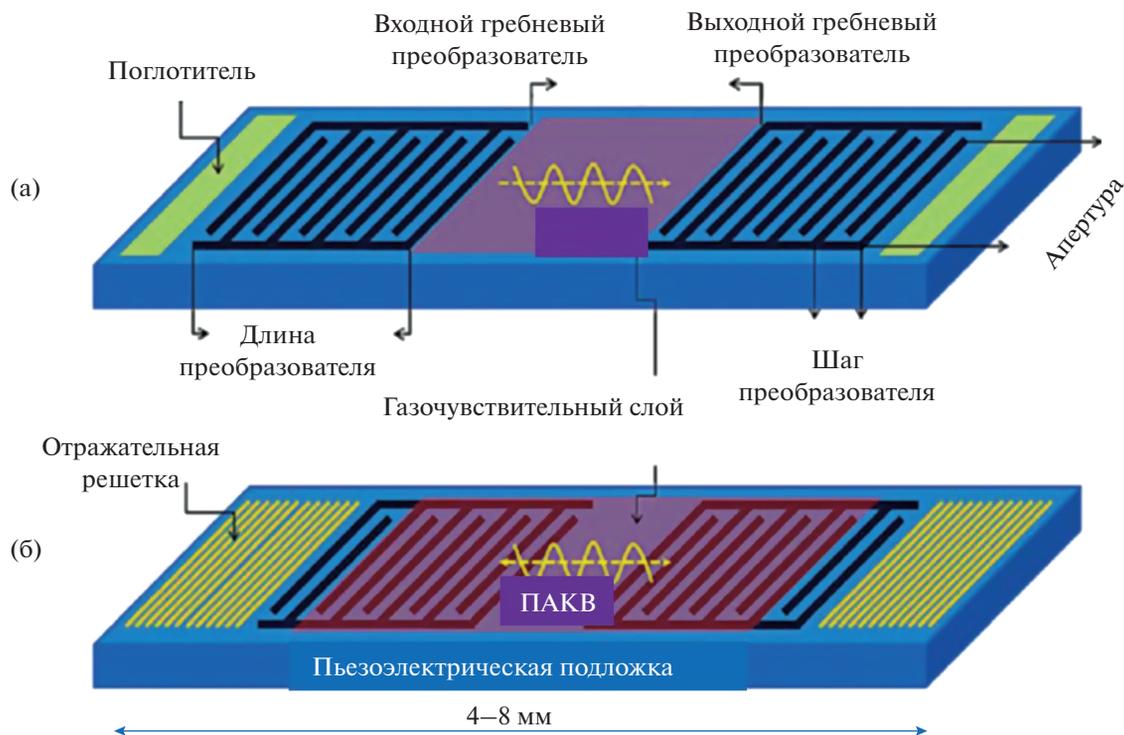


Рис. 7. Схемы газочувствительных устройств на поверхностных акустических волнах двух типов: (а) — линия задержки, (б) — резонатор (адаптировано из работы [77]).

к числу устройств, определяющих развитие современной аналитической химии. По оценке компании Yole Development (Франция) [127], в 2018 г. наибольшая доля (44%) на рынке газовых сенсоров представлена электрохимическими датчиками. Следующими по объему использования являются металлооксидные (38%) и инфракрасные (15%) датчики, все прочие типы сенсоров в совокупности составляют долю чуть более 3%. Твердотельные газовые сенсоры представляют один из классов химических сенсоров, которые формируют аналитический сигнал, несущий информацию о концентрации аналита. Этот процесс осуществляется либо с использованием хемосорбционных материалов (катализаторы, металлооксиды, 1D и 2D материалы), либо путем регистрации изменений физических характеристик чувствительного материала — спектра поглощения света, коэффициента поглощения, фотолюминесценции, смещения резонансных частот поверхностных акустических волн и т.д. В отличие от сенсоров физических величин, таких как акселерометры, расходомеры, температурные датчики и пр., которые отслеживают изменения одной переменной, газовый анализ гораздо сложнее из-за двух основных проблем. Это — перекрестная чувствительность и низкая селективность: газовые датчики всегда обнаруживают газы в зависимости от их химических свойств, например, окислительно-восстановительных. На газо-

вый датчик при анализе смеси близких по свойствам газов будут воздействовать и нецелевые газы, которые имеют сходные химические характеристики. Основные направления в разработках твердотельных газовых сенсоров могут быть кратко сформулированы следующим образом.

1. Создание интеллектуальных сенсорных модулей, предназначенных для определения текущей концентрации газообразных веществ в воздухе и передачи данных измерений в цифровом виде, работающих при комнатной (или вблизи нее) температуре. Кроме того, они должны иметь малый объем, быть достаточно селективными, дешевыми и легко совместимыми с интегральными схемами. Имеется несколько подходов, способствующих решению указанной задачи:

- использование в качестве основания подложки или мембраны из нанопористых материалов;
- формирование чувствительных слоев газового сенсора с большой удельной поверхностью на основе 1D–3D наноструктур;
- химическая модификация каталитическими материалами и соединениями;
- использование чувствительных слоев, отклики которых изменяются в зависимости от концентрации аналитов и рабочей температуры устройства.

Все это в совокупности позволит увеличить чувствительность и селективность отклика к анализам, снизить потребляемую мощность и т.д.

2. Проблемы определения газов-аналитов, такие как низкая точность и перекрестная чувствительность, могут быть решены с помощью сенсорных матриц, элементы которых основаны на различных технологиях детектирования газов (полупроводниковые, оптические, электрохимические) и различных газочувствительных материалах. Основной принцип заключается в том, что матрица газовых датчиков генерирует различные сигналы, реагирующие на различные газы-аналиты, формируя в результате уникальный отпечаток газа. Для того чтобы отпечаток газа был легко идентифицируемым, выбор чувствительных материалов в матрице датчиков имеет решающее значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamtrall P.* Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. 144 с.
2. *Yamazoe N.* Toward innovations of gas sensor technology // *Sens. Actuators B.* 2005. V. 108. № 1. P. 2.
3. *Semiconductor Gas Sensors.* 2nd Ed. / Eds. Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. Cambridge: Woodhead Publishing, 2020. 510 p.
4. *Korotcenkov G.* Chemical Sensors: Fundamentals of Sensing Materials. V. 1. General Approaches. N.Y.: Momentum Press, 2010. 380 p.
5. *Korotcenkov G.* Handbook of Humidity Measurement. V. 2. Electronic and Electrical Humidity Sensors. New York: CRC Press, 2019. 405 p.
6. *Blank T., Eksperiandova L., Belikov K.* Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review // *Sens. Actuators B.* 2016. V. 228. P. 416.
7. *Sensor Systems for Environmental Monitoring.* V. 2. Environmental Monitoring / Ed. Campbell M. Amsterdam: Springer, 1997. 376 p.
8. *Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonja A., Binions R.* Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring // *Sensors.* 2010. V. 10. P. 5469.
9. *Dey S., Dhal G.C.* Materials progress in the control of CO and CO₂ emission at ambient conditions: An overview // *Mater. Sci. Energy Technol.* 2019. V. 2. P. 607.
10. *Gas Sensor Market Size, Share & Trends Analysis Report by product, 2021–2028.* Grand View Research Report. 2021. Report ID 978-1-68038-083. 210 p. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/gas-sensors-market> (25.03.2021).
11. *Degler D., Allmendinger F., Barsan N.* Ceramic sensors for industrial applications / Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Amsterdam: Elsevier, 2020. P. 37.
12. *Neri G.* First fifty years of chemoresistive gas sensors // *Chemosensors.* 2015. V. 3. Article ID 3010001.
13. *Berganza C.J., Zhang J.H.* The role of helium gas in medicine // *Med. Gas Res.* 2013. V. 3. № 1. Article ID 18.
14. *Bocci V., Zanardi J., Travagli V.* Oxygen/ozone as a medical gas mixture. A critical evaluation of the various methods clarifies positive and negative aspects // *Med. Gas Res.* 2011. V. 1. № 1. Article ID 6.
15. *Rushman G.B., Davis N.H., Atkinson R.S.* A Short History of Anaesthesia: The First 150 Years. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. 218 p.
16. *Kononov A., Korotetsky B., Jahatspanian I., Gubal A., Vasiliev A., Arseniev A., Nefedov A., Barchuk A., Gorbunov I., Kozyrev K., Rassadina A., Iakovleva E., Sil-lanpää M., Safaei Z., Ivanenko N., Stolyarova N., Chuchina V., Ganeev A.* Online breath analysis using metal oxide semiconductor sensors (electronic nose) for diagnosis of lung cancer // *J. Breath Res.* 2020. V. 14. № 10. P. 016004.
17. *Мухамедиева Л.Н., Царьков Д.С., Озеров Д.С., Григорьев Г.Ю., Лагутин А.С., Набиев Ш.Ш., Васильев А.А., Малашевич С.В., Ставровский Д.Б.* Биомаркеры оксидативного стресса в выдыхаемом воздухе здорового человека и перспективные методы их анализа в условиях космического полета // *Авиакосмическая и экологическая медицина.* 2020. Т. 54. № 3. С. 5.
18. *Aroutiounian V.M.* Metal oxide gas biomarkers of diseases for medical and health applications // *Biomed. J. Sci. Tech. Res.* 2020. V. 22. P. 22328.
19. *Yunusa Z., Hamidon M.N., Kaiser A., Awang Z.* Gas sensors: A Review // *Sens. Transducers.* 2014. V. 168. P. 61.
20. *Nazemi H., Joseph A., Park J., Emadi A.* Advanced micro- and nano-gas sensor technology: A review // *Sensors.* 2019. V. 19. Article ID 1285.
21. *Hübert T., Boon Brett L., Palmisano V., Bader M.A.* Developments in gas sensor technology for hydrogen safety // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. № 35. P. 20474.
22. *IDTechEx Report 2017. Environmental gas sensors 2017–2027.* 500 p. <https://www.idtechex.com/en/research-report/environmental-gas-sensors-2017-2027/500> (25.04.2021).
23. *Карпов Е.Ф., Буренберг И.Э., Басовский Б.И.* Автоматическая газовая защита и контроль рудничной атмосферы. М.: Недра, 1984. 285 с.
24. *Karpova E., Mironov S., Suchkov A., Karelin A., Karpov E.E., Karpov E.F.* Increase of catalytic sensors stability // *Sens. Actuators B: Chem.* 2014. V. 197. P. 358.
25. *Vasiliev A., Merzlikin S., Shakhnovich I., Sokolov A., Agafonov P.* Plug-and-play electronic unit for MOS and thermocatalytic gas sensors // *Proceedings.* 2017. V. 1. P. 603.
26. *Yamazoe N., Shimanoe K.* Receptor function and response of semiconductor gas sensor // *J. Sens.* 2009. Article ID 875704.
27. *Bochenkov V.E., Sergeev G.B.* Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures / *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications.* V. 3 / Eds. Ahmod Umar, Yoon-Bong Hahn. Valencia, California: American Scientific Publishers, 2010. P. 31.
28. *Yamazoe N., Shimanoe K.* Fundamentals of semiconductor gas sensors / *Semiconductor Gas Sensors.* 2nd

- Ed. / Eds. Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. N.Y.: Woodhead Publishing, 2020. P. 4.
29. Barsan N., Huebner M., Weimar U. Conduction mechanism in semiconducting metal oxide sensing films: Impact on transduction / *Semiconductor Gas Sensors*. 2nd Ed. Eds. Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. N.Y.: Woodhead Publishing, 2020. P. 39.
30. Обвинцева Л.А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде // *Рос. хим. журн.* 2008. Т. LII. № 2. С. 114.
31. Arsent'ev M.Y., Kalinina M.V., Koval'ko N., Simonenko T.L., Morozova L.V., Tikhonov P. A., Shilova O.A. Synthesis and sensor characteristics of nanoscale thin films in the In_2O_3 – SnO_2 and Y_2O_3 – TbO_x (CeO_x) systems // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2020. V. 11. № 2. P. 441.
32. Nie O., Pang Z., Lu H., Cai Y. Ammonia gas sensors based on In_2O_3 /PANI hetero-nanofibers operating at room temperature // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2016. V. 7. № 1. P. 1312.
33. Inyawilert K., Wisitsoraat A., Liewhiran C., Tuantranont A., Phanichphant S. H_2 gas sensor based on PdO_x -doped In_2O_3 nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis // *Appl. Surface Sci.* 2018. V. 475. P. 191.
34. Staerz A., Somacescu S., Mauro M., Russ T., Weimar U., Barsan N. WO_3 based gas sensors // *Proceedings*. 2018. V. 2. Article ID 826.
35. Xing R., Du Y., Zhao X. Gas sensor based on 3-D WO_3 inverse opal: Design and applications // *Sensors*. 2017. V. 17. Article ID 710.
36. Li Z.H., Xie J., Hu X.D., Chen C., Xie L. Ultra-sensitive H_2S gas sensor based on WO_3 nanocubes with low operating temperature // *Mater. Sci. Forum.* 2018. V. 939. P. 133.
37. Kumar R., Al-Dossary O., Kumar G., Umar A. Zinc oxide nanostructures for NO_2 gas—sensor applications: A review // *Nano-Micro Lett.* 2015. V. 7. P. 97.
38. Qi J., Zhang H., Lu S., Li X., Zhang Y. High performance indium-doped ZnO gas sensor // *J. Nanomater.* 2015. Article ID 954747.
39. Yu Z., Gao J., Xu L., Liu T., Wang X., Suo H., Zhao C. Fabrication of lettuce-like ZnO gas sensor with enhanced H_2S gas sensitivity // *Crystals*. 2020. V. 10. № 3. P. 145.
40. Comini E., Faglia G., Sberveglieri G. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. № 10. P. 1869.
41. Fedorenko G., Oleksenko L., Maksymovych N., Ripko O. Semiconductor gas sensors based on Pd/SnO_2 nanomaterials for methane detection in air // *Nanoscale Res. Lett.* 2017. V. 12. Article ID 329.
42. Чегерева К.Л., Шапошник А.В., Москалев П.В., Звягин А.А. Селективное определение угарного газа единичным металлоксидным сенсором // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. № 4. С. 76.
43. Efimov A., Volkov I., Varfolomeev A., Vasiliev A. Tin oxide nanoparticles produced by spark ablation: synthesis and gas sensing properties // *Oriental J. Chem.* 2016. V. 32. № 6. P. 2909.
44. Pavelko R.G., Vasiliev A.A., Llobet E., Gisper-Guirado F., Barrabes N., Llorca J., Sevastyanov V. Crystallite growth kinetics of highly pure nanocrystalline tin dioxide: the effect of palladium doping // *Mater. Chem. Phys.* 2010. V. 121. № 1-2. P. 267.
45. Rzaiz J.M., Abass A.M. Review on: TiO_2 thin film as a metal oxide gas sensor // *J. Chem. Rev.* 2020. V. 2. P. 114.
46. Maziarz W., Kusior A., Trenczek-Zajac A. Nanostructured TiO_2 -based gas sensors with enhanced sensitivity to reducing gases // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2016. V. 7. P. 1718.
47. Sihar N., Tiong T.Y., Dee C.F., Ooi P.C., Mohamed M.A., Majlis B.Y. Ultraviolet light-assisted copper oxide nanowires hydrogen gas sensor // *Nanoscale Res. Lett.* 2018. V. 13. Article ID 150.
48. Ayeshe A.I., Alyafei A.A., Anjum R.S., Mohamed R.M., Abuharb M.B., Salah B., El Muraikhi M. Production of sensitive gas sensors using CuO/SnO_2 nanoparticles // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2019. V. 125. Article ID 550.
49. *Semiconductor Gas Sensors / Eds.* Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. N.Y.: Woodhead Publishing, 2013. 552 p.
50. Seesaard T., Kerdcharoen T., Wongchoosuk C. Hybrid materials with carbon nanotubes for gas sensing / *Semiconducting Gas Sensors*. 2nd Ed. / Eds. Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. N.Y.: Woodhead Publishing, 2020. P. 186.
51. Sun D., Luo Y., Debliquy M., Zhang C. Graphene-enhanced metal oxide gas sensors at room temperature: A review // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. V. 91. P. 2832.
52. Zhang D., Chang H., Li P., Liu R., Xue Q. Fabrication and characterization of an ultrasensitive humidity sensor based on metal oxide/graphene hybrid nanocomposite // *Sens. Actuators B*. 2016. V. 225. P. 233.
53. Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B. K. In_2O_3 - and SnO_2 -based thin film ozone sensors: Fundamentals // *J. Sens.* 2016. Article ID 3816094.
54. Vasiliev A.A., Varfolomeev A.E., Volkov I.A., Simonenko N.P., Arsenov P.V., Vlasov I.S., Ivanov V.V., Pisyakov A.V., Lagutin A.S., Jahatspanian I.E., Maeder T. Reducing humidity response of gas sensors for medical applications: Use of spark discharge synthesis of metal oxide nanoparticles // *Sensors*. 2018. V. 18. № 8. P. 2600.
55. Han T.H., Bak S.Y., Kim S., Lee S.H., Han Y.J., Yi M. Decoration of CuO NWs gas sensor with ZnO NPs for improving NO_2 sensing characteristics // *Sensors*. 2021. V. 21. Article ID 2103.
56. Васильев А.А., Лагутин А.С., Набиев Ш.Ш. Оптимизация катализаторов окисления СО для термokatалитических и полупроводниковых газовых сенсоров // *Журн. неорг. химии*. 2020. Т. 65. № 12. С. 1710. (Vasil'ev A.A., Lagutin A.S., Nabiev Sh.Sh. Optimization of CO oxidation catalysts for thermocatalytic and semiconducting gas sensors // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 12. P. 1948.)
57. Dattoli E.N., Davydov A.V., Benkstein K.D. Tin oxide nanowire sensor with integrated temperature and gate control for multi-gas recognition // *Nanoscale*. 2012. V. 4. P. 1760.

58. *Feng P., Shao F., Shi Y., Wan Q.* Gas sensors based on semiconducting nanowire field-effect transistors // *Sensors*. 2014. V. 14. № 9. P. 17406.
59. *Zappa D., Bertuna A., Comini E., Kaur N., Poli N., Sberveglieri V., Sberveglieri G.* Metal oxide nanostructures: preparation, characterization and functional applications as chemical sensors // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. V. 8. P. 1205.
60. *Zeng Z., Wang K., Zhang Z., Chen J., Zhou W.* The detection of H₂S at room temperature by using individual indium oxide nanowire transistors // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. № 4. Article ID 045503.
61. *Tseng A.C., Lynall D., Savelyev I., Blumin M., Wang S.* Sensing responses based on transfer characteristics of InAs nanowire field-effect transistors // *Sensors*. 2017. V. 17. P. 1640.
62. *Li C., Zhang D., Liu X., Han S., Tang T., Han J., Zhou C.* In₂O₃ nanowires as chemical sensors // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. № 10. P. 1613.
63. *Cai B., Zhao X., Pei T., Toninelli E., Liu Y.* Conductive SnO₂:Sb nanobelts as electrodes for detection of NO₂ in ppb level with ultrahigh sensitivity // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 073112.
64. *Zou X., Wang J., Liu X., Wang C., Jiang Y., Wang Y., Xiao X., Ho C., Li J., Jiang, C., Fang Y., Liu W., Liao L.* Rational design of sub-parts per million specific gas sensors array based on metal nanoparticles decorated nanowire enhancement-mode transistors // *Nano Lett.* 2013. V. 13. № 7. P. 3287.
65. *Andersson M., Lloyd Spetz A., Puglisi D.* Recent progress in silicon carbide field effect gas sensors / *Semiconducting Gas Sensors*. 2nd Ed. / Eds. Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. N.Y.: Woodhead Publishing, 2020. P. 309.
66. *SenSiC Gas Sensors*. Gas sensors for improved energy efficiency and reduced emission / <https://sensic.se/> (17.04.2021).
67. *Puglisi D., Eriksson J., Andersson M., Huotari J., Bastuck M., Bur C., Lappalainen J., Schuetze A., Lloyd Spetz A.* Exploring the gas sensing performance of catalytic metal/metal oxide 4H-SiC field effect transistors // *Mater. Sci. Forum*. 2016. V. 858. P. 997.
68. *Casals O., Beckerb T., Romano-Rodriguez A.* SiC-based MIS gas sensor for high water vapor environments // *Sens. Actuators B*. 2012. V. 175. P. 60.
69. *Basu S., Bhattacharyya P.* Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors // *Sens. Actuators B: Chem.* 2012. V. 173. P. 1.
70. *Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.L., Novoselov K.S.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. № 9. P. 652.
71. *Acharyya D., Bhattacharyya P.* Functionalization of graphene and its derivatives for developing efficient solid-state gas sensors: Trends and challenges / *Functional Nanomaterials*. Singapore: Springer, 2020. P. 245.
72. *Toda K., Furue R., Hayami S.* Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 878. P. 43.
73. *Selvakumar D., Sivaram H., Alsalme A., Alghamdi A., Jayavel R.* Freestanding flexible, pure and composite form of reduced graphene oxide paper for ammonia vapor sensing // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 8749.
74. *Sakthivel B., Nammalvar G.* Selective ammonia sensor based on copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 788. № 4. P. 422.
75. *Wang Z., Sackmann A., Gao S., Weimar U., Lu G., Liu S., Zhang T., Barsan N.* Study on highly selective sensing behavior of ppb-level oxidizing gas sensors based on Zn₂SnO₄ nanoparticles immobilized on reduced graphene oxide under humidity conditions // *Sens. Actuators B: Chem.* 2019. V. 285. P. 590.
76. *Hu H., Yang X., Guo X., Khaliji K., Biswas S., de Abajo F.G., Low T., Sun Z., Dai Q.* Gas identification with graphene plasmons // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 113.
77. *Gerasimov G.Y.* Graphene-based gas sensors / *Advanced Environmental Analysis: Applications of Nanomaterials*. V. 2 / Eds. Hussain C.M., Kharisov B. United Kingdom: Royal Society of Chemistry, 2017. P. 133.
78. *Lemme M.C., Wagner S., Lee K., Fan X., Verbiest G.J., Wittmann S., Lukas S., Dolleman R.J., Niklaus F., van der Zant H., Duesberg G.S., Steeneken P.G.* Nanoelectromechanical sensors based on suspended 2D materials // *AAAS Res.* 2020. Article ID 8748602.
79. *Pitroda J., Jethwa B., Dave S.* A critical review on carbon nanotubes // *Int. J. Comput. Civil Struct. Eng.* 2016. V. 2. P. 36.
80. *Liu X., Cheng S., Liu H., Zhang D., Ning H.* A survey on gas sensing technology // *Sensors*. 2012. V. 12. № 7. P. 9635.
81. *Sinha N., Ma J., Yeow J.W.* Carbon nanotube-based sensors // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2006. V. 6. № 3. P. 573.
82. *Lahade S.V., Pardhi P.D.* Gas sensing technologies: Review, scope and challenges // *Int. J. Recent Trends Eng. Res.* 2018. V. 4. № 2. P. 108.
83. *Han T., Nag A., Mukhopadhyay S.C., Xu Y.* Carbon nanotubes and its gas-sensing applications: A review // *Sens. Actuators A: Phys.* 2019. V. 219. P. 107.
84. *Zhang W.D., Zhang W.H.* Carbon nanotubes as active components for gas sensors // *J. Sens.* 2009. Article ID 160698.
85. *Запорожкова И.В., Борознина Н.П., Пархоменко Ю.Н., Кожитов Л.В.* Сенсорные свойства углеродных нанотрубок // *Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники*. 2017. Т. 20. № 1. С. 5.
86. *Kerdcharoen T., Wongchoosuk C.* Carbon nanotube and metal oxide hybrid materials for gas sensing / *Semiconductor gas sensors* / Eds. Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. P. 386.
87. *Li J., Lu Y., Ye Q., Cinke M., Han J., Meyyappan M.* Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection // *Nano Lett.* 2003. V. 3. № 7. P. 929.
88. *Llobet E., Espinosa E.H., Sotter E., Ionescu R., Vilanova X., Torres J., Felten A., Pireaux J.J., Ke X., Tendeloo G.V., Renaux F., Paint Y., Hecq M., Bittencourt C.* Carbon nanotube TiO₂ hybrid films for detecting traces of O₂ // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. № 37. Article ID 375501.

89. *Espinosa E. H., Ionescu R., Chambon B., Bedis G., Sotter E., Bittencourt C., Felten A., Pireaux J. J., Correig X., Llobet E.* Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing // *Sens. Actuators B*. 2007. V. 127. P. 137.
90. *Hieu N., Thuya L.T., Chien N.* Highly sensitive thin film NH_3 gas sensor operating at room temperature based on $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$ composite // *Sens. Actuators B*. 2008. V. 129. № 2. P. 888
91. *Randeniya L., Martin P. J., Bendavid A.* Detection of hydrogen using multi-walled carbon-nanotube yarns coated with nanocrystalline Pd and Pd/Pt layered structures // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 1786.
92. *Gaikwad S., Bodkhe G., Deshmukh M., Rushi A., Shirsat M.D.* Chemiresistive sensor based on polythiophene-modified single-walled carbon nanotubes for detection of NO_2 // *Modern Phys. Lett. B*. 2015. V. 29. № 6. Article ID 1540046.
93. *Liu X., Ma T., Pinna N., Zhang J.* Two-dimensional nanostructured materials for gas sensing // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. № 37. Article ID 1702168.
94. *Joshi N., Hayasaka T., Liu Y., Oliveira O.N., Lin L.* A review on chemiresistive room temperature gas sensors based on metal oxidenanostructures, graphene and 2D transition metal dichalcogenides // *Microchim. Acta*. 2018. V. 185. № 4. P. 213.
95. *Donarelli M., Ottaviano L.* 2D materials for gas sensing applications: A review on graphene oxide, MoS_2 , WS_2 and phosphorene // *Sensors*. 2018. V. 18. № 11. Article ID 3838.
96. *Cho B., Kim A.R., Park Y., Yoon J., Lee Y.J., Lee S., Yoo T.J., Kang C.G., Lee B.H., Ko Y.C., Kim J.H., Hahm M.G.* Bifunctional sensing characteristic of chemical vapor deposition synthesized atomic-layered MoS_2 // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. P. 2952.
97. *Liu B., Chen L., Liu G., Abbas A.N., Fathi M.* High-performance chemical sensing using shottky-contacted chemical vapor deposition grown monolayer MoS_2 transistors // *ACS Nano*. 2014. V. 8. P. 5304.
98. *Mayorga-Martínez C.C., Ambrosi A., Eng A.Y.S., Sofer Z., Pumera M.* Metallic 1T- WS_2 for selective impedimetric vapor sensing // *Adv. Funct. Mater.* 2015. V. 25. № 35. P. 5611.
99. *Abbas A.N., Liu B., Chen L., Ma Y., Cong S., Aroonyadet N., Köpf M., Nilges T., Zhou C.* Black phosphorus gas sensors // *ACS Nano*. 2015. V. 9. № 5. P. 5618.
100. *Иванов-Шуц А.К.* Ионика твердого тела: в 2-х тт. Санкт Петербург: СПбГУ, 2010. 276 с.
101. *Korotcenkov G.* Chemical Sensors: Comprehensive Sensor Technologies. V. 5: Electrochemical and Optical Sensors. New York: Momentum Press, 2012. 572 p.
102. *Liang X., Wang B., Zhang H.* Progress in solid electrochemical gas sensors based on NASICON and oxide electrodes // *Sens. Actuators B: Chem.* 2013. V. 187. P. 522.
103. *Fischer S., Pohle R., Magori E., Fleischer M., Moos R.* Detection of NO by pulsed polarization technique using Pt interdigital electrodes on yttria-stabilized zirconia // *Procedia Engineering*. 2014. V. 87. P. 620.
104. *Сафуллин Р.Н., Керимов М.А.* Интеллектуальные бортовые системы на автомобильном транспорте. Москва: Directmedia, 2017. 355 с.
105. *Васильев А.А., Филиппов В., Добровольский Ю., Писарева А., Моритц В., Паломбари Р.* Сенсоры водорода на основе МДП-структур со слоем протон-проводящего твердого электролита // *Электрохимия*. 2007. Т. 43. № 5. С. 593.
106. *Ремез И.Д., Барбин Н.М., Алексеев С.Г., Орлов С.А.* Высокочувствительные твердоэлектролитные датчики для обнаружения водорода // *Пожаро-взрывобезопасность*. 2009. Т. 18. № 2. С. 62.
107. *Васильев А.А.* Полупроводниковые сенсоры для детектирования фтора, фтористого водорода и фторуглеродов // *Датчики и системы*. 2004. Т. 9. С. 20.
108. *Rettig F., Moos R.* Semiconducting direct thermoelectric gas sensors / *Semiconductor Gas Sensors* / Eds. Raivo Jaaniso, Ooi Kiang Tan. N.Y.: Woodhead Publishing, 2020. P. 347.
109. *Shin W., Matsumiya M., Izu N., Murayama N.* Hydrogen-selective thermoelectric gas sensor // *Sens. Actuators B: Chem.* 2003. V. 93. № 1–3. P. 304.
110. *Shin W., Tajima K., Matsubara I., Murayama N., Nishibori M., Goto N.* Thermoelectric gas sensors with selective combustion catalysts // *J. Ceram. Soc. Japan*. 2019. V. 127. № 2. P. 57.
111. *Shin W., Goto T., Nagai D., Itoh T., Tsuruta A., Akamatsu T., Sato K.* Thermoelectric array sensors with selective combustion catalysts for breath gas monitoring // *Sensors*. 2018. V. 18. № 5. Article ID 1579.
112. *Shin W., Tajima K., Choi Y., Izu N., Matsubara I., Murayama N.* SiGe thermoelectric film for gas sensor micro-devices // *MRS Proc.* 2004. V. 828. Article ID A7.2.
113. *Pérez-Taborda J.A., Caballero-Calero O., Martín-Gonzales M.* Silicon-Germanium (SiGe) Nanostructures for Thermoelectric Devices: Recent Advances and New Approaches to High Thermoelectric Efficiency. London: IntechOpen, 2017. <https://doi.org/10.5772/67730>
114. *Rettig F., Moos R.* Direct thermoelectric hydrocarbon gas sensors based on SnO_2 // *IEEE Sens. J.* 2007. V. 7. № 11. P. 1490.
115. *Rettig F., Moos R.* Temperature-modulated direct thermoelectric gas sensors: thermal modeling and results for fast hydrocarbon sensors // *Meas. Sci. Technol.* 2009. V. 20. № 6. Article ID 065205.
116. *Hagen G., Harsch A., Moos R.* A pathway to eliminate the gas flow dependency of a hydrocarbon sensor for automotive exhaust applications // *J. Sens. Sens. Syst.* 2018. V. 7. P. 79.
117. *Rettig F., Moos R.* α -Iron oxide: An intrinsically semiconducting oxide material for direct thermoelectric oxygen sensors // *Sens. Actuators B: Chem.* 2010. V. 145. P. 685.
118. *Ritter T., Wiegärtner S., Hagen G., Moos R.* Simulation of a thermoelectric gas sensor that determines hydrocarbon concentrations in exhausts and the light-off temperature of catalyst materials // *J. Sens. Sens. Syst.* 2017. V. 6. P. 395.

119. *Bektas M., Stöcker T., Mergner A., Moos R.* Combined resistive and thermoelectric oxygen sensor with almost temperature-independent characteristics // *J. Sens. Syst.* 2018. V. 7. P. 289.
120. *Wiegärtner S., Hagen G., Kita J., Reitmeier W., Grass P., Moos R.* Thermoelectric hydrocarbon sensor in thick-film technology for on-board-diagnostics of a diesel oxidation catalyst // *Sens. Actuators B: Chem.* 2014. V. 214. P. 234.
121. DYNAMENT premier range of gas sensors / <http://dynament.ru/pdf/tds0048.pdf> (30.03.2021).
122. Семейство оптических (ИК) газовых датчиков MIPEX / <https://mipex-tech.com/ru/catalog/mipex-02> (14.04.2021).
123. *Narasimman S., Balakrishnan L., Meher S., Sivacoumar R., Alex Z.* ZnO nanoparticles based fiber optic gas sensor // *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1731. Article ID 050052.
124. *Constantinoiu I., Viespe C.* ZnO metal oxide semiconductor in surface acoustic wave sensors: A review // *Sensors.* 2020. V. 20. Article ID 5118.
125. *Wang S.Y., Ma J.Y., Li Z.J., Su H.Q., Alkurd N.R., Zhou W.L., Wang L., Bo Du, Tang Y.L., Ao D.Y., Zhang S.C., Yu Q.K., Xiao-Tao.* Surface acoustic wave ammonia sensor based on ZnO/SiO₂ composite film // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 285. № 21. P. 368.
126. *Kulha P., Kroutil J., Laposa A., Proch'azka V., Hus'ak M.* Quartz crystal micro-balance gas sensor with ink-jet printed nano-diamond sensitive layer // *J. Electrical Eng.* 2016. V. 67. P. 61.
127. *Mounier E., Roussel B.* Gas & Particle Sensors Report 2018. Yole Developpment / https://www.system-plus.fr/wp-content/uploads/2018/11/YD18046_Gas_and_Particle_Sensors_Yole_Developpement_sample.pdf (14.04.2021).