

УДК 543.5+542.7

НОВЫЕ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ С АКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СБОРКИ С УЧАСТИЕМ РАСТВОРОВ РЕАГЕНТОВ, И ИХ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

© 2022 г. В. П. Толстой^а, А. А. Голубева^а, Е. О. Коломина^а, Д. В. Наволоцкая^а, С. С. Ермаков^{а, *}

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: s.ermakov@spbu.ru

Поступила в редакцию 28.06.2021 г.

После доработки 25.08.2021 г.

Принята к публикации 30.08.2021 г.

Обзор новых результатов по применению методик послойной химической сборки (ПХС) для получения тонкослойных структур на поверхности различных подложек с целью создания активных элементов (АЭ) хеморезистивных газовых сенсоров для определения неорганических и органических соединений в атмосфере воздуха и контролируемой газовой среды. Изложена суть методик ПХС и их особенности, такие как возможности синтеза в условиях “мягкой” химии, прецизионного задания толщин наносимых слоев, получения мультислоев, состоящих из отдельных слоев прогнозируемого состава и др. Кратко рассмотрены особенности переноса зарядов в слоях между молекулами аналита и окислительно-восстановительными центрами на поверхности АЭ, сформулированы условия функционирования “оптимальных” АЭ и подчеркнуты возможности метода ПХС прецизионно регулировать толщины каждого из слоев в мультислое на поверхности электрода и таким образом направленно изменять отклик сенсора и выбирать слой, задающий его наилучшие практически важные характеристики. Отмечена роль катализаторов в этих процессах. Приведены результаты оригинальных работ по применению методик ПХС для создания широкого круга АЭ сенсоров и выполнено сравнение их аналитических характеристик. В заключении сделаны выводы о перспективах применения данных методик для получения новых АЭ, обладающих высокими чувствительностью и селективностью, а также малым временем отклика.

Ключевые слова: хеморезистивные сенсоры, послойная химическая сборка, контроль газовой среды, определение газообразных биомаркеров.

DOI: 10.31857/S0044450222030112

Газовые сенсоры, как известно, занимают в химической сенсорике особое место. В настоящее время их применяют в анализе воздушной атмосферы рабочей зоны [1], выдыхаемого воздуха в медицинской диагностике [2], а также при определении токсичных и взрывоопасных веществ в окружающей среде [1].

Можно выделить газовые сенсоры, основанные на использовании в качестве преобразователей кварцевых микровесов [3] и оптических волокон [4], а также тонкослойных структур различных соединений, проводимость которых меняется с изменением концентрации аналита. Последние составляют основу так называемых хеморезистивных сенсоров, принцип действия которых основан на изменении электрофизических свойств чувствительного полупроводникового слоя (активного эле-

мента, АЭ) при изменении состава анализируемой газовой среды. Механизмы взаимодействия газов с поверхностью газочувствительного слоя, объясняющие появление кондуктометрического сигнала, достаточно подробно описаны в обзорах [5, 6] и в данной статье не рассматриваются. Следует отметить, что отличительной чертой подобных сенсоров являются сравнительно высокая чувствительность, быстрдействие, миниатюрность и небольшая стоимость при массовом производстве. Однако при функционировании таких устройств возникает проблема, связанная с их сравнительно низкой селективностью.

Эффективность работы таких сенсоров во многом определяется химическими процессами на поверхности их АЭ, в качестве которых в зависимости от устройства сенсора, способа получения

аналитического сигнала и задачи используют благородные металлы, халькогениды металлов, проводящие оксиды и полиэлектrolиты и т.д. В последнее время для создания наиболее эффективных АЭ стали использовать наноразмерные материалы, которые имеют множество особенностей, важных для получения аналитического сигнала, в частности, позволяют существенно увеличить чувствительность за счет их высокой удельной поверхности. При получении подобных материалов используют известные физические и химические методы, в том числе напыление в вакууме, золь-гель, осаждение из растворов и спрей-пиролиз. К числу химических методов относят и методы послойной химической сборки (ПХС), которые, в свою очередь, по одной из классификаций [7] подразделяют на методы молекулярного (МН), ионного (ИН), ионно-коллоидного (ИКН) и коллоидного (КН) наслаиваний. При проведении синтеза методом МН используют, как правило, реагенты в газовой фазе, а в случае методов ИН, ИКН и КН – растворы реагентов, в том числе коллоидные и суспензии. Более чем 30-летний опыт развития последних трех методов указывает на то, что они позволяют синтезировать чрезвычайно широкий круг соединений, в том числе и таких, которые могут проявлять себя в составе АЭ различного рода сенсоров. Одна из основных особенностей синтеза с участием растворов реагентов – возможность его проведения в условиях “мягкой химии” фактически при комнатной температуре, и это обстоятельство позволяет существенно расширить как круг используемых при синтезе подложек, так и синтезируемых соединений.

Опубликован ряд обзоров, посвященных особенностям применения указанных выше методик для создания электрохимических сенсоров [8–12], газовых сенсоров с АЭ на основе кварцевых микровесов [13] и оптических волокон [14, 15], а также обзор посвященный применению методики ПХС “successive ionic layer deposition” для получения АЭ газовых сенсоров [16]. Обзор работ последних лет с анализом данных по применению методик ИН, ИКН и КН для создания АЭ хеморезистивных газовых сенсоров, отсутствует.

Цель настоящей работы – оценка результатов применения различных методик послойного синтеза из жидкой фазы для получения АЭ хеморезистивных газовых сенсоров, определение круга определяемых газов, а также сопоставление аналитических характеристик подобных сенсоров и составление прогноза дальнейшего развития данного направления.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Отметим, что основным регистрируемым свойством хеморезистивного сенсора является электропроводность АЭ, а выходным аналитическим сигналом служит либо величина сопротивления такого слоя, либо аналоговый сигнал по напряжению. В зависимости от типа определяемого газа, молекулы которого могут являться как донором, так и акцептором электронов, и типа проводимости вещества АЭ сопротивление слоя АЭ в процессе измерения может как увеличиваться, так и уменьшаться. Например, при адсорбции акцепторных частиц (в частности, молекул кислорода) на поверхности АЭ с проводимостью n -типа его сопротивление увеличивается, а при адсорбции донорных частиц (молекул H_2) – уменьшается. Что касается АЭ на основе полупроводников с p -типом проводимости, для них наблюдается обратная картина.

Такой сенсор представляет собой небольшую диэлектрическую подложку размером 5×5 мм или меньше, на которой расположены измерительные электроды, изготовленные обычно из благородного металла, на поверхности которого находится слой вещества-модификатора – АЭ и нагреватель. Нагреватель необходим для того, чтобы задавать требуемую для оптимальной работы температуру АЭ. Различные варианты морфологии АЭ показаны на рис. 1.

Основное требование к морфологии АЭ – это максимально развитая поверхность, поскольку изменение проводимости происходит за счет адсорбции аналита. Именно поэтому основными составными частями АЭ являются пористые структуры и наноструктурированные материалы, позволяющие увеличить активную поверхность в сотни раз (рис. 1). В плане конструкции сенсоров для увеличения рабочей поверхности их выполняют в виде гребенчатых или встречно-штыревых электродов (ВШЭ) (в англоязычной литературе – *interdigitated electrodes, IDE*) (см. рис. 1), так как такая двухэлектродная система характеризуется существенно большей рабочей поверхностью по сравнению с линейными системами. Применение таких материалов и устройств позволяет расширить динамический диапазон сенсоров опять же за счет увеличения активной поверхности. При адсорбции на поверхности АЭ молекул аналита при больших концентрациях наблюдается эффект насыщения, связанный с полным заполнением поверхности активного слоя. В случае АЭ с большей удельной поверхностью насыщение наступает при большей концентрации аналита и именно это позволяет расширить динамический диапазон сенсора.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНО- И МУЛЬТИНАНОСЛОЕВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ПОСЛОЙНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СБОРКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРОВ РЕАГЕНТОВ

В работах [8, 17, 18] прецизионную ПХС различных соединений на поверхности широкого круга подложек выполняют путем последовательной и многократной обработки подложки растворами как минимум двух реагентов и растворителем, в результате которой на поверхности на каждой стадии обработки протекают последовательные процессы адсорбции и десорбции реагентов с образованием слоя труднорастворимого соединения. Толщина слоя задается числом циклов обработки. Схематично процесс ПХС изображен на рис. 2.

В качестве реагентов для послойного синтеза используют растворы солей металлов, коллоидные растворы или суспензии, а также растворы полиэлектролитов. Считается, что впервые условия синтеза нанослоев с использованием растворов солей металлов описаны в работах [19, 20], а с участием растворов полиэлектролитов – в работе [21]. Исторически сложилось так, что методику синтеза с использованием растворов солей металлов стали называть “ионным наслаиванием” (по англоязычной терминологии “successive ionic layers deposition” (SILD) [22] или “successive ionic layer adsorption and reaction” (SILAR) [23]), а синтез с использованием растворов полиэлектролитов, коллоидных растворов и суспензий – полиионной сборкой или ПХС (по англоязычной терминологии “layer-by-layer synthesis”, **LbL** [24]). Пожалуй, именно англоязычный термин LbL является наиболее близким и соответствующим термину ПХС в отечественной литературе. Известны также работы, в которых в качестве реагентов при послойном синтезе используют растворы соединений, которые при растворении не диссоциируют и находятся в молекулярной форме, а на поверхности подложки вступают в реакции поликонденсации [25]. В этом случае методику ПХС называют “solution atomic layer deposition” (SALD). Однако по сути термин ПХС является наиболее общим, и в данной статье при анализе результатов работ, посвященных созданию АЭ сенсоров с участием растворов всех типов реагентов, мы будем использовать именно его. Следует отметить, что реакции на поверхности подложек проводят не только путем их погружения в растворы, но и в потоке реагентов и растворителя [26], а также с использованием обработок растворами и растворителем в виде спреев и капель.

Применение реагентов в жидкой фазе, с одной стороны, открыло новые возможности для по-

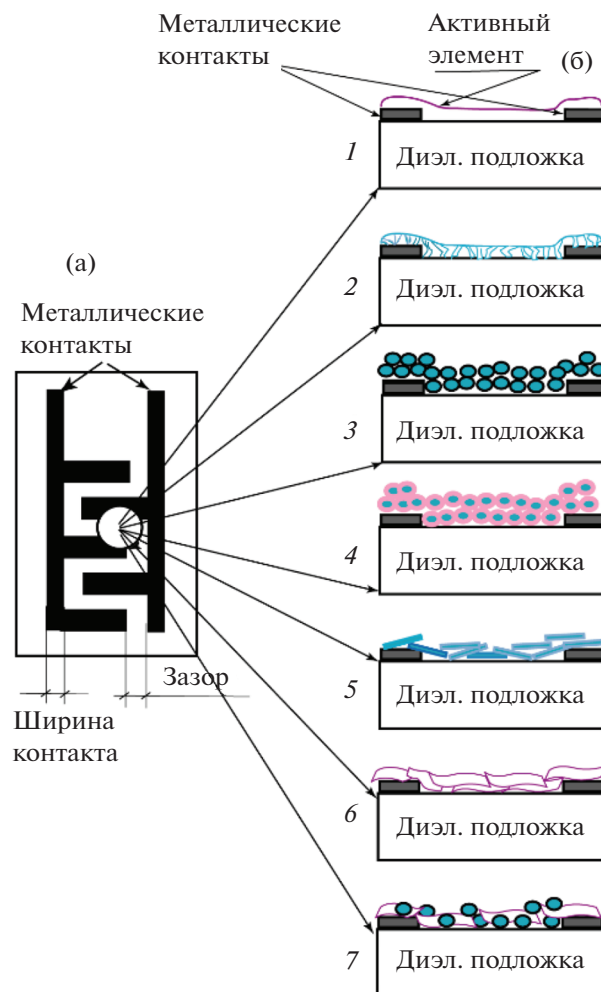


Рис. 1. Различные типы морфологии активного элемента хеморезистивных газовых сенсоров. Виды сверху (а) и сбоку (б) на контактную группу со слоем активного элемента. 1 – планарный сплошной слой; 2 – планарный слой пористого вещества; 3 – слой, состоящий из наночастиц; 4 – слой, состоящий из наночастиц с морфологией ядро-оболочка; 5 – слой, состоящий из 1D структур; 6 – слой, состоящий из 2D структур; 7 – слой нанокompозита, содержащий, например, наночастицы и 2D структуры.

слойного синтеза, поскольку количество таких реагентов существенно больше, чем легко летучих при низкой температуре соединений. При этом сам синтез может быть проведен в мягких условиях, фактически при комнатной температуре, что дополнительно расширяет круг используемых реагентов и подложек. С другой стороны, с учетом многообразия условий синтеза из жидкой фазы возникает проблема выбора оптимальных условий получения слоев прогнозируемого состава и толщины. Это связано с тем, что даже предварительный анализ таких условий указывает на необходимость контролировать концентрацию, температуру и значения pH каждого из растворов

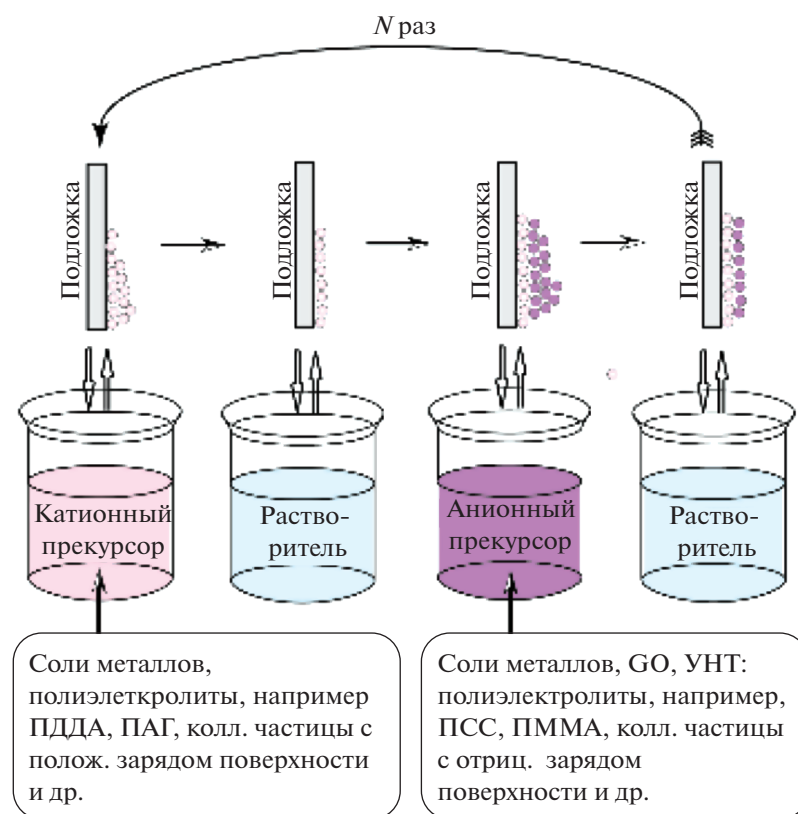


Рис. 2. Схематическое изображение последовательности обработок подложки реагентами при послойной химической сборке (ПДДА – полидиаллилдиметиламмоний хлорид, ПАГ – полиаллиламин гидрохлорид, ПСС – поли(4-стирол-сульфонат) натрия).

реагентов и растворителя, время и последовательность обработки и т.д.

В целом такое многообразие условий синтеза открывает новые возможности для изменения структурно-химических характеристик наносимых слоев, к числу которых относятся их состав, тип кристаллической структуры, толщина и особенности морфологии, включая величину удельной поверхности, порядок расположения и отмеченные особенности каждого из слоев в общем мультислойе и др. К важным особенностям методики ПХС следует отнести возможность наносить слои на поверхность подложек сложной формы, в том числе игл и волокон, получать с использованием специальных одномерных матриц-темплатов нано- и микротрубки оксидов и халькогенидов металлов. Возможность выполнять синтез при комнатной температуре позволяет получать АЭ на поверхности термически нестойких подложек, например гибких подложек из полимеров. Кроме того, к особенностям ПХС относится возможность контролировать толщину наносимых слоев и тем самым делать своеобразный “тюнинг” практически важных свойств, получать так называемые “гибридные” соединения, в том числе металлоорганические каркасные соединения (metal organic framework, MOF), наночастицы с

морфологией ядро–оболочка, например наночастицы катализаторов из благородных металлов на поверхности наночастиц полупроводников или углеродных материалов. В процессе синтеза можно задавать их размеры, делать на подложках подслои для роста более совершенных пленок, применяемых в газовых сенсорах и получаемых спрей-пиролизом.

Важно, что многие из этих характеристик, такие как состав, тип кристаллической структуры, величина удельной поверхности, наличие на поверхности множества контактов между отдельными наночастицами оказывают решающее влияние на аналитические характеристики газового сенсора при использовании их в качестве АЭ сенсоров. Задача экспериментаторов – нахождение таких условий синтеза, при которых характеристики сенсоров будут наилучшими.

СЕНСОРЫ С АКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ (ОКСИГИДРОКСИДОВ) И ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Синтез в условиях ПХС активных элементов газовых сенсоров на основе халькогенидов металлов проводят, как правило, по методике ИН. Для

этого подложку последовательно и многократно обрабатывают растворами двух реагентов с промежуточной отмыжкой водой, например, при синтезе слоев Bi_2S_3 с помощью растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2S [27]. В результате таких обработок на поверхности происходит адсорбция катионов Bi^{3+} и анионов HS^- , которые взаимодействуют и образуют слой труднорастворимого Bi_2S_3 .

Однако применение подобной схемы при синтезе слоев труднорастворимых гидратированных оксидов металлов не всегда приводит к успеху, поскольку образующийся после первого цикла обработки слой гидроксида металла оказывается растворимым при обработке на втором и каждом последующем цикле ИХ раствором исходной соли металла, имеющим за счет гидролиза слабокислую реакцию среды. В результате после многократных обработок на поверхности подложки удается вырастить слой труднорастворимого гидроксида только толщиной в доли нанометра. Для решения этой проблемы предложено использовать в качестве реагентов вещества, вступающие на поверхности в окислительно-восстановительные реакции [17]. Например, в качестве одного из реагентов можно использовать растворы солей с металлом в низшей степени окисления, в частности растворы солей $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Sn}(\text{II})$ и др., а в качестве второго – растворы окислителей H_2O_2 , KMnO_4 , пероксокомплексов ряда металлов и др. В результате подобных реакций на поверхности образуется слой гидратированного оксида металла в более высокой по сравнению с исходной степенью окисления, и этот слой уже не растворяется в растворах исходных реагентов. Согласно описанной выше схеме синтезированы слои $\text{Ce}_{1.1}\text{FeO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [28], $\text{Fe}_{0.5}\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [29], Ni_xFeOOH [30] и др. Использование в процессе ПХС окислительно-восстановительных реакций дает возможность получать на поверхности подложек также слои, состоящие из наночастиц благородных металлов, например Ag [31], Pd [32] и Au [33], являющихся активными катализаторами в составе АЭ газовых сенсоров, в том числе сенсоров на H_2 и O_3 .

Следует отметить, что при синтезе слоев ZnO и TiO_2 применяют и другой способ достижения необратимости реакций адсорбции, а именно, обработку на каждом цикле синтеза подложки в воде, нагретой до $\sim 90^\circ\text{C}$ [34]. При такой температуре происходит частичное разложение слоя адсорбированного гидроксида, например гидроксида цинка, и образование гидратированного ZnO , растворимость которого меньше, чем гидроксида. За счет этого при повторной обработке подложки с таким слоем исходным раствором полученный слой уже не растворяется. Таким образом, данная методика включает только две стадии обработки – раствором соли и горячей водой, и она является упрощенной методикой ПХС. При использова-

нии подобного подхода, с одной стороны, уменьшается время синтеза, а с другой, – возрастает толщина синтезируемого за один цикл обработки слоя, так как в горячую воду переносится и избыток раствора соли, также вступающий в реакцию образования труднорастворимого ZnO . Важно, что при использовании данной методики удается допировать состав ZnO за счет введения в раствор соли цинка соли другого требуемого металла. Согласно этой методике получено большинство АЭ газовых сенсоров [35–59]. Составы АЭ, условия измерений и аналитические характеристики для ряда сенсоров, имеющих наилучшие свойства, приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, наибольшее число работ посвящено анализу воздуха на содержание в нем аммиака. Такой интерес, очевидно, связан с широким использованием аммиака в химической промышленности, что обуславливает необходимость контроля воздуха рабочей зоны. С другой стороны, контроль содержания аммиака в выдыхаемом воздухе при карбамидном тесте позволяет диагностировать *Helicobacter pylori* в слизистой оболочке желудка человека [60]. Наличие аммиака в выдыхаемом воздухе может также свидетельствовать о его повышенном содержании в крови [61], почечных заболеваниях [62], нарушениях работы печени и остановке сердца [63]. В настоящее время для определения газообразного аммиака в воздухе наиболее широко используют бактериальные сенсоры на основе нитрифицирующих бактерий, превращающих NH_3 в NO_3^- . Потребление кислорода при окислении аммиака бактериями регистрируется сенсором Кларка. Их основным недостатком является сложность градуировки, значительное время отклика и небольшой срок службы, связанный с временем жизни бактерий.

Большинство газовых сенсоров на аммиак, АЭ которых синтезированы методом ПХС, характеризуются относительно узким линейным диапазоном (ЛД), обычно в пределах 100 ppm. Безусловно, выделяется работа [35], в которой найдены условия синтеза АЭ сенсоров, дающих возможность определять аммиак в диапазоне концентраций 0.3–500 ppm с пределом обнаружения 100 ppb, а также работа [45] с ЛД от 100 до 10 000 ppm. В первом случае АЭ формируется на основе наноструктур платины и золота, во втором – на основе гидроксидов Al , Zn и полианилина. Что касается материалов, используемых для ПХС в сенсорах на аммиак, то, за исключением работ [35, 36, 58], их можно разбить на две группы: содержащие полиэлектродолиты и не содержащие их. Сенсоры первой группы получают с использованием как чистых полиэлектродолитов, так и содержащих наноструктуры: восстановленный оксид графена (reduced graphene oxide, **rGO**), оксиды

Таблица 1. Составы активных элементов хеморезистивных газовых сенсоров, получаемые по методике ионного наслаивания; определяемые соединения и аналитические характеристики

Состав слоя/подложка, структурно-химические особенности слоя (крист. структура, толщина (<i>d</i>), морфология), <i>N</i> – количество LbL-циклов	Аналит	Измеряемая величина	Характеристики сенсора					Литература
			диапазон определяемых концентраций	параметры среды	время отклика	время восстановления	селективность (мешающие вещества)	
Легированная золотом пленка ZnO/стекло; Ag-нанозерно (от 0 до 1 мас. %, зерна сферической формы переходят в квазисферическую и агломерированную морфологию; 5 мас. % ZnO : Ag); однофазный гексагональный ZnO; <i>d</i> = 750–950 нм, размер кристаллитов 27–38 нм; <i>N</i> = 80	NH ₃	Сопротивление	100–200 pppt	Комнатная температура	27 с	7 с	[36]	
Легированный медью ZnO/стекло; гексагональная вюрцитная фаза ZnO, размер зерна уменьшается с 37 до 26 нм; равномерное распределение нанозерен, а также структура нановетков; наностержни распределены по поверхности пленки, легированной медью; пористая поверхность с наноразмерными зернами; <i>d</i> = 760–960 нм, размер кристаллитов 26–37 нм; <i>d</i> = 80	NH ₃	Сопротивление	100–200 pppt	Комнатная температура	37 с	8 с	[37]	
ZnO/стекло, легированные магнием; поликристаллический со структурой вюрцита; концентрация легирования изменяет форму зерен от сферической до нановетков; высокоупорядоченная нанозернистая структура; зерна однородные по размеру; размер кристаллитов ZnO : пленки Mg уменьшается с 37.6 до 35.1 нм при увеличении содержания Mg от 0 до 5%; <i>d</i> = 740–920 нм, размер кристаллитов 35.1–37.6; <i>N</i> = 50	NH ₃	Сопротивление	100–150 pppt	Комнатная температура	25 с	6 с	[38]	

Таблица 1. Продолжение

Состав слоя/подложка, структурно-химические особенности слоя (крист. структура, толщина (<i>d</i>), морфология), <i>N</i> – количество LbL-циклов	Аналит	Измеряемая величина	Характеристики сенсора					Литература
			диапазон определяемых концентраций	параметры среды	время отклика	время восстановления	селективность (мешающие вещества)	
TiO ₂ /натриево-кальциевое стекло; поверхность сферической морфологии; <i>d</i> = 149 нм; <i>N</i> = 10	NH ₃	Сопротивление	10–1000 ppm	Комнатная температура	30 с	85 с	Бензин, формальдегид, этанол и ацетон	[39]
ZnO/стекло; поликристаллический с гексагональной структурой вюрцита, плотноупакованные сферические частицы с порами; высший размер кристаллитов 52.45 нм; <i>N</i> = 50	NH ₃	Сопротивление	1–70 ppm	200 °C	20 с	10 с	Этанол, ацетон, формальдегид, уксусная кислота и бензиловый спирт	[40]
ZnO/стекло; нанопроволоки из нановолокон и нановеток ZnO, примитивная гексагональная вюрцитная фаза ZnO с поликристаллической природой; агрегированные сферические нанозерна с распределением по размерам 60 нм (50 циклов) и 30 нм (100 циклов); <i>N</i> = 50 и 100	NH ₃	Сопротивление	5–100 ppm	Комнатная температура	39 с	17 с	Этанол, формальдегид, триметил-амин, сероводород, ацетон и диметил-амин	[41]
ZnO/ITO-стекло; пористый, со структурой “листа капусты” ZnO; <i>N</i> = 60	СУГ	Сопротивление	100–500 ppm	200 °C				[42]
Bi ₂ S ₃ –PbS/ITO-стекло; для <i>n</i> -Bi ₂ S ₃ орторомбическая кристаллическая структура; для PbS форма кубическая; Bi ₂ S ₃ представляет собой гладкую и однородную наноструктурированную поверхность с диапазоном размеров частиц 10–30 нм; PbS представляет собой сферические частицы диаметром менее 100 нм; <i>N</i> = 45	СУГ	Сила тока	400–1000 ppm	Комнатная температура (27 °C)	170 с	300 с		[43]

Таблица 1. Продолжение

Состав слоя/подложка, структурно-химические особенности слоя (крист. структура, толщина (<i>d</i>), морфология), <i>N</i> – количество LbL-циклов	Аналит	Измеряемая величина	Характеристики сенсора					Литература
			диапазон определяемых концентраций	параметры среды	время отклика	время восстановления	селективность (мешающие вещества)	
CdO/стекло; кубическая гранецентрированная кристаллическая структура; CdO зерна в конкретных плоскостях; сферические зерна вместе с некоторыми аморфными губчатыми скоплениями; <i>N</i> = 20–120	СУГ	Сопротивление	0.04–0.08 об. %	698 К				[44]
Легированный железом Mn ₃ O ₄ /стекло; нанокристаллический по природе с ромбической структурой; равномерное распределение нанозерен Mn ₃ O ₄ сферической формы; размер кристаллитов тонких пленок Mn ₃ O ₄ увеличивается с 35 до 58 нм при увеличении толщины пленки с 63 до 141 нм; <i>N</i> = 50	СУГ	Сопротивление	200–800 ppm	573 К				[45]
NiO/стекло; кубический оксид никеля (бунзенил); смешанная и нерегулярная морфология поверхности пластинчатого NiO; пористый тип; <i>N</i> = 30	СУГ	Сопротивление	100–5000 ppm	180°C	94 с	92 с	NH ₃ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, NO ₂	[46]
Ві-допированный ZnO; зернистая поверхность; нанопроволока длиной 200 нм и 2 μм в диаметре; размер кристаллитов составил 25, 22, 20 и 17 нм; <i>N</i> = 50	Этанол	Сопротивление	100–1000 ppm	400°C				[47]
Наностержни PbS QDs-ZnO/стекло, наностержни ZnO с гладкой поверхностью; наностержни ZnO с PbS, образующие пористую наноструктуру, подобную цветку; <i>N</i> = 5	Этанол	Сопротивление	5–100 ppm	Комнатная температура	~3 мин		NH ₃ , CH ₃ CO-CH ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₂ O, CH ₃ OH, (CH ₃) ₂ CHOH, СУГ, NO ₂ и CO	[48]

Таблица 1. Продолжение

Состав слоя/подложка, структурно-химические особенности слоя (крист. структура, толщина (<i>d</i>), морфология), <i>N</i> – количество LbL-циклов	Аналит	Измеряемая величина	Характеристики сенсора					Литература
			диапазон определяемых концентраций	параметры среды	время отклика	время восстановления	селективность (мешающие вещества)	
ZnO/стекло, легированное Sn и Al; размер частиц варьируется между 0.5 и 1.0 мкм; <i>N</i> = 75	NO ₂	Сопротивление	1.5 ppm	150°C	Время экспозиции 60 мин			[49]
ZnO/стекло, легированное Sn; неоднородная шероховатая поверхность; размер частиц варьируется от 0.2 до 0.5 мкм; <i>N</i> = 150	NO ₂	Сопротивление	1.5 ppm	150°C	Время экспозиции 60 мин			[50]
TiO ₂ /стекло; гранулярная морфология размером 50–100 нм с ромбической структурой; <i>N</i> = 30	NO ₂	Сопротивление	50–200 ppm	250°C			Ацетон, СУГ, NH ₃ , SO ₂	[51]
Кукурузоподобное ZnO/кальций-натриевое стекло; гексагональная структура ZnO вюрцита имеет иерархическую кукурузоподобную морфологию с наногранулами; пористая природа, имеющая морфологию, похожую на початок кукурузы; <i>N</i> = 40	NO ₂	Сопротивление	10–100 ppm	150°C			Ацетон, СУГ, SO ₂ , NH ₃	[52]
Cu-легированный and Ni-легированный ZnO; (Zn _{0.75} Cu _{0.25} O и Zn _{0.75} Ni _{0.25} O); нелегированный ZnO гексагональный вюрцит, кубический NiO, моноклинный CuO; тонкая пленка Zn _{0.75} Cu _{0.25} O, имеющая наностержневую структуру; Zn _{0.75} Ni _{0.25} пористые и разросшиеся кластеры; <i>N</i> = 30	NO	Сопротивление	100–900 ppb	85°C	25 с (для Zn _{0.75} Cu _{0.25} O)	34 с	CO, NH ₃ , H ₂ , CO ₂	[53]
Zn _{1-x} Cu _x O (<i>x</i> = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20); <i>N</i> = 30	NO	Сопротивление	0–25 ppm	55°C; комнатная температура			С целиолитом: CO, NH ₃ , H ₂ , CO ₂ , этанол и ацетон	[54]

Таблица 1. Окончание

Состав слоя/подложка, структурно-химические особенности слоя (крист. структура, толщина (<i>d</i>), морфология), <i>N</i> – количество LbL-циклов	Аналит	Измеряемая величина	Характеристики сенсора					Литература
			диапазон определяемых концентраций	параметры среды	время отклика	время восстановления	селективность (мешающие вещества)	
Zn _{1-x} Ni _x O/стекло; гексагональная вюрцитная фаза ZnO; кубическая фаза NiO; <i>N</i> = 40	NO	Сопротивление	20 ppb–25 ppm	95°C	11 с	9 с	CO, H ₂ , NH ₃ , CO ₂ , C ₂ H ₅ OH и ацетон	[55]
Zn _{0.75} Cu _{0.25} O/стекло; поликристаллические. наноструктуры, изменяющиеся от гексагонального вюрцита до моноклинного при увеличении концентрации Cu, с компактной и плотной морфологией поверхности; <i>N</i> = 40	NO	Сопротивление	50 ppb–25 ppm (<i>c</i> _{мин} = 20 ppb с цеолитом)	55°C (25°C с цеолитом)	15 с	8 с	С цеолитом: CO, NH ₃ , H ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₅ OH, ацетон	[56]
NiO/стекло; гранцентрированная кубическая структура; зерна были преимущественно сферическими и имели тенденцию к образованию агломератов; диаметр наночастиц составлял ~11, 14, 20 нм для образцов толщиной 178, 252 и 351 нм; <i>N</i> = 60, 80, 100	H ₂	Сопротивление	5–40 ppm	200°C				[57]
ZnO/стекло; смесь похожих на цветок кластеров наностержней и нанопроволок ZnO; <i>N</i> = 200	CO	Напряжение	100–500 ppm					[58]
CdS KT/реактивное напыление пленки WO ₃ на стекло; <i>N</i> = 10	CO	Проводимость		200°C, в темноте под воздействием света				[59]

Обозначения: СУГ – сжиженный углеводородный газ, КТ – квантовые точки.

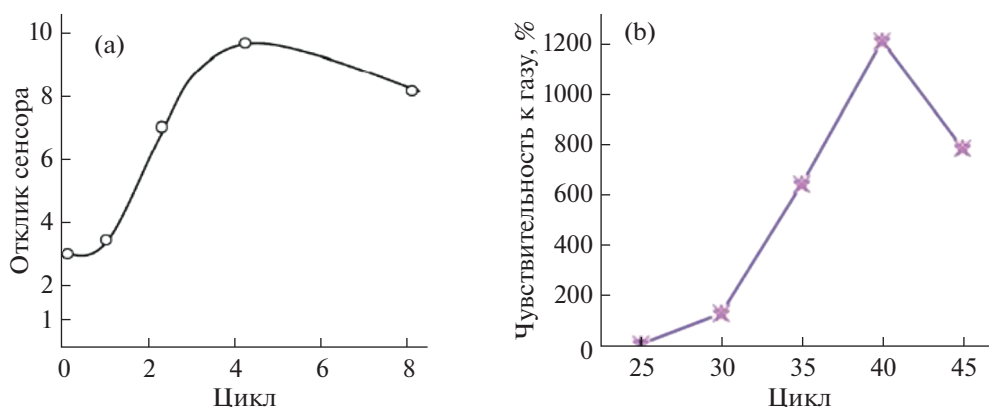


Рис. 3. Изменение чувствительности по отношению к CO (а) и к NO₂ (б) для хеморезистивных сенсоров с активными элементами на основе соответственно Ag-SnO₂ и ZnO в рядах активных элементов, синтезированных в результате различного числа циклов ионного наслаивания. (а) – концентрация CO 1000 ppm, (б) – рабочая температура 150°C, концентрация NO₂ 40 ppm. Адаптировано из работы [67] с разрешения Elsevier и из работы [52] с разрешения Royal Chemical Society.

цинка и олова, сульфид молибдена. Вторая группа включает сенсоры на основе оксидов и гидроксидов металлов, в том числе Al и Ti. Отдельно следует отметить достаточно старую работу [64], в которой в качестве АЭ использовали наночастицы Pt и Au и металлоорганическую каркасную структуру с атомами меди. Сенсор характеризуется диапазоном чувствительности 0.3–500 ppm и пределом обнаружения 100 ppb, достигнута наилучшая чувствительность и наиболее широкий ЛД. Перечисленные выше работы характеризуются лучшими пределами обнаружения. Важно, что их значения находятся на уровне наиболее низких пределов обнаружения, достигнутых в работах [36, 65, 66] для сенсоров с активными элементами на основе полипиррола, поли-3,4-этилендиоксифена и полианилина соответственно, синтезированными методами электрополимеризации в условиях *in situ*. Однако следует отметить, что сенсоры, полученные методом ИН, характеризуются существенно меньшими временами отклика и восстановления.

Интересно, что ряд свойств сенсоров на аммиак, а также на другие аналиты удается прецизионно изменять в рядах АЭ, синтезируемых в результате различного числа циклов ИН (рис. 3а). Об этом, например, свидетельствуют результаты работы [38], в которой АЭ получали в результате 25–45 циклов обработки и наблюдали фактически 5-кратное изменение чувствительности, а ее максимум достигался в результате 40 циклов. Следует также отметить, что подобный эффект изменения свойств в рядах сенсоров, отличающихся АЭ, полученными в результате различного числа циклов ИН, наблюдали в работе [67] на примере АЭ из SnO₂, на поверхности которых находились наночастицы серебра (рис. 3а).

Другими важными аналитами являются легкие фракции углеводородов и среди них так называемый

легковоспламеняющийся сжиженный углеводородный газ, который широко используется в быту, промышленности и как автомобильное топливо. Утечка газа может привести к серьезной аварии, при этом нижний предел взрываемости газа составляет 1.8 об. %, а верхний – 13 об. % [68]. Чтобы избежать серьезных аварий, необходимы способы обнаружения сжиженного нефтяного газа в указанных пределах. Для этой цели разработано множество газовых сенсоров на основе проводящих полимеров, поскольку эти материалы эффективны при анализе при комнатной температуре. Проводящие полимеры обладают уникальными электрическими свойствами, они устойчивы в окружающей среде, в их производстве используют в основном процессы химической и электрополимеризации с возможностью проведения синтеза в режиме *in situ*. Однако газовые сенсоры для определения СУГ, полученные методом ПХС, позволяют определять более низкие содержания аналитов (например, сенсор из работы [41] (табл. 1) характеризуется значительно более широким диапазоном определяемых концентраций). Более того, для сенсоров, полученных методом ПХС, характерны гораздо меньшие времена отклика. Длительное время отклика сенсоров, полученных с использованием полимеров, объясняется упорядоченностью их структуры [69], что ограничивает их применение в областях, где высокая скорость получения отклика сенсора крайне важна.

СЕНСОРЫ С АКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИСЛОЕВ НАНОКОМПОЗИТОВ

Более широкие возможности для варьирования структурно-химических свойств АЭ газовых сенсоров открывает методика ПХС, в которой в качестве реагентов используют растворы поли-

электролитов, а также коллоидные растворы ряда оксидов или суспензии, например MoS_2 или углеродных материалов, включая графен и углеродные нанотрубки (УНТ). При таком способе синтеза на стадии обработки реагентами происходит их адсорбция. После окончания синтеза на поверхности образуется слой нанокompозита с толщиной, задаваемой числом циклов. Эти слои позволяют формировать селективные АЭ на различных подложках. Данный подход к синтезу АЭ использован в работах [70–103]. Составы АЭ и аналитические характеристики сенсоров с наилучшими свойствами приведены в табл. 2.

Анализируя данные табл. 2, в первую очередь следует выделить три основные группы сенсоров. Первая группа состоит из АЭ, содержащих MoS_2 , модифицированных оксидами металлов: Fe, Zn, Co, Cu, In, Ti. Сенсоры на основе этих АЭ применяются в основном для определения неорганических газов CO , H_2S , NO_2 , NH_3 и метана. Вторая группа – это сенсоры с активными элементами на основе многостенных УНТ (МУНТ), которые применяются в основном для определения паров этанола и формальдегида. Третья группа с АЭ на основе GO и rGO, модифицированных наночастицами оксидов металлов, позволяет определять как органические аналиты (формальдегид, этанол, ацетон, ацетилен), так и неорганические (CO , H_2S , NO_2 , NH_3), а также создавать сенсоры на несколько аналитов.

Обращают на себя внимание сенсоры на пары этанола, который, как известно, имеет множество применений в качестве активного вещества в различных отраслях обрабатывающей промышленности, используется для научных экспериментов, синтеза органических соединений, а также как альтернативный источник топлива. Как известно, вдыхание паров этанола приводит к ряду негативных последствий, таких как подавление иммунитета, заболевания печени, низкое кровяное давление, гипогликемия. Этанол широко используется в пищевой и фармацевтической промышленности, следовательно, неизбежен контакт с кожей человека, например, при использовании дезинфицирующих средств для рук в производственных условиях, косметических средств, таких как лаки для волос, жидкости для полоскания рта, лосьоны после бритья. Кроме того, многие бытовые товары, например средство для мытья окон или состав для мытья лабораторной посуды, также содержат этанол. Прямое воздействие этанола вызывает рак кожи, ряд кожных заболеваний, включая псориаз, поверхностные инфекции, замедленное заживление ран. Согласно ACGIH (Американская конференция правительственных специалистов по промышленной гигиене), предельное пороговое средневзвешенное по времени значение концентрации этанола в

воздухе составляет 1000 ppm, а предел краткосрочного воздействия (допустимое среднее воздействие в течение короткого периода времени, обычно 15 мин, до тех пор, пока не будет превышено средневзвешенное по времени среднее значение) составляет 10000 ppm.

В качестве АЭ сенсоров на пары этанола наилучшим образом зарекомендовали себя полупроводниковые оксиды металлов, например Fe–TiO₂ [103] и ZnO [87], которые характеризуются сравнительно высокой чувствительностью, достигаемой за счет высокой удельной поверхности и наличия на ней большого числа активных центров, а также морфологии, уменьшающей диффузионные ограничения при адсорбции молекул на поверхности. Как следует из данных табл. 2, высокоэффективные сенсоры на этанол были созданы на основе АЭ с морфологией полых сфер [81], нанотрубок [85] и наноцветов [103]. Метод ПХС позволяет унифицировать процесс “тюнинга” характеристик газового сенсора, изменяя лишь количество синтезированных слоев активного вещества, тем самым подстраивая чувствительность, пределы обнаружения, динамический диапазон, а также время отклика сенсора под конкретный объект анализа. При этом появляется возможность расширить сферу применения таких сенсоров в различных областях человеческой деятельности. Это подтверждают аналитические характеристики сенсоров на этанол [81–86] для концентраций от нескольких ppm до десятков ppm при измерений при комнатной температуре (табл. 2). В большинстве случаев газосенсоры, в состав которых входят полупроводниковые оксиды, полученные другими методами, показывают схожие характеристики лишь при высоких температурах. Это ограничивает их использование в областях промышленности, связанных с пожароопасными производствами.

Иллюстрацией зависимости свойств АЭ, полученным методом ПХС, от количества циклов ИН является работа [78], в которой на примере металлоорганической каркасной структуры $\text{Cu}_3(\text{ГТФ})_2$ (ГТФ – 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилен) показано изменение свойств сенсора, а именно: времени отклика и его восстановления от толщины слоя АЭ, задаваемой числом циклов ПХС (рис. 4).

В работе [79] показана возможность создания мультисенсорных газовых систем на основе АЭ, получаемых в условиях ПХС. В качестве чувствительных материалов к аммиаку и формальдегиду использовали диоксид олова и оксид меди(II), модифицированный восстановленным оксидом графена. Важно, что в этой работе для обработки результатов измерений использовалась нейронная сеть.

Таблица 2. Составы активных элементов хеморезистивных газовых сенсоров, получаемые по методике последней химической сборки; определяемые соединения и аналитические характеристики

Состав слоя/подложка, структурно-химические особенности слоя (крист. структура, толщина (d), морфология), N – число слоев ПХС	Аналит	Принцип измерения	Характеристики сенсора						Литература
			предел обнаружения	диапазон концентраций	параметры среды	время отклика	время восстановления	селективность (мешающие вещества)	
Strach-rGO/кварц и Au-VШЭ, N = 10	NH ₃ , C ₂ H ₅ OH и ацетон			Этанол (0–1000 ppm, 50 RH%); аммиак (0–100 ppm, 50 RH%); и ацетон (0–1000 ppm, 50 RH%)					[70]
Наночастицы Au и наночастицы Pt/стекло BK7, толщина пленок наночастиц Pt и наночастиц Au 66 ± 2 и 31 ± 1 нм, наночастицы Pt имели диаметр 3.0 ± 0.8 нм, диаметр наночастиц Au составлял 4.0 ± 0.8 нм	NH ₃	Сопротивление	100 ppb	300 ppb–5000 ppm				CO, толуол, пары воды	[64]
ZnAl-СДГ-ПАНИ/кремний пластины, пленки микроскопически гладкие и однородные толщиной 2 нм на бислой, N = 12 и 30	NH ₃	Сопротивление	100–10 000 ppm		Комнатная температура 25°C			NO ₂ , CO, H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ и C ₂ H ₅ OH	[71]
ПАНИ-ПСС-ТiO ₂ -СК-ССК/керамическая подложка and Au-VШЭ + ПДДА-ПСС, ТiO ₂ -частицы диаметром 11.2 нм, аморфные, N = 5	NH ₃	Импеданс		10–200 ppm	Комнатная температура (27.0°C)	1 мин	2 мин		[72]

Таблица 2. Продолжение

Состав слоя/подложка, структурно-химические особенности слоя (крист. структура, толщина (<i>d</i>), морфология), <i>N</i> – число слоев ПХС	Аналит	Принцип измерения	Характеристики сенсора						Литература
			предел обнаружения	диапазон концентраций	параметры среды	время отклика	время восстановления	селективность (мешающие вещества)	
(GO-ПАГ)/и-ПСС-ПАГ/ тканая подложка + ПАГ/ПСС, более толстые и многочисленные складки и шероховатости вокруг отдельных нитей, <i>N</i> = 2 и 3	NH ₃	Сопротивление	1.5 ppm	5–100 ppm	Комнатная температура, 53 ± 3 RH%	68 с		NO ₂ , H ₂ S	[73]
ПДДА-ПАК-ПАГ/оптическое волокно, <i>N</i> = 7	NH ₃	Оптические сенсоры	10.7 ppm и 2.3 ppm (30" = 0.47 nm)	0–80 мас. %				Триметиламин (ТЭА), триметиламин (ТМА), этанол и метанол	[74]
ПАНИ-ПВС/полистирол, <i>N</i> = 25	NH ₃	Импеданс	1 ppm	0–30 ppm	22–25°C, 70 RH%	1 мин	30 мин		[75]
ПДДА-тетраakis(4-сульфобензил)порфин/сердцевина вдоль отрезка волокна длиной 1 см без изоляции, <i>N</i> = 10	NH ₃	Оптоволоконный сенсор	0.5 ppm	0.5–50 ppm		3 мин	3 мин		[76]
MoS ₂ -ZnO нанокомпозит/печатная плата и Cu/Ni-ВШЭ + ПДДА-ПСС, ZnO имеет наностержневую форму, наноленты MoS ₂ мезопористую структуру, <i>N</i> = 5	NH ₃	Сопротивление		0.25–100 ppm	Комнатная температура (25°C), 35 RH%	10 с	11 с	CO, толуол, пары воды	[77]
Cu ₃ (ГТТФ) ₂ /стекло, сапфир, SiO ₂ -Si, кварц, <i>N</i> = 10–50	NH ₃	Сопротивление	0.5 ppm	1–100 ppm	Комнатная температура	1.36 мин	9.11 мин	Бензол, толуол, этилбензол, H ₂ , ацетон, CO, <i>n</i> -гексан, метан, метанол, этанол	[78]

Таблица 2. Продолжение

Состав слоя/подложка, структурно-химические особенности слоя (крист. структура, толщина (<i>d</i>), морфология), <i>N</i> – число слоев ПХС	Аналит	Принцип измерения	Характеристики сенсора						Литература
			предел обнаружения	диапазон концентраций	параметры среды	время отклика	время восстановления	селективность (мешающие вещества)	
ПАНИ-TiO ₂ нанотрубки/ Al ₂ O ₃ и Pt-ВШЭ, <i>N</i> = 3	NH ₃	Сопротивление	0.5 ppm	0.5–100 ppm	Комнатная температура (27°C)	110 с	1086 с	H ₂ S, CO ₂ , этанол, ацетон, H ₂ , CH ₄ , дибутил- амин, трибутил- амин	[79]
ПАНИ-GO-ПАНИ-ZnO/ кварцевая подложка и Au-ВШЭ, <i>N</i> = 4	NH ₃	Импеданс	23 ppm	25–500 ppm	Комнатная температура (24 ± 2°C), 65 ± 2 RH%	30 с			[80]
ПП-Zn ₂ SnO ₄ нанокompозит/ печатная плата и Ni-Cu- ВШЭ + два двухслойных ПДДА-ПСС, рутиловая фаза Zn ₂ SnO ₄ , <i>N</i> = 1–7	NH ₃	Сопротивление	0.1 ppm	0.1–10 ppm		26 с	24 с	Бензол, метанол, этанол, ацетон	[81]
α-Fe ₂ O ₃ -MoS ₂ /печатная плата и ВШЭ + ПДДА-ПСС, микросферы Fe ₂ O ₃ и нано- листы MoS ₂ , полые микро- сферы α-Fe ₂ O ₃ , диаметр микросфер около 0.8–1.5 мкм, поверхность микросфер с зазубринами и порами, <i>N</i> = 5	C ₂ H ₅ ОН	Сопротивление	1 ppm	1–100 ppm	Комнатная температура	Время воздействия 100 м	100 с	Ацетон, бензол, аммиак, диоксид серы, диоксид углерода	[82]

Таблица 2. Продолжение

Состав слоя/подложка, структурно-химические особенности слоя (крист. структура, толщина (<i>d</i>), морфология), <i>N</i> – число слоев ПХС	Аналит	Принцип измерения	Характеристики сенсора						Литература
			предел обнаружения	диапазон концентраций	параметры среды	время отклика	время восстановления	селективность (мешающие вещества)	
Fe-легированный TiO ₂ -MoS ₂ -нанокompозит/эпоксидная подложка с ВШЭ + два двухслойных ПДДА-ПСС с указанным размером частиц Fe-TiO ₂ КТ 8–12 нм, подобный песку Fe-TiO ₂ КТ равномерно распределенные по MoS ₂ нанощветкам, <i>N</i> = 7	C ₂ H ₅ OH	Сопrotивление		1–10000 ppb	Комнатная температура	43 с	47 с	Ацетон, бензол, аммиак, водород, диоксид углерода, оксид углерода	[83]
ПВС-МУНТ/хлопковая ткань	C ₂ H ₅ OH	Сопrotивление	9.17 ppm	100–500 ppm	Комнатная температура	24 с	29 с	Аммиак, ацетон, бензол, циклогексан, метанол, толуол, ксилол	[84]
ПДДА-МУНТ/печатная плата и Ni-Cu-ВШЭ + ПДДА/ПСС, <i>N</i> = 5	C ₂ H ₅ OH	Сопrotивление		10–70 kppm	Комнатная температура	10 с			[85]
ПДДА-ПСС-МУНТ/печатная плата и Ni-Cu-ВШЭ + ПДДА-ПСС, равномерное распределение МУНТ, <i>N</i> = 1–11	C ₂ H ₅ OH	Сопrotивление		От 4 до 70 kppm	Комнатная температура	10 с	10 с		[86]
ZnO-МУНТ/печатная плата и Ni-Cu-ВШЭ + два двухслойных ПДДА-ПСС, ZnO наностержни и МУНТ плотно скручены друг с другом, <i>N</i> = 2	C ₂ H ₅ OH	Сопrotивление		5–500 ppm	Комнатная температура	5–12 с	8–16 с		[87]

Таблица 2. Продолжение

Состав слоя/подложка, структурно-химические особенности слоя (крист. структура, толщина (<i>d</i>), морфология), <i>N</i> – число слоев ПХС	Аналит	Принцип измерения	Характеристики сенсора						Литература	
			предел обнаружения	диапазон концентраций	параметры среды	время отклика	время восстановления	селективность (мешающие вещества)		
In ₂ O ₃ -MoS ₂ -ПДДА-ПСС/эпоксидная основа и Cu-Ni-ВШЭ, In ₂ O ₃ полые микро-трубки, <i>N</i> = 5	NO ₂	Сопrotивление	8.8 ppb	0.1–100 ppm	Комнатная температура, 45 RH%				CH ₂ O, NH ₃ , C ₂ H ₅ OH, ацетон, бензол, H ₂ S	[88]
rGO-Au/гибкий ПЭ и Au-ВШЭ, rGO с чешуйчатой и складчатой структурой, <i>d</i> = 10–30 нм	NO ₂	Сопrotивление	5 ppm	1–20 ppm	Комнатная температура (23.0 ± 1.5°C) 53 ± 3 RH%	7 мин	28 мин			[89]
Pt-WO ₃ NT и Pd-WO ₃ NT/полая нанотрубчатая структура подложки из поли(метилметакрилата и оксида алюминия) после прокаливания	NO	Сопrotивление	100 ppb	100 ppb–5 ppm	350°C, 90 RH%				H ₂ S, NH ₃ , толуол, ацетон, пентан	[90]
Al : ZnO-ПСС/субстрат и Au-ВШЭ, <i>d</i> = 700 нм, <i>N</i> = 2–10	H ₂	Сопrotивление		12–20000 ppm						[91]
Pd-ПП-ПСС-ПАГ-МПС/ПЭ и Cr-Au-ВШЭ + ПСС/ПАГ, структура цветной капусты пористая, агломераты частиц различного размера от 15 до 130 нм	H ₂	Сопrotивление		100–5000 ppm	Комнатная температура	Выдержка 6.5 мин	29 мин		NH ₃ , CO, NO ₂	[92]
Pt-ПП-ПСС-ПАГ-МПС/ПЭ и Au-Cr-ВШЭ + ПАГ/ ПСС, Pt-наночастицы 100–150 нм	H ₂	Сопrotивление		200–5000 ppm	Комнатная температура, 53 ± 3 RH%		330 с		NH ₃	[93]

Таблица 2. Продолжение

Состав слоя/подложка, структурно-химические особенности слоя (крист. структура, толщина (<i>d</i>), морфология), <i>N</i> – число слоев ПХС	Аналит	Принцип измерения	Характеристики сенсора						Литература
			предел обнаружения	диапазон концентраций	параметры среды	время отклика	время восстановления	селективность (мешающие вещества)	
(Ag-SnO ₂ -гГО)-ПДДА-ПСС накопительная пленка, микросферы SnO ₂ , НЧ Ag, <i>N</i> = 5	Ацетилен	Сопrotивление		5–500 ppm	90°C	235 с	160 с		[94]
In ₂ O ₃ -MoS ₂ -ПСС/субстрат, нанокубики In ₂ O ₃ и микросферы MoS ₂ в форме цветка, <i>N</i> = 1–7	CH ₂ O	Сопrotивление	200 ppb	1–100 ppm	Комнатная температура (25°C), 67 RH%	14 с	22 с	Углекислый газ, ацетилен, метан, диоксид азота, аммиак, бензол	[95]
Pt-Co ₃ O ₄ -MoS ₂ композит/FR4 и ВШЭ + ПДДА-ПСС состоит из нанолитов MoS ₂ , наностержней Co ₃ O ₄ и наночастиц Pt, <i>N</i> = 5	CH ₄	Сопrotивление		100–30000 ppm	170°C, 45 RH%	20–30 с	15–25 с	H ₂ , CO, C ₂ H ₆	[96]
CuO-гГО / печатная плата и Ni-Cu-ВШЭ + ПДДА-ПСС, CuO наночастиц, гГО нанолит, <i>N</i> = 5	CO	Сопrotивление	0.25 ppm	0.25–1000 ppm	Комнатная температура	70–76 с	147–232 с		[97]
Нанокompозит полианилин-SnO ₂ или полианилин-TiO ₂ /стекло, покрытое ITO, и Pt-ВШЭ на кварцевой подложке + ПСС, зернистая структура, кластеры размером несколько сотен нм	CO	Сопrotивление		0–1000 ppm	Комнатная температура			SO ₂	[98]
Ag-ZnO-MoS ₂ нанокompозит/печатная плата и Ni-Cu-ВШЭ + ПСС/ПДДА, управляемый апертурой 3D ZnO с иерархической макро-мезопористой структурой	CO	Сопrotивление		1–1500 ppm	Комнатная температура	45–60 с	40–50 с		[99]

Таблица 2. Окончание

Состав слоя/подложка, структурно-химические особенности слоя (крист. структура, толщина (<i>d</i>), морфология), <i>N</i> – число слоев ПХС	Аналит	Принцип измерения	Характеристики сенсора						Литература
			предел обнаружения	диапазон концентраций	параметры среды	время отклика	время восстановления	селективность (мешающие вещества)	
Амин на основе нафталина-ZnO наногибридный/полидиметилсилоксановый гибкий субстрат и Cr-Au-VШЭ	CO ₂	Сопротивление		500–10000 ppm	Комнатная температура (~27°C), 20–30 RH%	206 с	354 с	Сероводород, оксид углерода(II), аммиак	[100]
CuO-MoS ₂ /огнестойкий субстрат и Ni-Cu-VШЭ + два двухслойных ПДДА-ПСС; CuO наностержни и MoS ₂ нанолиты, <i>N</i> = 5	H ₂ S	Сопротивление		1 ppb–100 ppm	Комнатная температура		Воздействие и восстановление, 150 с		[101]
TiO ₂ -rGO/печатная подложка и Cu-Ni-VШЭ + ПДДА-ПСС, rGO чешуйки намотаны на поверхность наносферы TiO ₂ или соединены перемычкой между соседними шариками TiO ₂ , размер одного слоя составляет ~50 нм, размер наносферы TiO ₂ 10–12 нм, <i>N</i> = 3	SO ₂	Сопротивление		1 ppb–5 ppm	Комнатная температура	Интервал выдержки ~120 с	200 с	CH ₄ , C ₂ H ₂ , H ₂ , CO, NO ₂	[102]
SnO ₂ или CuO-GO/печатная плата и Cu-Ni-или Cr-Au-VШЭ + два двухслойных ПДДА-ПСС, <i>N</i> = 5	Обнаружение множества компонентов газов NH ₃ , CH ₂ O	Сопротивление	<0.8 ppm по отношению к NH ₃ и HCHO	5–100 ppm (NH ₃), 5–90 ppm (HCHO)	Комнатная температура				[103]

Обозначения: СДГ – слоистый двойной гидроксид, ПАНИ – полианилин, ПССК – поли(4-стиролсульфоновая кислота), СК – сульфоновая кислота, ССК – стирол-сульфоновая кислота, ПДДА – полидиаллилдиметиламмоний хлорид, ПСС – поли(4-стиролсульфонат) натрия, ПАГ – полиаллиламин гидрохлорид, ПАК – полиакриловой кислоты натрия соль, ПВС – поливиниловый спирт, ПП – полипиррол, ГТТФ – 2,3,6,7,10,11-тетрагидрокситрифенилен, КТ – квантовые точки, ПЭ – полиэфир, НГ – нанотрубки, МПС – 3-меркапто-1-сульфоновая кислота, НЧ – наночастицы, FR4 – огнеустойчивый текстолит.

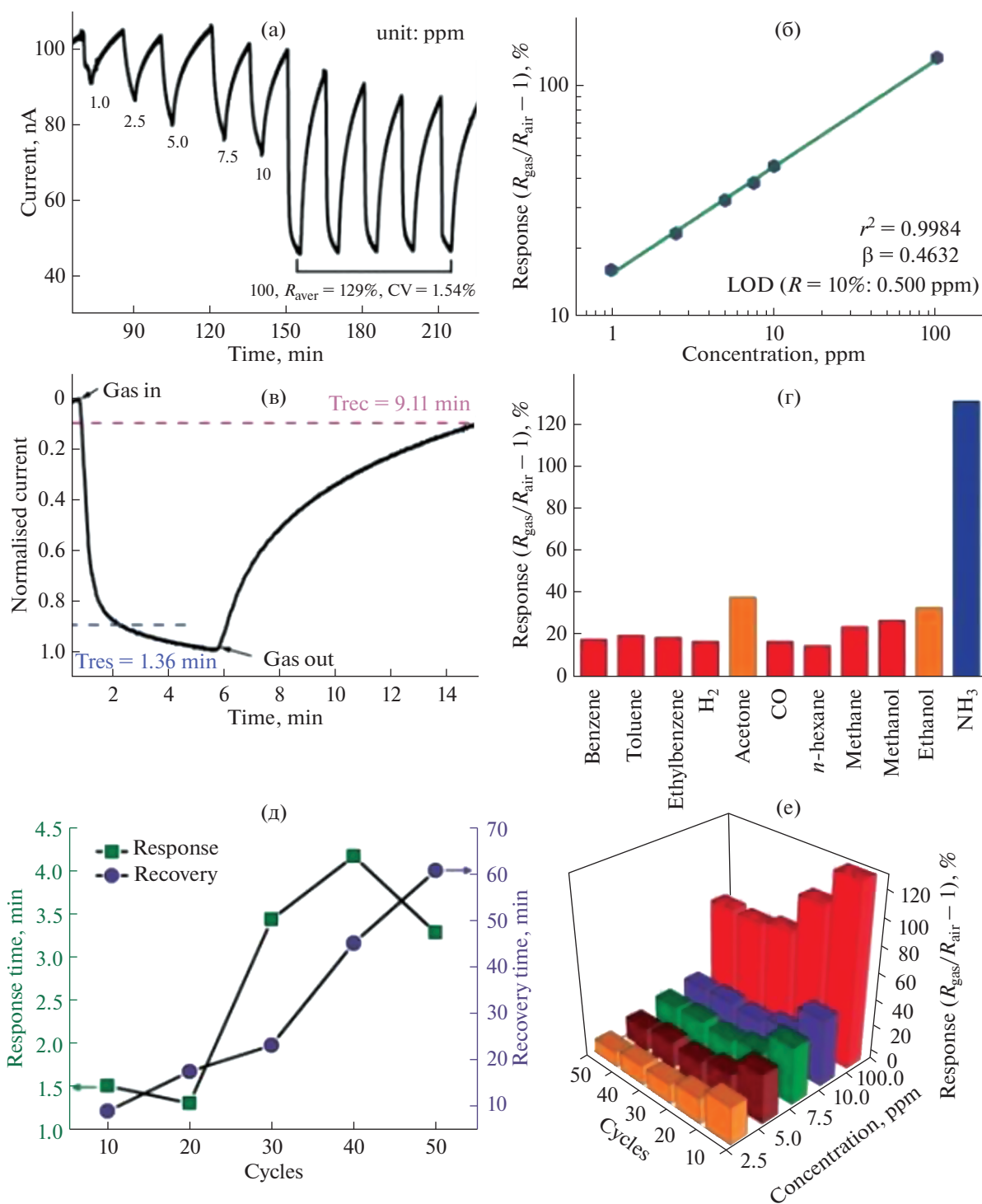


Рис. 4. Характеристики сенсоров $\text{Cu}_3(\text{GaT}\Phi)_2$ относительно NH_3 при комнатной температуре: (а) кривая отклика-восстановления для разных концентраций NH_3 , (б) – билогарифмический график отклика в зависимости от концентрации, (в) – кривая отклика-восстановления для 100 ppm NH_3 , (г) – гистограмма отклика сенсора $\text{Cu}_3(\text{GaT}\Phi)_{2-10}\text{C}$ на разные восстановительные газы, (д) – зависимость величины отклика от количества циклов, (е) – сравнение отклика на разные концентрации NH_3 . Цитировано по [78] (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

Таким образом, анализ приведенных публикаций убедительно показывает, что для получения

АЭ газовых хеморезистентных сенсоров могут эффективно применяться методики ПХС. Эти методики отличаются сравнительно простым аппаратным оформлением, использованием до-

ступных реагентов, возможностью создания на поверхности электродов, в том числе микроэлектродов, мультислоев, которые другими способами получить не удается. К числу таких мультислоев можно отнести слои так называемых гибридных соединений, содержащие углеродные нанотрубки, графен или наночастицы различных благородных металлов и др. Важным моментом при создании таких слоев является возможность своеобразного “тюнинга” их состава и последовательности расположения отдельных слоев в общей структуре путем изменения программы синтеза. При этом необходимо учитывать результаты предварительного испытания контрольных образцов. Методы ПХС позволяют формировать активные элементы сенсоров на большое число классов газообразных органических и неорганических аналитов, в том числе молекул NH₃, спиртов, формальдегида, легких фракций углеводородов, NO, NO₂, CO и др. Очевидно, что дальнейшее развитие методологии ПХС в плане нахождения условий синтеза мультислоев новых соединений, а также развития известных методов синтеза и их адаптации, например, для синтеза слоев на локальной поверхности микроэлектродов, даст возможность создать новые мультисенсорные системы на различные классы газообразных аналитов. При создании новых технологических процессов синтеза активных элементов сенсоров решающей может быть важная особенность рассматриваемых методов ПХС, заключающаяся в том, что синтез может быть выполнен на поверхности сравнительно большого числа подложек с относительно большой площадью, и это, несомненно, будет способствовать снижению стоимости конечного продукта.

Статья подготовлена при финансовой поддержке СПбГУ. Грант по научной теме 62047313, зарегистрированной в ЕГИСУ НИОКТР под номером 121040600200-4.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Korotcenkov G. Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications. V. 1: Conventional Approaches. N.Y.: Springer-Verlag, 2013. P. 442. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7165-3>
2. Быков А.С., Дмитриенко М.А., Быков С.Э., Барышникова Н.В. Механизм транспорта аммиака из желудка в ротовую полость при гидролизе мочевины в присутствии гастральной уреазы // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. 2014. № 2(102). С. 42. (Bykov A.S., Dmitrienko M.A., Bykov S.E. The mechanism of ammonia transport from the stomach into the oral cavity during the hydrolysis of urea in the presence of gastric urease // Experimental and Clinical Gastroenterology. 2014. № 2(102). P. 42.)
3. Wang L. Metal-organic frameworks for QCM-based gas sensors: A review // Sens. Actuators Phys. 2020. V. 307. P. 111984. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111984>
4. Vitoria I., Ruiz Zamarreño C., Ozcariz A., Matias I.R. Fiber optic gas sensors based on lossy mode resonances and sensing materials used therefor: A comprehensive review // Sensors. 2021. V. 21. № 3. P. 731. <https://doi.org/10.3390/s21030731>
5. Majhi S.M., Mirzaei A., Kim H.W., Kim S.S., Kim T.W. Recent advances in energy-saving chemiresistive gas sensors: A review // Nano Energy. 2021. V. 79. P. 105369. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105369>
6. Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B.K. Conductometric gas sensors based on metal oxides modified with gold nanoparticles: A review // Microchim Acta. 2016. V. 183. P. 1033. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1741-z>
7. Толстой В.П. Новые маршруты синтеза по схеме “слой-за-слоем” слоев нанокompозитов неорганических соединений // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79 № 12. С. 1. (Tolstoy V.P. New routes for the synthesis of nanocomposite layers of inorganic compounds by the layer-by-layer scheme // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. № 12. P. 2578.) <https://doi.org/10.1134/S1070363209120032>
8. Ермаков С.С., Николаев К.Г., Толстой В.П. Новые электрохимические сенсоры с электродами на основе мультислоев, синтезированных методом послойной химической сборки, и их аналитические возможности // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 8. С. 880. (Ermakov S.S., Nikolaev K.G., Tolstoy V.P. Novel electrochemical sensors with electrodes based on multilayers fabricated by layer-by-layer synthesis and their analytical potential // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 8. P. 880.) <https://doi.org/10.1070/RCR4605>
9. Brett C.M.A. Perspectives and challenges for self-assembled layer-by-layer biosensor and biomaterial architectures // Curr. Opin. Electrochem. 2018. V. 12. P. 21. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.11.004>
10. Sato K., Anzai J. Dendrimers in layer-by-layer assemblies: Synthesis and applications // Mol. Basel Switz. 2013. V. 18. № 7. P. 8440. <https://doi.org/10.3390/molecules18078440>
11. Škugor Rončević I., Krivić D., Buljac M., Vladislavić N., Buzuk M. Polyelectrolytes assembly: A powerful tool for electrochemical sensing application // Sensors. 2020. V. 20. № 11. P. 3211. <https://doi.org/10.3390/s20113211>
12. Lee S.W., Kim B.S., Chen S., Shao-Horn Y., Hammond P.T. Layer-by-layer assembly of all carbon nanotube ultrathin films for electrochemical applications // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 2. P. 671. <https://doi.org/10.1021/ja807059k>
13. Jackman J.A., Cho N.J., Nishikawa M., Yoshikawa G., Mori T., Shrestha L.K., Ariga K. Materials nanoarchitectonics for mechanical tools in chemical and biological sensing // Chem. Asian J. 2018. V. 13. № 22.

- P. 3366.
<https://doi.org/10.1002/asia.201800935>
14. *Ignacio D.V., Ignacio R.M., Francisco J.A.* Fiber-optic chemical nanosensors by electrostatic molecular self-assembly // *Curr. Anal. Chem.* 2008. V. 4. № 4. P. 341.
 15. *Rivero P.J., Goicoechea J., Arregui F.J.* Layer-by-layer nano-assembly: A powerful tool for optical fiber sensing applications // *Sensors.* 2019. V. 19. № 3. P. 683.
<https://doi.org/10.3390/s19030683>
 16. *Korotcenkov G., Cho B.K., Gulina L.B., Tolstoy V.P.* Synthesis of metal oxide-based nanocomposites and multicomponent compounds using layer-by-layer method and prospects for their application // *J. Technol.* 2015. V. 75. № 7. P. 16.
<https://doi.org/10.1113/jt.v75.5165>
 17. *Толстой В.П.* Синтез тонкослойных структур методом ионного наслаивания // *Успехи химии.* 1993. Т. 62. № 3. С. 260. (*Tolstoy V.P.* Synthesis of thin-layer structures by the ionic layer deposition method // *Russ. Chem. Rev.* 1993. V. 62. № 3. P. 237.)
<https://doi.org/10.1070/RC1993v062n03ABEH000015>
 18. *Толстой В.П.* Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии // *Успехи химии.* 2016. Т. 75. № 2. С. 273. (*Tolstoy V.P.* Successive ionic layer deposition. The use in nanotechnology // *Russ. Chem. Rev.* 2006. V. 75. № 2. P. 161.)
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n02ABEH001197>
 19. *Толстой В.П., Богданова Л.Б., Митюкова Г.В.* Способ синтеза двуокиси марганца. Патент на изобретение SU № 1386600. Заявка SU864010248А от 07.01.1986, опубл 07.04.1988.
 20. *Nicolau Y.F.* Method and device for depositing onto a substrate of a thin film of a compound comprising at least one cationic component and at least one anionic constituent. FR2569427B1 from 23.08.1984, publ. 14.11.1986.
 21. *Decher G., Hong J.-D.* Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1991. V. 46. № 1. P. 321.
<https://doi.org/10.1002/masy.19910460145>
 22. *Tolstoy V., Kaneva M., Fedotova N., Levshakova A.* Low temperature synthesis of $\text{Cu}_{0.3}\text{IrO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanocrystals by successive ionic layer deposition and their electrocatalytic properties in oxygen evolution reaction during water splitting in acidic medium // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 20122.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.087>
 23. *Zakhlebayeva A., Lazavenka A., Gorokh G.* Multicomponent Sn–Mo–O-containing films formed in anodic alumina matrixes by ionic layer deposition // *Mater. Today Proc.* 2021. V. 37. P. 4064.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.252>
 24. *Yuan W., Weng G.M., Lipton J., Li C.M., Tassel P.R.V., Taylor A.D.* Weak polyelectrolyte-based multilayers via layer-by-layer assembly: Approaches, properties, and applications // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 282. P. 102200.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102200>
 25. *Wu Y., Döhler D., Barr M., Oks E., Wolf M., Santinacci L., Bachmann J.* Atomic layer deposition from dissolved precursors // *Nano Lett.* 2015. V. 15. № 10. P. 6379.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01424>
 26. *Kantak C., Beyer S., Yobas L., Bansal T., Trau D.* A ‘microfluidic pinball’ for on-chip generation of layer-by-layer polyelectrolyte microcapsules // *Lab. Chip.* 2011. V. 11. P. 1030.
<https://doi.org/10.1039/c0lc00381f>
 27. *Baluk M.A., Kobyłański M.P., Lisowski W., Trykowski G., Klimczuk T., Mazierski P., Zaleska-Medynska A.* Fabrication of durable ordered Ta₂O₅ nanotube arrays decorated with Bi₂S₃ quantum dots // *Nanomaterials.* 2019. V. 9. № 10. P. 1374.
<https://doi.org/10.3390/nano9101347>
 28. *Кукло Л.И., Толстой В.П.* Окислительно-восстановительные реакции с участием катионов Ce^{3+} и анионов FeO_4^{2-} и синтез методом ионного наслаивания нанослоев $\text{Ce}_{1.1}\text{FeO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. общ. химии.* 2016. Т. 86. № 1. С. 1. (*Kuklo L.I., Tolstoy V.P.* Redox reactions involving Ce^{3+} cations and FeO_4^{2-} anions and the synthesis of $\text{Ce}_{1.1}\text{FeO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanolayers by the SILD method // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. № 1. P. 1.)
<https://doi.org/10.1134/S1070363216010011>
 29. *Кукло Л.И., Белянинова С.И., Ермаков С.С., Толстой В.П.* Нанослои $\text{Fe}_{0.5}\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезируемые методом ионного наслаивания и их применение при вольтамперометрическом безэнзимном определении перекиси водорода // *Российские нанотехнологии.* 2016. Т. 11. № 3. С. 21. (*Kuklo L.I., Belyaninova S.I., Ermakov S.S., Tolstoy V.P.* $\text{Fe}_{0.5}\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanolayers synthesized via successive ionic layer deposition and their use in voltammetric nonenzymatic determination of hydrogen peroxide // *Nanotechnologies Russ.* 2016. V. 11. № 3. P. 137.)
<https://doi.org/10.1134/S1995078016020105>
 30. *Tolstoy V.P., Kuklo L.I., Gulina L.B.* Ni(II) doped FeOOH 2D nanocrystals, synthesized by successive ionic layer deposition, and their electrocatalytic properties during oxygen evolution reaction upon water splitting in the alkaline medium // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 786. P. 198.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.324>
 31. *Gulina L.B., Korotcenkov G., Cho B.K., Han S.H., Tolstoy V.P.* Ag nanoclusters synthesized by successive ionic layer deposition method and their characterization // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. № 13. P. 4555.
<https://doi.org/10.1007/s10853-011-5350-x>
 32. *Korotcenkov G., Cho B.K., Brinzari V., Gulina L.B., Tolstoy V.P.* Catalytically active filters deposited by SILD method for inhibiting sensitivity to ozone of SnO_2 -based conductometric gas sensors // *Ferroelectrics.* 2014. V. 459. № 1. P. 46.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2013.837765>

33. *Korotcenkov G., Brinzari V., Han S.H., Gulina L.B., Tolstoy V.P., Cho B.K.* SnO₂ Films decorated by Au clusters and their gas sensing properties // *Mater. Sci. Forum.* 2015. V. 827. P. 251. doi 10.4028/www.scientific.net/MSF.827.251
34. *Navya N., Ribin K.K., Naseema K.* Structural, optical and morphological studies of SILAR grown ZnO thin film and double coated CBD grown ZnO thin film // *J. Phys. Conf. Ser.* 2020. V. 1706. P. 012022. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1706/1/012022>
35. *Devi K.R., Selvan G., Karunakaran M., Raj I.L.P., Abd El-Rehim A.F., Zahran H.Y., Shkir M., AlFaify S.* Enhanced room temperature ammonia gas sensing properties of Al-doped ZnO nanostructured thin films // *Opt. Quantum Electron.* 2020. V. 52. № 11. P. 501. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02621-0>
36. *Shaikh S.F., Ghule B.G., Nakate U.T., Shinde P.V., Ekar S.U., O'Dwyer C., Kim K.H., Mane R.S.* Low-temperature ionic layer adsorption and reaction grown anatase TiO₂ nanocrystalline films for efficient perovskite solar cell and gas sensor applications // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. № 1. P. 11016. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29363-0>
37. *Fairose S., Ernest S.* Nanostructured ZnO sensor fabricated by successive ionic layer adsorption and reaction method for ammonia sensing application // *Phys. B Condens. Matter.* 2019. V. 557. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.12.041>
38. *Srinivasan P., Rayappan J.B.B.* Growth of Eshelby twisted ZnO nanowires through nanoflakes & nanoflowers: A room temperature ammonia sensor // *Sens. Actuators B: Chem.* 2018. V. 277. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.003>
39. *Birajadar R.B., Ghosh A., Ghule A., Singh F., Sharma R.* Enhancement of LPG sensing properties in nanocrystalline zinc oxide thin film by high electronic excitation // *Sens. Actuators B: Chem.* 2011. V. 160. № 1. P. 1050. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.09.024>
40. *Ladhe R.D., Baviskar P.K., Pawar S.M., Kim J. H., Sankapal B.R.* The n-Bi₂S₃/p-PbS heterojunction for room temperature LPG sensors // *Sens. Actuators Phys.* 2017. V. 267. P. 187. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.10.024>
41. *Salunkhe R.R., Lokhande C.D.* Effect of film thickness on liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of SILAR deposited CdO thin films // *Sens. Actuators B: Chem.* 2008. V. 129. № 1. P. 345. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.08.035>
42. *Belkhedkar M.R., Ubale A.U.* Influence of film thickness and Fe doping on LPG sensing properties of Mn₃O₄ thin film grown by SILAR method // *AIP Conf. Proc.* 2018. V. 1953. № 1. P. 030112. <https://doi.org/10.1063/1.5032447>
43. *Florido E.A., Dagaas N.A.C.* Carbon monoxide gas sensing using zinc oxide deposited by successive ionic layer adsorption and reaction // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 201. P. 012043. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/201/1/012043>
44. *Mutkule S.U., Navale S.T., Jadhav V.V., Ambade S.B., Naushad M., Sagar A.D.* Solution-processed nickel oxide films and their liquefied petroleum gas sensing activity // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 695. P. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.037>
45. *Devi K.R., Selvan G., Karunakaran M., Kasirajan K., Shkir M., AlFaify S.* A SILAR fabrication of nanostructured ZnO thin films and their characterizations for gas sensing applications: An effect of Ag concentration // *Superlattices Microstruct.* 2020. V. 143. P. 106547. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106547>
46. *Zahirullah S.S., Immanuel P., Pravinraj S., Inbaraj P.F.H., Prince J.J.* Synthesis and characterization of Bi doped ZnO thin films using SILAR method for ethanol sensor // *Mater. Lett.* 2018. V. 230. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.067>
47. *Zhang D., Dong G., Cao Y., Zhang Y.* Ethanol gas sensing properties of lead sulfide quantum dots-decorated zinc oxide nanorods prepared by hydrothermal process combining with successive ionic-layer adsorption and reaction method // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 528. P. 184. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.085>
48. *Shishiyanu S.T., Shishiyanu T.S., Lupan O.I.* Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO₂ gas sensor // *Sens. Actuators B: Chem.* 2005. V. 107. № 1. P. 379. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.10.030>
49. *Patil V.L., Vanalakar S.A., Shendage Sa.S., Patil S.P., Kamble A.S., Tarwal N.L., Sharma K.K., Kim J.H., Patil P.S.* Fabrication of nanogranular TiO₂ thin films by SILAR technique: Application for NO₂ gas sensor // *Inorg. Nano-Metal Chem.* 2019. V. 49. № 7. P. 191. <https://doi.org/10.1080/24701556.2019.1599948>
50. *Patil V.L., Vanalakar S.A., Patil P.S., Kim J.H.* Fabrication of nanostructured ZnO thin films based NO₂ gas sensor via SILAR technique // *Sens. Actuators B: Chem.* 2017. V. 239. P. 1185. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.130>
51. *Patil V.L., Vanalakar S.A., Kamble A.S., Shendage S.S., Kim J.H., Patil P.S.* Farming of maize-like zinc oxide via a modified SILAR technique as a selective and sensitive nitrogen dioxide gas sensor // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 93. P. 90916. <https://doi.org/10.1039/C6RA06346B>
52. *Devi K.R., Selvan G., Karunakaran M., Kasirajan K., Chandrasekar L.B., Shkir M., AlFaify S.* SILAR-coated Mg-doped ZnO thin films for ammonia vapor sensing applications // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2020. V. 31. № 13. P. 10186. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03564-8>
53. *Çorlu T., Karaduman I., Galioglu S., Akata B., Yıldırım M.A., Ateş A., Acar S.* Low level NO gas sensing properties of Cu doped ZnO thin films prepared by SILAR

- method // *Mater. Lett.* 2018. V. 212. P. 292.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.10.121>
54. *Soltabayev B., Karaduman Er I., Surel H., Coşkun A., Yıldırım M.A., Ateş A., Acar S.* Influence of Ni doping on the nitric oxide gas sensing properties of $Zn_{1-x}Ni_xO$ thin films synthesized by silar method // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. № 8. P. 78
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1dce>
55. *Galioglu S., Karaduman I., Çorlu T., Akata B., Yıldırım M.A., Ateş A., Acar S.* Zeolite A coated $Zn_{1-x}Cu_xO$ MOS sensors for NO gas detection // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2018. V. 29. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-8042-8>
56. *Karaduman I., Çorlu T., Yıldırım M.A., Ateş A., Acar S.* Hydrogen gas sensing characteristics of nanostructured NiO thin films synthesized by SILAR method // *J. Electron. Mater.* 2017. V. 46. № 7. P. 4017.
<https://doi.org/10.1007/s11664-017-5400-5>
57. *Florida E.A., Solidum S.A.* Butane/propane gas sensing using zinc oxide film grown by successive ionic layer adhesion and reaction // *Key Eng. Mater.* 2016. V. 705. P. 273.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.705.273>
58. *Devi K.R., Selvan G., Prasad K.H., Karunakaran M., Kasirajan K., Ganesh V., AlFaify S.* Effect of Cu^{2+} doping on the structural, optical, and vapor-sensing properties of ZnO thin films prepared by SILAR method // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2020. V. 31. № 19. P. 16548.
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-04210-z>
59. *Peregrino P.P., Cavallari M.R., Fonseca F.J., Moreira S.G.C., Sales M.J.A., Paterno L.G.* Starch-mediated immobilization. Photochemical reduction and gas sensitivity of graphene oxide films // *ACS Omega.* 2020. V. 5. № 10. P. 5001
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03892>
60. *Дмитриенко М.А., Дмитриенко В.С., Корниенко Е.А., Паролова Н.И., Коломина Е.О., Аронова Е.Б.* Основные биохимические и клинические аспекты неинвазивного теста ХЕЛИК // *Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология.* 2016. № 8(132). С. 75. (*Dmitrienko M.A., Dmitrienko V.S., Kornienko E.A., Parolova N.I., Kolomina E.O., Aronova E.B.* Basic biochemical and clinical aspects of the HELIC non-invasive test // *Experimental and Clinical Gastroenterology.* 2016. № 8(132). P. 75.)
61. *Brannelly N.T., Hamilton-Shield J.P., Killard A.J.* The measurement of ammonia in human breath and its potential in clinical diagnostics // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2016. V. 46. № 6. P. 490.
<https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1153949>
62. *Davies S., Spanel P., Smith D.* Quantitative analysis of ammonia on the breath of patients in end-stage renal failure // *Kidney Int.* 1997. V. 52. №. 1. P. 223.
<https://doi.org/10.1038/ki.1997.324>
63. *Cikach F.S., Tonelli A.R., Barnes J., Paschke K., Newman J., Grove D., Dababneh L., Wang S., Dweik R.A.* Breath analysis in pulmonary arterial hypertension // *Chest.* 2014. V. 145. № 3. P. 551.
<https://doi.org/10.1378/chest.13-1363>
64. *Xu D.-M., Guan M.-Y., Xu Q.-H., Guo Y.* Multilayer films of layered double hydroxide/polyaniline and their ammonia sensing behavior // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 262. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.034>
65. *Yang Y., Yang X., Yang W., Li S., Xu J., Jiang Y.* Porous conducting polymer and reduced graphene oxide nanocomposites for room temperature gas detection // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 80. P. 42546.
<https://doi.org/10.1039/C4RA06560C>
66. *Ye Z., Jiang Y., Tai H., Guo N., Xie G., Yuan Z.* The investigation of reduced graphene oxide SnO_2 -polyaniline composite thin films for ammonia detection at room temperature // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2015. V. 26. № 2. P. 833.
<https://doi.org/10.1007/s10854-014-2472-3>
67. *Korotcenkov G., Cho B.K., Scryshevsky V., Tolstoy V., Gulina L.* Ag nanoclusters synthesized by SILD method: Characterization and applications / 10th IEEE Int. Conf. on Nanotechnol. 2010. P. 503.
<https://doi.org/10.1109/NANO.2010.5697909>
68. *Shimpi N.G., Hansora D.P., Yadav R., Mishra S.* Performance of hybrid nanostructured conductive cotton threads as LPG sensor at ambient temperature: Preparation and analysis // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 120. P. 99253.
<https://doi.org/10.1039/C5RA16479F>
69. *Geng L., Zhao Y., Huang X., Wang S., Zhang S., Wu S.* Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/ SnO_2 hybrid material prepared by hydrothermal route // *Sens. Actuators B: Chem.* 2007. V. 120. № 2. P. 568.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.03.009>
70. *Joseph Y., Guse B., Yasuda A., Vossmeier T.* Chemiresistor coatings from Pt- and Au-nanoparticle/nonan-edithiol films: Sensitivity to gases and solvent vapors // *Sens. Actuators B: Chem.* 2004. V. 98. № 2. P. 188.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.10.006>
71. *Lin Q., Li Y., Yang M.* Gas sensing properties of layer-by-layer self-assembled ultrathin film of polyaniline/titanium dioxide // *Synth. Met.* 2012. V. 162. № 24. P. 2242.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.09.026>
72. *Su P.-G., Liao Z.-H.* Fabrication of a flexible single-yarn NH_3 gas sensor by layer-by-layer self-assembly of graphene oxide // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 224. P. 349.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.043>
73. *Wang T., Korposh S., James S., Tatam R., Lee S.-W.* Polyelectrolyte multilayer nanothin film coated long period grating fiber optic sensors for ammonia gas sensing / 13th IEEE Int. Conf. Nanotechnol. (IEEE-NANO 2013). August, 2013. P. 505.
<https://doi.org/10.1109/NANO.2013.6720931>
74. *Santos M.C., Bianchi A.G.C., Ushizima D.M., Pavinatto F.J., Bianchi R.F.* Ammonia gas sensor based on the frequency-dependent impedance characteristics of ultrathin polyaniline films // *Sens. Actuators Phys.* 2016. V. 253. P. 156.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.08.005>
75. *Korposh S., Kodaira S., Selyanchyn R., Ledezma F.H., James S.W., Lee S.-W.* Porphyrin-nanoassembled fiber-optic gas sensor fabrication: Optimization of parameters for sensitive ammonia gas detection // *Opt. Laser Technol.* 2018. V. 101. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.10.027>

76. Zhang D., Jiang C., Sun Y. Room-temperature high-performance ammonia gas sensor based on layer-by-layer self-assembled molybdenum disulfide/zinc oxide nanocomposite film // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 698. P. 476.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.222>
77. Xiong Y., Li H., Li X., Guo T., Zhu L., Xue Q. Layer-by-layer self-assembly of polyaniline nanofibers/TiO₂ nanotubes heterojunction thin film for ammonia detection at room temperature // *Nanotechnology.* 2019 V. 30. № 13. P. 135501.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aafc7e>
78. Yao M.-S., Lv X.-J., Fu Z.-H., Li W.-H., Deng W.-H., Wu G.-D., Xu G. Layer-by-layer assembled conductive metal-organic framework nanofilms for room-temperature chemiresistive sensing // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 52. P. 16510.
<https://doi.org/10.1002/anie.201709558>
79. Zhang D., Liu J., Li P., Xia B. Sensor array based on metal oxide modified graphene for the detection of multi-component mixed gas / 2016 IEEE 29th Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst. MEMS. 2016. P. 920.
<https://doi.org/10.1109/MEMSYS.2016.7421781>
80. Andre R.S., Shimizu F.M., Miyazaki C.M., Riul A., Manzani D., Ribeiro S.J.L., Correa D.S. Hybrid layer-by-layer (LbL) films of polyaniline, graphene oxide and zinc oxide to detect ammonia // *Sens. Actuators B: Chem.* 2017. V. 238. P. 795.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.099>
81. Zhang D., Wu Z., Zong X., Zhang Y. Fabrication of polypyrrole/Zn₂SnO₄ nanofilm for ultra-highly sensitive ammonia sensing application // *Sens. Actuators B: Chem.* 2018. V. 274. P. 575.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.08.001>
82. Zhang D., Fan X., Yang A., Zong X. Hierarchical assembly of urchin-like alpha-iron oxide hollow microspheres and molybdenum disulfide nanosheets for ethanol gas sensing // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 523. P. 217.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.109>
83. Maity D., Rajavel K., Kumar R.T.R. Polyvinyl alcohol wrapped multiwall carbon nanotube (MWCNTs) network on fabrics for wearable room temperature ethanol sensor // *Sens. Actuators B: Chem.* 2018. V. 261. P. 297.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.152>
84. Zhang D. Multi-walled carbon nanotube film sensor for ethanol gas detection. *Indones. J. Electr. Eng. Comput. Sci.* 2013. V. 11. № 10. P. 239.
85. Zhang D., Wang K., Tong J., Xia B. Characterization of layer-by-layer nano self-assembled carbon nanotube/polymer film sensor for ethanol gas sensing properties // *Microsyst. Technol.* 2014. V. 20. № 3. P. 379.
<https://doi.org/10.1007/s00542-013-1943-4>
86. Zhang D., Sun Y., Zhang Y. Fabrication and characterization of layer-by-layer nano self-assembled ZnO nanorods/carbon nanotube film sensor for ethanol gas sensing application at room temperature // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2015. V. 26. № 10. P. 7445.
<https://doi.org/10.1007/s10854-015-3378-4>
87. Su P.-G., Lee C.-T., Chou C.-Y., Cheng K.-H., Chuang Y.-S. Fabrication of flexible NO₂ sensors by layer-by-layer self-assembly of multi-walled carbon nanotubes and their gas sensing properties // *Sens. Actuators B: Chem.* 2009. V. 139. № 2. P. 488.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.03.051>
88. Su P.-G., Shieh H.-C. Flexible NO₂ sensors fabricated by layer-by-layer covalent anchoring and in situ reduction of graphene oxide // *Sens. Actuators B: Chem.* 2014. V. 190. P. 865.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.09.078>
89. Yang Z., Chen Y., Deng J. Polyelectrolytes/reduced graphene oxide assembled film as a promising NO₂ gas sensing material // *Ceramics International.* 2019. V. 46. № 4. P. 5119.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.255>
90. Hao W., Sun M., Xu H., Wang T. Al doped ZnO nanogranular film fabricated by LBL method and its application for gas sensors / 3rd International Nanoelectronics Conference (INEC). 2010. P. 1173.
<https://doi.org/10.1109/INEC.2010.5424971>
91. Su P.-G., Chuang Y.-S. Flexible H₂ sensors fabricated by layer-by-layer self-assembly thin film of multi-walled carbon nanotubes and modified in situ with Pd nanoparticles // *Sens. Actuators B: Chem.* 2010. V. 145. № 1. P. 521.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.12.068>
92. Su P.-G., Shiu C.-C. Flexible H₂ sensor fabricated by layer-by-layer self-assembly of thin films of polypyrrole and modified in situ with Pt nanoparticles // *Sens. Actuators B: Chem.* 2011. V. 157. № 1. P. 275.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.062>
93. Jiang C., Zhang D., Yin N., Yao Y., Shaymurat T., Zhou X. Acetylene gas-sensing properties of layer-by-layer self-assembled ag-decorated tin dioxide/graphene nanocomposite film // *Nanomater. Basel Switz.* V. 7. № 9. P. 278.
<https://doi.org/10.3390/nano7090278>
94. Zhang D., Jiang C., Wu J. Layer-by-layer assembled In₂O₃ nanocubes/flower-like MoS₂ nanofilm for room temperature formaldehyde sensing // *Sens. Actuators B: Chem.* 2018. V. 273. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.044>
95. Li X., Wang J., Xie D., Xu J., Xia Y., Xiang L., Komarneni S. Reduced graphene oxide/MoS₂ hybrid films for room-temperature formaldehyde detection // *Mater. Lett.* 2017. V. 189. P. 42–45.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.046>
96. Zhang D., Jiang C., Liu J., Cao Y. Carbon monoxide gas sensing at room temperature using copper oxide-decorated graphene hybrid nanocomposite prepared by layer-by-layer self-assembly // *Sens. Actuators B: Chem.* 2017. V. 247. P. 875.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.108>
97. Ram M. K., Yavuz Ö., Lahsangah V, Aldissi M. CO gas sensing from ultrathin nano-composite conducting polymer film // *Sens. Actuators B: Chem.* 2005. V. 106. № 2. P. 750.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.09.027>
98. Zhang D., Sun Y., Jiang C., Yao Y., Wang D., Zhang Y. Room-temperature highly sensitive CO gas sensor based on Ag-loaded zinc oxide/molybdenum disulfide ternary nanocomposite and its sensing properties // *Sens. Actuators B: Chem.* 2017. V. 253. P. 1120.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.173>

99. *Mandal B., Biswas A., Aaryashree, Sharma D.S., Bhardwaj R., Das M., Mukherjee S.* π -Conjugated amine–ZnO nanohybrids for the selective detection of CO₂ gas at room temperature // *ACS Appl. Nano Mater.* 2018. V. 1. № 12. P. 6912.
<https://doi.org/10.1021/acsnm.8b01731>
100. *Zhang D., Wu J., Cao Y.* Ultrasensitive H₂S gas detection at room temperature based on copper oxide/molybdenum disulfide nanocomposite with synergistic effect // *Sens. Actuators B: Chem.* 2019. V. 287. P. 346.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.008>
101. *Kim M., Shin Y.J., Shin M.J., Shin J.S.* Gas-sensor fabrication by a layer-by-layer technique using polydiacetylene // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. № 26. P. 74.
<https://doi.org/10.1002/app.44997>
102. *Tuergong M., Nizamidin P., Yin. Saisai L., Yimit A.* Preparation and optical study of Zn(II) metal organic framework thin film for xylene gas sensing application // *Phys. Status Solidi A.* 2019. V. 216. № 20. Article 1900176.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201900176>
103. *Wu J., Zhang D., Cao Y.* Fabrication of iron-doped titanium dioxide quantum dots/molybdenum disulfide nanoflower for ethanol gas sensing // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 529. P. 556.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.049>