

---

# СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

---

УДК 53.087.92 - 621.382

## ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ. ЧАСТЬ 1. ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ. (Обзор)

Хатько В.В.

Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь  
e-mail: psf@bntu.by

*Проведен анализ современных методов изготовления газовых сенсоров, в элементах конструкции которых используются наноструктурированные материалы. Выделены две группы методов, способствующих увеличению удельной поверхности чувствительного слоя сенсора: первая – использование в качестве основы для кристалла сенсора подложки или мембраны из нанопористого анодного оксида алюминия, вторая – формирование чувствительных слоев газового сенсора с большой удельной поверхностью на основе 1D–3D наноструктур. Повышение выходных характеристик сенсора определяется совокупностью улучшенных физико-химических свойств наноматериалов и наноструктур, используемых в его конструкции.*

**Ключевые слова:** газовый сенсор, нанопористый анодный оксид алюминия, наноструктурированный чувствительный слой.

### Введение

Химические сенсоры дают возможность проводить анализ концентрации химического компонента в смеси веществ и относятся к числу устройств, определяющих развитие современной аналитической химии.

Основным отличием сенсорных технологий от традиционных подходов инструментального анализа является их ориентация на получение конечного продукта – сенсора, позволяющего проводить качественный или количественный анализ в реальном масштабе времени и с минимальной дополнительной пробоподготовкой.

Газовые сенсоры рассматривают как один из вариантов химических сенсоров, где в качестве чувствительного слоя, обеспечивающего формирование аналитического сигнала, используют каталитические и полупроводниковые материалы.

Последние два десятилетия большое внимание уделяется разработке новых типов сенсоров, позволяющих измерять очень малые концентрации загрязняющих веществ в окружающей среде.

Одним из наиболее широко применяемых для этих целей сенсоров является химически резистивный газовый сенсор, чувствительный слой которого может быть сформирован в виде тонких или толстых полупроводниковых пленок. В последние годы сформировалось новое направление в изготовлении газовых сенсоров. Это направление связано с попытками найти методы увеличения удельной поверхности (отношения поверхности к объему чувствительного материала) его чувствительного слоя. В настоящий момент можно выделить две группы методов, результативно работающих в этом направлении, связанном с повышением выходных характеристик газовых полупроводниковых сенсоров.

Первая группа включает методы, позволяющие создавать на поверхности подложки высокоразвитые структуры или рельефы, на которые в последующем наносится чувствительный слой сенсора. К этой группе можно отнести различные методы анизотропного травления кремниевой подложки [1] и формирования на поверхности кремния пленок из нанопористого оксида алюминия [2, 3].

Непосредственный выбор нанопористых алюмооксидных подложек в качестве основы для изготовления газового сенсора можно также отнести к данной группе методов, позволяющих увеличить удельную поверхность его чувствительного слоя [4, 5].

Вторая группа объединяет методы, которые применяются при формировании наноструктурированного чувствительного слоя сенсора. К ней относятся методы, использующие наноматериалы и наноструктуры для создания чувствительного слоя [6], а также методы вакуумного осаждения его на поверхность подложки [7, 8].

### Газовые сенсоры на наноструктурированных подложках

При изготовлении газовых сенсоров с наноразмерными металлооксидными чувствительными слоями необходимо на поверхности кремниевых или диэлектрических подложек сформировать нанопористые высокоупорядоченные диэлектрические слои. Для этой цели, как правило, используется нанопористый анодный оксид алюминия, представляющий собой матрицу плотно упакованных гексагональных оксидных ячеек, по центру которых проходит полый канал.

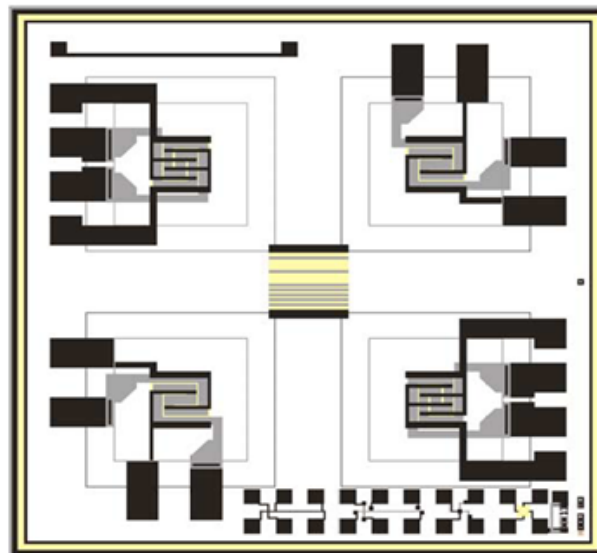
Преимуществами пористого анодного оксида алюминия являются регулярная и хорошо упорядоченная структура, широкий диапазон диаметров пор (10–150 нм) и высокая однородность слоев, имеющих большую удельную поверхность, улучшенные механические, электрические и оптические свойства.

Впервые пленки нанопористого анодного оксида алюминия на кремниевых подложках были использованы в 2002 г. при изготовлении газового сенсора для детектирования  $\text{NH}_3$  в условиях влажной атмосферы [2]. Несколько лет спустя данный подход нашел развитие при создании газового сенсора с

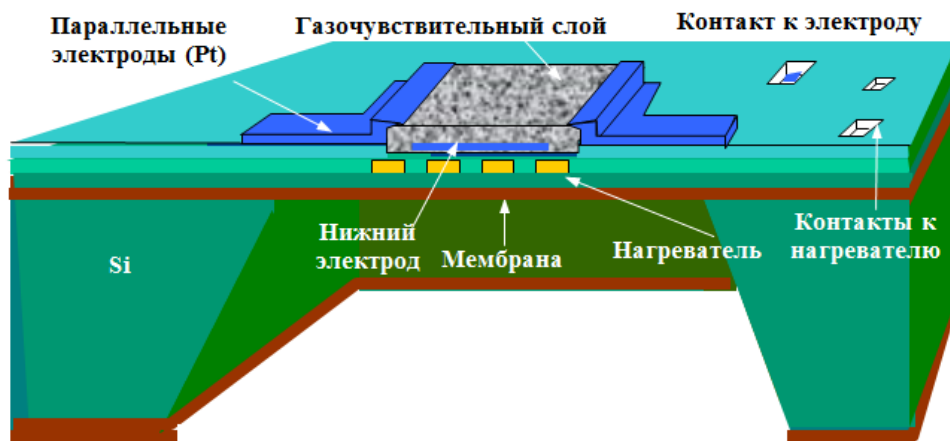
чувствительным слоем из  $\text{WO}_3$  для детектирования оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) [3, 9, 10]. При этом если изначально газовые сенсоры  $\text{NO}_x$  формировались на монокристаллических кремниевых подложках [3, 9], то после апробации полученных результатов изготовление сенсоров осуществлялось с использованием микромеханически обработанных кремниевых подложек (рисунок 1) [11].

Первоначально констатировалось, что использование подложек с наноструктурированной поверхностью оказывает влияние на условия роста и структурные параметры осаждаемого на ее поверхность чувствительного слоя. Так, в зависимости от ширины пор формирование чувствительного слоя происходило в устье поры или по всей ее поверхности [3, 9, 10]. И хотя условия формирования слоя не оказывали существенного влияния на размер микрокристаллитов  $\text{WO}_3$  (он изменялся в диапазоне 28,0–32,5 нм) их рост осуществлялся в направлении  $\langle 100 \rangle$  и существенно зависел от увеличения диаметра пор.

Таким образом, использование подложек с наноструктурированной поверхностью оказывало влияние на морфологические и структурные параметры чувствительного слоя и, как следствие, его сенсорные свойства повышались. Был установлен рост чувствительности указанных сенсоров к детектированию оксидов азота [3, 9].



а



б

Рисунок 1 – Топология (а) и схематическое изображение (б) газового сенсора с мембраной из нанопористого анодного оксида алюминия и чувствительным слоем на основе  $WO_3$  [10, 11]

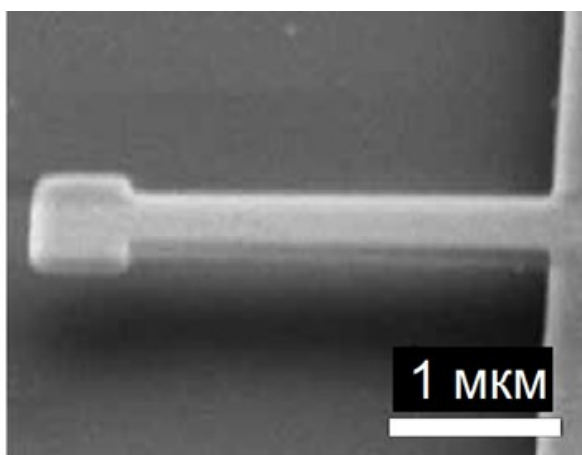
Другим преимуществом использования наноструктурированных слоев из нанопористого анодного оксида алюминия в структуре газового сенсора является то, что физические свойства слоя зависят от такого параметра как объемная пористость. В работах [12, 13] для анодного оксида алюминия с помощью метода конечных элементов определены зависимости от пористости всех независимых компонент тензора модулей упругости и коэффициентов теплопроводности. Показано, что выбором величины пористости алюмооксидной подложки можно целенаправленно уменьшать потребляемую газом сенсором мощность. Это обусловлено тем, что коэффициенты продольной и поперечной теплопроводности  $Al_2O_3$  зависят от объемной пористости таким образом, что величину поперечной составляющей можно уменьшить до нуля, т.е. теплоперенос вдоль границы раздела чувствительный слой –  $Al_2O_3$  может быть минимизирован.

Данный эффект должен учитываться при изготовлении газовых сенсоров непосредственно на нанопористых подложках из анодного оксида алюминия. Следует отметить, что использование данного типа подложек не получило пока достаточно широкого распространения в технологии изготовления газовых сенсоров, поскольку производством такого типа подложек занимается небольшое количество фирм [4, 14]. Подложки данных фирм в основном используются как мембраны и фильтры, поскольку требуют разработки специальной технологии микромеханической обработки. В последние несколько лет сотрудниками Минского

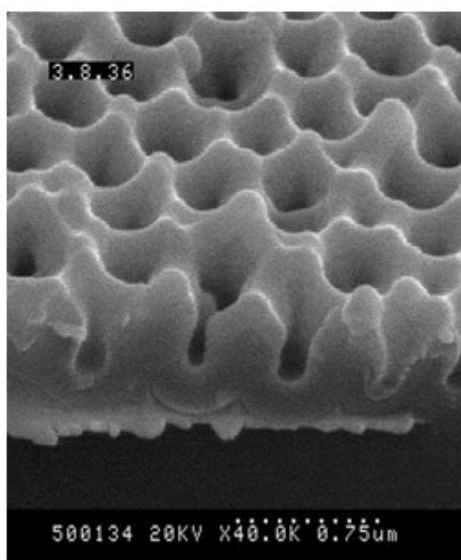
НИИ радиоматериалов, Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Белорусского национального технического университета разработаны технологии изготовления нанопористых подложек из анодного оксида алюминия и их микромеханической обработки, а также изготовлены полупроводниковые газовые сенсоры с пределом чувствительности по  $H_2$  и  $CO \geq 10$  ppm и потребляемой мощностью  $\leq 40$  мВт [5, 15]. Кристалл разработанного сенсора размером  $1,35 \times 1,35$  мм включает подложку из пористого анодного оксида алюминия толщиной 50 мкм, содержащую вытравленную мембрану и сквозные отверстия. Использование мембраны и сквозных отверстий в подложке позволило снизить тепловые потери сенсора и обеспечить низкую потребляемую мощность его функционирования [15].

Перспективным применением нанопористых слоев анодного оксида алюминия является их использование в газовых сенсорах кантилеверного (консольного) типа (рисунок 2), так как такие сенсоры имеют относительно быстрый отклик на активный газ [16]. Поскольку при наличии пористого  $Al_2O_3$  кантилеверный газовый сенсор имеет высокую удельную поверхность и низкий модуль Юнга, его чувствительность к изменению массы и механических напряжений значительно выше по сравнению с сенсорами с плоскими кантилеверами [16]. Данный тип сенсора может быть изготовлен двумя путями. Первый включает осаждение на поверхность кантилевера, изготовленного на

кремниевой подложке, пленки алюминия и ее электрохимическое анодирование с получением пористого анодного оксида алюминия [16]. Второй – изготовление кантилевера непосредственно из пластины нанопористого анодного оксида алюминия [17]. В последнем случае имеется возможность задавать нужную резонансную частоту сенсора путем выбора величины модуля Юнга (а не изменением геометрических размеров сенсора), так как его величина зависит от пористости анодного оксида алюминия [12, 13]. Пористость может изменяться выбором диаметра пор и расстояния между ними и хорошо контролироваться путем выбора электролита и времени электрохимического процесса.



а



б

Рисунок 2 – Газовый сенсор кантилеверного типа (а) с чувствительным слоем на основе нанопористого анодного оксида алюминия (б)

Еще одним применением нанопористого анодного оксида алюминия в газовых сенсорах является его использование в качестве фильтрующей мембраны [4, 15, 18]. В этом случае фильтр, изготовленный, например, из коммерчески доступных пластин пористого анодного оксида алюминия (UniKera<sup>TM</sup> Standard [4] или Anodisc<sup>TM</sup> [14]), является конструктивным элементом газового сенсора. За счет выбранного размера пор он обеспечивает селективный сенсорный отклик к определенному активному газу, который может быть усилен при осаждении катализатора на поверхность фильтрующей мембраны [18].

В отличие от подложек из нанопористого анодного оксида алюминия использование монокристаллических подложек из пористого кремния для газовых сенсоров пока не нашло достаточно широкого применения. Это, по-видимому, связано с тем, что при изготовлении сенсора путем микромеханической обработки кремния его чувствительный слой формируется на полупроводниковой кремниевой мембране, что создает определенные проблемы для электрической системы управления сенсором. Несмотря на то, что в кремнии можно создавать пористую структуру с размерами от макропор (2–5 мкм [19]) до нанопор (1,5–10 нм [20]), преимущество использования данного типа подложек для газовых полупроводниковых сенсоров не столь очевидно.

Таким образом, использование данной группы методов позволяет создавать на поверхности подложек высокоразвитые (высокая удельная поверхность) структуры или рельефы, на которые в последующем наносится чувствительный слой газового сенсора. Специфические условия его формирования, возникающие из-за особенностей поверхности подложки, оказывают влияние на структуру и свойства чувствительного слоя, тем самым вызывая рост чувствительности и селективности сенсорного отклика по отношению к активным газам. Другим преимуществом использования нанопористых подложек является возможность снижения потребляемой мощности газового сенсора за счет уменьшения тепловых потерь в пористом материале.

### Газовые сенсоры с наноструктурированными чувствительными слоями

Другая группа методов, связанная с формированием чувствительных слоев газового сен-

сора с высокой удельной поверхностью на основе SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub>, использует в их структуре наночастицы (0D), нанопроволоки (1D), нанотрубки (1D), наноленты (1D), наноплоскости (2D) и нанокубы (3D) [21]. Было показано, что сенсорный отклик резко возрастает, когда размер частицы становится сравнимым или меньше радиуса Дебая (обычно несколько нанометров). На рисунке 3 показаны несколько примеров 1D наноструктур, а также один из видов иерархической структуры, которая может быть собрана из них [22]. Среди 1D наноструктур нанопроволоки, наностолбики и нанотрубки являются наиболее перспективными материалами для газовых сенсоров в силу их уникальных электрических и оптических свойств, а также очень большой удельной поверхности.

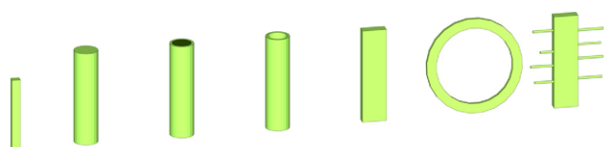


Рисунок 3 – Морфология некоторых наноструктур (слева на право): нанолента, нанопроволка, радиальный гетеропереход, нанотрубка, наностержень, нанокольцо, иерархическая структура [22]

Иерархические наноструктуры являются высоко размерными структурами, которые собираются из низко размерных наноблоков, таких как наночастицы (0D), нанопроволоки, наностержни и нанотрубки (1D), наноплоскости (2D). Иерархические наноструктуры показывают хорошо ориентированную пористую структуру без разрыхления ее сильно развитой поверхности. Пустотелые (полые) наноструктуры с тонкими оболочками имеют также высокую удельную поверхность. Таким образом, не только высокая чувствительность, но и быстрый отклик может достигаться при использовании хорошо сконструированных, иерархических и полых оксидных структур в качестве материала для чувствительных слоев газовых сенсоров, поскольку количество мест адсорбции активного газа на их поверхности значительно возрастает.

В работе [21] различные иерархические структуры классифицированы в соответствии с размерами наноблоков и формирующихся иерархических структур (рисунок 4). Например, структура «1-3 еж» означает, что 1D нанопроволоки или наностержни собраны в 3D сферическую форму, имеющую форму ежа; «2-3

цветок» обозначает 3D иерархическую структуру в форме цветка, собранную из многих 2D наноплоскостей. При таком подходе полые сферы можно рассматривать как сборки из 0D наночастиц в 3D полые сферические формы. Таким образом, строго говоря, 0-3 полые сферы следует рассматривать как один из видов иерархических структур.

Имеется достаточно много различных технологий, которые могут быть использованы для создания металлооксидных 1D–3D наноструктур. К ним относятся методы выращивания наноструктур в газовой и жидкой фазе, химический синтез, электрохимическое осаждение и др. [22].

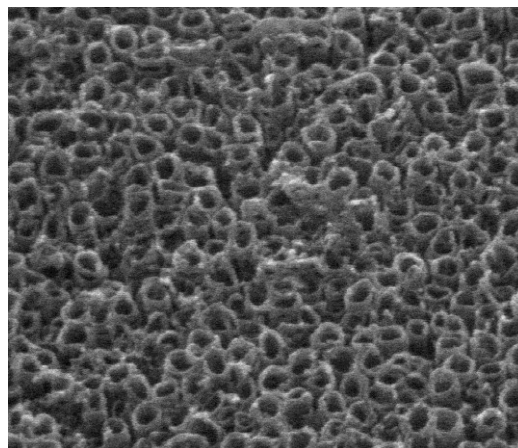
Наноблоки	Иерархические наноструктуры		
<p>0-D наночастицы</p>	<p>0-3 полости</p>		
<p>1-D нанопроволоки, наностержни</p>	<p>1-1 гребешок</p>	<p>1-1 гребешок</p>	<p>1-1 щетка</p>
	<p>1-2 дендриты</p>		
	<p>1-3 еж</p>	<p>1-3 нить</p>	<p>1-3 полный еж</p>
<p>2-D нанолисты</p>	<p>2-3 цветок</p>	<p>2-3 Полный цветок</p>	
<p>3-D нанокубы</p>	<p>3-3 полости</p>		

Рисунок 4 – Наноблоки и собранные из них иерархические структуры [21]

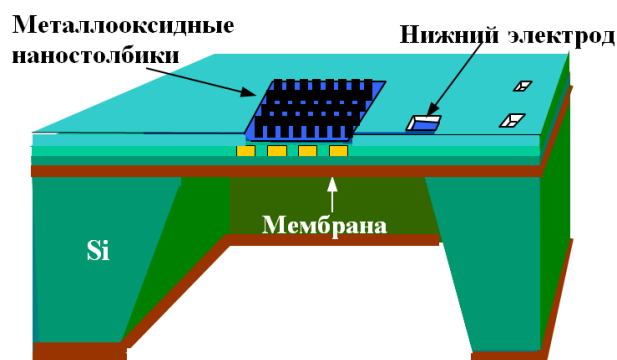
Одним из наиболее совместимых технологических процессов с остальным маршрутом изготовления газового сенсора является метод электрохимического анодирования. С его помощью возможно прямое формирование как нанопористых металлооксидных ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и др.) чувствительных слоев, так и слоев с 1D наноструктурами. Вопрос пористого электрохимического анодирования ряда тугоплавких металлов достаточно широко изучен в 2005 г. в работах [23–27], где исследованы пористые слои  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , полученные электрохимическим анодированием металлов в различных электролитах. Использование пористых пленок оксидов вентильных металлов в качестве чувствительных слоев для газовых сенсоров предложено в 2008 г. [28]. В этом же году исследованы газовые сенсоры, в качестве чувствительных слоев которых использовались упорядоченные области 1D наностолбиков  $\text{WO}_3$ , сформированные электрохимическим анодированием тонкопленочной системы Al-W [29–30].

На рисунке 5 показаны чувствительные слои на основе нанопористого  $\text{TiO}_2$  и упорядоченной области наностолбиков  $\text{WO}_3$ . Идея использования 1D наноструктур в качестве чувствительного слоя газового сенсора оказалась чрезвычайно плодотворной, о чем свидетельствует большое число осуществленных в последние годы публикаций по данному направлению, часть из которых приведена в обзоре группы итальянских исследователей [22]. Следует отметить, что использование чувствительных слоев на основе нанопористых анодных оксидов вентильных металлов или упорядоченных областей наностолбиков металлооксидов решает проблему создания к ним надежных металлических контактов, поскольку нагреватель сенсора и система контактов создаются перед формированием чувствительного слоя [29–30]. В то же время при формировании чувствительного слоя на основе 1D наноструктур из газовой или жидкой фазы проблема контактов стоит достаточно остро в силу хаотического распределения наноструктур, что вызывает отсутствие контакта их значительной части с электродами.

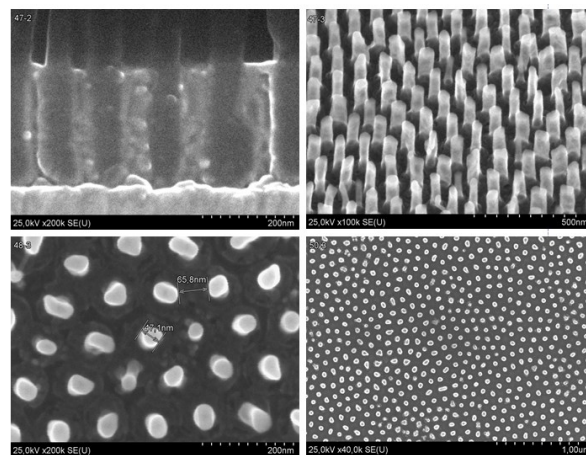
Это привело к необходимости разработки новой технологии изготовления газового сенсора с чувствительным слоем на основе 1D наноструктур, которая включает достаточно большое количество фотолитографических операций [22].



а



б



в

Рисунок 5 – Чувствительный слой газового сенсора из нанопористого анодного  $\text{TiO}_2$  (а) и схематическое изображение сенсора (б) с чувствительным слоем на основе упорядоченной области 1D наноструктур (наностолбиков)  $\text{WO}_3$  (в) [28–30]

Проблема формирования контактов, а также воспроизводимости выходных параметров газового сенсора характерна для устройств, сенсорный слой которых формируется на ос-

нове 1D и 2D углеродных наноструктур [31–33]. Основными представителями таких наноструктур являются углеродные нанотрубки и графен, которые нашли наибольшее применение при детектировании токсичных газов, таких как оксид азота (NO) и диоксид азота (NO<sub>2</sub>). Графен представляет собой двумерный одноатомный слой атомов углерода, находящихся в sp<sup>2</sup>-гибридизации и соединённых в гексагональную кристаллическую решётку. Различают несколько видов углеродных нанотрубок, которые могут быть получены в зависимости от сворачивания листа графена в цилиндр вдоль определенного вектора его решетки: одностенные (SWCNTs), двустенные (DWCNTs) и многостенные (MWCNTs). Высокая электрическая

проводимость, большая удельная поверхность (для углеродных нанотрубок >1500 м<sup>2</sup>/г) и стабильность углеродных наноструктур вывело их в лидеры по числу практических применений в электронной технике.

В последние годы газовые сенсоры, изготовленные на основе углеродных наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки, графен и их гибриды, интенсивно исследуются с целью создания приборов с низким энергопотреблением для детектирования токсичных газов с концентрацией на уровне ~ 1 ppb (одна частица на миллиард). Некоторые характеристики исследованных газовых сенсоров и даты опубликованных результатов, взятые из работы [33], сведены в таблицу.

Таблица

Характеристики газовых сенсоров с чувствительным слоем на основе углеродных наноструктур при воздействии NO<sub>2</sub> [33]

Материал чувствительного слоя	Тип сенсора	Предел обнаружения, ppb	Время отклика, с	Время восстановления, с	Год публикации
SWCNTs	Резистор	0,044	<600	~600	2003
(DWCNTs/MWCNTs)	Резистор	0,1	7200	7200	2008
SWCNTs	Полевой транзистор	2	600 при 200 °С	3600 при 200 °С	2001
Эпитаксиальная пленка графена	Проводимость	<0,01	50–100 при 22 °С	-	2010
Pt–MWCNTs	Резистор	0,003	<600 при 200 °С	>600 при 200 °С	2008

Тем не менее, как отмечено в [33], необходимо еще большое количество экспериментальных и теоретических данных о фундаментальных механизмах детектирования, а также разработка передовых технологических решений для производства наноматериалов данного типа, чтобы преодолеть трудности, препятствующие реализации сенсорных устройств на основе углеродных наноструктур, работающих в режиме реального времени.

Большинство методов, связанных с формированием наноструктур с произвольными размерами, распределением и ориентацией, не являются надежными для практических применений из-за их низкой воспроизводимости. Последние достижения в электронно-лучевой ли-

тографии, нанолитографии и технологиях выращивания наноструктур по шаблону позволяют создавать хорошо упорядоченные наноструктуры, но они требуют дорогостоящего оборудования и сложных производственных операций. Тем не менее существуют относительно новые методы вакуумного осаждения, позволяющие изготавливать хорошо упорядоченные и сложные 1D и 2D наноструктуры. К ним относятся методы магнетронного осаждения металлических и металлооксидных чувствительных слоев газовых сенсоров в скользящей геометрии [8, 34], последовательного осаждения ультратонких пленок двух разнотипных материалов [7, 35, 36] и осаждения чувствительного слоя как с прерыванием [37], так и с

изменением мощности магнетронного разряда [38].

Метод скользящей геометрии, позволяющий изготавливать чувствительные слои на основе упорядоченной области наностолбиков  $WO_3$ , заключается в размещении подложки, на которой формируется сенсорная структура, к падающему ионному пучку под углом скольжения менее  $10^\circ$  [8]. Это позволяет формировать однородные, с высокой плотностью, вертикально выстроенные 1D наностолбики со средним размером их длины и диаметра  $\sim 400$  и  $\sim 50$  нм соответственно. Образование частично изолированной колоннообразной структуры может быть объяснено усилением эффектов экранирования и ограничения диффузии адатомов, осуществляемых, когда поток осаждаемых ионов и атомов падает на подложку при малых углах скольжения. При экстремально малых углах скольжения атомное экранирование резко возрастает, особенно при условии распыления материалов с низкой подвижностью адатомов, к которым относятся материалы с высокой температурой плавления, или осаждения материала на подложку при комнатной температуре. Осаждаемый поток атомов и ионов не в состоянии заполнить всю поверхность подложки, что способствует образованию в осаждаемом слое пор. Это ведет к формированию пористой колоннообразной микроструктуры чувствительного слоя газового сенсора.

Величина подвижности адатомов и условия осаждения определяют размер изолированных столбиков данного материала. Осаждение материала с высокой подвижностью адатомов способствует формированию наностолбиков с большим диаметром, чем для материалов с низкой подвижностью адатомов.

Другой способ создания металлических и металлооксидных чувствительных слоев газовых сенсоров с наноразмерными зёрнами состоит в использовании последовательного, шаг за шагом, осаждения ультратонких пленок двух разнотипных материалов, имеющих островковую структуру. В этом случае на определенной стадии роста металлических кластеров одного материала кластеры другого материала (например, металлооксида) могут формироваться, ограничивая коалесценцию металлических кластеров и создание протяженной (сплошной) пленки. Этот способ успешно применен при разработке каталитических слоев кремниевых микрокалориметрических газовых сенсоров, изготавливаемых с применением микросистем-

ных технологий [7, 35]. Структура слоя состоит преимущественно из островков металла (Pd) размером 1–2 нм и частиц аморфного оксида ( $SiO_2$ ) размером  $\sim 1$  нм, лежащих между палладиевыми островками, и единичных кристаллов палладия размером 4–10 нм.

При формировании чувствительных слоев газового сенсора с нанометровыми размерами зерен основная идея заключается в разработке специального режима при осаждении тонких сенсорных слоев путем магнетронного распыления металлооксидной или металлической мишени. Два разновидности такого режима могут быть использованы. В первом случае при постоянной мощности магнетронного разряда процесс конденсации распыленных частиц на подложке прерывается несколько раз путем перекрытия пучка падающих частиц специальной заслонкой [37]. В этом случае дополнительная межфазная («экстра») граница может создаваться в объеме растущей тонкой пленки. Причинами формирования равновесной поверхности на данной межфазной границе в течение прерывания могут быть насыщение свободных поверхностных связей атомами из остаточной атмосферы или структурная релаксация этой поверхности. Последующее продолжение процесса конденсации после прерывания вызывает повторение начального этапа роста тонкой пленки, но уже на новой «экстра» границе. Следовательно, размер зерна в этой пленке должен быть меньше, чем в осаждаемой без прерывания. Во втором случае формирование «экстра» границы в объеме пленки осуществляется путем изменения мощности магнетронного разряда в процессе распыления. Второй режим обеспечивает не только получение чувствительного слоя сенсора с минимальными размерами зерен нанометрового диапазона ( $\sim 11$  нм), но и позволяет создавать дополнительное число адсорбционных центров для молекул токсичных газов [38, 39].

### Заключение

Проведен анализ современных методов изготовления газовых сенсоров, в элементах конструкции которых используются наноструктурированные материалы. Использование в сенсоре таких материалов увеличивает удельную поверхность его чувствительного слоя.

Выделены две группы методов, способствующих решению указанной задачи: первая –



использование в качестве основания подложки или мембраны из нанопористого анодного оксида алюминия, вторая – формирование чувствительных слоев газового сенсора с большой удельной поверхностью на основе 1D–3D наноструктур.

Показано, что использование при изготовлении газового сенсора методов из указанных выше групп позволяет повышать его выходные характеристики, в частности увеличить чувствительность отклика к активному газу, снижать потребляемую мощность и др., что определяется совокупностью улучшенных физико-химических свойств наноматериалов и наноструктур, используемых в его конструкции.

#### Список использованных источников

1. *Lillis, B.* A novel, high surface area, capacitance based silicon sensor for DNA hybridisation detection / B. Lillis [et al.] // Proceedings of the 16<sup>th</sup> European Conference on Solid State Transducers EUROSENSORS XVI. – Prague. – 2002. – Pp. 693–694.
2. *Varghese, O.K.* Highly ordered nanoporous alumina films: Effect of pore size and uniformity on sensing performance / O.K. Varghese [et al.] // J. Mater. Res. – 2002. – Vol. 17. – Pp. 1162–1171.
3. *Khatko, V.* Tungsten trioxide sensing layers on highly ordered nanoporous alumina template / V. Khatko [et al.] // Sensor and Actuators, B. – 2006. – Vol. 118. – Pp. 255–262.
4. Сайт компании Synkera [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.synkerainc.com>. – Дата доступа: 10.07.2014.
5. *Gorokh, G.* Nanoporous alumina substrates for low-power chemical sensors / G. Gorokh [et al.] // Proceedings of International Nanomeeting-2013 «Physics, chemistry and application of nanostructures», Minsk, Belarus, 28-31 May, – 2013. – Pp. 614–617.
6. *Li, G.-J.* Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO<sub>2</sub> gas sensors / G.-J. Li, X.-H. Zhang, S. Kawi // Sensors & Actuators, B. – 1999. – Vol. 60. – P. 64–70.
7. *Khatko, V.* Catalytic properties of Pd/SiO<sub>2</sub> and Pt/SiO<sub>2</sub> multilayer stacks / V. Khatko [et al.] // Sensor and Actuators, B. – 2001. – Vol. 77. – Pp. 548–554.
8. *Horprathum, M.* NO<sub>2</sub>-sensing properties of WO<sub>3</sub> nanorods prepared by glancing angle DC magnetron sputtering / M. Horprathum [et al.] // Sensor and Actuators, B. – 2013. – Vol. 176. – Pp. 685–691.
9. *Gorokh, G.* Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application / G. Gorokh [et al.] // Electrochimica Acta. – 2006. – Vol. 52, Is. 4. – Pp. 1771–1780.
10. *Khatko, V.* Evolution of surface morphology, crystallite size, and texture of WO<sub>3</sub> layers sputtered onto Si-supported nanoporous alumina templates / V. Khatko [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2008. – Vol. 155, Is. 7. – Pp. K116–K123.
11. *Stankova, M.* Sensitivity and selectivity improvement of rf sputtered WO<sub>3</sub> microhotplate gas sensors / M. Stankova [et al.] // Sensor and Actuators, B. – 2006. – Vol. 113. – Pp. 241–248.
12. *Белогуров, Е.А.* Конструирование газовых микросистем на основе нанопористого анодного оксида алюминия / Е.А. Белогуров [и др.] // Приборы и методы измерений. – 2011. – № 2(3). – С. 59–65.
13. *Баркалин, В.В.* Конечно-элементное моделирование термомеханических свойств нанопористых материалов / В.В. Баркалин [и др.] // Нано- и микросистемная техника. – 2012. – № 1. – С. 18–24.
14. Сайт компании GE Healthcare Life Sciences [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.whatman.com](http://www.whatman.com). – Дата доступа: 10.07.2014.
15. *Хатько В.В.* Газовые сенсоры и микросистемы на основе наноструктурированных материалов / В.В. Хатько, Г.Г. Горох, И.А. Таратын // Материалы 6-й Международной научно-технической конференции «Приборостроение–2013», Минск, Беларусь, – 2013. – С. 10–12.
16. *Капа, P.* Moisture measurement using porous aluminum oxide coated microcantilevers / P. Капа [et al.] // Sensor and Actuators, B. – 2008. – Vol. 134. – Pp. 390–395.
17. *Lee, D.* Microcantilevers with nanowells as moisture sensors / D. Lee [et al.] // Sensor and Actuators, B. – 2009. – Vol. 137. – Pp. 561–565.
18. *Akiyama, T.* Xylene sensor using double-layered thin film and Ni-deposited porous alumina / T. Akiyama, Y. Ishikawa, K. Hara // Sensor and Actuators, B. – 2013. – Vol. 181. – Pp. 348–352.
19. *Blackman, C.S.* Templated growth of tungsten oxide micro/nanostructures using aerosol assisted chemical vapour deposition / C.S. Blackman [et al.] // Materials Letters. – 2008. – Vol. 62. – Pp. 4582–4584.
20. *Kovacs, A.* Transport mechanisms in nanostructured porous silicon layers for sensor and filter applications / A. Kovacs, U. Mescheder // Sensor and Actuators, B. – 2012. – Vol. 175. – Pp. 179–185.
21. *Lee, J.-H.* Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: / J.-H. Lee // Sensor and Actuators, B. – 2009. – Vol. 140. – Pp. 319–336.
22. *Comini, E.* Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors // Sensor and Actuators, B. – 2013. – Vol. 179. – P. 3–20.
23. *Tsuchiya, H.* Self-organized porous WO<sub>3</sub> formed in NaF electrolytes / H. Tsuchiya [et al.] // Electrochemistry Communications. – 2005. – Vol. 7. – Pp. 295–298.

24. *Tsuchiya, H.* Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F electrolytes / H. Tsuchiya, P. Schmuki // *Electrochemistry Communications*. – 2004. – Vol. 6. – Pp. 1131–1134.
25. *Macak, J.M.* Self-organized porous titanium oxide prepared in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaF electrolytes / J. M. Macak, K. Sirotna, P. Schmuki // *Electrochim. Acta*. – 2005. – Vol. 50. – P. 3679–3684.
26. *Tsuchiya, H.* Self-organized high aspect ratio porous hafnium oxide prepared by electrochemical anodization / H. Tsuchiya, P. Schmuki // *Electrochemistry Communications*. – 2005. – Vol. 7. – Pp. 49–52.
27. *Sieber, I.* Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium / I. Sieber [et al.] // *Electrochemistry Communications*. – 2005. – Vol. 7. – Pp. 97–100.
28. *Gorokh, G.* Nanoporous anodic titania films for gas sensor application / G. Gorokh [et al.] // *Материалы Первой Международной научной конференции «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь – Россия – Украина» НАНО-2008, Минск, 22–25 апреля 2008 г. Беларусь*. – С. 567.
29. *Mozalev, A.* Nanostructured columnlike tungsten oxide film by anodizing Al/W/Ti layers on Si / A. Mozalev // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – Pp. 6482–6493.
30. *Calavia, R.A.* H<sub>2</sub> microsensor based on nanocolumnar tungsten oxide grown by template-assisted anodization / R. Calavia [et al.] // *The 15<sup>th</sup> International Conference on Solid-State Sensors, Actuators & Microsystems: “Tranducer-09”*, 21–25 June, 2009, Denver, Colorado, USA. – ТЗР. 109. – Pp. 1313–1316.
31. *Li, Ch.* Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review / Ch. Li, E.T. Thostenson, T.-W. Chou // *Composites Science and Technology*. – 2008. – Vol. 68. – Pp. 1227–1249.
32. *Llobet, E.* Gas sensors using carbon nanomaterials: A review / E. Llobet // *Sensor and Actuators, B*. – 2013. – Vol. 179. – Pp. 32–45.
33. *Iqbal, N.* NO<sub>x</sub> sensing one- and two-dimensional carbon nanostructures and nanohybrids: Progress and perspectives / N. Iqbal [et al.] // *Sensor and Actuators, B*. – 2013. – Vol. 181. – Pp. 9–21.
34. *Robbie, K.* Sculptured thin films and glancing angle deposition: growth mechanics and applications / K. Robbie, M.J. Brett // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 1997. – Vol. 15, Is. 3. – Pp. 1460–1465.
35. *Khatko, V.* Development of highly active catalyst for Si-microcalorimetric gas sensor / V. Khatko [et al.] // *Advanced Microsystems for Automotive Application 2000* / Eds.: Sven Kruger; Wolfgang Gessner. – Berlin : Springer, 2000. – Pp. 27–37.
36. *Хатько, В.В.* Многослойные стеки Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в термокatalитических газовых сенсорах на кремнии / В.В. Хатько // *Известия Национальной академии наук Беларуси, Сер. физ.-тех. наук*. – 2013. – № 4. – С. 108–112.
37. *Vallejos, S.* Micro-machined WO<sub>3</sub>-based sensors selective to oxidizing gases / S. Vallejos [et al.] // *Sensor and Actuators, B*. – 2008. – Vol. 132. – Pp. 209–215.
38. *Khatko, V.* Micro-machined WO<sub>3</sub>-based sensors with improved characteristics // V. Khatko [et al.] // *Sensor and Actuators, B*. – 2009. – V. 140. – Pp. 356–362.
39. *Хатько, В.В.* Структуры металл – диоксид кремния – полупроводник для интегральных микросхем / В.В. Хатько. – Минск : БНТУ, 2009. – 234 с.

---

### CHEMICAL SENSORS BASED ON NANOSTRUCTURAL MATERIALS. PART 1. GAS SENSORS. (Review)

*Khatko V.V.*

Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus  
e-mail: e-mail: psf@bntu.by

**Abstract.** Analysis of modern methods of preparation of gas sensors than utilize nanostructural materials in the basic construction has been made. Nanostructural materials utilization in the sensor increases specific surface area of its sensitive layer. Two groups of the methods that promote to solve this task were selected. The first one is related to the utilization of nanoporous anodic alumina substrate and/or membrane as sensor template. The second one includes the preparation of the sensitive layers based on the 1D–3D nanostructures.

Enhancement of the sensor output characteristics is determined by the collection of advanced physical-chemical properties of nanomaterials and nanostructures utilized in the sensor construction.

**Keywords:** gas sensor, nanoporous anodic alumina, nanostructural sensitive layer.

### References

- Lillis B., Hurley E., Galvin S., Mathewson A., Berney H. A novel, high surface area, capacitance based silicon sensor for DNA hybridisation detection. *Proceed. 16-th Europ. Conf. on Solid State Transducers EUROSENSORS XVI*. Prague, 2002, pp. 693–694.
- Varghese O.K., Gong D., Paulose M., Ong K.G., Grimes C.A., Dickey E.C. Highly ordered nanoporous alumina films: Effect of pore size and uniformity on sensing performance. *J. Mater. Res.*, 2002, vol. 17, pp. 1162–1171.
- Khatko V., Gorokh G., Mozalev A., Solovei D., Llobet E., Vilanova X., Correig X. Tungsten trioxide sensing layers on highly ordered nanoporous alumina template. *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 2006, vol. 118, pp. 255–262.
- Sajt kompanii Synkera* [Website of Synkera Technologies, Inc.]. Available at: <http://www.synkerainc.com> (accessed 10.08.2014).
- Gorokh G., Zakhlebaeva A., Khatko V., Belahurau Ya., Taratyn I. Nanoporous alumina substrates for low-power chemical sensors. *Proceed. International Nanomeeting-2013 "Physics, chemistry and application of nanostructures"*. Minsk, Belarus Publ., pp. 614–617.
- Li G.-J., Zhang X.-H., Kawi S. Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO<sub>2</sub> gas sensors // *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 1999, vol. 60, pp. 64–70.
- Khatko V., Soltis R., McBride J., Nietering K. Catalytic properties of Pd/SiO<sub>2</sub> and Pt/SiO<sub>2</sub> multilayer stacks // *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 2001, vol. 77, pp. 548–554.
- Horprathum M., Limwichean K., Wisitsoraat A., Eiamchai P., Aiempanakit K., Limnonthakul P., Nuntawong N., Pattantsetakul V., Tuantranont A., Chindaudom P. NO<sub>2</sub>-sensing properties of WO<sub>3</sub> nanorods prepared by glancing angle DC magnetron sputtering // *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 2013, vol. 176, pp. 685–691.
- Gorokh G., Mozalev A., Solovei D., Khatko V., Llobet E., Correig X. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 52, №4, pp. 1771–1780.
- Khatko V., Gorokh G., Mozalev A., Solovei D., Guirado F., Llobet E., Correig X. Evolution of surface morphology, crystallite size, and texture of WO<sub>3</sub> layers sputtered onto Si-supported nanoporous alumina templates. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, № 7, pp. K116–K123.
- Stankova M., Vilanova X., Calderer J., Llobet E., Brezmes J., Gràcia I., Cané C., Correig X. Sensitivity and selectivity improvement of rf sputtered WO<sub>3</sub> microhotplate gas sensors. *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 2006, vol. 113, pp. 241–248.
- Belahurau Ya.A., Shukevich Ya.I., Barkaline V.V., Khatko V.V., Taratyn I.A. [Application of nanoporous anodic alumina by gas microsystem design]. *Pribory i metody izmerenij*, 2011, № 2(3), pp. 59–65 (in Russian).
- Barkaline V.V., Belahurau Ya.A., Taratyn I.A., Khatko V.V., Shukevich Ya.I. [Finite element modulation of hermomechanical behavior of nanoporous materials]. *Nano- i microsistemnye tekhnologii*, 2012, № 1, pp. 18–24 (in Russian).
- Sajt kompanii GE Healthcare Life Sciences* [Website of GE Healthcare Life Sciences.]. Available at: <http://www.whatman.com> (accessed 10.08.2014).
- Khatko V.V., Gorokh G. G., Taratyn I.A. [Gas sensors and microsystems based on nanostructural materials]. *Materialy 6-j mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii «Priborostroyeniye-2013»* [Proceed. 6-th International Conf. "Instrument engineering-2013"], Minsk, Belarus, 2013, pp. 10–12 (in Russian).
- Kapa P., Liu P., Deepu D., Fang J., Varahramyan K., Davis W., Ji H.-F. Moisture measurement using porous aluminum oxide coated microcantilevers, *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 2008, vol. 134, pp. 390–395.
- Lee D., Shin N., Lee K.-H., Jeon S. Microcantilevers with nanowells as moisture sensors. *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 2009, vol.137, pp. 561–565.
- Akiyama T., Ishikawa Y., Hara K. Xylene sensor using double-layered thin film and Ni-deposited porous alumina // *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 2013, vol. 181, pp. 348–352.
- Blackman C.S., Correig X., Katko V., Mozalev A., Parkin I.P., Alcubilla R., Trifonov T. Templated growth of tungsten oxide micro/nanostructures using aerosol assisted chemical vapour deposition. *Materials Letters*, 2008, vol. 62, pp. 4582–4584.
- Kovacs A., Mescheder U. Transport mechanisms in nanostructured porous silicon layers for sensor and filter applications. *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 2012, vol. 175, pp. 179–185.

21. Lee J.-H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview. *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 2009, vol. 140, pp. 319–336.
22. Comini E., Baratto C., Concina I., Faglia G., Falasconi M., Ferroni M., Galstyan V., Gobbi E., Ponzoni A., Vomiero A., Zappa D., Sberveglieri V., Sberveglieri G. Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors. *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 2013, vol. 179, pp. 3–20.
23. Tsuchiya H., Macak J. M., Sieber I., Taveira L., Ghicov A., Sirotna K., Schmuki P. Self-organized porous WO<sub>3</sub> formed in NaF electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 2005, vol. 7, pp. 295–298.
24. Tsuchiya H., Schmuki P. Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 2004, vol. 6, pp. 1131–1134.
25. Macak J. M., Sirotna K., Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaF electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, pp. 3679–3684.
26. Tsuchiya H., Schmuki P. Self-organized high aspect ratio porous hafnium oxide prepared by electrochemical anodization. *Electrochemistry Communications*, 2005, vol. 7, pp. 49–52.
27. Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., Schmuki P. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium. *Electrochemistry Communications*, 2005, vol. 7, pp. 97–100.
28. Gorokh G., Khatko V., Mozalev A., Solovei D., Llobet E., Correig X. Nanoporous anodic titania films for gas sensor application. *Materiyaly pervoj mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii «Nanostrukturnyye materialy-2008: Belarus' – Rossiya – Ukraina» HAHO-2008* [Proceed. 1-st International Conf. “Nanostructural materials–2008: Belarus–Russia–Ukraine”, NANO-2008], Minsk, Belarus, p. 567.
29. Mozalev A., Khatko V., Bittencourt C., Hassel A. W., Gorokh G., Llobet E., Correig X. Nanostructured columnlike tungsten oxide film by anodizing Al/W/Ti layers on Si. *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, pp. 6482–6493.
30. Calavia R., Mozalev A., Khatko V., Gorokh G., Vilanova X., Correig X., Gràcia I., Cané C., Llobet E. A H<sub>2</sub> microsensor based on nanocolumnar tungsten oxide grown by template-assisted anodization. *15-th International Conf. on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems: “Transducer-09”*, 2009, Denver, Colorado, USA, T3P. 109, pp. 1313–1316.
31. Li Ch., Thostenson E. T., Chou T.-W. Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review. *Composites Science and Technology*, 2008, vol. 68, pp. 1227–1249.
32. Llobet E. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review. *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 2013, vol. 179, pp. 32–45.
33. Iqbal N., Afzal A., Cioffi N., Sabbatini L., Torsi L. NO<sub>x</sub> sensing one- and two-dimensional carbon nanostructures and nanohybrids: Progress and perspectives. *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 2013, vol. 181, pp. 9–21.
34. Robbie K., Brett M.J. Sculptured thin films and glancing angle deposition: growth mechanics and applications. *J. Vac. Scie. Technol.*, 1997, vol. A15, № 3, pp. 1460–1465.
35. Khatko V.V., Logothetis E.M., Soltis R.E., Hangas J.W., McBride J.R. Development of highly active catalyst for Si- microcalorimetric gas sensor. *Advanced Microsystems for Automotive Application 2000*. Eds.: S. Kruger; W. Gessner, Berlin: Springer, 2000, pp. 27–37.
36. Khatko V.V. [Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer stacks in thermocatalytic gas sensors on silicon]. *Izvestiya Natsyonal'noj Akademii Nauk Belarusi. Seriya fiz.-tech. nauk*, 2013, № 4, pp. 108–112 (in Russian).
37. Vallejos S., Khatko V., Calderer J., Gràcia I., Cané C., Llobet E., Correig X. Micro-machined WO<sub>3</sub>-based sensors selective to oxidizing gases. *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 2008, vol. 132, pp. 209–215.
38. Khatko V., Vallejos S., Calderer J., Gràcia I., Cané C., Llobet E., Correig X. Micro-machined WO<sub>3</sub>-based sensors with improved characteristics. *Sensor and Actuators; B. Chemical*, 2009, vol. 140, pp. 356–362.
39. Khatko V. *Struktury metall – dioksid kremniya – poluprovodnik glyu mikroskhem* [Structure of metal-silicon dioxide-semiconductor for IC]. Minsk, BNTU, 2009, 234 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 10.07.2014.