

УДК 544.72.05: 621.382.2/3

Т.С. Михайлова, Т.Н. Мясоедова

**РАЗРАБОТКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СЕНСОРА ГАЗА,
СЕЛЕКТИВНОГО ПО ОТНОШЕНИЮ К ДИОКСИДУ АЗОТА**

Целью настоящего исследования послужило получение газочувствительного элемента на основе тонкопленочных материалов состава SiO_2ZrO_x и исследование его свойств. В соответствии с поставленной целью решались задачи: подтверждения целесообразности выбора циркония в качестве основного компонента пленок; разработки метода формирования газочувствительного материала; изучения его морфоструктуры и сенсорных характеристик. Выбор оксидов циркония в качестве основного материала при формировании низкотемпературного сенсора обоснован на основании результатов проведенного литературного обзора. Технология формирования тонких пленок состава SiO_2ZrO_x разработана на основе золь-гель метода. С помощью СЭМ-изображений полученных на ее основе материалов рассмотрены особенности их морфологической структуры. Показано, что уже при 200 °С на поверхности образцов наблюдается формирование наиболее простой моноклинной структуры оксидов циркония, которая при температуре 300 °С частично переходит в более сложную кубическую, как в отношении конфигурации, так и в проявляемых свойствах (в частности, кубическая модификация оксидов циркония в большинстве случаев проявляет характерные для него свойства исключительно при высоких температурах). Изучены газочувствительные свойства пленок циркония к диоксиду азота при 30 °С: чувствительность к различным концентрациям газа и динамика адсорбционного отклика и восстановления при их воздействии на поверхность пленок. На основании всей совокупности полученных данных показано, что материалы состава SiO_2ZrO_x обладают селективной газочувствительностью по отношению к исследованному газу при условии наличия моноклинной структуры кристаллитов на их поверхности.

Полупроводниковые элементы; оксиды циркония; золь-гель метод; кристаллическая структура поверхности образцов; низкотемпературная газочувствительность пленок; диоксид азота.

T.S. Mikhilova, T.N. Myasoedova

DESIGN LOW-TEMPERATURE SENSOR TO NITROGEN DIOXIDE

Receiving a gas-sensitive element based on thin-film materials of structure of SiO_2ZrO_x and research of its properties was a research objective. Served as its tasks: confirmations of expediency of a choice of zirconium as the main component of films; development of a method of formation of gas-sensitive material; studying of its morphological structure and touch characteristics. The choice of oxides of zirconium as the main material when forming a low-temperature sensor is reasonable on the basis of results of the carried-out literary review. The technology of formation of thin films of structure of SiO_2ZrO_x is developed sol-gel by method. By means of SEM-images features of their morphological structure are considered. It was shown that formation of monoclinic ZrO_2 is observed at 200°C and cubic ZrO_2 is formed at 300 °C. So this fact is also effect to the gas sensitive properties to NO_2 gas. Gas-sensitive properties of films of zirconium to nitrogen dioxide at 30 °C. As a result it is shown that materials of structure of SiO_2ZrO_x possess selective gas-sensitivity in relation to nitrogen dioxide on condition of existence of monoklinny structure of crystallites on their surface.

Semiconductor elements; zirconium oxides; sol-gel method; crystal structure of a surface of samples; low-temperature gas-sensitivity of films; nitrogen dioxide.

Введение. Проблема обнаружения в воздухе рабочей зоны газов высоких классов опасности по-прежнему остается актуальной, так же, как и вопрос разработки и внедрения новых, более простых и при этом эффективных устройств для их детектирования. Не последнюю роль занимают устройства, построенные на химических сенсорах газов, следствием чего является большое число разработок в этой области.

Наиболее распространенными функциональными материалами, используемыми при создании сенсоров газов, являются одно- и двухкомпонентные металлоксидные полупроводниковые материалы (SnO_2 , ZnO , MoO_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , FeNbO_4 и др.) и органические полупроводники (металлопорфирины), получаемые в виде тонких пленок толщиной от 0,1 до 5,0 мкм. Среди изученных материалов нанокристаллический диоксид олова нашел наибольшее практическое применение. Уникальность диоксида олова как материала для химических газовых сенсоров вызвана рядом его фундаментальных физических и химических свойств.

Во-первых, он является широкозонным полупроводником ($E_g=3,6$ эВ) n-типа, вследствие чего электропроводность SnO_2 оказывается чрезвычайно чувствительной к состоянию поверхности в той области температур (7–527 °С), для которой на поверхности оксидов наблюдаются окислительно-восстановительные реакции. Во-вторых, поверхность диоксида олова обладает высокими адсорбционными свойствами и реакционной способностью, которые обусловлены наличием свободных электронов в зоне проводимости полупроводника, поверхностных и объемных кислородных вакансий, а также активного хемосорбированного кислорода. Энергетический уровень двукратно ионизированных вакансий кислорода лежит на 130 мэВ ниже края зоны проводимости [1]. Кроме того, оксид олова может быть получен в стабильном высокодисперсном состоянии с размером кристаллитов от 5–20 нм [1–4].

Однако существенным недостатком химических сенсоров на основе SnO_2 является их низкая селективность, которая не позволяет выделить вклад данного типа молекул в газовой фазе в суммарный электрический сигнал. Одним из путей решения данной проблемы является введение в высокодисперсную оксидную систему легирующих добавок. В качестве легирующих примесей в диоксиде олова опробовано большое количество металлов и их оксидов. Так, введение Pt, Pd в SnO_2 повышает селективность к CO, CH_4 , H_2 [5–9], введение Ag обуславливает газочувствительность к NH_3 и H_2S [5, 10], легирование Cu позволяет получать сенсоры $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2S , CO [1, 10].

Также изучаются другие оксидные материалы (In_2O_3 , ZnO , MoO_3 , Ga_2O_3), которые могут иметь интерес для создания химических сенсоров.

Оксид индия обладает высокой чувствительностью, быстродействием, удобным диапазоном изменения сопротивления, достаточно низкой температурой при детектировании окислительных и восстановительных газов в воздухе [11]. Данные [12, 13] и результаты исследований [11] позволяют считать, что решающую роль в исключительных сенсорных свойствах In_2O_3 играет, по-видимому, высокая подвижность поверхностного кислорода, характерная для этого оксида. Имеет место адсорбционно-конкурентный механизм сенсорного отклика, который связан с вытеснением кислорода с поверхности с последующей адсорбцией детектируемых молекул газа на активных центрах оксида индия.

Однако низкоразмерная структура одного полупроводникового оксида металла, получаемая различными способами, не решает проблемы селективности и стабильности сенсорного материала. Поэтому возникает необходимость легирования оксида. В работе [11] показано, что тонкие пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ проявляют максимальную чувствительность к озону при рабочей температуре 370 °С. Кроме то-

го, в настоящее время увеличивается число работ, в которых для детектирования хлора в воздухе предлагается применять многокомпонентные системы на основе оксида индия с добавками других оксидов металлов: $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-In}_2\text{O}_3$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ [14, 15].

Особый интерес уделяется сенсорам на основе оксида меди [16–20]. Преимущество оксида меди перед другими оксидами является его химическая стойкость, быстрое действие, стабильность во времени, широкий диапазон чувствительности, высокая селективность.

Также интерес представляет оксид циркония ввиду его высокой химической стойкости и температурной стабильности [21–26]. Материалы на основе наноразмерного диоксида циркония обладают рядом специфических свойств, таких, как превосходная преломляемость, химическая устойчивость, высокая ионная проводимость, низкая термическая проводимость при высоких температурах, хорошая термическая стабильность. Таким образом, эти свойства дают большой потенциал для структурного и функционального применения данных материалов, например, в качестве: структурных керамик в жестких средах; пьезоэлектрических и электрических керамик; сенсоров газа.

Среди опасных газов, образующихся в производственных цехах, лидирующее положение занимают оксиды азота. Вследствие этого был проведен анализ современных сенсоров диоксида азота на основе полупроводниковых оксидных материалов [12, 27–30].

Анализ данных показал, что достоинство рассмотренных полупроводниковых оксидов, а именно: высокие значения газочувствительности полученных на их основе сенсоров, - во многом перевешивается присущими им как в отдельности, так и в совокупности недостатками: многостадийными энергозатратными процессами получения, высокими рабочими температурами и чувствительностью только к большим объемам газа, в разы превышающим его предельно допустимую концентрацию в 1 ppm.

Постановка задачи. Ранее нами в работе [31] была разработана низкотемпературная технология формирования нанокompозитных материалов состава SiO_2ZrO_x на основе золь-гель метода. Сенсоры диоксида азота, построенные на основе этих материалов, функционируют при низких рабочих температурах (30, 60°C). Достоинства оксидов циркония вместе с присущими им физико-химическими свойствами (высокотемпературной стабильностью и инертностью к большинству агрессивных сред) [31] позволяют говорить об их преимуществе над другими сенсорами диоксида азота. Поэтому целью данной работы явилось совершенствование технологии создания нанокompозитного материала состава SiO_2ZrO_x для низкотемпературного сенсора диоксида азота.

Экспериментальная часть. Рабочий раствор получали путем смешения цирконийсодержащего водного раствора и раствора тетраэтоксисилана (ТЭОС) в изобутиловом спирте так, что соотношение Zr:Si по массе составило 0,1. Цирконийсодержащий раствор готовили растворением хлороксида циркония ($\text{ZrClO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) в дистиллированной воде при комнатной температуре. Пленкообразующий раствор формировался золь-гель методом из спиртового раствора тетраэтоксисилана (ТЭОС), воды и соляной кислоты. Растворы наносились центрифугированием на окисленные кремниевые подложки. После чего уже образцы пленок подвергались двухстадийной термообработке: сушке при 120 °C, необходимой для испарения с поверхности пленок компонентов органического происхождения; отжигу при 200 и 300°C, имевшему целью окончательное формирование структуры

образцов. При этом выбор температурного режима второй стадии процесса был связан с возможностью ответить на вопрос о возможности наноразмерной кристаллизации оксидов циркония при более низких температурах (в работе [31] аналогичная термообработка проводилась в диапазоне температур 500–700 °С).

Далее на поверхность образцов методом вакуумного напыления наносились контактные площадки V/Cu/Ni. Технологическая схема получения нанокompозитных материалов состава SiO_2ZrO_x сенсорного элемента на их основе показана на рис. 1.

Газочувствительность образцов была изучена по отношению к диоксиду азота по методике, описанной в [32].

Морфология поверхности была изучена методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе LEO 1560.



Рис. 1. Технологическая схема получения нанокompозитных материалов состава SiO_2ZrO_x сенсорного элемента на их основе

Результаты и обсуждение. Результаты анализа СЭМ-изображений (рис. 2) показали, что уже при 200 °С на поверхности образцов наблюдается формирование наиболее простой моноклинной структуры оксидов циркония, которая при температуре 300 °С частично переходит в более сложную кубическую, как в отношении конфигурации, так и в проявляемых свойствах (в частности, кубическая модификация оксидов циркония в большинстве случаев проявляет характерные для него свойства исключительно при высоких температурах) [31]. Но в независимости от типа отдельных кристаллитов они образуют агломераты специфического вида, как раз и формирующие наноразмерную структуру поверхности образцов.

В целом же наличие наноразмерной структуры у синтезированных по разработанной технологии пленок говорит о возможности проявления ими газочувствительных свойств [32].

Газочувствительные свойства были исследованы в лабораторных условиях. Сенсор помещался в измерительную камеру, в которую микропорциями подавался газ различной концентрации. Камера оснащалась нагревательным элементом. Контроль заданной температуры производился платиновым термосопротивлением. Реакция пленки на воздействие диоксида, в виде изменения ее сопротивления,

фиксирувалась вольтметром, а весь массив данных по динамике отклика образца сохранялся в памяти подсоединенного к нему персонального компьютера. Типичная динамика отклика образцов по отношению к диоксиду азота в диапазоне концентраций N10-30 ppm и при рабочей температуре 30 °C представлена на рис. 3.

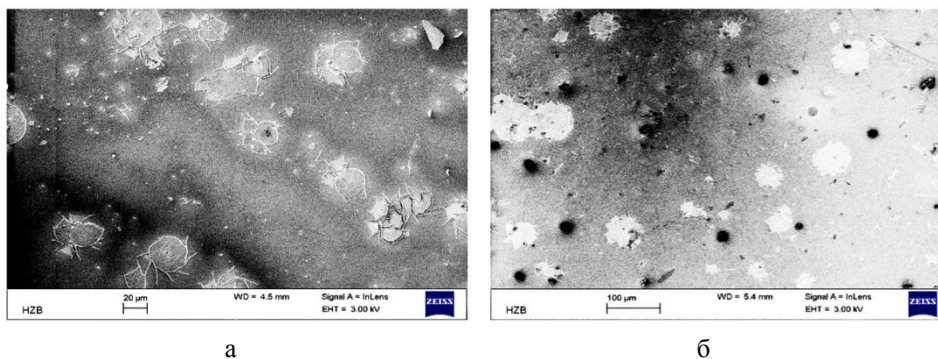


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов нанокompозитных материалов состава SiO_2ZrO_x , отожженных при: а) 200 °C; б) 300 °C

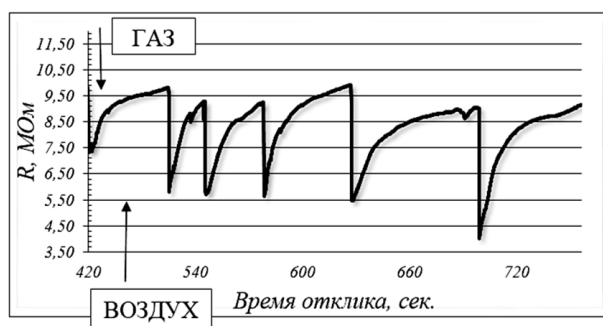


Рис. 3. Динамика отклика образцов нанокompозитных материалов состава SiO_2ZrO_x , отожженного при 200 °C

Ряд проведенных опытов по изучению реакции пленок на различные концентрации газа позволил накопить достаточное количество результатов, актуальных для их комплексной обработки. Для этого был рассчитан коэффициент газовой чувствительности (S) определяемый как отношение разности сопротивлений пленок с газом (R_G) и без (R_H) к сопротивлению до введения в измерительную камеру диоксида азота (R_H)

$$S = \frac{R_H - R_G}{R_H} \quad (1)$$

Вычисленные значения коэффициентов, в свою очередь, дали достаточное количество данных для построения зависимости коэффициента газовой чувствительности от концентрации диоксида азота для образцов, подвергшихся отжигу при различных температурах (рис. 4).

Из рисунков видно, что в отработанном диапазоне концентраций величина коэффициента S по нижнему пределу обнаружения в 10 ppm для образца, отожженного при температуре 300 °C оказалось значительно ниже, чем для образца, отожженного при 200 °C. А это, ввиду наблюдаемой прямой пропорциональной зависимости между отображенными на графиках величинами, ставило под сомнение возможность наличия чувствительности у этой пленки к концентрации газа в

1 ppm, обнаружение которой было одной из задач всего проводимого исследования. Косвенно указанное предположение подтвердило и говорящее о его нестабильности отсутствие четко прослеживаемой динамики отклика-восстановления образца, подвергнутого термообработке при 300 °С, в то время как для образца, отожженного при 200 °С, эта зависимость отличалась большей стабильностью (рис. 3).

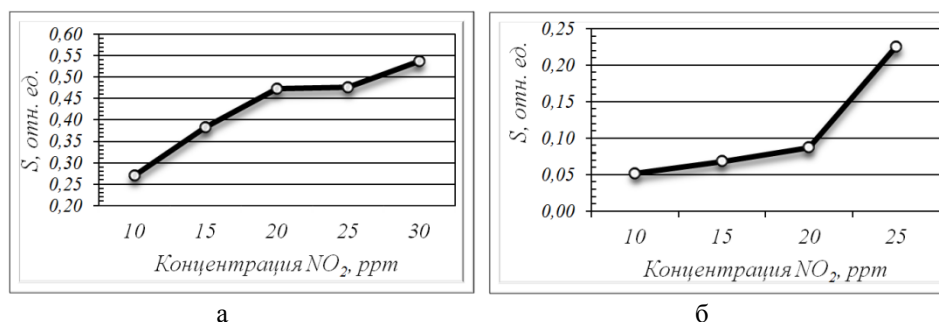


Рис. 4. Зависимость коэффициента газовой чувствительности от концентрации диоксида азота при рабочей температуре 30 °С для образцов, отожженных при: а) 200 °С; б) 300 °С

В связи с этим измерения по вышеописанному плану в более широком диапазоне концентраций, в том числе и при 1 ppm, проводились только для сенсора, подвергнутого отжигу при температуре в 200 °С (рис. 5)

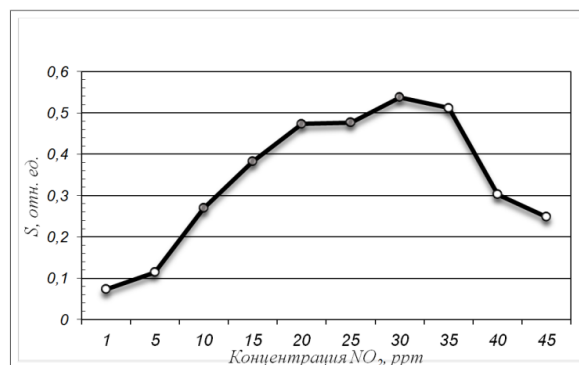


Рис. 5. Зависимость коэффициента газовой чувствительности от концентрации диоксида азота для образца, отожженного 200 °С (рабочая температура: 30 °С)

График наглядно показал наличие газочувствительности указанного образца нанокompозитного материала к концентрации диоксида азота равной 1 ppm. При концентрации выше 30 ppm наблюдается уменьшение газовой чувствительности, что связано с насыщением активных адсорбционных центров.

Таким образом, в ходе работы на основе нанокompозитного материала состава SiO_2ZrO_x был разработан сенсорный элемент, обладающий газочувствительными свойствами по отношению к диоксиду азота при температуре 30 °С в диапазоне концентраций 1–30 ppm. Нижний предел обнаружения газа составил 1 ppm, и это продемонстрировало высокую чувствительность образца. Данный факт говорит в пользу возможности использования разработанного сенсора для детектирования диоксида азота в воздухе производственных помещений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Румянцева М.Н., Сафонова О.В., Булова М.Н., и др. Газочувствительные материалы на основе оксида олова // Сенсор. – 2003. – № 2. – С. 28-33.
2. Kawabe T., Tabata K., Suzuki E. Methanol adsorption on SnO₂ thin films with different morphologies // Surf. Science. – 2001. – Vol. 482-485. – P 183-188.
3. Васильев Р.Б. Нанокристаллические гетероструктуры n-SnO₂/p-Si: синтез и сенсорные свойства // Интернет-журнал «Ломоносов».
4. Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Борсякова О.И. Свойства нанокристаллических пленок SnO₂ для датчиков газов // Микросистемная техника. – 2001. – № 7. – С. 14-18.
5. Kosamba I., Paryjczak T. Metal films on a SnO₂ surface as selective gas sensors // The Solid Films. – 1996. – Vol. 272. – P. 15-17.
6. Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Милашечко В.В. Повышение газовой чувствительности к водороду пленок SnO₂ за счет легирования примесями благородных металлов // Электроника и информатика 2002: тезисы докл. IV Науч.-тех. конф. (МиЭТ, 2002 г.). – М., 2002. – С. 340-341.
7. Tong M.S., Dai G.R., Gao D.S. Gas-sensing properties of PdO-modified SnO₂-Fe₂O₃ double-layer thin-film sensor prepared by PECVD technique // Vacuum. – 2000. – No. 59. – P. 877-884.
8. Kappler J., Tomescu A., Barsan N., Weimar U. CO consumption of Pd doped SnO₂ based sensors // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 391. – P. 186-191.
9. Cerdà J., Cirera A., Vila A., Cornet A., Morante J.R. Deposition on micromachined silicon substrates of gas sensitive layers obtained by a wet chemical route: a CO/CH₄ high performance sensor // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 391 (2). – P. 265-269.
10. Yamazov N., Miura N. Chemical Sensor Technology, Yamauchi S., Kondansha, Tokyo, 1992. – P. 19.
11. Бельшьева Т.В., Боговцева Л.П., Гутман Э.Е. Применение металлооксидных полупроводниковых гетеросистем для газового анализа // Int.Sci. J. For Alt. Ener. – 2004. – № 2 (10). – P. 60-66.
12. Лугин А.Г. Жарский И.М. Использование термоэлектрических эффектов тонких пленок оксидов индия и олова для создания газовых сенсоров // Микросистемная техника. – 2001. – № 10. – С. 10-14.
13. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G., Sberveglieri G. Properties of Thin Film and Ceramic Sensors for the Detection of CO and NO₂ // Proc. Of Int. Meeting "Eurosensors XIII". – 1999. – P. 145-148.
14. Miyata T., Hikosaka T., Minami T. High sensitivity chlorine gas sensors using multicomponent transparent conducting oxide thin films // Sensors and Actuators. – 2000. – Vol. 69. – P. 16-19.
15. Miyata T., Minami T., Shimokawa K. et.all. New materials consisting of multicomponent oxides for thin film gas sensors // J. Electrochem. – 1997. – Vol. 144, No. 7. – P. 2432-2436.
16. Safonova O.V., Rumyantseva M.N., Ryabova L.I., Labeau M., Delabouglise G., Gaskov A.M. Effect of combined Pd and Cu doping on microstructure, electrical and gas sensor properties of nanocrystalline tin dioxide // Materials Science and Engineering. – 2001. – Vol. 85. – P. 43-49.
17. Петров В.В., Назарова Т.Н., Копылова Н.Ф., Заблуда О.В., Киселев И., Брунс М. Исследование физико-химических и электрофизических свойств, газочувствительных характеристик нанокomпозитных пленок состава SiO₂-SnO_x-CuO_y // Нано- и микросистемная техника. – 2010. – № 8. – С. 15-21.
18. Mingqing Yang, Junhui He, Xiaochun Hu, Chunxiao Yan, Zhenxing Cheng, Yingqiang Zhao, Guomin Zuo. Copper oxide nanoparticle sensors for hydrogen cyanide detection: Unprecedented selectivity and sensitivity // Sensors and Actuators B. – 2010. – Vol. 144. – P. 229-234.
19. Patil L.A., Patil D.R. Heterocontact type CuO-modified SnO₂ sensor for the detection of a ppm level H₂S gas at room temperature // Sensors and Actuators B. – 2006. – Vol. 120. – P. 316-323.
20. Satyendra Singh, Yadava B.C., Rajiv Prakash, Bharat Bajaj, Jae Rocklee. Synthesis of nanorod and mixed shaped copper ferrite and their applications as liquefied petroleum gas sensor // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – P. 10763-10770.
21. Гордиенко П.С., Ефименко А.В., Семенова Т.Л. Закономерности синтеза и физико-химические свойства оксидных структур анодных пленок диоксида циркония. – Владивосток: Дальнаука, 2001. – 93 с.
22. Миттова И.Я., Лаверушина С.С., Артамонова О.В. Получение и исследование композиций гидроксидов циркония, соосажденных золь-гель методом // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2004. – Т. 6, № 1. – С. 87-91.

23. *Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н., Илюхин В.В.* Кинетика и структурное моделирование кристаллообразования диоксида в гидротермальных условиях и при термической обработке // Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов: сб. науч. тр. – М., 1982. – С. 229-243.
24. *Рембеза С.И., Кошелева Н.Н., Рембеза Е.С., Свистова Т.В., Шматова Ю.В., Gang Xu.* Электрофизические и газочувствительные свойства полупроводниковых наноструктурированных плёнок $\text{SnO}_2:\text{ZrO}_2$ // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 5. – С. 612-616.
25. *Efimenko A., Semenova T.* Gas Sensors of the New Type on Basic of Anodic Films Zirconia // American Ceramic Society's 100th Annual Meeting and Exposition. (Cincinnati, Ohio, May 3-5, 1998). – Cincinnati, 1998. – P. 90-97.
26. *Zhuykov S.* Electrochemistry of zirconia gas sensors. Printed by Taylor & Francis Group, LLC, 2008. – 297 p.
27. *Zakrzewska K.* Mixed oxides as gas sensors // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 391. – P. 229-238.
28. *Paraguay F.D., Miki-Yoshida M., Morales J. et al.* Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn on the dopants on the response of thin film ZnO gas-sensors to ethanol vapour // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 373. – P. 137-140.
29. *Петров В.В., Плуготаренко Н.К., Королев А.Н., Назарова Т.Н.* Технология формирования нанокompозитных материалов золь-гель методом. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2011. – 156 с.
30. *Яловега Г.Э., Шматко В.А., Назарова Т.Н., Петров В.В., Заблуда О.В.* Исследование фазового состава нанокompозитных материалов SiO_2CuO_x , методами рентгеновской спектроскопии поглощения и фотоэлектронной спектроскопии // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. – 2010. – № 4. – С. 31-35.
31. *Кравченко Е.И., Назарова Т.Н., Петров В.В., Сергиенко Д.В.* Исследование физико-химических, электрофизических свойств и газочувствительных характеристик нанокompозитных пленок состава SiO_2ZrO_x // Нано- и микросистемная техника. – 2012. – № 2. – С. 38-42.
32. *Petrov V.V., Nazarova T.N., Korolev A.N., Kopilova N.F.* Thin sol-gel $\text{SiO}_2\text{-SnO}_x\text{-AgO}_y$ films for low temperature ammonia gas sensor // Sens. Actuators B: Chem. – 2008. – Vol. 133. – P. 291-295.
33. *Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н., Илюхин В.В.* Кинетика и структурное моделирование кристаллообразования диоксида циркония в гидротермальных условиях и при термической обработке // Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов: сб. науч. тр. – М., 1982. – С. 229-243.

REFERENCES

1. *Rumyantseva M.N., Safonova O.V., Bulova M.N., i dr.* Gazochuvstvitel'nye materialy na osnove oksida olova [Gas sensitive materials based on tin oxide], *Sensor* [Sensor], 2003, No. 2, pp. 28-33.
2. *Kawabe T., Tabata K., Suzuki E.* Methanol adsorption on SnO_2 thin films with different morphologies, *Surf. Science*, 2001, Vol. 482-485, pp 183-188.
3. *Vasil'ev R.B.* Nanokristallicheskie geterostruktury n- SnO_2 /p-Si: sintez i sensornye svoystva [Nanocrystalline heterostructures n- SnO_2 /p-Si: synthesis and sensor properties], *Internet-zhurnal "Lomonosov"* [Online Magazine Lomonosov].
4. *Rembeza S.I., Svistova T.V., Rembeza E.S., Borsyakova O.I.* Svoystva nanokristallicheskih plenok SnO_2 dlya datchikov gazov [Properties of nanocrystalline SnO_2 films for gas sensors], *Mikrosistemnaya tekhnika* [Microsystems Engineering], 2001, No. 7, pp. 14-18.
5. *Kocemba I., Paryjczak T.* Metal films on a SnO_2 surface as selective gas sensors, *The Solid Films*, 1996, Vol. 272, pp. 15-17.
6. *Rembeza S.I., Svistova T.V., Rembeza E.S., Milashechko V.V.* Povyshenie gazovoy chuvstvitel'nosti k vodorodu plenok SnO_2 za schet legirovaniya primesyami blagorodnykh metallov [The increase in gas sensitivity to hydrogen of SnO_2 by doping with impurities of noble metals], *Elektronika i informatika 2002: tezisy dokl. IV Nauch.-tekh. konf. (MIET, 2002 g.)* [Electronics and computer science 2002: abstracts of the IV Scientific-technical conference (MIET, 2002). Moscow, 2002, pp. 340-341.
7. *Tong M.S., Dai G.R., Gao D.S.* Gas-sensing properties of PdO-modified $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ double-layer thin-film sensor prepared by PECVD technique, *Vacuum*, 2000, No. 59, pp. 877-884.

8. Kappler J., Tomescu A., Barsan N., Weimar U. CO consumption of Pd doped SnO₂ based sensors, *Thin Solid Films*, 2001, Vol. 391, pp. 186-191.
9. Cerdà J., Cirera A., Vila A., Cornet A., Morante J.R. Deposition on micromachined silicon substrates of gas sensitive layers obtained by a wet chemical route: a CO/CH₄ high performance sensor, *Thin Solid Films*, 2001, Vol. 391 (2), pp. 265-269.
10. Yamazov N., Miura N. Chemical Sensor Technology, Yamauchi S., Kondansha, Tokyo, 1992, pp. 19.
11. Belysheva T.V., Bogovtseva L.P., Gutman E.E. Primenenie metalloksidnykh poluprovodnikovykh geterosistem dlya gazovogo analiza [The use of semiconductor metal oxide heterosystems for gas analysis], *Int.Sci. J. For Alt. Ener.*, 2004, No. 2 (10), pp. 60-66.
12. Lugin A.G. Zharskiy I.M. Ispol'zovanie termoelektricheskikh effektov tonkikh plenok oksidov indiya i olova dlya sozdaniya gazovykh sensorov [The use of thermoelectric effects in thin films of indium and tin oxides to create gas sensors], *Mikrosistemnaya tekhnika* [Microsystems Engineering], 2001, No. 10, pp. 10-14.
13. Ivanovskaya M., Bogdanov P., Faglia G., Sberveglieri G. Properties of Thin Film and Ceramic Sensors for the Detection of CO and NO₂, *Proc. of Int. Meeting "Euroensors XIII"*, 1999, pp. 145-148.
14. Miyata T., Hikosaka T., Minami T. High sensitivity chlorine gas sensors using multicomponent transparent conducting oxide thin films, *Sensors and Actuators*, 2000, Vol. 69, pp. 16-19.
15. Miyata T., Minami T., Shimokawa K. et.al. New materials consisting of multicomponent oxides for thin film gas sensors, *J. Electrochem.*, 1997, Vol. 144, No. 7, pp. 2432-2436.
16. Safonova O.V., Rumyantseva M.N., Ryabova L.I., Labeau M., Delabouglise G., Gaskov A.M. Effect of combined Pd and Cu doping on microstructure, electrical and gas sensor properties of nanocrystalline tin dioxide, *Materials Science and Engineering*, 2001, Vol. 85, pp. 43-49.
17. Petrov V.V., Nazarova T.N., Kopylova N.F., Zabluda O.V., Kiselev I., Bruns M. Issledovanie fiziko-khimicheskikh i elektrofizicheskikh svoystv, gazochuvstvitel'nykh kharakteristik nanokompozitnykh plenok sostava SiO₂-SnOx-CuOy [Study of physico-chemical and electrophysical properties of gas sensitive characteristics of the nanocomposite films of composition SiO₂-SnOx-CuOy], *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano and Microsystem Technique], 2010, No. 8, pp. 15-21.
18. Mingqing Yang, Junhui He, Xiaochun Hu, Chunxiao Yan, Zhenxing Cheng, Yingqiang Zhao, Guomin Zuo. Copper oxide nanoparticle sensors for hydrogen cyanide detection: Unprecedented selectivity and sensitivity, *Sensors and Actuators B*, 2010, Vol. 144, pp. 229-234.
19. Patil L.A., Patil D.R. Heterocontact type CuO-modified SnO₂ sensor for the detection of a ppm level H₂S gas at room temperature, *Sensors and Actuators B*, 2006, Vol. 120, pp. 316-323.
20. Satyendra Singh, Yadava B.C., Rajiv Prakash, Bharat Bajaj, Jae Rocklee. Synthesis of nanorod and mixed shaped copper ferrite and their applications as liquefied petroleum gas sensor, *Applied Surface Science*, 2011, Vol. 257, pp. 10763-10770.
21. Gordienko P.S., Efimenko A.V., Semenova T.L. Zakonomernosti sinteza i fiziko-khimicheskie svoystva oksidnykh struktur anodnykh plenok dioksida tsirkoniya [Regularities of synthesis and physico-chemical properties of oxide structures of anodic films of zirconium dioxide]. Vladivostok: Dal'nauka, 2001, 93 p.
22. Mittova I.Ya., Lavrushina S.S., Artamonova O.V. Poluchenie i issledovanie kompozitsiy gidroksidov tsirkoniya, soosazhdennykh zol'-gel' metodom [Obtaining and investigation of compositions of the hydroxides of zirconium coprecipitated by the Sol-gel method], *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2004, Vol. 6, No. 1, pp. 87-91.
23. Ilyushin G.D., Dem'yanets L.N., Ilyukhin V.V. Kinetika i strukturnoe modelirovanie kristalloobrazovaniya dioksida v gidrotermal'nykh usloviyakh i pri termicheskoy obrabotke [Kinetics and structural modeling of crystallization dioxide under hydrothermal conditions and during heat treatment], *Gidrotermal'nyy sintez i vyrashchivanie monokristallov: sb. nauch. tr.* [Hydrothermal synthesis and growth of single crystals: proceedings]. Moscow, 1982, pp. 229-243.
24. Rembeza S.I., Kosheleva N.N., Rembeza E.S., Svistova T.V., Shmatova Yu.V., Gang Xu. Elektrofizicheskie i gazochuvstvitel'nye svoystva poluprovodnikovykh nanostrukturirovannykh plenok SnO₂:ZrO₂ [Electrophysical and gas sensing properties of semiconductor nanostructure registered of SnO₂:ZrO₂], *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* [Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov], 2011, Vol. 45, No. 5, pp. 612-616.

25. Efimenko A., Semenova T. Gas Sensors of the New Type on Basic of Anodic Films Zirconia, *American Ceramic Society's 100th Annual Meeting and Exposition. (Cincinnati, Ohio, May 3-5. 1998)*. Cincinnati, 1998, pp. 90-97.
26. Zhuiykov S. Electrochemistry of zirconia gas sensors. Printed by Taylor & Francis Group, LLC, 2008. 297 p.
27. Zakrzewska K. Mixed oxides as gas sensors, *Thin Solid Films*, 2001, Vol. 391, pp. 229-238.
28. Paraguay F.D., Miki-Yoshida M., Morales J. et al. Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn on the dopants on the response of thin film ZnO gas-sensors to ethanol vapour, *Thin Solid Films*, 2000, Vol. 373, pp. 137-140.
29. Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Korolev A.N., Nazarova T.N. Tekhnologiya formirovaniya nanokompozitnykh materialov zol'-gel' metodom [Technology of formation of nanocomposite materials by Sol-gel method]. Taganrog: Izd-vo TTI YuFU, 2011, 156 p.
30. Yalovega G.E., Shmatko V.A., Nazarova T.N., Petrov V.V., Zablude O.V. Issledovanie fazovogo sostava nanokompozitnykh materialov SiO₂CuO_x, metodami rentgenovskoy spektroskopii pogloshcheniya i fotoelektronnoy spektroskopii [Investigation of the phase composition of nanocomposite materials SiO₂CuO_x, by x-ray absorption spectroscopy and photoelectron spectroscopy], *Izvestiya VUZov. Materialy elektronnoy tekhniki* [News of Higher Educational Institutions. Materials of Electronic Technics], 2010, No. 4, pp. 31-35.
31. Kravchenko E.I., Nazarova T.N., Petrov V.V., Sergienko D.V. Issledovanie fiziko-khimicheskikh, elektrofizicheskikh svoystv i gazochuvstvitel'nykh kharakteristik nanokompozitnykh plenok sostava SiO₂ZrO_x [Study of physico-chemical, electrophysical properties and gas sensing characteristics of the nanocomposite films of composition SiO₂ZrO_x], *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika* [Nano and Microsystem Technique], 2012, No. 2, pp. 38-42.
32. Petrov V.V., Nazarova T.N., Korolev A.N., Kopilova N.F. Thin sol-gel SiO₂-SnO_x-AgO_y films for low temperature ammonia gas sensor, *Sens. Actuators B: Chem.*, 2008, Vol. 133, pp. 291-295.
33. Ilyushin G.D., Dem'yanets L.N., Ilyukhin V.V. Kinetika i strukturnoe modelirovanie kristalloobrazovaniya dioksida tsirkoniya v gidrotermal'nykh usloviyakh i pri termicheskoy obrabotke [Kinetics and structural modeling of the crystallization of Zirconia under hydrothermal conditions and during heat treatment], *Gidrotermal'nyy sintez i vyrashchivanie monokristallov: sb. nauch. tr.* [Hydrothermal synthesis and growth of single crystals: proceedings]. Moscow, 1982, pp. 229-243.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор А.Н. Белов.

Михайлова Татьяна Сергеевна – Южный федеральный университет; e-mail: xelga.maks@yandex.ru; 347928, г. Таганрог, ул. Чехова, 2; тел.: 8634371624; кафедра техно-сферной безопасности, экологии и химии; магистрант.

Мясоедова Татьяна Николаевна – e-mail: nazarova@hotmail.ru; кафедра техно-сферной безопасности, экологии и химии; к.т.н.; доцент.

Mikhailova Tatyana Sergeevna – Southern Federal University; e-mail: xelga.maks@yandex.ru; 2, Chekhova, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371624; the department of technospheric safety, ecology and chemistry; master student.

Myasoedova Tatyana Nikolaevna – e-mail: nazarova@hotmail.ru; the department of technospheric safety, ecology and chemistry; cand. of eng. sc.; associate professor.