

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ AACVD ДВУХСЛОЙНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ $ZnO/Cr_2O_3$ ДЛЯ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

© 2025 г. А. С. Мокрушин<sup>a,\*</sup>, С. А. Дмитриева<sup>a, b</sup>, Ю. М. Горбань<sup>a, b</sup>, А. Р. Стройкова<sup>a, b</sup>,  
Н. П. Симоненко<sup>a</sup>, А. А. Аверин<sup>c</sup>, Е. П. Симоненко<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

<sup>c</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: artyom.nano@gmail.com

Поступила в редакцию 27.11.2024 г.

После доработки 03.12.2024 г.

Принята к публикации 05.12.2024 г.

В результате аэрозольного осаждения из газовой фазы (AACVD) получены двухслойные тонкопленочные нанокомпозиты  $ZnO/Cr_2O_3$  и исследованы различными методами физико-химического анализа. С помощью ТГА/ДСК изучено термическое поведение прекурсоров — ацетилацетонатов цинка и хрома. Химический состав полученных покрытий подтвержден методом EDX, физический — методами рентгеновской дифракции и КР-спектроскопии. Микроструктурные особенности изучены с помощью СЭМ. Установлено, что варьирование концентрации прекурсора позволяет изменять морфологию получаемых покрытий от островковой структуры до сплошной пленки. Показано, что двухслойные пленки  $ZnO/Cr_2O_3$  демонстрируют заметный хеморезистивный отклик при детектировании ацетона.

**Ключевые слова:** газовый сенсор, AACVD, оксид цинка, оксид хрома, нанокомпозит

**DOI:** 10.31857/S0044457X25040147, **EDN:** HPKLWZ

### ВВЕДЕНИЕ

Химические газовые сенсоры по-прежнему сохраняют свою актуальность. Они применяются для детектирования газов (токсичных, взрывоопасных), а также в качестве маркеров разнообразных процессов, веществ или соединений [1]. Особое место среди них занимают хеморезистивные (полупроводниковые) сенсоры, которые имеют улучшенные характеристики и просты в эксплуатации [2]. В качестве чувствительных материалов для такого типа сенсоров используют в основном полупроводниковые оксиды металлов (MOS-сенсоры), которые за последние пятьдесят лет стали базовым материалом [3]. На сегодняшний день продолжается поиск новых газочувствительных материалов с улучшенными свойствами, а также способов их получения и модификации базового материала.

В настоящее время для получения чувствительных слоев хеморезистивных газовых сенсоров применяют две технологии: толстопленочную и тонкопленочную, каждая из которых

имеет свои преимущества. К тонкопленочным технологиям относятся в том числе различные химические и физические способы газофазного осаждения [4, 5]. Газофазные процессы нанесения являются удобным одностадийным методом формирования заданного слоя непосредственно на подложке, что позволяет получать хорошо воспроизводимые результаты при масштабировании процессов [6].

Одним из таких способов получения тонких пленок на основе оксидов металлов является аэрозольное осаждение из газовой фазы (AACVD). Метод заключается в транспортировке аэрозоля, получаемого из раствора прекурсора, газом-носителем в печь, где под действием температуры происходит разложение прекурсора и образование тонкой пленки на поверхности подложки [7]. Этот синтез отличается простотой технологического оформления, высоким уровнем контроля морфологии, доступностью прекурсоров, а также простотой масштабирования процессов.

Одним из наиболее широко используемых базовых материалов в составе хеморезистивных

газовых сенсоров является оксид цинка [8], обладающий химической и фазовой стабильностью, а также хорошим набором газочувствительных характеристик [9]. Для улучшения хемосенсорных свойств применяют различные модифицирующие добавки: благородные металлы [10, 11], нанотрубки [12], полупроводниковые оксиды металлов [13, 14], различные 2D-наноструктуры [15] и др. Одним из возможных модификаторов является полупроводник *p*-типа оксид хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). В литературе представлены различные синтетические подходы, позволяющие получать нанокомпозиты оксида цинка с оксидом хромом.

В работе [16] представлен метод термического напыления чувствительных к триметиламину нанопроволок  $\text{ZnO}$ , модифицированных  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Синтез проводят в вакууме ( $\sim 9 \times 10^{-2}$  Торр) при  $670\text{--}900^\circ\text{C}$ , в итоге получают структуры “ядро@обложка”  $\text{ZnO}@\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Нанокомпозиты  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  для детектирования аммиака также получают методом соосаждения [17]. В качестве прекурсоров используют дигидрат ацетата цинка, моноэтаноламин и хромсодержащий раствор, что позволяет получить порошки соответствующего состава. Известен многоступенчатый способ получения наностержней  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  для детектирования этанола [18]. Для получения  $\text{ZnO}$  проводят карботермический синтез с термическим испарением смеси порошков  $\text{ZnO}$  и графита при  $900^\circ\text{C}$  в течение 1 ч при давлении 133 Па. Оксид хрома(III) получают с помощью сольвотермального синтеза. Полученные порошки смешивают, центрифугируют и отжигают на воздухе. Также с помощью синтеза, состоящего из двух различных стадий, получают нанокомпозиты  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , чувствительные к  $\text{H}_2\text{S}$  [19]. Наночастицы  $\text{ZnO}$  получают с помощью золь-гель технологии с использованием ацетата цинка, этаноламина и этанола. Далее водный раствор нанопорошка  $\text{ZnO}$  наносят на подложку методом спрей-пиролиза и отжигают. На следующем этапе наночастицы  $\text{ZnO}$  покрывают  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с применением термического испарения порошка хрома и дальнейшим отжигом на открытом воздухе. Чувствительные к  $\text{NO}_x$  нанокомпозиты получают темплатным методом [20]. В качестве прекурсоров используют ацетат цинка, сульфат хрома, а также большое количество различных ПАВ и дополнительных реагентов. Чувствительные к сероводороду пленки  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  получают методом физического осаждения из газовой фазы [21]. Лодочку со смесью оксида цинка и графита помещают в кварцевую трубку, находящуюся в электрической печи при  $960^\circ\text{C}$ . В

процессе реакции газообразные вещества переносятся азотом с постоянной скоростью потока и образуют наностержни  $\text{ZnO}$ . Далее происходит аналогичный процесс осаждения  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на поверхности  $\text{ZnO}$ .

Помимо получения нанокомпозитов с оксидами металлов в литературе встречаются способы допирования оксида цинка хромом с целью улучшения газочувствительных свойств. Так, чувствительный к этанолу  $\text{ZnO}:\text{Cr}$  получают методом электроспиннинга [22]. В качестве прекурсора используют раствор поливинилпирролидона с дигидратом ацетата цинка и хлоридом хрома(III). Допированный хромом  $\text{ZnO}$ , чувствительный к ацетону, также получают высокочастотным реактивным ионным распылением [23]. Образцы закрепляют на вращающемся держателе подложек на расстоянии 100 мм над мишениями из металлических  $\text{Zn}$  и  $\text{Cr}$  высокой чистоты. Для мишени из  $\text{Zn}$  мощность радиочастотного излучения поддерживают на уровне 230 Вт. Для мишени из  $\text{Cr}$  мощность регулируют таким образом, чтобы поддержать содержание легирующих элементов в диапазоне 1–4 ат. %. В [24] описан способ импульсного лазерного напыления нанокомпозитов, чувствительных к аммиаку, в которых целевым слоем выступает  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а функциональным –  $\text{ZnO}$ . Пленки осаждают с помощью второй гармоники Nd:YAG-лазера с длиной волны 1064 нм на стеклянные подложки при комнатной температуре. Энергия импульсного лазерного излучения составляет 700 мДж, частота лазерных импульсов – 6 Гц.

В литературе отсутствуют данные по синтезу нанокомпозитов  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  методом AACVD. Цель настоящей работы – получение тонкопленочных двухслойных нанокомпозитов  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  методом AACVD, а также изучение их газочувствительных свойств в составе хеморезистивного сенсорного элемента.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокомпозиты  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  были получены методом AACVD на лабораторной установке, состоящей из газового расходомера, ультразвукового генератора Альбето ИН-7, печи с проточной камерой и системы улавливания аэрозоля. Для поддержания постоянных условий образования аэрозоля проводили проточное охлаждение водой ультразвукового генератора. В качестве газа-носителя использовали азот марки 6.0 с расходом 200 мл/мин. Подложки ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и стекло) предварительно

очищали в ультразвуковой ванне в течение 10 мин последовательно ацетоном, пропанолом и дистиллированной водой и высушивали при 100°C.

В качестве прекурсоров использовали растворы ацетилацетонатов цинка  $[Zn(O_2C_5H_7)_2 \cdot 1.5H_2O]$  и хрома  $[Cr(O_2C_5H_7)_3]$  в метаноле (ос. ч., Химмед). Синтез проводили в два этапа. На первом этапе с помощью 0.05 М раствора ацетилацетоната цинка в метаноле получали пленку ZnO (время напыления 60 мин, температура 400°C). На втором этапе на поверхность пленки ZnO с использованием раствора ацетилацетоната хрома(III) в метаноле с концентрацией 0.01, 0.02 и 0.05 моль/л наносили пленку  $Cr_2O_3$  в течение 45 мин при температуре 400°C (далее по тексту использованы сокращения Z1Cr, Z2Cr и Z5Cr соответственно). Для проведения дополнительных анализов полученных пленок на втором этапе (нанесение  $Cr_2O_3$ ) в реактор помещали подложки без пленки ZnO с целью получения индивидуальной пленки  $Cr_2O_3$ . Далее по тексту будут использованы сокращения 1Cr, 2Cr и 5Cr для режимов нанесения с использованием растворов прекурсора с концентрациями 0.01, 0.02 и 0.05 моль/л соответственно. После проведения синтеза осуществляли дополнительную термообработку покрытий при 400°C в течение 2 ч на воздухе для удаления органических соединений с поверхности пленок.

Анализ термического поведения порошков прекурсоров ацетилацетонатов цинка и хрома проводили на совмещенном DSC/DTA/TG-анализаторе SDT-Q600 (TA Instruments) в  $Al_2O_3$ -тиглях в токе воздуха (250 мл/мин) и аргона при температурах 20–1000°C, скорость нагрева составляла 10 град/мин. Фазовый состав полученных пленок ZnO/ $Cr_2O_3$  на стеклянных подложках изучали с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance ( $CuK\alpha$ -излучение, разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 2.0 с), а также КР-спектроскопии на спектрометре Renishaw inVia Reflex (лазер 405 нм, спектральное разрешение  $\sim 3$  см $^{-1}$ , объектив с увеличением 50× (NA 0.5, FN 26.5), диаметр облучаемого участка  $\sim 2$  мкм). Морфологию и микроструктуру изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа FIB-SEM TESCAN AMBER, совмещенного с приставкой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Измерение газочувствительных свойств проводили на специальной прецизионной установке. Газовую среду создавали в индивидуальной

кварцевой ячейке (объем ячейки 70 см $^3$ ) в динамическом режиме с помощью двух контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100 и 200 мл/мин. Полученную пленку изучали на чувствительность к следующим газам-аналитам с заданной концентрацией: 1000 м.д.  $H_2$ , 1000 м.д.  $CH_4$ , 10 м.д.  $CO$ , 10 м.д.  $NH_3$ , 10 м.д. бензола, 10 м.д. ацетона, 10 м.д. этанола и 10 м.д.  $NO_2$ . В качестве газа базовой линии использовали баллон с калиброванным синтетическим сухим воздухом. При измерении откликов на газы ( $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ , бензол, ацетон, этанол и  $NO_2$ ) использовали баллоны с поверочными газовыми смесями с заданной концентрацией анализируемого газа в сухом воздухе. Температуру чувствительного слоя контролировали с помощью откалиброванного платинового микронагревателя на обратной стороне подложки. Электрическое сопротивление пленок измеряли цифровым мультиметром Fluke 8846A с верхним пределом 1 ГОм.

Отклик сенсора рассчитывали для материала с *p*-типом проводимости:

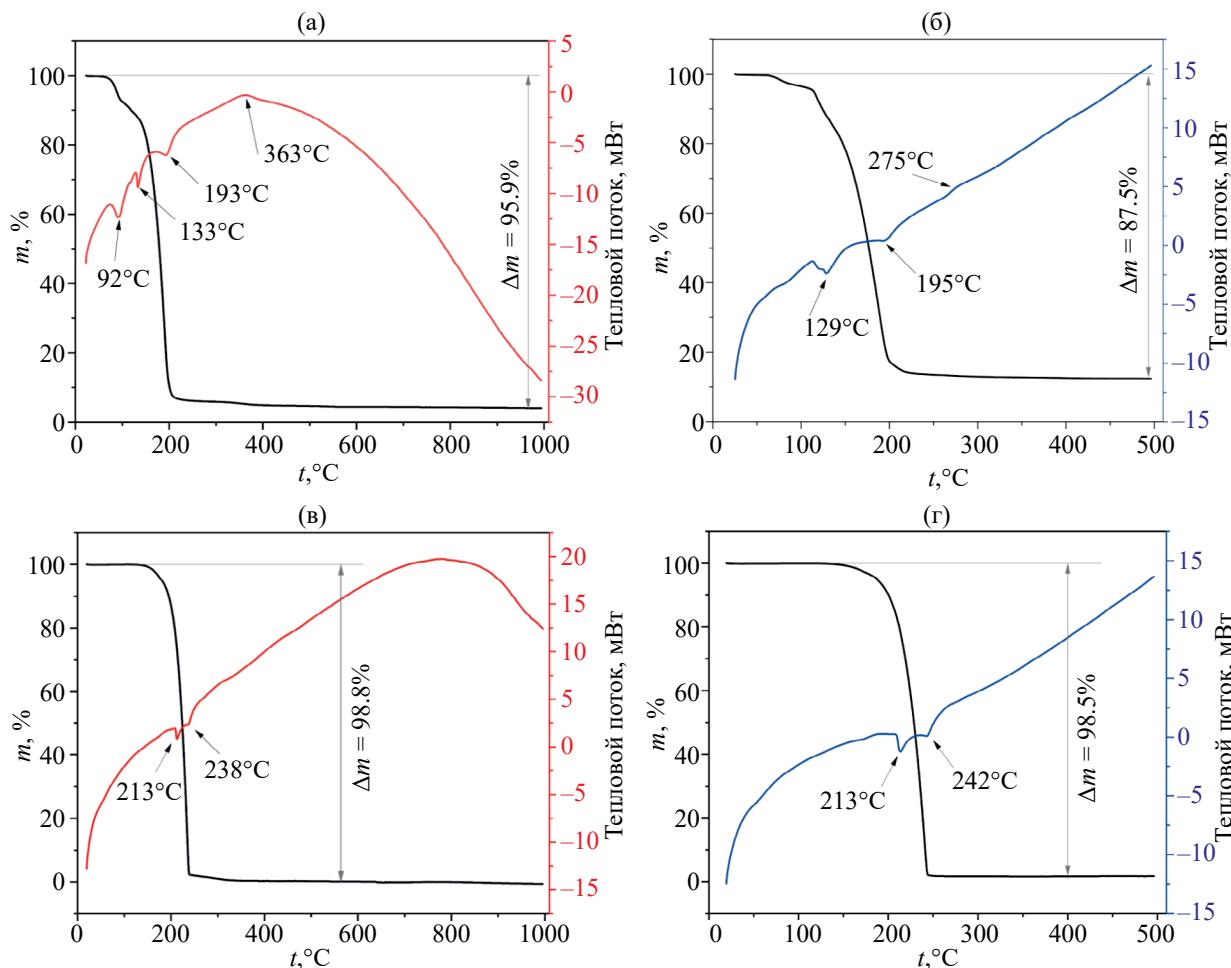
$$S = R/R_{\text{возд}}, \quad (1)$$

где  $R_{\text{возд}}$  – сопротивление пленки в сухом синтетическом воздухе,  $R$  – сопротивление при заданной концентрации газа-аналита.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 1б представлены данные термического (ДСК/ТГА) анализа ацетилацетоната цинка. При нагревании порошка ацетилацетоната цинка в потоке воздуха основная потеря массы (~94%) наблюдается при температуре 232°C. На кривой ТГА видны три четко выраженных эндоэффекта с минимумами при 92, 133 и 193°C, которые отвечают удалению кристаллизационной воды и дальнейшему термическому разложению хелатных лигандов ацетилацетоната цинка. Интенсивный экзоэффект с максимумом при 363°C можно отнести к окислению органических фрагментов. При исследовании термического поведения порошка ацетилацетоната цинка в потоке аргона установлено, что основная потеря массы (~87%) происходит при 236°C. Эндоэффекты при 129 и 195°C хорошо соотносятся с аналогичными эффектами при исследовании образца в потоке воздуха.

Данные ДСК/ТГА-анализа ацетилацетоната хрома представлены на рис. 2в, 2г. На кривых ДСК как в потоке воздуха, так и в потоке аргона видны два эндоэффекта с минимумами при 213

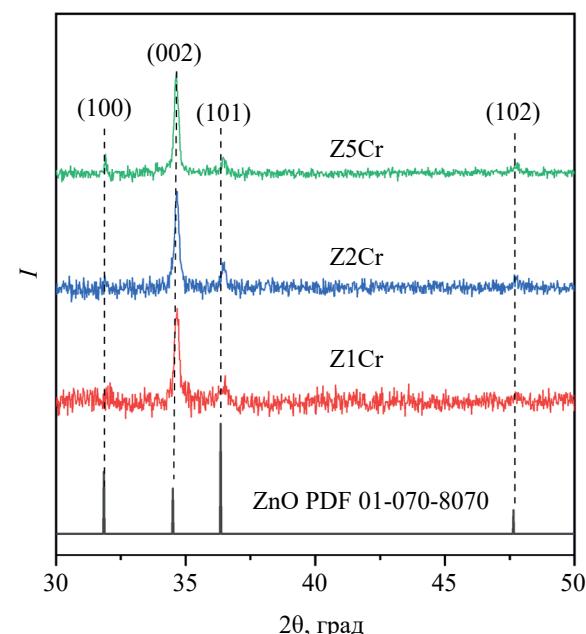


**Рис. 1.** Данные термического анализа. ДСК/ТГА-термограммы ацетилацетоната цинка в потоке воздуха при 20–1000°C (а); аргона при 20–500°C (б); ацетилацетоната хрома в потоке воздуха при 20–1000°C (в); аргона при 20–500°C (г).

и 238–242°C. Начало и конец основной потери массы (98%) на ТГА-кривых соотносятся с температурами эндоэффектов, что свидетельствует о сублимации ацетилацетоната хрома в интервале температур ~210–240°C.

Химический состав полученных пленок ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучали с помощью EDX. В тонких пленках нанокомпозитов ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 4.4, 5.5 и 6.2 мол. % для образцов Z1Cr, Z2Cr и Z5Cr соответственно. Таким образом, расчетные значения EDX показали, что содержание хрома в пленках увеличивается пропорционально концентрации раствора прекурсора.

Рентгенофазовый анализ тонких пленок ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2) показал наличие для всех образцов характерных рефлексов гексагональной фазы вюрцита ZnO (пр. гр. P63mc, PDF 01-070-8070) [25]. Отдельные хромсодержащие фазы на рентгенограммах не обнаружены, что может быть связано с малой толщиной слоя Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рис. 2.** Рентгенограммы пленок нанокомпозитов ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на стеклянных подложках.

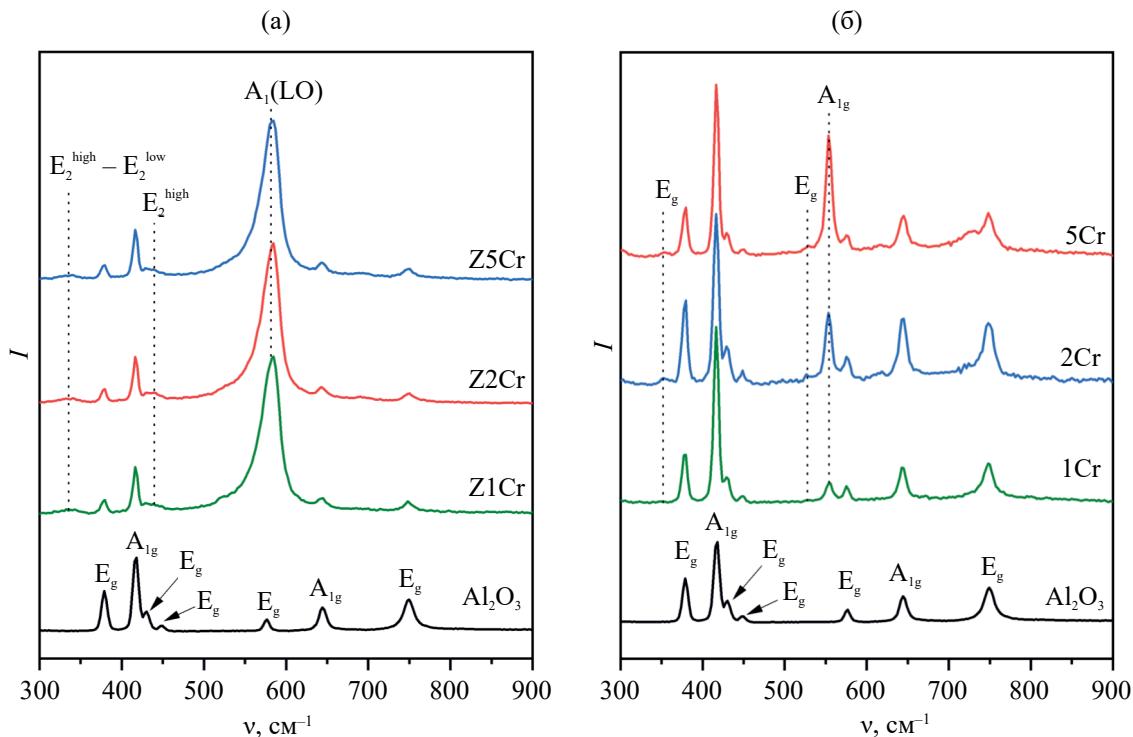


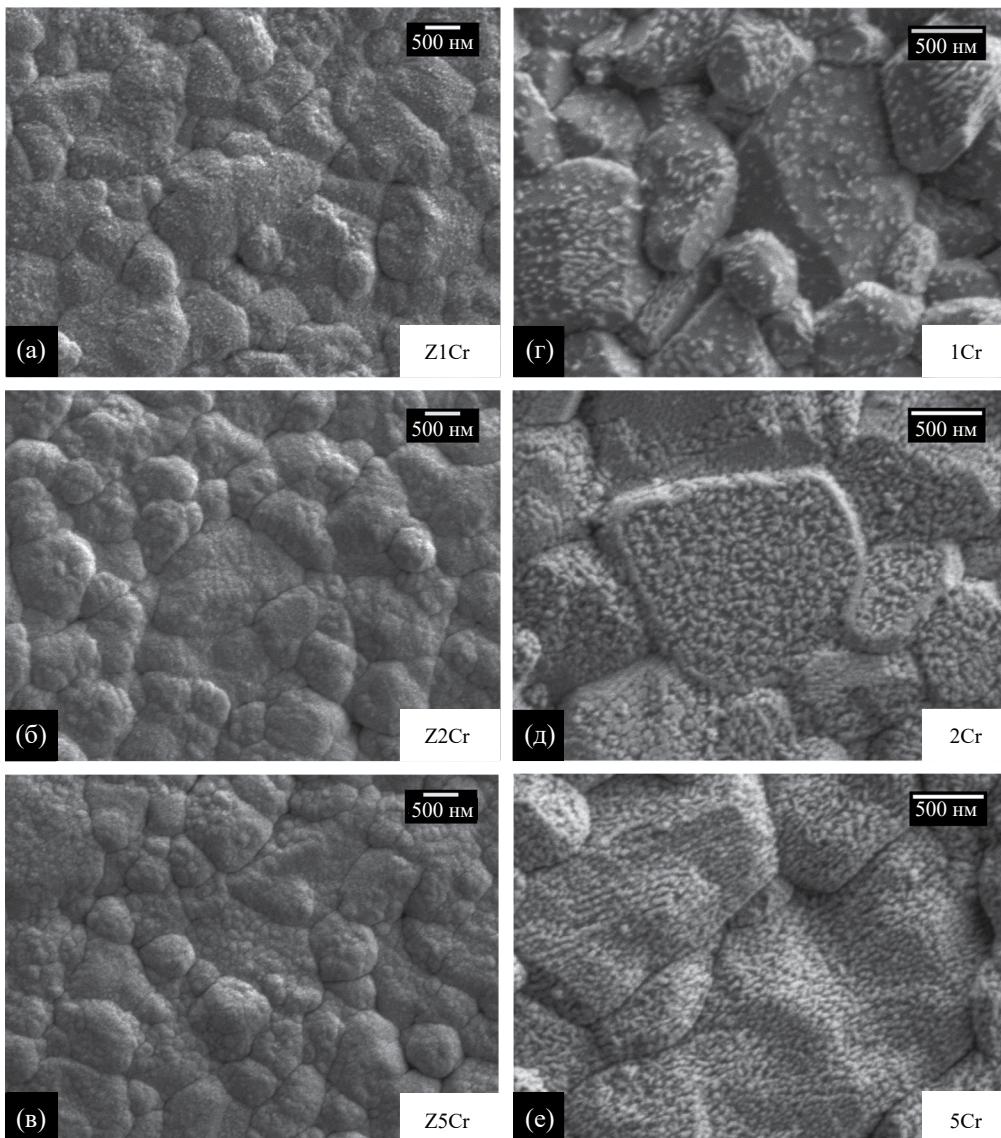
Рис. 3. КР-спектры пленок на подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанокомпозитов  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (а) и индивидуального  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (б).

Результаты КР-спектроскопии тонких пленок  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представлены на рис. 3. Помимо пиков, относящихся к подложке из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $A_{1g}$  при  $418$  и  $644\text{ cm}^{-1}$ ,  $E_g$  при  $378$ ,  $430$ ,  $450$ ,  $576$  и  $749\text{ cm}^{-1}$  [26]), для всех образцов нанокомпозитов  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 3а) наблюдается интенсивный пик  $\text{ZnO}$  при  $577\text{ cm}^{-1}$ , соответствующий моде  $A_1(\text{LO})$ , а также менее интенсивные полосы ( $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$ ) и  $E_2^{\text{high}}$  при  $332$  и  $438\text{ cm}^{-1}$  соответственно [27]. Отсутствие видимого сигнала от  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в спектрах нанокомпозитов  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  может свидетельствовать о низкой концентрации и толщине слоя оксида хрома, а также о перекрывании характерных полос  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  другими пиками. На рис. 3б представлен спектр индивидуальной пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , на котором кроме пиков подложки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются характерные моды  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (кристаллическая структура корунда, тригональная сингония, пр. гр.  $R\bar{3}c$ ): малоинтенсивные  $E_g$  при  $350$  и  $524\text{ cm}^{-1}$ , а также интенсивная полоса  $A_{1g}$  при  $551\text{ cm}^{-1}$  [28]. Таким образом, данные РФА и КР-спектроскопии подтверждают образование тонких пленок нанокомпозитов  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

На рис. 4 приведены СЭМ-микрофотографии полученных тонких пленок  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Видно, что пленки нанокомпозитов  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 4а, 4в) образуют

плотное сплошное покрытие. Наночастицы полностью покрывают всю поверхность более крупных зерен оксида алюминия. Все образцы состоят из наночастиц оксида цинка округлой формы диаметром  $33 \pm 9\text{ nm}$ , на поверхность которых нанесены наночастицы оксида хрома. На рис. 4г, 4е представлены микрофотографии пленок индивидуального  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Как видно из рисунка, для образца 1Cr, полученного из раствора прекурсора с наименьшей концентрацией ацетилацетоната хрома, наблюдается образование несплошного покрытия из наночастиц оксида хрома. Данная морфология является островковой. При увеличении концентрации ацетилацетоната хрома происходит увеличение сплошности покрытия. Так, для образца 5Cr наблюдается образование сплошной пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Оксид хрома во всех образцах имеет вытянутую форму длиной  $67 \pm 13\text{ nm}$  и шириной  $31 \pm 5\text{ nm}$ . Таким образом, концентрация используемого прекурсора значительно влияет на морфологию получаемых покрытий. Изменяя концентрацию раствора прекурсора, можно получать различную микроструктуру пленок – от островковой до сплошной.

Оксид цинка является полупроводником  $n$ -типа, поэтому при детектировании восстановительных газов электрическое сопротивление

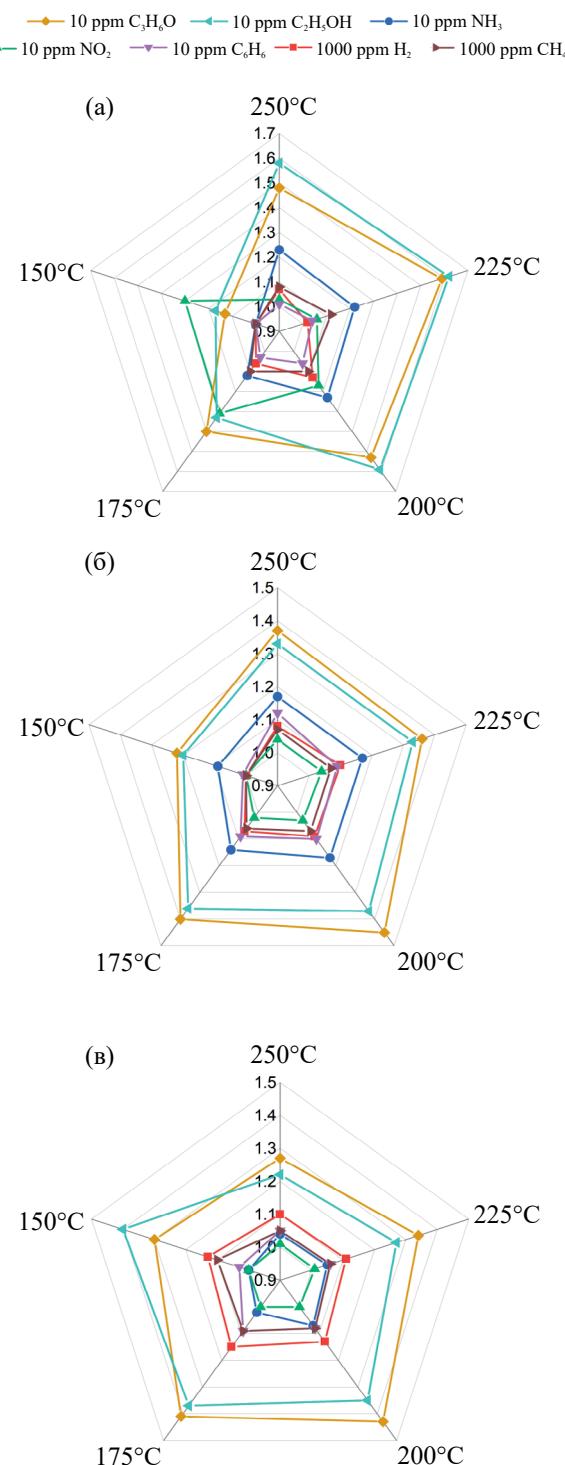


**Рис. 4.** СЭМ-микрофотографии пленок на подложках из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанокомпозитов  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (а–в) и индивидуально-го  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (г–е).

будет уменьшаться, а при напуске окислительных газов, например  $\text{NO}_2$ , – увеличиваться. Оксид хрома является полупроводником *p*-типа, для него будет наблюдаться равно противоположная картина. В нашем случае исследуется *n*-/*p*-нанокомпозит  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Таким образом, по направлению изменения сопротивления можно понять, какой материал вносит основной вклад в механизм детектирования. В нашем случае при напуске как всех восстановительных газов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ , бензол, ацетон, этанол), так и окислительного газа ( $\text{NO}_2$ ) сопротивление увеличивается. Можно сделать вывод, что при детектировании восстановительных газов основной вклад вносит слой  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , который находится на межфазной границе твердое тело/газ. А

при детектировании  $\text{NO}_2$  основной вклад вносит оксид цинка, который проявляет ярко выраженное химическое сродство к  $\text{NO}_2$  [29].

На рис. 5 представлены диаграммы селективности нанокомпозитов  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Из рисунка видно, что для всех образцов наибольший отклик наблюдается на легколетучие органические соединения (ацетон и этанол). Для образца Z1Cr при  $150^\circ\text{C}$  наблюдается повышенный отклик ( $S = 1.3$ ) на  $\text{NO}_2$ . Образец Z1Cr имеет островковую микроструктуру, в которой на поверхности оксида цинка находятся равноудаленные наночастицы оксида хрома. Для такой структуры для газа открыты активные сорбционные центры как от базового материала ( $\text{ZnO}$ ), так и от  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Вследствие этого высокая чувствительность к



**Рис. 5.** Диаграммы селективности пленок нанокомпозитов  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  при 150–250°C к различным газам (10 м.д.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{NO}_2$  и 1000 м.д.  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ): а – Z1Cr, б – Z2Cr, в – Z5Cr.

$\text{NO}_2$  объясняется сохранившимися хемосенсорными свойствами оксида цинка [13]. Для образцов Z2Cr и Z5Cr, имеющих сплошной плотный слой  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на поверхности, наблюдается практически нулевая чувствительность к  $\text{NO}_2$ .

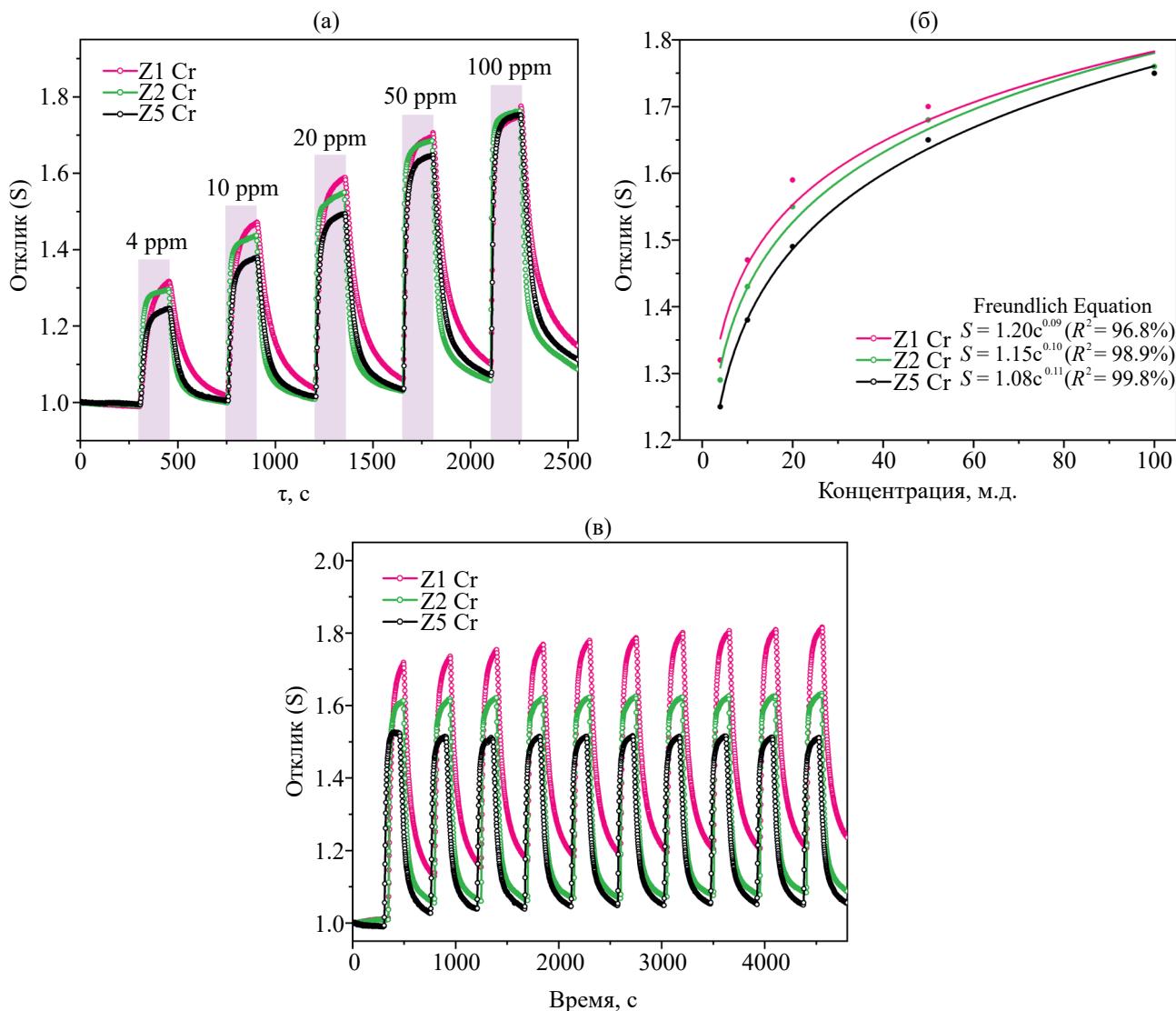
Для образца Z1Cr наибольшая чувствительность к ацетону и этанолу наблюдается при 225°C. Величина откликов на 10 м.д. ацетона и этанола составляет 1.6. Нанокомпозиты с большей концентрацией оксида хрома демонстрируют наибольшие значения отклика при 200°C: Z2Cr – 1.5 и 1.4, Z5Cr – 1.3 и 1.2 на 10 м.д. ацетона и этанола соответственно. Отклик на другие газы при 200–225°C не превышает 1.2, 1.1 и 1.1 для Z1Cr, Z2Cr и Z5Cr соответственно. Таким образом, с увеличением концентрации оксида хрома в нанокомпозите хеморезистивный отклик на газы падает, что может быть связано с изменением микроструктуры с островковой до более сплошной.

При анализе полученного массива откликов тонких пленок  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  на различные газы при 150–250°C была выбрана рабочая температура 200°C. Далее более подробно изучены хеморезистивные газочувствительные свойства при детектировании ацетона при указанной температуре.

На рис. 6а показана чувствительность пленок нанокомпозитов к различным концентрациям ацетона при температуре 200°C. При увеличении концентрации от 4 до 100 м.д. отклик для образцов Z1Cr, Z2Cr и Z5Cr увеличивается с 1.3 до 1.8. На рис. 6б показана зависимость откликов от концентрации ацетона. Полученные данные можно описать эмпирическим уравнением Фрейндлиха, которое является типичным для многих хеморезистивных газовых сенсоров. Степенные функции изотермы адсорбции ацетона для каждого образца также приведены на рис. 6б. На рис. 6с представлены данные по воспроизводимости сигнала при детектировании 20 м.д. ацетона. Видно, что сигнал для всех нанокомпозитов хорошо воспроизводится при 10 циклах пропускания 20 м.д. ацетона. Наиболее заметный дрейф базовой линии наблюдается для образца Z1Cr, что указывает на увеличенное время восстановления (194 с) данного нанокомпозита по сравнению с другими полученными образцами (58 с для Z2Cr и 66 с для Z5Cr). Время отклика на 20 м.д. ацетона для образцов Z1Cr, Z2Cr и Z5Cr составляет 49, 27 и 25 с соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием аэрозольного осаждения из газовой фазы получены двухслойные тонкопленочные нанокомпозиты  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ . С помощью EDX-анализа показано, что содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляет 4.4, 5.5 и 6.2 мол. % для образцов Z1Cr, Z2Cr и Z5Cr соответственно. По данным РФА и КР-спектроскопии установлено образование гексагональной фазы вюрцита оксида цинка и



**Рис. 6.** Отклики на 4–100 м.д. ацетона (а); зависимости величины отклика от концентрации ацетона (б); воспроизводимость сигнала при детектировании 20 м.д. пленок нанокомпозитов  $ZnO/Cr_2O_3$  при  $200^\circ C$  (в).

тригональной фазы корунда оксида хрома. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что на поверхности пленки оксида цинка округлой формы диаметром  $33 \pm 9$  нм локализованы наночастицы оксида хрома вытянутой формы длиной  $67 \pm 13$  нм и шириной  $31 \pm 5$  нм. При низких концентрациях ацетилацетоната хрома образуется островковая структура, а при увеличении концентрации происходит увеличение сплошности покрытия. Изучение хеморезистивных свойств показало, что для всех полученных образцов наблюдается отклик  $p$ -типа с наибольшей чувствительностью к ацетону.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено на оборудовании ЦКП ФМИ ВМ ИОНХ РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Damianos D., Mouly J., Delbos P.* Status of the MEMS industry 2021 // “Status of the MEMS industry” Yole development. – 2021.
2. *Deng Y.* // Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing. Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-5853-1>
3. *Seiyama T., Kagawa S.* // Anal. Chem. 1966. V. 38. № 8. P. 1069. <https://doi.org/10.1021/ac60240a031>

4. Abegunde O.O., Akinlabi E.T., Oladijo O.P. et al. // AIMS Mater. Sci. 2019. V. 6. № 2. P. 174. <https://doi.org/10.3934/matersci.2019.2.174>
5. Sun L., Yuan G., Gao L. et al. // Nature Rev. Methods Primers. 2021. V. 1. № 1. <https://doi.org/10.1038/s43586-020-00005-y>
6. Kuzminykh Y., Dabirian A., Reinke M. et al. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 230. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.059>
7. Hou X., Choy K.L. // Chem. Vap. Deposition. 2006. V. 12. № 10. P. 583. <https://doi.org/10.1002/cvde.200600033>
8. Jeong S.Y., Kim J.S., Lee J.H. // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 51. P. 2002075. <https://doi.org/10.1002/adma.202002075>
9. Ahmad R., Majhi S.M., Zhang X. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. V. 270. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.006>
10. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorban Y.M. et al. // J. Alloys Compd. 2024. V. 1009. P. 176856. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176856>
11. Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorban Y.M. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 11. Part A. P. 17600. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.126>
12. Sinha M., Neogi S., Mahapatra R. et al. // Sens. Actuators, B: Chem. 2021. V. 336. P. 129729. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129729>
13. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Averin A.A. et al. // Biosensors. 2023. V. 13. № 445. P. 1. <https://doi.org/10.3390/bios13040445>
14. Mokrushin A.S., Gorban Y.M., Averin A.A. et al. // Ceram. Int. 2024. V. 50. № 6. P. 8777. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.194>
15. Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al. // Micromachines. 2023. V. 14. № 725. P. 1. <https://doi.org/10.3390/mi14040725>
16. Woo H.S., Na C.W., Kim I.D. et al. // Nanotechnology. 2012. V. 23. № 24. P. 245501. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/24/245501>
17. Jayababu N., Poloju M., Reddy M.V.R. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2082. № March. P. 3. <https://doi.org/10.1063/1.5093843>
18. Park S., Sun G.J., Jin C. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 4. P. 2805. <https://doi.org/10.1021/acsmami.5b11485>
19. Najafi V., Zolghadr S., Kimiagar S. // Optik. 2019. V. 182. P. 249. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.01.015>
20. Wang T.yang, Li Y.yuan, Li T.tian et al. // Solid State Ionics. 2018. V. 326. P. 173. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.10.006>
21. Kamalianfar A., Naseri M.G., Jahromi S.P. // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 732. P. 136648. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136648>
22. Selvaraj B., Karnam J.B., Rayappan J.B.B. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 23. P. 37106. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.308>
23. Al-Hardan N.H., Abdullah M.J., Aziz A.A. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 270. P. 480. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.064>
24. Abdul Kareem S.M., Suhail M.H., Adehmash I.K. // Iraqi J. Sci. 2021. V. 62. № 7. P. 2176. <https://doi.org/10.24996/ijjs.2021.62.7.7>
25. Vallejos S., Pizúrová N., Gràcia I. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 48. P. 33335. <https://doi.org/10.1021/acsmami.6b12992>
26. Roy A., Sood A.K. // Pramana: J. Phys. 1995. V. 44. № 3. P. 201. <https://doi.org/10.1007/BF02848471>
27. Šćepanović M., Grujić-Brojčin M., Vojisavljević K. et al. // J. Raman Spectroscopy. 2010. V. 41. № 9. P. 914. <https://doi.org/10.1002/jrs.2546>
28. Gomes A.S.O., Yaghini N., Martinelli A. et al. // J. Raman Spectroscopy. 2017. V. 48. № 10. P. 1256. <https://doi.org/10.1002/jrs.5198>
29. Chen M., Wang Z., Han D. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 26. P. 12763. <https://doi.org/10.1021/jp201816d>

## AACVD SYNTHESIS OF BILAYER THIN-FILM $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ NANOCOMPOSITES FOR CHEMORESISTIVE GAS SENSORS

A. S. Mokrushin<sup>a,\*</sup>, S. A. Dmitrieva<sup>a,b</sup>, Y. M. Gorban<sup>a,b</sup>, A. R. Stroikova<sup>a,b</sup>,  
N. P. Simonenko<sup>a</sup>, A. A. Averin<sup>c</sup>, E. P. Simonenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup>Mendelev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

<sup>c</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

<sup>\*</sup>e-mail: artyom.nano@gmail.com

Using aerosol-assisted vapor deposition (AACVD), bilayer  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  thin-film nanocomposites were prepared and validated using various physicochemical analysis techniques. The thermal behavior of precursors: zinc and chromium acetylacetones was studied using TGA/DSC. The chemical composition of the obtained coatings was confirmed by EDX method, and the physical composition was confirmed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The microstructural features were studied by SEM method. It was found that by varying the precursor concentration it is possible to change the morphology of the obtained coatings from an island structure to a continuous film. It is shown that  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  bilayer films demonstrate a noticeable chemoresistive response in acetone detection.

**Keywords:** gas sensor, AACVD, zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), nanocomposite