
ХІМІЧНІ СЕНСОРИ
—————
CHEMICAL SENSORS

УДК 546.814-31

**АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ
ЗАВИСИМОСТЕЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СЕНСОРОВ ГАЗА**

В. В. Петров

Таганрогский государственный радиотехнический университет,
347928 г. Таганрог, ул. Чехова, 2, Россия
Тел.: +7(8634)371624, факс: +7(8634)371635. E-mail: vvpetrov@fib.tsure.ru

Аннотация

**АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ
ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СЕНСОРОВ ГАЗА**

В. В. Петров

В работе проведен анализ литературных данных по чувствительности сенсоров CO, NH₃, C₂H₅OH, H₂S; и NO₂, работающих на изменении поверхностной проводимости газочувствительных материалов. Методом наименьших квадратов построены регрессионные зависимости чувствительности сенсора от концентрации газов, имеющие вид степенной функции. Показано, что величина степени *m* указывает на преимущественный механизм поверхностных реакций, протекающих между молекулами газа и поверхностью газочувствительного материала.

Ключевые слова: сенсор газа, чувствительность сенсора, механизм поверхностной реакции, регрессионный коэффициент

Анотація

**АНАЛІТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ
ЧУТЛИВОСТІ СЕНСОРІВ ГАЗУ**

В. В. Петров

У роботі проведено аналіз літературних даних по чутливості сенсорів CO, NH₃, C₂H₅OH, H₂S; и NO₂, які працюють на зміні поверхневої провідності газочутливих матеріалів. Методом найменших квадратів побудовані регресійні залежності чутливості сенсора від концентрації газів, що мають вид степенної функції. Показано, що величина степеня *m* вказує на переважаючий механізм поверхневих реакцій, що протікають між молекулами газу і поверхнею газочутливого матеріалу.

Ключові слова: сенсор газу, чутливість сенсора, механізм поверхневої реакції, регресійний коефіцієнт

Annotation**ANALYTICAL INVESTIGATIONS OF CONCENTRATION DEPENDENCES OF GAS SENSORS SENSITIVITY***V. V. Petrov*

The analyses of literature data of sensitivity of CO, NH₃, C₂H₅OH, H₂S, NO₂ sensors, changing their surface conductivity was done in the article. The least-squares method was used for building regression dependences of sensors sensitivity from gas concentration. The dependences are given by a power function. It is shown, that the value of *m* degree indicates to primary surfaces reactions between gas molecules and surface of gas sensitive material.

Key words: gas sensor, sensitivity, surface reaction, regression coefficient.

Введение

Актуальным направлением аналитического приборостроения является разработка новых типов сенсоров газов, основанных на изменении поверхностной проводимости σ (или поверхностного сопротивления R) газочувствительных материалов (ГЧМ) в зависимости от концентрации анализируемого газа. В качестве ГЧМ используются металлоксидные полупроводниковые материалы SnO₂, ZnO, WO₃ и др. С целью улучшения характеристик сенсоров разрабатываются новые ГЧМ и совершенствуются технологии их получения. Одним из основных статических параметров указанных сенсоров является их чувствительность. В нормативных документах чувствительность определяется как “характеристика, определяемая отношением изменения выходного сигнала электронного датчика к вызывающему его изменению измеряемой физической величины” [1, 2]. Согласно этому чувствительность сенсора S определяется выражением:

$$S = \frac{\Delta P}{\Delta C} \quad (1)$$

где ΔP — изменение величины выходного сигнала сенсора при изменении концентрации анализируемого газа на ΔC .

Из выражения (1) видно, что S является размерной величиной. Чувствительность полупроводниковых химических сенсоров газа, построенных на основе изменения поверхностного сопротивления R , традиционно оценивается с помощью коэффициента чувствительности S_k , определяемого выражениями

$$\text{при } R_g > R_0: S_k = \frac{R_g - R_0}{R_0},$$

$$\text{а при } R_0 > R_g - S_k = \frac{R_0 - R_g}{R_g}, \quad (2)$$

где R_g и R_0 — удельное поверхностное сопротивление ГЧМ в присутствии анализируемого газа с концентрацией c и в его отсутствии, соответственно.

Коэффициент чувствительности S_k является безразмерной величиной и согласно выражению (1) не в полной мере отражает всю информацию о чувствительности сенсора. Например, для сравнения параметров нескольких сенсоров по коэффициенту чувствительности, также необходимо знать для каких концентраций анализируемого газа они были рассчитаны.

В работах [3, 4] предложено выражение для расчета чувствительности сенсора S , в котором учтено влияние концентрации газа нормированием S_k на соответствующую ей величину c :

$$S = \frac{S_k}{c}, \text{ то есть при } R_g > R_0: S = \frac{R_g - R_0}{R_0 \cdot c},$$

$$\text{а при } R_0 > R_g - S = \frac{R_0 - R_g}{R \cdot c}, \quad (3)$$

Зависимость (3), в отличие от выражения (2), отражает весь сложный механизм химико-физических процессов, протекающих между молекулами газа и поверхностью ГЧМ. В связи с чем, интересной задачей является нахождение эмпирической зависимости $S=f(c)$. Для случая поверхностных адсорбционных процессов, механизм которых установить трудно, указанную зависимость можно искать в виде аналогичном выражению изотермы Фрейндлиха [5]:

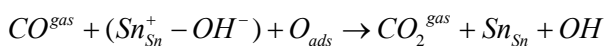
$$S = K \cdot c^m, \quad (4)$$

где K, m — константы.

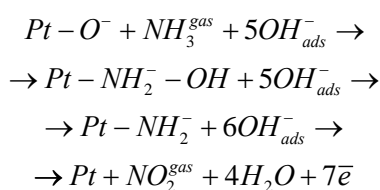
В ряде работ показано, что механизм поверхностных реакций может зависеть не столько от

химического состава ГЧМ, сколько от наличия на поверхности ГЧМ, групп OH_{ads} , образовавшихся в результате диссоциативной адсорбции молекул воды, а также отрицательно заряженных ионов кислорода O_2^- , O^{2-} и O^- [5, 6 -10].

Исследования реакций взаимодействия молекул CO и NH_3 с поверхностью ГЧМ [6, 7] показывают, что при рабочих температурах сенсоров ниже 250°C происходит конверсия молекул по механизмам, в которых обязательно присутствует этап, связанный с образованием или разрывом связи с OH_{ads} группой. Например, при взаимодействии молекул CO с сенсором на основе пленки SnO_2 , одной из возможных является реакция разрыва связи между атомом олова кристаллической решетки оксида олова и OH_{ads} группой [6]:



В работе [7] с помощью измерений ИК-спектроскопией в режиме *in situ* показано, что при взаимодействии молекул аммиака с поверхностью газочувствительной пленки SnO_2 , легированной Pt и SiO_2 , на поверхности платиновых адсорбционных центров происходит диссоциативная адсорбция молекул NH_3 и образование оксида азота (IV) NO_2 . Авторы показали, что реакция протекает с участием адсорбированных на поверхности пленки групп OH_{ads}^- :

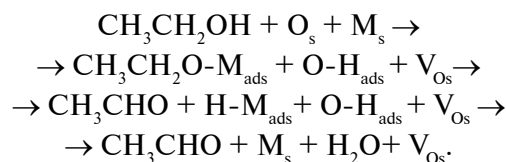


Таким образом, механизм поверхностных реакций с участием молекул CO , NH_3 в диапазоне температур $T_{\text{раб}} < 250^\circ\text{C}$ определяется, в основном, адсорбированными на поверхности пленки ГЧМ группами OH_{ads}^- , которые в приведенных реакциях проявляют восстановительные свойства.

Однако при повышении температуры выше 250°C происходит изменение механизма поверхностных реакций. В работах [5, 6] показано, что оксид углерода (II) и аммиак при температурах выше 250°C взаимодействуют с адсорбированным на поверхности ГЧМ кислородом.

В работе [9] показано, что конверсия этанола на поверхности ГЧМ также зависит только от адсорбированного кислорода. Диссоциация

этанола происходит через образование ионной связи между кислородом в молекуле и ненасыщенным атомом металла активного центра поверхности M_s , в то время как атом водорода этанола связывается с близлежащим анионом кислорода O_s :



Из перекомбинации $\text{M}_{\text{ads}} - \text{H}$ и OH_{ads} , адсорбируемой из окружающей среды, образуется молекула H_2O , кислородная вакансия V_{O_s} и частично восстановленный атом металла M_s .

Для взаимодействия молекул NO_2 с поверхностью ГЧМ показано [9], что на поверхности пленки SnO_2 равновероятны реакции диссоциации молекул с образованием разноименно заряженных соединений $\text{Sn} - \text{NO}^+$ и $\text{Sn} - \text{NO}^-$. Причиной такого поведения оксида азота NO_2 является то, что атом азота в силу своих поливалентных свойств может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

В работах [8, 10] показано, что при взаимодействии молекул H_2S происходит их реакция с адсорбированными ГЧМ атомами кислорода и последующей десорбцией продуктов реакции (SO_2 и H_2O) [10] или с образованием сульфидов металлов [8].

Кроме этого, результаты работы [6] показывают, что существующий механизм взаимодействия молекулы газа с адсорбированными на поверхности ГЧМ кислородом или группой OH должен отразиться на величине степенного коэффициента m выражения (4).

Поэтому целью исследований является нахождение эмпирической зависимости в виде выражения (4) на основе анализа результатов исследований, приведенных в литературных источниках для сенсоров газов-восстановителей (CO , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2S) и газа-окислителя NO_2 , а также связи между механизмом поверхностных реакций и величиной коэффициента m выражения (4).

Методы исследования

Были проанализированы экспериментальные данные по чувствительности сенсоров CO [11-35], NH_3 [7, 11, 36-40], $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [11, 23, 24,

28, 30, 32, 34, 38, 41-51], H_2S [8, 11, 23, 28, 51-54], NO_2 [13, 23, 26, 28, 30, 32, 36, 40, 50, 55-65]. Из приведенных в литературных источниках значений коэффициента чувствительности выбирались максимальные значения S_k и учитывались соответствующие им значения концентрации газа C и рабочей температуры. Далее по формуле (3) рассчитывались значения S . В расчетах использовались только значения S_k , полученные для газов с содержанием влаги 30 — 80%. Значения коэффициента чувствительности для осушенных газов в расчете не учитывались. Такой выбор основывался на исследованиях сенсоров на основе различных ГЧМ к этиловому спирту [28] и CO [6]. В указанном диапазоне влажности величины S_k сенсоров для одинаковых концентраций газов отличались не более чем на 30%, а для осушенных газов результаты могли отличаться в 2-3 раза.

Анализ данных проводили с учетом рабочей температуры $T_{\text{раб}}$ сенсоров по двум диапазонам $T_{\text{раб}} < 250^\circ\text{C}$ и $T_{\text{раб}} > 250^\circ\text{C}$. Сделанный выбор объясняется тем, что в низкотемпературном диапазоне на поверхности ГЧМ находятся группы OH_{ads} , образовавшиеся в результате диссоциативной адсорбции молекул воды, и ионы молекулярного кислорода O_2^- , получившего отрицательный заряд за счет большого сродства к электрону [6, 66, 67]. При температурах 250-400 $^\circ\text{C}$ влияние молекул воды практически исчезает, так как по данным [68] происходит их десорбция, поэтому на адсорбционные процессы влияют только находящиеся на поверхности пленок ионы атомарного кислорода O^{2-} и O^- [6, 69].

Степенную зависимость регрессии в виде выражения (4), искали методом наименьших квадратов с применением пакетов прикладных программ Excel и MathCad. Ввиду того, что использовались данные различных литературных источников, проводилась оценка эмпирического коэффициента корреляции [70] искомого выражения.

Результаты и обсуждение

На рис.1, 2 показаны регрессионные зависимости $S = K \cdot c^m$, полученные на основе анализа экспериментальных данных для сенсоров CO, NO_2 , NH_3 , C_2H_5OH , H_2S в диапазонах рабочих температур $T_{\text{раб}} < 250^\circ\text{C}$ и $T_{\text{раб}} > 250^\circ\text{C}$, соответственно. В таблице 1 представлены ко-

эффициенты регрессии K и m выражения (4), найденные для сенсоров в указанных температурных диапазонах. На рис. 3 представлены зависимости чувствительности сенсоров CO для разных температурных диапазонов и для ГЧМ с добавками каталитически активных металлов Pt и Pd.

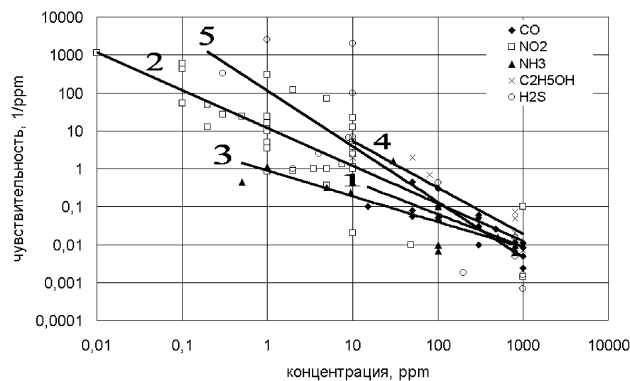


Рис. 1. Регрессионные зависимости $S = K \cdot c^m$ при $T_{\text{раб}} < 250^\circ\text{C}$ для сенсоров газов: 1 — CO; 2 — NO_2 ; 3 — NH_3 ; 4 — C_2H_5OH ; 5 — H_2S .

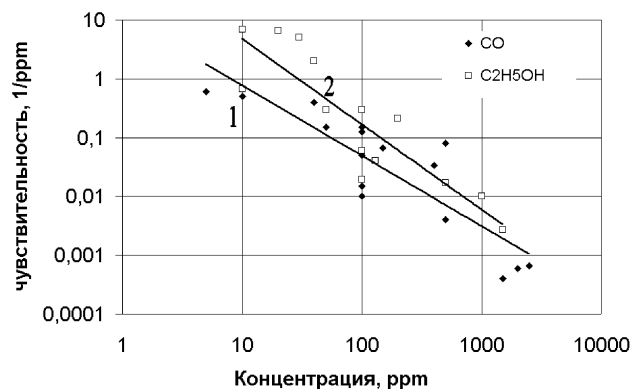


Рис. 2. Регрессионные зависимости $S = K \cdot c^m$ при $T_{\text{раб}} > 250^\circ\text{C}$ для сенсоров газов: 1 — CO; 2 — C_2H_5OH .

Результаты регрессионного анализа показывают, что исследуемые газы в зависимости от величины регрессионного коэффициента m в диапазоне рабочих температур $T_{\text{раб}} < 250^\circ\text{C}$ делятся на две группы веществ. Первую группу составляют газы CO и NH_3 , для которых величина степени m находится в диапазоне от $-0,5$ до -1 . Во вторую группу веществ попали газы C_2H_5OH и H_2S . Их регрессионная зависимость содержит величину степени m в диапазоне от -1 до $-1,5$. Оксид азота NO_2 по показателю степени m занимает промежуточное положение: величина m близка к -1 . В диапазоне температур

$T_{\text{раб}} > 250^{\circ}\text{C}$ были найдены и проанализированы данные для сенсоров CO и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, для кото-

рых в регрессионной зависимости $S = K \cdot c^m$ коэффициент $m < -1$.

Таблица 1

Коэффициенты регрессии	Сенсоры газов и диапазон их рабочих температур							
	NH_3	NO_2	CO			$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		H_2S
	$<250^{\circ}\text{C}$	$<250^{\circ}\text{C}$	$<250^{\circ}\text{C}$	$>250^{\circ}\text{C}$	$<250^{\circ}\text{C}$ ГЧМ с Pt, Pd	$<250^{\circ}\text{C}$	$>250^{\circ}\text{C}$	$<250^{\circ}\text{C}$
K	0.9	12.1	3.5	12.3	$4 \cdot 10^{12}$	91	113.1	116.7
m	-0.676	-0.996	-0.868	-1.198	-4.798	-1.226	-1.448	-1.468
Коэффициент корреляции	0.681	0.619	0.657	0.766	0.819	0.85	0.778	0.736

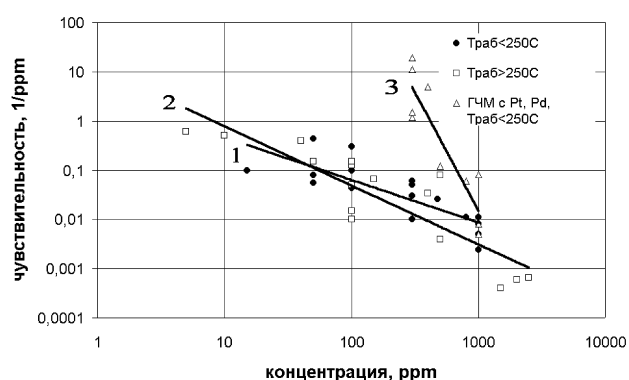


Рис. 3 Регрессионные зависимости $S = K \cdot c^m$ сенсоров CO , изготовленных на основе ГЧМ: 1 — без добавок Pt и Pd, $T_{\text{раб}} < 250^{\circ}\text{C}$; 2 — без добавок Pt и Pd, $T_{\text{раб}} > 250^{\circ}\text{C}$; 3 — с добавками Pt, Pd $T_{\text{раб}} < 250^{\circ}\text{C}$.

Объяснением такого поведения m , на наш взгляд, может являться различный механизм взаимодействия молекул газов первой и второй групп с поверхностью пленки ГЧМ в указанных температурных диапазонах.

Проведенный регрессионный анализ показал, что зависимости $S=f(c)$, найденные для сенсоров для сенсоров оксида углерода (II) в низко- и высокотемпературном диапазонах, отличаются по величине коэффициента m . Для низкотемпературного диапазона степенной коэффициент $m = -0.868$, для высокотемпературного диапазона $m = -1.198$. Авторы [6], в связи с этим, показали, что при повышении температуры с 250 до 350°C происходит уменьшение химической активности в системе молекулы CO — адсорбированные группы OH_{ads} изменяется механизм взаимодействия молекул CO с поверхностью ГЧМ. Именно это сказывается на уменьшении степенного коэффициента m на величину $\Delta m = 0,33$.

Анализ концентрационных зависимостей чувствительности сенсоров этанола (см. Таб-

лицу, рис.1 (кривая 4) и рис.2 (кривая 2)) показывает, что в обоих температурных диапазонах регрессионный коэффициент m зависимости (4) находится в диапазоне от -1 до $-1,5$. В тоже время, значения m при повешении температурного диапазона также уменьшаются $\Delta m = 0,22$. В работе [28] показано, что при температурах порядка 250°C влияние влажности в диапазоне $30-50\%$ на чувствительности сенсоров сказывается незначительно. Основываясь на этом, а также на результатах работы [9] и выводах сделанных для сенсоров оксида углерода (II) можно предположить, что механизм поверхностных реакций между молекулами этанола и пленкой ГЧМ при увеличении рабочей температуры сенсоров не изменяется и зависит от адсорбированного поверхностью ГЧМ кислорода.

Анализ данных чувствительности сенсоров сероводорода в температурном диапазоне $\text{Траб} < 250^{\circ}\text{C}$ показал, что величина степенного коэффициента m находится в диапазоне от -1 до $-1,5$. Это означает, что механизм поверхностных реакций молекул H_2S не связан с адсорбированными на поверхности ГЧМ группами OH_{ads} , а зависит от концентрации адсорбированного поверхностью ГЧМ кислорода, что подтверждается результатами работ [8, 10].

Для сенсоров оксида азота NO_2 величина степенного коэффициента m регрессионной зависимости $S = K \cdot c^m$ близка к -1 ($m = -0,996$). Это позволяет сделать вывод, что возможно равновероятное существование взаимодействия молекул оксида азота (IV) как с группой OH_{ads} , так и с адсорбированными ионами кислорода, что не противоречит результатам работы [9].

Таким образом, величина степенного коэффициента m регрессионной зависимости (4) позволяет указать на преимущественное существование того или другого механизма

взаимодействия молекул газа с поверхностью пленки ГЧМ. Если m находится в диапазоне $-0,5...-1$, то более вероятно взаимодействие молекул газов с группами OH_{ads} , адсорбированными поверхностью ГЧМ. Такой механизм поверхностных реакций наблюдается для молекул NH_3 и молекул CO в низкотемпературном диапазоне. Если степенной коэффициент m находится в диапазоне $-1...-1,5$, то механизм поверхностных реакций молекул газов связан с кислородом, адсорбированным поверхностью ГЧМ. Такой механизм характерен для молекул $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2S , а также молекул CO в высокотемпературном диапазоне.

Сравнение регрессионных зависимостей $S = K \cdot c^m$ сенсоров оксида углерода (II) на основе ГЧМ без добавок Pt и Pd и с добавками каталитически активных металлов (рис.3) показывает, что влияние катализатора приводит к значительному уменьшению степенного коэффициента $m = -4,797$ и значительному увеличению коэффициента $K = 4 \cdot 10^{12}$. Объяснить такое резкое изменение величин m и K можно, зная, что катализаторы изменяют механизм химических реакций и снижают их энергию активации [5].

Выводы

В результате проведенного исследования были получены регрессионные зависимости чувствительности сенсоров от концентрации газов-окислителей: оксида углерода CO , аммиака, этанола, сероводорода и газа-восстановителя NO_2 в двух температурных диапазонах $T_{\text{раб}} < 250^\circ\text{C}$ и $T_{\text{раб}} > 250^\circ\text{C}$.

Величина степенного коэффициента m регрессионной зависимости (4) позволяет указать на преимущественное существование того или другого механизма взаимодействия молекул газа с поверхностью пленки ГЧМ. Если m находится в диапазоне $-0,5...-1$, то более вероятно взаимодействие молекул газов с группами OH_{ads} , адсорбированными поверхностью ГЧМ для молекул газа. Если степенной коэффициент m находится в диапазоне $-1...-1,5$, то в поверхностных реакциях с молекулами газов более вероятно участие кислорода, адсорбированного поверхностью ГЧМ. Присутствие на поверхности ГЧМ катализирующих добавок Pt и Pd приводит к значительному уменьшению величины m до $-4,798$.

Литература

1. Мальцев П.П., Кузин А.Ю., Телец В.А. О терминах в микросистемной технике // Микросистемная техника. — 2002. — №10. — С. 35-37.
2. Дорожкин Л.М., Розанов И.А. Химические газовые сенсоры в диагностике окружающей среды // Сенсор. — 2001. — №2. — С.2-10.
3. Ferroni M., Guidi V., Martinelli G., Nelli P., Sacerdoti M., Sberveglieri G. Characterization of a molybdenum sputtered thin film as a gas sensor// Thin Solid Films. — V.307. — 1997. — P.148-151.
4. Петров В.В. К вопросу о коэффициенте чувствительности полупроводниковых химических сенсоров газа// Сенсор. — 2003. — №1. — С.47-50.
5. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. — 679с.
6. Barsan N., Weimar U. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity// J. Phys.: Condens. Matter. — 2003. — V.15. — P.R813-R839.
7. Yu. — De. Wong and ather. Ammonia — sensing characteristic of Pt and SiO₂ doped SnO₂ materials // Solid — State Electronics. — 2001. — V45. — P. 347-350.
8. Акимов Б.А., Албул А.В., Гаськов А.М., Ильин В.Ю., Лабо М., Румянцева М.Н., Рябова Л.И. Сенсорные свойства по отношению к сероводороду и электропроводность поликристаллических пленок SnO₂(Cu)// ФТП. — 1997. — Т.31. — №4. — С.400-404.
9. Comini E., Guidi V., Malagu C. and oth. Electrical Properties of Tin Dioxide Two-Dimensional Nanostructures// J. Phys. Chem. B. — 2004. — V.108. — P.1882-1887.
10. Stankova M. Vilanova X., Calderer J. and oth. Sensitivity and selectivity improvement of rf sputtered WO₃ microhotplate gas sensors// Sensors and Actuators B. — 2006. — V.113. — P.241-248.
11. Tong M., Dai G., Gao D. Gas-sensing properties of PdO-modified SnO₂-Fe₂O₃ double-layer thin-film sensor prepared by PECVD technique// Vacuum. — 2000. — V.59. — P. 877-884.
12. Kocemba I., Paryjczak T. Metal films on SnO₂ surface as selective gas sensors// Thin Solid Films. — 1996. — V. 272. — P. 15-17.
13. Serrini P., Brios V., Horrillo M.C., Traverse A., Manes L. Chemical composition and crystalline structure of SnO₂ thin films used as gas sensors// Thin Solid Films. — 1997. — V. 304. — P. 113-122.
14. Kappler J., Tomescu A., Barsan N., Weimar U. CO consumption of Pd doped SnO based sensors//Thin Solid Films. — 2001. — V.391. — P.186-191.
15. Chen J.S. , Li H.L., Huang J.L. Structural and CO sensing characteristics of Ti-added SnO₂ thin films// Applied Surface Science. — 2002. — V.187. — P.305-312.

16. GopalReddy C.V., Manorama S.V., Rao V.J., Lobo A., Kulkarny S.K. Noble metal additive modulation of gas sensitivity of BaSnO_3 , explained by a work function based model // *Thin Solid Films*. — 1999. — V. 348. — P. 261-265.
17. Tadeev A.V., Delabouglise G., Labeau M. Sensor properties of Pt doped SnO_2 thin films for detecting CO // *Thin Solid Films*. — 1999. — V. 337. — P. 163-165.
18. Ferroni M., Guidi V., Martinelli G., Nelli P., Sacerdotti M., Sberveglieri G. Characterisation of a molybdenum oxide sputtered as a gas sensor // *Thin Solid Films*. — 1997. — V.307. — P. 148-151.
19. Dayan N.J., Sainkar S.R., Karekar R.N., Aiyer R.C. Formulation and characterization of ZnO:Sb thick-film gas sensors// *Thin Solid Films*. — 1998. — V. 325. — P. 254-258.
20. Cirilli F., Kaciulis S., Mattogno G. and oth. Influence of Cu overlayer on the properties of SnO -based gas sensors//*Thin Solid Films*. — 1998. — V.315. — P.310–315.
21. 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. — B85. — P.43–49.
22. Nelli P., Faglia G., Sberveglieri G., Cereda E., Gabetta G., Dieguez A., Romano-Rodriguez A., Morante J.R. The aging effect on SnO_2 -Au thin film sensors: electrical and structural characterization// *Thin Solid Films*. 2000. — V.371. — P. 249-253.
23. Гаськова А.М., Румянцева М.Н. Выбор материалов для твердотельных газовых сенсоров// *Неорганические материалы*. — 2000. — N.36. — №3. — С.369-378.
24. Sahm T., Мддler L., Gurlo A., Barsan N., Weimar U., Roessler A., Pratsinis S.E. High performance porous metal oxide sensors via single step fabrication// *Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. MA1*.
25. Prinetto F., Morandi S., Di Martino M., Ghiotti G., Lorret O., Tichit D., Malaguc C., Vendemiati B., Carotta M. Synthesis and characterization of gas sensor materials obtained from Pt/Zn/Al layered double hydroxides// *Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. MA13*.
26. Rossinyol E., Marsal A., Arbiol J., Peiry F., Cornet A., Morante J.R., Solovyov L.A., Tian B., Bo T., Zhao D. Crystalline mesoporous tungsten oxide for gas sensing applications// *Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. TA6*.
27. Koziej D., Bvrsan N., Shimano K., Yamazoe N., Szuber J., Weimar U. Spectroscopic insights into CO sensing of undoped and palladium doped tin dioxide sensors derived from hydrothermally treated tin oxide sol // *Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. TP11*.
28. Ponzoni A., Faglia G., Comini E., Kovalenko V., Rumyantseva M., Gaskov A. Sensor properties of $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites// *Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol I. TP13*.
29. Fraigi L.B., Weinstock A., Moina C.A. SnO_2 modified with self-assembled metal nanoparticles: syntesis and application to thick film gas sensors//*Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. TP14*.
30. Morandi S., Comini E., Faglia G., Ghiotti G. Cr-Sn oxide thin films: electrical and spectroscopic characterization with CO, NO_2 and ethanol//*Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. TP15*.
31. Comini E., Ferroni M., Guidi V., Merli P.G., Morandi V., Sberveglieri G. Low temperature CO detection by gold-activated nanosized titania//*Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. TP18*.
32. Ponzoni A., Comini E., Ferroni M., Sberveglieri G. Structural and gas sensing characterization of tungsten oxide deposited by thermal evaporation// *Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. TP25*.
33. Vendemiati B., Benetti M., Blo M., Carotta M. C., Guidi V., Keppel G., Martinelli G., Sacerdoti M., Zanni A. symplectic gel co-precipitation of TixSn1-xO2 solid solution for gas sensing// *Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. WPa1*.
34. Esfandyarpour B., Lucas C., Mohajerzadeh S. An Array Sensor for Detection of Reducing Gas Mixtures Using a Genetic Algorithm Approach// *Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. WPa74*.
35. Neri G., Bonavita A., Rizzo G., Galvagno S., Pinna N., Niederberger M., Capone S., Siciliano P. Towards enhanced performances in gas sensing: nanocrystalline oxides application// *Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. TP14*.
36. Бубнов Ю.З. Металлооксидные газовые микро-сенсоры.//*Петербургский журнал электроники*. — 1997. — №1. — С.59-62.
37. Connolly E.J., Timmer B., Pham H.T.M., Groeneweg J., Sarro P.M., Olthuis W., French P.J. An ammonia sensor based on a porous SiC membrane // *Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. MA4*.
38. Arbiol J., Morante J.R., Bouvier P., Pagnier T., Makeeva E., Rumyantseva M., Gaskov A.M. SnO_2 / MoO_3 -nanostructure and alcohol detection// *Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. MA12*.
39. Ruiz A., Illa X., Diaz R., Romano-Rodriguez A.,

- Morante J.R. Analyses of the ammonia response of integrated gas sensors working in pulsed mode// Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. MP15.
40. Marsal A., Rossinyol E., Peiry F., Cornet A., Morante J.R. Comparative Study Between Pulsed and Stationary operation mode for NO₂ Gas Detection on WO₃ — based sensors //Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. TP22.
41. Paraguay F.D., Miki-Yoshida M., Morales J., Solis J., Estrada W.L. Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour// Thin Solid Films. — 2000. — V.373. — P.137-140.
42. Park S. — S., Mackenzie J.D. Thickness and microstructure effects on alcohol sensing of tin oxide thin films// Thin Solid Films. — 1996. — V.274. — P.154-159.
43. Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Борсякова О.И. //Микросистемная техника. — 2001. — №7. — С.14-18.
44. Рембеза С.И., Свистова Т.В., Рембеза Е.С., Борсякова О.И. Микроструктура и физические свойства тонких пленок SnO₂// ФТП. — 2001. — Т.35. — Вып.7. — С.796-800.
45. Волков В.Л., Захарова Г.С., Дай Г., Тонг М. Сенсоры паров воды и этанола на основе пленок ксерогелей поливанадатомолибдатов. // Микросистемная техника. — 2001. — №7. — С.6-9.
46. Kissine V. V., Voroshilov S. A., Sysoev V. V. A comparative study of SnO₂ and SnO₂:Cu thin films for gas sensor applications// Thin Solid Films. — 1999. — V.348. — P.304-311.
47. Candeloro P., Comini E., Di Fabrizio E. M., Sberveglieri G. Metal oxide patterning for enhanced sensor response// Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. MA2.
48. Kroneld M., Novikov S., Saukko S., Kuivalainen P., Kostamo P., Lantto V. Gas sensing properties of SnO₂ thin films grown by MBE// Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. TP7.
49. Kotsikau D., Ivanovskaya M., Orlik Fe₂O₃-SnO₂ Thick-film sensors for detection of humid ethanol vapors// Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. TP12.
50. Khatko V., Vallejos S., Calderer J., Llobet E., Vilanova X., Correig X. Gas sensing properties of WO₃ thin films deposited with in interruptions// Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. TP20.
51. Neri G., Bonavita A., Rizzo G., Baratto C., Faglia G., Sberveglieri G. Pd- and Ca-doped iron oxide for ethanol vapor sensing//Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.II Wpb74.
52. Liu C.H., Zhang L., He Y. — J. Properties and mechanism study of Ag doped thin films as H₂S sensors// Thin Solid Films. — 1997. — V.304.
53. Биленко Д.И., Белобровная О.Я., Жаркова Э.Я. и др. Сенсоры газов на основе пористого кремния// Микросистемная техника. — 2001. — №11. — С.14-17.
54. Solis J.L., Saukko S., Kish L., Granqvist C.G., Lantto V. Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide// Thin Solid Films. — 2001. — V.391. — P.255-260.
55. Baratto C., Faglia G., Sberveglieri G., Boarino L., Rossi A.M., Amato G. Front-side micromachined porous silicon nitrogen dioxide gas sensor// Thin Solid Films. — 2001. — V.391. — P.261-264.
56. Vincenzia D., Butturia M.A., Stefancich M. and oth. Low-power thick-film gas sensor obtained by a combination of screen printing and micromachining techniques// Thin Solid Films. — 2001. — V.391. — P.288-292.
57. Blaser G., Ruhl Th., Diehl C., Ulrich M., Kohl D. Nanostructured semiconductor gas sensors to overcome sensitivity limitations due to percolation effects// Physica A. — 1999. — V.266. — P.218-223.
58. Barillaro G., Diligenti A., Strambini L. M., Comini E., Faglia G. NO₂ detection by means of an integrated silicon resistor with a porous adsorbing layer// Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. MP14.
59. Hernández-Ramírez F., Rodríguez J., Casals O., Russinyol E., Vila A., Romano-Rodríguez A., Morante J.R., Abid M. Characterization of metal-oxide nanosensors fabricated with focused ion beam (FIB)// Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. TP2.
60. Rodríguez J., Morante J.R., Mendoza E., Poa C.H.P., Borowiak-Palen E., Silva S.R.P., Li Y., Zhu Y. Q. Macroscopic multiwalled carbon nanotube ropes as nitrogen dioxide gas sensor//Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol. I. TP5.
61. Rodríguez J., Cirera A., Morante J.R., Umek P., Cevc P., Arcon D. Titania nanotubes and nanoribbons for NO₂ gas sensing applications// Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. TP6.
62. Baratto C., Ferroni M., Faglia G., Sberveglieri G. Iron doped indium oxide for NO₂ and ozone sensing //Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. TP8.
63. Berry L., Brunet J., Varenne C., Mazet L., Pauly A., Wierzbowska K. Influence of technological process steps on the reproducibility and stability of In-P based resistive gas sensors// Proc. Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I. WP4.
64. Ivanov P., Llobet E., Blanco F., Vergara A., Brezmes J., Vilanova X., Gracia, Caniñ I.C., Correig X. On the effects of the materials and the noble metal

- doping to NO₂ detection//Proc. Eurosensors XIX, Barselona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.II. WPa72.
65. Neri G., Bonavita A., Rizzo G., Galvagno S., Pina N., Niederberger M., Capone S., Siciliano P. Towards enhanced performances in gas sensing: nanocrystalline oxides application// Proc. Eurosensors XIX, Barselona, Spain, 11-14 September 2005. Vol. II. WPb77.
66. Румянцева М.Н., Сафонова О.В., Булова М.Н., Рябова Л.И., Гаськов А.М. Газочувствительные материалы на основе диоксидов олова// Сенсор. — 2003. — №2. — С.8-33.
67. Кузнецов А.М. Адсорбция воды на металлических поверхностях// Соревский образовательный журнал. — 2000. — Т.6. — №5. — С. 45-51.
68. McAller G.F., Moseley P.T.// J.Chem. Soc. Faraday Trans. — 1987. — V.83. — P.1323-1346.
69. Shimanoe K., Ikari K., Shimizu Y., Yamazoe N. STM observation of SnO₂(110) thermal-treated under oxidative condition// Proc. Eurosensors XIX, Barselona, Spain, 11-14 September 2005. Vol.I, MA7.
70. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов// 13-е изд. испр. — М.: Наука, 1986. — 544с.