

УДК 543.6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИОКСИДА АЗОТА ТОНКОПЛЕНОЧНЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ НА ОСНОВЕ $Cd_xPb_{1-x}S$

© 2019 г. А. Е. Бездетнова^{а, *}, В. Ф. Марков^{а, b}, Л. Н. Маскаева^{а, b},
Ю. Г. Шашмурин^а, А. С. Франц^а, Т. В. Виноградова^а

^аУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Химико-технологический институт ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^bУральский институт ГПС МЧС России ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: bezdetnova_alena@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2018 г.

После доработки 20.11.2018 г.

Принята к публикации 30.05.2019 г.

Описаны результаты исследования сенсорных элементов на основе тонких полупроводниковых пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, предназначенных для определения в воздушной среде диоксида азота. Для сравнительной оценки состава, морфологии и функциональных свойств пленки синтезировали из реакционных смесей, содержащих различные соли кадмия. Установлено, что максимальный отклик дают слои, полученные с использованием ацетата кадмия, состав твердого раствора в которых отличается максимальным уровнем пересыщения по CdS. Указанные пленки сформированы из кристаллитов со средними размерами ~200 нм. При содержании диоксида азота в воздухе 0.05–200 мг/м³ относительное изменение омического сопротивления сенсорных элементов составило от 8 до 80%. Показано, что пороговой является концентрация NO₂ в воздушной среде около 0.02 мг/м³. Обратимый характер процесса адсорбции газа обеспечивает возможность создания на основе пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ многоазотных химических сенсоров, отличающихся сравнительно низкой пороговой концентрацией обнаружения NO₂ и селективностью отклика в присутствии значительно превышающих его концентрацию O₂, CO₂, H₂.

Ключевые слова: химические сенсоры, тонкие пленки, твердые растворы замещения сульфид кадмия, сульфид свинца, диоксид азота, адсорбция, пороговая концентрация.

DOI: 10.1134/S0044450219120028

Создание новых сенсорных материалов, способных контролировать экологически вредные и токсичные газы, является актуальной задачей современной аналитической техники. На сегодняшний день одним из наиболее распространенных загрязнителей атмосферы, играющим ключевую роль в образовании смога и кислотных дождей, является диоксид азота. Более 90% этого газа поступает в атмосферу с дымовыми и топочными газами крупных энергетических предприятий в результате сгорания топлива в энергетических котлах [1]. Он образуется также при протекании ряда технологических процессов в нефтяной и металлургической промышленности, на заводах, производящих азотную кислоту, взрывчатые вещества, различные удобрения, при сжигании твердых отходов, травлении металлов, вносит наибольший вклад в концентрацию вредных веществ в городском воздухе за счет использования автотранспортных средств.

Существует большое число различных газоанализаторов, сенсорных элементов, предназначенных для определения NO₂. В общем случае их можно разделить, исходя из принципа работы, на термические, электрохимические, электрические, оптические, магнитные, чувствительные к изменению массы и т.д. [2–8]. Указанные газоанализаторы имеют как свои достоинства, так и индивидуальные недостатки. Для большинства из них характерна высокая стоимость, сложность конструкции, низкое быстродействие.

Одним из перспективных направлений решения данной проблемы является разработка химических сенсоров с полупроводниковыми адсорбционно-чувствительными элементами (АЧЭ), действие которых основано на изменении проводимости чувствительного элемента при адсорбции газа. Химические сенсоры способны работать в режиме длительного мониторинга, в отличие от широко распространенных датчиков электрохимического типа.

Из огромного числа работ, посвященных разработке и усовершенствованию химических сенсоров для определения диоксида азота в воздушной среде, значительную часть занимает создание новых материалов на основе оксидов: SnO_2 , TiO_2 , ZnO , WO_3 , In_2O_3 и др. [9–23]. Главным недостатком оксидных сенсорных элементов является использование относительно высоких рабочих температур — до 500°C и более [9, 13, 15, 17]. Рабочую температуру сенсора выбирают оптимальной, обеспечивающей приемлемую величину сигнала и быстроедействие сенсора. Помимо этого для них также характерны относительно низкая избирательность и усложненная технология получения оксидных материалов с использованием вакуумных технологий. Серьезным недостатком, сказывающимся на работе сенсорных устройств для определения NO_2 в воздухе, является высокая инерционность материалов датчика и относительно низкая пороговая чувствительность. Так, в работах [12, 14, 15, 21–23] время срабатывания сенсорных элементов на основе нановолокон ZnO-CuO , пленочных металлоксидных сенсоров разного состава (ZnO , SnO_2 и др.) составляет от 50 с до 10–15 мин, а порог чувствительности до 5 ppm (19 мг/м³). В особых случаях (для WO_3) порог чувствительности сенсорного элемента может достигать 0.1 ppm [24].

Ранее нами для определения диоксида азота предложены тонкие пленки на основе химически осажденного сульфида свинца, которые продемонстрировали хорошую эффективность в разработанных сенсорных элементах [25–28]. Так, показано [27], что, исходя из условия формирования и допирования полупроводниковых пленок PbS , можно селективно определять низкие концентрации оксидов азота в присутствии O_2 , CO , CO_2 , SO_2 . Интересными в этой связи являются работы [29, 30], в которых использование пленок сульфида свинца для определения NO_2 получило дальнейшее развитие. Однако более низкий порог чувствительности к диоксиду азота (менее 0.1 мг/м³) по сравнению с сульфидом свинца показали тонкие пленки твердого раствора замещения на его основе $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ [31]. Технология их получения аппаратно проста, не требует высоких температур и вакуума [32, 33]. Важным достоинством слоев $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ по сравнению с оксидными материалами являются комнатные рабочие температуры либо близкие к ним. Показано [32, 34], что фазовый состав и электрофизические свойства гидрохимически осажденных пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ в значительной степени определяются природой соли кадмия, используемой в составе реакционной смеси, в частности, влиянием ее анионного компонента. В работе [31] при получении пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ с целью создания сенсор-

ных элементов для определения NO_2 применяли хлорид кадмия. Однако поверхностно-чувствительные свойства тонких пленок указанных твердых растворов, синтезированных с использованием других солей кадмия, до настоящего времени не изучались.

Цель настоящей работы — синтез, исследование состава и сенсорных свойств по отношению к диоксиду азота тонких пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, полученных гидрохимическим осаждением с использованием различных солей кадмия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ осаждали при 353 К на ситалловые подложки марки СТ-50-1-2 размером 30 × 16 мм в течение 120 мин из цитратно-аммиачных реакционных смесей, содержащих 0.04 М ацетат свинца, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0.10 М соль кадмия, 0.3 М цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 4.0 М водный раствор аммиака и 0.58 М тиокарбонид $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$. Для оценки влияния анионного компонента соли кадмия на состав и свойства пленок в реактор вводили следующие соли: CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. В результате синтеза осаждались блестящие пленки толщиной до 600 нм, обладающие хорошей адгезией к подложке. Полученные пленки выдерживали в течение нескольких дней в эксикаторе для стабилизации электрофизических характеристик. После этого на их основе изготавливали сенсорные элементы с чувствительной площадью 5 × 5 мм². В качестве электрических контактов на сенсорный элемент электрохимически наносили никель.

Элементный анализ пленок проводили на приборе Superzond JCHA-733с, оснащенном энергодисперсионным спектрометром AN 10/85s при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 5×10^{-9} А с использованием стандартных образцов фирмы “Link”. Анализируемая площадь образца при каждом измерении составляла 200 × 150 мкм². Все определения повторяли трижды.

Структуры полученных тонкопленочных слоев аттестовали методом рентгеновской дифракции в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов 2θ от 15° до 100° с шагом 0.05° и временем экспозиции в каждой точке 7 с. Для съемки использовали метод скользящего луча. Поверхность пленки располагали к рентгеновскому лучу под углом 3 градуса.

Электронно-микроскопические исследования выполняли с помощью растрового электронного микроскопа Scanning Electron Microscope JEOL JUS-5900 LV.

Таблица 1. Толщина, средние размеры частиц и удельная поверхность пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, осажденных с использованием различных солей кадмия

Соль кадмия, введенная в реакцию смесь	Толщина пленки, нм	Средний размер частиц, нм	Удельная поверхность, m^2/g
$Cd(CH_3COO)_2$	607.2	200.16	2.69 ± 0.1
$CdCl_2$	483.07	168.28	3.18 ± 0.1
$CdBr_2$	421.76	145.06	3.63 ± 0.1
CdI_2	370.84	128.16	4.11 ± 0.1

Толщину синтезированных пленок оценивали с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4М.

Омическое сопротивление пленок измеряли с помощью комбинированного цифрового прибора Ц 301-1. Сенсорные свойства пленок исследовали в специально разработанной герметичной ячейке, в которой с помощью прижимных контактов устанавливали исследуемый сенсорный элемент и подавали диоксид азота. При выполнении работы использовали газовые смеси с исходными концентрациями диоксида азота в воздушной среде 0.08, 8.0, 40 и 200 mg/m^3 . Температура газозвушных смесей составляла 295 К, давление было атмосферным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическую структуру твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ на основе сульфидов свинца и кадмия определяли методом рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре ДРОН-УМ1 методом Брега–Брентано в интервале углов 2θ от 20° до 100° с пошаговым сканированием $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем экспозиции 5 с в точке в излучении $CuK\alpha_{1,2}$. Рентгеновские исследования синтезированных пленок показали, что они представляют собой пересыщенные твердые растворы замещения на основе кубической структуры сульфида свинца $B1$. В сравнении с равновесной фазовой диаграммой системы $CdS-PbS$ [35] содержание замещающего компонента в них превышает равновесное состояние на три–четыре порядка.

Осаждение пленок происходит в процессе конкурирующих реакций образования сульфидов свинца и кадмия при взаимодействии их солей с тиокарбамидом [32]. В работе [32] нами установлено, что образование сульфидной фазы металла протекает с участием промежуточных реакционных комплексов тиокарбамид– Me^{2+} –анион, устойчивость которых зависит от нуклеофильных свойств анионного компонента используемой соли металла. При этом изменение химической природы используемой соли кадмия приводит к существенному изменению фазового состава пленок и содержания кадмия в структуре твердого раствора.

Из данных электронно-микроскопических исследований синтезированных пленок следует, что введение в реакцию смесь соли кадмия с различным анионным компонентом существенно изменяет их морфологию (рис. 1). Во всех осажденных слоях кристаллиты сравнительно близки по размерам и равномерно покрывают поверхность подложки. Видно, что наиболее четкую огранку кристаллитов (полиэдрическую форму) имеют слои, осажденные с использованием ацетата кадмия. Замена в реакторе ацетата кадмия на его галогениды кардинально нарушает огранку микрокристаллов и придает им характерную для сульфида кадмия зернистость.

В табл. 1 приведены значения толщины пленок, средние размеры формирующих их частиц и результаты расчетов удельной поверхности осажденных слоев, выполненных по данным электронной микроскопии. В основном размеры формирующих слои частиц находятся в диапазоне 80–240 нм. Из табл. 1 следует, что средние размеры преобладающей доли кристаллитов, соответствующих указанному диапазону, постепенно уменьшаются при переходе от ацетата к иодиду кадмия.

Экспериментальные данные о содержании элементов в осажденных пленках $Cd_xPb_{1-x}S$ представлены в табл. 2. Исходная концентрация солей кадмия во всех реакционных смесях составляла 0.1 М. Как видно, элементный состав осажденных с использованием различных солей кадмия пленок по данным EDX-анализа достаточно однороден. Слои имеют практически стехиометрическое соотношение металлов и серы. Общее содержание кадмия в них находится в пределах 21.2–24.4 ат. %. Однако необходимо иметь в виду, что при совместном гидрохимическом осаждении сульфидов кадмий, с одной стороны, может образовывать индивидуальную фазу CdS , а с другой, – входить в состав кристаллической решетки сульфида свинца, формируя твердый раствор $Cd_xPb_{1-x}S$. Характер такого распределения определяется условиями синтеза и, в частности, может зависеть от анионного компонента солей кадмия. Определенные по данным рентгеновского анализа с использованием правила Вегарда со-

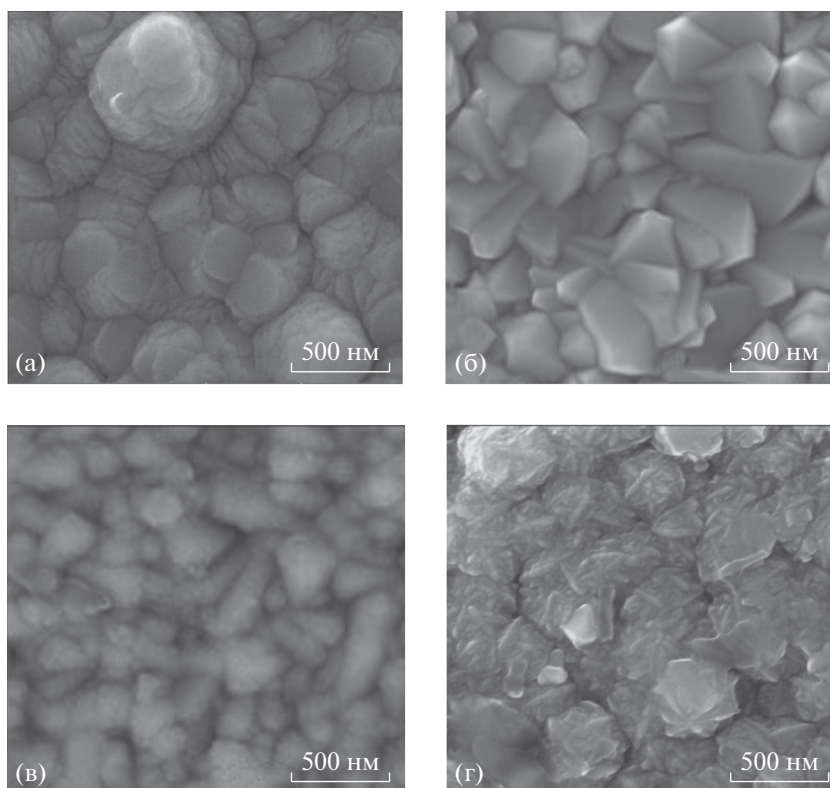


Рис. 1. Микрофотографии пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, синтезированных из цитратно-аммиачной реакционной смеси, содержащей 0.1 моль/л ацетата (а), хлорида (б), бромид (в), иодида (г) кадмия.

ставы твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ приведены в табл. 2. Видно, что наибольшее содержание кадмия в структуре твердого раствора характерно для пленок, полученных с использованием ацетата кадмия, наименьшее — иодида кадмия. Во всех случаях, исходя из равновесной фазовой диаграммы системы $CdS-PbS$, в процессе синтеза происходит образование пересыщенных по сульфиду кадмия твердых растворов. Замена в реакционной ванне иодида кадмия на ацетат более

чем в пять раз повышает долю кадмия в составе $Cd_xPb_{1-x}S$, увеличивая степень пересыщения. Пленки, полученные из реакционных смесей, содержащих бромид и хлорид кадмия, занимают промежуточное положение. Полученная последовательность коррелирует, как отмечено в работах [32, 34], с нуклеофильностью присутствующих в растворе анионов и их активирующим действием на разложение тиокарбамида. Увеличение содержания входящего в состав твердого раствора сульфида кадмия приводит к возрастанию ширины запрещенной зоны $Cd_xPb_{1-x}S$, что закономерно снижает электропроводность пленок.

Таблица 2. Содержание (ат. %) основных химических элементов в пленках и состав твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ в зависимости от используемой в реакционной смеси соли кадмия

Соль кадмия, используемая при синтезе пленки	Cd	Pb	S	Содержание кадмия в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}S$
$Cd(CH_3COO)_2$	21.20	28.98	49.82	11.12
$CdCl_2$	24.41	25.78	49.81	5.14
$CdBr_2$	23.80	26.23	49.98	4.48
CdI_2	22.90	27.39	49.72	2.21

На рис. 2 приведены типичные кинетические зависимости отклика сенсорных элементов, изготовленных из синтезированных пленок, к диоксиду азота при его содержании в воздушной среде 0.08 и 8 мг/м³. Установлено, что молекулы NO_2 , адсорбируясь на поверхности исследуемых полупроводниковых пленок, снижают их омическое сопротивление. При измерении отклика сенсорных элементов установлена четкая корреляционная зависимость между содержанием в газовой фазе определяемого газа и уменьшением омического сопротивления образцов.

Как видно из рис. 2, все синтезированные пленки обладают выраженной чувствительно-

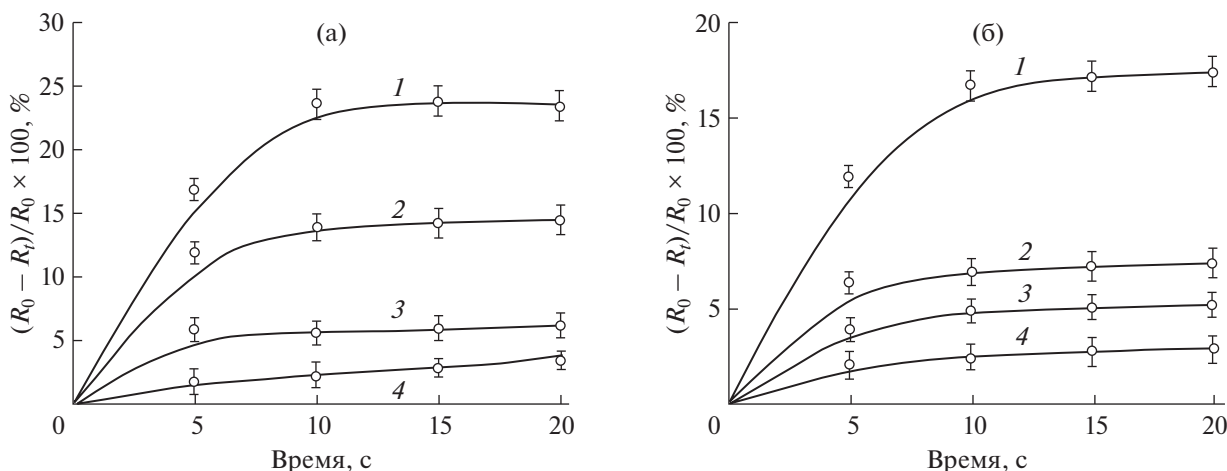


Рис. 2. Отклик сенсорных элементов на основе пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, синтезированных с добавлением в реакционную смесь 0.1 моль/л $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (1), CdCl_2 (2), CdBr_2 (3), CdI_2 (4), от продолжительности их контакта с диоксидом азота. Концентрация NO_2 , мг/м^3 : 8.0 (а), 0.08 (б).

стью к NO_2 . Максимальный отклик, близкий к насыщению, имеет место примерно через 10 мин контакта сенсорного элемента с газом и достигает в зависимости от концентрации газа изменения исходного омического сопротивления на 40–80%. При этом следует отметить достаточно высокую скорость адсорбционного взаимодействия, когда в начальные 5–10 с контакта сенсора с NO_2 относительное изменение омического сопротивления составляет от 50 до 90% от максимального значения.

Наибольший отклик, как видно из рис. 2, показали сенсорные элементы, изготовленные с использованием пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, синтезированных с добавкой ацетата кадмия $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, изменение омического сопротивления которых существенно выше остальных. Далее по уменьшению величины отклика располагаются слои, полученные с использованием хлорида, бромиды и иодида кадмия. Полученная последовательность коррелирует с концентрацией кадмия в составе твердого раствора (см. табл. 1) и, следовательно, с более низким содержанием индивидуальной фазы CdS в пленке.

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости сенсорных элементов на основе пленок твердых растворов, полученных с использованием ацетата кадмия, при продолжительности контакта с NO_2 5, 10 и 30 с. Видно, что при концентрации диоксида азота 200 мг/м^3 уже через 5 с его контакта с пленкой относительное изменение ее омического сопротивления превышает 70%. Этот факт может быть использован для уменьшения продолжительности определения содержания газа в анализируемой среде до 5–10 с без значительного снижения точности анализа, так как в этом временном интервале различия в относи-

тельном изменении отклика слоя для различных концентраций NO_2 значительно выше, чем, например, при минутном контакте или в состоянии равновесия. При этом в качестве пороговой, как следует из рис. 3, может быть принята концентрация NO_2 в воздушной среде около 0.02 мг/м^3 или 0.015 ppm . Указанная пороговая концентрация существенно ниже приведенной в работе [24] для оксида вольфрама (один из лучших результатов для оксидных химических сенсоров), обеспечивающего устойчивое обнаружение NO_2 в воздухе населенных мест при его среднесуточной концентрации ниже ПДК.

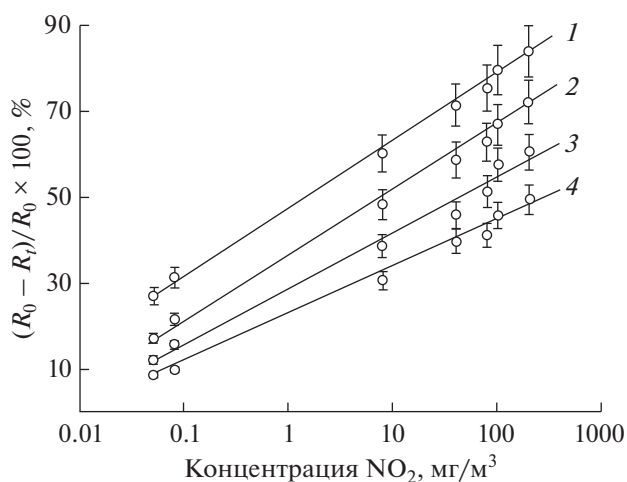


Рис. 3. Концентрационные зависимости отклика сенсорных элементов на основе пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, синтезированных с использованием в реакционной смеси $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, в начальные 600 (1), 30 (2), 10 (3) и 5 с (4) контакта с NO_2 .

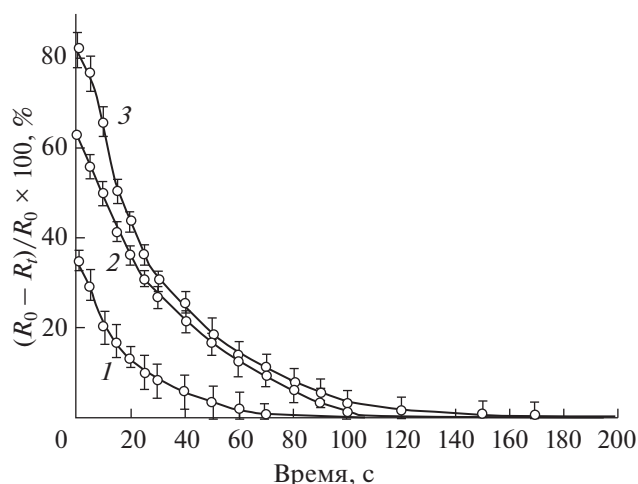


Рис. 4. Относительное изменение омического сопротивления сенсорных элементов на основе пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, синтезированных с использованием $Cd(CH_3COO)_2$, при самопроизвольной релаксации в атмосфере свежего воздуха после контакта с диоксидом азота с концентрацией, $мг/м^3$: 0.8 (1), 40 (2), 200 (3).

Проведенные исследования по оценке селективности отклика в присутствии таких сопутствующих газов, как O_2 , CO_2 , H_2 показали, что их вклад в величину сигнала в большинстве случаев не превышает 3% в условиях превышения их содержания над NO_2 в 10^3 – 10^4 раз.

Механизм взаимодействия диоксида азота с поверхностью пленки $Cd_xPb_{1-x}S$, вероятно, заключается в образовании поверхностных адсорбционных комплексов на поверхности полупроводникового слоя. Судя по уменьшению омического сопротивления пленок, как показано выше, это взаимодействие сопровождается увеличением концентрации носителей заряда в полупроводниковом слое. Выявленная практически полная обратимость этого процесса во времени при помещении пленок после контакта с NO_2 в атмосферу чистого воздуха характеризует механизм взаимодействия газа с пленкой как физическую адсорбцию. Обработка полученных экспериментальных данных с использованием изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха показала, что они удовлетворительно описываются первой, что говорит об относительной энергетической однородности адсорбционных центров и адсорбции в пределах одного молекулярного слоя.

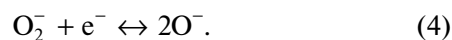
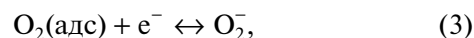
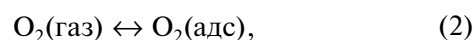
Установлено, что омическое сопротивление сенсорных элементов после извлечения из измерительной ячейки возвращается к своему исходному значению в течение промежутка времени от нескольких минут до 2–3 ч. Обратимый характер процесса адсорбции обеспечивает возможность создания на основе исследуемых пленок многофазовых химических сенсоров.

Представленные на рис. 4 зависимости показывают, что исследуемые образцы чувствительных элементов обладают относительно высокой скоростью релаксации в самопроизвольном режиме. Как видно, возвращение омического сопротивления к исходному значению для приведенных условий не превышает 2–3 мин. Проведение нескольких десятков последовательных циклов измерение–релаксация продемонстрировало повышение исходного уровня омического сопротивления элементов, которое составило не более 10–15%.

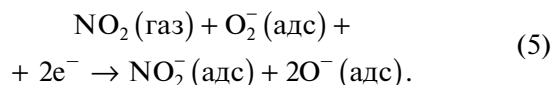
Механизм изменения электропроводности исследуемых сенсорных элементов при адсорбции диоксида азота может быть описан следующим образом. Адсорбция молекул NO_2 с высокой окисляющей способностью приводит к созданию на поверхности кристаллитов твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ ловушек для электронных носителей с образованием отрицательно заряженных молекул адсорбата NO_2^- :



Аналогичную роль, с точки зрения формирования ловушек для электронов, играет также кислород, адсорбируемый кристаллитами пленки из атмосферного воздуха с образованием молекулярных (O_2^-) и атомарных (O^-) отрицательно заряженных частиц. Это, в частности, показано при исследовании химических сенсоров на основе поликристаллической пленки сульфида свинца [29]:



Согласно данным [36] при адсорбции NO_2 возможен также механизм, связанный с взаимодействием молекул газа с адсорбционными комплексами кислорода (O_2^-) на поверхности пленки:



В итоге все эти процессы приводят к обеднению зоны проводимости материала электронами, что сопровождается ростом энергетического барьера в области контакта частиц и увеличению сопротивления этой части газочувствительного слоя. Поскольку $Cd_xPb_{1-x}S$ по данным наших исследований [37] является полупроводником p -типа, в результате существенно увеличивается вклад дырочной проводимости в электропроводность материала сенсора, что выражается в снижении

омического сопротивления сенсорных элементов при контакте с газом.

* * *

Таким образом, исследованы состав, морфология и сенсорные свойства пленок пересыщенных твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$, синтезированных с использованием хлорида, бромида, иодида и ацетата кадмия, по отношению к присутствию в воздухе диоксида NO_2 до концентрации 200 мг/м^3 . Установлено, что наибольший отклик дают слои, полученные с использованием ацетата кадмия, состав которых отличается максимальным в сравнении с другими уровнем пересыщения твердого раствора по CdS . Указанные слои сформированы из кристаллитов, имеющих выраженную кристаллографическую огранку со средними размерами около 200 нм . Относительное изменение омического сопротивления сенсорных элементов при содержании диоксида азота в воздухе $0.05\text{--}200 \text{ мг/м}^3$ составило от 8 до 80%. В качестве пороговой можно считать концентрацию NO_2 не более 0.02 мг/м^3 или 0.015 ppm . Относительная погрешность определения оксида азота сенсорными элементами составила $\pm(5\text{--}10)\%$. Обратимый характер процесса адсорбции NO_2 обеспечивает возможность создания на основе исследуемых пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ многоазотных химических сенсоров, отличающихся селективностью отклика в присутствии значительно превышающих концентрацию диоксида азота таких газов, как O_2 , CO_2 , H_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. England C., Corcoran W.H. Kinetics and mechanism of the gas-phase reaction of water vapor and nitrogen dioxide // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1974. V. 13. № 4. P. 373.
2. Каттрал Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. 145 с.
3. Измерения в промышленности. В 3-х т. / Под ред. Профоса П.М.: Металлургия, 1990. Т. 1. 340 с.
4. Дашковский А.А., Сморчков В.И. Приборы экологического контроля атмосферы. М.: Гос. ком. СССР по науке и технике, 1990. 39 с.
5. Аш Ж. Датчики измерительных систем: в 2-х т. М.: Мир, 1992. Т. 1. 419 с.
6. Павленко В.А. Газоанализаторы. Л.: Машиностроение, 1965. 296 с.
7. Фрайден Дж. Современные датчики. Справочник. М.: Техносфера, 2005. 592 с.
8. Sekhar K., Jesse Kysar Jesse, Brosha Eric L., Kreller Courtney R. Development and testing of an electrochemical methane sensor // *Sens. Actuators B.* 2016. V. 228. P. 162.
9. Вашипанов Ю.А., Смынтына В.А. Адсорбционная чувствительность полупроводников. Одесса: Астропринт, 2005. 216 с.
10. Brunet E., Maier T., Mutinati G.C., Steinhauer S., Kuyck A., Gspan C., Grogger W. Comparison of the gas sensing performance of SnO_2 thin film and SnO_2 nanowire sensors // *Sens. Actuators B.* 2012. V. 165. P. 110.
11. Behera Bhagaban, Chandra Sudhir. An innovative gas sensor incorporating $ZnO\text{--}CuO$ nanoflakes in planar MEMS technology // *Sens. Actuators B.* 2016. V. 229. P. 414.
12. Takeo Hyodo, Kaoru Urata, Kai Kamada, Taro Ueda, Yasuhiro Shimizu. Semiconductor-type SnO_2 -based NO_2 sensors operated at room temperature under UV-light irradiation // *Sens. Actuators B.* 2017. V. 253. P. 630.
13. Meixner H., Lampe U. Metal oxide sensors // *Sens. Actuators B.* 1996. V. 33. P. 198.
14. Shimanoe Kengo, Nishiyama Aya, Yuasa Masayoshi, Tetsuya Kida, Yamazoe Noboru Microstructure control of WO_3 film by adding nano-particles of SnO_2 for NO_2 detection in ppb level // *Procedia Chemistry.* 2009. V. 1. P. 212.
15. Comini E., Sberveglieri G., Ferroni M., Guidi V., Martinelli G. NO_2 monitoring with a novel p-type material: TiO // *Sens. Actuators B.* 2000. V. 68. P. 175.
16. Qin Yuxiang, Sun Xuebin, Li Xiao, Hu Ming. Room temperature NO_2 -sensing properties of Ti-added nonstoichiometric tungsten oxide nanowires // *Sens. Actuators B.* 2012. V. 162. № 1. P. 244.
17. Barbara Urasinska-Wojcik, Timothy A. Vincent, Mohamed F. Chowdhury, Julian W. Gardner. Ultrasensitive WO_3 gas sensors for NO_2 detection in air and low oxygen environment // *Sens. Actuators B.* 2017. V. 239. P. 1052.
18. Voogt F., Hibma T., Smulders P., Niesen L. Composition of MBE-grown iron oxide films // *J. Crystal Growth.* 1997. V. 174. № 1–4. P. 441.
19. Anno Y., Maekawa T., Tamaki J., Asano Y., Hayashi K., Miura N., Yamazoe N. Zinc-oxide-based semiconductor sensors for detecting acetone and capronaldehyde in the vapour of consomme'soup // *Sens. Actuators B.* 1995. V. 25. № 1–3. P. 625.
20. Yulong Wei, Ming Hu, Dengfeng Wang, Weiyi Zhang, Yuxiang Qin. Room temperature NO_2 -sensing properties of porous silicon/tungsten oxide nanorods composite // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 640. P. 517.
21. Nilam B. Patil, Amol R. Nimbalkar, Maruti G. Patil. ZnO thin film prepared by a sol-gel spin coating technique for NO_2 detection // *Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 227. P. 53.
22. Dilip L. Kamble, Namdev S. Harale, Vithoba L. Patil, Pramod S. Patil, Laxman D. Kadam. Characterization and NO_2 gas sensing properties of spray pyrolyzed SnO_2 thin films // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2017. V. 127. P. 38.
23. Drmosh Q.A., Yamani Z.H., Mohamedkhair A.K., Hendi A.H.Y., Hossain M.K., Ahmed Ibrahim. Gold nanoparticles incorporated SnO_2 thin film: highly responsive and selective detection of NO_2 at room temperature // *Mater. Lett.* 2018. V. 214. P. 283.

24. *Обвинцева Л.А.* Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) 2008. V. 78. № 2. С. 113. (*Obvintseva L.A.* Metal oxide semiconductor sensors for determination of reactive gas impurities in air // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. № 12. P. 2545.)
25. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Степановских Е.И.* Определение оксидов азота полупроводниковыми газовыми сенсорами // Аналитика и контроль. 2000. № 5. С. 462.
26. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* Полупроводниковый чувствительный элемент газоанализатора оксидов азота на основе сульфида свинца // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 846. (*Markov V.F., Maskaeva L.N.* Lead sulfide semiconductor sensing element for nitrogen oxide gas analyzers // J. Analyt. Chem. V. 56. № 8. P. 754.)
27. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Уймин С.Н., Маркова Н.В., Китаев Г.А.* Способ получения полупроводникового материала для селективного детектора оксидов азота. Патент № 2143677 РФ. Заявка 2004121265/28 от 12.07.2004, опубл. 27.09.1999.
28. *Марков В.Ф., Виноградова Т.В., Зарубин И.В., Маскаева Л.Н.* Тонкопленочные химические сенсоры на основе $Ag_xPb_{1-x}S$ для определения в воздушной среде содержания NO_2 , NO и CO // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 410.
29. *Burungale Vishal V., Devan Rupesh S., Pawar Sachin A., Harale Namdev S., Patil Vithoba L., Rao V.K., Ma Yuan-Ron, Eun Ae Jo, Kim Jin H., Patil Pramod S.* Chemically synthesized PbS Nano particulate thin films for a rapid NO_2 gas sensor // Mater. Sci.-Poland. 2016. V. 34. № 1. P. 204.
30. *Kacia S., Keffousa A., Hakouma S., Trarib M., Mansria O., Menaria H.* Preparation of nanostructured PbS thin films as sensing element for NO_2 gas // Appl. Surface Sci. 2014. V. 305. P. 740.
31. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Поликарпова Ю.С., Миронов М.П., Родин В.Н., Соловьев Л.С., Берг Б.В., Потапов В.Н.* Полупроводниковый материал для селективного детектора оксидов азота и способ его получения. Патент № 2305830 РФ. Заявка 2006115277/28 от 03.05.2006, опубл. 10.09.2007.
32. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н.* Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 217 с.
33. *Маскаева Л.Н., Кутявина А.Д., Марков В.Ф., Ваганова И.В., Воронин В.И.* Особенности формирования тонких пленок пересыщенных твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ химическим осаждением // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 2. С. 319. (*Maskaeva L.N., Kutjavina A.D., Markov V.F., Vaganova I.V., Voronin V.I.* Features of the formation of thin films of supersaturated $Cd_xPb_{1-x}S$ solid solutions by chemical bath deposition // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 2. P. 295.)
34. *Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Гусев А.И.* Влияние солей кадмия на состав и свойства осажденных пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49. № 7. С. 1065. (*Maskaeva L.N., Markov V.F., Gusev A.I.* The effect of cadmium salts on the composition and properties of hydrochemically precipitated $Cd_xPb_{1-x}S$ solid solution // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. T. 49. № 7. C. 971.)
35. *Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И.* Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). М.: Наука, 1991. 368 с.
36. *Wetchaku K., Samerjai T., Tamaekong T., Liewhiran C., Siritwong C., Kruefu V., Wisitorsaat A., Tuantranontb A., Phanichphant S.* Semiconduction metaloxides as sensors for environmentally hazardous gases // Sens. Actuators B. 2011. № 160. P. 580.
37. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Туленин С.С., Форостяная Н.А.* Гидрохимическое осаждение тонких пленок халькогенидов металлов: практикум. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 284 с.