

УДК 621.315.592

Оригинальная статья

Покрyтия из наностержней гетероструктуры ZnO/Zn_2SnO_4 для эффективного детектирования ацетона

К.Д. Буй¹, С.С. Налимова¹, З.В. Шомахов², А.М. Гукетлов², С.С. Бузовкин¹,
А.А. Рыбина¹

¹ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

197022, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5 лит. Ф

²ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

congdoan6997@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.794

Аннотация: Гетероструктура типа II ZnO/Zn_2SnO_4 была рассмотрена для применения в газовых сенсорах. Методом гидротермального синтеза на поверхности подложки Bi_2 с напыленными электрическими контактами (сенсорная платформа) были выращены наностержни ZnO с оболочкой Zn_2SnO_4 . Были исследованы газочувствительные свойства к различным газам-аналитам (изопропанол, этанол и ацетон) с помощью комбинированной лабораторной установкой, позволяющей производить измерения отклика сопротивлений и спектроскопии электрического импеданса. При рабочей температуре 150°C образец показал оптимальную чувствительность к ацетону (1000 мд), отклик R_a/R_g достигал значения 11. Годограф импеданса, построенный по результатам измерений в присутствии паров ацетона, при рабочей температуре 200°C демонстрирует последовательные изменения. Эта рабочая температура показала более четкую оптимизацию по сравнению с другими исследованиями, где рабочая температура сенсора составляла от 300 до 450°C . Кроме того, была представлена энергетическая зонная диаграмма гетероструктуры ZnO/Zn_2SnO_4 и обсужден механизм детектирования ацетона. Структура наностержней ZnO/Zn_2SnO_4 обуславливает улучшенный отклик за счет хемосорбции кислорода на поверхности оболочек Zn_2SnO_4 .
Ключевые слова: оксид цинка, ортостаннат цинка, гидротермальный метод, газовый сенсор, детектирование ацетона, ZnO/Zn_2SnO_4 .

1. Введение

Летучие органические соединения (ЛОС), такие как формальдегид, винилбензол, ацетон ($(CH_3)_2CO$) и др., связаны с такими заболеваниями, как астма, рак легких, болезни сердца и хроническая обструктивная болезнь легких (ХОБЛ). Согласно отчетам, 17% загрязнения воздуха в помещениях связано с присутствием ЛОС, поскольку эти соединения легко испаряются при комнатной температуре [1]. Особенно широкое применение нашли газоаналитические устройства для определения паров ацетона, в частности, как биомаркер для диабета, так как его можно обнаружить в выдыхаемом воздухе у пациентов с диабетом [2].

Бинарные оксиды металлов, такие как ZnO , TiO_2 и SnO_2 , являются наиболее широко используемыми материалами для транспорта электронов в преобразователях энергии и оптоэлектронных устройствах (например,

фотодиоды, сенсibilизированные красителем и перовскитные солнечные элементы) [3]. Оксид цинка, перспективный полупроводник *n*-типа, находит широкое применение в различных устройствах, включая газовые датчики, фотокатализаторы, оптоэлектронные устройства и солнечные элементы. Как одни из ведущих кандидатов для применения в газовых датчиках благодаря своим преимуществам высокой чувствительности, стабильности и низкой стоимости, наноструктуры ZnO уже широко используются для обнаружения газов, таких как CO [4,5], NO_2 [6] и этанол [7]. Были отмечены несколько недостатков, таких как относительно высокие рабочие температуры (обычно в диапазоне от 300 до 450°C) и отсутствие полной селективности, что затрудняет выделение одного газа среди других компонентов [1].

Трехкомпонентные оксиды металлов, такие как Zn_2SnO_4 , $BaSnO_3$ и $BaTiO_3$ были исследованы в качестве альтернативы и продемонстрировали улучшенную производительность и функциональность по сравнению с бинарными оксидами [8, 9]. Ортоостаннат цинка Zn_2SnO_4 , полупроводник *n*-типа, привлекает внимание благодаря своему потенциалу для применения в областях прозрачных проводящих покрытий, газовых сенсоров и перовскитных солнечных элементов, благодаря ширине запрещенной зоны, равной 3,6 эВ, высокой подвижности носителей заряда и проводимости, а также низкому показателю преломления [3]. Были изучены различные методы синтеза, включая *RF*-распыление [10], импульсное лазерное осаждение [11], гидротермальный метод [12], транспорт в паровой фазе [13] и золь-гель метод [14], для синтеза наностержней Zn_2SnO_4 и их гетероструктур с различной морфологией.

Различные композиты на основе Zn_2SnO_4 , такие как Zn_2SnO_4 / ZnO [15], Zn_2SnO_4 / RGO [16], PdO / Zn_2SnO_4 [17], полипиррол / Zn_2SnO_4 [18], продемонстрировали отличные газочувствительные свойства. Однако, насколько нам известно, редко сообщения о применении композитов на основе Zn_2SnO_4 , включая чистые материалы Zn_2SnO_4 , в качестве сенсоров для детектирования ацетона [19].

Методы измерения электрического импеданса используются для более глубокого понимания механизма взаимодействия газ/твердое тело и определения активных областей в сенсорном устройстве (поверхность, интерфейс, зерно и граница зерна), участвующих в детектировании аналитов [20, 21]. При соответствующих условиях вклад объема, границы зерен и электродов в общее сопротивление образцов может быть разделен за счет различий в их откликах на приложенный сигнал переменной частоты (АС).

В статье рассматриваются исследования применения

гетероструктуры наностержней ZnO с оболочкой Zn_2SnO_4 в качестве газовых сенсоров. Изучается способность данного образца обнаруживать пары изопропанола, ацетона и этанола путем изменения сопротивления. Проводятся исследования электрического импеданса и оптимальной рабочей температуры сенсорных слоев, изготовленных на основе данной гетероструктуры.

2. Метод синтеза

Зародышевый слой наночастиц ZnO был нанесен методом центрифугирования. Раствор для нанесения был приготовлен путем растворения ацетата цинка дигидрата ($ZnAc \cdot 2H_2O$) в дистиллированной воде (50 мл). После перемешивания при $25^\circ C$ в течение 10 минут полученный раствор был нанесен на предварительно очищенные подложки $BI2$ с напыленными электрическими контактами (сенсорная платформа) при скорости вращения 3000 об/мин в течение 15 секунд, с нанесением 3 слоев. Затем образцы были отожжены при $500^\circ C$ в течение 15 минут на воздухе для формирования наночастиц ZnO на поверхности сенсорной платформы и удаления органических остатков.

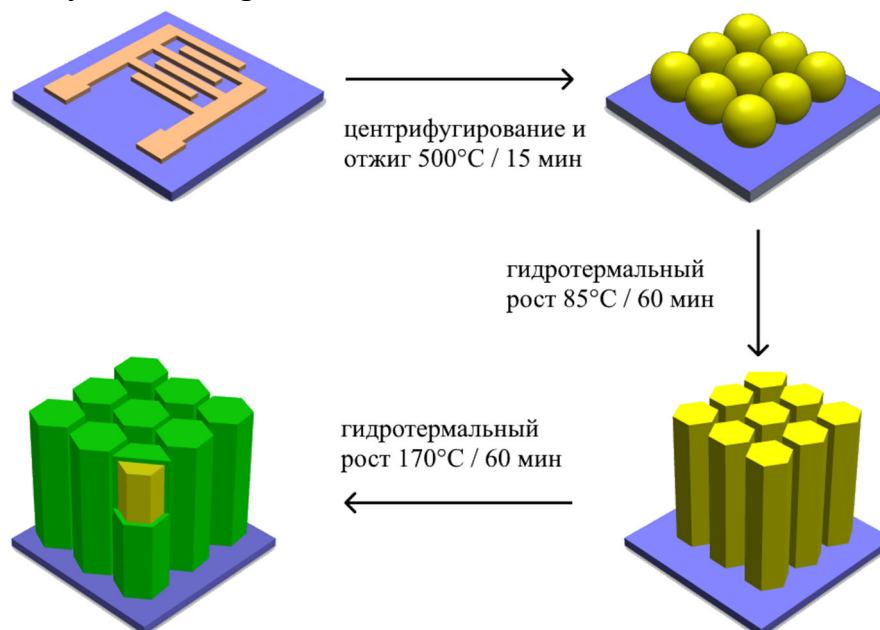


Рис. 1. Синтез массивов наностержней гетероструктуры ZnO / Zn_2SnO_4 .

Массив наностержней ZnO был выращен на подложках с зародышевым слоем наночастиц ZnO методом гидротермального синтеза. Ростовый раствор был приготовлен путем растворения нитрата цинка гексагидрата ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и гексаметиленetetрамина в дистиллированной воде (50 мл). После перемешивания в течение 10 минут раствор был помещен в автоклав (объемом 50 мл). Затем подложки с зародышевым слоем ZnO были погружены в полученный раствор.

Наконец, ростовой раствор был нагрет до 85°C в печи и выдержан в течение 1 часа. Полученные образцы были промыты деионизированной водой и этанолом и отожжены при 500°C в течение 15 минут.

Оболочка Zn_2SnO_4 была синтезирована методом гидротермального синтеза с последующим отжигом в муфельной печи [22-24]. Сначала раствор для нанесения был приготовлен путем растворения тригидрата станната калия ($K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$) и мочевины (CH_4N_2O) в водно-спиртовом растворе. Затем данный раствор был помещен в автоклав (объем 50 мл), также в него были погружены подложки. Далее раствор был нагрет до 170°C в печи и выдержан в течение 30 минут. В заключение образцы были отожжены при 500°C в течение 15 минут в воздушной атмосфере для формирования кристаллического слоя оболочки Zn_2SnO_4 на поверхности массива наностержней ZnO . На рис. 1 показана схема процесса синтеза гетероструктуры Zn_2SnO_4 / ZnO на подложках $BI2$.

3. Характеристика и измерение материалов

Для исследования газочувствительных свойств полученных образцов была разработана комбинированная лабораторная установка, позволяющая производить измерения при различных температурах и с возможностью оптической накачки. В данной установке воздух прогоняется через систему с помощью компрессора, а его осушение осуществляется путем пропускания через емкость, наполненную силикагелем. Затем поток осушенного воздуха проходит через барботер, наполненный жидкостью, пары которой будут детектироваться. При необходимости имеется возможность снижения концентрации газа путем разбавления его осушенным воздухом. Полученный таким методом детектируемый газ попадает в ячейку с образцом и затем выводится из системы. Величина отклика сенсора определялась как $S = R_a / R_g$, где R_a и R_g представляли собой сопротивление сенсора в воздушной атмосфере и в присутствии целевого газа, соответственно.

Метод спектроскопии импеданса приобрел широкую востребованность благодаря развитию технического и программного обеспечения, а также возможности изучения границ раздела фаз. Поэтому было решено оснастить лабораторный стенд возможностью измерения комплексного сопротивления образцов при различных частотах с использованием импедансметра Elins Z500P (Элинс, Черноголовка, Россия). Данный прибор позволяет варьировать амплитуду переменного сигнала в диапазоне 0...254 мВ и работать в частотном диапазоне от 1 Гц до 500 кГц.

При проведении исследования газочувствительных свойств образцов

с помощью спектроскопии импеданса выполняется последовательность следующих действий. Исследуемый образец помещается в установку. Проводится измерение спектра импеданса при включенном компрессоре, подающем воздух в установку. По завершении измерения спектра с помощью электромеханического клапана включается подача газа-реагента в камеру, выжидается 5 минут для взаимодействия газа с образцом. Проводится измерение спектра импеданса без выключения компрессора. Выключается подача газа в установку, включается подача воздуха; также выжидается 5 минут для процесса десорбции газа с образца. Проводится повторное измерение спектра импеданса на воздухе. В результате измерений могут наблюдаться различные годографы импеданса, характеризующие свойства исследуемого образца.

4. Газочувствительные свойства

Проведены экспериментальные измерения отклика образцов к выбранным газам (парам ацетона, этанола и изопропилового спирта) с концентрациями 1000 мд при температуре 150°C. На рис. 2 а показаны зависимости отклика газочувствительности образцов от выбранных газов. По результатам измерения, гетероструктура ортостанната цинка лучше чувствует газы, чем структура на основе оксида цинка (1,23 – 3,67 раз). Кроме того, отклик к парам ацетона оказался выше, чем к другим газам, его величина достигала 11.

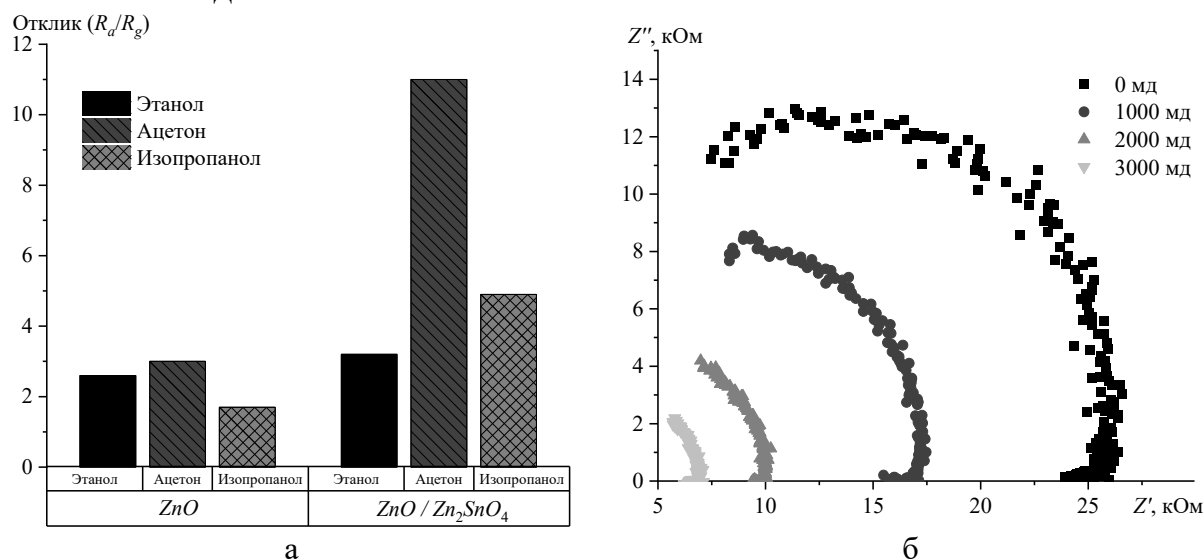


Рис. 2. Отклика газочувствительности образцов (а), годографы импеданса при температуре образцов 200°C (б).

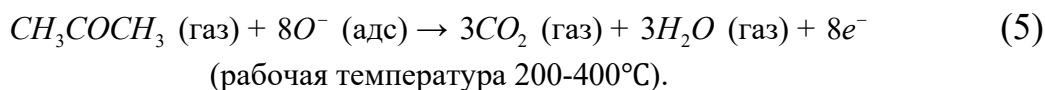
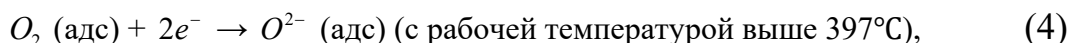
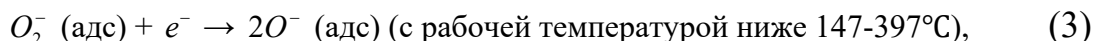
Проведены экспериментальные измерения годографов импеданса образцов с изменением параметров рабочих температур (23 – 200°C) и концентраций газа ацетона (0 – 3000 мд). Годографы импеданса при различных концентрациях ацетона при температуре образцов 200°C представлены на рис. 2 б. Сопротивления образцов уменьшаются с

увеличением концентрации паров ацетона и рабочих температур. При температуре образцов 200°C, радиус годографа импеданса последовательно уменьшается с ростом концентрации паров ацетона.

5. Механизм газочувствительности

ZnO и Zn_2SnO_4 являются полупроводниками n-типа, и основными носителями заряда в них являются электроны. Более того, механизм чувствительности гетероструктуры ZnO/Zn_2SnO_4 к ацетону контролируется поверхностным сопротивлением, которое зависит от адсорбции и десорбции молекул газа на поверхности сенсорного материала, что приводит к изменению сопротивления материала.

Молекулы кислорода адсорбируются на поверхности оболочки Zn_2SnO_4 , когда сенсорное устройство подвергается воздействию воздуха, и далее ионизируются с образованием O_2^- , O^- или O^{2-} , захватывая свободные электроны из гетероструктуры Zn_2SnO_4 . При захвате электронов формируется поверхностный обедненный слой, что приводит к снижению концентрации носителей заряда и подвижности электронов, а также к увеличению сопротивления сенсора на воздухе. Детальные процессы этой реакции при различных рабочих температурах приведены в уравнениях (1)-(4). Затем вводится газ-восстановитель ацетон, который вступает в окислительно-восстановительную реакцию с ионсорбированными частицами кислорода O^- при рабочей температуре 200°C, освобождая захваченные электроны обратно в зону проводимости (5). Этот процесс значительно снижает высоту барьера Шоттки и уменьшает толщину обедненного слоя, что приводит к уменьшению сопротивления. В гетероструктуре ZnO/Zn_2SnO_4 оболочка Zn_2SnO_4 в первую очередь взаимодействует с молекулами ацетона, в то время как ядро ZnO играет вспомогательную роль в улучшении электронных свойств сенсора и общей производительности. Комбинация высокой удельной поверхности нанопроводов ZnO и каталитических свойств оболочки Zn_2SnO_4 приводит к созданию высокочувствительного и эффективного газового сенсора.



На рис. 3 а и 3 б показаны энергетические зонные диаграммы ZnO , Zn_2SnO_4 и Zn_2SnO_4/ZnO соответственно. Поскольку работа выхода (5,3 эВ) у

ZnO выше, чем у Zn_2SnO_4 (4,9 эВ), электроны будут переходить из зоны проводимости Zn_2SnO_4 в ZnO до достижения равновесия уровня Ферми. В результате со стороны Zn_2SnO_4 формируется обедненный электронами слой, а со стороны ZnO – обогащенный электронами слой. Это приводит к увеличению адсорбции молекул кислорода на интерфейсе Zn_2SnO_4 / ZnO . На поверхности сенсорного слоя находится больше центров для адсорбции молекул ацетона, что позволяет им взаимодействовать с большим количеством хемосорбированных ионов кислорода, в результате чего большее количество электронов возвращается в зону проводимости ZnO , обеспечивая высокий отклик. Кроме того, синергетический эффект ZnO и Zn_2SnO_4 также способствует улучшению газовой чувствительности сенсора. На рис. 3 в и 3 г показаны модели чувствительности сенсора в воздухе и в атмосфере ацетона соответственно.

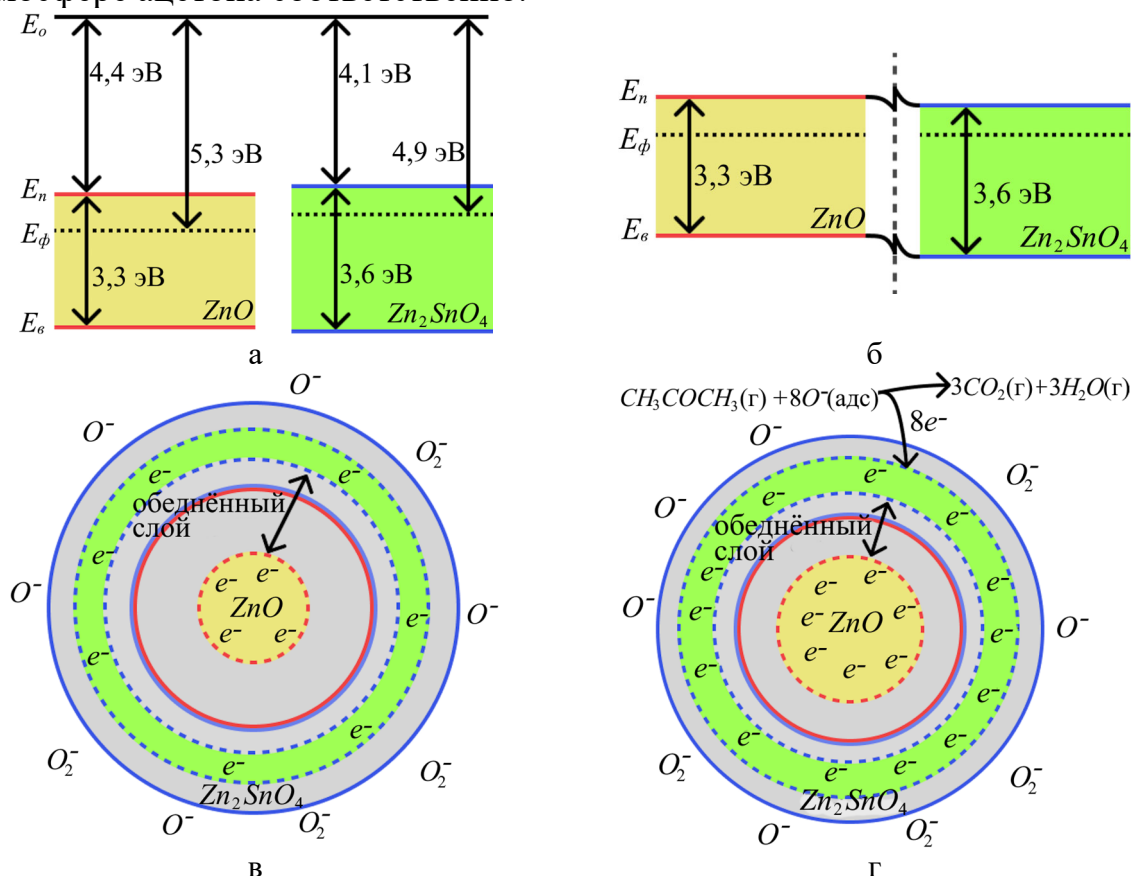


Рис. 3. Энергетическая диаграмма а) ZnO , Zn_2SnO_4 б) ZnO / Zn_2SnO_4 и модель газовых сенсоров ZnO / Zn_2SnO_4 при воздействии воздуха (в) и ацетона (г).

6. Выводы и заключение

В работе успешно синтезировали гетероструктуру ZnO / Zn_2SnO_4 с помощью двухстадийного гидротермального метода и последующего отжига. Сначала массив наностержней ZnO был выращен на зародышевом

слое наночастиц ZnO с использованием гидротермального метода. Затем аморфная оболочка системы $Zn-Sn-O$ была равномерно сформирована на поверхности наностержней ZnO методом гидротермальным методом, после чего проводился отжиг при $500^{\circ}C$ на воздухе для кристаллизации оболочки Zn_2SnO_4 .

Затем механизм газочувствительности сенсора ZnO/Zn_2SnO_4 был детально проанализирован и объяснен в рамках теории поверхностного заряда и n-n гетероперехода, сформированного между ZnO и Zn_2SnO_4 . В результате были получены газочувствительные наноструктуры ZnO/Zn_2SnO_4 , показывающие высокий отклик к парам органических растворителей. Показано, что полученная гетероструктура позволяет селективно обнаруживать пары ацетона. Установлено, что при рабочей температуре $200^{\circ}C$ годографы импеданса могут эффективно использоваться для определения концентрации паров ацетона.

Библиографический список:

1. **Al-Hardan, N.H.** Conductometric gas sensing based on ZnO thin films: an impedance spectroscopy study / N.H. Al-Hardan, A.A. Aziz, M.J. Abdullah, N.M. Ahmed // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2018. – V. 7. – № 9. – P. P487-P490. DOI: 10.1149/2.0201809jss.
2. **Verma, A.** Advancements in nanohybrid material-based acetone gas sensors relevant to diabetes diagnosis: a comprehensive review / A. Verma, D. Yadav, S. Natesan et al. // *Microchemical Journal*. – 2024. – V. 201. – Art. № 110713. – 32 p. DOI: 10.1016/j.microc.2024.110713.
3. **Han, G.** Thermal evaporation synthesis of vertically aligned Zn_2SnO_4/ZnO radial heterostructured nanowires array / G. Han, M. Kang, Y. Jeong et al. // *Nanomaterials* (Basel, Switzerland). – 2021. – V. 11. – I. 6. – Art. № 1500. – 9 p. DOI: 10.3390/nano11061500.
4. **Nalimova, S.S.** Study of sensor properties of zinc oxide based nanostructures / S.S. Nalimova, V.M. Kondratev, A.A. Ryabko et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – V. 1658. – I. 1. – Art. № 012033. – 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012033.
5. **Kondratev, V.M.** Technologically feasible ZnO nanostructures for carbon monoxide gas sensing / V.M. Kondratev, A.D. Bolshakov, S.S. Nalimova // 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus), 26-29 January 2021. – St. Petersburg, Moscow, Russia: IEEE Publ., 2021. – P. 1163-1166. DOI: 10.1109/ElConRus51938.2021.9396573.
6. **Choi, M.S.** Selective, sensitive, and stable NO_2 gas sensor based on porous ZnO nanosheets / M.S. Choi, M.Y. Kim, A. Mirzaei et al. // *Applied Surface Science*. – 2021. – V. 568. – Art. № 150910. – 14 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150910.
7. **Карпова, С.С.** Исследование влияния кислотно-основных свойств поверхности оксидов ZnO , Fe_2O_3 и $ZnFe_2O_4$ на их газочувствительность по отношению к парам этанола / С.С. Карпова, В.А. Мошников, А.И. Максимов и др. // *Физика и техника полупроводников*. – 2013. – Т. 47. – Вып. 8. – С. 1022-1036.
8. **Шомахов, З.В.** Улучшение сенсорных характеристик бинарных и тройных оксидных наносистем / З.В. Шомахов, С.С. Налимова, А.А. Рыбина и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 879-887. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.879.
9. **Налимова, С.С.** Газовые сенсоры на основе наноструктур двойных и тройных оксидных систем / С.С. Налимова, В.А. Мошников, З.В. Шомахов, В.М. Кондратьев // *Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника*. – 2024. – Т. 27. – № 2. – С. 105-118. DOI: 10.32603/1993-8985-2024-27-2-105-118.
10. **Pang, C.** Synthesis, characterization and opto-electrical properties of ternary Zn_2SnO_4 nanowires / C. Pang, B. Yan, L. Liao et al. // *Nanotechnology*. – 2010. – V. 21. – I. 46. – Art. № 465706. – 4 p. DOI: 10.1088/0957-4484/21/46/465706.
11. **He, L.** Preparation and characterization of heteroepitaxial Zn_2SnO_4 single crystalline films prepared on MgO (100) substrates / L. He, C. Luan, Di Wang et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2020. – V. 103. –

- I. 4. – P. 2555-2561. DOI: 10.1111/jace.16943.
12. **Ryabko, A.A.** Gas sensitivity of nanostructured coatings based on zinc oxide nanorods under combined activation / A.A. Ryabko, A.A. Bobkov, S.S. Nalimova et al. // *Technical Physics*. – 2023. – V. 68. – I. S1. – S13-S18. DOI: 10.1134/S106378422390053X.
13. **Tharsika, T.** Gas sensing properties of zinc stannate (Zn_2SnO_4) nanowires prepared by carbon assisted thermal evaporation process / T. Tharsika, A. Haseeb, S.A. Akbar et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 618. – P. 455-462. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.08.192.
14. **Bao, S.** Mesoporous Zn_2SnO_4 as effective electron transport materials for high-performance perovskite solar cells / S. Bao, J. Wu, X. He et al. // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 251. – P. 307-315. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.08.083.
15. **Fan, H.** Ultra-long Zn_2SnO_4 -ZnO microwires based gas sensor for hydrogen detection / H. Fan, S. Xu, X. Cao et al. // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 400. – P. 440-445. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.12.221.
16. **He, F.** One-step solvothermal synthesis of $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{rGO}$ composite material and highly gas sensing performance to acetone / F. He, Q. Du, Y. Zhang et al. // *Solid State Sciences*. – 2024. – V. 155. – Art. № 107638. – 7 p. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2024.107638.
17. **Yang, X.** Enhanced gas sensing properties of monodisperse Zn_2SnO_4 octahedron functionalized by PdO nanoparticles / X. Yang, H. Gao, L. Zhao et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – V. 266. – P. 302-310. DOI: 10.1016/j.snb.2018.03.121.
18. **Zhang, D.** Fabrication of polypyrrole/ Zn_2SnO_4 nanofilm for ultra-highly sensitive ammonia sensing application / D. Zhang, Z. Wu, X. Zong, Y. Zhang // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – V. 274. – P. 575-586. DOI: 10.1016/j.snb.2018.08.001.
19. **Lu, J.** Heterostructures of mesoporous hollow $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ microboxes for high-performance acetone sensors / J. Lu, Y. Xie, F. Luo et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 844. – Art. № 155788. – 8 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155788.
20. **Bobkov, A.** Impedance spectroscopy of hierarchical porous nanomaterials Based on por-Si, por-Si Incorporated by Ni and metal oxides for gas sensors / A. Bobkov, V. Luchinin, V. Moshnikov et al. // *Sensors (Basel, Switzerland)*. – 2022. – V. 22. – I. 4. – Art. № 1530. – 14 p. DOI: 10.3390/s22041530.
21. **Kondratev, V.M.** Si nanowire-based Schottky sensors for selective sensing of NH_3 and HCl via impedance spectroscopy / V.M. Kondratev, E.A. Vyacheslavova, T. Shugabaev et al. // *ACS Applied Nano Materials*. – 2023. – V. 6. – I. 13. – P. 11513-11523. DOI: 10.1021/acsanm.3c01545.
22. **Шомахов, З.В.** Изменение энергетики поверхностных адсорбционных центров ZnO при легировании оловом / З.В. Шомахов, С.С. Налимова, В.М. Кондратьев и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2023. – Вып. 8. – С. 58-63. DOI: 10.31857/S1028096023080137.
23. **Шомахов, З.В.** Наноструктуры стannата цинка для газовых сенсоров с высоким быстродействием / З.В. Шомахов, С.С. Налимова, Б.З. Шурдумов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 726-735. DOI: 10.26456/pcasenn/2022.14.726.
24. **Налимова, С.С.** Исследование формирования слоев стannата цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / С.С. Налимова, З.В. Шомахов, В.А. Мошников и др. // *Журнал технической физики*. – 2020. – Т. 90. – Вып. 7. – С. 1132-1135. DOI: 10.21883/JTF.2020.07.49447.276-19.

References:

1. Al-Hardan N.H., Aziz A.A., Abdullah M.J., Ahmed N.M. Conductometric gas sensing based on ZnO thin films: an impedance spectroscopy study, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2018, vol. 7, no. 9, pp. P487-P490. DOI: 10.1149/2.0201809jss.
2. Verma A., Yadav D., Natesan S. et al. Advancements in nanohybrid material-based acetone gas sensors relevant to diabetes diagnosis: a comprehensive review, *Microchemical Journal*, 2024, vol. 201, art. no. 110713, 32 p. DOI: 10.1016/j.microc.2024.110713.
3. Han G., Kang M., Jeong Y. et al. Thermal evaporation synthesis of vertically aligned $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{ZnO}$ radial heterostructured nanowires array, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 2021, vol. 11, issue 6, art. no. 1500, 9 p. DOI: 10.3390/nano11061500.
4. Nalimova S.S., Kondratev V.M., Ryabko A.A. et al. Study of sensor properties of zinc oxide based nanostructures, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1658, issue 1, art. no. 012033, 5 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012033.
5. Kondratev V.M., Bolshakov A.D., Nalimova S.S. Technologically feasible ZnO nanostructures for carbon monoxide gas sensing, *2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus)*, 26-29 January 2021, St. Petersburg, Moscow, Russia, IEEE Publ., 2021, pp. 1163-

1166. DOI: 10.1109/ElConRus51938.2021.9396573.

6. Choi M.S., Kim M.Y., Mirzaei A. et al. Selective, sensitive, and stable NO₂ gas sensor based on porous ZnO nanosheets, *Applied Surface Science*, 2021, vol. 568, art. no. 150910, 14 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.150910.

7. Karpova S.S., Moshnikov V.A., Maksimov A.I. et al. Study of the effect of the acid-base surface properties of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄ oxides on their gas sensitivity to ethanol vapor, *Semiconductors*, 2013, vol. 47, issue 8, pp. 1026-1030. DOI: 10.1134/S1063782613080095.

8. Shomakhov Z.V., Nalimova S.S., Rybina A.A. et al. Uluchshenie sensornykh kharakteristik binarnykh i trojnykh oksidnykh nanosistem [Improving the sensor characteristics of binary and ternary oxide nanosystems], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 879-887. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.879. (In Russian).

9. Nalimova S.S., Moshnikov V.A., Shomakhov Z.V., Kondratev V.M. Gazovye sensory na osnove nanostruktur dvojnykh i trojnykh oksidnykh sistem [Gas sensors based on nanostructures of binary and ternary oxide systems], *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Rossii. Radioelektronika [Journal of the Russian Universities. Radioelectronics]*, 2024, vol. 27, no. 2, pp. 105-118. DOI: 10.32603/1993-8985-2024-27-2-105-118. (In Russian).

10. Pang C., Yan B., Liao L. et al. Synthesis, characterization and opto-electrical properties of ternary Zn₂SnO₄ nanowires, *Nanotechnology*, 2010, vol. 21, no. 46, art. no. 465706, 4 p. DOI: 10.1088/0957-4484/21/46/465706.

11. He L., Luan C., Di Wang et al. Preparation and characterization of heteroepitaxial Zn₂SnO₄ single crystalline films prepared on MgO (100) substrates, *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, vol. 103, issue 4, pp. 2555-2561. DOI: 10.1111/jace.16943.

12. Ryabko A.A., Bobkov A.A., Nalimova S.S. et al. Gas sensitivity of nanostructured coatings based on zinc oxide nanorods under combined activation, *Technical Physics*, 2023, vol. 68, issue 1 supplement, pp. S13-S18. DOI: 10.1134/S106378422390053X.

13. Tharsika T., Haseeb A., Akbar S.A. et al. Gas sensing properties of zinc stannate (Zn₂SnO₄) nanowires prepared by carbon assisted thermal evaporation process, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 618, pp. 455-462. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.08.192.

14. Bao S., Wu J., He X. et al. Mesoporous Zn₂SnO₄ as effective electron transport materials for high-performance perovskite solar cells, *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 251, pp. 307-315. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.08.083.

15. Fan H., Xu S., Cao X. et al. Ultra-long Zn₂SnO₄-ZnO microwires based gas sensor for hydrogen detection, *Applied Surface Science*, 2017, vol. 400, pp. 440-445. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.12.221.

16. He F., Du Q., Zhang Y. et al. One-step solvothermal synthesis of Zn₂SnO₄/rGO composite material and highly gas sensing performance to acetone, *Solid State Sciences*, 2024, vol. 155, art. no. 107638, 7 p. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2024.107638.

17. Yang X., Gao H., Zhao L. et al. Enhanced gas sensing properties of monodisperse Zn₂SnO₄ octahedron functionalized by PdO nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 266, pp. 302-310. DOI: 10.1016/j.snb.2018.03.121.

18. Zhang D., Wu Z., Zong X., Zhang Y. Fabrication of polypyrrole/Zn₂SnO₄ nanofilm for ultra-highly sensitive ammonia sensing application, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 274, pp. 575-586. DOI: 10.1016/j.snb.2018.08.001.

19. Lu J., Xie Y., Luo F. et al. Heterostructures of mesoporous hollow Zn₂SnO₄/SnO₂ microboxes for high-performance acetone sensors, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 844, art. no. 155788, 8 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155788.

20. Bobkov A., Luchinin V., Moshnikov V. et al. Impedance spectroscopy of hierarchical porous nanomaterials based on por-Si, por-Si incorporated by Ni and metal oxides for gas sensors, *Sensors (Basel, Switzerland)*, 2022, vol. 22, issue 4, art. no. 1530, 14 p. DOI: 10.3390/s22041530.

21. Kondratev V.M., Vyacheslavova E.A., Shugabaev T. et al. Si nanowire-based Schottky sensors for selective sensing of NH₃ and HCl via impedance spectroscopy, *ACS Applied Nano Materials*, 2023, vol. 6, issue 13, pp. 11513-11523. DOI: 10.1021/acsanm.3c01545.

22. Shomakhov Z.V., Nalimova S.S., Kondratev V.M. et al. Changes in the energy of surface adsorption sites of ZnO doped with Sn, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2023, vol. 17, issue 4, pp. 898-902. DOI: 10.1134/S1027451023040316.

23. Shomakhov Z.V., Nalimova S.S., Shurdumov B.Z. et al. Nanostruktury stannata tsinka dlya gazovykh sensorov s vysokim bystrodeystviem [Zinc stannate nanostructures for fast response gas sensors], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 726-735. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.726 (In Russian).

24. Nalimova S.S., Shomakhov Z.V., Moshnikov V.A. et al. An x-ray photoelectron spectroscopy study of zinc stannate layer formation, *Technical Physics*, 2020, vol. 65, issue 7, pp. 1087-1090. DOI: 10.1134/S1063784220070142.

Original paper

ZnO/Zn₂SnO₄ nanorod heterostructure coatings for effective detection of acetone

C.D. Bui¹, S.S. Nalimova¹, Z.V. Shomakhov², A.M. Guketlov², S.S. Buzovkin¹, A.A. Rybina¹

¹*Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg, Russia*

²*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.794

Abstract: Type II ZnO/Zn₂SnO₄ heterostructure was considered for gas sensor applications. ZnO nanorods surrounded by a Zn₂SnO₄ shell were grown on the surface of BI2 substrate with sputtered electrical contacts (sensor plat-form) by the hydrothermal synthesis method. Gas-sensitive properties were investigated on different gas analytes (isopropanol, ethanol, and acetone) using a combined laboratory setup allowing for resistivity response and electrical impedance spectroscopy measurements. At an operating temperature of 150°C, the sample showed optimum sensitivity to acetone (1000 ppm) and the R_a/R_g ratio reached a value of 11. The variation of the impedance plot based on the results of measurements in the presence of acetone vapors at an operating temperature of 200°C shows consistent changes. This operating temperature showed a clearer optimization compared to other studies where the sensor operating temperature ranged from 300 to 450°C. In addition, the energy band diagram of the ZnO/Zn₂SnO₄ heterostructure was presented and the acetone detection mechanism was discussed. The structure of the ZnO/Zn₂SnO₄ nanorods causes an improved response due to the chemisorption of oxygen on the surface of the Zn₂SnO₄ shells.

Keywords: zinc oxide, zinc stannate, hydrothermal method, gas sensor, acetone detection, ZnO/Zn₂SnO₄.

Буй Конг Доан – аспирант 2 курса кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Налимова Светлана Сергеевна – к.ф.-м.н., доцент кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Шомахов Замир Валериевич – к.ф.-м.н., директор института искусственного интеллекта и цифровых технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова

Гукетлов Аслан Мухамедович – студент магистратуры 2 года обучения кафедры Электроники и цифровых информационных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова

Бузовкин Сергей Сергеевич – студент 4 курса кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Рыбина Арина Алексеевна – студент 4 курса кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Cong D. Bui – 2nd year postgraduate student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Svetlana S. Nalimova – Ph. D., Docent, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Zamir V. Shomakhov – Ph. D., Director of the Institute of artificial intelligence and digital technologies, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Aslan M. Guketlov – 2nd year graduate student, Department of Electronics and Digital Information Technologies of Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Sergey S. Buzovkin – 4th year student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Arina A. Rybina – 4th year student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Поступила в редакцию/received: 29.08.2024; после рецензирования/revised: 27.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.