

УДК 621.382

Оригинальная статья

Газочувствительность нанокompозитов WO_x/WS_2 при комнатной температуре и ультрафиолетовом облучении

З.В. Шомахов¹, С.С. Налимова², О.Д. Зырянова², В.М. Кондратьев^{3,4}, З.Х. Калажоков¹,
К.Д. Буй², В.А. Мошников²

¹ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

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

²ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

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

³ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный
исследовательский университет)»

141701, Россия, Московская область, Долгопрудный, Институтский переулок, 9

⁴ФГБУ ВО и Н «Санкт-Петербургский национальный исследовательский
Академический университет имени Ж.И. Алфёрова РАН»

194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, корпус 3, лит. А

sskarpova@list.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1060

Аннотация: В настоящее время полупроводниковые газовые сенсоры представляют интерес для различных областей применения, включая промышленность, медицину и экологический мониторинг. Одной из наиболее важных задач в сенсорике является уменьшение рабочей температуры устройств. В данной работе для решения этой задачи предложено использовать наноструктуры WO_x/WS_2 , полученные гидротермальным методом. Исследование морфологии, структуры и состава разработанных наноструктур проводилось с помощью растровой электронной микроскопии, дифракции отраженных электронов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что наноструктуры образованы 1D и 2D нанообъектами со средней длиной 200 нм и представляют собой нанокompозиты, состоящие из оксида вольфрама WO_x и дисульфида вольфрама WS_2 . Проведено исследование сенсорных свойств при воздействии на образцы паров изопропанола, этанола и ацетона при комнатной температуре. Продемонстрировано обратимое изменение сопротивления при появлении в атмосфере указанных газов. Дополнительно воздействие ультрафиолетового облучения в процессе измерений приводит к увеличению величины отклика и быстродействия сенсорных слоев в случае взаимодействия с парами изопропанола и этанола.

Ключевые слова: газовые сенсоры, комнатная температура, наноструктуры, оксид вольфрама, дисульфид вольфрама, нанокompозиты.

1. Введение

Полупроводниковые газовые сенсоры широко используются в горнодобывающей, металлургической, химической и топливной промышленности для определения токсичных, пожароопасных и легковоспламеняющихся газов, чтобы обеспечить безопасность персонала и производственного процесса. Кроме того, существует возможность применения газоаналитических приборов в медицине, мониторинге

окружающей среды и пищевой промышленности [1, 2]. Полупроводниковые газовые датчики обладают высокой чувствительностью и селективностью, высокой скоростью срабатывания, стабильностью рабочих параметров [3, 4]. Преимуществами газовых сенсоров по сравнению с другими датчиками также является компактность и простота конструкции, механическая прочность и низкая себестоимость серийного производства, что определило их доступность и распространенность.

Полупроводниковые газовые сенсоры чаще всего изготавливают на основе оксидов металлов. Одним из их главных недостатков считается рабочая температура, превышающая 200°C [5, 6]. При этих температурах возможно протекание химических реакций, отвечающих за появление сенсорного отклика, а также десорбция продуктов реакции с поверхности полупроводника. Однако поддержание повышенной температуры приводит к высокой потребляемой мощности, усложнению конструкции, деградации характеристик вследствие изменения структуры слоя, а также потенциальной опасности при нахождении в атмосфере горючих и взрывоопасных газов.

К настоящему времени для создания сенсорных устройств, работающих при комнатной температуре с улучшенными характеристиками, были разработаны некоторые стратегии, включающие оптимизацию наноструктур [7], модификацию поверхности катализаторами [8], изготовление гибридных или композитных наноструктур [9-11] и использование ультрафиолетового (УФ) [12, 13] или видимого света [14]. Облучение поверхности газовых датчиков позволяет активировать химические реакции при более низких температурах вплоть до комнатной.

Оксид вольфрама WO_3 является отличным газочувствительным материалом. Он представляет собой полупроводник *n*-типа с широкой запрещенной зоной 2,5-3,5 эВ, который может взаимодействовать с различными газами с существенным изменением сопротивления [15]. В последние годы появился новый подход к материаловедению, заключающийся в сочетании двумерных (2D) материалов с полупроводниковыми оксидами металлов [12, 16, 17]. При этом могут быть использованы новые электронные свойства двумерного материала. К одним из наиболее подходящих материалов относится WS_2 . Он является термодинамически стабильным и имеет широкий диапазон рабочих температур. Кроме того, он также обладает превосходной собственной электропроводностью и выделяется среди дихалькогенидов переходных металлов стабильностью к окислению. Кроме того, высокая подвижность электронов WS_2 ($\sim 234 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) позволяет использовать его в

низкотемпературных газовых сенсорах [18, 19].

Целью данной работы является разработка метода гидротермального синтеза композитных наноструктур WO_x/WS_2 для создания сенсорных слоев, функционирующих при комнатной температуре, а также исследование влияния УФ-облучения на газочувствительные характеристики разработанных слоев.

2. Синтез композитных наноструктур WO_x/WS_2

Вольфрамат натрия $Na_2WO_3 \cdot 2H_2O$ (0,825 г) растворяли в 80 мл дистиллированной воды с использованием магнитной мешалки. Затем кислотность раствора изменяли путем добавления соляной кислоты HCl (примерно 3,95 – 4 мл), чтобы получить значение $pH = 3$. В полученный раствор добавляли 0,9075 г L-цистеина и продолжали перемешивать, пока раствор не становился прозрачным, и не растворились все компоненты. После этого раствор помещали в автоклав вместе с подложками и выдерживали при температуре 200°C в течение 24 часов, а затем охлаждали до комнатной температуры естественным путём. Образовавшийся в результате синтеза синий осадок отделяли центрифугированием и промывали дистиллированной водой три раза, а затем сушили в печи при 75°C.

Для нанесения сенсорного слоя WO_x/WS_2 на подложку примерно 0,2 г полученного порошка смешивали с 2 мл изопропилового спирта и помещали в ультразвуковую ванну на 30 минут. Затем полученный раствор наносили по 20 мл на предварительно очищенные подложки с помощью центрифуги. Для нанесения сенсорных слоев дисульфида вольфрама использовались керамические подложки с алюминиевыми контактами. До образования тонкого слоя центрифугирование проводили при 2000 об/мин в течение 15 секунд, а затем при 3000 об/мин в течение того же времени. Полученный сенсорный слой сушили 30 минут при 75°C.

3. Исследование морфологии и структуры композитных наноструктур WO_x/WS_2

Исследование морфологии поверхности полученной в результате синтеза структуры WO_x/WS_2 было проведено методом растровой электронной микроскопии. Для исследования использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) Zeiss Supra 25 (Zeiss, Германия) с возможностью проведения исследований методом дифракции обратно-отраженных электронов (ДОЭ).

Для получения информации о составе и химических состояниях атомов в полученных образцах был проведен анализ спектров синтезированных материалов с помощью рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии (РФЭС). Измерения проводили на спектрометре K-Alpha, (Thermo Scientific, США).

На рис. 1 представлены результаты исследования морфологии поверхности синтезированной композитной наноструктуры WO_x/WS_2 с помощью растровой электронной микроскопии. Полученный слой состоит из неупорядоченных 1D и 2D нанообъектов, ориентированных под разными углами относительно подложки. Их средняя длина составляет порядка 200 нм.

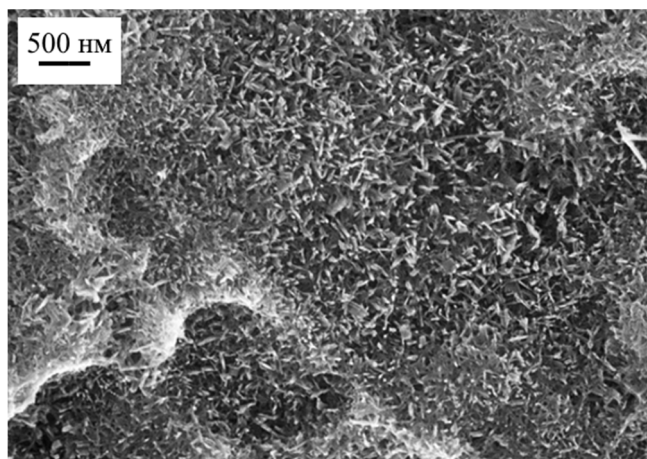
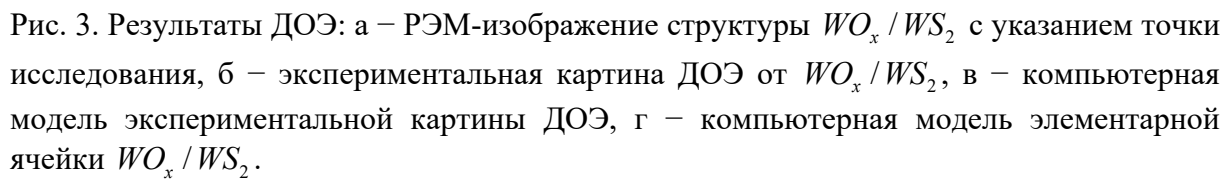


Рис. 1. РЭМ-изображение композитной наноструктуры WO_x/WS_2 .

На рентгеновском фотоэлектронном спектре основного уровня вольфрама, который продемонстрирован на рис. 2, наблюдается три пика, соответствующие энергиям связи 33,6 эВ, 35,1 эВ и 37,2 эВ. Пик с наименьшей энергией принадлежит спектральной линии $W4f_{5/2}$ для вольфрама W^{4+} в WS_2 [20]. Два пика, сдвинутые в сторону больших энергий, относятся к $W4f_{7/2}$ и $W4f_{5/2}$, которые соответствуют вольфраму W^{5+} в WO_x [21]. Таким образом, можно сделать вывод, что композитная наноструктура содержит оксид вольфрама нестехиометрического состава, а также дисульфид вольфрама.

Наличие дисульфида вольфрама продемонстрировано также с помощью локальной дифракции отраженных электронов. Точка на поверхности синтезированного образца, выбранная для исследования, представлена на рис. 3 а. На рис. 3 б продемонстрирована экспериментально полученная картина ДОЭ в Кикучи линиях, полученная с области на рисунке 3 а, а на рис. 3 в – результат расшифровки картины ДОЭ, из которой следует, что образец относится к группе кристаллических структур, обладающих гексагональной симметрией [22, 23]. Элементарная ячейка дисульфида вольфрама в данном случае имеет следующие параметры:

$$a = b = 3,18 \text{ \AA}, c = 12,50 \text{ \AA}, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ.$$



3. Исследование газочувствительных свойств композитных наноструктур WO_x/WS_2

Подложки с сенсорным слоем WO_x/WS_2 были исследованы с использованием стенда газочувствительности, состоящим из герметичной камеры, куда помещается образец [24]. Камера оснащена системой напуска газа и возможностью оптического и термического воздействия для активации газочувствительности. В данных измерениях сенсорных свойств образцов использовались изопропанол, этанол и ацетон. Отклик определяли как отношение сопротивления образца в присутствии газа к сопротивлению образца в атмосфере воздуха.

Синтезированный образец WO_x/WS_2 продемонстрировал отклик (см. рис. 4) к парам этанола и изопропилового спирта с концентрацией 1000 мд и ацетона с концентрацией 2000 мд при температуре 22-25°C. Отклик образца при использовании УФ-облучения возрастает к парам изопропилового спирта и этанола, для паров ацетона роста чувствительности при воздействии на образец УФ-излучения не наблюдается. Определено время отклика и время восстановления образца (см. Таблицу 1).

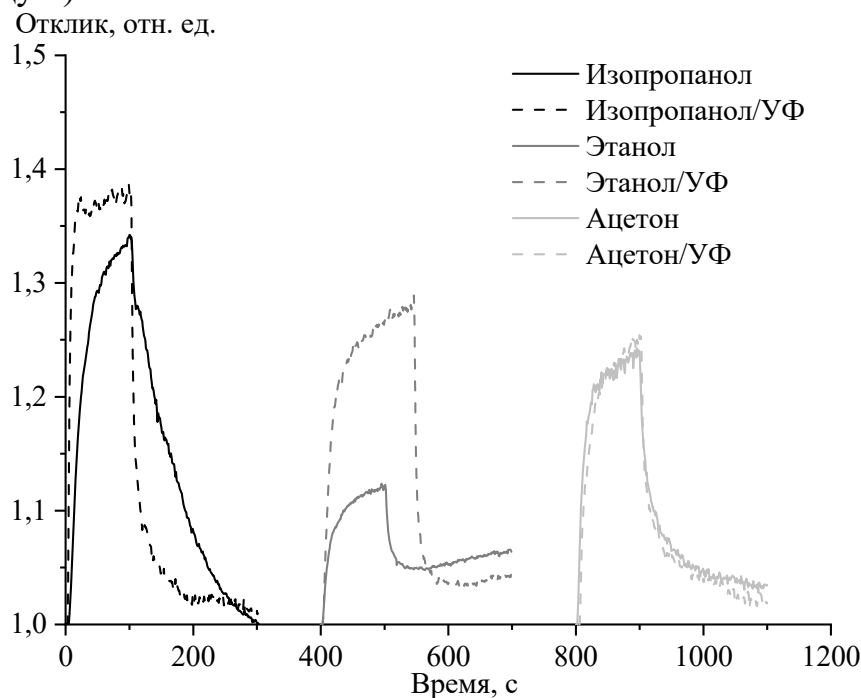


Рис. 4. Временная зависимость отклика наноструктур WO_x/WS_2 при рабочей температуре 22-25°C.

Время отклика и восстановления образца, на который воздействуют парами изопропилового спирта и облучают УФ-излучением, уменьшилось примерно в три раза по сравнению с образцом, не облучаемым ультрафиолетом, при одинаковой концентрации паров и рабочей

температуре. В случае, когда образец облучают УФ-излучением при воздействии на него паров этанола, увеличение быстродействия сенсора незначительно, при использовании ацетона в качестве газа-анализатора время отклика и восстановления одинаково. Важно отметить, что использование УФ-излучения приводит к лучшей обратимости изменений сопротивления чувствительных слоев.

Таблица 1. Сенсорные свойства WO_x / WS_2 при рабочей температуре 22-25°C.

Детектируемый газ	УФ-излучение	Концентрация, мд	Отклик, отн. ед.	Время отклика, с	Время восстановления, с
Изопропанол	–	1000	1,34	75	142
Изопропанол	+	1000	1,39	19	48
Этанол	–	1000	1,12	71	24
Этанол	+	1000	1,27	63	18
Ацетон	–	2000	1,24	62	107
Ацетон	+	2000	1,26	68	104

При работе сенсорных слоев WO_x / WS_2 с использованием УФ-светодиода, имеющего длину волны 370 нм, генерируются неравновесные носители заряда. Следовательно, возрастает адсорбционная способность материала, то есть увеличивается концентрация ионов кислорода, которые адсорбируются на поверхности полупроводника, что положительно влияет на отклик газоаналитического прибора.

5. Заключение

Разработана методика гидротермального синтеза наноструктур WO_x / WS_2 в виде 1D и 2D нанобъектов. Исследована морфология поверхности образца, представляющего собой наностержни со средней длиной порядка 200 нм. Наноструктуры WO_x / WS_2 могут определять наличие паров изопропилового спирта, этанола и ацетона при комнатной температуре, следовательно, сенсорные слои не требуют нагревания, что удешевляет и упрощает производство газоаналитических приборов. Использование УФ-излучения в ряде случаев увеличивает отклик и уменьшает время отклика и восстановления.

Библиографический список:

1. **Dincer, C.** Disposable sensors in diagnostics, food, and environmental monitoring / C. Dincer, R. Bruch, E. Costa-Rama et al. // *Advanced Baterials*. – 2019. – V. 31. – I. 30. – Art. № 1806739. – 28 p. DOI: 10.1002/adma.201806739.
2. **Banga, I.** Recent advances in gas detection methodologies with a special focus on environmental sensing and health monitoring applications – a critical review / I. Banga, A. Paul, D.C. Poudyal et al. // *ACS Sensors*. – 2023. – V. 8. – I. 9. – P. 3307-3319. DOI: 10.1021/acssensors.3c00959.
3. **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.

4. **Li, Y.** Formaldehyde detection: SnO₂ microspheres for formaldehyde gas sensor with high sensitivity, fast response/recovery and good selectivity / Y. Li, N. Chen, D. Deng et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 238. – P. 264-273. DOI: 10.1016/j.snb.2016.07.051.
5. **Zhang, C.** Room temperature conductive type metal oxide semiconductor gas sensors for NO₂ detection / C. Zhang, Y. Luo, J. Xu, M. Debligny // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2019. – V. 289. – P. 118-133. DOI: 10.1016/j.sna.2019.02.027.
6. **Singh, A.** The recent development of metal oxide heterostructures based gas sensor, their future opportunities and challenges: A review / A. Singh, S. Sikarwar, A. Verma, B. Chandra Yadav // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2021. – V. 332. – Art. № 113127. – 22 p. DOI: 10.1016/j.sna.2021.113127.
7. **Mirzaei, A.** Metal oxide semiconductor nanostructure gas sensors with different morphologies / A. Mirzaei, H.R. Ansari, M. Shahbaz et al. // *Chemosensors*. – 2022. – V. 10. – I. 7. – Art. № 289. – 23 p. DOI: 10.3390/chemosensors10070289.
8. **Moon, Y.K.** Metal oxide gas sensors with Au nanocluster catalytic overlayer: toward tuning gas selectivity and response using a novel bilayer sensor design / Y.K. Moon, S.-Y. Jeong, Y.C. Kang, J.-H. Lee // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – V. 11. – I. 35. – P. 32169-32177. DOI: 10.1021/acsami.9b11079.
9. **Налимова, С.С.** Газочувствительные композитные наноструктуры на основе оксида цинка для детектирования паров органических растворителей / С.С. Налимова, З.В. Шомахов, К.В. Герасимова и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 678-687. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.678.
10. **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. – Вып. 2. – С. 105-118. DOI: 10.32603/1993-8985-2024-27-2-105-118.
11. **Korotcenkov, G.** Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges / G. Korotcenkov, B.K. Cho // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – V. 244. – P. 182-210. DOI: 10.1016/j.snb.2016.12.117.
12. **Xia, Y.** UV-activated WS₂/SnO₂ 2D/0D heterostructures for fast and reversible NO₂ gas sensing at room temperature / Y. Xia, L. Xu, S. He et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2022. – V. 364. – Art. № 131903. – 9 p. DOI: 10.1016/j.snb.2022.131903.
13. **Zhou, Y.** UV assisted ultrasensitive trace NO₂ gas sensing based on few-layer MoS₂ nanosheet–ZnO nanowire heterojunctions at room temperature / Y. Zhou, C. Gao, Y. Guo // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6. – I. 22. – P. 10286-10296. DOI: 10.1039/C8TA02679C.
14. **Рябко, А.** Сенсибилизация наностержней ZnO коллоидными квантовыми точками AgInS₂ для адсорбционных газовых сенсоров с фотоактивацией / А. Рябко, С. Налимова, Д. Мазинг и др. // *Журнал технической физики*. – 2022. – Т. 92. – Вып. 6. – С. 845-851. DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52514.15-22.
15. **Dong, C.** A review on WO₃ based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties / C. Dong, R. Zhao, L. Yao et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 820. – Art. № 153194. – 24 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153194.
16. **Luo, H.** Design of p-p heterojunctions based on CuO decorated WS₂ nanosheets for sensitive NH₃ gas sensing at room temperature / H. Luo, J. Shi, C. Liu et al. // *Nanotechnology*. – 2021. – V. 32. – № 44. – Art. № 445502. – 12 p. DOI: 10.1088/1361-6528/ac1800.
17. **Kumar, R.R.** Ultrasensitive and light-activated NO₂ gas sensor based on networked MoS₂/ZnO nanohybrid with adsorption/desorption kinetics study / R.R. Kumar, T. Murugesan, A. Dash et al. // *Applied Surface Science*. – 2021. – V. 536. – Art. № 147933. – 10 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147933.
18. **Doan, B.C.** Transition metal dichalcogenide hierarchical nanomaterials for chemiresistive-type gas sensors / B.C. Doan, S.S. Nalimova, N.A. Morozova, O.D. Zyryanova // *2024 Conference of Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EICon)*, 29-31 January 2024, Saint Petersburg, Russian Federation. – Saint Petersburg: IEEE Publ., 2024. – P. 536-539. DOI: 10.1109/EICon61730.2024.10468493.
19. **Kim, J.-H.** Synergistic effects of SnO₂ and Au nanoparticles decorated on WS₂ nanosheets for flexible, room-temperature CO gas sensing / J.-H. Kim, J.-Y. Kim, A. Mirzaei et al. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2021. – V. 332. – Art. № 129493. – 12 p. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129493.
20. **Sun, L.** A heterostructured WS₂/WSe₂ catalyst by heterojunction engineering towards boosting hydrogen evolution reaction / L. Sun, H. Xu, Z. Cheng et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V. 443. – Art. № 136348. – 7 p. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136348.
21. **Yan, M.** WO_{3-x} sensitized TiO₂ spheres with full-spectrum-driven photocatalytic activities from UV to near infrared / M. Yan, G. Li, C. Guo et al. // *Nanoscale*. – 2016. – V. 8. – I. 41. – P. 17828-17835. DOI: 10.1039/c6nr06767k.
22. **Schutte, W.J.** Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide / W.J. Schutte, J.L. De Boer, F. Jellinek

- // Journal of Solid State Chemistry. – 1987. – V. 70. – I. 2. – P. 207-209. DOI: 10.1016/0022-4596(87)90057-0.
23. **Gutiérrez, H.R.** Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS₂ monolayers / H.R. Gutiérrez, N. Perea-López, A.L. Elías et al. // Nano Letters. – 2013. – V. 13. – I. 8. – P. 3447-3454. DOI: 10.1021/nl3026357.
24. **Рябко, А.** Газочувствительность наноструктурированных покрытий на основе наностержней оксида цинка при комбинированной активации / А. Рябко, А. Бобков, С. Налимова и др. // Журнал технической физики. – 2022. – Т. 92. – Вып. 5. – С. 758-764. DOI: 10.21883/JTF.2022.05.52382.314-21.

References:

1. Dincer C., Bruch R., Costa-Rama E. et al. Disposable sensors in diagnostics, food, and environmental monitoring, *Advanced Materials*, 2019, vol. 31, issue 30, art. no. 1806739, 28 p. DOI: 10.1002/adma.201806739.
2. Banga I., Paul A., Poudyal D.C. et al. Recent advances in gas detection methodologies with a special focus on environmental sensing and health monitoring applications – a critical review, *ACS Sensors*, 2023, vol. 8, issue 9, pp. 3307-3319. DOI: 10.1021/acssensors.3c00959.
3. 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.
4. Li Y., Chen N., Deng D. et al. Formaldehyde detection: SnO₂ microspheres for formaldehyde gas sensor with high sensitivity, fast response/recovery and good selectivity, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, vol. 238, pp. 264–273. DOI: 10.1016/j.snb.2016.07.051.
5. Zhang C., Luo Y., Xu J., Debligny M. Room temperature conductive type metal oxide semiconductor gas sensors for NO₂ detection, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2019, vol. 289, pp. 118-133. DOI: 10.1016/j.sna.2019.02.027.
6. Singh A., Sikarwar S., Verma A., Chandra Yadav B. The recent development of metal oxide heterostructures based gas sensor, their future opportunities and challenges: A review, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2021, vol. 332, art. no. 113127, 22 p. DOI: 10.1016/j.sna.2021.113127.
7. Mirzaei A., Ansari H.R., Shahbaz M. et al. Metal oxide semiconductor nanostructure gas sensors with different morphologies, *Chemosensors*, 2022, vol. 10, issue 7, art. no. 289, 23 p. DOI: 10.3390/chemosensors10070289.
8. Moon Y.K., Jeong S.-Y., Kang Y.C., Lee J.-H. Metal oxide gas sensors with Au nanocluster catalytic overlayer: toward tuning gas selectivity and response using a novel bilayer sensor design, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, vol. 11, issue 35, pp. 32169-32177. DOI: 10.1021/acsami.9b11079.
9. Nalimova S.S., Shomakhov Z.V., Gerasimova K.V. et al. Gazochuvstvitel'nye kompozitnye nanostruktury na osnove oksida tsinka dlya detektirovaniya parov organicheskikh rastvoritelej [Gas-sensitive composite nanostructures based on zinc oxide for detecting organic solvent vapors], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 678–687. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.678. (In Russian).
10. 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).
11. Korotcenkov G., Cho B.K. Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, vol. 244, pp. 182-210. DOI: 10.1016/j.snb.2016.12.117.
12. Xia Y., Xu L., He S. et al. UV-activated WS₂/SnO₂ 2D/0D heterostructures for fast and reversible NO₂ gas sensing at room temperature, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, vol. 364, art. no. 131903, 9 p. DOI: 10.1016/j.snb.2022.131903.
13. Zhou Y., Gao C., Guo Y. UV assisted ultrasensitive trace NO₂ gas sensing based on few-layer MoS₂ nanosheet–ZnO nanowire heterojunctions at room temperature, *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, vol. 6, issue 22, pp. 10286-10296. DOI: 10.1039/C8TA02679C.
14. Ryabko A.A., Nalimova S.S., Mazing D.S. et al. Sensitization of ZnO nanorods by AgInS₂ colloidal quantum dots for adsorption gas sensors with light activation, *Technical Physics*, 2022, vol. 92, issue 6, pp. 717-722. DOI: 10.21883/TP.2022.06.54418.15-22.
15. Dong C., Zhao R., Yao L. et al. A review on WO₃ based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 820, art. no. 153194, 24 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153194.
16. Luo H., Shi J., Liu C. et al. Design of p-p heterojunctions based on CuO decorated WS₂ nanosheets for

- sensitive NH₃ gas sensing at room temperature, *Nanotechnology*, 2021, vol. 32, no. 44, art. no. 445502, 12 p. DOI: 10.1088/1361-6528/ac1800.
17. Kumar R.R., Murugesan T., Dash A. et al. Ultrasensitive and light-activated NO₂ gas sensor based on networked MoS₂/ZnO nanohybrid with adsorption/desorption kinetics study, *Applied Surface Science*, 2021, vol. 536, art. no. 147933, 10 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147933.
18. Doan B.C., Nalimova S.S., Morozova N.A., Zyryanova O.D. Transition metal dichalcogenide hierarchical nanomaterials for chemiresistive-type gas sensors, *2024 Conference of Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EICon)*, 29-31 January 2024, Saint Petersburg, Russian Federation. Saint Petersburg, IEEE Publ., 2024, pp. 536-539. DOI: 10.1109/EICon61730.2024.10468493.
19. Kim J.-H., Kim J.-Y., Mirzaei A. et al. Synergistic effects of SnO₂ and Au nanoparticles decorated on WS₂ nanosheets for flexible, room-temperature CO gas sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, vol. 332, art. no. 129493, 12 p. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129493.
20. Sun L., Xu H., Cheng Z. et al. A heterostructured WS₂/WSe₂ catalyst by heterojunction engineering towards boosting hydrogen evolution reaction, *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 443, art. no. 136348, 7 p. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136348.
21. Yan M., Li G., Guo C. et al. WO_{3-x} sensitized TiO₂ spheres with full-spectrum-driven photocatalytic activities from UV to near infrared, *Nanoscale*, 2016, vol. 8, issue 41, pp. 17828-17835. DOI: 10.1039/c6nr06767k.
22. Schutte W.J., de Boer J.L., Jellinek F. Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide, *Journal of Solid State Chemistry*, 1987, vol. 70, issue 2, pp. 207-209. DOI: 10.1016/0022-4596(87)90057-0.
23. Gutiérrez H.R., Perea-López N., Elías A.L. et al. Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS₂ monolayers, *Nano Letters*, 2013, vol. 13, issue 8, pp. 3447-3454. DOI: 10.1021/nl3026357.
24. 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*, 2022, vol. 92, issue 5, pp. 644-649. DOI: 10.21883/TP.2022.05.53683.314-21.

Original paper

Gas sensitivity of WO_x/WS₂ nanocomposites at room temperature under ultraviolet irradiation

Z.V. Shomakhov¹, S.S. Nalimova², O.D. Zyryanova², V.M. Kondratev^{3,4}, Z.Kh. Kalazhkov¹,
C.D. Bui², V.A. Moshnikov²

¹*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

²*Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg, Russia*

³*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia*

⁴*Alferov University, Saint Petersburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1060

Abstract: Currently, semiconductor gas sensors are of interest for various applications, including industry, medicine and environmental monitoring. One of the most important tasks in the sensor technology is to reduce the operating temperature of devices. In this paper, it is proposed to use WO_x/WS₂ nanostructures obtained by a hydrothermal method to solve this problem. The morphology, structure, and composition of the developed nanostructures were studied using scanning electron microscopy, reflected electron diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. It is shown that the nanostructures are formed by 1D and 2D nanoobjects with an average length of 200 nm and are nanocomposites consisting of tungsten oxide WO_x and tungsten disulfide WS₂. The study of sensory properties when exposed to isopropanol, ethanol and acetone vapors at room temperature was carried out. A reversible change in resistance is demonstrated when these gases appear in the atmosphere. Additionally, exposure to ultraviolet radiation during the measurement process leads to an increase in the response value and speed of the sensor layers in the case of interaction with isopropanol and ethanol vapors.

Keywords: gas sensors, room temperature, nanostructures, tungsten oxide, tungsten disulfide, nanocomposites.

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

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

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

Кондратьев Валерий Михайлович – младший научный сотрудник, центр фотоники и двумерных материалов, лаборатория функциональных наноматериалов, ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», младший научный сотрудник, лаборатория оптики гетерогенных структур и оптических материалов, ФГБУ ВО и Н «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова РАН»

Калажожов Замир Хамидбиевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики наносистем ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

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

Мошников Вячеслав Алексеевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры микро- и наноэлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

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

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

Oksana D. Zyryanova – 4th year student, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Valeriy M. Kondratev – Junior Researcher, Laboratory of Functional Nanomaterials, Moscow Institute of Physics and Technology, Junior Researcher, Laboratory of Optics of Heterogeneous Structures and Optical Materials, Alferov University

Zamir Kh. Kalazhokov – Ph. D., Docent, Department of Nanosystems Physics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

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

Vyacheslav A. Moshnikov – Dr. Sc., Professor, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Поступила в редакцию/received: 26.08.2024; после рецензирования/revised: 29.09.2024; принята/accepted 02.10.2024.