

**О. П. ПОСПЕЛОВ, Г. В. КАМАРЧУК, М. Д. САХНЕНКО, В. О. ГУДИМЕНКО, М. В. ВЕДЬ,  
І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, Ю. І. САЧАНОВА**

### **ТЕРНАРНИЙ СПЛАВ Co – Mo – W ЯК ЧУТЛИВИЙ МАТЕРІАЛ НАНОСТРУКТУРНОГО ГАЗОВОГО СЕНСОРА**

Створення газових сенсорів на основі точкових контактів суттєво поширює наукові і технічні можливості покращення метрологічних параметрів чутливих елементів. В ряду цих можливостей перспективним є використання новітніх газочутливих матеріалів, зокрема, тернарних металевих сплавів. До складу тернарного сплаву Co – Mo – W входять метали, які широко відомі у газовій сенсоріці, але завдяки синергетичним ефектам, які виникають при електролітичному сплавоутворенні, варто очікувати посилення специфічних поверхневих властивостей синтезованих матеріалів. З метою розробки заходів медичної діагностики вивченню підлягала суміш газів, яку видихає людина. При дії цього біологічного матеріалу на точковий контакт, матеріалом каналу провідності якого був сплав Co – Mo – W, отримували відгуки у вигляді складних залежностей опору у часі з високим рівнем відтворюваності. Результат дає перспективу використання системи в діагностичних цілях. Другим об'єктом вивчення був газоподібний водень. Дослідження поведінки точкового контакту, створеного на базі сплаву Co – Mo – W, у середовищі цього газу дозволяють зробити висновок про можливість застосування сплаву для розробки сигналізатора вибухонебезпечних концентрацій водню. В цілому отримані дані свідчать про здатність точкових контактів на базі сплаву, який досліджувався, показувати високу чутливість як до газоподібного водню, так і до окремих хімічних речовин складних газових сумішей.

**Ключові слова:** тернарні сплави, газова сенсорика, точковий контакт, медична діагностика, газоподібний водень.

**А. П. ПОСПЕЛОВ, Г. В. КАМАРЧУК, Н. Д. САХНЕНКО, В. А. ГУДИМЕНКО, М. В. ВЕДЬ,  
И. Ю. ЕРМОЛЕНКО, Ю. И. САЧАНОВА**

### **ТЕРНАРНИЙ СПЛАВ Co-Mo-W КАК ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ НАНОСТРУКТУРНОГО ГАЗОВОГО СЕНСОРА**

Создание газовых сенсоров на основе точечных контактов существенно расширяет научные и технические возможности улучшения метрологических параметров чувствительных элементов. В ряду этих возможностей перспективным является использование новых газочувствительных материалов, в частности, тернарных металлических сплавов. В состав тернарного сплава Co – Mo – W входят металлы, которые широко известны в газовой сенсорике, но благодаря синергетическим эффектам, возникающим при электролитическом сплавообразовании, можно ожидать усиления специфических поверхностных свойств синтезированных материалов. С целью разработки средств медицинской диагностики изучалась смесь газов, выдыхаемых человеком. При действии этого биологического материала на точечный контакт, материалом канала проводящего мости которого был сплав Co – Mo – W, получали отклики в виде сложных зависимостей сопротивления от времени с высоким уровнем воспроизводимости. Результат дает перспективу использования системы в диагностических целях. Вторым объектом изучения был газообразный водород. Исследования поведения точечного контакта, созданного на базе сплава Co – Mo – W, в среде этого газа позволяют сделать вывод о возможности использования сплава для разработки сигнализатора взрывоопасных концентраций водорода. В целом, полученные данные свидетельствуют о способности точечных контактов на базе исследуемого сплава показывать высокую чувствительность как по отношению к водороду, так и по отношению к отдельным веществам сложных газовых смесей.

**Ключевые слова:** тернарные сплавы, газовая сенсорика, точечный контакт, медицинская диагностика, газообразный водород.

**O. P. POSPELOV, G. V. KAMARCHUK, N. D. SAKHNENKO, V. A. GUDIMENKO, M. V. VED',  
I. YU. YERMOLENKO, YU. I. SACHANOVA**

### **TERNARY ALLOY Co-Mo-W AS A SENSITIVE MATERIAL OF A NANOSTRUCTURED GAS SENSOR**

The creation of gas sensors based on point contacts significantly expands the scientific and technical possibilities for improving the metrological parameters of sensitive elements. Among these possibilities, the use of new gas-sensitive materials, in particular, ternary metal alloys, is promising. The composition of the ternary alloy Co - Mo - W includes metals that are widely known in gas sensorics, but due to the synergistic effects arising from electrolytic alloying, we can expect an increase in the specific surface properties of the synthesized materials. In order to develop medical diagnostic tools, breath gas was studied. Under the action of this biological material on a point contact, the material of the conduction channel of which was the Co – Mo – W alloy, received responses in the form of complex dependences of resistance on time with a high level of reproducibility. The result gives the prospect of using the system for diagnostic purposes. The second object of study was gaseous hydrogen. Studies of the behavior of a point contact created on the basis of Co-Mo-W alloy in the medium of this gas allow us to conclude that the alloy can be used to develop an indicator of explosive hydrogen concentrations. In general, the obtained data indicate the ability of point contacts based on the alloy to exhibit high sensitivity both to hydrogen and to individual substances of complex gas mixtures.

**Keywords:** ternary alloys, gas sensorics, point contact, medical diagnostics, gaseous hydrogen.

**Вступ.** Газова сенсорика відіграє значну роль у розвитку багатьох галузей науки і промисловості. Вирішальне значення у функціонуванні сенсорів цього класу мають процеси, які перебігають на газочутливій поверхні. Тому особливо перспективними можуть вважатися такі структури, властивості яких в значній мірі залежать від стану поверхні. Саме такі властивості можуть бути надані будь-якому матеріалу завдяки використанню розмірних ефектів. З цього витикає доцільність розробки чутливих

елементів, які представлені наноструктурами. Одним з найбільш прийнятних у цьому сенсі утворень є точковий контакт Янсона – наноструктура, яка виникає у місці зіткнення двох масивних провідників [1]. Канал провідності точкового контакту має розміри, які можна зіставити з розмірами атома, а високовпорядкована структура, яка виникає при бездефектному зіткненні, забезпечує проліт носія заряду – електрона, без розсіювання енергії на фонах (т.зв. балістичний режим). Відкриття точко-

во-контактного газочутливого ефекту [2, 3] призвело до створення надчутливих наносенсорів, які суттєво перевершують за своїми параметрами аналоги сьогодення. Природно, що подальше підвищення рівнів метрологічних параметрів точково-контактних сенсорів можливе завдяки використанню новітніх газочутливих матеріалів.

З точки зору технологічності виготовлення чутливих елементів і доступності процесів створення матеріалів найбільш привабливими є електрохімічні прийоми. Електричні характеристики легко піддаються тонкому корегуванню і забезпечують безперервний контроль технологічних параметрів процесів, які перебігають при електрохімічному синтезі. З урахуванням того, що до найбільш широко відомих металів, які використовують в сенсорній техніці, належать вольфрам і молібден [4], привабливим є дослідження газової чутливості матеріалу з одночасним певним вмістом обох цих металів. Розроблена технологія нанесення тернарних покриттів на електропровідні підкладки [5,6] та володіння прийомами створення точкових контактів Янсона [1] дають змогу реалізувати таке дослідження.

**Методика вимірювань.** В роботі для створення точкових контактів використовувався метод «голка-ковадло» [7], в якому один електрод (ковадло) статично закріплений в спеціальному тримачі, в той час як голка фіксується у рухомому штативі і може пересуватися уздовж вісі. Контакт створюється під час торкання заточеного кінця голки до плоскої поверхні протилежного електроду.

Електроди виготовлялись з використанням мідної підкладки. У методі «голка-ковадло» сплав електролітичним шляхом наносився на мідну фольгу товщиною 0,5 мм (ковадло) і на вістря, яке було сформовано на кінці мідного дроту діаметром 0,22 мм. При реалізації методу зсуву використовувався мідний дріт, який був електрохімічно вкритий відповідним сплавом.

Для осадження сплавів було використано такий склад реактивів (на 100 мл розчину):  $\text{CoSO}_4$  – 5,622 г;  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – 3,87 г;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  – 2,638 г;  $\text{Cit}$  – 5,1628 г;  $\text{P}i_0$  – 13,3 г. Особливість виготовлення розчину для нанесення газочутливого шару на мідну підкладку полягала в наступному. Кожний компонент окремо розчинювався у дистильованій воді при 60 °С, і потім відбувалось їх змішування у відповідних пропорціях. Щільність струму осадження сплаву дорівнювала 2 А/дм<sup>2</sup>. Процес тривав від 40 до 60 хвилин при температурі 55 – 60 °С. В якості матеріалу аноду використовувався кобальт.

Для створення точкових контактів у конфігурації «голка – ковадло» задіяли спеціальний пристрій, який забезпечував можливість тонкого регулювання відстані між електродами. Електрод у формі голки було вмонтовано в пристрій з застосуванням демпфера у вигляді пружини, щоб зменшити ймовірність можливого руйнування контакту від надмірного притискання голки до ковадла. Точковий контакт утворювався в місці торкання голки до поверхні плоского протилежного електроду. (Рис. 1).

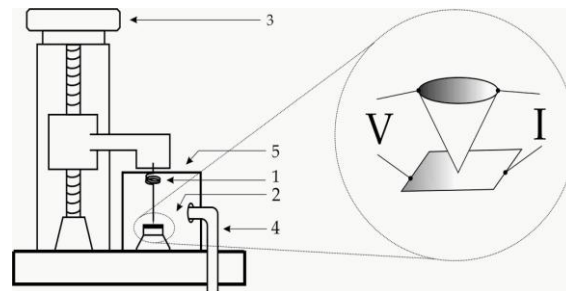


Рис. 1 – Схематичний вигляд приладу для створення точкових контактів у конфігурації «голка-ковадло»: 1 – демпфер; 2 – електродна система; 3 – лімб обертання; 4 – трубка для подачі газу; 5 – робоча камера

Для реєстрації зміни опору точкового контакту в процесі впливу на нього досліджуваного газового середовища було задіяно чотиризондовий метод.

Реєстрація сигналів відбувалась за допомогою спеціальної установки (Рис. 2).

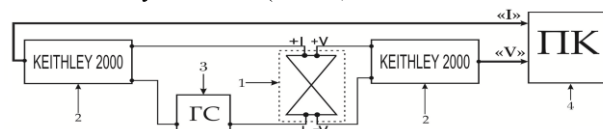


Рис. 2 – Блок-схема експериментальної установки для реєстрації вихідних сигналів: 1 – точковий контакт; 2 – цифрові мультиметри «KEITHLEY 2000»; 3 – генератор струму; 4 – комп'ютер для реєстрації

Через точковий контакт (1) проходив постійний струм, який лінійно розгортався генератором (3) і подавався в струмовий ланцюг. Падіння напруги, що є пропорційним величині опору сенсора, реєструвалось у потенційному ланцюзі. Пристроями, які реєструють в каналах вимірювання, були цифрові мультиметри «KEITHLEY 2000» (2). Цифрові дані з обох каналів надходили на персональний комп'ютер (4).

Дослідженню газової чутливості підлягали дві субстанції: суміш газів, яку видихає людина, і газоподібний водень.

**Результати та їх обговорення.** Суміш газів, яку видихає людина, складається з понад 2000 газоподібних компонентів. Ця суміш є одним з найскладніших об'єктів для сенсорних досліджень. В той же час прикладені зусилля виправдовує безсуперечна цінність результатів, які отримують науковці, що займаються цією проблемою. Це обумовлено тим, що суміш газів, яку видихає людина, достатньо повно репрезентує поточний стан метаболізму, що становить основу неінвазивної медичної діагностики на ранніх стадіях захворювань [8]. Різні компоненти газової суміші, яка видихається, є маркерами певних станів організму людини, тому отримані результати стосовно зміни електричної провідності точкових контактів під впливом цього газового середовища мають велику цінність при подальшій розробці портативних діагностичних пристроїв [9].

Експерименти показали, що складний біологічний матеріал, яким є суміш газів, що видихає людина,

найбільш ефективно відбиває свої особливості при застосуванні інструменту для спостереження у вигляді точкових гетероконтактів з металевим характером провідності. Це може бути обумовлено оригінальною природою цих наноструктур, які дозволяють формувати необхідний режим протікання струму за рахунок електроду з високою провідністю [10], яким у нашому випадку є мідь. Ця властивість проявляється завдяки співвідношенням швидкостей електронів на рівні Фермі в контактуючих електродах гетероконтактів. Інший електрод (Co-Mo-W) може бути переважно відповідальним за газочутливі властивості [3]. Під час дослідження електропровідності точкових контактів на основі сплаву Co-Mo-W контакти демонстрували оригінальну залежність електричного опору в часі, яка відтворює спектральну картину взаємодії точкового контакту з газовою сумішшю, проявляючи на кривих відгуку складну немонотонну структуру. Приклади результатів, отриманих під час проведених досліджень, приведені на рис. 3. Треба відзначити високий рівень відтворюваності кривих відгуку для певного волонтера і вважати цю характеристику за метаболічний профіль, який може змінюватись при появі розладів у стані здоров'я людини. Це дозволяє використовувати ці відгуки для розробки медичних діагностичних засобів.

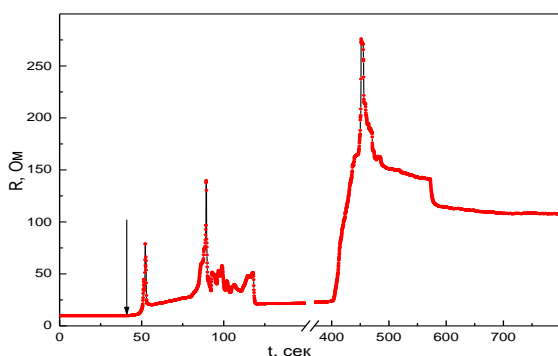


Рис. 3 – Відгук точкового гетероконтакту Cu/Co-Mo-W на дію газу, який видихає людина. Стрілка показує початок дії газу впродовж 20 сек. Опір контакту у рівноважному стані до початку впливу газу  $R_0 = 12$  Ом;

Другим об'єктом для досліджень був газоподібний водень. Актуальність таких робіт базується на тому, що з одного боку цей газ не має смаку та запаху, а з іншого – водень є вкрай вибухонебезпечним при певних умовах та у присутності кисню, який є одним з головних компонентів атмосфери. Тому дуже важливо контролювати процеси на підприємствах, які можуть супроводжуватися витокami цього газу, зокрема, на таких потужних виробництвах, як атомні станції. Під час роботи реакторів можливі надлишкові витoki водню, що може призвести до вибухів та руйнування енергоблоків з глобальними катастрофічними наслідками.

У проведених експериментах по дослідженню впливу водню на точковий контакт газ-агент додавався коротким імпульсом до комірки, в якій знаходився створений за методом «голка-ковадло» гетероконтакт Cu/Co-Mo-W. На Рис. 4 приведена характерна залежність електричної провідності точкових контактів під впливом водню від часу експозиції.

Адсорбція водню на поверхні каналу провідності точкового контакту призводить до зростання його електричного опору. Оскільки точковий контакт знаходиться в закритій комірці, подальша взаємодія з оточуючим його газовим середовищем, що містить водень, призводить до подальшого тривалого в часі ступінчато-подібного падіння електропровідності. Тривалість у часі процесів зміни електропровідності, а також її ступінчато-подібне зростання свідчать про наявність незворотних процесів при взаємодії водню та потрійного сплаву. У зв'язку з цим можливо припустити, що опір контакту збільшується внаслідок формування гідридів металів з низьким рівнем електропровідності, а також виникнення дефектів кристалічної структури підґраток металів при дифузії молекул водню в об'єм каналу провідності. Оскільки означена методика експерименту не дозволяла забезпечити релаксаційні процеси (заміну газового середовища, що досліджувалось, на нейтральне), було проведено експерименти, в яких точковий контакт знаходився в потоці нейтрального з боку сенсорки газу – в аргоні. В ході експерименту на наноструктуру діяли порціями водню, які в певний момент додавались до основного потоку газу і мали контрольовану в часі тривалість впливу. За таких умов проведення експерименту була можливість також оцінити і регулювати концентрацію газу-агенту.

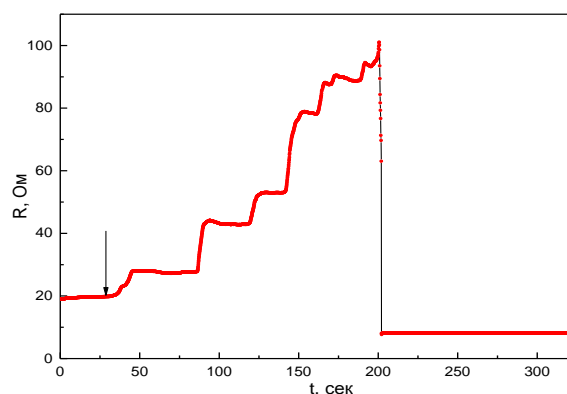


Рис. 4 – Відгук точкового контакту Cu/Co-Mo-W на дію водню концентрацією 0,1 об'ємних відсотка. Стрілка показує початок дії імпульсу газу. Опір контакту у рівноважному стані до початку впливу газу  $R_0 = 20$  Ом.

Приклад реакції мікроконтакту Co-Mo-W/Co-Mo-W на вплив імпульсу водню концентрацією 0,1 об'ємних відсотка наведено на рис. 5. Зміна умов проведення експериментів не вплинула на характер поведінки електропровідності точкових контактів. В зазначених умовах наноструктура також демонструвала тривалу зміну електропровідності на багато порядків, а також наявність східчато-подібних змін, що свідчить про наявність повільних процесів взаємодії молекул водню та матеріалу, що складає точковий контакт. Слід звернути увагу на відсутність повної релаксації електропровідності точкового контакту до рівноважного стану. Вочевидь, це пов'язано з наявністю хімічної взаємодії водню з матеріалом каналу провідності точкового контакту.

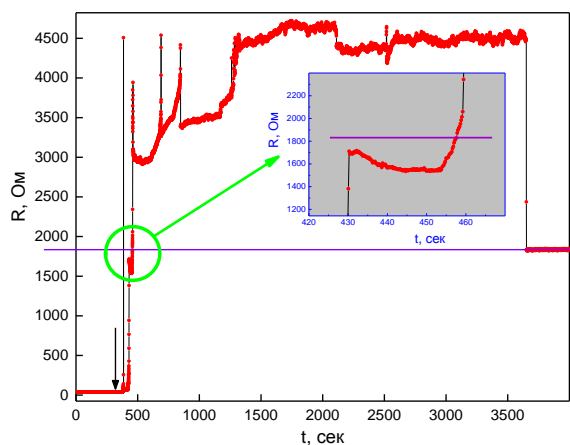


Рис. 5 – Відгук точкового контакту Co–Mo–W/Co–Mo–W на дію водню в потоці аргону. Стрілка показує початок періоду дії газу тривалістю 20 сек. На вставці показаний один із проміжків східчатої зміни провідності контакту. Опір контакту у рівноважному стані  $R_0 = 39 \text{ Ом}$

**Висновок.** Таким чином, результати експериментів показали, що електропровідність точкових контактів на основі потрійного сплаву суттєво змінюється як при дії суміші газів, яку видихає людина, так і в атмосфері газоподібного водню. Це вказує на те, що електрохімічно синтезований потрійний сплав Co–Mo–W може бути ефективно використаний як матеріал чутливого елемента сенсора, на базі якого доцільною є розробка неінвазивної медичної діагностики стану здоров'я живих істот. Крім того, тернарний сплав, який досліджувався, може забезпечити ефективну дію сигналізатора водню в точково-контактній архітектурі. Такий сигналізатор може бути застосований в пристроях, що запобігають досягненню вибухонебезпечних концентрацій водню в атомній і космічній техніці,

машинобудівній, хімічній, паливній, металургійній і ін. галузях промисловості. В результаті проведених досліджень отримані дані, які свідчать про те, що створені за специфічною методикою сенсорні пристрої на основі точкових контактів здатні показувати високу чутливість як до різних хімічних речовин складної газової суміші, так і до газоподібного водню.

#### Список літератури

1. Yu G. Naidyuk, I. K. Yanson, Point-Contact Spectroscopy, Springer-Verlag, New York, 2004.
2. Kamarchuk G. V., Pospelov O. P., Yermenko A. V., Faulques E., Yanson I. K., Point-Contact Sensors: New Prospects for a Nanoscale Sensitive Technique. *Europhys. Lett.*, 2006. 76(4): p. 575–581.
3. Kamarchuk G. V., Kolobov I. G., Khotkevich, A.V., Yanson, I.K., Pospelov, A.P., Levitsky, I.A., and Euler, W.B., New chemical sensors based on point heterocontact between single wall carbon nanotubes and gold wires. *Sensors and Actuators B*, 2008. 134(2): p. 1022–1026.
4. G. Wiegler, *Gasmestechnik in Theorie und Praxis*. 2016, Springer Vieweg –Verlag: Wiesbaden. 1308.
5. A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', I. Yu. Ermolenko, and N. D. Sakhnenko Electrochemical Deposition of Fe–Mo–W Alloy Coatings from Citrate Electrolyte Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2016, Vol. 52, No. 1, pp. 43–49.
6. A. V. Karakurkchi, M. V. Ved', N. D. Sakhnenko, I. Yu. Yermolenko, S. I. Zyubanov, Z. I. Kolupayeva. Functional properties of multicomponent galvanic alloys of iron with molybdenum and tungsten *Funct. Mater.*, 2015; Vol. 22, No 2, pp. 181–187.
7. A. V. Khotkevich and I. K. Yanson, *Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals*. 1995, Boston/Dordrecht/London: Kluwer Academic Publishers. 168.
8. Amann and D. Smith, eds. *Volatile biomarkers: non-invasive diagnosis in physiology and medicine*. 2013, Elsevier: Amsterdam. 570.
9. Kamarchuk G. V., Pospelov A. P., Kushch I.G., *Sensors for exhaled gas analysis: an analytical review*, in *Volatile biomarkers: non-invasive diagnosis in physiology and medicine*, A. Amann and D. Smith, Editors. 2013, Elsevier: Amsterdam. p. 265–300.
10. R. I. Shechter and I. O. Kulik, *Phonon spectroscopy in heterocontacts*. *Low Temperature Physics.*, 1983. 9(1): p. 46–55.

#### Відомості про авторів / About the Authors

**Поспелов Олександр Петрович (Pospelov Olexandr Petrovych)** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, доцент кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри фізичної хімії, Харків; тел.: (057) 707-66-27, e-mail: apetrovych@gmail.com.

**Камарчук Геннадій Васильович (Kamarchuk Gennadij Vasylyovych)** – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАНУ, завідувач відділу Спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів, Харків, тел. (057) 341-09-18, e-mail: kamarchuk@ilt.kharkov.ua.

**Сахненко Микола Дмитрович (Sakhnenko Nikolay Dmytrovych)** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, Харків, тел.: (057) 707-63-27, e-mail: sahnenko@kpi.kharkov.ua.

**Гудименко Василь Олександрович (Gudimenko Vasilii Alexandrovich)** - Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАНУ, молодший науковий співробітник відділу Спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів, Харків, тел. (057) 341-09-18, e-mail: gudimenko@ilt.kharkov.ua.

**Ведь Марина Віталіївна (Ved' Maryna Vitaliyivna)** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Харків; тел.: (057) 707-61-04, e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua.

**Ермоленко Ірина Юрївна (Yermolenko Irina Yurievna)** – кандидат технічних наук, Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник, Харків; тел.: (063) 417-35-44, e-mail: kirilescha72@gmail.com.

**Сачанова Юлія Іванівна (Sachanova Yulia Ivanovna)** – Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник, Харків; тел.: (095) 854-75-94, e-mail: sachanova@kpi.kharkov.ua.