



# СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ОЛОВА РАСПЫЛИТЕЛЬНЫМ ПИРОЛИЗОМ В ПЛАМЕНИ ДЛЯ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

## SYNTHESIS OF ULTRAFINE TIN DIOXIDE BY FLAME SPRAY PYROLYSIS FOR INKJET PRINTING OF SENSITIVE ELEMENTS OF GAS SENSORS

М.Д.Андреев<sup>1</sup>, студент, В.А.Ковалев<sup>1</sup>, студент, В.В. Амеличев<sup>1</sup>, к.т.н., начальник отдела, (ORCID: 0000-0002-4204-2626), С.С.Генералов<sup>2</sup>, начальник лаборатории, А.В.Николаева<sup>2</sup>, мл. науч. сотр., С.А.Поломошнов<sup>2</sup>, к.т.н., доцент, начальник лаборатории, А.М.Гаськов<sup>1</sup>, д.х.н., профессор, В.В.Кривецкий<sup>1</sup>, к.х.н., ст. науч. сотр., (ORCID: 0000-0002-2247-9388) / vkrivetsky@inorg.chem.msu.ru

M.D.Andreev<sup>1</sup>, student, V.A.Kovalyov<sup>1</sup>, student, V.V.Amelichev<sup>1</sup>, Cand. of Sc. (Technical), Head of Department, S.S.Generalov<sup>2</sup>, Head of Laboratory, A.V.Nikolaeva<sup>2</sup>, Junior Researcher, S.A.Polomoshnov<sup>2</sup>, Cand. of Sc. (Technical), Docent, Head of Laboratory, A.M.Gaskov<sup>1</sup>, Doct. of Sc. (Chemical), Prof., V.V.Krivetskiy<sup>1</sup>, Cand. of Sc. (Chemical), Senior Researcher

УДК 681.586.7, 53.087.92, DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.5.276.283

Получено: 12.09.2020 г.

Методом струйной печати из устойчивых суспензий на поверхности МЭМС-структур с микронагревателем сформированы толстопленочные слои на основе нанокристаллического SnO<sub>2</sub> с равномерной пористой структурой. Описаны параметры газовой чувствительности полученных материалов.

Inkjet printing of stable suspensions on top of the MEMS structures with micro-heater has been used for thick film layer formation on the basis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> with uniform porous structure. Gas sensitivity of the obtained materials is described.

### ВВЕДЕНИЕ

Химические газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов привлекают большой интерес за счет комбинации их характеристик – высокой чувствительности, возможности длительной непрерывной работы. Использование МЭМС-структур в основе конструкции таких сенсоров обеспечивает низкое энергопотребление, миниатюрность и малую стоимость, что открывает перспективы широкого применения

в массовых потребительских устройствах [1]. Ключевым вопросом при изготовлении таких сенсоров оказывается процесс совмещения газочувствительного металлооксидного слоя, обладающего развитой поверхностью, и интегральных структур, создаваемых с использованием планарных технологий интегральных микросхем [2]. Одним из возможных решений является осаждение толстопленочных элементов через теневую маску непосредственно в ходе получения

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет / Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry.

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Научно-производственный комплекс "Технологический центр" / Scientific-Manufacturing Complex "Technological Centre".



оксидов [3]. Однако к недостаткам такого подхода стоит отнести сложную процедуру совмещения подложки и трафарета, делающую экономически оправданной изготовление только больших партий сенсоров. Кроме того, стоит отметить относительно высокие потери активного вещества при нанесении и возможные ограничения проведения постсинтетической обработки газочувствительного материала, связанные с конструкцией МЭМС-кристалла.

В качестве альтернативного подхода в последние годы активно рассматривается применение метода струйной микропечати при изготовлении полупроводниковых газовых сенсоров [4, 5]. Отдельными научными группами ведется поиск подходов к получению всех функциональных элементов сенсоров таким образом [6], однако наибольший интерес наблюдается именно с точки зрения формирования газочувствительного элемента на поверхности МЭМС-кристалла с микронагревателем, выполненных по микроэлектронной технологии [7-10]. Отличием такого подхода является универсальность с точки зрения

наносимого полупроводникового материала – его химического состава и структуры, возможность применения метода как при изготовлении малых партий и даже единичных сенсоров, так и при массовом подходе для серийного производства. Отдельно стоит отметить отсутствие потерь активного вещества в процессе его нанесения.

Наибольшую сложность при реализации метода струйной печати металлооксидных полупроводниковых слоев представляет изготовление чернил – устойчивых суспензий частиц полупроводникового материала, обладающих необходимыми параметрами вязкости и поверхностного натяжения. Устойчивость подобных суспензий определяется как размерами зерен полупроводниковых оксидов, так и величиной их агломератов, формируемых в процессе термической обработки на стадии получения материала. Часто, особенно в случае получения химически модифицированных, легированных оксидных материалов для газовых сенсоров, требуется проведение отжига таких материалов при температурах порядка 500 °C и выше, что приводит к росту частиц и укрупнению

## INTRODUCTION

Metal oxide semiconductor gas sensors attract great interest due to the combination of their characteristics – high sensitivity, the possibility of long-term continuous operation. The use of MEMS structures in the design of such sensors provides low power consumption, miniaturization and low cost, which opens up prospects for wide application in mass consumer devices [1]. The key issue in the manufacture of such sensors is the process of assembly of a high surface area gas-sensitive metal oxide layer with an integrated structures manufactured using planar integrated circuit technologies [2]. One possible solution is the deposition of thick-film elements through a shadow mask directly during the synthesis of oxides [3]. However, the disadvantages of this approach include a sophisticated procedure of the substrate and the mask alignment, which makes

it economically feasible to manufacture only large batches of sensors. In addition, it is worth noting the relatively high losses of the active substance during deposition and possible limitations of post-synthetic processing of gas-sensitive material associated with the design of the MEMS crystal.

In recent years, the use of the inkjet printing method in the manufacture of semiconductor gas sensors has been actively considered as an alternative approach [4, 5]. Some scientific groups are searching for approaches to manufacture all the functional elements of sensors in this way [6], but the greatest interest is observed particularly in the formation of a gas-sensitive element on the surface of MEMS crystal with a microheater manufactured via microelectronic technology [7-10]. The distinct feature of this approach is the versatility in terms of the applied semiconductor material – its chemical

composition and structure, the possibility to use it in the manufacture of small batches and even single sensors, and the scalability of the approach for mass production. It is also worth noting the absence of losses of the active substance during its deposition.

The greatest challenge of metal oxide semiconductor layers ink-jet printing is the production of the inks – stable suspensions of semiconductor material particles with the necessary parameters of viscosity and surface tension. The stability of such suspensions is determined both by the size of the grains of semiconductor oxides and the size of their agglomerates formed during heat treatment at the stage of material synthesis. Often, especially in the case of chemically modified, doped oxide materials synthesis for gas sensors, it is necessary to anneal such materials at temperatures of the order of 500 °C or



агломератов. В этом случае нередко последующее проведение длительного высокоэнергетического помола в планетарной мельнице [11, 12], призванного уменьшить размеры агломератов, однако этот процесс сопряжен с потерями активного вещества и риском внесения нежелательных примесей. Альтернативным подходом могут быть получение высокодисперсных материалов в ходе синтеза с применением разрушаемых в последствии темплотов и применение полимерных диспергаторов для стабилизации суспензий [13], однако это существенно удорожает получение газочувствительных материалов и усложняет процесс печати.

В связи с этим перспективным выглядит процесс получения металлооксидных материалов для газовых сенсоров методом распылительного пиролиза в пламени [14]. Данный подход позволяет получать оксиды металлов в нанокристаллическом состоянии с низкой степенью агломерации зерен, обеспечивает гомогенное распределение легирующих элементов и равномерное распределение модификаторов по поверхности зерен [15]. В данной работе продемонстрировано изготовление и испытание свойств полупроводникового газового сенсора на основе МЭМС-кристалла с микронагревательным элементом и толстопленочным пористым чувствительным элементом из нанокристаллического  $\text{SnO}_2$ , нанесенного методом струйной микропечати из устойчивой суспензии. Суспензия получена взвешиванием  $\text{SnO}_2$ , полученного методом распылительного пиролиза в пламени, в этиленгликоле с помощью простой ультразвуковой обработки.

higher, which leads to the growth of particles and consolidation of agglomerates. In this case long-term high-energy ball milling is often used [11, 12], which is aimed to reduce the size of agglomerates. However, this process is associated with the losses of the active substance and the risk of undesirable impurities introduction. An alternative approach consists in obtaining of highly dispersed materials during synthesis with the use of expendable templates and the use of polymer dispersants to stabilize suspensions [13], but this significantly increases the cost of obtaining gas-sensitive

materials and complicates the printing process.

In this regard, the metal oxide materials synthesis for gas sensor application by flame spray pyrolysis is promising [14]. This approach allows to obtain metal oxides in the nanocrystalline form with a low degree of grain agglomeration, provides a homogeneous distribution of doping elements and a uniform distribution of modifiers over the grain surface [15]. The present paper demonstrates the manufacturing and testing of properties of a semiconductor gas sensor based on a MEMS crystal with micro-heating structure

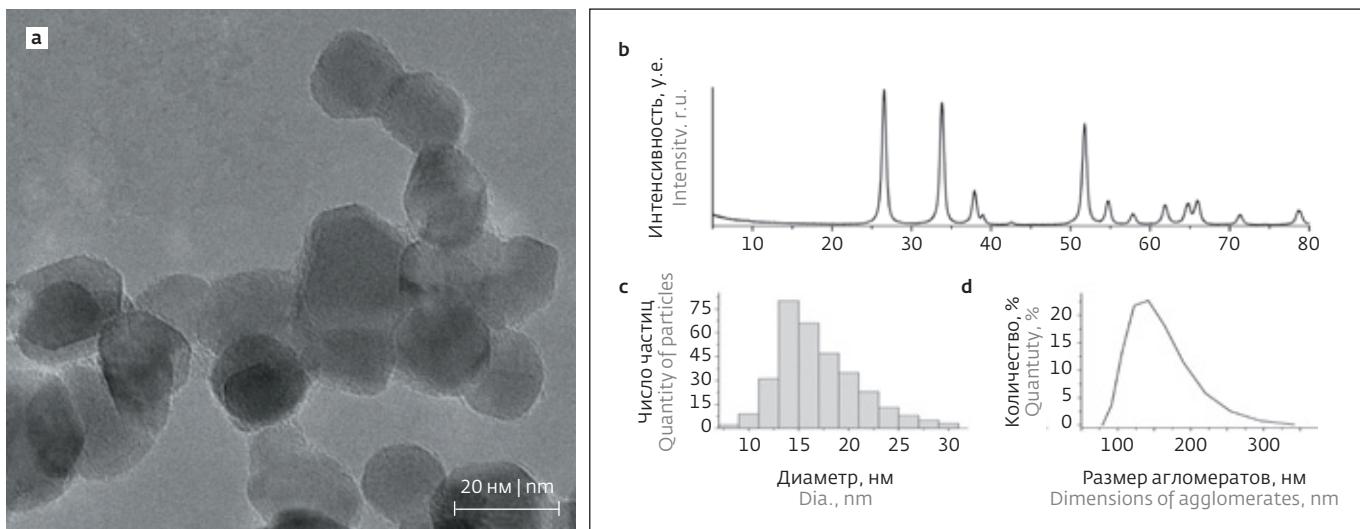
## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ультрадисперсный нанокристаллический  $\text{SnO}_2$  был синтезирован методом распылительного пиролиза в пламени [16]. Полученный порошок после синтеза был отожжен при 500 °C в течение 24 ч на воздухе. Полученный материал исследовался методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku D/MAX-2500 (Rigaku, Япония). Область когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывалась по формуле Шеррера. Размер и морфология нанокристаллов изучались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа Libra 200MC (Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 200 кВ на CCD-камеру Ultra Scan 4000 (Gatan, США). Анализ изображений проводился с помощью программного пакета ImageJ. Размеры агломератов частиц оценивались методом динамического рассеяния света на анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Analytical, Великобритания). Величина удельной площади поверхности определялась по методу низкотемпературной адсорбции азота с расчетом по модели БЭТ с помощью прибора ChemiSorb 2750 (Micromeritics, США). Суспензия для печати чувствительных слоев была приготовлена методом ультразвуковой обработки в ванне Elmasonic S15H (Elma, Германия) в течение 1 ч при комнатной температуре. Для приготовления суспензии использовали 50 мг отожженного порошка  $\text{SnO}_2$ , взвешенного в смеси этиленгликоля с водой в соотношении 9 : 1.

with a thick-film porous sensing element made of nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  deposited by the method of inkjet micro-printing from a stable suspension. The suspension was obtained by suspending of  $\text{SnO}_2$  obtained by flame spray pyrolysis in ethylene glycol using a simple ultrasonic treatment.

## METHODS AND MATERIALS

Ultrafine nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  has been synthesized by flame spray pyrolysis [16]. The resulting powder after synthesis was annealed at 500 °C for 24 hours in air. The obtained material was studied by X-Ray diffraction (XRD) with the



**Рис.1. Морфология и размеры нанокристаллов синтезированного SnO<sub>2</sub> (а); рентгеновская дифрактограмма порошка полученного материала (б); распределение кристаллических зерен материала по размеру (с); распределение агломератов наночастиц по размеру (д)**

**Fig.1. Morphology and sizes of synthesized SnO<sub>2</sub> nanocrystals (a); X-ray diffraction pattern of the powder of the obtained material (b); distribution of crystalline grains of the material by size (c); distribution of agglomerates of nanoparticles by size (d)**

Нанесение чувствительного слоя производилось с использованием пьезоэлектрического микродиспенсера NanoTip-HV (Gesim, Германия). Частота, продолжительность и амплитуда импульсов – 20 Гц, 40 мкс, 60 В соответственно. Рассчитанная масса наносимого сухого вещества составила 100 нг. Нанесение суспензии проводилось на изготовленные кремниевые МЭМС-кристаллы размером 2 × 2 мм. Конструкция

МЭМС-кристалла содержит в центральной области тонкую (~1,5 мкм) диэлектрическую мембрану, на которой располагаются электрически изолированные друг от друга металлические тонкопленочные нагревательный элемент и платиновые электроды. После нанесения связующее вещество удалялось путем плавного нагрева с помощью нагревательного элемента до температуры 400 °C. Для формирования

use of Rigaku d/MAX-2500 diffractometer (Rigaku, Japan). The grain size was calculated using the Scherrer formula. The size and morphology of nanocrystals were studied by transmission electron microscopy (TEM) using a Libra 200 mc microscope (Zeiss, Germany) at an accelerating voltage of 200 kV with an Ultra Scan 4000 CCD camera (Gatan, USA). Image analysis was performed using the ImageJ software package. The sizes of particle agglomerates were estimated by dynamic light scattering technique on the Malvern Zetasizer Nano ZS analyzer (Malvern

Analytical, great Britain). The specific surface area was determined by the method of low-temperature nitrogen adsorption and the BET model calculation using the Chemisorb 2750 device (Micromeritics, USA). The suspension for printing of gas sensitive layers was prepared by ultrasonic treatment in an Elmasonic s15h bath (Elma, Germany) for 1 hour at room temperature. To prepare the suspension, 50 mg of annealed SnO<sub>2</sub> powder were suspended in a mixture of ethylene glycol and water in a 9:1. The sensitive layer was deposited using a piezoelectric

micro-dispenser NanoTip-HV (Gesim, Germany). The frequency, duration, and amplitude of the pulses are 20 Hz, 40μs, and 60 V, respectively. The calculated mass of the applied dry matter was 100 ng. The deposition was made on top of the manufactured square 2 × 2 mm MEMS crystals. MEMS crystal structure has thin (~1.5 μm) dielectric membrane, which bears electrically insulated from each other thin film metallic micro-heating element and Pt electrodes. After deposition, the binder was removed by ramp-heating of the micro-heater to a temperature of 400 °C. To

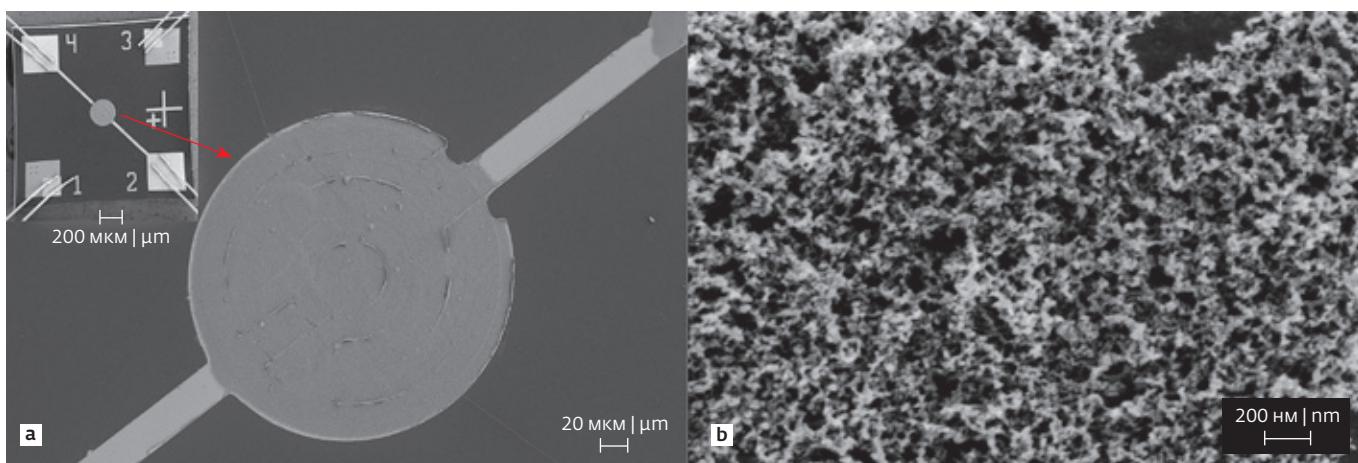


Рис.2. Геометрия нанесенного чувствительного слоя на поверхности нагреваемой мембранны МЭМС-кристалла (а), пористая структура чувствительного слоя на основе нанокристаллического  $\text{SnO}_2$  (б)

Fig.2. Geometry of the deposited sensitive layer on the surface of the heated membrane of a MEMS crystal (a), porous structure of the sensitive layer based on nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  (b)

стабильной толстой пористой пленки в последствии проводился отжиг всего МЭМС-кристалла при температуре 400 °C в воздушной среде. Исследование морфологии нанесенного слоя проводили на растровом электронном микроскопе NVision 40 (Zeiss, Германия). После отжига кристаллы с помощью ультразвуковой сварки закреплялись в корпусах ТО-5 (Завод "Марс", Россия) для проведения сенсорных измерений. Газовая чувствительность полученных материалов исследовалась по отношению к набору газов – CO,  $\text{H}_2$ ;  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , ацетон, метанол и толуол. Постоянные потоки газов с заданной концентрацией в воздухе подавались в герметичную ячейку с сенсорами, изготовленную из фторопласта. Для задания фиксированной концентрации газов использовались баллоны поверочных газовых смесей ("Мониторинг", Россия). Для разбавления газов до нужной концентрации использовался чистый воздух из генератора чистого воздуха ГЧВ 1.2 ("Химэлектроника", Россия). Разбавление осуществлялось с помощью прецизионных массовых регуляторов расхода газа (Bronkhorst, Нидерланды). Измерения проводились при фиксированной влажности воздуха, задаваемой с помощью генератора влажности Cellkraft P-2 (Cellkraft, Швеция). Для расчета величины сенсорного отклика использовалось отношение разности электрической проводимости чувствительного слоя в токе чистого воздуха и воздуха с примесью газа по отношению к проводимости в токе чистого воздуха.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Согласно результатам РФА (рис.1б) в ходе синтеза был получен  $\text{SnO}_2$  со структурой рутила и средним размером ОКР порядка 14 нм. Данный размер совпадает со средним размером нанокристаллов  $\text{SnO}_2$  (рис.1б), имеющих форму, близкую к сферической. Величина удельной площади поверхности полученного нанокристаллического  $\text{SnO}_2$  по данным БЭТ составляет  $27 \text{ m}^2/\text{г}$ . Размер агломератов нанокристаллов в порошке составляет порядка 120–140 нм.

Нанесенное в виде суспензии вещество распределено по поверхности круговой нагреваемой области мембранны поверх измерительных контактов (рис.2а). При этом после удаления связующего пленка чувствительного элемента представляет собой ровный равномерный слой без формирования так называемого кофейного пятна (рис.2а). Сформированный чувствительный слой имеет субмикронную толщину, обладает развитой структурой пор.

Наибольшей чувствительностью полученный сенсорный элемент обладает в отношении паров ацетона и газа диоксида азота (рис.3а). При этом отклик по отношению к  $\text{NO}_2$  имеет отрицательное значение ввиду окислительной химической природы этого газа (рис.3б) [17]. Также существенный отклик наблюдается по отношению к другим газам и парам летучих органических веществ с выраженным восстановительными свойствами – водороду, сероводороду, метанолу. Отклик к CO, амиаку и толуолу выражен слабо. Наблюдаемые абсолютные величины сенсорных

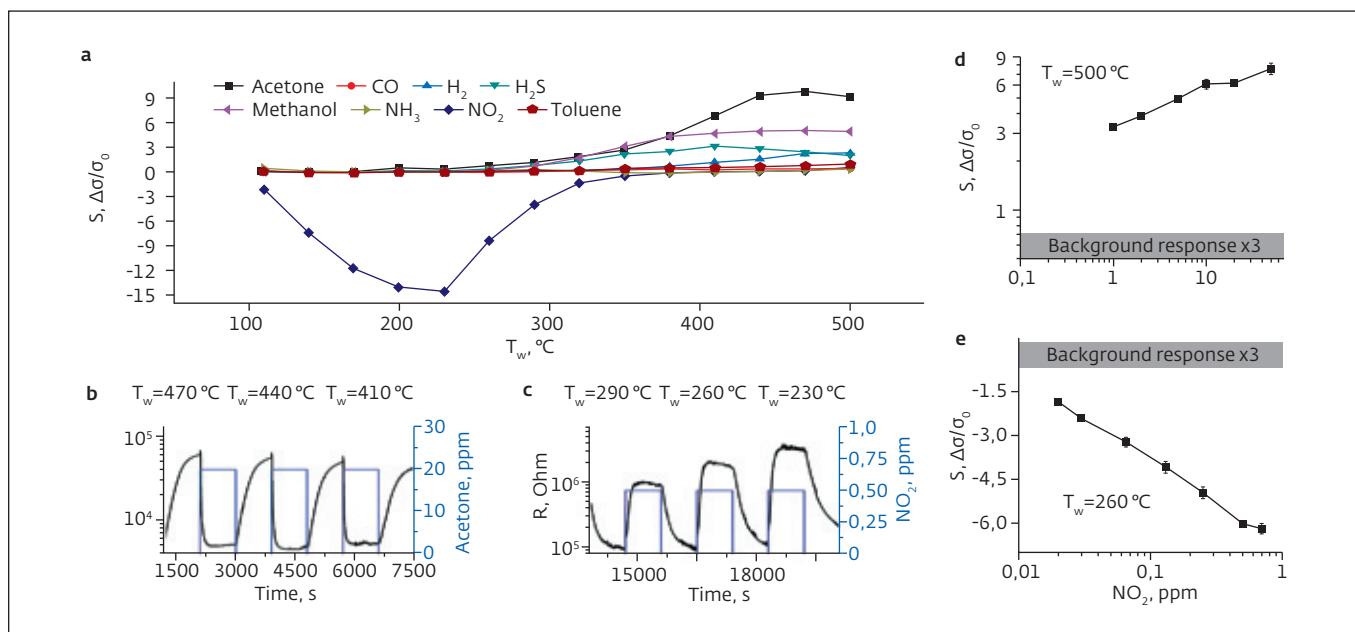


Рис.3. Температурная зависимость величины сенсорного отклика по отношению к различным газам в воздухе – Ацетон ( $20 \text{ млн}^{-1}$ ),  $\text{H}_2$  ( $20 \text{ млн}^{-1}$ ),  $\text{CO}$  ( $20 \text{ млн}^{-1}$ ),  $\text{NH}_3$  ( $15 \text{ млн}^{-1}$ ),  $\text{NO}_2$  ( $0,5 \text{ млн}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{S}$  ( $0,5 \text{ млн}^{-1}$ ), метанол ( $20 \text{ млн}^{-1}$ ), толуол ( $0,5 \text{ млн}^{-1}$ ) (а); изменение электропроводности чувствительного слоя при периодическом воздействии паров ацетона в воздухе (б) и  $\text{NO}_2$  (в); концентрационная зависимость величины сенсорного отклика по отношению к ацетону (д) и  $\text{NO}_2$  (е)

Fig.3. Temperature dependence of the magnitude of the sensory response in relation to various gases in the air – Acetone (20 ppm),  $\text{H}_2$  (20 ppm),  $\text{CO}$  (20 ppm),  $\text{NH}_3$  (15 ppm),  $\text{NO}_2$  (0.5 ppm),  $\text{H}_2\text{S}$  (0.5 ppm), methanol (20 ppm), toluene (0.5 ppm) (a); change in the electrical conductivity of the sensitive layer under periodic exposure to acetone vapor in air (b) and  $\text{NO}_2$  (c); concentration dependence of the magnitude of the sensory response in relation to acetone (d) and  $\text{NO}_2$  (e)

сигналов не превышают величины, описанные в литературе на сегодняшний день [16]. Стоит отметить, что концентрационная зависимость

величин сенсорного отклика по отношению к ацетону и диоксиду азота обладает малым наклоном (рис.3д).

form a stable thick porous film, the entire MEMS crystal was subsequently annealed at a temperature of  $400^\circ\text{C}$  in the air. The morphology of the deposited sensitive layer was investigated by scanning electron microscopy (SEM) with the use of NVision 40 microscope (Zeiss, Germany). After annealing, the crystals were fixed for sensor measurements in TO-5 cases (Mars, Russia) using ultrasonic welding. The gas sensitivity of the obtained materials was studied in relation to a set of gases –  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ;  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , acetone, toluene and methanol. Constant streams of gases with

a given concentration in the air were fed into a PTFE sealed sensor chamber. Certified gas cylinders were used to set a fixed gas concentration (Monitoring, Russia). Clean air from the clean air generator GCHV 1.2 (Himelektronika, Russia) was used to dilute the gases down to the desired concentration. Dilution was performed using precision mass gas flow controllers (Bronkhorst, Netherlands). The measurements were carried out at a fixed humidity set generator humidity Cellkraft P-2 (Cellkraft, Sweden). To calculate the magnitude of the sensor response the ratio of

the difference in electrical conductance of the sensitive layer in a current of pure air and air with gas admixture in relation to the conductance in the clean air was used.

## RESULTS

According to the XRD (Fig.1b),  $\text{SnO}_2$  with a rutile structure and an average grain size of about 14 nm was obtained during synthesis. This size corresponds to the average size of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles (Fig.1b), which have a shape close to spherical. The value of the specific surface area of the obtained nanocrystalline  $\text{SnO}_2$



Кроме того, полученный сенсорный элемент обладает высоким соотношением полезного сигнала к фоновому значению отклика.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный нанокристаллический  $\text{SnO}_2$  после высокотемпературного отжига при  $500^\circ\text{C}$  обладает относительно невысокой дисперсностью, которой отличаются материалы, получаемые методом распылительного пиролиза в пламени [14]. Тем не менее, равномерная высокопористая морфология сформированных пленок отражает перспективность такого подхода для получения супензий металлооксидных материалов с целью дальнейшей печати функциональных слоев и элементов на их основе. Несмотря на относительно невысокие абсолютные значения величин сенсорных откликов, полученный сенсорный элемент обладает широким диапазоном детектируемых концентраций за счет малого угла наклона концентрационной зависимости сенсорного отклика. Более того, высокое соотношение полезного сигнала к фоновому отклику позволяет уверенно детектировать ацетон в концентрации менее  $1 \text{ млн}^{-1}$ , а  $\text{NO}_2$  в концентрации менее  $20 \text{ млрд}^{-1}$ .

## ВЫВОДЫ

Продемонстрирована перспективность применения метода распылительного пиролиза в пламени для синтеза ультрадисперсных оксидов металлов с целью дальнейшего получения

супензий для струйной печати функциональных элементов и слоев. Полученные слои на основе нанокристаллического  $\text{SnO}_2$  обладают хорошо контролируемой геометрией и равномерной пористой морфологией, что открывает перспективы масштабируемого изготовления полупроводниковых сенсоров с высокой воспроизводимостью характеристик. Полученный газовый сенсор на базе микронагревательного элемента МЭМС-кристалла обладает высоким соотношением полезного сигнала к фоновому отклику и позволяет детектировать широкий набор газов в концентрации менее  $1 \text{ млн}^{-1}$ .

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-20220. Работа проведена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств "Программы развития МГУ". Исследования методом растровой электронной микроскопии выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. При выполнении работы использовалось оборудование центра коллективного пользования "Функциональный контроль и диагностика микро- и наносистемной техники" на базе НПК "Технологический центр".

## ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Sberveglieri G., Hellmich W., and Muller G. Silicon hotplates for metal oxide gas sensor elements. *Microsystem Technologies*, 1997. 3(4): pp. 183–190.

according to BET data is  $27 \text{ m}^2/\text{g}$ . The size of agglomerates of nanocrystals in the powder is about  $120\text{--}140 \text{ nm}$ .

The substance deposited as a suspension is distributed over the surface of the circular heated area of the membrane over the measuring contacts (Fig.2a). After the binder removal, the film of the sensitive element represents an even, uniform layer without formation of a so-called "coffee spot" (Fig.2a). The formed sensitive layer has a submicron thickness and has a developed pore structure (Fig.2b).

The resulting sensor element is most sensitive to acetone

vapors and nitrogen dioxide gas (Fig. 3a). In this case, the response to  $\text{NO}_2$  has a negative value due to the oxidative chemical nature of this gas (Fig.3b) [17]. Also, a significant response is observed in relation to other gases and vapors of volatile organic compounds with pronounced reducing properties – hydrogen, hydrogen sulfide, and methanol. The response to CO, ammonia, and toluene is weak. The observed absolute values of sensory signals do not exceed the values described in the literature to the date [16]. It is worth noting that the concentration dependence of the values of the sensory response

in relation to acetone and nitrogen dioxide has a small slope (Fig.3d-e).

The obtained sensing element has a high ratio of useful signal to the background response.

## DISCUSSION

The resulting nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  after high-temperature annealing at  $500^\circ\text{C}$  has a relatively low dispersiveness, which differs from the materials obtained by flame spray pyrolysis [14]. Nevertheless, the uniform highly porous morphology of the formed film reflects the perspectivity of this approach for obtaining suspensions of metal oxide materials for further



2. Griessler C., et al. Tin oxide nanosensors for highly sensitive toxic gas detection and their 3D system integration. *Microelectronic Engineering*, 2011. 88(8): pp. 1779–1781.
3. Guntner A.T., et al. E-Nose Sensing of Low-ppb Formaldehyde in Gas Mixtures at High Relative Humidity for Breath Screening of Lung Cancer? *Acs Sensors*, 2016. 1(5): pp. 528–535.
4. Ryzhikov A., et al. Organometallic synthesis of ZnO nanoparticles for gas sensing: towards selectivity through nanoparticles morphology. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015. 17(7).
5. Walden P., et al. Micromachined Hotplate Platform for the Investigation of Ink-Jet Printed, Functionalized Metal Oxide Nanoparticles. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2015. 24(5): pp. 1384–1390.
6. Rieu M., et al. Fully inkjet printed SnO<sub>2</sub> gas sensor on plastic substrate. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2016. 236: pp. 1091–1097.
7. Kneer J., Wollenstein J., and Palzer S. Manipulating the gas-surface interaction between copper(II) oxide and mono-nitrogen oxides using temperature. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2016. 229: pp. 57–62.
8. Gao H.T., et al. Scalable gas sensors fabrication to integrate metal oxide nanoparticles with well-defined shape and size. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2017. 249: pp. 639–646.
9. Hong S., et al. Improved CO gas detection of Si MOSFET gas sensor with catalytic Pt decoration and pre-bias effect. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2019. 300.
10. Jia H., et al. Cu<sub>2</sub>O@PNIPAM core-shell microgels as novel inkjet materials for the preparation of CuO hollow porous nanocubes gas sensing layers. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018. 6(27): pp. 7249–7256.
11. Peter C., Kneer J., and Wollenstein J. Inkjet Printing of Titanium Doped Chromium Oxide for Gas Sensing Application. *Sensor Letters*, 2011. 9(2): pp. 807–811.
12. Khan S. and Briand D. All-printed low-power metal oxide gas sensors on polymeric substrates. *Flexible and Printed Electronics*, 2019. 4(1).
13. Zhao Y.M., et al. A novel and facile route of inkjet printing to thin film SnO<sub>2</sub> anode for rechargeable lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2006. 51(13): pp. 2639–2645.
14. Strobel R. and Pratsinis S.E. Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials. *Journal of Materials Chemistry*, 2007. 17(45): pp. 4743–4756.
15. Schimmoeller B., Pratsinis S.E., and Baiker A. Flame Aerosol Synthesis of Metal Oxide Catalysts with Unprecedented Structural and Catalytic Properties. *Chemcatchem*, 2011. 3(8): pp. 1234–1256.
16. Krivetskiy V., et al. Effect of AuPd Bimetal Sensitization on Gas Sensing Performance of Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> Obtained by Single Step Flame Spray Pyrolysis. *Nanomaterials*, 2019. 9(5).
17. Krivetskiy V., et al. Selectivity Modification of SnO<sub>2</sub>-Based Materials for Gas Sensor Arrays. *Electroanalysis*, 2010. 22(23): pp. 2809–2816.

printing of functional layers and elements based on them. Despite the relatively low absolute values of the sensor response values, the resulting sensor element has a wide range of detectable concentrations due to the small angle of the sensor response concentration dependence slope. Moreover, the high signal to noise ratio allows reliably detect acetone at a concentration of less than 1 ppm, and NO<sub>2</sub> at a concentration of less than 20 ppb.

## CONCLUSIONS

The perspectivity of the flame spray pyrolysis method for the

ultrafine metal oxides synthesis for functional elements and layers inkjet printing suspensions fabrication is demonstrated. The resulting layers based on nanocrystalline SnO<sub>2</sub> have a well-controlled geometry and uniform porous morphology, which opens up the possibilities for scalable manufacturing of semiconductor sensors with high reproducibility of characteristics. The resulting gas sensor based on a micro-heating MEMS crystal has a high signal to noise ratio and allows to detect a wide range of gases in concentrations less than 1 ppm.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-33-20220. The facilities in the present work were used within the framework of the M.V. Lomonosov Moscow State University Program of Development. SEM measurements were performed using the equipment of the JRC PMR IGIC RAS. The study was performed using the equipment "Functional control and diagnostics of micro- and nanosystem technics" of Scientific-Manufacturing Complex "Technological Centre". ■