

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202391988** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.10.22

(51) Int. Cl. **G01N 27/12 (2006.01)**

(22) Дата подачи заявки
2023.08.09

(54) **ДАТЧИК ОРГАНИЧЕСКИХ ПАРОВ И ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИЙ
МУЛЬТИСЕНСОРНЫЙ ЧИП НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО ДВУМЕРНОГО КАРБИДА
НИОБИЯ (МАКСЕНА) И СПОСОБ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

(31) **2023113251**

(32) **2023.05.22**

(33) **RU**

(71) Заявитель:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "САРАТОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А." (СГТУ
ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А.) (RU)**

(72) Изобретатель:

**Плугин Илья Анатольевич (RU),
Позняк Анна Ивановна (FR),
Варежников Алексей Сергеевич,
Сысоев Виктор Владимирович (RU)**

(74) Представитель:

Лысенко Т.В. (RU)

(57) Изобретение относится к области сенсорной техники и микро/нанотехнологий, а именно к разработке датчиков газа, способных детектировать и селективно определять газовые среды, в частности органические пары. Способ изготовления датчика органических паров и мультисенсорного чипа включает синтез двумерных структур карбида ниобия Nb₂CTx (максена), где Tx=O-, OH-, F-, и нанесение их в виде слоя на диэлектрическую подложку, оборудованную компланарными измерительными электродами с последующим отжигом при температуре 300°C для окисления максенов с целью формирования поверхностного слоя оксида ниобия. Результатом является изготовление нового высокочувствительного хеморезистивного датчика органических паров (при использовании двух измерительных электродов) и газоаналитического мультисенсорного чипа (при использовании более трех электродов), функционирующих при 300°C. Датчик отличается повышенной чувствительностью к органическим парам с пределом детектирования в ppb диапазоне. Векторный сигнал мультисенсорного чипа позволяет распознавать пары летучих соединений при соответствующей обработке методами искусственного интеллекта.

A1

202391988

202391988

A1

Датчик органических паров и газоаналитический мультисенсорный чип на основе окисленного двумерного карбида ниобия (максена) и способ их изготовления

Настоящее изобретение относится к области газового анализа, а именно к устройствам детектирования газовых смесей и способам их изготовления.

В настоящее время для создания датчиков газа хеморезистивного типа широко используют оксиды металлов в виде толстых или тонких пленок, которые функционируют при повышенных температурах около 400 °С. С целью снижения рабочей температуры и повышения чувствительности в датчиках этого типа используют и другие материалы, в том числе на основе двумерных кристаллов, появление которых обусловлено изучением углеродных одноатомных слоев, называемых графеном (Two-dimensional atomic crystals / K. S. Novoselov et al // *Proceed. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*- V. 102.- 2005.- P. 10451-10453). Отсутствие фактического «объема» у данных структур приводит к тому, что материал представляет собой поверхность, которая прямым образом меняет свои электрические характеристики при хемосорбции газов и других изменениях окружающей среды. Предполагается, что именно такие структуры могут служить для разработки сверхчувствительных датчиков (Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene / F. Schedin et al // *Nature Materials*. – V. 6. – 2007. – P. 652-655). Поэтому в литературе известно много примеров разработки датчиков на основе таких структур (например, патенты РФ на изобретение RU2522735, RU2646419, RU2659903, патенты США US2018328874, US2018136157, патенты Кореи KR20180095463, KR20180107491, патенты Китая CN108241008, CN108181355, патент Японии JP2018091699 и др.). Однако углеродные структуры, включая углеродные нанотрубки, имеют значительно более низкие значения хеморезистивного отклика по сравнению с оксидами, поэтому ведется поиск и других двумерных материалов, подходящих для разработки газовых сенсоров, среди которых наиболее известны сульфиды и селениды (Dral A. P., ten Elshof J. E. 2D metal oxide nanoflakes for sensing applications: review and perspective // *Sensors and Actuators B*. – V. 272. – 2018. – Pp. 369-392; Donarelli M., Ottaviano L. 2D materials for gas sensing applications: a review on graphene oxide, MoS₂, WS₂ and phosphorene // *Sensors*.- V. 18. – 2018. – 3638; Lee E., Yoon Y.S., Kim D.-J. Two-dimensional transition metal dichalcogenides and metal oxide hybrids for gas sensing // *ACS Sensors*. – V. 3. – 2018. – pp. 2045-2060; Chemical sensing with 2D materials / C. Anichini et al // *Chemical Society Reviews*. – V. 47. – 2018. - pp.

4860-4908; Choi S.-J., Kim I.-D. Recent developments in 2D nanomaterials for chemiresistive-type gas sensors // *Electronic Materials Letters*. – V. 14.– 2018. – pp. 221-260; Two-dimensional nanostructured materials for gas sensing / X. Liu et al // *Advanced Functional Materials*. – V. 27.- 2017. – 1702168; Yang S., Jiang C., Wei S.-H. Gas sensing in 2D materials // *Applied Physics Reviews*. – V. 4. – 2017. – 021304), а также нитриды и карбиды переходных металлов (максены). В последнем случае показано, что возможно создание датчика на основе слоя максена, в котором при изменении газовой среды происходит изменение электрических характеристик (Room temperature gas sensing of two-dimensional titanium carbide (MXene) / E. Lee et al // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – V. 9. – 2017. – Pp. 37184-37190; Chertopalov S., Mochalin V. N. Environment-sensitive photoresponse of spontaneously partially oxidized Ti₃C₂ MXene thin films // *ACS Nano*.- V. 12.- 2018. - 6109-6116; Metallic Ti₃C₂T_x MXene gas sensors with ultrahigh signal-to-noise ratio / S. J. Kim et al // *ACS Nano*. – V. 12. - 2018.- Pp. 986-993).

Несмотря на то, что большинство исследований максенов сосредоточено на структурах карбида титана Ti₃C₂T_x, исследования не ограничиваются максенами только на основе Ti, но и другие элементы переходных металлов в настоящее время успешно используются с обширными функциональными характеристиками (Y. Gogotsi, Q. Huang. MXenes: two-dimensional building blocks for future materials and devices // *ACS Nano*.- 2021.- V. 15.- pp. 5775-5780). Одним из наиболее перспективных соединений является Nb₂CT_x, который образуется в результате селективного удаления Al из прекурсора Nb₂AlC. Из литературы уже известны примеры применения Nb₂CT_x для формирования дискретных сенсоров с целью детектирования диоксида азота в искусственной смеси с азотом (Amine-functionalized stable Nb₂CT_x MXene toward room temperature ultrasensitive NO₂ gas sensor / A. N. Kumar, K. Pal // *Materials Advances*. – 2022. – V. 3. – Iss. 12. – pp. 5151-5162) и аммиака в смеси с сухим воздухом (Ultrathin Nb₂CT_x nanosheets-supported polyaniline nanocomposite: Enabling ultrasensitive NH₃ detection / S. Wang et al // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2021. – V. 343. – P. 130069). Однако использование смеси с азотом в качестве базовой атмосферы не соответствует большинству практических применений, для которых характерно наличие воздуха, то есть смеси азота и кислорода.

Помимо этого, имеются работы, в которых изучались газочувствительные свойства различных гетероструктур на основе Nb₂CT_x (PANI nanofibers-supported Nb₂CT_x nanosheets-enabled selective NH₃ detection driven by TENG at room temperature /

S. Wang et al // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2021. – V. 327. – P. 128923; Ultrathin Nb₂CT_x nanosheets-supported polyaniline nanocomposite: Enabling ultrasensitive NH₃ detection / S. Wang et al // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2021. – V. 343. – P. 130069), которые также показали сенсорные свойства для детектирования оксида азота и аммиака. Таким образом, Nb₂CT_x является перспективным материалом для применения в газовых детекторах.

Не менее важным аспектом для датчиков газа является селективность к воздействию аналитов. К настоящему времени все имеющиеся датчики хеморезистивного типа имеют низкую селективность. Для решения этой задачи сенсоры объединяют в наборы или мультисенсорные линейки, совокупный сигнал которых является селективным при соответствующем выборе сенсорных элементов (Gardner J. W. A brief history of electronic noses / J. W. Gardner, P. N. Bartlett // Sensors & Actuators B. – 1994. – V. 18. – P. 211–221). При этом для задачи массового производства и миниатюризации мультисенсорные линейки формируют на отдельном чипе (Сысоев В. В., Мусатов В. Ю. Газоаналитические приборы «электронный нос» // Саратов: Сарат. гос. тех. ун-т. – 2011. – 100 с). Так, известен мультисенсорный чип для распознавания кислородсодержащих газов (патент США US5783154), включающий набор сенсорных сегментов из металло-оксидного слоя, нанесенного на подложку и сегментированного компланарными электродами. Измерительным сигналом является набор сопротивлений, считываемых между каждой парой электродов. Разновидностью данного подхода является разработка чипа, в котором измеряется не распределение сопротивлений, а распределение электрического потенциала, приложенного к металло-оксидному слою (Патент РФ RU2392614). Набор таких хеморезистивных элементов, имеющих внутренние или внешне индуцированные различия физико-химических свойств, который объединен в линейку мультисенсорного чипа, генерирует совокупный сигнал, который оказывается специфическим для каждого отдельного вида тестовой газовой смеси. Анализ этого многомерного сигнала с помощью технологий распознавания образов позволяет проводить идентификацию и анализ вида газа или газовой смеси. Известны также подобные конструкции газоаналитического чипа, хеморезистивными элементами в которых выступают металло-оксидные нановолокна (Патент США US8443647, Патент Кореи KR20140103816), вискры титаната калия (Патент РФ RU2625543), мембраны нанотрубок диоксида титана (Патент РФ RU2641017) или слой оксида олова (Патент РФ RU2626741), оксида кобальта (Патент РФ RU2677093), оксида марганца (Патент РФ RU2677095), оксида никеля (Патент РФ RU2682575),

оксида цинка (Патент РФ RU2684423), синтезированных электрохимическим осаждением, а также нановискеров трисульфида титана (Патент РФ RU2684429). Во всех этих конструкциях мультисенсорного чипа в качестве газочувствительного материала используются либо квазиодномерные материалы (нанотрубки и нановолокна), либо наноструктурированный оксидный слой, имеющие объемные геометрические размеры. Недавно была показана конструкция такого чипа на основе окисленного карбида титана $Ti_3C_2T_x$ (Патент РФ RU2709599). Известно, также, применение слоя на основе двумерного карбида молибдена в составе мультисенсорного чипа (Патент РФ RU2784601), который оказался перспективным газочувствительным элементом для разработки датчика влажности.

На основе обзора современной научно-технической литературы можно сделать вывод, что двумерные структуры Nb_2CT_x в исходном и окисленном состоянии еще не применялись для формирования датчика органических паров и газоаналитической мультисенсорной линейки.

Таким образом, имеется проблема создания высокочувствительного датчика органических паров и мультисенсорного чипа хеморезистивного типа на основе окисленных структур двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена), где T_x соответствует группам O-, OH-, F-.

Поставленная техническая проблема решается тем, что согласно заявленному техническому решению в способе изготовления датчика органических паров и мультисенсорного чипа хеморезистивного типа смешивают порошок металлического ниобия (с относительным содержанием Nb не менее 99,8 %), графита (с относительным содержанием C не менее 99,0 %) и карбида алюминия (с относительным содержанием Al_4C_3 не менее 95,0 %) в весовом соотношении 2:1,2:1 в лабораторном смесителе типа “пьяная бочка” в течение 24 ч. до образования однородной смеси; полученную смесь помещают в корундовый тигель, переносят в горизонтальную печь и нагревают с целью спекания до температур 1580-1600 °C со скоростью 5-10 °C/мин. в среде аргона, выдерживают в течении 8-10 ч, а затем охлаждают до комнатной температуры; спеченную смесь (Nb_2AlC) извлекают из тигля, измельчают до получения порошка, состоящего из частиц размером менее 25 мкм; с целью травления порошок наноламинированного Nb_2AlC (1 г) добавляют в тефлоновый реактор с раствором, содержащим 20 мл 9M хлороводородной кислоты (HCl) (с относительным содержанием HCl не менее 37 %) и 3,2 г фторида лития (LiF) (с относительным содержанием LiF 99,9 %) и непрерывно перемешивают с помощью магнитной мешалки в течение 90-96 ч при температуре в диапазоне 50-55 °C до

полного протекания реакции между атомами алюминия с фторидами и разрыва связей между атомами ниобия и алюминия, вследствие чего образуются многослойные структуры карбида ниобия, состоящие из максенов Nb_2CT_x , поверхность которых терминирована функциональными группами, преимущественно ионами фтора, кислорода и гидроксильными; полученную суспензию подвергают многократной отмывке от побочных продуктов реакций фторида алюминия в дистиллированной воде путем центрифугирования со скоростью 5500-6000 об/мин в течение 5-6 мин до достижения нейтральных значений pH в диапазоне 5-6; для сбора отслоившихся структур двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена) стабильную суспензию черного цвета фильтруют и сушат в условиях пониженного давления, ниже 103 Па, в течение не менее 24 ч при температуре 80 ± 5 °C; полученный порошок максенов Nb_2CT_x помещают в дистиллированную воду для образования суспензии в соотношении 5-10 г/л и подвергают ультразвуковой обработке в течение 0,5-2 ч.; суспензию наносят на диэлектрическую подложку, оборудованную полосковыми измерительными электродами, для образования на ее поверхности слоя максенов Nb_2CT_x , сушат при температуре до 60 °C до удаления жидкой фазы, разваривают подложку с нанесенным слоем максенов Nb_2CT_x в держатель, содержащий количество электрических выводов не менее количества измерительных электродов и отжигают при температуре 300 °C на воздухе в течении не менее 24 ч. для образования оксидной фазы на поверхности максенов.

Для образования суспензии синтезированный порошок максенов Nb_2CT_x могут помещать в ацетоннитрил или спирты.

В качестве диэлектрической подложки для нанесения суспензии, содержащей максены, используют окисленный кремний, керамику, стекло, сапфир, кварц, Si_3N_2 , полимер.

Нанесение максенов Nb_2CT_x из суспензии на подложку осуществляют с помощью капельного метода, аэрозольного напыления или методом Лэнгмюра-Блоджетт.

Плотность слоя максенов Nb_2CT_x на поверхности диэлектрической подложки оптимизируют так, чтобы нанолиты Nb_2CT_x располагались в виде не менее одного слоя с формированием перколяционных дорожек между электродами.

Максены Nb_2CT_x из суспензии могут наносить на диэлектрическую подложку, не оборудованную измерительными электродами, а измерительные электроды наносят позже поверх слоя максенов методом катодного или магнетронного

распыления с применением теневых масок и других методов микроэлектронного производства.

Диэлектрическую подложку оборудуют двумя электродами при изготовлении дискретного хеморезистивного датчика органических паров или набором электродов в количестве более трех при изготовлении мультисенсорного чипа хеморезистивного типа.

Материалом измерительных электродов, нанесенных на диэлектрическую подложку, может быть платина, золото или другой металл, имеющий омический контакт с максенами и не окисляющийся при рабочих температурах до 300 °С.

В результате выполнения способа получают хеморезистивный датчик органических паров, в котором в качестве газочувствительного материала используют слой окисленного двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена), помещенный на диэлектрическую подложку между двумя измерительными электродами, у которого при нагреве до 300 °С изменяется сопротивление под воздействием органических паров и влажности в окружающем воздухе.

В результате выполнения способа получают мультисенсорный чип хеморезистивного типа, отличающийся тем, что в его составе применяется слой окисленного двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена); при этом слой, заключенный между каждой парой электродов, образует датчик, а вся совокупность датчиков образует мультисенсорную линейку.

Технический результат заявленного изобретения заключается в возможности изготовления нового хеморезистивного датчика органических паров или мультисенсорного чипа на основе окисленного слоя двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена), позволяющего проводить анализ состава воздуха.

Предлагаемое изобретение поясняется с помощью Фиг. 1-8, где на Фиг. 1 показана структура двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена); на Фиг. 2 – диффрактограммы двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена) и его прекурсора Nb_2AlC ; на Фиг. 3 – электронные фотографии прекурсора Nb_2AlC и многослойного двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена), полученного после травления прекурсора, и оптическая фотография хеморезистивного слоя на мультиэлектродном чипе; на Фиг. 4 – схема измерительной установки, включающая электроизмерительный блок и газосмесительный блок, используемая для измерения действующего образца мультисенсорного чипа с нанесенным слоем из окисленных чешуек двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена), позициями обозначены: 1 – газосмесительный блок, предназначенный для генерации смеси тестового газа с

воздухом, 2 – газопровод для подачи тестовой газовой смеси в камеру, содержащую мультисенсорный чип с нанесенным слоем максенов, 3 – герметичная камера, 4 – мультисенсорный чип с нанесенным слоем максенов, 5 – электроизмерительный блок, предназначенный для измерения сопротивлений датчиков мультисенсорного чипа с нанесенным слоем максенов, 6 – газопровод, предназначенный для вывода тестовой газовой смеси из камеры, содержащей мультисенсорный чип с нанесенным слоем максенов; на Фиг. 5 – изменение сопротивления одного из датчиков действующего образца мультисенсорного чипа с нанесенным слоем из окисленных чешуек двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена) при воздействии паров изопропанола, этанола, метанола в концентрациях 100-8000 ppm (particle-per-million), аммиака в концентрациях 300-8000 ppm, бутанола в концентрациях 50-3900 ppm и влажности в концентрациях 50-8000 ppm в смеси с сухим воздухом, функционирующих при 300 °С; на Фиг. 6 – хеморезистивные отклики типичного датчика действующего образца мультисенсорного чипа с нанесенным слоем из окисленных чешуек двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена), функционирующего при 300 °С, при воздействии паров метанола, бутанола, этанола, аммиака, изопропанола и влажности в концентрации 2000 ppm в смеси с сухим воздухом и в смеси с влажным воздухом, с относительной влажностью 25 %; на Фиг. 7 – зависимость хеморезистивного отклика, S , типичного датчика, входящего в состав действующего образца мультисенсорного чипа на основе окисленного двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максенов) от концентрации паров этанола, аммиака, бутанола, метанола, изопропанола и влажности при 300 °С, приведенные разбросы соответствуют погрешностям хеморезистивного отклика, вызванного флуктуациями измерительного сигнала; на Фиг. 8 – результат обработки методом линейно-дискриминантного анализа векторного сигнала действующего образца мультисенсорного чипа на основе окисленного двумерного карбида ниобия (максенов) при воздействии паров этанола, аммиака, бутанола, метанола, изопропанола и влажности, концентрацией 2000 ppm, в смеси с сухим воздухом при функционировании чипа около 300 °С.

Способ изготовления датчика органических паров и мультисенсорного чипа хеморезистивного типа на основе окисленного двумерного карбида ниобия (максена) осуществляют следующим образом.

На первом этапе получают порошок наноламинарного прекурсора Nb_2AlC методом высокотемпературного спекания. Для этого смешивают порошок металлического ниобия (99,8 %), графита (99,0 %) и карбида алюминия (95,0 %) в

весовом соотношении 2:1,2:1 в лабораторном смесителе типа “пьяная бочка” в течение 24 ч. до образования однородной смеси. Затем полученную смесь помещают в корундовый тигель, переносят в горизонтальную печь и спекают при температуре 1580-1600 °С со скоростью 5-10 °С/мин. в среде аргона в течении 8-10 ч., а затем инерционно охлаждают спеки порошков до комнатной температуры. Указанные диапазоны величин обусловлены возможностью протекания спекания и определены в ходе тестовых опытов по синтезу данного материала. Полученный спеченный материал, содержащий фазу Nb_2AlC , тщательно измельчают в агатовой ступке с помощью пестика до получения наноламинированного порошка, состоящего из частиц размером менее 25 мкм.

На втором этапе порошок Nb_2AlC используют в качестве прекурсора для получения двумерного карбида ниобия (максена) методом селективного химического травления. Для этого порошок Nb_2AlC медленно и осторожно добавляют в тефлоновый реактор с раствором, содержащим 20 мл 9М хлороводородной кислоты (37%) и 3,2 г фторида лития (99,9 %) и непрерывно перемешивают с помощью магнитной мешалки в течение 90-96 ч при температуре в диапазоне 50-55 °С. В результате протекает реакция между атомами алюминия с фторидами и разрываются связи между атомами ниобия и алюминия, вследствие чего образуются многослойные структуры карбида ниобия, состоящие из максенов Nb_2CT_x , поверхность которых терминирована функциональными группами, преимущественно ионами фтора, кислорода и гидроксилами (Фиг. 1). Указанные диапазоны величин определяют возможность проведения селективного химического травления и установлены в ходе тестовых опытов по синтезу данного материала. Полученную в результате химического травления суспензию подвергают многократной отмывке от побочных продуктов реакций фторида алюминия в дистиллированной воде путем центрифугирования со скоростью 5500-6000 об/мин в течение 5-6 мин до достижения нейтральных значений pH в диапазоне 5-6. Полученная стабильная суспензия содержит отслоившиеся структуры двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена), которые далее собираются методом вакуумной фильтрации. Полученный осадок высушивают в условиях пониженного давления, ниже 103 Па, в течение не менее 24 ч при температуре 80 ± 5 °С. Указанные диапазоны величин обусловлены возможностью проведения промывки и сбора двумерных структур Nb_2CT_x и определены в ходе тестовых опытов по синтезу данного материала. Полученный порошок хранят в инертной атмосфере для дальнейшего использования.

На третьем этапе готовят суспензию из двумерных структур карбида ниобия Nb_2ST_x (максена) для изготовления датчика органических паров или мультисенсорного чипа. С этой целью порошок максенов Nb_2ST_x помещают в дистиллированную воду или спирты или ацетоннитрил для образования суспензии в диапазоне концентраций 5-10 г/л с последующей ультразвуковой обработкой в течение 0,5-2 ч. Концентрация порошка в суспензии определяет плотность материала, наносимого на подложку датчика или мультисенсорного чипа: при малых концентрациях плотность слоя минимальна.

На четвертом этапе изготавливают датчик органических паров или мультисенсорный чип на основе окисленной двумерной структуры карбида ниобия Nb_2ST_x (максенов). Для этого суспензию, содержащую максеновые структуры, наносят на диэлектрическую подложку, выполненную из окисленного кремния, стекла, сапфира, керамики, кварца, Si_3N_2 или полимера и оборудованную полосковыми измерительными электродами, имеющих омический электрический контакт с максенами, например из Au или Pt. Нанесение максеновых структур Nb_2ST_x из суспензии на подложку осуществляют согласно известным текущим технологиям с помощью капельного метода, аэрозольным напылением или методом Лэнгмюра-Блоджетт. Количество наносимого вещества контролируют так, чтобы плотность слоя максеновых структур Nb_2ST_x на поверхности диэлектрической подложки определялась условием расположения наноллистов Nb_2ST_x в виде не менее одного слоя с формированием перколяционных дорожек между электродами. Затем сушат подложку при температуре до 60 °С до удаления жидкой фазы. Разновидностью способа является нанесение максеновых структур Nb_2ST_x из суспензии на диэлектрическую подложку, не оборудованную первоначально измерительными электродами. В этом случае измерительные электроды наносят поверх слоя максеновых структур методом катодного или магнетронного распыления с применением теневых масок и других методов микроэлектронного производства. Для окончания формирования датчика органических паров или мультисенсорного чипа разваривают подложку с нанесенным слоем максеновых структур Nb_2ST_x (например, Фиг. 3) в держатель в виде платы, на которую нанесены металлические дорожки для электрического соединения, с одной стороны, электродов датчика/чипа, а с другой стороны - мульти-штыревого разъема, количество выводов которого не менее количества измерительных электродов, для подсоединения к внешним электрическим устройствам. При этом дорожки выполнены, например, из тонкой пленки Au, Pt, Ag или других металлов методом трафаретной печати или методом литографии, а

мульти-штыревой разъем соответствует известным стандартам, например, Egni SMC с шагом 1,27 мм или IDC с шагом 2,54 мм, или др. Электрические дорожки держателя пассивированы диэлектрическим слоем. Для формирования дискретного датчика органических паров диэлектрическая подложка должна быть оборудована двумя электродами, а для формирования мультисенсорного чипа хеморезистивного типа - набором электродов в количестве более трех. При этом все этапы изготовления датчика органических паров и мультисенсорного чипа являются одинаковыми.

В дальнейшем, после формирования мультисенсорного чипа или дискретного датчика органических паров, нанесенный матричный слой на основе максеновых структур Nb_2ST_x отжигают при температуре 300 °С в атмосфере воздуха в течении не менее 24 ч. с целью окисления поверхностного слоя максеновых чешуек. Для обеспечения нагрева тыльная или фронтальная сторона должна быть оборудована тонкопленочными нагревателями типа с целью обеспечения возможности нагрева подложки до 300 °С. Поэтому отжиг максенового слоя на поверхности диэлектрической подложки в составе датчика органических паров и/или мультисенсорного чипа при температуре 300 °С в атмосфере воздуха можно проводить после разварки структуры в держатель с помощью пропускания тока через нагреватели.

В результате отжига поверхность максеновых чешуек окисляется с образованием оксида ниобия, проводимость которого определяется концентрацией свободных электронов. Вследствие различия в ширине запрещенной зоны у максена и оксида ниобия свободные электроны из оксидного поверхностного слоя могут переходить в максен, что обедняет поверхностный слой свободными носителями и ведет к его высокому сопротивлению. В результате, чешуйки окисленного максена представляют собой структуру с высокопроводящей сердцевинкой вследствие наличия упорядоченных слоев углерода, покрытую диэлектрической атомарно-узкой «оболочкой», сопротивление которой ограничивает сопротивление всей структуры. Для активации быстрых хемосорбционных процессов и каталитических реакций на этом оксидном слое требуется нагрев до температур 300 °С, как и в случае известных оксидных сенсоров хеморезистивного типа (Korotchenkov G., Sysoev V. V. Conductometric metal oxide gas sensors: principles of operation and technological approaches to fabrication / Глава в кн.: Chemical sensors: comprehensive sensor technologies. Vol. 4. Solid state devices // New York: Momentum Press, LLC.- 2011.- 134 с. С. 53-186). Более низкие температуры нагрева приводят к увеличению времени, требуемого для активации процессов на поверхности, до значений, которые не имеют

практического приложения при функционировании данных сенсоров. При этом толщина образованного оксидного слоя в силу естественных причин является тонкой и существенно меньше длины Дебая, что позволяет эффективное преобразование зарядового состояния поверхности в электропроводность и, следовательно, позволяет рассматривать такую структуру как эффективный и высокочувствительный датчик хеморезистивного типа.

При помещении датчика органических паров или мультисенсорного чипа на основе окисленного максенового слоя в исходную воздушную атмосферу происходит хемосорбция, в первую очередь, кислорода и паров воды/гидроксидов на окисленной поверхности максена. Хемосорбированный кислород и гидроксиды локализируют электроны из зоны проводимости оксидного слоя максеновых чешуек, что снижает проводимость последних и увеличивает высоту потенциальных барьеров в контактах между чешуйками. Эти процессы ведут к высокому интегральному сопротивлению данных хеморезистивных элементов.

При появлении в окружающей атмосфере газов-восстановителей, например органических молекул, происходит их хемосорбция с протеканием поверхностных химических реакций, в результате чего происходит возврат локализованных электронов обратно в зону проводимости оксидного слоя на поверхности максенов, что ведет к уменьшению сопротивления отдельных чешуек и уменьшению потенциальных барьеров в контактах между чешуйками. Эти процессы составляют физико-химическую природу хеморезистивного эффекта в данном материале в отношении, например, паров этилового спирта, что определяет функцию датчика. Подобное изменение сопротивления происходит при адсорбции на поверхности максеновых структур и других молекул, в том числе органических или воды, из газовой фазы, но менее эффективно, чем в случае молекул этанола (например, Фиг. 5).

Величину хеморезистивного отклика S датчика на основе окисленного двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена) определяют как относительное изменение сопротивления в опорной атмосфере (сухом воздухе) R_b по отношению к сопротивлению в тестовом газе R_g - смеси аналита с сухим воздухом в процентах:

$$S = \left(\frac{R_b}{R_g} - 1 \right) * 100\%$$

Несмотря на то, что величина хеморезистивного отклика датчика на основе окисленного двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена) в отношении паров

этилового спирта превышает, например, отклик к другим органическим парам или воды (например, Фиг. 6), такой датчик, как и другие хеморезистивные сенсоры, не имеет абсолютной селективности к этанолу. Поэтому с целью увеличения селективности устройства в условиях неопределенности априорных знаний о составе окружающего воздуха более целесообразно применение мультисенсорного чипа. Для его изготовления слой двумерных структур карбида ниобия Nb_2CT_x (максена) наносят на подложку, содержащую более трех измерительных электродов, и отжигают при температуре 300 °С. В этом случае на подложке формируют линейку, состоящую из не менее трех датчиков, образующих в общем случае мультисенсорную линейку из $i \in \{1, n\}$ элементов, сопротивления R_i или хеморезистивный отклик S_i которых являются компонентами вектора $\{R_1, R_2, R_3, \dots, R_n\}$ или $\{S_1, S_2, S_3, \dots, S_n\}$, различного для различных тестовых газов. Вариация плотности и толщины слоя окисленных двумерных структур карбида ниобия Nb_2CT_x (максенов) ведет к изменению (вариациям) сопротивления и хеморезистивного отклика датчиков в мультисенсорной линейке. При этом слой, заключенный между каждой парой электродов, образует датчик, а вся совокупность датчиков на подложке образует мультисенсорную линейку хеморезистивного типа. Векторный сигнал мультисенсорной линейки при воздействии разных газов или газовых смесей обрабатывают методами распознавания образов в рамках мультисенсорного подхода (Сысоев В. В., Мусатов В. Ю. Газоаналитические приборы «электронный нос» // Саратов: Сарат. гос. тех. ун-т.- 2011.- 100 с.) и идентифицируют тестовый газ.

Для проведения газовых измерений и калибровки изготовленный датчик или мультисенсорный чип на основе окисленных двумерных структур карбида ниобия Nb_2CT_x (максенов) размещают в камеру, оборудованную вводом и выводом газового потока (например, Фиг. 4), нагревают датчик или мультисенсорный чип до температур 300 °С, и экспонируют к воздействию тестовых газов. В качестве измерительного сигнала используют сопротивление слоя окисленных двумерных структур карбида ниобия Nb_2CT_x (максенов) между измерительными электродами, которое регистрируют стандартными схемами с помощью делителя или с помощью моста Уинстона, применяя соответствующий электроизмерительный блок.

Таким образом, в результате осуществления данного способа получают датчик органических паров на основе окисленного двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена) с пределом детектирования в ppb диапазоне или мультисенсорный чип хеморезистивного типа на основе окисленного двумерного карбида ниобия (максена),

имеющего селективный отклик к различным органическим парам и воде в концентрациях от десятков до сотен ppm.

Пример реализации способа. В соответствии с заявляемым способом порошок двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена) получали с помощью селективного химического травления Al из трехкомпонентного прекурсора Nb_2AlC . Для изготовления прекурсора исходные порошки металлического ниобия (с относительным содержанием Nb не менее 99,8 %), графита (с относительным содержанием C не менее 99,0 %) и карбида алюминия (с относительным содержанием Al_4C_3 не менее 95,0 %) смешивали в весовом соотношении 2:1,2:1 в лабораторном смесителе типа “пьяная бочка” в течение 24 ч. до образования однородной смеси. Полученную смесь помещали в корундовый тигель, затем переносили в горизонтальную печь и спекали при температуре 1600 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин. в среде аргона и выдерживали при максимальной температуре в течении 10 ч. с последующим инерционным охлаждением до комнатной температуры. Полученный спек, содержащий Nb_2AlC , тщательно измельчали в агатовой ступке до получения порошка с размером частиц менее 25 мкм. Исследование полученного порошка с помощью рентгеновской диффрактометрии (Фиг. 2) показало, что порошок представлен моно-фазой Nb_2AlC .

Полученный материал далее использовали в качестве прекурсора для получения двумерного карбида ниобия (максена) методом селективного химического травления. Для этого 1 г порошка наноламинированного Nb_2AlC добавляли в тефлоновый реактор с раствором, содержащим 20 мл 9M хлороводородной кислоты (HCl), с относительным содержанием HCl не менее 37 %, и 3,2 г фторида лития (LiF), с относительным содержанием LiF 99,9 %, и непрерывно перемешивали с помощью магнитной мешалки со скоростью 150 об/мин в течение 90 ч. при температуре 50 °C. Полученная после химического травления суспензия подвергалась многократной отмывке от побочных продуктов реакций фторида алюминия в дистиллированной воде путем центрифугирования со скоростью 6000 об/мин в течение 5 мин (Eppendorf Centrifuge 5804, Германия) до тех пор, пока водородный показатель суспензии не достигал значения, равного 6, и формировалась стабильная суспензия черного цвета (вставка на Фиг. 2). Для сбора отслоившихся структур двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x стабильную суспензию фильтровали методом вакуумной фильтрации (Millipore, Германия) и сушили при давлении около 103 Па в течение 24 ч при температуре 80 °C.

Таким образом, получили однослойные листы, содержащие максены Nb_2CT_x в виде плоскостей атомов ниобия, между которыми расположены атомы углерода (Фиг. 1). Поверхность листов покрыта функциональными группами, что было подтверждено аналитическими методами поверхностной спектроскопии.

Для примера реализации датчика органических паров или мультисенсорного чипа на основе окисленных двумерных структур карбида ниобия Nb_2CT_x (максенов) рассмотрено изготовление мультисенсорного чипа как более сложного объекта по сравнению с дискретным датчиком, так как конструкция датчика отличается от конструкции мультисенсорного чипа только числом измерительных электродов – у датчика количество измерительных электродов равно двум, а у мультисенсорного чипа количество измерительных электродов превышает три. В качестве базовой платформы использовали чип, изготовленный на основе Si/SiO_2 подложки, на которую методом магнетронного распыления был нанесен набор компланарных полосковых электродов из Pt, размерами 50×1 мкм, и межэлектродным зазором 50 мкм, по предварительно сформированному фотолитографическому рисунку. Также на фронтальную сторону подложки по краям были нанесены тонкопленочные терморезисторы и меандровые нагреватели из Pt. Ширина дорожки терморезисторов составляла 20 мкм, а меандровых нагревателей – 50 мкм. Каждый измерительный электрод содержит в окончании контактную площадку размером около $0,036 \text{ мм}^2$ для дальнейшей разварки в держатель.

С целью нанесения слоя максенов на чип была изготовлена суспензия из двумерных структур карбида ниобия Nb_2CT_x (максенов) путем помещения порошка максенов в дистиллированную воду в количестве 0,25 вес.%. Суспензию подвергали ультразвуковой обработке в течение 0,5 ч. для диспергирования агломератов и получения в растворе отдельных структур материала.

Перед нанесением суспензии подложку промывали в изопропиловом спирте и дистиллированной воде и сушили в течение 1 ч. при температуре до $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученную суспензию объемом 6 мл наносили на подложку методом распыления с интервалом 10 сек с последующей сушкой на воздухе при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 минут до удаления жидкой фазы и последующим выдерживанием при комнатной температуре в течение 24 ч. В результате на поверхности чипа была сформирована пленка, покрывающая всю рабочую область действующего мультieleктродного чипа, как показано на фотографии, сделанной с помощью оптического микроскопа (Фиг. 3). Слой, расположенный между каждой парой электродов мультисенсорного чипа, состоит из наноллистов Nb_2CT_x и формирует

основу отдельного датчика в составе мультисенсорной линейки, расположенной на чипе.

По окончании изготовления мультисенсорного чипа подложку разваривали с помощью ультразвуковой станции (WEST Bond 747677E, США) проволокой из Au диаметром 38 мкм в керамический держатель с нанесенными проводящими мультиторожками и оборудованный 50-контактным разъемом с шагом 1,27 мм (ERNI Electronics, Германия) для дальнейшего сопряжения чипа с внешними считывающими электронными схемами.

После разварки мультисенсорного чипа в держатель производили отжиг максенового слоя при температуре 300 °С в атмосфере воздуха в течении 24 ч. с помощью меандровых нагревателей, предусмотренных конструкцией чипа.

Для проведения калибровки сигнала датчика к воздействию этанола и других аналитов из газовой фазы образец мультисенсорного чипа, разваренный в держатель, размещали в камеру, оборудованную вводом и выводом газового потока (Фиг. 4), и нагревали до температуры 300 °С с помощью встроенных нагревателей. В качестве аналитов были использованы пары спиртов (метанола, этанола, бутанола, изопропанола), аммиака и воды в смеси с сухим воздухом, эмитируемые с помощью барботирования воздуха через соответствующие жидкости, в диапазоне от 50-300 ppm до 8000 ppm. Скоростью потока, равной 400 sccm, управляли посредством высокоточных регуляторов массового расхода (Bronkhorst, Нидерланды). Сухой воздух был генерирован с помощью соответствующего генератора (Peak Scientific Instruments, Великобритания). В качестве сигнала датчиков, расположенных на чипе, использовали сопротивление окисленного максенового слоя Nb_2O_5 между полосковыми электродами, измеренное с помощью электроизмерительного блока (Патент РФ на полезную модель №182198). Измерения датчиков проводили, главным образом, при температуре 300 °С.

На Фиг. 5 показаны типичные хеморезистивные отклики – изменения сопротивления одного из датчиков мультисенсорного чипа при 300 °С к парам изопропанола, этанола, метанола в концентрациях 100-8000 ppm (particle-per-million), аммиака в концентрациях 300-8000 ppm, и бутанола в концентрациях 50-3900 ppm и паров воды в концентрациях 50-8000 ppm в смеси с сухим воздухом. Видно, что при воздействии аналитов сопротивление датчиков уменьшается и обратимо падает при удалении аналитов в атмосфере чистого воздуха. Хеморезистивный отклик является устойчивым, воспроизводимым и значительно превышает величину шума, что позволяет рассматривать данный датчик как пригодный для практического

использования. На Фиг. 6 показано, что величина хеморезистивного отклика датчика, нагретого до 300 °С, к парам этанола превышает отклик к другим тестовым анализам в равной концентрации, для примера равной 2000 ppm.

Основная характеристика датчика газа - зависимость хеморезистивного отклика S от концентрации анализата C , представлена на Фиг. 7 для типичного датчика, входящего в состав действующего образца мультисенсорного чипа на основе окисленных двумерных структур карбида ниобия $Nb_2C_{T_x}$ (максенов), нагретого до 300 °С. Показана зависимость $S(C)$ на примере всех тестовых анализатов - паров этанола, аммиака, бутанола, метанола, изопропанола и воды. Отклик датчика к анализатам подчиняется функции $S \sim C^n$ в соответствии с изотермой адсорбции Фрейндлиха. Показатель степени n варьируется в пределах 0,15 - 0,64 для различных анализатов.

Совокупный векторный сигнал действующего образца мультисенсорного чипа на основе окисленных двумерных структур карбида ниобия $Nb_2C_{T_x}$ (максенов), нагретого до 300 °С, к тестовым анализатам был обработан с помощью метода линейно-дискриминантного анализа (ЛДА, см., например, The temperature gradient effect on gas discrimination power of metal-oxide thin-film sensor microarray / V. V. Sysoev et al // Sensors.- 2004.- V. 4.- С. 37-46). На Фиг. 8 показана трехмерная проекция 6-мерного фазового ЛДА-пространства, в котором расположены векторные сигналы чипа к анализатам в равной концентрации, равной 2000 ppm при 300 °С. Данные сигналы кластеризованы в группы в зависимости от анализата с центрами тяжести, расположенными значительно друг от друга, что дает возможность их технически разделить и селективно определить. Это позволяет не только детектировать данные газы, т.е. выполнить функцию сенсора, но и идентифицировать их, т.е. выполнить функцию газоанализатора и, в частности, отделить воздействие паров этилового спирта от воздействия других органических паров и воды.

Формула изобретения

1. Способ изготовления датчика органических паров и мультисенсорного чипа хеморезистивного типа характеризуется тем, что смешивают порошок металлического ниобия (с относительным содержанием Nb не менее 99,8 %), графита (с относительным содержанием С не менее 99,0 %) и карбида алюминия (с относительным содержанием Al_4C_3 не менее 95,0 %) в весовом соотношении 2:1,2:1 в лабораторном смесителе типа “пьяная бочка” в течение 24 ч. до образования однородной смеси; полученную смесь помещают в корундовый тигель, переносят в горизонтальную печь и нагревают с целью спекания до температур 1580-1600 °С со скоростью 5-10 °С/мин. в среде аргона, выдерживают в течении 8-10 ч, а затем охлаждают до комнатной температуры; спеченную смесь (Nb_2AlC) извлекают из тигля, измельчают до получения порошка, состоящего из частиц размером менее 25 мкм; с целью травления порошок наноламинированного Nb_2AlC (1 г) добавляют в тефлоновый реактор с раствором, содержащим 20 мл 9М хлороводородной кислоты (HCl) (с относительным содержанием HCl не менее 37 %) и 3,2 г фторида лития (LiF) (с относительным содержанием LiF 99,9 %) и непрерывно перемешивают с помощью магнитной мешалки в течение 90-96 ч при температуре в диапазоне 50-55 °С до полного протекания реакции между атомами алюминия с фторидами и разрыва связей между атомами ниобия и алюминия, вследствие чего образуются многослойные структуры карбида ниобия, состоящие из максенов Nb_2CT_x , поверхность которых терминирована функциональными группами, преимущественно ионами фтора, кислорода и гидроксилами; полученную суспензию подвергают многократной отмывке от побочных продуктов реакций фторида алюминия в дистиллированной воде путем центрифугирования со скоростью 5500-6000 об/мин в течение 5-6 мин до достижения нейтральных значений pH в диапазоне 5-6; для сбора отслоившихся структур двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена) стабильную суспензию черного цвета фильтруют и сушат в условиях пониженного давления, ниже 103 Па, в течение не менее 24 ч при температуре 80 ± 5 оС; полученный порошок максенов Nb_2CT_x помещают в дистиллированную воду для образования суспензии в соотношении 5-10 г/л и подвергают ультразвуковой обработке в течение 0,5-2 ч.; суспензию наносят на диэлектрическую подложку, оборудованную полосковыми измерительными электродами, для образования на ее поверхности слоя максенов Nb_2CT_x , сушат при температуре до 60 оС до удаления жидкой фазы, разваривают подложку с нанесенным слоем максенов Nb_2CT_x в держатель, содержащий количество электрических выводов не менее количества измерительных электродов и отжигают при температуре 300 оС на воздухе в течении не менее 24 ч. для образования оксидной фазы на поверхности максенов.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что для образования суспензии синтезированный порошок максенов Nb_2CT_x помещают в ацетоннитрил или спирты.

3. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что в качестве диэлектрической подложки для нанесения суспензии, содержащей максены, используют окисленный кремний, стекло, сапфир, керамику, кварц, Si_3N_2 , полимер.

4. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что нанесение максенов Nb_2CT_x из суспензии на подложку осуществляют с помощью капельного метода, аэрозольного напыления или методом Лэнгмюра-Блоджетт.

5. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что плотность слоя максенов Nb_2CT_x на поверхности диэлектрической подложки оптимизируют так, чтобы наночастицы Nb_2CT_x располагались в виде не менее одного слоя с формированием перколяционных дорожек между электродами.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что максены Nb_2CT_x из суспензии могут наносить на диэлектрическую подложку, не оборудованную измерительными электродами, а измерительные электроды наносят позже поверх слоя максенов методом катодного или магнетронного распыления с применением теневых масок и других методов микроэлектронного производства.

7. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что диэлектрическую подложку оборудуют двумя электродами при изготовлении дискретного датчика органических паров хеморезистивного типа или набором электродов в количестве более трех при изготовлении мультисенсорного чипа хеморезистивного типа.

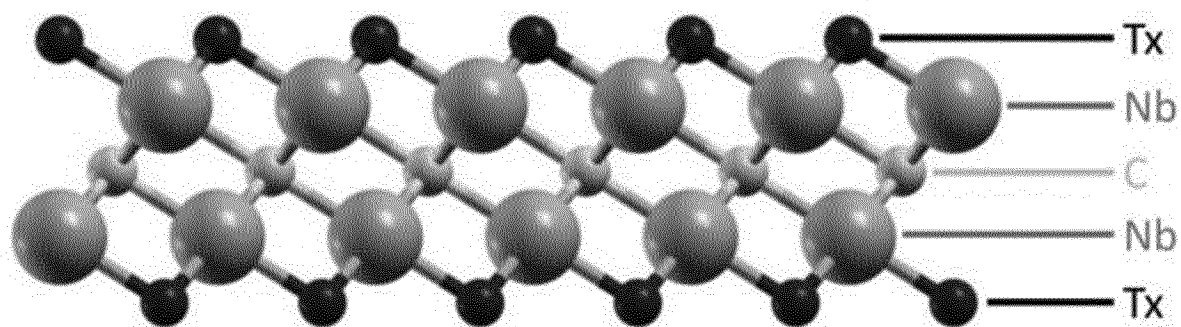
8. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что материалом измерительных электродов, нанесенных на диэлектрическую подложку, может быть платина, золото или другой металл, имеющий омический контакт с максенами и не окисляющийся при рабочих температурах до 300 °С.

9. Хеморезистивный датчик органических паров, полученный по способу, описанному в одном или всем пп. 1-9, отличающийся тем, что в качестве газочувствительного материала используют слой окисленного двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена), помещенный на диэлектрическую подложку между двумя измерительными электродами, у которого при нагреве до 300 °С изменяется сопротивление под воздействием органических паров и влажности в окружающем воздухе.

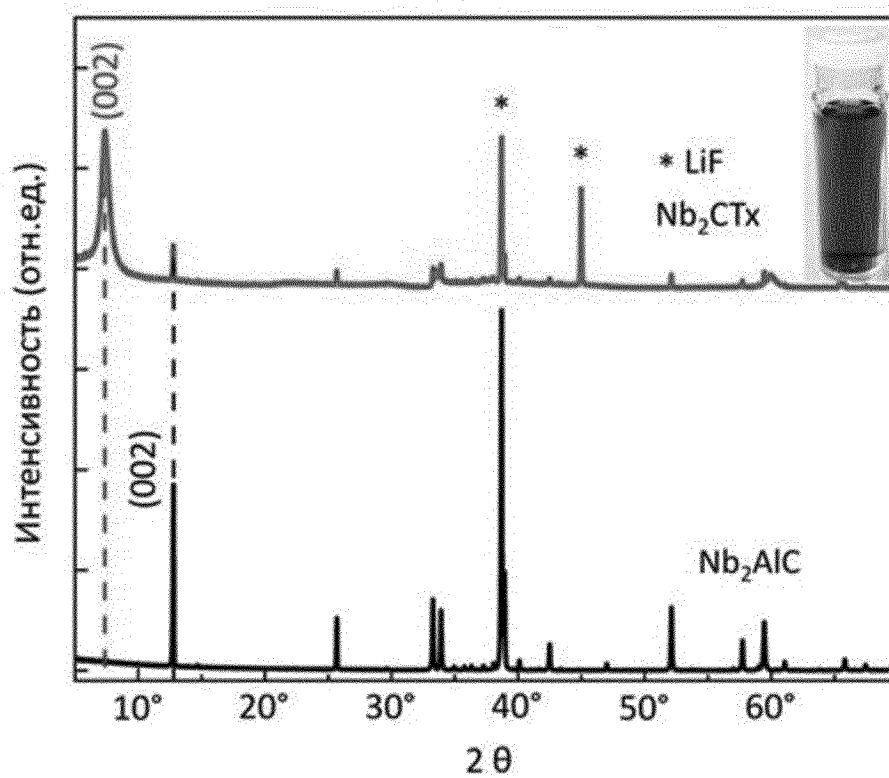
10. Мультисенсорный чип хеморезистивного типа, полученный по способу, описанному в одном или всем пп. 1-9, отличающийся тем, что в его составе применяется слой окисленного двумерного карбида ниобия Nb_2CT_x (максена); при этом слой,

заключенный между каждой парой электродов, образует датчик, а вся совокупность датчиков образует мультисенсорную линейку.

Датчик органических паров и газоаналитический мультисенсорный чип на основе окисленного двумерного карбида ниобия (максена) и способ их изготовления

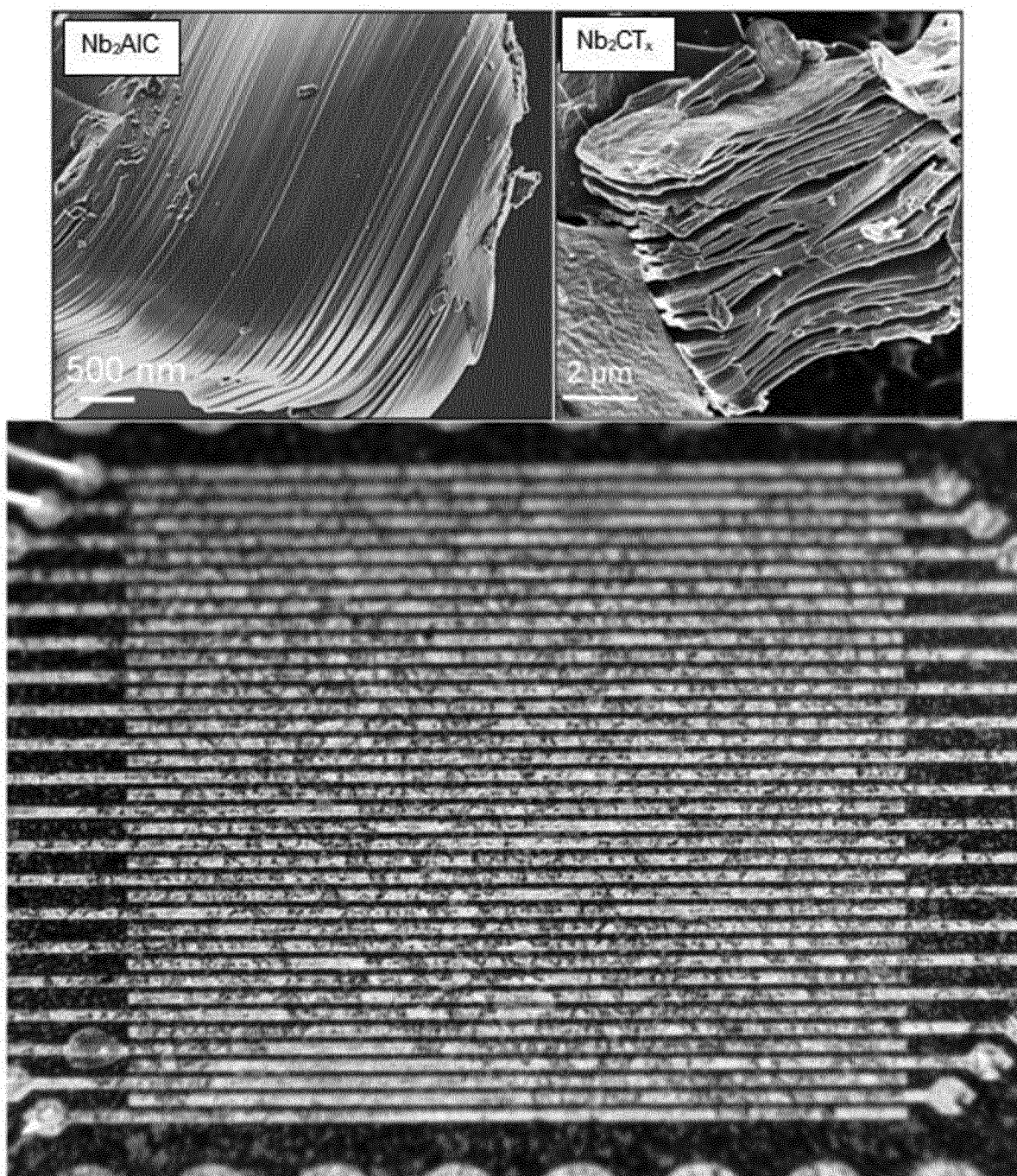


Фиг. 1



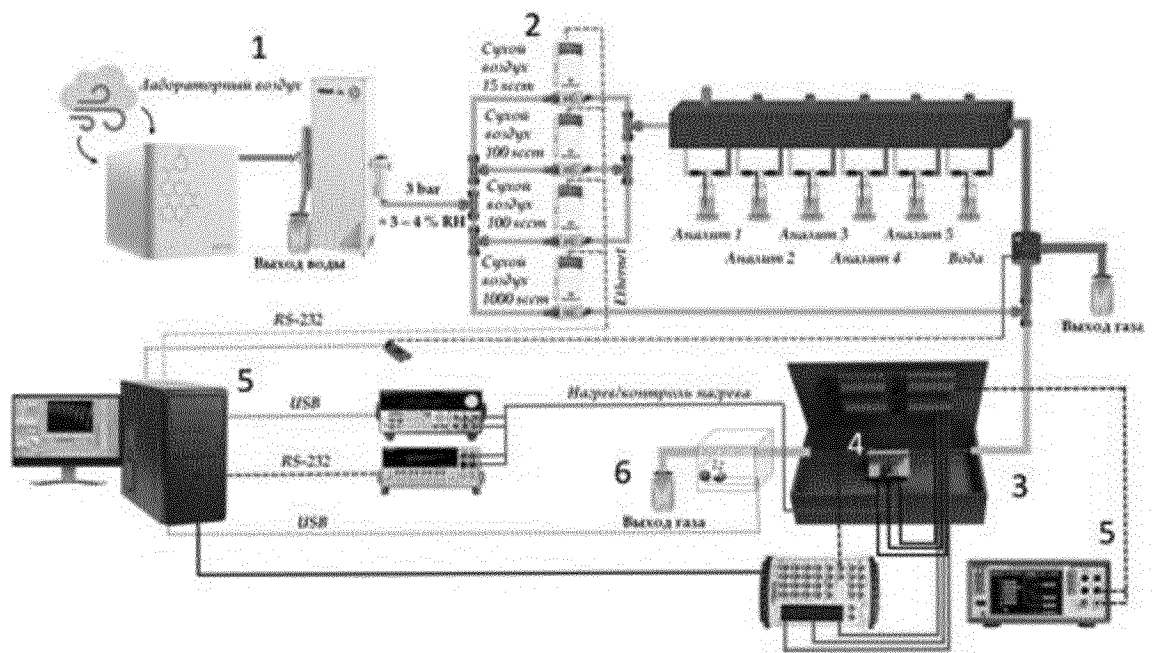
Фиг. 2

Датчик органических паров и газоаналитический мультисенсорный чип на основе окисленного двумерного карбида ниобия (максена) и способ их изготовления

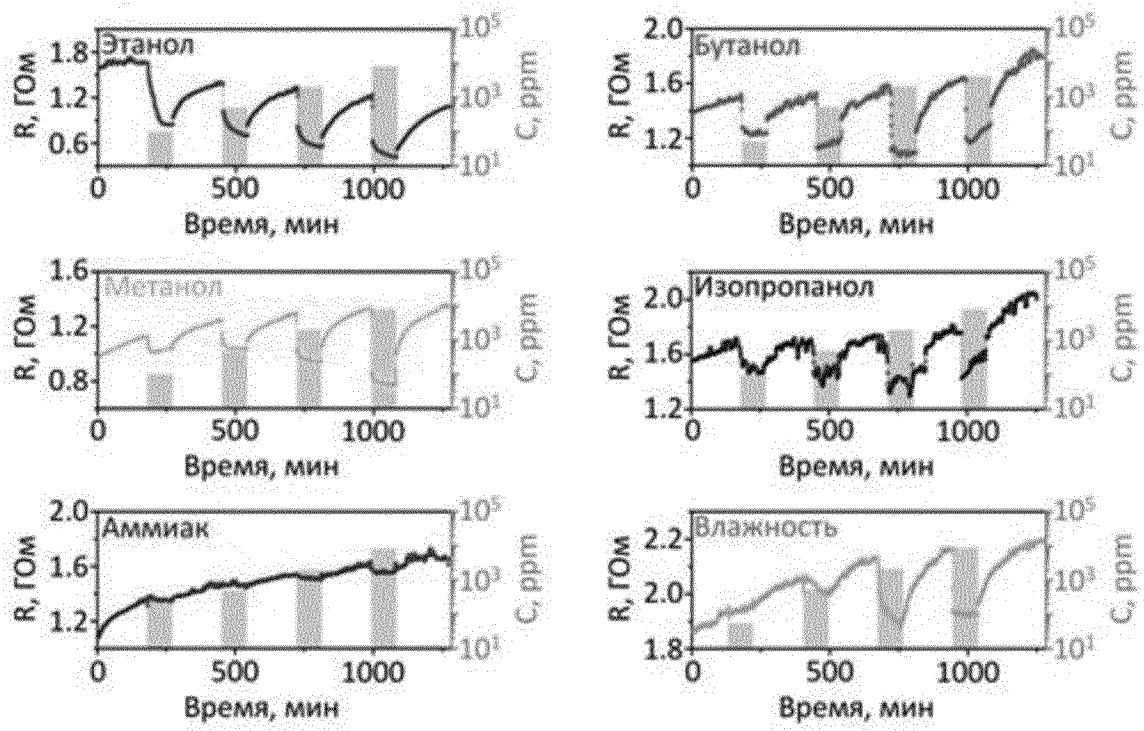


Фиг. 3

Датчик органических паров и газоаналитический мультисенсорный чип на основе окисленного двумерного карбида ниобия (максена) и способ их изготовления

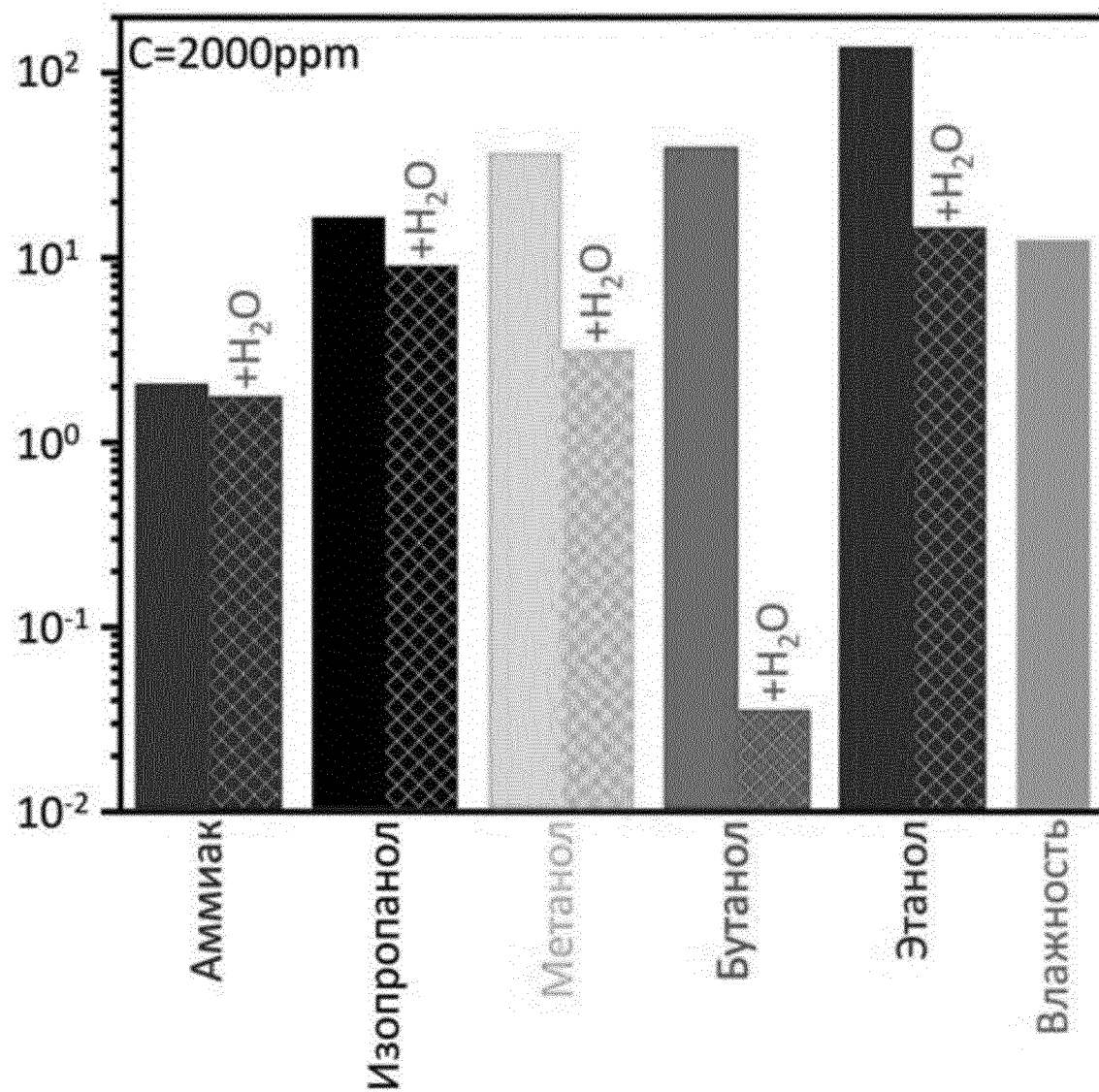


Фиг. 4



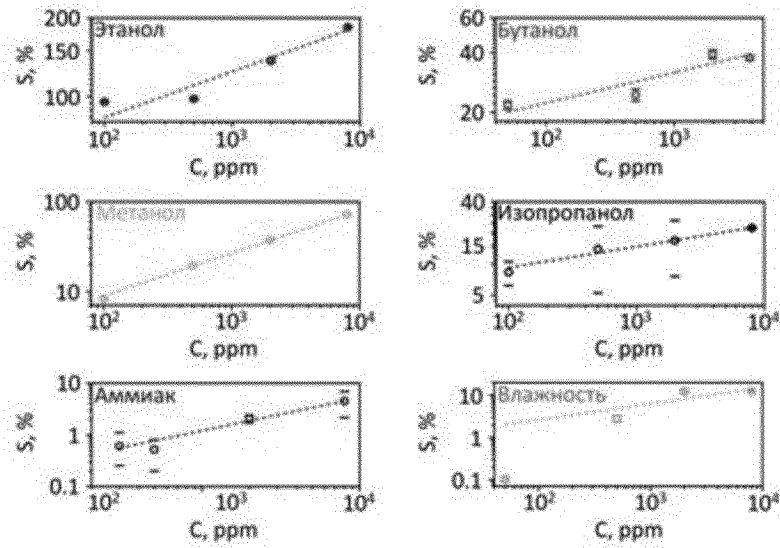
Фиг. 5

Датчик органических паров и газоаналитический мультисенсорный чип на основе окисленного двумерного карбида ниобия (максена) и способ их изготовления

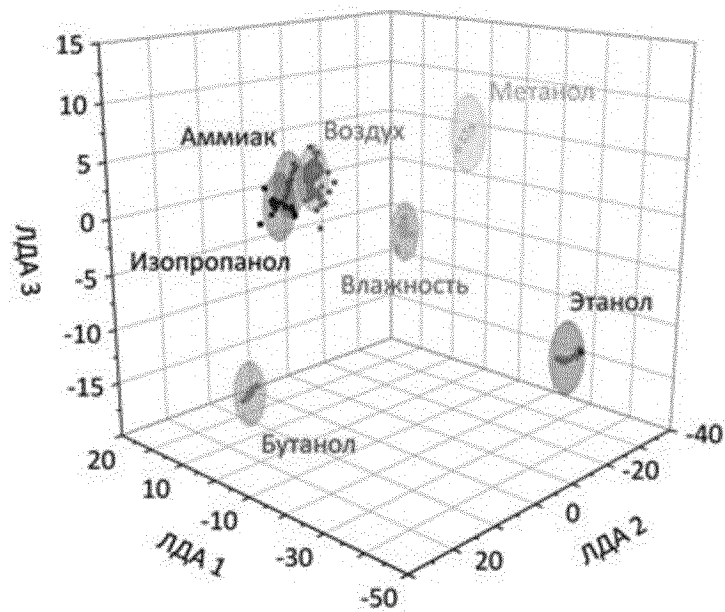


Фиг. 6

Датчик органических паров и газоаналитический мультисенсорный чип на основе окисленного двумерного карбида ниобия (максена) и способ их изготовления



Фиг. 7



Фиг. 8

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202391988**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**

МПК:

G01N 27/12 (2006.01)

СПК:

G01N 27/12**Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:**

G01N 27/12

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, используемые поисковые термины)
Espacenet, EAPATIS, WIPO Patentscope**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2691432 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Э.БАУМАНА (НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)" (МГТУ ИМ. Н.Э. БАУМАНА)) 2019-06-13 весь документ	1-10
A	US 20210333227 A1 (CARRIER CORPORATION) 2021-10-28 весь документ	1-10
A	CN 111366615 A (UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 2020-07-03 весь документ	1-10
A	Vertina E.W. et al. Predicting MXene Properties via Machine Learning. 21st IEEE International Conference on Machine Learning and Applications (ICMLA), Nassau, Bahamas, 2022, p. 1573-1578 doi:10.1109/ICMLA55696.2022.00278 весь документ	1-10
A	Shuya Xue et al. TiO ₂ -MXene/PEDOT:PSS composite as a novel electrochemical sensing platform for sensitive detection of baicalein. Molecules, 2023, Vol. 28, p.3262 doi:10.3390/molecules28073262 весь документ	1-10

 последующие документы указаны в продолжении графы

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

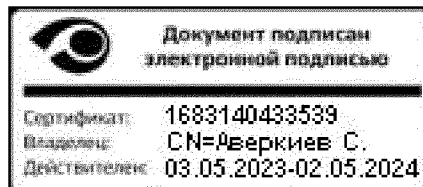
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 21 марта 2024 (21.03.2024)

Уполномоченное лицо:
Начальник Управления экспертизы

С.Е. Аверкиев