

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ
ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՍԱՅՈՒՆՑ ԱՐՏԱԿ ԳԱՐԵԳԻՆԻ

ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՉԱՅԻՆ ԳԱԶԱՅԻՆ ՍԵՆՍՈՐՆԵՐԻ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ա.04.10 – «Կիսահաղորդիչների ֆիզիկա» մասնագիտությամբ տեխնիկական
գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ - 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

САЮНЦ АРТАК ГАРЕГИНОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 01.04.10 – “Физика полупроводников”

ЕРЕВАН - 2016

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Երևանի պետական համալսարանում (ԵՊՀ):

Գիտական ղեկավար՝

Ֆիզ. -մաթ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ.

Վ.Մ. Հարությունյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

Ֆիզ. -մաթ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ.

Հ.Ս. Կարայան

տեխ. գիտ. թեկնածու

Գ.Ե. Ավագյան

Առաջատար կազմակերպություն՝

Հայաստանի ազգային

պոլիտեխնիկական համալսարան

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2016թ. մայիսի 14 -ին՝ ժամը 12:00-ին, Երևանի պետական համալսարանի ֆիզիկայի 049 մասնագիտական խորհրդի նիստում (հասցեն՝ 0025, ք. Երևան, Ա. Մանուկյան փ., 1):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ԵՊՀ գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2016 թ. -ի ապրիլի 11 -ին:

Մասնագիտական խորհրդի
գիտական քարտուղար՝



Ֆիզ. -մաթ. գիտ. թեկնածու, դոցենտ

Վ.Պ. Քալանթարյան

Тема диссертации утверждена в Ереванском государственном университете (ЕГУ)

Научный руководитель:

доктор физ. – мат. наук, проф.

В.М. Арутюнян

Официальные оппоненты:

доктор физ. – мат. наук, проф.

Г. С. Караян

кандидат технических наук

Г.Е. Айвазян

Ведущая организация:

Национальный политехнический
университет Армении

Защита диссертации состоится 14-го мая 2016 г. в 12:00 часов на заседании специализированного совета по физике 049 при Ереванском государственном университете (адрес: 0025, г. Ереван, ул. А. Манукяна, 1).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЕГУ

Автореферат разослан 11-го апреля 2016 г.

Ученый секретарь

специализированного совета:



кандидат физ. – мат. наук, доцент

В.П. Калантарян

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ՆԿԱՐԱԳԻՐԸ

Թեմայի արդիականությունը

Սենսորային տեխնոլոգիան դարձել է շատ կարևոր՝ շնորհիվ իր լայն և համատարած կիրառության տարբեր ոլորտներում՝ արդյունաբերությունում, բժշկության և դեղագործության մեջ: Բարձր զգայնությամբ և ընտրողունակությամբ գազային սենսորներն անհրաժեշտ են լաբորատորիաներում և գործարաններում տարբեր պայթյունավտանգ և թունավոր գազերի արտահոսքի հայտնաբերման համար: Վերջին ժամանակներում շատ է մեծացել օդի աղտոտվածության աստիճանը, և այդ իսկ պատճառով աննկարագրելի է դարձել գազային սենսորների դերը շրջակա միջավայրի մոնիթորինգի համար:

Գազային սենսորների էֆեկտիվությունը գնահատելու համար պետք է հաշվի առնել այնպիսի բնութագրիչներ, ինչպիսիք են բարձր զգայնությունը, սելեկտիվությունը, արձագանքման ժամանակը, սենսորների վերականգնվելու (արտաքին ազդեցությունը վերացնելուց հետո իր սկզբնական վիճակին անցնելու) ունակությունը և վերջինիս տևողությունը (վերականգնման ժամանակ), գազերի ցածր կոնցենտրացիաներ հայտնաբերելու ունակությունը, աշխատանքային ցածր ջերմաստիճանը (ցածր սպառման հզորությունը), գինը: Բացի այդ, գազային սենսորները պետք է լինեն հեշտ արտադրվող, դյուրակիր, ունենան երկարաժամկետ շահագործման հնարավորություն, ինչպես նաև օժտված լինեն կայունությամբ տարբեր ջերմաստիճաններում և միջավայրերում աշխատելու համար:

Վերջին ժամանակներում գազային սենսորների կիրառությունը տրամաբանական համակարգերում ավելի ու ավելի մեծ ուշադրության է արժանանում ինչպես արդյունաբերության մեջ, այնպես էլ գիտության տարբեր ոլորտներում, հետևաբար գերարագագործ և գերզգայուն գազային սենսորների պահանջարկն աճում է օր օրի: Գազային սենսորների առավելություններն ու թերությունները պայմանավորված են վերը թվարկված պարամետրերով: Սակայն ավելի լավ պարամետրերով գազային սենսորների պահանջարկը ստիպում է պատրաստել նոր

կառուցվածքներ, որոնց աշխատանքը հիմնված կլինի նոր ֆիզիկական երևույթների վրա: Մեծանում է պահանջարկը բարձր սելեկտիվությամբ գազային սենսորների հանդեպ, որոնք օժտված կլինեն արձագանքելու միայն տվյալ թիրախային գազի ազդեցությանը և անտարբեր կլինեն մյուս գազերի նկատմամբ: Առավել ևս հսկայական է այնպիսի գազային սենսորների կարիքը, որոնք միաժամանակ կարող են զգայնություն ցուցաբերել մի շարք թիրախային գազերի նկատմամբ՝ աշխատելով տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում: Հենց այսպիսի հատկություններով գազային սենսորների պատրաստումն է ներկայումս հանդիսանում կարևոր և արդիական խնդիր:

Այս տեսանկյունից հեռանկարային են համարվում նանոմասնիկների և նանոլարերի հիման վրա պատրաստվող գազային սենսորները: Հատկապես շատ մեծ ուշադրություն են գրավում բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների և մետաղօքսիդային կիսահաղորդչային նյութերի հիման վրա պատրաստված նանոկոմպոզիտային գազային սենսորները, որոնք շնորհիվ ածխածնային նանոխողովակների յուրահատուկ հատկությունների (էլեկտրական բարձր հաղորդականություն, մեխանիկական ամրություն, էլեկտրոնների մեծ շարժունակություն և այլն) օժտված են բարձր զգայնությամբ, ընտրողունակությամբ, արձագանքման և վերականգնման կարճ ժամանակներով, համեմատաբար ցածր աշխատանքային ջերմաստիճաններով, ինչպես նաև կայուն են և դյուրակիր:

Աշխատանքի հիմնական նպատակները

Անագի օքսիդի և բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների տարբեր համադրությունների, ինչպես նաև լանթանով լեգիրացված ցինկի օքսիդի հիման վրա պատրաստել բարելավված պարամետրերով գազային սենսորներ: Տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում հետազոտել վերջիններիս հատկությունները մի շարք գոլորշիների ազդեցությանը ենթարկելիս: Ուսումնասիրել տարբեր գործոնների ազդեցությունը սենսորների գազազգայուն բնութագրիչների վրա: Համեմատել ստացված արդյունքները ներկայումս հայտնի գազային սենսորների բնութագրիչների հետ:

Աշխատանքում առաջադրվել և լուծվել են հետևյալ խնդիրները

1. Զուլ-գել տեխնոլոգիայի և հիդրոջերմային սինթեզի միջոցով բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների և անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստվել են նանոկոմպոզիտային կառուցվածքներ, որոնք բարձր և ընտրողունակ զգայնություն են ցուցաբերում մի շարք գոլորշիների նկատմամբ:
2. Լանթանով լեգիրացված ցինկի օքսիդի հիման վրա պատրաստվել են գազային սենսորներ, որոնք բարձր և ընտրողունակ զգայնություն են ցուցաբերում բենզինի գոլորշու նկատմամբ:
3. Չափման ավտոմատացված համակարգի միջոցով հետազոտվել են պատրաստված գազային սենսորների գազազգայուն հատկությունները:
4. Ստացվել են օպտիմալ եղանակներ նանոկոմպոզիտային գազային սենսորների ընտրողունակությունը լավացնելու համար:
5. Ստացված արդյունքները համեմատվել են ներկայիս տարբեր նյութերի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորների բնութագրիչների հետ:

Ստացված արդյունքների գիտական նորոպթը

1. Ուումնասիրվել են ռուբենիումի կատալիզային շերտով պատված բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների և անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստված նանոկոմպոզիտային սենսորների գազազգայուն հատկությունները:
2. Հաստատվել է, որ նանոկոմպոզիտային գազային սենսորները ացետոնի և էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ ավելի ցածր աշխատանքային ջերմաստիճաններում (ավելի ցածր սպառման հզորությունների դեպքում) ցուցաբերում են ավելի բարձր զգայնություն, քան այսօր գոյություն ունեցող սենսորները:

3. Յույց է տրվել, որ նանոկոմպոզիտային սենսորներում բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների քանակի ավելացումը հանգեցնում է վերջիններիս ընտրողունակության բարելավմանը:
4. Աշխատանքային ջերմաստիճանը փոփոխելիս նանոկոմպոզիտային գազային սենսորները ցուցաբերում են ընտրողունակ զգայնություն ացետոնի, տոլուոլի, էթանոլի, մեթանոլի և բութանոլի գոլորշիների նկատմամբ:

Աշխատանքում ներկայացված հետազոտությունների գործնական արժեքը

1. Աշխատանքում ներկայացված գազային սենսորներն ունեն փոքր չափեր, համեմատաբար ցածր գին, դյուրակիր են, վերարտադրելի և հեշտ պատրաստվող:
2. Նանոկոմպոզիտային գազային սենսորները մի շարք գոլորշիների նկատմամբ բարձր և սելեկտիվ զգայնության, ցածր աշխատանքային ջերմաստիճանների (սպառվող հզորությունների) և ժամանակային կայունության շնորհիվ կարող են կիրառություն գտնել գազային սենսորների արտադրությունում:

Պաշտպանությանը ներկայացված հիմնական դրույթները

1. Բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների և անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստված նանոկոմպոզիտային գազային սենսորները նանոխողովակների համեմատաբար քիչ քանակության դեպքում ացետոնի, տոլուոլի, էթանոլի, մեթանոլի, ամոնիակի և բութանոլի գոլորշիների նկատմամբ ցուցաբերում են բարձր, սակայն ոչ սելեկտիվ զգայնություն: Նանոխողովակների քանակը կառուցվածքներում շատացնելիս վերջիններիս ընտրողունակությունը լավանում է:
2. Լանթանով լեգիրացված ցինկի օքսիդի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորների գազազգայուն հատկությունները վատանում են

սենսորների հաստության մեծացմանը զուգահեռ:

3. Տարբեր մետաղօքսիդների հիման վրա պատրաստված ժամանակակից գազային սենսորների բնութագրիչների հետ նանոկոմպոզիտային սենսորների ցուցաբերած արդյունքների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ ածխածնային նանոխողովակների կիրառությունը հանգեցնում է նանոկոմպոզիտային սենսորների աշխատանքային ջերմաստիճանի (սպառման էներգիաների) նվազեցմանը:
4. Նանոկոմպոզիտային գազային սենսորներում բազմապատ ածխածնային նանոխողովակ/անագի օքսիդ հարաբերակցությունից կախված՝ սենսորների գազազգայուն հատկությունները պայմանավորված են կա՛մ նանոխողովակներով, որոնք ապահովում են ինչպես գազի դիֆուզիայի արագացում անագի օքսիդի զգայուն շերտի ներսում, այնպես էլ հանգեցնում են մակերևույթի էֆեկտիվ մակերեսի և ադսորբցիայի կենտրոնների քանակի մեծացմանը (1:4 հարաբերակցություն), կամ էլ մետաղօքսիդի մակերևույթին ադսորբցիայի կենտրոնների քանակով (1:200 հարաբերակցություն):

Տպագրություններ

Ատենախոսության հիմնական արդյունքները տպագրվել են 5 գիտական հոդվածներում: Վերջիններիս ցուցակը բերված է ատենախոսության վերջում:

Աշխատանքի կառուցվածքը

Ատենախոսությունը բաղկացած է ներածությունից, 3 գլուխներից և գրականության ցանկից, որն իր մեջ ներառում է 143 անուն: Աշխատանքում առկա են 41 նկար, 13 աղյուսակ, և աշխատանքի ընդհանուր ծավալն է 122 էջ:

Աշխատանքի բովանդակությունը

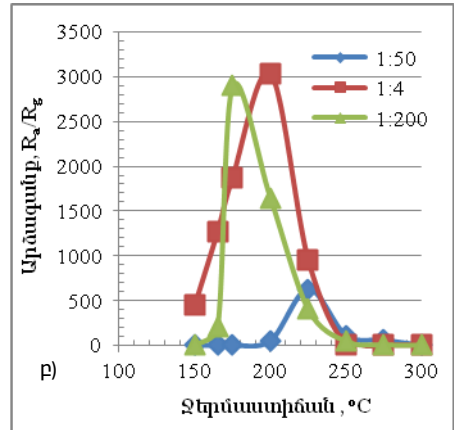
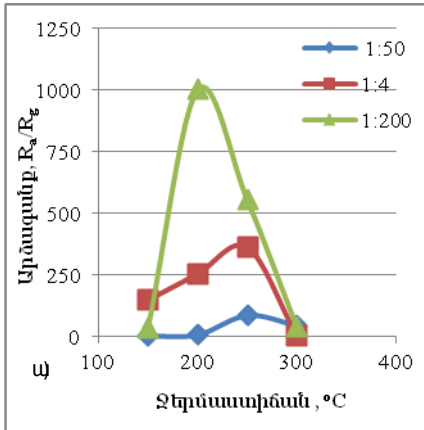
Ներածության մեջ նշված են թեմայի արդիականությունը, աշխատանքի նպատակը, առաջադրված և լուծված խնդիրները: Ներկայացված է ստացված

արդյունքների գիտական նորույթը, գործնական արժեքը, ինչպես նաև բերված են պաշտպանությանը ներկայացվող հիմնական դրույթները:

Առաջին գլխում ներկայացված է տարբեր նյութերի և տարբեր ֆիզիկական երևույթների հիման վրա պատրաստված գազային սենսորների դասակարգումը, նշված են վերջիններիս առավելություններն ու թերությունները: Այստեղ ներկայացված են գազային սենսորների կարևոր բնութագրիչները և նրանց բարելավման եղանակները: Քննարկված են ռեզիստիվ կիսահաղորդչային գազային սենսորների աշխատանքի հիմքում ընկած հիմնական երևույթները՝ ադսորբցիան և դեսորբցիան: Եվ վերջապես այստեղ ներկայացված են այս աշխատանքում ուսումնասիրված գոլորշիների նկատմամբ ներկայումս արդեն օգտագործվող տարբեր կիսահաղորդչային նյութերի հիման վրա պատրաստված սենսորների գազազգայուն հատկությունները:

Երկրորդ գլխում ներկայացված են այս աշխատանքում ներկայացված գազային սենսորների պատրաստման տեխնոլոգիաները, վերջիններիս առավելություններն ու թերությունները: Այնուհետև մանրամասն նկարագրված են ածխածնային նանոխողովակների և անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստված նանոկոմպոզիտային և լանթանով լեգիրացված ցինկի օքսիդի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորների ստացման առանձնահատկությունները:

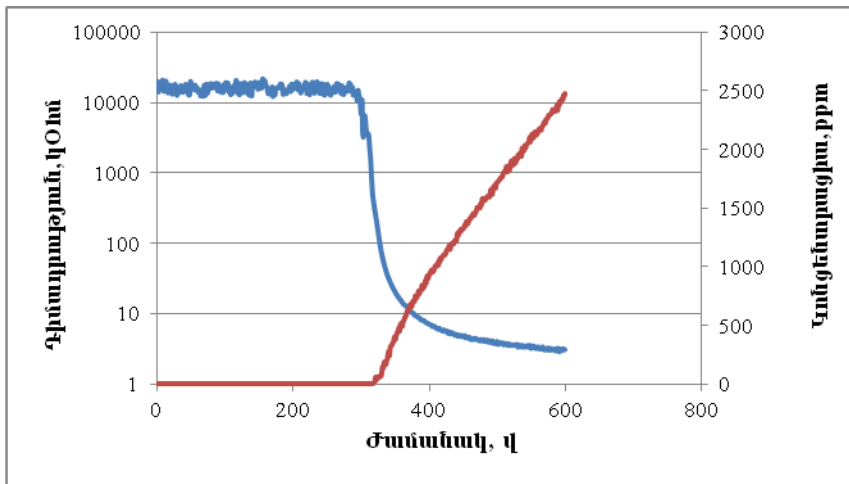
Երրորդ գլխում ներկայացված են այս աշխատանքում ուսումնասիրվող սենսորների՝ տարբեր գոլորշիների նկատմամբ գազազգայուն հատկությունների չափումների արդյունքները: Առանձին ենթագլուխներում նշված են ացետոնի, տոլուոլի, բութանոլի, էթանոլի, մեթանոլի, ամոնիակի, ֆորմալդեհիդի և դիմեթիլ-ֆորմամիդի գոլորշիների նկատմամբ նանոկոմպոզիտային, ինչպես նաև բենզինի գոլորշու նկատմամբ լանթանով լեգիրացված ցինկի օքսիդի հիման վրա պատրաստված տարբեր հաստություններով գազային սենսորների ցուցաբերած գազազգայուն հատկությունները տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում:



Նկար 1: MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերությունների դեպքում ա) ացետոնի և բ) բութանոլի գոլորշիների նկատմամբ արձագանքի կախվածությունը աշխատանքային ջերմաստիճանից:

Ինչպես երևում է նկար 1-ից, ամենամեծ արձագանքը ացետոնի գոլորշու նկատմամբ ($R_g/R_a \approx 1000$) նկատվել է հիդրոջերմային սինթեզի միջոցով պատրաստված, բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքների մոտ 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Ի տարբերություն սրանց՝ համեմատաբար ավելի ցածր 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում ացետոնի գոլորշու նկատմամբ ավելի լավ զգայնություն ցուցաբերում են 1:4 զանգվածային հարաբերությամբ նմուշները: Ինչ վերաբերում է բութանոլի գոլորշուն, ապա ինչպես պատկերված է նկարում, նանոբաղադրանյութային կառուցվածքների ամենամեծ արձագանքը նկատվում է 170-230°C աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթում: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքների դիմադրությունը 170-210°C աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթում բութանոլի գոլորշու 1000ppm կոնցենտրացիայի առկայության ժամանակ փոփոխվում է 2000-3000 անգամ: Ի տարբերություն այս սենսորների՝ բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների և անագի օքսիդի 1:50

հարաբերությամբ կառուցվածքներում բութանոլի գոլորշու նկատմամբ ամենամեծ արձագանքը ($R_g/R_g \approx 600$) միևնույն գազի կոնցենտրացիայի առկայության ժամանակ դիտվում է ավելի բարձր և ավելի նեղ՝ 210-230°C ջերմաստիճանային տիրույթում: Ինչպես ցույց են տվել չափումները, ամենամեծ արձագանքը բութանոլի գոլորշու նկատմամբ նկատվել է 1:4 հարաբերակցությամբ նանոբաղադրանյութային կառուցվածքների մոտ 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Բացի այդ, ի տարբերություն մյուս սենսորների՝ վերջիններս բութանոլի գոլորշու նկատմամբ զգայնություն են ցուցաբերում նաև 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Էթանոլի գոլորշու նկատմամբ ևս ամենաբարձր զգայնությունը ցուցաբերվում է 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, սակայն արդեն 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքների մոտ, երբ $R_g/R_g \approx 2000$:

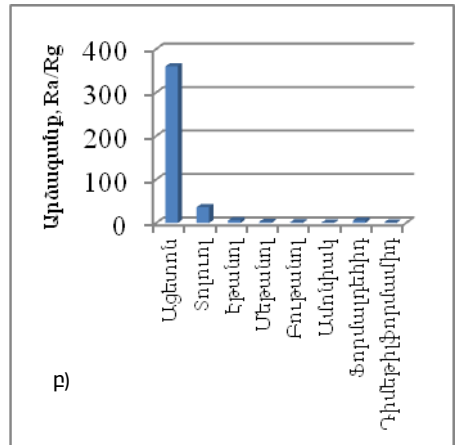
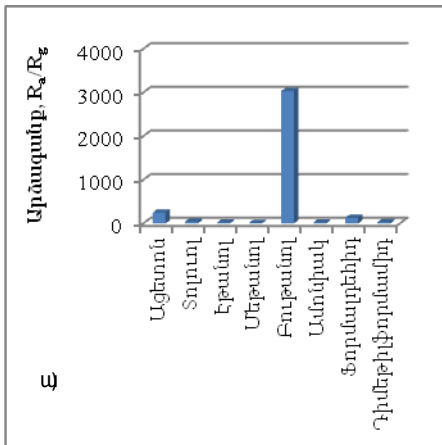


Նկար 2: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:50 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում՝ կախված օդում էթանոլի կոնցենտրացիայի փոփոխությունից, 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Ինչպես տեսնում ենք նկար 2-ում, օդում էթանոլի գոլորշու հայտնվելու պահից սկսած՝ զոլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստված սենսորների դիմադրությունը

սկսում է ընկնել: Օդում էթանոլի գոլորշու մինչև 500 ppm կոնցենտրացիայի առկայության ժամանակ սենսորների էլեկտրական դիմադրությունը նվազում է շատ արագ: Կոնցենտրացիայի հետագա աճին զուգահեռ սենսորների դիմադրությունը շարունակում է նվազել, սակայն արդեն շատ ավելի դանդաղ: Իսկ 2500 ppm կոնցենտրացիայով էթանոլի գոլորշու ազդեցության ժամանակ վերջիններիս դիմադրությունն ընդունում է իր մինիմալ արժեքը, և կոնցենտրացիայի հետագա աճի ժամանակ այլևս դիմադրության փոփոխություն չի նկատվում:

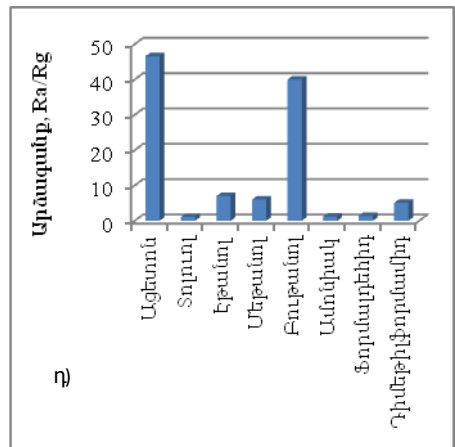
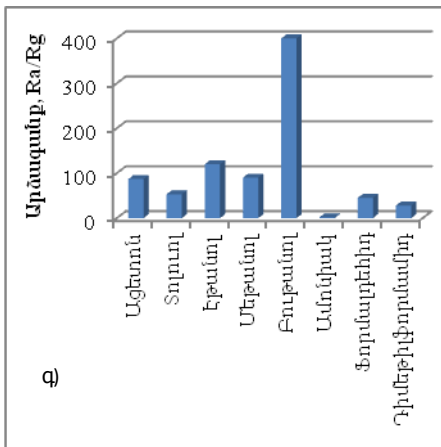
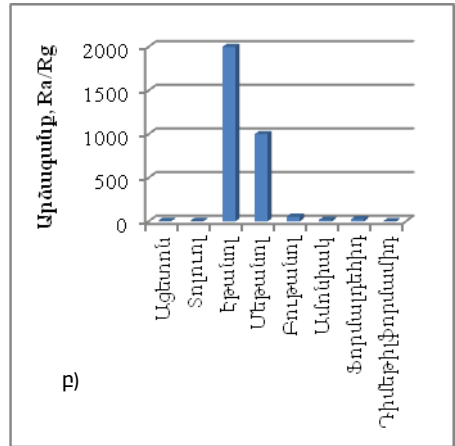
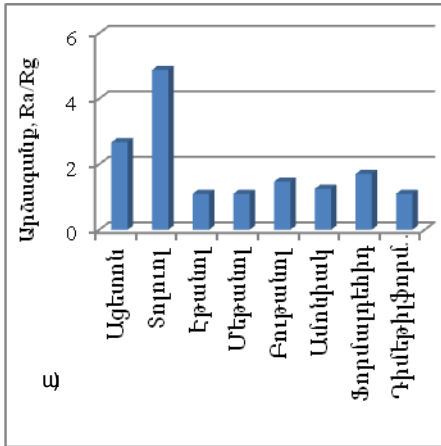
Սենսորների համար կարևոր բնութագրիչ է համարվում սելեկտիվությունը, և շատ կարևոր է, որպեսզի սենսորը զգայունություն ցուցաբերի տվյալ գազի նկատմամբ և անտարբեր լինի մյուս գազերի նկատմամբ: Եթե մինչև այս առանձին-առանձին քննարկվում էին տարբեր գոլորշիների նկատմամբ MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքների բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ սենսորների արձագանքը, ապա այժմ կանդրադառնանք այդ սենսորների ընտրողունակությանը:



Նկար 3: 1:4 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ 1000 ppm կոնցենտրացիայով տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը ա) 200°C և բ) 250°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում:

Քանի որ 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում բութանոլի գոլորշու նկատմամբ զգայնությունը փոփոխվում է 3 կարգով ($R_g/R_g \approx 3033$), իսկ ացետոնի գոլորշու նկատմամբ՝ 2 կարգով ($R_g/R_g \approx 250$), ապա կարելի համարել, որ սենսորները այս աշխատանքային ջերմաստիճանում ցուցաբերում են սելեկտիվ և բարձր արձագանք բութանոլի գոլորշու նկատմամբ: Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացման ընթացքում 1:4 հարաբերակցությամբ սենսորների արձագանքը ացետոնի գոլորշու նկատմամբ շարունակում է աճել, իսկ բութանոլի գոլորշու նկատմամբ՝ նվազել: Արդյունքում կարելի է ասել, որ 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սենսորները ցուցաբերում են սելեկտիվ զգայնություն ացետոնի գոլորշու նկատմամբ:

Ինչ վերաբերում է 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքներին, ապա ինչպես երևում է նկար 4-ից, 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սենսորները ցուցաբերում են ոչ շատ մեծ, սակայն սելեկտիվ զգայնություն տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ: Աշխատանքային ավելի բարձր 200°C ջերմաստիճանում վերջիններս սկսում են բարձր և սելեկտիվ զգայնություն ցուցաբերել էթանոլի և մեթանոլի գոլորշիների նկատմամբ: Այս ջերմաստիճանում էթանոլի և մեթանոլի 1000 ppm կոնցենտրացիայով գոլորշիների առկայությամբ պայմանավորված՝ սենսորների դիմադրությունը նվազում է համապատասխանաբար՝ 2000 և 1000 անգամ: Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացման ընթացքում էթանոլի և մեթանոլի գոլորշիների նկատմամբ 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ սենսորների զգայնությունը սկսում է նվազել, սակայն սկսում է մեծանալ բութանոլի գոլորշու նկատմամբ վերջիններիս արձագանքը: Ինչպես երևում է նկար 4-ի դիագրամից, 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սենսորները բարձր և սելեկտիվ զգայնություն են ցուցաբերում արդեն բութանոլի գոլորշու նկատմամբ ($R_g/R_g \approx 400$): 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում այս կառուցվածքները համեմատաբար ոչ բարձր, սակայն սելեկտիվ արձագանք են ցուցաբերում ացետոնի և բութանոլի գոլորշիների նկատմամբ:

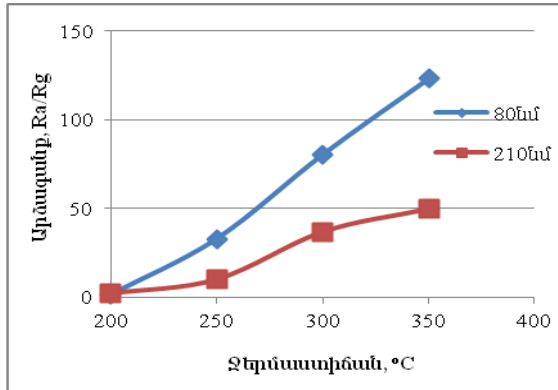


Նկար 4: 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ 1000 ppm կոնցենտրացիայով տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը ա) 150°C, բ) 200°C գ) 250°C և դ) 300°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում:

MWCNTs/SnO₂ նանոբաղադրանյութում մեծ քանակով ածխածնային նանոխողովակների առկայության դեպքում (բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4 հարաբերակցությամբ կառուցվածքներ) սենսորների՝ գոլորշիների

նկատմամբ մեծ արձագանքը պայմանավորված է նանոխողովակներով, որոնք ապահովում են գազի դիֆուզիայի արագացում SnO_2 -ի զգայուն շերտի ներսում: Այսպիսով, նանոուղետարները, որոնք հանդիսանում են ածխածնային նանոխողովակների անցքերը, հանգեցնում են ինչպես մակերևույթի էֆեկտիվ մակերեսի, այնպես էլ մակերևույթին թիրախային գազերի ադսորբցիայի կենտրոնների քանակի մեծացմանը: Բացի այդ, գազերի մակերևութային ադսորբցիան փոփոխում է p-տիպի MWCNTs կիսահաղորդչի և n-տիպի SnO_2 կիսահաղորդչային նյութի միջև տեղակայված p-n հետերոկառուցվածքի հաստությունը: Արդյունքում նանոբաղադրանյութի դիմադրությունը ընկնում է: Թիրախային գազի նկատմամբ սենսորի արձագանքը մեծանում է աշխատանքային ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ ընդհուպ այն ջերմաստիճանը, որի ժամանակ սենսորի արձագանքը հասնում է իր մեծագույն արժեքին: Աշխատանքային ջերմաստիճանի հետագա բարձրացման ժամանակ աճում է քիմսորբցված թթվածնի իոնների դեսորբցիան: Արդյունքում ինչպես սենսորի արձագանքը գազի նկատմամբ, այնպես էլ սենսորի վերականգնման ժամանակը փոքրանում են:

Նանոբաղադրանյութում SnO_2 նանոմասնիկների ավելի մեծ քանակի առկայության դեպքում (բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:200 հարաբերակցությամբ կառուցվածքներ) նանոուղետարները ունեն ավելի փոքր նշանակություն, քանի որ նանոխողովակների մեծամասնությունը ծածկված է SnO_2 նանոմասնիկներով: Իսկ գազի նկատմամբ արձագանքը այս դեպքում հիմնականում պայմանավորված է մետաղօքսիդային նանոմասնիկների և մակերևութային ադսորբցիայի կենտրոնների քանակով: Ածխածնային նանոխողովակները միայն կանխում են SnO_2 ագլոմերատների ձևավորմանը՝ շնորհիվ նանոխողովակների վրա ադսորբցված կարբոքսիլային խմբերի միջև առկա վանդակաձև ուժերի:



Նկար 5: 800°C և 2100°C հաստություններով $\text{ZnO} + 1 \text{ at.}\% \text{La}$ սենսորների՝ բենզինի գոլորշու նկատմամբ արձագանքի կախվածությունը աշխատանքային ջերմաստիճանից:

Ինչպես տեսնում ենք նկարից, ցինկի օքսիդի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորների զգայնությունը նվազում է սենսորների հաստությանը զուգահեռ: Աշխատանքային ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ կառուցվածքների արձագանքը բենզինի գոլորշու նկատմամբ սկսում է աճել:

Համեմատություն ենթազլխում բերված է ներկայումս կիրառվող և մեր կողմից պատրաստված գազային սենսորների՝ այս աշխատանքում ուսումնասիրվող թիրախային գոլորշիների նկատմամբ գազազգայուն հատկությունների համեմատությունը:

Եզրակացության մասում ամփոփված են այս աշխատանքում ստացված արդյունքների եզրահանգումներն ու հետևությունները:

1. Մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչների և ածխածնային նանոխողովակների հիման վրա պատրաստվել են գազազգայուն կառուցվածքներ, որոնք բարձր և ընտրողունակ զգայնություն են ցուցաբերում ացետոնի, էթանոլի, մեթանոլի և բութանոլի գոլորշիների նկատմամբ:
2. Ռուբենիումի կատալիզային շերտով պատված MWCNTs/ SnO_2 նանոկոմպոզիտային կառուցվածքների մոտ արձագանք-ջերմաստիճան

կախվածությունը ռեզոնանսային է: Ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ սենսորների արձագանքը սկսում է մեծանալ և իր մեծագույն արժեքն է ընդունում 200°C կամ 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում (կախված թիրախային գոլորշու տեսակից): Աշխատանքային ջերմաստիճանի հետագա բարձրացման ժամանակ արձագանքը սկսում է նվազել, որը բնորոշ է մետաղօքսիդային գազային սենսորներին:

3. MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքներից ամենալավ գազազգայուն հատկությունները ցուցաբերում են բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ սենսորները: Վերջիններս շատ բարձր, սակայն ոչ սելեկտիվ զգայնություն են ցուցաբերում ացետոնի, էթանոլի, մեթանոլի, բութանոլի և ամոնիակի գոլորշիների նկատմամբ 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սրանք բարձր զգայնությամբ են օժտված արդեն ացետոնի, տոլուոլի և էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ: Եվ միայն 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում են բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ գազային սենսորներն օժտված սելեկտիվ, բայց ոչ շատ բարձր արձագանքով ացետոնի գոլորշու նկատմամբ:
4. MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքներում բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների քանակության աճը հանգեցնում է սենսորների ընտրողունակության բարձրացմանը:
5. Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքները 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում թույլ, բայց սելեկտիվ զգայնություն են ցուցաբերում տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ: 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սրանք բարձր և սելեկտիվ զգայնությամբ են օժտված էթանոլի և մեթանոլի գոլորշիների նկատմամբ: Ավելի բարձր 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում այս սենսորներն արձագանքում են միայն բութանոլի գոլորշու առկայությանը, իսկ 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում՝ ինչպես բութանոլի, այնպես էլ ացետոնի առկայությանը:

6. MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքներում ածխածնային նանոխողովակների քանակի էլ ավելի մեծացումը հանգեցնում է նրան, որ գազային սենսորները սկսում են շատ բարձր և սելեկտիվ զգայնություն ցուցաբերել միայն ագետոնի և բութանոլի գոլորշիների նկատմամբ: Եթե 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքները զգայնություն են ցուցաբերում միայն բութանոլի գոլորշու նկատմամբ, ապա 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սրանք արձագանքում են միայն ագետոնի առկայությանը:
7. 80Նմ հաստությամբ ZnO+1ատ.%La գազային սենսորները սելեկտիվ զգայնություն են ցուցաբերում բենզինի գոլորշու նկատմամբ: Աշխատանքային ջերմաստիճանի կամ օդում բենզինի գոլորշու կոնցենտրացիայի աճին զուգահեռ վերջիններիս արձագանքը բենզինի գոլորշու նկատմամբ մեծանում է:
8. ZnO+1ատ.%La գազային սենսորների հաստությունը մեծացնելիս վերջիններիս զգայնությունը բենզինի, տոլուոլի և դիքլորէթանի գոլորշիների նկատմամբ ընկնում է:
9. Այս աշխատանքում ներկայացված գազային սենսորների համեմատությունը վերջին տարիներին պատրաստված տարբեր կիսահաղորդչային գազային սենսորների հետ ցույց է տալիս, որ մեր կողմից պատրաստված սենսորները ագետոնի և էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ ավելի բարձր զգայնություն ցուցաբերում են ավելի ցածր՝ 200°C, աշխատանքային ջերմաստիճանում: Ինչ վերաբերում սենյակային ջերմաստիճանում աշխատող գազային սենսորներին, ապա վերջիններիս համեմատ այս կառուցվածքներն օժտված են շատ կարճ արձագանքման և վերականգնման ժամանակներով:

Ատենախոսության հիմնական արդյունքները տպագրված են հետևյալ աշխատանքներում

- 1) V. Aroutiounian, Z. Adamyan, A. Sayunts, E. Khachaturyan, A. Adamyan, K.

- Hernadi, Z. Nemeth, P. Berki, Comparative Study of VOC Sensors Based on Ruthenated MWCNT/SnO₂ Nanocomposites, International Journal of Emerging Trends in Science and Technology, 2014, Vol.1, Issue 08, 1309-1319.
- 2) M. S. Aleksanyan, V. M. Arakelyan, V. M. Aroutiounian, A. G. Sayunts, Gasoline Sensor Based on ZnO, Proc. of 17 Int. Conference on Sensors and Measurement Technology, SENSOR 2015, 2015, May 19-21, Nierenberg, Germany, 740-743, DOI 10.5162/sensor2015/P1.1.
 - 3) V. M. Aroutiounian, Z. N. Adamyan, A. G. Sayunts, E. A. Khachaturyan, A. Z. Adamyan, Study of MWCNT/SnO₂ Nanocomposite Acetone and Toluene Vapor Sensors, Proc. of 17 Int. Conference on Sensors and Measurement Technology, SENSOR 2015, 2015, May 19-21, Nierenberg, Germany, 836-841, DOI 10.5162/sensor2015/P8.3
 - 4) З.Н. Адамян, А.Г. Саюнц, Э.А. Хачатрян, В.М. Арутюнян, Исследование нанокомпозитных толсто пленочных сенсоров паров бутанола, Известия НАН РА, Физика, 2016, 51/2, 192-201.
 - 5) A.G. Sayunts, On Selectivity of Surface-Ruthenated MWCNT/SnO₂ Nanocomposite VOCs Sensors, Proc. of 10 Int. Conference on Semiconductor Micro and Nanoelectronics, 2015, September 11-13, Yerevan, Armenia, 78-81.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Основной целью работы является создание на основе углеродных нанотрубок и металлоксидов газовых сенсоров с улучшенными параметрами.

Заключение

Ниже приведены полученные в диссертационной работе основные результаты

1. На основе металлооксидных полупроводников и многостенных углеродных нанотрубок изготовлены газочувствительные структуры, которые

демонстрируют высокую и селективную чувствительность к парам ацетона, этанола, метанола и бутанола.

2. Отклик поверхностно-рутенированных нанокompозитных газовых сенсоров MWCNT/SnO₂ имеет резонансную зависимость от рабочей температуры. С увеличением рабочей температуры отклик датчиков увеличивается и достигает максимального значения при 200°C или 250°C рабочей температуре (в зависимости от типа целевого пара). При дальнейшем увеличении рабочей температуры, отклик сенсоров начинает уменьшаться, что не типично для известных металло-оксидных газовых сенсоров.
3. Наилучшими газочувствительными свойствами из MWCNTs/SnO₂ структур обладают сенсоры с весовым соотношением компонент 1:200. При 200°C рабочей температуре они проявляют высокий но не селективный отклик к парам ацетона, этанола, метанола, аммиака и бутанола. При 250°C рабочей температуре, они проявляют высокий отклик к парам ацетона, толуола и этанола. И только при 300°C рабочей температуре нанокompозитные сенсоры MWCNTs/SnO₂ с весовым соотношением компонент 1:200 проявляют селективный, но невысокий отклик к парам ацетона.
4. С увеличением количества нанотрубок в нанокompозитных структурах, чувствительность датчиков возрастает.
5. Нанокompозитные сенсоры MWCNTs/SnO₂ с весовым соотношением компонент 1:50 демонстрируют селективный но не высокий отклик к парам толуола при 150°C рабочей температуре. При 200°C рабочей температуре они проявляют высокую и селективную чувствительность к парам этанола и метанола. При 250°C рабочей температуре эти сенсоры реагируют только

к парам бутанола, а при 300°C рабочей температуре они проявляют чувствительность как к парам бутанола, так и к парам ацетона.

6. При дальнейшем увеличении многостенных углеродных нанотрубок в нанокompозитных структурах, газовые сенсоры демонстрируют высокую и селективную чувствительность только к парам ацетона и бутанола. Если при 200°C рабочей температуре нанокompозитные сенсоры MWCNTs/SnO₂ с весовым соотношением компонент 1:4 демонстрируют чувствительность только к парам бутанола, то при 250°C рабочей температуре они реагируют только к присутствию паров ацетона.
7. ZnO+1ат.%La газовые датчики с 80 нм толщиной проявляют селективную чувствительность к парам бензина. С повышением рабочей температуры или концентрации паров бензина в воздухе отклик этих газовых сенсоров к парам бензина увеличивается.
8. С увеличением толщины ZnO+1ат.%La датчиков, чувствительность датчиков к парам бензина, толуола и дихлоретана уменьшается.
9. Сравнительный анализ газовых сенсоров представленных в этой работе с различными полупроводниковыми газовыми сенсорами изготовленных в последнее время, показывает, что наши датчики демонстрируют более высокую чувствительность к парам ацетона и этанола при относительно низких (200°C) рабочих температурах, чем современные газовые датчики. Что касается датчиков, работающих при комнатной температуре, то по сравнению с ними наши датчики обладают малыми временами отклика и восстановления.

STUDY OF SEMICONDUCTOR GAS SENSORS

The main aim of the dissertation is construction of gas sensors with improved performance on the basis of carbon nanotubes and metal oxides.

Summary

Below are given the main results obtained in the dissertation.

1. Gas sensing structures which were built using metal-oxide semiconductors and multiwalled carbon nanotubes demonstrate high and selective sensitivity to acetone, ethanol, methanol and butanol vapors.
2. Response of surface-ruthenated MWCNT/SnO₂ nanocomposite gas sensors has a resonant dependence on operating temperature. With the increase of operating temperature the response of the sensors increases and reaches its maximal value at 200°C or 250°C operating temperature (depended on type of target vapor). The response of the sensors decreases with the further increase of operating temperature. That is not typical for known metal-oxide gas sensors.
3. MWCNTs/SnO₂ sensors with 1:200 weight ratios of the components demonstrate the best gas sensing properties. They exhibit high but non-selective response to acetone, ethanol, methanol, butanol and ammonia vapors at 200°C operating temperature. These structures demonstrate high response to acetone, toluene, and ethanol vapors at 250°C operating temperature. And finally, MWCNTs/SnO₂ sensors with 1:200 weight ratios of the components demonstrate not high but selective response to acetone vapor only at 300°C operating temperature.

4. The sensitivity of the sensors increases with the increase of count MWCNTs in the nanocomposite structures.
5. MWCNTs/SnO₂ sensors with 1:50 weight ratios of the components have not high but selective sensitivity to toluene vapor at 150°C operating temperature. They exhibit high and selective sensitivity to vapors of ethanol and methanol at 200°C operating temperature. These sensors show sensitivity to butanol vapor at 250°C operating temperature and they are sensitive to both butanol and acetone vapors at 300°C operating temperature.
6. With the further increase of count multi-walled carbon nanotubes in the nanocomposite structures, gas sensors are beginning to exhibit a high and selective sensitivity only to vapors of acetone and butanol. If MWCNTs/SnO₂ nanocomposite sensors with 1:4 weight ratios of the components are sensitive only to butanol vapor at 200°C operating temperature, then they respond only to the presence of acetone vapor at 250°C operating temperature.
7. ZnO+1at.%La gas sensors with 80 nm thicknesses exhibit selective sensitivity to gasoline vapor. With an increase of operating temperature or concentration of gasoline vapor in the air the response of gas sensors to gasoline vapor increases.
8. The sensitivity of the sensors to gasoline, toluene and dichloroethane vapors decreases with an increase of thickness of ZnO+1at.%La sensors.
9. Comparative analysis of gas sensors presented in this work with different industrial semiconductor gas sensors shows that our sensors exhibit higher sensitivity to vapors of acetone and ethanol at relatively low (200°C) operating temperatures than known gas sensors. As for sensors operating at room temperature, our sensors have low response and recovery times compared to them.