

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Սայունց Արտակ Գարեգինի

Կիսահաղորդչային գազային սենսորների հետազոտումը

ԱՏԵՆԱԽՈՍՈՒԹՅՈՒՆ

Ա.04.10-«Կիսահաղորդիչների ֆիզիկա» մասնագիտությամբ
տեխնիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի
համար

Գիտական ղեկավար
ֆիզ.-մաթ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր, ակադեմիկոս՝
Վ. Մ. Հարությունյան

Երևան – 2016

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ	4
ԳԼՈՒԽ 1. ԳԱԶԱՅԻՆ ՍԵՆՍՈՐՆԵՐ (ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆ)	11
1.1 Գազային սենսորների դասակարգումը	11
1.1.1 Մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչներ	12
1.1.2 Պոլիմերներ և ածխածնային նանոխողովակներ.....	13
1.1.3 Գազերի նկատմամբ սենսորների արձագանքման մյուս մեթոդները	14
1.1.4 Մեթոդների համեմատությունը.....	15
1.2 Ադսորբցիա և դեսորբցիա	18
1.3 Զգայնություն.....	20
1.3.1 Զգայնության կախվածությունը հատիկների չափերից.....	20
1.3.2 Զգայնության բարելավումը կատալիզային շերտերի նստեցման միջոցով	22
1.3.3 Զգայնության բարելավումը պայմանավորված խառնուրդների կիրառմամբ. 23	
1.3.4 Ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման ազդեցությունը սենսորների վրա...	25
1.4 Ընտրողունակություն	26
1.5 Ուսումնասիրվող գազերի նկատմամբ տարբեր աշխատանքներում բերված սենսորների գազազգայուն պարամետրերը.....	28
ԳԼՈՒԽ 2. ՆՄՈՒՇՆԵՐԻ ՊԱՏՐԱՍՏՈՒՄԸ	38
2.1 Զոլ-գել տեխնոլոգիա.....	38
2.2 Հիդրոջերմային սինթեզ	42
2.3 Մագնետրոնային փոշեցրում.....	43
2.4 MWCNTs/SnO ₂ կառուցվածքների պատրաստումը.....	46
2.5 ZnO+1ատ.%La կառուցվածքների պատրաստումը.....	50
ԳԼՈՒԽ 3. ՉԱՓՈՒՄՆԵՐԻ ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԸ	53
3.1 MWCNTs/SnO ₂ կառուցվածքների գազազգայուն հատկությունները	53
3.1.1 Ացետոն	54
3.1.2 Տոլուոլ.....	56
3.1.3 Ֆորմալդեհիդ	60
3.1.4 Ամոնիակ	63
3.1.5 Դիմեթիլֆորմամիդ	66
3.1.6 Էթանոլ.....	69
3.1.7 Մեթանոլ.....	73
3.1.8 Բութանոլ.....	76

3.1.9 MWCNTs/SnO ₂ կառուցվածքների ընտրողունակությունը.....	82
3.2 ZnO+1ատ.%La կառուցվածքների գազազգայուն հատկությունները.....	90
3.2.1 Բենզին.....	90
3.3 Համեմատություն	100
ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆ	106
ԵՐԱԽՏԱԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆ.....	109
ՏՊԱԳՐՎԱԾ ԱՇԽԱՏԱՆՔՆԵՐԻ ՑՈՒՑԱԿ.....	110
ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ.....	111

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ

Սենսորային տեխնոլոգիան դարձել է շատ կարևոր շնորհիվ իր լայն և համատարած կիրառության տարբեր ոլորտներում՝ արդյունաբերական արտադրություն մեջ (օրինակ՝ հանքերում մեթանի հայտնաբերման համար) [1-3], ավտոմեքենաների արդյունաբերությունում (օրինակ՝ տրանսպորտային միջոցներից աղտոտող գազերի հայտնաբերման համար) [4-6], բժշկության և դեղագործության մեջ [7-9]: Բարձր զգայությամբ և ընտրողունակությամբ գազային սենսորներն անհրաժեշտ են լաբորատորիաներում և գործարաններում տարբեր պայթյունավտանգ և թունավոր գազերի արտահոսքի հայտնաբերման համար [10-12]: Վերջին ժամանակներում շատ է մեծացել օդի աղտոտվածության աստիճանը, և այդ իսկ պատճառով աննկարագրելի է դարձել գազային սենսորների դերը շրջակա միջավայրի մոնիթորինգի համար [13,14]:

Գոյություն ունեն բազմաթիվ գազային սենսորներ, որոնց աշխատանքի հիմքում ընկած են տարբեր ֆիզիկական երևույթներ: Ամենատարածված գազազգայուն կառուցվածքները հանդիսանում են մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչները, օրինակ՝ SnO_2 , WO_3 , CuO , TiO_2 , ZnO , In_2O_3 , V_2O_5 և այլն [15,16]: Առաջին անգամ գազային ազդեցությունը մետաղօքսիդների վրա ուսումնասիրվել է 1962 թվականին, երբ ցինկի օքսիդի և անագի օքսիդի մոտ նկատվեցին էլեկտրական հատկությունների փոփոխություններ շրջակա միջավայրում գազային բաղադրության փոփոխության արդյունքում: Իսկ արդեն 1968 թվականին հիմնադրվում է <<FIGARO>> մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչների հիման վրա պատրաստվող գազային սենսորների ընկերությունը, որը մինչև այժմ համարվում է աշխարհի առաջատար գազային սենսորներ արտադրող ընկերություններից մեկը: Մետաղօքսիդային գազային սենսորների առավելությունը պայմանավորված է ցածր արժեքով և բազմաթիվ գազերի նկատմամբ զգայություն ցուցաբերելու ունակությամբ: Սակայն սա դեռ բավարար չէ վերջիններիս աշխատանքը էֆեկտիվ համարելու համար:

Գազային սենսորների էֆեկտիվությունը գնահատելու համար պետք է հաշվի առնել այնպիսի բնութագրիչներ, ինչպիսիք են բարձր զգայությունը, սելեկտիվությունը, արձագանքման ժամանակը, սենսորների վերականգնվելու (արտաքին ազդեցությունը վերացնելուց հետո իր սկզբնական վիճակին անցնելու)

ունակությունը և վերջինիս տևողությունը (վերականգնման ժամանակ), գինը: Բացի այդ, գազային սենսորները պետք է լինեն հեշտ արտադրվող, դյուրակիր, ունենան երկար շահագործման հնարավորություն, ինչպես նաև օժտված լինեն կայունությամբ տարբեր ջերմաստիճաններում և միջավայրերում աշխատելու համար:

Մետաղօքսիդային գազային սենսորների զգայնությունը բարձրացնելու համար օգտագործում են այնպիսի եղանակներ, ինչպիսիք են ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների կիրառությունը, կատալիզային շերտերի նստեցումը, տարբեր խառնուրդներով կիսահաղորդչային նյութերի լեգիրացումը և այլն: Այս կառուցվածքների մյուս կարևոր բնութագրիչը՝ ընտրողունակությունը, բարելավում են՝ օգտագործելով տարբեր տեսակի ֆիլտրեր, փոփոխելով սենսորների աշխատանքային ջերմաստիճանը և այլն:

Պայթյունավտանգ գազերի հայտնաբերման, ինչպես նաև սպառման էներգիան նվազեցնելու համար անհրաժեշտ է, որպեսզի գազային սենսորներն զգայնություն ցուցաբերեն ցածր աշխատանքային ջերմաստիճաններում: Որպես կանոն՝ ցածր աշխատանքային ջերմաստիճանում գործող մետաղօքսիդային գազային սենսորներն օժտված են շատ երկար արձագանքման և վերականգնման ժամանակներով, որն անընդունելի է վտանգը արձագանքող գազային սենսորների համար: Իսկ ածխածնային նանոխողովակների հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները, չնայած գերարագագործ են նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճաններում, օժտված են պատրաստման և վերարտադրման դժվարություններով և պահանջում են բարձր գին:

Տարբեր գազեր և գոլորշիներ համարվում են վտանգավոր, երբ վերջիններիս կոնցենտրացիան օդում գերազանցում է թույլատրելի սահմանը: Հետևաբար շատ կարևոր է նաև, որպեսզի գազային սենսորները զգայնություն ցուցաբերեն թիրախային գազերի շատ փոքր կոնցենտրացիաների առկայության ժամանակ:

Թեմայի արդիականությունը

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 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 [17]: Հատկապես շատ մեծ ուշադրություն են գրավում բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների և մետաղօքսիդային կիսահաղորդչային նյութերի հիման վրա պատրաստված նանոկոմպոզիտային գազային սենսորները, որոնք շնորհիվ ածխածնային նանոխողովակների հատկությունների (էլեկտրական բարձր հաղորդականություն, մեխանիկական ամրություն, էլեկտրոնների մեծ շարժունակություն և այլ) օժտված են բարձր զգայնությամբ, ընտրողունակությամբ, արձագանքման և վերականգնման կարճ ժամանակներով, կայուն և դյուրակիր աշխատանքով և համեմատաբար ցածր աշխատանքային ջերմաստիճաններով:

Աշխատանքի հիմնական նպատակները

Անագի օքսիդի և բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների տարբեր համադրությունների, ինպես 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 նորույթը

1. Ուսումնասիրվել 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. Ցույց 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, էթանոլի, մեթանոլի, տոլուոլի 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, էթանոլի, մեթանոլի, տոլուոլի, բութանոլի և ամոնիակի գոլորշիների նկատմամբ ցուցաբերում են բարձր, սակայն ոչ սելեկտիվ զգայնություն: Նանոխողովակների քանակը կառուցվածքներում շատացնելիս վերջիններիս ընտրողունակությունը լավանում է:
2. Լանթանոլ 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: Այդ աշխատանքների 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 ռեգիստրվ 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 առանձին ենթագլուխներում մանրամասն նկարագրված են ածխածնային նանոխողովակների և անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստված նանոկոմպոզիտային և լանթանոլ լեգիրացված ցինկի օքսիդի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորների ստացման առանձնահատկությունները:

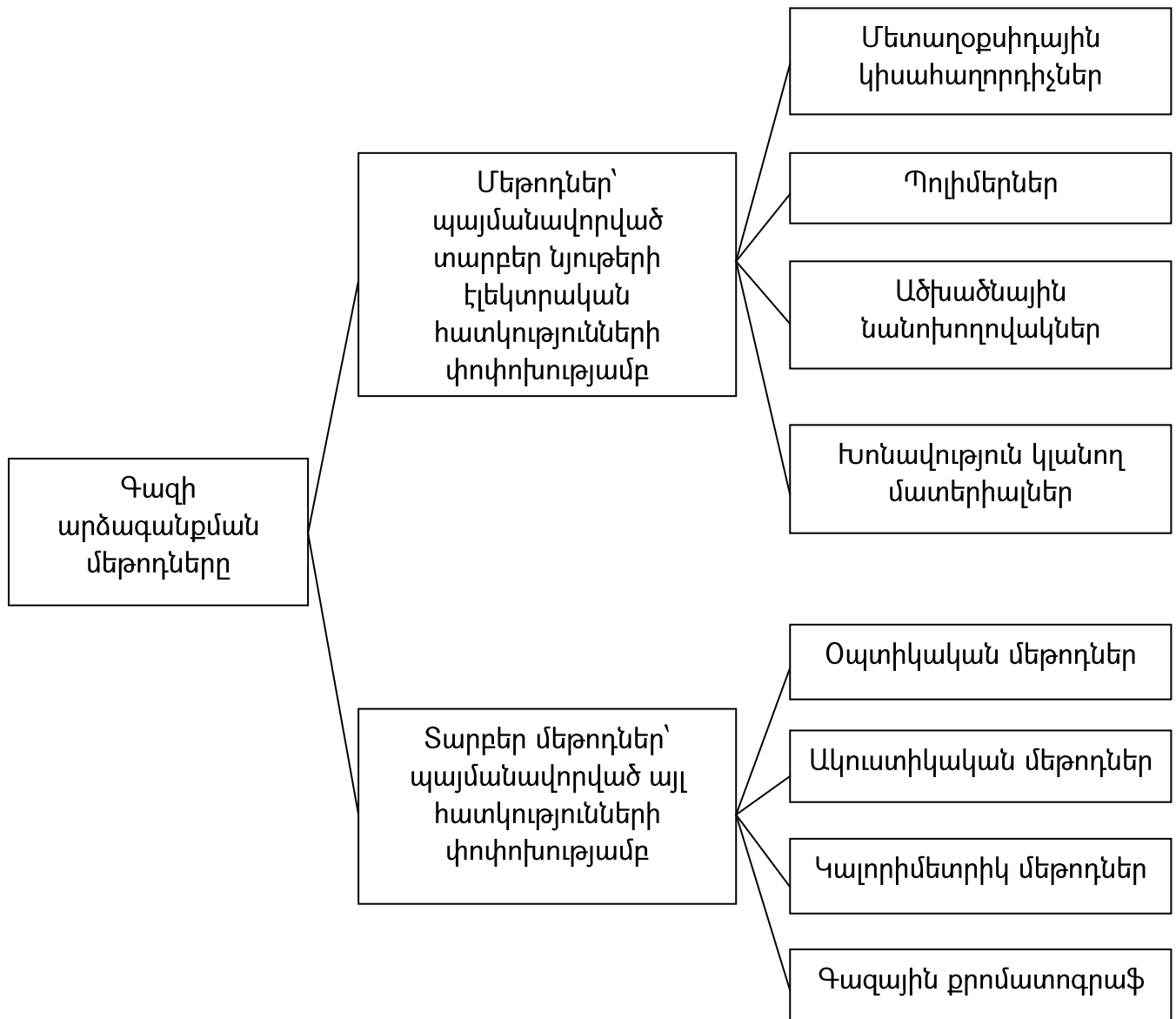
Երրորդ գլխում ներկայացված են այս աշխատանքում ուսումնասիրվող սենսորների՝ տարբեր գոլորշիների նկատմամբ գազազգայուն հատկությունների չափումների արդյունքները: Առանձին ենթագլուխներում նշված են ացետոնի, տոլուոլի, բութանոլի, էթանոլի, մեթանոլի, ամոնիակի, ֆորմալդեհիդի և դիմեթիլֆորմամիդի գոլորշիների նկատմամբ նանոկոմպոզիտային, ինչպես նաև բենզինի գոլորշու նկատմամբ լանթանոլ լեգիրացված ցինկի օքսիդի հիման վրա պատրաստված տարբեր հաստություններով գազային սենսորների ցուցաբերած գազազգայուն հատկությունները տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում: Ներկայացված է նաև բաղադրիչների տարբեր հարաբերակցությամբ նանոկոմպոզիտային սենսորների գազազգայուն հատկությունների համեմատությունը: Այս գլխում նաև 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:

ԳԼՈՒԽ 1. ԳԱԶԱՅԻՆ ՍԵՆՍՈՐՆԵՐ (ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆ)

1.1 Գազային սենսորների դասակարգումը

Գազային սենսորները կարելի է բաժանել 2 խմբի՝ սենսորներ, որոնց աշխատանքը պայմանավորված է գազի ազդեցությամբ վերջիններիս էլեկտրական հատկությունների փոփոխությամբ, և կառուցվածքներ, որոնց մոտ գազի ազդեցությամբ փոփոխվում են ուրիշ հատկություններ: Սենսորների դասակարգումը՝ ըստ գազի նկատմամբ արձագանքի մեթոդների բերված է նկար 1-ում [18]:



Նկար 1: Գազերի նկատմամբ սենսորների արձագանքման մեթոդների դասակարգումը:

1.1.1 Մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչներ

Ամենապարզ և ամենատարածված գազազգայուն սենսորները հանդիսանում են մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչների հիման վրա պատրաստված կառուցվածքները: Քանի որ այս աշխատանքում ներկայացվող գազային սենսորների հիմքում ընկած են մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչները, ապա ավելի մանրամասն կանրադառնանք հենց այս կառուցվածքներին:

Ընդհանուր առմամբ մետաղների օքսիդները կարելի է բաժանել 2 տիպի՝ անցումային և ոչ անցումային: Ոչ անցումային օքսիդները (Al_2O_3) պարունակում են միայն մեկ օքսիդացման աստիճանով տարրեր, և շատ մեծ էներգիաներ են հարկավոր մյուս օքսիդացման աստիճանների ձևավորման համար: Ի տարբերություն սրանց՝ անցումային մետաղների օքսիդները (ZnO , SnO_2 , TiO_2 , WO_3) մակերևույթին առաջացնում են օքսիդացման տարբեր աստիճաններ [19]: Այս երևույթն էլ հենց օգնում է անցումային մետաղօքսիդներին ձեռք բերել գազազգայուն հատկություններ:

Հայտնի է, որ գազազգայուն բոլոր նյութերն ունեն կա՛մ n-տիպի (ZnO , SnO_2), կա՛մ էլ p-տիպի (NiO , Bi_2O_3) հաղորդականություն: n և p-տիպի կիսահաղորդիչներում միևնույն գազերի ազդեցության ժամանակ հաղորդականության փոփոխությունը տեղի է ունենում հակառակ ուղղություններով, որը շատ կարևոր է իմանալ վերջիններիս կիրառության համար: n-տիպի և p-տիպի սենսորների հիմնական տարբերությունն այն է, որ ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ թիրախային գազերի նկատմամբ n-տիպի կիսահաղորդիչների զգայնությունը սկսում է աճել, իսկ p-տիպի սենսորներինը՝ նվազել [20]: Այսպիսով, p-տիպի կիսահաղորդիչներն օժտված են համեմատաբար ցածր աշխատանքային ջերմաստիճանով, քան n-տիպի սենսորները: Ի տարբերություն սրան, ինչպես ցույց են տալիս հիմնական գազազգայուն մատերիալների վրա կատարված ուսումնասիրությունները, n-տիպի հաղորդականությամբ կիսահաղորդչային գազային սենսորներն օժտված են ավելի լավ զգայնությամբ, քան p-տիպի կառուցվածքները:

Մետաղօքսիդային կիսահաղորդչային գազային սենսորների աշխատանքը թիրախային գազերի հայտնաբերումն է, որը հիմնականում պայմանավորված է թիրախային գազի և օքսիդի մակերևույթի միջև տեղի ունեցող օքսիդավերականգնողական քիմիական ռեակցիաներով: Այս պրոցեսը իր մեջ ընդգրկում է 2

փուլ: Առաջին փուլում տեղի են ունենում վերոհիշյալ օքսիդա-վերականգնողական ռեակցիաները, որոնց արդյունքում սենսորների մակերևույթին տեղակայված թթվածնի իոնները ռեակցիայի մեջ են մտնում թիրախային գազի մոլեկուլների հետ, որն էլ բերում է օքսիդի մակերևույթին էլեկտրոնների թվի փոփոխության: Իսկ երկրորդ փուլում տեղի է ունենում այդ քիմիական փոխազդեցության արդյունքում առաջացած ազդանշանի փոխակերպումը էլեկտրական ազդանշանի:

Այնպիսի մետաղ-օքսիդներ, ինչպիսիք են SnO_2 , CuO , TiO_2 , WO_3 և ZnO -ը, կարող են ծառայել դյուրավառ, օքսիդացնող գազերի հայտնաբերման համար: Սրանց հիման վրա պատրաստված սենսորները (ինչպես և այս աշխատանքում մեր ներկայացրած սենսորները) հիմնականում հանդիսանում են ռեզիստիվ սենսորներ, որոնց աշխատանքի հիմքում ընկած է թիրախային գազի ազդեցությամբ սենսորների էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը:

Հարկ է նշել նաև, որ վերը թվարկված մետաղ-օքսիդներից ամենատարածված գազազգայուն նյութը անագի օքսիդն է: Այն ո-տիպի հաղորդականությամբ կիսահաղորդիչ է, որը զգայնություն է ցուցաբերում մի շարք գազերի նկատմամբ: Բացի այդ մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչների վրա հիմնված բոլոր գազային սենսորներից ավելի բարձր արձագանքը թիրախային գազերի նկատմամբ հիմնականում նկատվում է հենց անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստվածների մոտ: Սակայն այս բարձր զգայնությունը հիմնականում հիմնված է բարձր աշխատանքային ջերմաստիճանների վրա [18]:

1.1.2 Պոլիմերներ և ածխածնային նանոխողովակներ

Հիմնականում մետաղ-օքսիդային կիսահաղորդիչների հիման վրա պատրաստված սենսորները բարձր զգայնություն են ցուցաբերում այնպիսի ոչ օրգանական գազերի նկատմամբ, ինչպիսին է օրինակ ամոնիակը և մի շարք ցնդող օրգանական միացությունների նկատմամբ, որոնց դասին են պատկանում օրինակ էթանոլը և ֆորմալդեհիդը: Սակայն գոյություն ունեն բազմաթիվ ցնդող օրգանական միացություններ, որոնք կարող են վատ ազդեցություն թողնել մարդու օրգանիզմի վրա, երբ վերջիններիս կոնցենտրացիան գերազանցում է թույլատրելի շեմը, և որոնց առկայությանը գրեթե չեն արձագանքում մետաղօքսիդային գազային սենսորները: Այս ցնդող օրգանական միացությունների (ինչպիսիք են, օրինակ՝ մի շարք լուծիչների

գոլորշիները), ինչպես նաև այնպիսի ոչ օրգանական գազերի նկատմամբ, որոնցից է, օրինակ՝ CO_2 , լավ արձագանք դիտվում է պոլիմերների հիման վրա պատրաստված սենսորներում: Պոլիմերային թաղանթների ֆիզիկական հատկությունները (զանգված, դիէլեկտրական հատկություններ), ինչպես մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչների մոտ, փոփոխվում են թիրախային գազի առկայությամբ, որով էլ հենց պայմանավորված է վերջիններիս աշխատանքի սկզբունքը [18]:

Ինչպես արդեն նշվեց, մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչները բարձր զգայնություն ցուցաբերում են հիմնականում բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում, իսկ սենյակային ջերմաստիճաններում վերջիններիս արձագանքը թիրախային գազերի նկատմամբ շատ չնչին է: Ի տարբերություն սրանց՝ ածխածնային նանոխողովակները շնորհիվ իրենց յուրահատուկ հատկությունների մեծ ուշադրություն են գրավում և արդեն համարվում են գերզգային գազային սենսորների համար ամենից հեռանկարային մատերիալները: Նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում սրանք ցուցաբերում են շատ մեծ զգայնություն այնպիսի գազերի նկատմամբ, ինչպիսիք են սպիրտի գոլորշին, ամոնիակը, ածխածնի երկօքսիդը և այլն: Համեմատության համար նշենք, որ թվարկված գազերի նկատմամբ բարձր զգայնություն ցուցաբերելու և լավ ֆունկցիոնալություն ապահովելու համար մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչները պետք է տաքացվեն լրացուցիչ ջեռուցիչով: Բացի այդ, ածխածնային նանոխողովակները ունեն մեծ մակերևութային մակերես, օժտված են արձագանքման շատ կարճ ժամանակներով և կարողանում են շատ լավ դիմադրել կոռոզիային [21,22]: Որոշ գազերի նկատմամբ ընտրողունակությունը բարձրացնելու համար հաճախ ածխածնային նանոխողովակները խառնում են SiH_4 -ի հետ: Հաշվի առնելով վերը նշված առավելությունները՝ հաճախ մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչների զգայնությունը լավացնելու համար վերջիններիս մեջ ներառվում են ածխածնային նանոխողովակներ [23]:

1.1.3 Գազերի նկատմամբ սենսորների արձագանքման մյուս մեթոդները

Հակիրճ կերպով անրադառնանք նաև մյուս մեթոդներով աշխատող գազային սենսորների աշխատանքին [18]: Խոնավություն կլանող նյութերը օգտագործվում են ջրային գոլորշիների կոնցենտրացիան, իսկ ավելի կոնկրետ՝ խոնավության աստիճանը որոշելու համար, քանի որ սրանց դիէլեկտրիկ հաստատունը փոփոխվում է շրջակա

միջավայրում ջրի առկայության ժամանակ:

Գազի դետեկտման օպտիկական մեթոդները հիմնականում հիմնված են սպեկտրոսկոպիայի վրա: Սրա աշխատանքը պայմանավորված է կլանման և ճառագայթման երևույթների վրա: Թիրախային գազի նկատմամբ արձագանքը կախված է այդ գազի ալիքի երկարությանը համապատասխան կլանվող ֆոտոնների կոնցենտրացիայից: Օպտիկական սենսորների աշխատանքին ավելի մանրամասն կարելի է ծանոթանալ [24] աշխատանքում:

Ակուստիկական մեթոդների վրա հիմնված գազային սենսորների աշխատանքը պայմանավորված է օդում և գազային միջավայրում ուլտրաձայնի արագության փոփոխությամբ: Չնայած նրան, որ այս եղանակով պատրաստվածները մյուս տիպի սենսորների համեմատ ունեն երկար շահագործման հնարավորություն՝ սրանք ցուցաբերում են ցածր արձագանք և զգայուն են միջավայրի փոփոխությանը:

Կալորիմետրիկ սենսորները պինդմարմնային սարքեր են, որոնք օգտագործում են դյուրավառ կամ օդում մեծ ջերմահաղորդականություն ունեցող գազեր հայտնաբերելու համար: Գազազգայուն էլեմենտները բաղկացած են կատալիզատորով բեռնված կերամիկական փոքր «հաբերից», որոնց դիմադրությունը սկսում է տատանվել թիրախային գազերի առկայության ժամանակ:

Ինչը վերաբերում է գազային քրոմատոգրաֆին, ապա այն նույնպես ընդհանուր առմամբ հանդիսանում է գազի դետեկտման եղանակ, սակայն ավելի կոնկրետ այն տիպիկ լաբորատորիական սարքավորում է, որն օժտված է բարձր զգայնությամբ և անհամեմատ թանկ արժե, քան վերը թվարկված մյուս սենսորները:

1.1.4 Մեթոդների համեմատությունը

Վերոհիշյալ եղանակները, որոնց հիման վրա էլ հիմնականում պատրաստվում են ներկայիս գազային սենսորները, օժտված են առավելություններով և թերություններով [18]: Ոչ էլեկտրական հատկությունների փոփոխությամբ աշխատող սենսորների համեմատությունը բերված է աղյուսակ 1-ում, իսկ այն սենսորների առավելություններն ու թերությունները, որոնց աշխատանքի հիմքում ընկած է գազի ազդեցությամբ տարբեր նյութերի էլեկտրական հատկությունների փոփոխությունը, բերված են աղյուսակ 2-ում:

Աղյուսակ 1: Ոչ էլեկտրական հատկությունների փոփոխության հիման վրա աշխատող գազային սեն- սորների համեմատությունը:

Մեթոդներ	Առավելություններ	Թերություններ
Օպտիկական մեթոդներ	Բարձր զգայնություն, սելեկտիվություն և կայունություն	Չափերի փոքրացման դժվարություն
	Երկար շահագործման հնարավորություն	Բարձր գին
	Անտարբեր են միջավայրի փոփոխությանը	–
Կալորիմետրիկ մեթոդներ	Ցածր գին	Պայթյունի ռիսկ
	Զգայնություն շատ ցածր (ppth) կոնցենտրացիաների նկատմամբ	Ցածր սելեկտիվություն
Գազային քրոմատոգրաֆ	Բարձր զգայնություն և սելեկտիվություն	Չափերի փոքրացման դժվարություն
	–	Բարձր գին
Ակուստիկական մեթոդներ	Երկար շահագործման հնարավորություն	Զգայուն շրջակա միջավայրի փոփոխությունների նկատմամբ
	Երկրորդային աղտոտումից խուսափում	Ցածր զգայնություն

Աղյուսակ 2: Տարբեր նյութերի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորների համեմատությունը:

Նյութեր	Առավելություններ	Թերություններ
Մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչներ	Ցածր գին	Բարձր սպառման էներգիա
	Երկար շահագործման հնարավորություն	Զգայուն շրջակա միջավայրի գործոնների նկատմամբ
	Զգայնություն բազմաթիվ թիրախային գազեր նկատմամբ	Համեմատաբար ցածր սելեկտիվություն
	Արձագանքման կարճ ժամանակ	–
Պոլիմերներ	Բարձր զգայնություն	Երկարաժամկետ անկայունություն
	Պատրաստման ցածր գին	Անդառնալիություն
	Ցածր սպառման էներգիա	Թույլ սելեկտիվություն
	Արձագանքման կարճ ժամանակ	–
	Պարզ և դյուրակիր կառուցվածք	–
Ածխածնային նանոխողովակներ	Մակերևութային մեծ էֆեկտիվ մակերես	Պատրաստման և վերարտադրման դժվարություն
	Մեծ ադսորբցման ունակություն	Բարձր գին
	Գերզգայնություն	–
	Արձագանքման կարճ ժամանակ	–
	Ցածր քաշ	–
Խոնավություն կլանող մատերիալներ	Բարձր զգայնություն ջրային գոլորշիների նկատմամբ	Անդառնալիություն բարձր խոնավության պայմաններում
	Ցածր գին	–
	Ցածր քաշ	–

Ինչպես տեսնում ենք աղյուսակներից, ածխածնային նանոխողովակների վրա հիմնված գազային սենսորներն օժտված են մի շարք կարևոր հատկանիշներով, սակայն այնպիսի թերություններ, ինչպիսիք են բարձր գինն ու պատրաստման և վերարտադրման դժվարությունները, սահմանափակում են վերջիններիս կիրառությունը: Օպտիկական մեթոդների վրա հիմնված գազային սենսորները ևս դրսևորում են բարձր զգայնություն, սելեկտիվություն և կայունություն, սակայն, սրանք ևս ունեն բարձր գին, ինչպես և ածխածնային նանոխողովակների վրա հիմնված սենսորները: Բացի այդ ներկայիս նանոկառուցվածքային սենսորների հետ համեմատած՝ վերջիններիս մեծ չափերը ևս հանդիսանում են կարևոր թերություն այս սենսորների համար:

Մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչների ցածր գինը, երկարաժամկետ կիրառության հնարավորությունը և բազմաթիվ գազերի նկատմամբ բարձր և արագ արձագանքը պատճառ հանդիսացան ուշադրություն դարձնել հենց այս կառուցվածքներին, իսկ այնպիսի պրոբլեմների լուծումը, ինչպիսիք են բարձր սպառման էներգիան (պայմանավորված աշխատանքային բարձր ջերմաստիճաններով) և համեմատաբար ցածր սելեկտիվությունը, բերված է այս աշխատանքում:

1.2 Ադսորբցիա և դեսորբցիա

Երբ մետաղի օքսիդը գտնվում է մթնոլորտում, ապա չափավոր ջերմաստիճանային պայմաններում կարող են դիտվել 2 երևույթներ. գազի ադսորբցիա՝ պայմանավորված մետաղօքսիդի մակերևույթի բարձր ռեակտիվությամբ (ռեակցիայի մեջ մտնելու ունակությամբ), կամ էլ օքսիդի մակերևույթին ադսորբցված գազի իոնի և տարբեր գազերի մոլեկուլների միջև քիմիական ռեակցիա: Գոյություն ունեն ադսորբցիայի 2 տեսակներ՝ ֆիզսորբցիա և քիմսորբցիա: Ֆիզսորբցիան իրենից ներկայացնում է ադսորբցիայի չեզոք վիճակը, մինչդեռ քիմսորբցիան՝ լիցքավորված [25]: Սա նշանակում է, որ միայն քիմսորբցիան է ուղեկցվում ադսորբցված մասնիկների և մետաղօքսիդի միջև վերալիցքավորմամբ, որն էլ հանգեցնում է օքսիդի մակերևույթային լիցքի կամ մակերևութային պոտենցիալի փոփոխությանը:

Հայտնի է, որ որքան փոքր է քիմսորբցիայի ակտիվացիայի էներգիան և միևնույն ժամանակ որքան մեծ է դեսորբցիայի ակտիվացման էներգիան, այնքան

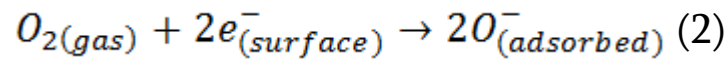
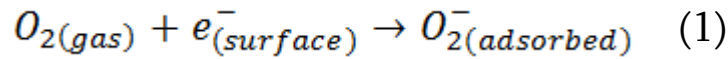
ավելի լավ գազազգայուն հատկություններ են դրսևորում այս երևույթների վրա հիմնված գազային սենսորները [26,27]: Բայց սրա հետ մեկտեղ պետք է հաշվի առնել, որ դետորբցիայի ակտիվացման չափազանց մեծ էներգիան կարող է հանգեցնել վերականգնման ժամանակի զգալի մեծացման, որը ընդունելի չէ գազային սենսորների կիրառության համար: Այդ իսկ պատճառով քիմսորբցիայի վրա հիմնված գազային սենսորներին տվյալ ջերմաստիճանում աշխատելու համար անհրաժեշտ են այնպիսի մատերիալներ, որոնք տվյալ ջերմաստիճանում ունենան դետորբցիայի օպտիմալ էներգիա: Հակառակ դեպքում վերականգնման ժամանակը նվազեցնելու համար անհրաժեշտ կլինի բարձրացնել աշխատանքային ջերմաստիճանը, որն էլ կհանգեցնի սենսորների երկարաժամկետ շահագործման հնարավորության և հուսալիության կտրուկ անկման:

Քիմսորբցիայի հիման վրա պատրաստված սենսորների էլեկտրական հատկությունների վրա ազդելու հիմնական եղանակը մետաղօքսիդային թաղանթների բաղադրության փոփոխությունն է (անցումը պարզ մետաղ-օքսիդներից բազմաօքսիդ թաղանթների կամ էլ մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչների մակերևութային լեգերացումը լրացուցիչ կատալիզային մասնիկներով) [28]: Մակերևութային լեգերացումը ազնիվ մետաղներով (Pd, Pt) առաջին հերթին մեծացնում է մակերևութին թթվածնի ադսորբցիան:

Մթնոլորտում թթվածինը հանդիսանում է երկրորդ ամենատարածված տարրը ազոտից հետո: Ի շնորհիվ վերջինիս բարձր էլեկտրաբացասականության՝ այն շատ հեշտությամբ ադսորբցվում է մետաղօքսիդների մակերևութին: Երկատոմ թթվածինը մետաղօքսիդի մակերևութի հետ փոխազդելիս գործում է որպես ակցեպտոր և վերցնելով էլեկտրոն՝ մակերևութին ձևավորում է իոնային շերտ [29]: Թիրախային գազերի մոլեկուլների և թթվածնի իոնների միջև տեղի ունեցող քիմիական ռեակցիաների արդյունքում տեղի է ունենում մետաղօքսիդի մակերևութային դիմադրության փոփոխություն, որով էլ պայմանավորված է այս սենսորների աշխատանքը: Այսպիսով, սենսորների աշխատանքը էապես կախված է թթվածնի կոնցենտրացիայից, ինչպես նաև վերջինիս ադսորբցիայի և դետորբցիայի արագություններից:

Ադսորբցիան կարելի է ուժեղացնել՝ բարձրացնելով աշխատանքային

ջերմաստիճանը, օգտագործելով կատալիզային շերտեր, կամ էլ՝ փոքրացնելով հատիկների չափերը: 200°C-ից ցածր ջերմաստիճաններում O_2 -ը մետաղ-օքսիդի մակերևույթից կարող է ընդունել 1, իսկ 200°C-ից բարձր ջերմաստիճաններում՝ 2 էլեկտրոն (համապատասխանաբար՝ բանաձևեր 1 և 2) [30]:



Շատ ավելի բարձր ջերմաստիճաններում արդեն սկսում է մեծանալ մետաղօքսիդի մակերևույթին ադսորբցված թթվածնի իոնների դետորբցիան:

1.3 Ջգայնություն

Գազային սենսորների բնութագրիչներից մեկը զգայնությունն է: Շատ հաճախ այն սահմանում են որպես թիրախային գազի մինիմալ կոնցենտրացիա օդում, որի առկայությանը սենսորը սկսում է արձագանքել: Այնուամենայնիվ բազմաթիվ դեպքերում, ինչպես նաև այս աշխատանքում, զգայնությունը բնութագրվում է անչափ մեծությամբ, որին անվանում են սենսորի արձագանք, և որը այն սենսորներում, որոնց աշխատանքը հիմնված է գազի ազդեցությամբ սենսորի դիմադրության փոփոխության վրա, որոշվում է հետևյալ ձևով՝ $S=R_a/R_g$, որտեղ R_a -ն սենսորի դիմադրությունն է օդում, իսկ R_g -ն՝ թիրախային գազի առկայության ժամանակ: Իսկ արձագանքման (վերականգնման) ժամանակ կհամարվի գազի բացակայության (գազի առկայության) ժամանակ սենսորի դիմադրության՝ մինչև արձագանքի 90%-ին համապատասխանող դիմադրություն փոփոխության ժամանակը: Ջգայնությունը սենսորի կարևոր բնութագրիչներից է, և վերջինիս բարելավման համար գոյություն ունեն մի շարք մոտեցումներ, որոնցից մի քանիսը բերված են ստորև:

1.3.1 Ջգայնության կախվածությունը հատիկների չափերից

Հաշվի առնելով ներկայումս գազային սենսորներում օգտագործվող մատերիալները՝ մենք կարող ենք առանձնացնել 5 վիճակներ (ամորֆ, ապակյա, նանոբյուրեղային, միաբյուրեղային և բազմաբյուրեղային), որոնցով սրանք օգտագործվում են սենսորներում: Այս վիճակներից յուրաքանչյուրը տարբերվում է իր յուրահատուկ կառուցվածքային հատկություններով, սակայն նանոբյուրեղային

կառուցվածքները ունեն ամենալայն կիրառությունը գազային սենսորների ոլորտում [31]:

Նանոբյուրեղային կառուցվածքների բաղադրության մեջ մտնող յուրաքանչյուր հատիկ, կախված այդ կառուցվածքների պատրաստման եղանակից, ունի իր չափերը: Ինչպես հայտնի է, հատիկների չափերի փոքրացմանը զուգահեռ սենսորների գազազգայուն հատկությունները բարելավվում են [32]: Երբ հատիկների տրամագիծը (D) համատեղելի է դառնում 2L-ի հետ, որտեղ L-ը որոշվում է Դեբային երկարությամբ և թթվածնի քիմսորբցիայի ուժգնությամբ, ապա հատիկը գրեթե ամբողջությամբ աղքատանում է էլեկտրոններով, որն էլ հանգեցնում է քիմիական ռեակցիայի արդյունքում (մակերևույթին ադսորբցված թթվածնի իոնների և թիրախային գազերի մոլեկուլների միջև) դիմադրության ավելի մեծ փոփոխությանը: Սա նշանակում է, որ նանոբյուրեղային մետաղօքսիդները իրենց այս հատկությունների շնորհիվ հանդիսանում են առանցքային նյութեր գազային սենսորների զարգացման համար:

Ինչպես հայտնի է [33] աշխատանքից, անագի օքսիդի բարակ թաղանթների համար L-ը մոտավորապես Յնմ է: Հետևաբար անագի օքսիդի վրա հիմնված գազային սենսորներն ամենամեծ զգայնությունը թիրախային գազերի նկատմամբ կդրսևորեն մոտավորապես ճնմ տրամագծով հատիկների դեպքում: L-ի միևնույն արժեքը ստացվել է նաև [34] աշխատանքում բերված էլեմենտների համար:

Ինչպես արդեն իմացանք, L-ը պայմանավորված է բյուրեղում էլեկտրոնների կոնցենտրացիայով: Հետևաբար L-ը կարելի է փոփոխել կատալիզային հատիկների լեգերացմամբ, որոնք ավելի կմեծացնեն էլեկտրոններով աղքատացված տիրույթի չափերը: Բացի այդ, քանի որ անագի օքսիդի ճնմ տրամագծով հատիկները կայուն են միայն 400°C-ից ցածր ջերմաստիճաններում, ապա սրանց հիման վրա պատրաստված սենսորները չեն կարող աշխատել ավելի բարձր աշխատանքային պայմաններում: Ինչպես ցույց է տրված [35] աշխատանքում, լրացուցիչ օքսիդների ներմուծումը հանդիսանում է բավականին արդյունավետ միջոց այս պրոբլեմի լուծման համար:

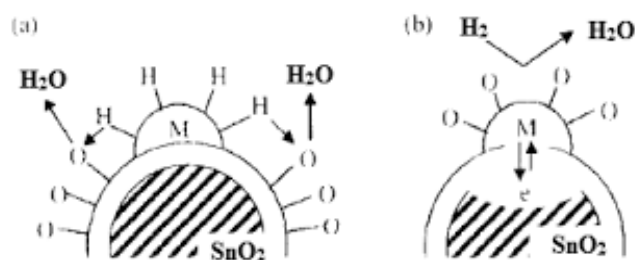
Հարկ է նշել նաև, որ նանոբյուրեղային սենսորների՝ վերը նշված գազազգայուն հատկությունների բարելավման եղանակը կիրառելի է միայն փոքր չափերի մոլեկուլներով գազերի դետեկտման համար: Ավելի մեծ չափերով մոլեկուլների համար, ինչպիսին օրինակ էթանոլի մոլեկուլն է, զգայնությունը ուղղակիորեն կախված չէ

հատիկների չափերից: Քանի որ մեծ մոլեկուլները չեն կարողանում թափանցել գազազգայուն մատերիալի խորքը, ապա այս դեպքում սենսորների գազազգայուն հատկությունները պայմանավորված են միայն մակերևույթին տեղի ունեցող երևույթներով:

Ի տարբերություն նանոբյուրեղային կառուցվածքների՝ միաբյուրեղային մատերիալները, ինչպես նաև էպիտաքսիալի միջոցով ստացվածներն օժտված են շատ բարձր կայունությամբ: Սակայն վերջիններիս բարձր գինը և ստացման բարդ տեխնոլոգիական պրոցեսները սահմանափակում են վերջիններիս կիրառությունը գազային սենսորների պատրաստման մեջ:

1.3.2 Չգայնության բարելավումը կատալիզային շերտերի նստեցման միջոցով

Մետաղօքսիդային գազային սենսորների զգայնությունը կարող է զգալիորեն մեծանալ վերջիններիս մակերևույթին մի շարք ազնիվ մետաղների շերտերի նստեցմամբ: Որպես կատալիզային նյութեր կարող են հանդես գալ Pd [36], Pt [37], Au [38,39], Ag [40], Ru [41,42] և այլն: Չնայած կատալիզային նյութերի օգտագործումը գազային սենսորների պատրաստման մեջ կիրառվում է արդեն երկար ժամանակ, այնուամենայնիվ սրանց հիման վրա պատրաստված կառուցվածքների աշխատանքի սկզբունքը դեռ ամբողջությամբ հայտնի չէ:



Նկար 2: Անագի օքսիդի վրա նստեցված կատալիզային շերտերի ազդեցության 2 մեխանիզմները սենսորի զգայնության վրա [43]:

Կատալիզային շերտերի միջոցով սենսորների զգայնության բարելավման մեզ հայտնի 2 մեխանիզմները պատկերված են նկար 2-ում: Այստեղ պատկերված մեխանիզմներից առաջինը կոչվում է քիմիական: Սրա հիմքում ընկած են մետաղօքսիդի մակերևույթին տեղի ունեցող քիմիական ռեակցիաները: Այստեղ կատալիզային շերտերի նշանակությունը կայանում է նրանում, որ վերջիններս

մեծացնում են մետաղօքսիդի մակերևույթին գազի «գրավումը»: Սա պայմանավորված է անագի օքսիդի արգելված գոտում տարբեր ազնիվ մետաղների (Pd, Ag, Pt և այլն) միջոցով արհեստական մակերևութային վիճակների առաջացմամբ: Մյուս կողմից էլ կատալիզային նյութերն արագացնում են թիրախային գազերի մոլեկուլների տրոհումը ատոմների, որի արդյունքում արագանում են սենսորի մակերևույթին տեղի ունեցող քիմիական ռեակցիաները, որն էլ իր հերթին բերում է սենսորի արագագործության:

Երկրորդ մեխանիզմը կոչվում է էլեկտրական, և այս եղանակով կատալիզային նյութերը ազդում են սենսորների էլեկտրական հատկությունների վրա: Մակերևույթին մետաղօքսիդային կիսահաղորդչի ելքի աշխատանքից ավելի մեծ ելքի աշխատանքով կատալիզային շերտերի նստեցման ժամանակ էլեկտրոնները կիսահաղորդչից անցնում են մետաղ, և հետևաբար մեծանում է մետաղօքսիդի մակերևույթին ադսորպցիայի շերտի հաստությունը: Հետևաբար թիրախային գազի առկայության ժամանակ մեծանում է սենսորի էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը, որն էլ հանգեցնում է զգայնության մեծացման [43]:

Հարկ է նշել նաև, որ կատալիզային շերտերի կիրառությունը ոչ միայն բարձրացնում է սենսորների զգայնությունը, այլև կարող է ազդեցություն ունենալ ինչպես սենսորների ընտրողունակության բարելավման, այնպես էլ վերջիններիս աշխատանքային ջերմաստիճանի նվազման վրա: Ինչպես ցույց է տրված [41] աշխատանքում, ռուբենիումի կատալիզային շերտերի բացակայության ժամանակ անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները ամենալավ զգայնությունը ցուցաբերում են 350°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում: Սակայն ազնիվ մետաղի կիրառությունը ոչ միայն բարձրացնում է սենսորի զգայնությունը ուսումնասիրվող գազերի նկատմամբ, այլ նաև նվազեցնում է աշխատանքային ջերմաստիճանը (300°C): Մյուս կողմից, ինչպես ցույց է տրված [44] աշխատանքում, էլեկտրոնային փոխազդեցությունը մետաղօքսիդային կիսահաղորդչի և մետաղական շերտի միջև բերում է ածխաջրածինների նկատմամբ սենսորների զգայնության լավացմանը:

1.3.3 Զգայնության բարելավումը պայմանավորված խառնուրդների կիրառմամբ

Ընդհանուր առմամբ մետաղօքսիդները շատ բարձր դիմադրությամբ կիսահաղորդիչներ են: Այս կառուցվածքների հաղորդականությունը բարձրացնելու

համար հաճախ վերջիններս լեգերացնում են խառնուրդներով: Խառնուրդների կիրառությունը ոչ միայն բարելավում է սենսորների զգայնությունը, այլ նաև լավացնում է վերջիններիս ընտրողունակությունը: Ինչպես հայտնի է, խառնուրդները կիսահաղորդիչների արգելված գոտում ստեղծում են էներգետիկ մակարդակներ: Կախված խառնուրդների տեսակից և լեգիրացման աստիճանից՝ արգելված գոտում փոփոխվում է Ֆերմիի մակարդակի դիրքը, որն էլ բերում է քիմսորբցիայի ակտիվացման էներգիայի փոփոխության: Ինչ վերաբերում է սելեկտիվությանը, ապա տվյալ գազերի նկատմամբ սենսորների ընտրողունակությունը բարձրացնելու համար կարելի է մետաղօքսիդային կառուցվածքները լեգիրացնել այնպիսի խառնուրդներով, որոնք զգայուն են միայն տվյալ գազի նկատմամբ:

Ինչպես արդեն նշվել է 1.1.1 և 1.1.2 ենթագլուխներում մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչները զգայնություն են ցուցաբերում բազմաթիվ գազերի նկատմամբ, սակայն շատ բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում, իսկ ածխածնային նանոխողովակների վրա հիմնած սենսորները շատ լավ զգայնություն են ցուցաբերում նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում, բայց զգայուն են միայն շատ քիչ գազերի նկատմամբ: Բացի այդ, ածխածնային նանոխողովակներն օժտված են գազային սենսորների համար անցանկալի շատ մեծ վերականգնման ժամանակներով [45,46]: Ածխածնային նանոխողովակների ներմուծումը ZnO , SnO_2 , TiO_2 -ի մեջ զգալիորեն կարող է լավացնել վերջիններիս գազազգայուն հատկությունները [47,48]: Այս համադրություններն անկախ այն բանից՝ մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչները ծածկված են նանոխողովակներով, թե ուղղակի լեգիրացված են նրանցով, ցուցաբերում են հիանալի արդյունքներ [48]:

Բազմաթիվ փորձեր ցույց են տվել, որ մետաղօքսիդներում ածխածնային նանոխողովակների ներմուծման ժամանակ ստացված կառուցվածքների գազազգայուն հատկությունները պայմանավորված են մակերևութային մեծ էֆեկտիվ մակերեսով, լայն արգելված գոտով n-տիպի մետաղօքսիդի և նեղ արգելված գոտով p-տիպի ածխածնային նանոխողովակների միջև ձևավորված n-p հետերոկառուցվածքով, և նանոխողովակների նանոուլետարներով դեպի մետաղօքսիդի գազազգայուն շերտ թիրախային գազի դիֆուզիայով [46-50]: Քանի որ մետաղօքսիդային գազային սենսորների աշխատանքը պայմանավորված է սենսորի մակերևույթին քիմսորբցված

թթվածնի իոնների և թիրախային գազի մոլեկուլների միջև տեղի ունեցող քիմիական ռեակցիայով, հետևաբար մակերևութային էֆեկտիվ մակերեսի մեծացումը կարող է հանգեցնել զգայնության լավացման՝ ապահովելով մակերևութին ավելի շատ ադսորբցիայի կենտրոններ: Հարկ է նշել նաև, որ ադսորբցիան կարող է տեղի ունենալ ածխածնային նանոխողովակների ինչպես ներսի հատվածում, այնպես էլ արտաքին մակերևութին [51]: Այսպիսով, ածխածնային նանոխողովակներով մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչները շատ ավելի մեծ քանակությամբ թթվածնի իոններ են ադսորբցում իրենց մակերևութին, որի արդյունքում կառուցվածքի դիմադրությունը զգալի մեծանում է, և գազի ազդեցությամբ հաղորդականության փոփոխությունը դառնում է շատ ավելի մեծ, քան նանոխողովակների բացակայության պայմաններում: Կարևոր է նշել նաև, որ այս լավացնող էֆեկտը նկատվում է միայն նանոխողովակների համեմատաբար բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում [52]:

Մյուս կողմից ածխածնային նանոխողովակների կիրառությունը բերում է աշխատանքային ջերմաստիճանի, ինչպես նաև սենսորների արձագանքման և վերականգնման ժամանակների նվազմանը: Ինչպես ցույց է տրված աշխատանք [53]-ում, բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների կիրառմամբ անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորներն ամենաբարձր զգայնությունը էթանոլի գոլորշու և CO-ի նկատմամբ ցուցաբերում են արդեն ոչ թե 200°C, այլ 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, իսկ ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ՝ ոչ թե 300°C, այլ 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացման ժամանակ գազերի նկատմամբ զգայնությունը սկսում է նվազել: Դա կարող է պայմանավորված լինել բարձր ջերմաստիճաններում ինչպես նանոուլետարներով թիրախային գազի դիֆուզիայի սահմանափակմամբ, այնպես էլ սենսորի մակերևութին քիմսորբցված թթվածնի իոնների դեսորբցիայով:

1.3.4 Ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման ազդեցությունը սենսորների վրա

Ընդհանուր առմամբ մետաղօքսիդային գազային սենսորներն աշխատում են 150°C-ից ավելի բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում: Սա անհրաժեշտ է ինչպես ադսորբցիան և դեսորբցիան արագացնելու, այնպես էլ սենսորների մակերևութի ռեակտիվությունն (ռեակցիայի մեջ մտնելու ունակությունը) բարձրացնելու

համար: Այնուամենայնիվ շատ մեծ է պահանջարկը ավելի ցածր աշխատանքային ջերմաստիճանում և նույնիսկ սենյակային պայմաններում աշխատող գազային սենսորների նկատմամբ: Բացի այդ բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում գործող գազային սենսորներն ուղղակի չեն կարող կիրառելի լինել որոշ դեպքերում՝ մասնավորապես պայթյունավտանգ միջավայրերում: Բազմաթիվ փորձեր ցույց են տվել, որ գազային սենսորներում ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման աղբյուրի ներմուծումը հանդիսանում է արդյունարար մեթոդ աշխատանքային ջերմաստիճանը նվազեցնելու համար [54-56]: Ինչպես ցույց է տրված [57] աշխատանքում, չլեգիրացված և TiO_2 -ով լեգիրացված ZnO հիման վրա պատրաստված կառուցվածքները ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների առկայության պայմաններում կարող են աշխատել նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճաններում, ինչպես նաև ցուցաբերել ավելի բարձր զգայնություն մի շարք թիրախային գազերի նկատմամբ (H_2S , NO_2 , NH_3 և մի շարք ալկոհոլային գոլորշիներ): Բացի ցինկի օքսիդից, ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների շնորհիվ աշխատանքային ջերմաստիճանի նվազեցման և զգայնության մեծացման էֆեկտները դիտվել են նաև SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 և այլ մետաղօքսիդների հիման վրա պատրաստված գազային սենսորների մոտ [58-60]: Ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների առկայությունը նպաստում է նաև արձագանքման և վերականգնման ժամանակների նվազմանը [61]:

Ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների միջոցով սենսորների գազազգայուն հատկությունների բարելավումը պայմանավորված է կլանված ֆոտոնների միջոցով 1) պինդ մարմնի գրգռմամբ (այլ կերպ ասած՝ պինդ մարմնում լիցքակիրների կոնցենտրացիայի մեծացմամբ), 2) մակերևութային ռեակտիվության բարձրացմամբ, 3) մակերևութին ադսորբցիայի կենտրոնների խտության փոփոխությամբ և վերջապես 4) ադսորբցիայի ակտիվացման էներգիայի նվազեցմամբ [62]:

1.4 Ընտրողունակություն

Սովորաբար գազային սենսորները զգայնություն են ցուցաբերում ոչ թե 1, այլ միաժամանակ մի քանի գազերի նկատմամբ: Այս հատկությունը առավել ցայտուն կերպով նկատվում է մետաղօքսիդային գազային սենսորների մոտ: Թե՛ սենսորների ավելի ճշգրիտ աշխատանքի, և թե՛ անվտանգության տեսանկյունից ավելի նպատակահարմար է, որ սենսորներն զգայնություն ցուցաբերեն տվյալ գազի

նկատմամբ և միևնույն ժամանակ անտարբեր լինեն մյուս գազերի նկատմամբ: Տարբեր գազերի առկայության ժամանակ միայն տվյալ գազի նկատմամբ սենսորի զգայնություն ցուցաբերելու հատկությունը կոչվում է ընտրողունակություն (սելեկտիվություն): Ընտրողունակությունը չափելի մեծություն է, և այն կարելի է գնահատել՝ համեմատելով տարբեր գազերի նկատմամբ սենսորների արձագանքները: Այնուամենայնիվ, շատ դեպքերում տարբեր գազերի նկատմամբ նույն սենսորը ցուցաբերում է շատ նման արձագանքներ (բացառությամբ միայն այն դեպքերի, երբ համեմատվում են օքսիդացնող և վերականգնող հատկություններով գազեր): Օրինակ՝ այնպիսի գազեր, ինչպիսիք են էթանոլը, ածխածնի օքսիդը և մեթանը, օժտված են խաչաձև զգայնությամբ [63]:

Առաջին մեթոդը, որը մշակվել է գազային սենսորների սելեկտիվության լավացման համար և կիրառվում է առ այսօր, պայմանավորված է սենսորի աշխատանքային ջերմաստիճանի փոփոխությամբ: Ինչպես արդեն հայտնի է, սենսորի արձագանքը որպես ֆունկցիա կախված է աշխատանքային ջերմաստիճանից: Զգայնության կախվածությունը ջերմաստիճանից պայմանավորված է հետևալ 4 երևույթներով՝ 1) թթվածնի ադսորբցիա, որն սկսվում է 170-200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, 2) թիրախային գազի մոլեկուլների ադսորբցիա, 3) թիրախային գազի մոլեկուլների դեսորբցիա և 4) քիմսորբցված թթվածնի դեսորբցիա [62]: Առաջին 2 եղանակներով պայմանավորված է սենսորների թույլ զգայնությունը ցածր աշխատանքային ջերմաստիճաններում, իսկ վերջին 2-ով՝ սենսորների զգայնության նվազումը ավելի բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում: Սա նշանակում է, որ տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում կախված թիրախային գազերի ադսորբցիայի և դեսորբցիայի տարբեր արագություններից՝ սենսորները կդրսևորեն սելեկտիվ զգայնություն տվյալ թիրախային գազերի նկատմամբ: Բազմաթիվ փորձեր ցույց են տվել, որ ծծմբաջրածինը մետաղօքսիդի մակերևույթին քիմիական ռեակցիայի մեջ է մտնում ցածր աշխատանքային ջերմաստիճաններում: Համեմատաբար բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում (200°C) ավելի լավ զգայնություն մետաղօքսիդները ցուցաբերում են արդեն ալկոհոլային գոլորշիների նկատմամբ, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճաններում՝ այնպիսի գազերի նկատմամբ, ինչպիսիք են օրինակ՝ մեթանը և պրոպանը:

Այսպիսով, կիսահաղորդչային գազային սենսորները, աշխատելով տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճանում, կարող են ցուցաբերել սելեկտիվ հատկություններ: Սա նշանակում է, որ աշխատանքային ջերմաստիճանը փոփոխելով՝ կարելի է ստանալ պայմաններ, երբ սենսորի զգայնությունը որևէ թիրախային գազի նկատմամբ գերազանցում է մյուս գազերի նկատմամբ վերջինիս ցուցաբերած զգայնությանը:

Այնուամենայնիվ պետք է ընդունել, որ ընտրողունակության լավացման վերոհիշյալ մոտեցումը չի կարող ամբողջությամբ լուծել մետաղօքսիդային գազային սենսորների ցածր ընտրողունակության պրոբլեմը, քանի որ գոյություն ունեն շատ-շատ գազեր, որոնք ունեն զգայնության միանման կախվածություն աշխատանքային ջերմաստիճանից:

Ընտրողունակության լավացման մյուս տարածված եղանակը սենսորների լեգիրացնում է տարբեր խառնուրդներով և կատալիզային նյութերով: Սենսորների լեգիրացումը միայն թիրախային գազի նկատմամբ բարձր զգայնությամբ օժտված նյութերով լավացնում է տվյալ թիրախային գազի նկատմամբ սենսորների սելեկտիվությունը, իսկ կատալիզային նյութերը, իջեցնելով աշխատանքային ջերմաստիճանը, հնարավորություն են տալիս սենսորին զգալ տվյալ գազի առկայությունն արդեն ավելի ցածր ջերմաստիճանում [64]:

Ընտրողունակության բարելավման տեխնոլոգիապես ավելի բարդ եղանակ է մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչների մակերևույթին տարբեր ֆիլտրների նստեցումը, որոնք դեպի սենսորի գազազգայուն շերտ թողնում են միայն թիրախային գազի մոլեկուլներին, իսկ մյուս գազերի մոլեկուլների ճանապարհը դեպի այդ շերտ՝ արգելում [65]: Օրինակ՝ գազային սենսորները CO-ի հայտնաբերման համար որպես ֆիլտր օգտագործում են ածուխը: Վերջինս ինչպես ածխաջրածինների, այնպես էլ ալկոհոլային գոլորշիների առկայության ժամանակ խոչընդոտում է վերջիններիս ազդեցությանը կիսահաղորդչային գազային սենսորների վրա [66]:

1.5 Ուսումնասիրվող գազերի նկատմամբ տարբեր աշխատանքներում բերված սենսորների գազազգայուն պարամետրերը

Այս աշխատանքում ուսումնասիրվում են մի շարք նյութերի (ացետոն, տոլուոլ, մեթանոլ, էթանոլ, բութանոլ, ֆորմալդեհիդ, դիմեթիլֆորմամիդ, ամոնիակ և բենզին) գոլորշիների նկատմամբ սենսորների զգազգայուն հատկությունները: Փորձենք

հակիրճ կերպով նկարագրել վերջին տարիների այս գոլորշիների նկատմամբ տարբեր սենսորների կողմից արդեն իսկ ցուցաբերված գազազգայուն բնութագրերը՝ հիմնականում ուշադրություն դարձնելով քննարկվող թիրախային գազերի կոնցենտրացիաներին, դրանց նկատմամբ սենսորների արձագանքներին և վերջիններիս աշխատանքային ջերմաստիճաններին:

Սկզբում անրադառնանք ագետոնի գոլորշու նկատմամբ տարբեր սենսորների ցուցաբերած արձագանքներին: Ինչպես ցույց է տրված [67] աշխատանքում, ZnO-ի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները շատ լավ զգայնություն են ցուցաբերում ագետոնի և էթանոլի շատ փոքր կոնցենտրացիաների նկատմամբ (50ppm): Սակայն այս կառուցվածքները բարձր զգայնություն ցուցաբերում են միայն շատ բարձր ջերմաստիճաններում: 400°C և 500°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում ագետոնի գոլորշու դեպքում R_a/R_g հարաբերությունն ընդունում է համապատասխանաբար՝ 200 և 290 արժեքները, իսկ էթանոլի գոլորշու դեպքում՝ համապատասխանաբար՝ 60 և 108: $ZnFe_2O_4$ -ի հիման վրա պատրաստված սենսորներն ագետոնի և էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ ամենալավ զգայնությունը ցուցաբերում են 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Օդում 1000ppm կոնցենտրացիայով ագետոնի գոլորշու առկայության ժամանակ սենսորի դիմադրությունն նվազում է մոտավորապես 150 անգամ, իսկ նույն կոնցենտրացիայով էթանոլի գոլորշու առկայության ժամանակ՝ մոտավորապես 80 անգամ [68]: Շատ թույլ, բայց միևնույն ժամանակ ընտրողունակ զգայնություն ագետոնի շատ փոքր կոնցենտրացիայով գոլորշու նկատմամբ ցուցաբերում են պղնձով լեգիրացված WO_3 -ի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները: Սրանք ամենալավ արձագանքը ցուցաբերում են 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, երբ 20ppm կոնցենտրացիայով ագետոնի առկայության ժամանակ վերջիններիս դիմադրությունն ընկնում է մոտավորապես 6.5 անգամ [69]: Աշխատանք [70]-ում քննարկված են նիկելով լեգիրացված անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստված կառուցվածքների գազազգայուն հատկությունները: Այս տիպի սենսորների արձագանքը, ագետոնի գոլորշու կոնցենտրացիայից կախված, մոնոտոն աճում է և ընդունում է 265.2 արժեքը 1000ppm կոնցենտրացիայի առկայության ժամանակ 340°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Ագետոնի գոլորշու նկատմամբ բարձր և սելեկտիվ զգայնություն

ցուցաբերում են [71] աշխատանքում ներկայացված գազային սենսորները: WO_3 -ի նանոխողովակների հիման վրա պատրաստված այս սենսորները 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում արձագանքում են օդում 100ppm կոնցենտրացիայով ացետոնի գոլորշու առկայությանը, որի արդյունքում վերջիններիս հաղորդականությունն աճում է մոտավորապես 45 անգամ: Աշխատանք [72]-ում ներկայացված են In_2O_3 -ի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորների արձագանքը էթանոլի և ացետոնի գոլորշիների նկատմամբ: Այս սենսորների արձագանքը 1000ppm կոնցենտրացիայով էթանոլի գոլորշու նկատմամբ 350°C աշխատանքային ջերմաստիճանում 35 է: Իսկ նույն աշխատանքային ջերմաստիճանում, բայց արդեն 2000ppm կոնցենտրացիայով ացետոնի գոլորշու առկայության ժամանակ, այս կառուցվածքների դիմադրությունը փոփոխվում է ավելի քան 100 անգամ: Հարկ է նշել նաև, որ այս սենսորները 350°C աշխատանքային ջերմաստիճանում ցուցաբերում են գերազանց արձագանքման ժամանակ (2վ ինչպես ացետոնի, այնպես էլ էթանոլի գոլորշիների դեպքում): 300ppm կոնցենտրացիայով ացետոնի, էթանոլի, տոլուոլի և ացետալդեհիդի գոլորշիների նկատմամբ շատ բարձր զգայնությամբ օժտված են առանց կատալիզային շերտի պատրաստված MWCNTs/ SnO_2 կառուցվածքները [73]: Սրանց արձագանքները ացետալդեհիդի, էթանոլի և ացետոնի գոլորշիների նկատմամբ 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում կազմում են համապատասխանաբար՝ 7000, 7000 և 4000: Ինչպես տեսնում ենք, չնայած այս սենսորների ցուցաբերած գերբարձր զգայնությանը՝ սրանք ունեն ընտրողունակության խնդիր: Ինչ վերաբերում է տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ սրանց արձագանքին, ապա նշենք, որ այս կառուցվածքները վերջինիս նկատմամբ ամենալավ զգայնությունը ցուցաբերում են ավելի ցածր 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, երբ գոլորշու ազդեցությամբ սենսորների դիմադրությունը նվազում է մոտավորապես 1000 անգամ: Ինչպես ցույց է տրված [74] աշխատանքում, ացետոնի փոքր կոնցենտրացիաների նկատմամբ զգայուն գազային սենսորներ կարելի է պատրաստել ինդիումով լեգիրացված WO_3 մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչների հիման վրա: 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում այս նմուշները զգայնություն են ցուցաբերում օդում 50ppm կոնցենտրացիայով ացետոնի գոլորշիների նկատմամբ ($R_a/R_g \approx 90$): Ֆորմալդեհիդի և ացետոնի գոլորշիների նկատմամբ 150°C աշխատանքային

ջերմաստիճանում համեմատաբար բարձր և ընտրողունակ զգայնություն են ցուցաբերում [75] աշխատանքում ներկայացված սենսորները: Fe_2O_3 -ի հիման վրա պատրաստված այս կառուցվածքների էլեկտրական դիմադրություններն օդում 1000ppm կոնցենտրացիաներով ֆորմալդեհիդի և ացետոնի գոլորշիների ազդեցությամբ ընկնում են համապատասխանաբար 42 և 39 անգամ: Հարկ է նշել նաև, որ այս սենսորներն այսքան ցածր աշխատանքային ջերմաստիճանում զգայնություն են ցուցաբերում նաև բենզինի գոլորշու նկատմամբ ($R_a/R_g \approx 11$), որը բնորոշ չէ բենզինի սենսորներին: Ացետոնի գոլորշու նկատմամբ ավելի թույլ զգայնություն են ցուցաբերում երկաթի օքսիդի հիման վրա պատրաստված սենսորները [76]: 220°C աշխատանքային ջերմաստիճանում միայն երկաթի օքսիդի հիման վրա պատրաստված սենսորների արձագանքը օդում 1000ppm կոնցենտրացիայով ացետոնի գոլորշու նկատմամբ մոտավորապես 10 է: Սակայն երկաթի օքսիդում ածխածնային նանոխողովակների լեգիրացումից հետո նույն պայմաններում զգայնությունն աճում է մոտավորապես 2 անգամ: Յինկի օքսիդով պատված SnO_2 -ի հիման վրա պատրաստված սենսորները, ինչպես ցույց է տրված [77] աշխատանքում, ցուցաբերում են ոչ շատ բարձր, բայց սելեկտիվ զգայնություն էթանոլի գոլորշու նկատմամբ: Օդում էթանոլի գոլորշու կոնցենտրացիայի աճին զուգահեռ սենսորների արձագանքը մոնոտոն աճում է, իսկ արձագանքման և վերականգնման ժամանակները գրեթե չեն փոփոխվում: Այս կառուցվածքների դիմադրությունն էթանոլի գոլորշու ազդեցությամբ (400ppm) 400°C աշխատանքային ջերմաստիճանում փոփոխվում է մոտավորապես 128 անգամ: Ինդիում-անագ օքսիդի (ITO) հիման վրա պատրաստված գազային սենսորների՝ տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ գազազգայուն հատկությունները նկարագրված են [78] աշխատանքում: Ինչպես ցույց է տրված այդ աշխատանքում, զուտ ITO-ի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները տոլուոլի 1000ppm կոնցենտրացիայով գոլորշու նկատմամբ ամենալավ զգայնությունը ցուցաբերում են 493K աշխատանքային ջերմաստիճանում ($R_a/R_g \approx 35$): Երբ ITO-ի վրա նստեցվում է քրոմի շերտ, սենսորների զգայնությունը տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ ավելի է մեծանում ($R_a/R_g \approx 48$): Սակայն այս արձագանքը Cr/ITO կառուցվածքները ցուցաբերում են արդեն 503K աշխատանքային ջերմաստիճանում: Քրոմի փոխարեն մանգանի օքսիդի նստեցման ժամանակ սենսորների արձագանքն էլ ավելի է մեծանում, բայց արդեն ավելի ցածր

աշխատանքային ջերմաստիճանում: 453K աշխատանքային ջերմաստիճանում MnO/ITO կառուցվածքների արձագանքը տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ մոտավորապես 80 է: Տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ շատ թույլ զգայնություն սենյակային ջերմաստիճաններում ցուցաբերում են Pd/TiO₂/SiO₂/Si կառուցվածքները: Ինչպես ցույց է տրված [79]-ում, այս կառուցվածքները կարող են աշխատել մինչև 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, իսկ սենյակային պայմաններում 50ppm կոնցենտրացիայով տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ վերջիններիս արձագանքը մոտավորապես 2.2 է: Կոնցենտրացիայի աճին զուգահեռ սենսորների զգայնությունը շատ փոքր չափով է մեծանում: Տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ ցածր աշխատանքային ջերմաստիճաններում զգայնություն են ցուցաբերում նաև պոլիանիլինի (PANI) և գրաֆեն/պոլիանիլինի (C-PANI) հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները [80]: 30°C աշխատանքային ջերմաստիճանում PANI սենսորների դիմադրությունը օդում 100ppm կոնցենտրացիայով տոլուոլի առկայության ժամանակ նվազում է մոտավորապես 12.6 անգամ, իսկ C-PANI սենսորներինը՝ մոտավորապես 8 անգամ: Այս կառուցվածքների հիմնական խնդիրը պայմանավորված է վերջիններիս չափազանց մեծ արձագանքման և վերականգնման ժամանակներով (համապատասխանաբար 11-13 րոպե և 24-27 րոպե): Աշխատանքային ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ սենսորները սկսում են ավելի լավ զգայնություն ցուցաբերել տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ, սակայն վերջիններիս վերականգնման ժամանակներն էլ ավելի են մեծանում (մոտավորապես 50 րոպե 100°C աշխատանքային ջերմաստիճանում): Տոլուոլի գոլորշու առկայությանն ավելի արագ կերպով արձագանքում են Cu/ITO կառուցվածքները: Ինչպես երևում է [81] աշխատանքում, օդում 1000ppm կոնցենտրացիայով տոլուոլի առկայության ժամանակ վերջիններիս դիմադրությունը նվազում է մոտ 42 անգամ՝ մոտավորապես 50-60վ ժամանակահատվածում, 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: [82] աշխատանքում քննարկված են ցինկի օքսիդի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները, որոնք սելեկտիվ զգայնություն են ցուցաբերում բութանոլի և էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ: Այդ կառուցվածքներն ամենալավ զգայնությունը ցուցաբերում են 320°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, երբ օդում բութանոլի և էթանոլի 100ppm կոնցենտրացիայով գոլորշիների ազդեցությամբ վերջիններիս էլեկտրական

դիմադրությունը նվազում է համապատասխանաբար 25.4 և 24.3 անգամ: Բութանոլի գոլորշու նկատմամբ ավելի բարձր և սելեկտիվ արձագանք են ցուցաբերում Co-ով լեգիրացված WO_3 մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչները [83]: $200^{\circ}C$ աշխատանքային ջերմաստիճանում այս կառուցվածքների դիմադրությունը բութանոլի 1000ppm կոնցենտրացիայի ազդեցությամբ նվազում է ավելի քան 232 անգամ: Մետաղօքսիդային այս սենսորների մյուս առավելությունը պայմանավորված է չափազանց փոքր արձագանքման և վերականգնման ժամանակներով (համապատասխանաբար՝ 1-2վ և 2-4վ): Բութանոլի գոլորշուց բացի՝ այս կառուցվածքները նույն աշխատանքային ջերմաստիճանում զգայնություն են ցուցաբերում նաև այլ գոլորշիների նկատմամբ: Օդում միևնույն 1000ppm կոնցենտրացիայով ացետոնի, տոլուոլի և բենզինի գոլորշիների նկատմամբ այս սենսորների ցուցաբերած արձագանքները կազմում են համապատասխանաբար 122, 95 և 37: WO_3 -ից և ZnO -ից բացի, բութանոլի գոլորշու նկատմամբ լավ զգայնություն են ցուցաբերում նաև անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները: Ըստ [84] աշխատանքի՝ օդում բութանոլի գոլորշու 600ppm կոնցենտրացիայի ազդեցությամբ այս կառուցվածքների դիմադրություն $260^{\circ}C$ աշխատանքային ջերմաստիճանում ընկնում է մոտավորապես 73 անգամ: Ինչպես ցույց է տրված աշխատանք [85]-ում, բութանոլի գոլորշու նկատմամբ շատ մեծ արձագանքով են օժտված անագի օքսիդի 6-9նմ չափերով հատիկների հիման վրա պատրաստված նանոկոմպոզիտային գազային սենսորները: Այս սենսորները բութանոլի գոլորշու նկատմամբ շատ բարձր զգայնություն ցուցաբերում են $100-160^{\circ}C$ աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթում: Սրանց դիմադրությունը $150^{\circ}C$ աշխատանքային ջերմաստիճանում 10ppm կոնցենտրացիայով բութանոլի ազդեցությամբ փոփոխվում է ավելի քան 600 անգամ, իսկ 400ppm կոնցենտրացիայի ազդեցությամբ՝ մոտավորապես 3300 անգամ: Հարկ է նշել նաև, որ այս կառուցվածքները բարձր զգայնություն են ցուցաբերում նաև ֆորմալդեհիդի գոլորշու նկատմամբ: Նույն աշխատանքային ջերմաստիճանում 10ppm կոնցենտրացիայով ֆորմալդեհիդի առկայության ժամանակ սրանց դիմադրությունն ընկնում է մոտավորապես 130 անգամ: Ինչպես ցույց է տրված [86] աշխատանքում, տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ ընտրողունակ զգայնություն ցուցաբերում են Zn_2SnO_4 -ի հիման վրա պատրաստված

գազային սենսորները: Վերջիններիս արձագանքը օդում 100ppm կոնցենտրացիայով տողուլի առկայության ժամանակ փոփոխվում է մոտավորապես 25 անգամ 280°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Բազմապատ ածխածնային նանոխողովակներով լեգիրացված անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորների գազազգայուն հատկությունները ֆորմալդեհիդի գոլորշու նկատմամբ նկարագրված են [87] աշխատանքում: Ինչպես ցույց է տրված այդ աշխատանքում, 50ppm կոնցենտրացիայով ֆորմալդեհիդի ազդեցությամբ այս սենսորիների դիմադրությունը նվազում է մոտավորապես 5 անգամ 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Այդ նույն աշխատանքային ջերմաստիճանում կրկին 50ppm կոնցենտրացիայով ացետոնի և մեթանոլի գոլորշիների առկայության ժամանակ սենսորների դիմադրությունն ընկնում է արդեն 2 անգամ: Ֆորմալդեհիդի գոլորշու նկատմամբ շատ թույլ, բայց սելեկտիվ զգայնություն սենյակային ջերմաստիճանում ցուցաբերում են ոսկով լեգիրացված անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները: Ինչպես նշված է [88] աշխատանքում, 50ppm կոնցենտրացիայով ֆորմալդեհիդի գոլորշու ազդեցությամբ այս սենսորների դիմադրությունը նվազում է մոտավորապես 2.9 անգամ 25-50°C աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթում: Աշխատանքային ջերմաստիճանի հետագա բարձրացմանը զուգահեռ վերջիններիս զգայնությունը ֆորմալդեհիդի գոլորշու նկատմամբ թուլանում է, և 80°C-ից սկսած՝ այս կառուցվածքներն այլևս չեն արձագանքում ֆորմալդեհիդի գոլորշու առկայությանը: Այս սենսորների գլխավոր թերությունը պայմանավորված է համեմատաբար երկար արձագանքման և վերականգնման ժամանակներով (համապատասխանաբար 80վ և 62վ): Համեմատաբար ավելի կարճ արձագանքման և վերականգնման ժամանակներով (համապատասխանաբար 40վ և 50վ) և բարձր սելեկտիվությամբ են օժտված կրկին սենյակային ջերմաստիճանում աշխատող, բայց արդեն TiO_2 միկրոհատիկների հիման վրա պատրաստված ֆորմալդեհիդի գոլորշու գազային սենսորները [89]: Այս սենսորների բարձր զգայնությունը պայմանավորված է ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների կիրառմամբ, երբ օդում 5ppm կոնցենտրացիայով ֆորմալդեհիդի ազդեցությամբ սենսորների դիմադրությունը նվազում է մոտավորապես 40 անգամ: Ֆորմալդեհիդի գոլորշու նկատմամբ լավ զգայնություն են ցուցաբերում նաև [90] աշխատանքում նկարագրված անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստված ծակոտկեն

կառուցվածքները: Սրանք ֆորմալդեհիդի գոլորշու 100ppm կոնցենտրացիայի նկատմամբ ամենաբարձր արձագանքը ցուցաբերում են 330°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, երբ գոլորշու ազդեցությամբ դիմադրությունն ընկնում է մոտավորապես 60 անգամ: Ինչպես ցույց է տրված [91] աշխատանքում, ֆորմալդեհիդի 300ppm կոնցենտրացիայի նկատմամբ շատ բարձր և ընտրողունակ զգայնություն են ցուցաբերում CdO-ի խառնուրդներով In_2O_3 -ի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները: 95°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, ֆորմալդեհիդի գոլորշու ազդեցությամբ այս սենսորների դիմադրությունն ընկնում է ավելի քան 730 անգամ մոտավորապես 2 թուպեի ընթացքում, իսկ գոլորշու ազդեցությունը վերացնելուց հետո վերջինս վերադառնում է իր նախնական արժեքին մոտավորապես 4 թուպե անց: Ֆորմալդեհիդի շատ ցածր (10ppm) կոնցենտրացիայի նկատմամբ զգայնություն են ցուցաբերում նաև անագի օքսիդի նանոլարերի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները [92]: Այս սենսորները ամենաբարձր զգայնությունը ցուցաբերում են 270°C աշխատանքային ջերմաստիճանում ($R_a/R_g \approx 2.45$): Աշխատանք [93]-ում նկարագրված են պալադիումով լեգիրացված անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստված կառուցվածքների զգայնությունը ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ: Այս սենսորներն ամենալավ արձագանքը ցուցաբերում են 280°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, երբ օդում 15ppm կոնցենտրացիայով ամոնիակի գոլորշու ազդեցությամբ վերջիններիս դիմադրությունն ընկնում է մոտավորապես 12 անգամ: Նույն անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստված կառուցվածքների վրա՝ որպես կատալիզային շերտ, պալադիումի փոխարեն պլատինի նստեցումը հանգեցնում է ոչ միայն ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ զգայնության բարձրացմանը, այլև աշխատանքային ջերմաստիճանի իջեցմանը: Ինչպես ցույց է տրված [94] աշխատանքում, Pt-SnO₂ գազային սենսորներն ամոնիակի գոլորշու առկայությանը արձագանքում են արդեն 160°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, երբ 200ppm կոնցենտրացիայով ամոնիակի գոլորշու ազդեցությամբ սենսորների դիմադրությունն ընկնում է մոտավորապես 25 անգամ: Ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ զգայնություն են ցուցաբերում նաև p-տիպի NiV₂O₆ կառուցվածքների հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները [95]: Ամենալավ զգայնությունը սրանք դրսևորում են օդում 100ppm կոնցենտրացիայով ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ 120°C աշխատանքային ջերմաստիճանում ($R_a/R_g \approx 92$): Ինչպես

աշխատանքային ջերմաստիճանի, այնպես էլ ամոնիակի գոլորշու կոնցենտրացիայի աճի ժամանակ այս սենսորների արձագանքը ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ չի փոփոխվում: Սենյակային ջերմաստիճանում ($\sim 30^{\circ}\text{C}$) ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ բարձր զգայնությամբ են օժտված $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -ի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները [96]: Ամոնիակի գոլորշու կոնցենտրացիայի աճին զուգահեռ սենսորների արձագանքը գոլորշու նկատմամբ սկսում է մեծանալ և իր մեծագույն արժեքն է ընդունում 50ppm-ի ժամանակ ($R_a/R_g \approx 350$): Կոնցենտրացիայի հետագա բարձրացման ժամանակ զգայնությունն այլևս չի փոփոխվում, սակայն սենսորների արձագանքման ժամանակը սկսում է փոքրանալ, իսկ վերականգնմանը՝ մեծանալ: Ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ սենյակային ջերմաստիճանում զգայնություն են ցուցաբերում նաև պլատինե կատալիզային շերտով պոլիանիլինի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները [97]: 50ppm կոնցենտրացիայով ամոնիակի գոլորշու ազդեցությամբ այս կառուցվածքների դիմադրությունը նվազում է մոտավորապես 39 անգամ: Ինչպես ցույց է տրված [98] աշխատանքում, ամոնիակի 1000ppm կոնցենտրացիայով գոլորշու նկատմամբ շատ կարճ (1-5վ) արձագանքման ժամանակով են օժտված CoWO_4 -ի հիման վրա պատրաստված կառուցվածքները: Այս սենսորները ամենալավ զգայնությունը ցուցաբերում են 120°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, երբ ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ վերջիններիս արձագանքը կազմում է 50: Ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ բարձր զգայնությամբ են օժտված նաև [99] աշխատանքում ներկայացված, զոլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստված $\text{WO}_3/\text{Cr}/\text{Pt}$ կառուցվածքները: Օդում 75ppm կոնցենտրացիայով ամոնիակի գոլորշու առկայության ժամանակ սրանք ամենալավ զգայնությունը ցուցաբերում են 225°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, երբ գոլորշու ազդեցությամբ վերջիններիս դիմադրությունն ընկնում է մոտավորապես 110 անգամ: 230°C աշխատանքային ջերմաստիճանում ոչ շատ բարձր, բայց սելեկտիվ արձագանք ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ ցուցաբերում են [100] աշխատանքում ներկայացված պլատինե կատալիզային շերտով անագի օքսիդի հիման վրա պատրաստված սենսորները: 450ppm կոնցենտրացիայով ամոնիակի գոլորշու ազդեցությամբ սրանց դիմադրությունը փոփոխվում է ավելի քան 25 անգամ: Բենզինի և ացետոնի գոլորշիների նկատմամբ սելեկտիվ զգայնություն են ցուցաբերում ցինկի օքսիդի հիման վրա պատրաստված սենսորները [101]: Եթե 180°C աշխատանքային

ջերմաստիճանում այս սենսորների դիմադրությունը բենզինի գոլորշու ազդեցությամբ փոփոխվում է մոտավորապես 30 անգամ, իսկ ացետոնի գոլորշու ազդեցությամբ՝ 1.5 անգամ, ապա 360°C աշխատանքային ջերմաստիճանում նույն սենսորների դիմադրությունը ացետոնի գոլորշու ազդեցությամբ փոփոխվում է մոտավորապես 31 անգամ, իսկ բենզինի գոլորշու ազդեցությամբ՝ 8 անգամ:

ԳԼՈՒԽ 2. ՆՄՈՒՇՆԵՐԻ ՊԱՏՐԱՍՏՈՒՄԸ

Այս աշխատանքում քննարկվել են բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ նանոկոմպոզիտային կառուցվածքների, ինչպես նաև 80Նմ և 210Նմ հաստություններով ZnO+1ատ.%La սենսորների գազագալյուն հատկությունները՝ պայմանավորված մի շարք գոլորշիների ազդեցությամբ: Այս գազային սենսորները պատրաստվել են զոլ-գել տեխնոլոգիայով, հիդրոջերմային սինթեզի միջոցով և մագնետրոնային փոշեցրման եղանակով: Նախ և առաջ անրադառնանք վերոհիշյալ մեխանիզմներին՝ առանձին ենթազույսներում նկարագրելով վերջիններիս աշխատանքի սկզբունքը, առավելություններն ու թերությունները, այնուհետև ներկայացնենք արդեն մեր կողմից առաջադրված գազային սենսորների պատրաստման առանձնահատկությունները:

2.1 Զոլ-գել տեխնոլոգիա

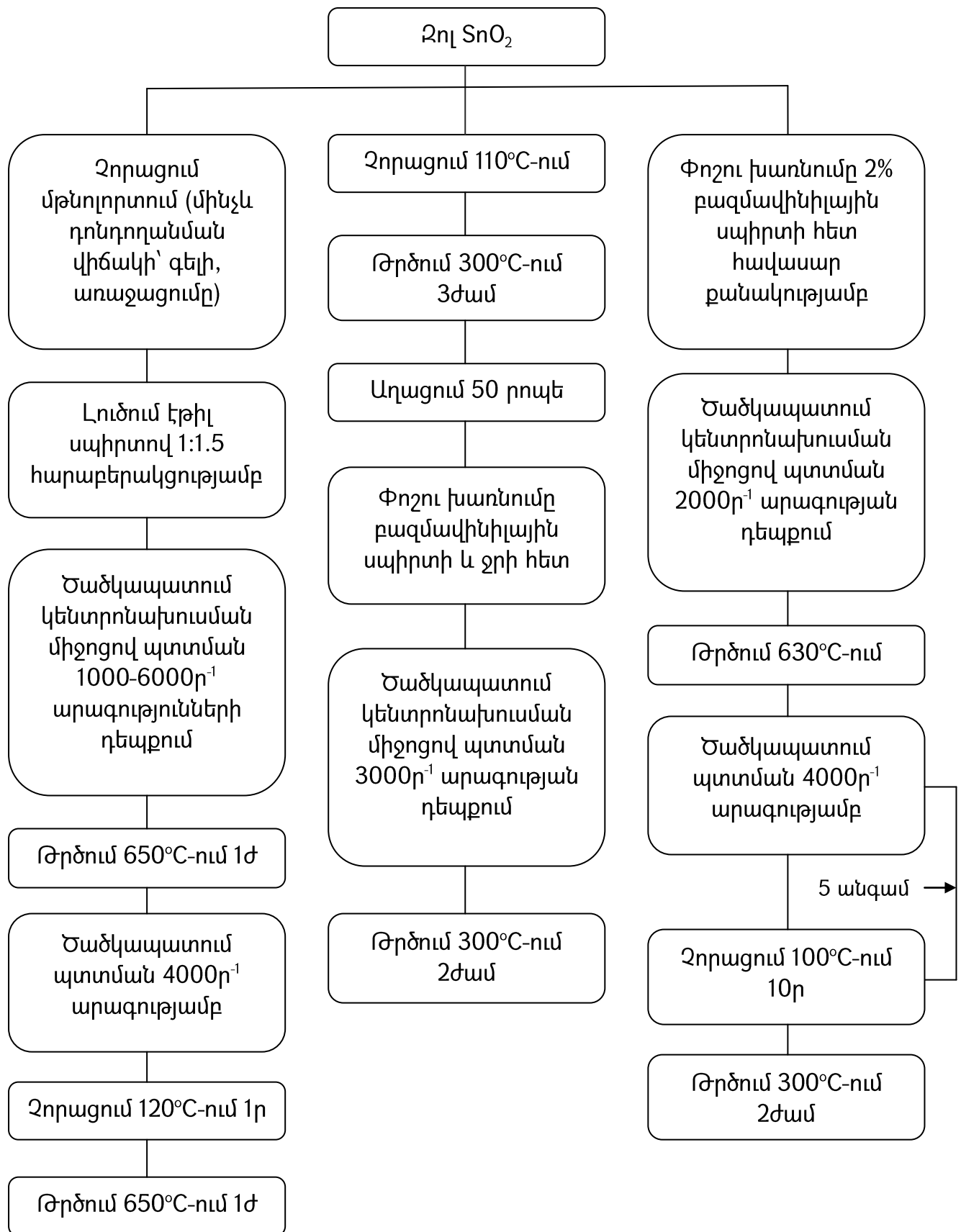
Հաստ և բարակ թաղանթների, ինչպես նաև մետաղօքսիդների նանոչափային հատիկներից կազմված փոշիների պատրաստման բազմաթիվ տեխնոլոգիաներից ամենաարդյունարարը ներկայումս հանդիսանում է զոլ-գել տեխնոլոգիան: Այս տեխնոլոգիայով պատրաստված թաղանթները իրենցից ներկայացնում են ծակոտկեն կառուցվածքներ, որոնք բաղկացած են նանոչափային փողկապակցված հատիկներից: Այս մեթոդն օգտագործում են հիմնականում անագի և տիտանի օքսիդներ ստանալու համար:

Զոլ-գել պրոցեսի առաջին փուլը իրենից ներկայացնում է մոնոմերներից կոլիդային խառնուրդի՝ «զոլի», ստացումը, որը տեղի է ունենում հիդրոլիզի և պոլիկոնդենսացիայի արդյունքում: Այնուհետև տեղի է ունենում «գելի» ձևավորումը՝ պայմանավորված արտաքին պայմանների կամ լուծիչի փոփոխությամբ: Գելը իրենից ներկայացնում է երկփուլ համակարգ, որն իր մեջ ընդգրկում է հեղուկ և պինդ վիճակներ: Զոլ-գել տեխնոլոգիայում մեծ նշանակություն ունեն նաև չորացման մեխանիզմները, որոնց միջոցով տեղի է ունենում գելից լուծիչի հեռացումը և ամբողջությամբ պինդ կառուցվածքի ստացումը: Լուծիչի հեռացման արագությունը պայմանավորված է գելի ծակոտկենությամբ: Այնուհետև ստացված կառուցվածքներին կայունություն հաղորդելու և վերջիններիս մեխանիկական հատկությունները

բարելավելու համար նմուշները ենթարկվում են ջերմային մշակման կամ թրծման: Չոլ-գել տեխնոլոգիայի առավելություններից մեկը կայանում է նրանում, որ վերոհիշյալ ջերմային մշակումներն ու այրման պրոցեսները տեղի են ունենում համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանային պայմաններում [103]:

Մետաղօքսիդային նանոկոմպոզիտային կառուցվածքներն իրենց ամենաբարձր զգայնությունը թիրախային գազերի նկատմամբ ցուցաբերում են հիմնականում սենյակայինից շատ բարձր (350-400°C) աշխատանքային ջերմաստիճաններում [102]: Սա ընդհուպ կրճատում է վերջիններիս լայն կիրառությունը, քանի որ այդքան բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններ ապահովելու համար անհրաժեշտ են մեծ հզորություններ: Բացի այդ՝ փոքր (10նմ և ավելի փոքր) չափերով նանոբյուրեղային հատիկներից կազմված նանոկոմպոզիտային գազային սենսորները կայուն չեն և բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում հատիկների չափերը սկսում են մեծանալ, որը, ինչպես արդեն գիտենք, բերում է սենսորների գազազգայուն հատկությունների վատացմանը: Սենսորների այս պրոբլեմից խուսափելու համար հաճախ վերջիններս լեգիրացնում են այլ մետաղօքսիդներով, որոնք ապահովում են հատիկների չափերի կայունությունը բարձր ջերմաստիճաններում: Այս տեսանկյունից զոլ-գելը հանդիսանում է էժան և ցածր ջերմաստիճանային տեխնոլոգիա, որն ապահովում է քիմիական բաղադրության ճշգրիտ վերհսկողություն: Այն հնարավորություն է տալիս ինչպես նանոկոմպոզիտային կառուցվածքը լեգիրացնել շատ փոքր քանակությամբ խառնուրդներով, այնպես էլ լեգիրացվող նյութը համաչափ բաշխել ամբողջ կառուցվածքում:

Անագի օքսիդի թաղանթներ ստանալու համար հաճախ որպես ելանյութ օգտագործում են անագի տետրաքլորիդը և նատրիումի ստանատը: Քանի որ այս աշխատանքում ներկայացված, անագի օքսիդի հիման վրա զոլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստված գազային սենսորներում որպես ելանյութ նույնպես կիրառվել է անագի տետրաքլորիդը, ապա անրադառնանք միայն այս ելանյութով պայմանավորված անագի օքսիդի թաղանթների ստացմանը:



Նկար 3: Անագի տետրաքլորիդից ստացված անագի օքսիդի թաղանթների ստացման տեխնոլոգիական փուլերը

Անագի տետրաքլորիդը հանդիսանում է ամենատարածված ելանյութը SnO_2 թաղանթների ստացման համար: Անագի օքսիդի կոլոիդային խառնուրդի ստացման համար 1 տոկոսանոց NH_3 -ի լուծույթում հալասարաչափ խառնելով կաթիլ-կաթիլ ավելացվում է անագի տետրաքլորիդը: Արդյունքում ձևավորված նստվածքը թորած ջրով բազմաթիվ լվացումների միջոցով մաքրվում է քլորի իոններից: Մաքրված նստվածքում քլորի իոնների բացակայությունը ստուգվում է AgNO_3 ֆիլտրի միջոցով: Այս եղանակով ստացված զոլը կարելի է բաժանել 3 մասի, և ինչպես ցույց է տրված նկար 3-ում, 3 տեխնոլոգիական տարբեր եղանակներով ստանալ SnO_2 թաղանթներ [103]:

Առաջին դեպքում ստացված զոլը չորացվում է մթնոլորտում, սենյակային պայմաններում: Այնուհետև ստացված զանգվածը լուծվում է էթիլ սպիրտում համապատասխանաբար 1:1.5 զանգվածային հարաբերակցությամբ: Այդ ամենից հետո ստացված լուծույթը կենտրոնախուսման (ցենտրիֆուգացման) միջոցով նստեցվում է տակդիրի վրա (պտտման արագությունը $1000\text{-}6000\text{ր}^{-1}$) և 1 ժամ ենթարկվում թրծման 650°C ջերմաստիճանում: Այնուհետև զոլը կրկին ցենտրիֆուգի միջոցով ենթարկվում է վերածածկման (պտտման 4000ր^{-1} արագությամբ) և չորացվում 10 րոպե 120°C ջերմաստիճանում: Վերջին գործողությունը կատարվում է 4 անգամ, որից հետո ստացված նմուշները կրկին ենթարկվում են 1 ժամ թրծման 650°C ջերմաստիճանում: Հարկ է նշել նաև, որ ցենտրիֆուգի 1000ր^{-1} պտտման արագության ժամանակ հարակցումը (ադիեզիա) թույլ է, այդ իսկ պատճառով այս եղանակը գրեթե չի կիրառվում: Ինչպես ցույց են տվել բազմաթիվ փորձերի արդյունքները, թաղանթների նստեցման համար օպտիմալ են հանդիսանում այն պայմանները, երբ ցենտրիֆուգի պտտման արագությունը կազմում է $3000\text{-}4000\text{ր}^{-1}$:

Մյուս 2 տեխնոլոգիական եղանակները, ինչպես ցույց է տրված նկար 3-ում, բաղկացած են նույն փուլերից, սակայն տարբերվում են աշխատանքային պայմաններով: Հարկ է նշել նաև, որ երկրորդ եղանակով ստացված նմուշները մյուս 2 եղանակներով ստացվածների համեմատ ունեն տակդիրի հետ անհամեմատ վատ հարակցում:

Զոլ-գել տեխնոլոգիայի առավելություններից մեկն էլ կայանում է նրանում, որ այս եղանակը հնարավորություն է տալիս հետևել և վերահսկել բյուրեղների աճը: Այս

տեխնոլոգիայով ստացված անագի օքսիդի թաղանթների հիմնական թերությունը կայանում է նրանում, որ բաղադրանյութում հատիկների չափերը կախված են ջերմաստիճանից, և այրման ժամանակ հատիկների չափերը ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ սկսում են մեծանալ:

2.2 Հիդրոջերմային սինթեզ

Հիդրոջերմային սինթեզ տերմինը, որին հաճախ անվանում են հիդրոջերմային մեթոդ, ունի երկրաբանական ծագում: Այս սինթեզն իր մեջ ներառում է բյուրեղացման տարբեր մեխանիզմներ, որոնք տեղի են ունենում բարձրջերմաստիճանային ջրային լուծույթներից, բարձր ճնշման պայմաններում: Հիդրոջերմային սինթեզը կարելի է դիտարկել որպես միաբյուրեղների սինթեզի մեխանիզմ, որը պայմանավորված է տաք ջրում հանքանյութերի լուծելիությամբ: Բյուրեղների աճը տեղի է ունենում բարձր ճնշումներին դիմակայող պողպատյա անոթում, որը կոչվում է ավտոկլավ: Այս անոթում սնուցման նյութը ներմուծվում է ջրի հետ միասին: Բյուրեղի աճեցման խցիկում հակառակ ուղղություններով ապահովվում է ջերմաստիճանային գրադիենտ: Բարձր ջերմաստիճանային տիրույթում տեղի է ունենում սնուցման նյութի կազմալուծումը, իսկ սառը ջերմաստիճանային տիրույթում՝ վերջինիս նստեցումը <<տակդիրի>> վրա, որտեղ էլ տեղի է ունենում բյուրեղի աճը [104]:

Հիդրոջերմային այս մեթոդը հնարավորություն է տալիս սինթեզել մի շարք այնպիսի միացություններ, որոնց թվին են պատկանում, օրինակ՝ սիլիկատները, կարբոնատները, մոլիբդատները, պարզ և բարդ տարբեր օքսիդները և այլն: Մասնավորապես այս եղանակը հնարավորություն է ընձեռում պատրաստել այնպիսի օքսիդներ, ինչպիսիք են՝ TiO_2 , $K_2Ti_6O_{13}$, $KTaO_3$, ZrO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , In_2O_3 , ITO, $CuAlO_2$, ZnO , SnO_2 և այլն:

Հիդրոջերմային սինթեզը օժտված է մի շարք առավելություններով: Մասնավորապես այս մեթոդը հանդիսանում է շատ լավ եղանակ մեծ չափերով բարձր որակի բյուրեղների սինթեզման համար: Բացի այդ՝ վերջինս հնարավորություն է տալիս վերահսկել աճեցվող բյուրեղների բաղադրությունը: Այս եղանակով սինթեզված մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչներն օժտված են մեծ էֆեկտիվ մակերևութային մակերեսով [104]: Հարկ է նշել նաև, որ սինթեզը բարձրջերմաստիճանային ջրային լուծույթներում հնարավորություն է տալիս նվազեցնել բյուրեղների պատրաստման

համար ծախսվող էներգիան: Ի տարբերություն գոլ-գել տեխնոլոգիայի՝ հիդրոջերմային սինթեզը հնարավորություն չի ընձեռում հետևելու և վերահսկելու բյուրեղների աճը: Այս մեթոդի մյուս թերությունը պայմանավորված է բարձր ճնշումներին դիմակայող պողպատյա անոթների բարձր գնով:

2.3 Մագնետրոնային փոշեցրում

Հարթ կաթոդից և գլանաձև անոդից բաղկացած մագնետրոնային համակարգի պատկերը բերված է նկար 4-ում: Այս մեխանիզմի առանձնահատկությունը պայմանավորված է նրանով, որ կաթոդին մոտ տիրույթներում գոյություն ունեն էլեկտրական և շրջանաձև ուժագծերով մագնիսական դաշտեր, որոնք զուգահեռ են մեկը մյուսին: Մագնետրոնային փոշեցրումը կատարվում է իներտ գազի (սովորաբար արգոնի) միջավայրում: Խաչաձև էլեկտրամագնիսական դաշտի առավելությունը կայանում է նրանում, որ վերջինս կատոդից առաքված էլեկտրոնների համար հանդիսանում է թակարդ: Էլեկտրական դաշտի ազդեցությամբ էլեկտրոններն ուղորդված շարժում են կատարում դեպի անոդ, սակայն մագնիսական դաշտը վերջիններիս կրկին ուղղում է դեպի կաթոդ: Արդյունքում էլեկտրոնները կաթոդի երկայնքով կատարում են բարդ ցիկլատրոնային շարժում և իրենց էներգիան ծախսում արգոնի իոնիզացման վրա: Կորցնելով իրենց էներգիան՝ էլեկտրոնները սկսում են շարժվել դեպի անոդ, սակայն այս դեպքում արդեն շարժումը պայմանավորված է ոչ թե էլեկտրական դաշտով, այլ դիֆուզիայով: Կաթոդին մոտ տիրույթներում էլեկտրոնների անցած ճանապարհի մեծացումը բերում է արգոնի ատոմների իոնիզացիայի աստիճանի բարձրացմանը: Այդ իսկ պատճառով գազային պարպումը կարող է տեղի ունենալ փոքր ճնշումների պայմաններում, որն էլ իր հերթին ապահովում է մնացորդային գազերից չաղտոտված թաղանթների ստացումը: Արգոնի ատոմների իոնիզացիայի աստիճանի բարձրացումը հանգեցնում է մերձկաթոդային տիրույթում արգոնի իոնների կոնցենտրացիայի մեծացմանը, որն իր հերթին մեծացնում է թիրախի ռմբակոծման ինտենսիվությունը: Արդյունքում մեծանում է թիրախից փոշեցրման արագությունը, հետևաբար նաև թաղանթի աճի արագությունը և տակդիրին թաղանթի կաշռականությունը: Ռմբակոծման արդյունքում թիրախից պոկված հատիկների չափերն ու հատկությունները կախված են ռմբակոծող իոններից, վերջիններիս էներգիաներից, ատոմական կշռից, անկման անկյունից, թիրախի նյութի տեսակից և

կառուցվածքից [105,106]:



Նկար 4: Գլանաձև անոթով և հարթ կաթոդով մագնետրոնային համակարգի պատկերը:

Փոշեցրման համար ամենակարևոր բնութագրիչը փոշեցրման ելք կոչվող մեծությունն է (Y), որը որոշվում է թիրախից պոկված մասնիկների թվի (Z_e) և ումբակոծող իոնների թվի (Z_i) հարաբերությամբ: Այն ցույց է տալիս, թե քանի մասնիկ է պոկում թիրախից յուրաքանչյուր ումբակոծող իոն:

$$Y = \frac{Z_e}{Z_i}$$

Այն դեպքում, երբ ընկնող իոններն օժտված են միջին կինետիկ էներգիայով (30-1000 էՎ), ապա վերջիններիս բախվելով թիրախային նյութի մակերևութային

ատոմներին, ստիպում են վերջիններիս փոխազդել հարևան ատոմների հետ, որն ի վերջո հանգեցնում է թիրախի մակերևույթից ատոմների պոկելուն: Այս պրոցեսը հաճախ անվանում են թակոց: Այս դեպքում փոշեցրումը էապես կախված է ատոմների կապի էներգիայից և հարվածող իոնների երկրաչափական դիրքից:

Ավելի ցածր էներգիաներով իոնների դեպքում նկատվում են միայն շեմային երևույթներ: Որպեսզի տեղի ունենա փոշեցրման երևույթը, անհրաժեշտ է, որ հարվածող իոններն օժտված լինեն մակերևութային կապի էներգիաներից ավելի մեծ էներգիաներով: Սրանով է բացատրվում այն փաստը, որ մետաղական թիրախներից փոշեցրման ելքն ավելի մեծ է, քան օքսիդային թիրախներից:

Ավելի մեծ էներգիաներով իոնները կարողանում են քանդել հարվածի կետի շրջակայքում ատոմական բոլոր կապերը: Այս դեպքում տեղի է ունենում բավականին արագ փոշեցրում, որը հաճախ անվանում են կասկադային ռեժիմ:

Մագնետրոնային փոշեցրման եղանակը, բարակ թաղանթների այլ ստացման տեխնոլոգիաների հետ համեմատած, օժտված է մի շարք առավելություններով: Այդ է պատճառը, որ այս մեթոդն արդեն երկար ժամանակ է, ինչ իր կիրառությունը չի կորցնում և իր ուրույն տեղն է զբաղեցնում բարակ թաղանթների ստացման տարբեր մեխանիզմների շարքում:

Մագնետրոնային փոշեցրման հիմնական առավելություններն են [105,107,108]՝

- Նստեցման անհամեմատ բարձր արագություն (1 նմ/վ-ից մինչև 10 նմ/վ)
- Խիտ և բարձր կաշտողականություն
- Նստեցման համասեռություն (այն կազմում է ընդամենը մի քանի տոկոս նույնիսկ մի քանի մետր երկարությամբ կաթոդների դեպքում)
- Նստեցվող թաղանթների բազմազանություն (մետաղներ, մեկուսիչներ, տարբեր միացություններ)
- Տարբեր մասշտաբներում կիրառության հնարավորություն
- Ցածր ջերմային ծանրաբեռնվածություն
- Թաղանթների հեշտ և վերարտադրելի պատրաստում
- Տարբեր հաստություններով և տարբեր չափերի հատիկներով թաղանթների ստացում, թաղանթների հատկությունների կառավարում

- Պլազմայի ցածր իմպեդանս և հետևաբար բարձր պարպման հոսանք (1-100 Ա, 500 Վ լարման դեպքում)

Ինչ վերաբերում է մագնետրոնային փոշեցրման թերություններին, ապա կարելի է ասել, որ ներկայումս այս մեխանիզմի հետ կապված գրեթե բոլոր դժվարություններն ու խնդիրները լուծվում են: Տարբեր հետազոտություններ են կատարվում և տարբեր մեթոդներ են մշակվում վերջիններիս աշխատանքը բարելավելու համար: Աշխատանքները կատարվում են հիմնականում հետևյալ ուղղություններով՝

- Մեծացնել նստեցման արագությունը
- Մեծ նստեցման արագությունների ժամանակ կարողանալ ստանալ երկարաժամկետ կայունությամբ թաղանթներ
- Անցման ռեժիմում կայունացնել ռեակտիվ պրոցեսները
- Փոշեցրման հատկությունների փոփոխելով՝ ստանալ ավելի լավ բնութագրիչներով թաղանթներ
- Բարելավել թիրախի օգտագործման արդյունավետությունը

2.4 MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքների պատրաստումը

Նանոկոմպոզիտային MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքները պատրաստվել են 2 եղանակով: Բաղադրիչների՝ համապատասխանաբար 1:4 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքները ստացվել են հիդրոջերմային սինթեզի միջոցով, իսկ 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքները՝ զոլ-գել տեխնոլոգիայով [109]:

Զոլ-գել տեխնոլոգիայով նանոկոմպոզիտային կառուցվածքներ ստանալու համար օգտագործվել են բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների մեմբրաններ (նանոբյուրեղային MWCNTs/SnO₂ փոշիներ պատրաստելու համար): Վերոհիշյալ մեմբրանները պատրաստվել են EPFL-ում (Լոզան, Շվեյցարիա), ացետիլենի տարրալուծման միջոցով (CVD մեթոդ), որտեղ որպես կատալիզատոր օգտագործվել է Fe, Co/CaCO₃ [110,111]: Որպես կատալիզատոր CaCO₃-ի կիրառությունը հնարավորություն է ընձեռում ստանալ բարձրորակ և մաքուր բազմապատ ածխածնային նանոխողովակներ, որոնք էֆեկտիվ կապ են հաստատում մետաղի օքսիդների՝ մասնավորապես անագի օքսիդի և ածխածնային նանոխողովակների

միջև: Հիդրոքսիլային (OH), կարբոնիլային (C=O) և կարբոքսիլային (COOH) խմբեր պարունակող ածխածնային նանոխողովակները ֆունկցիոնալիզացնելու համար մեմբրանները 1 ժամ տեղակայվել են $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ թթուների խառնուրդում: Ֆունկցիոնալիզացման այս պրոցեսը շատ կարևոր է բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների պատերին SnO_2 նանոմասնիկների հետագա սինթեզի համար, քանի որ թթվածին պարունակող վերոհիշյալ խմբերը հանդիսանում են նանոմասնիկների նուկլեացման կենտրոններ: Այնուհետև նանոխողովակները թորած ջրում լվանալուց և 80°C ջերմաստիճանում լվանալուց հետո 5 րոպե մշակվել են ապաիոնիզացնող ջրով ուլտրաձայնային տարայում:

Պատրաստման հաջորդ փուլում մաքրված բազմապատ ածխածնային նանոխողովակները և ելանյութի ջրային լուծույթը ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) խառնվել են 5 ժամ 140°C ջերմաստիճանում: Այնուհետև ստացված խառնուրդը 5 րոպե ենթարկվել է ուլտրաձայնային մշակման և թողնվել 80°C ջերմաստիճանում մոտավորապես 12 ժամ: Այդ ամենից հետո MWCNTs/SnO_2 նանոկոմպոզիտային փոշուն ավելացվել են 0.1%-ի չափով նանոխողովակներ: Ստացված խառնուրդը չորացնելուց, աղալուց և 1 ժամ 400°C ջերմաստիճանում թրծելուց հետո ստացվել է բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO_2 նանոկոմպոզիտային փոշին:

Հիդրոջերմային սինթեզով նանոկոմպոզիտային MWCNTs/SnO_2 կառուցվածքների պատրաստումը բաղկացած է 2 փուլից: Սկզբում լվացված բազմապատ ածխածնային նանոխողովակները լավ մանրացվել են ջրում ուլտրաձայնային մշակման միջոցով: Դրանից հետո մեկ այլ տարայում հաշվարկված քանակությամբ ելանյութը լուծվել է ջրում, որից հետո $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ լուծույթին ավելացվել է 3սմ³ ծավալով HCl : Այնուհետև ստացված լուծույթը և նանոխողովակներ խառնվել և ենթարկվել են ուլտրաձայնային մշակման 30 րոպե: Այնուհետև նանոկոմպոզիտային փոշին պատրաստելու համար ստացված խառնուրդը լցվել է ավտոկլավի մեջ, որտեղ հիդրոջերմային սինթեզը կատարվել է 150°C ջերմաստիճանում 1 օրվա ընթացքում: Այնուհետև ստացված նանոկոմպոզիտային փոշին ֆիլտրվել, ապա չորացվել է 5 ժամ 90°C ջերմաստիճանում: Արդյունքում ստացվել են բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO_2

նանոկոմպոզիտային կառուցվածքները:

Ե՛վ զոլ-գել տեխնոլոգիայում, և՛ հիդրոջերմային սինթեզում որպես լուծիչ էթանոլի փոխարեն ջրի կիրառությունը պայմանավորված է ավելի լավ գազազգայուն հատկություններով կառուցվածքներ ստանալու ակնկալիքով:

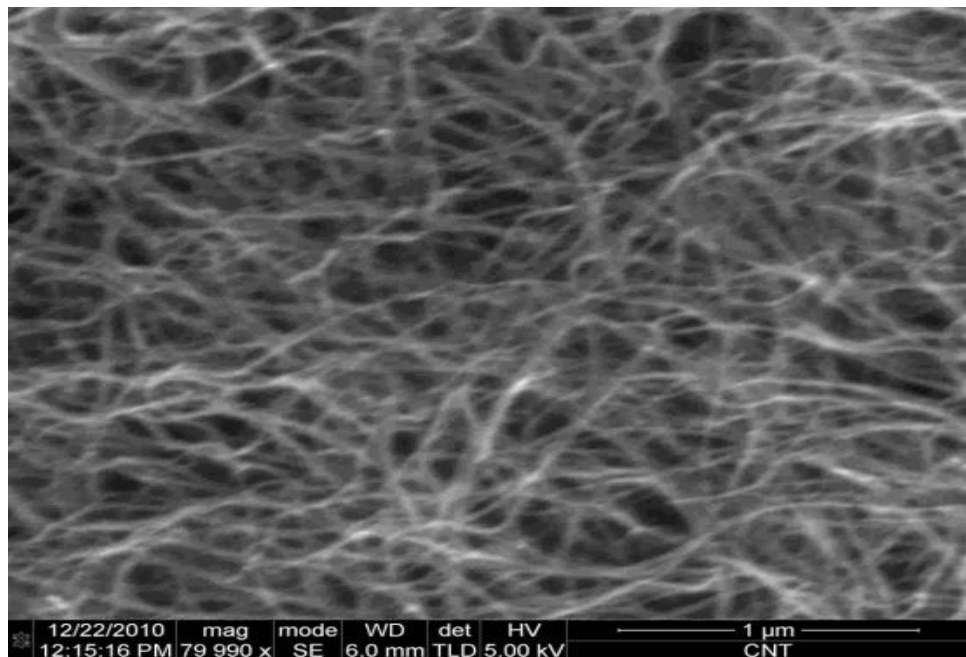
Գազազգայուն թաղանթները ստացվել են վերոհիշյալ MWCNTs/SnO₂ նանոկոմպոզիտային փոշիների հիման վրա: Թաղանթների պատրաստման համար անհրաժեշտ մածուկը պատրաստվել է ստացված փոշիների, α -տերափինեոլի և մեթանոլի խառնուրդից: Այդ մածուկը նստեցվել է քիմիական մշակման ենթարկված ալյումինի օքսիդից պատրաստված տակդիրի մակերևույթին, որի վրա արդեն նստեցվել էին նախօրոք պատրաստված պլատինե էլեկտրոդները: Իսկ բարակթաղանթային պլատինե ջեռուցիչները թաղանթներին նստեցվել են հակառակ կողմից:

Ստացված նանոկոմպոզիտային կառուցվածքները կտրտվել են 3×3մմ չափերով կտորների: Ստացված հաստ թաղանթների չորացումը և այրումը ընթացել է 2 փուլով: Նախ տեղի է ունեցել մինչև 220°C ջեռուցում, երբ ջերմաստիճանը փոփոխվել է 2°C/րոպե արագությամբ, և նմուշները 3 ժամ ենթարկվել են այդ ջերմաստիճանի ազդեցությանը: Այնուհետև տեղի է ունեցել ջերմաստիճանի հետագա բարձրացում մինչև 400°C, բայց արդեն 1°C/րոպե արագությամբ: Այս ջերմաստիճանի ազդեցությանը նմուշները ևս ենթարկվել են 3 ժամ, որից հետո վերջիններս արդեն սառեցվել են: Թրծելուց և սառեցնելուց հետո MWCNTs/SnO₂ նանոկոմպոզիտային կառուցվածքների մակերևույթին նստեցվել է ռուբենիումի կատալիզային շերտը: Կատալիզային շերտը նստեցվել է RuOHC₃ լուծույթի մեջ 20 րոպե նմուշների ընկղման միջոցով: Այնուհետև նմուշները 30 րոպե չորացվել են 80°C ջերմաստիճանում և ենթարկվել թրծման նույն ռեժիմով, ինչպես նկարագրված է վերևում: Որպես կատալիզատոր ռուբենիումի ընտրությունը պայմանավորված է վերջինիս մի շարք առավելություններով [109]՝

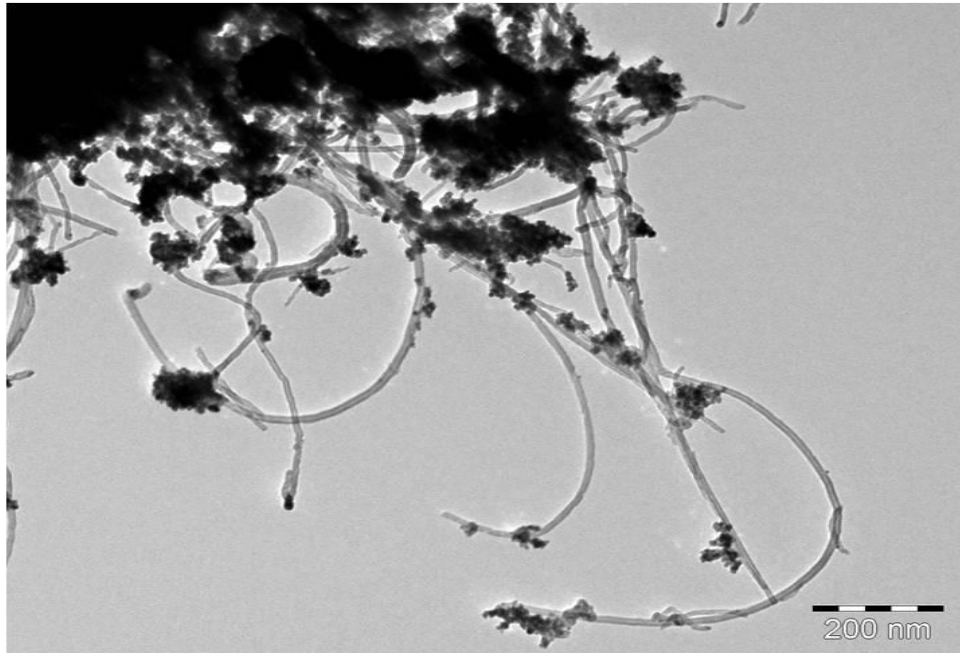
- Զոլ-գել պրոցեսի արդյունքում ստացված ռուբենիումի դիօքսիդը ունի այնպիսի կառուցվածք, ինչպիսին SnO₂-ը: Առավել ևս անագի և ռուբենիումի ատոմների շառավիղները շատ մոտ են մեկը մյուսին: Այս 2 գործոններն էլ հանգեցնում են պինդ լուծույթի ձևավորմանը:

- Հայտնի է, որ ռուբենիումը, գտնվելով ինչպես անագի օքսիդի բյուրեղային ցանցում, այնպես էլ վերջինիս մակերևույթին, հանդիսանում է ածխաջրածինների օքսիդացնող կատալիզատոր, որն էլ բերում է գազային սենսորների սելեկտիվության և զգայնության բարձրացմանը:
- Ռուբենիումը, հանդիսանալով օքսիդացնող կատալիզատոր, նպաստում է մեծ քանակությամբ թթվածնի իոնների ադսորբցիային, որն էլ հանգեցնում է ադսորբցիայի կենտրոնների քանակի մեծացմանը:

Պատրաստված MWCNTs/SnO₂ նանոկոմպոզիտային կառուցվածքներն ուսումնասիրվել են սկանավորման էլեկտրոնային մանրադիտակի միջոցով (SEM): Օգտագործվել է Hitachi S-4700 Type II FE-SEM սարքավորումը՝ հարստացված սառը ավտոմատացված էմիսիայով էլեկտրոնային թնդանոթով, որն աշխատանքի տիրույթը կազմում է 5-15ԿՎ: Նկար 5-ում պատկերված է էլեկտրոնային մանրադիտակի միջոցով ստացված ածխածնային նանոխողովակների պատկերը: Ածխածնային նանոխողովակների չափերի որոշման այս կոպիտ եղանակը ցույց է տալիս, որ անագի օքսիդի նանոբյուրեղներով չպատված նանոխողովակների միջին տրամագիծը կազմում է մոտավորապես 25նմ:



Նկար 5: Բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների պատկերը ստացված սկանավորման էլեկտրոնային մանրադիտակով:



Նկար 6: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO_2 նանոկոմպոզիտային կառուցվածքների մանրադիտակով ստացված պատկերը:

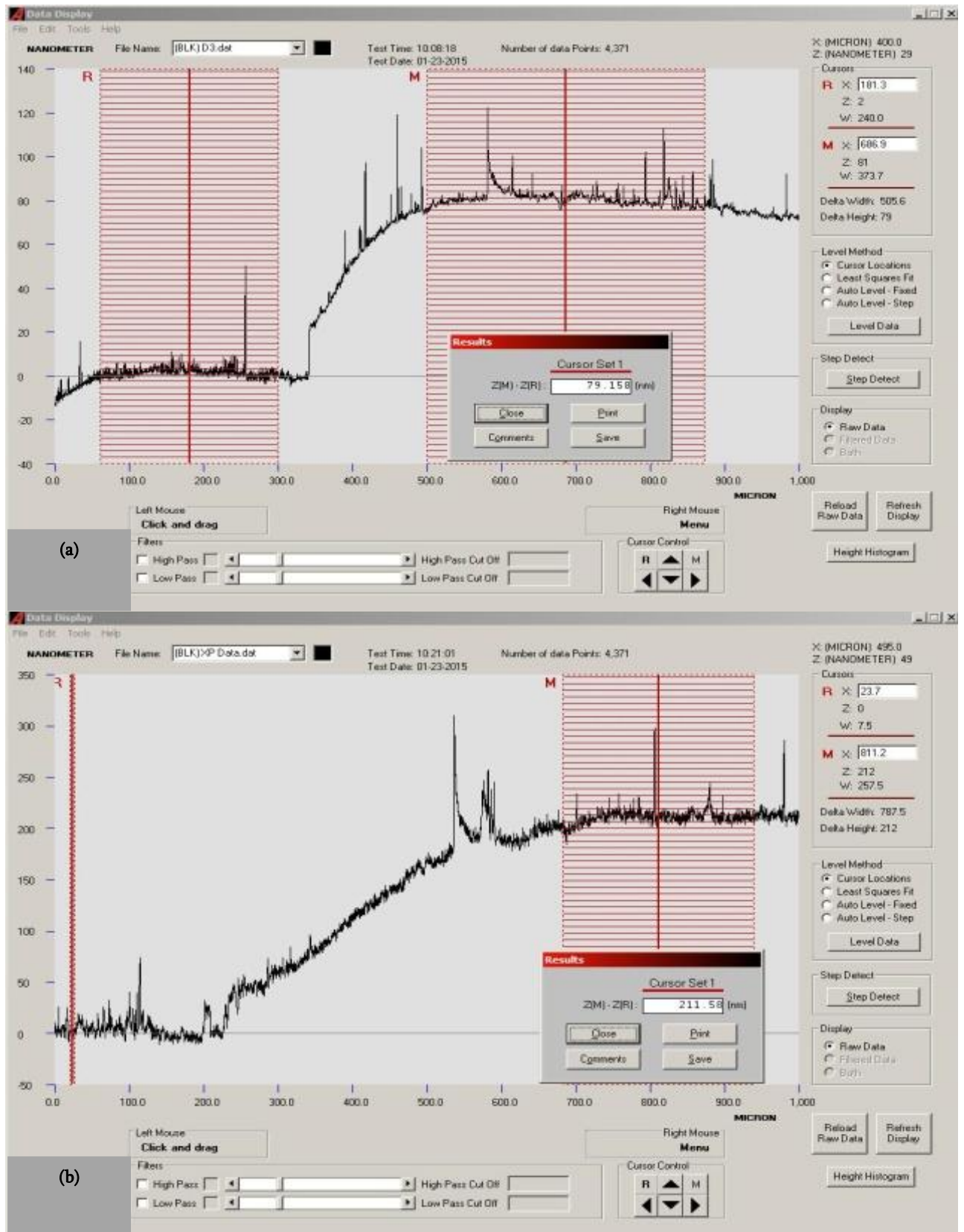
Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO_2 նանոկոմպոզիտային կառուցվածքների միկրոպատկերը բերված է նկար 6-ում: Ինչպես տեսնում ենք նկարում, անագի օքսիդի նանոբյուրեղները մեկը մյուսից առանձին են և կլաստերներ չեն առաջացնում: Բացի այդ՝ վերջիններիս ամբողջությամբ չեն ծածկում ածխածնային նանոխողովակները, ինչ դիտվում է 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքներում:

Օքսիդային շերտի առկայությունը ստուգվել է SEM-EDX մեխանիզմով, իսկ բյուրեղական կառուցվածքը ուսումնասիրվել է ռենտգենյան ճառագայթների դիֆրակցիայի միջոցով, Rigaku Miniflex II դիֆրակտոմետրի կիրառմամբ: Այս հետազոտությունների արդյունքները ցույց են տվել, որ և՛ հիդրոջերմային սինթեզի, և՛ զոլ-գել տեխնոլոգիայի միջոցով պատրաստված կառուցվածքներում անագի օքսիդի նանոհատիկների չափերը կազմում են մոտավորապես 12նմ:

2.5 $\text{ZnO}+1\text{ատ.}\%\text{La}$ կառուցվածքների պատրաստումը

Ցինկի օքսիդի հիման վրա պատրաստված գազազգայուն թաղանթները նախօրոք պատրաստված կերամիկական տակդիրի վրա նստեցվել են

մագնետրոնային փոշեցրման միջոցով: Ելանյութերից, ըստ նախօրոք կատարված հաշվարկների, կշռվել են համապատասխան քանակություններ և մանրակրկիտ խառնվել մոտավորապես 10 ժամ: Այնուհետև ստացված խառնուրդը ենթարկվել է նախնական ջերմային մշակման $800-1100^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում: Այնուհետև ստացված խառնուրդը սեղմվել 2000Ն/սմ^2 ճնշման պայմաններում և ստացվել 50մմ տրամագծով նմուշներ, որից հետո վերջիններս ենթարկվել են այրման (թրծման): Թրծումը կատարվել է Nabertherm HT 04/16 վառարանում $1000-1400^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում: Այնուհետև նմուշները ենթարկվել են մեխանիկական մշակման, որի նպատակն էր ստանալ համապատասխան հաստությամբ ($<2\text{մմ}$) և տրամագծով (40մմ) թիրախներ: Տարբեր հաստություններով գազազգայուն $\text{ZnO}+1\text{ատ.}\%\text{La}$ բարակ թաղանթները նստեցվել են ալյումինե տակդիրի վրա բարձրհաճախային մագնետրոնային փոշեցրման միջոցով, որտեղ որպես թիրախներ ծառայել են վերոհիշյալ $\text{ZnO}+1\text{ատ.}\%\text{La}$ կառուցվածքները: Այս եղանակով տարբեր հաստություններով թաղանթների ստացումը պայմանավորված է փոշեցրման ժամանակի փոփոխությամբ: Փոշեցրման ժամանակները կազմել են համապատասխանաբար 10, 15, 30, 45 րոպե, մագնետրոնային գեներատորի հզորությունը՝ 60Վ, իսկ փոշեցրման ժամանակ տակդիրի ջերմաստիճանը՝ 200°C : Պալադիումի կատալիզային շերտերը (նստեցման ժամանակը 2վ) և տիտանի սանրածև կոնտակտները (նստեցման ժամանակը 50ր) թաղանթների մակերևույթին նստեցվել են իոնապլազմային փոշեցրման միջոցով: Փոշեցրման 10 րոպե տևողությամբ ստացված թաղանթները շատ բարակ են (թաղանթները անընդհատ չեն) և օժտված են շատ մեծ էլեկտրական դիմադրությամբ (10^{12}Օհմ): Իսկ փոշեցրման 45 րոպե տևողությամբ ստացված թաղանթները ստացվել են բավականին հաստ (400նմ) և չեն ցուցաբերել անհրաժեշտ զգայնություն բենզինի, տոլուոլի և դիքլորէթանի գոլորշիների նկատմամբ: Այսպիսով, այս աշխատանքում կքննարկվեն միայն փոշեցրման 15ր և 30ր տևողությամբ ստացված կառուցվածքների գազազգայուն հատկությունները: Ստացված թաղանթների հաստությունները փոշեցրման 15 րոպե և 30 րոպե տևողության ընթացքում կազմել են համապատասխանաբար 80 և 210 նանոմետր և չափվել են Ambios XP-1 պրոֆիլոմետրի միջոցով: Թաղանթների հաստությունների չափումների արդյունքները բերված են նկար 7-ում [112]:



Նկար 7: ZnO+1ատ.%La թաղանթների հաստությունների չափման արդյունքները փոշեցրման համապատասխանաբար 15 րոպե (a) և 30 րոպե (b) տևողությունների ժամանակ:

ԳԼՈՒԽ 3. ՉԱՓՈՒՄՆԵՐԻ ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԸ

Օդի աղտոտվածությունը ազդում է մարդու առողջության վրա և կարող է առաջացնել մի շարք հիվանդություններ: Օդի հիմնական աղտոտիչներն են համարվում մի շարք ցնդող օրգանական միացություններ (VOCs), ինչպես նաև որոշ անօրգանական գազեր: Ցնդող օրգանական միացությունները բազմազան են և իրենց մեջ ներառում են ինչպես մարդու, այնպես էլ բնության կողմից ստեղծված քիմիական միացություններ: Որոշ ցնդող օրգանական միացություններ վտանգավոր են մարդու առողջության համար, իսկ որոշներն էլ միջավայրի աղտոտվածության պատճառ են հանդիսանում: Որպես կանոն՝ սրանք թունավոր չեն, սակայն մարդու առողջության վրա թողնում են իրենց ազդեցությունը, երբ վերջիններիս կոնցենտրացիան օդում գերազանցում է թույլատրելի շեմը: Հետևաբար շատ մեծ է տվյալ միացությունների նկատմամբ գազային սենսորների պահանջարկը, որոնք շատ արագ և սելեկտիվ ձևով կկարողանան արձագանքել օդում սրանց առկայությանը, և միևնույն ժամանակ օժտված կլինեն կայուն, երկարաժամկետ աշխատանքով, ցածր սպառման էներգիայով և բարձր զգայնությամբ: Տարբեր գոլորշիների նկատմամբ սենսորների արձագանքները չափվել են ավտոմատացված չափիչ սարքի միջոցով [113]: Սենսորների տաքացման միջոցով չափումները կատարվել են տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում: Յուրաքանչյուր աշխատանքային ջերմաստիճանում սենսորների էլեկտրական դիմադրության կայունացումից հետո չափվել են կայունացված դիմադրության և թիրախային գոլորշու ազդեցությամբ այդ կառուցվածքների ձեռք բերած դիմադրության հարաբերական փոփոխությունը (արձագանքը՝ R_a/R_g):

3.1 MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքների գազազգայուն հատկությունները

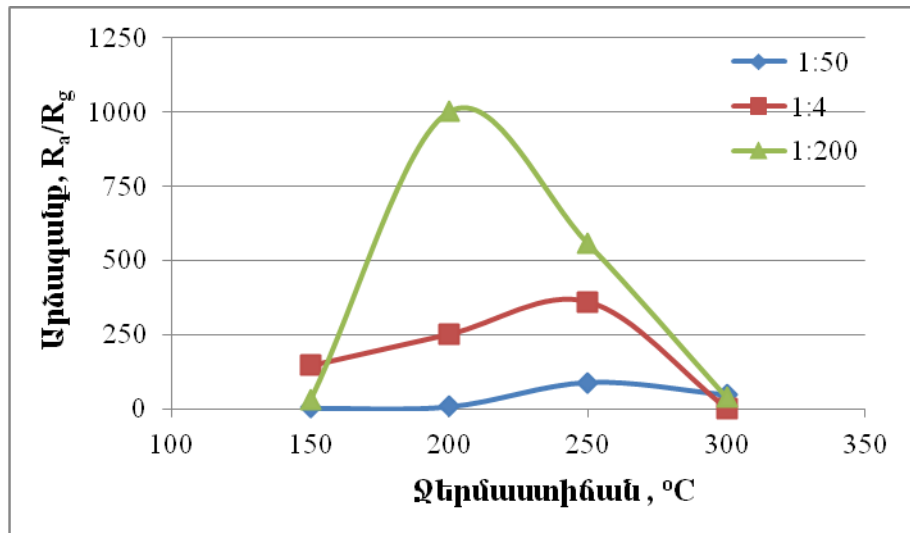
Ստորև ներկայացված են բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքների գազազգայուն հատկությունները ացետոնի, տոլուոլի, էթանոլի, մեթանոլի, ամոնիակի, ֆորմալդեհիդի, բութանոլի և դիմեթիլֆորմամիդի գոլորշիների նկատմամբ տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում:

3.1.1 Ացետոն

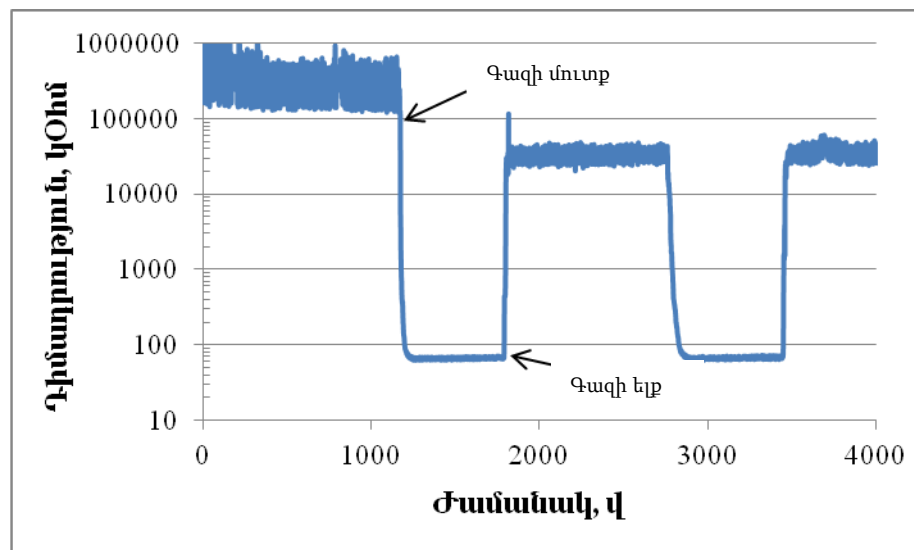
Ացետոնը լայնորեն կիրառվում է ինչպես լաբորատորիաներում, այնպես էլ արդյունաբերության մեջ: Այն օգտագործվում է նաև դեղագործության մեջ հյուսվածքները ջրազրկելու նպատակով: Ացետոնը առաջացնում է գլխացավ, հոգնածություն, թմրածություն և նույնիսկ կարող է վտանգավոր լինել նյարդային համակարգի համար: Բարձր զգայնությամբ ացետոնի գազի սենսորները անհրաժեշտ են նաև բժշկության ոլորտում շաքարային դիաբետի որոշման և դիաբետիկ հիվանդներին բուժելու համար [114]: Շաքարային դիաբետի ախտորոշման առանցքային եղանակներից է մարդու շնչառության միջոցով ացետոնի գազի կոնցենտրացիայի արագ և ճշգրիտ վերլուծությունը: Այս եղանակը համարվում է ավելի պարզ և էժան տարբերակ, քան նույն նպատակին ծառայող մյուս եղանակները, ինչպիսիք են, օրինակ՝ կալորիամետրիկ և օպտիկական մեթոդները:

MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքների բաղադրիչների՝ համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ նմուշների՝ ացետոնի գոլորշու (օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայի առկայությամբ) նկատմամբ գազային արձագանքի թեսթային չափումների արդյունքները տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում բերված են նկար 8-ում: Ացետոնի նկատմամբ ավելի բարձր զգայնություն ցուցաբերել են հիդրոջերմային սինթեզի միջոցով պատրաստված նմուշները, որոնք ի տարբերություն զոլ-գել տեխնոլոգիայով ստեղծվածների՝ արձագանքում են նաև ավելի ցածր աշխատանքային ջերմաստիճաններում: [109,115]:

Ինչպես երևում է նկար 8-ից, ամենամեծ արձագանքը ացետոնի գոլորշու նկատմամբ ($R_a/R_g \approx 1000$) 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: Զոլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստված նմուշների արձագանքը ացետոնի գոլորշու նկատմամբ շատ չնչին է 150-200°C ջերմաստիճանային տիրույթում, և իր մաքսիմալ արժեքն ընդունում է 240-260°C ջերմաստիճանային տիրույթում ($R_a/R_g \approx 85$):



Նկար 8: MWCNTs/SnO₂ սենսորների բաղադրիչների՝ համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերությունների դեպքում ագետոնի գոլորշու նկատմամբ արձագանքի կախվածությունը աշխատանքային ջերմաստիճանից:



Նկար 9: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայով ագետոնի գոլորշու պարբերական ազդեցության ժամանակ էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ նմուշների համար դիմադրության փոփոխության կախվածությունը ժամանակից, 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, օդում ագետոնի գոլորշու 1000 ppm կոնցենտրացիայի առկայության ցույց է տրված նկար 9-ում: Ինչպես երևում է նկար 9-ում, արձագանքի և

վերականգնման ժամանակները պարբերաբար կրկնվում են ագետոնի գոլորշու ազդեցության յուրաքանչյուր ցիկլում:

Նանոկոմպոզիտային կառուցվածքների բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների և անագի օքսիդի 1:200 հարաբերակցությամբ նմուշների՝ տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում ագետոնի գոլորշու նկատմամբ ցուցաբերած արձագանքները, ինչպես նաև արձագանքման և վերականգնման ժամանակները ներկայացված են աղյուսակ 3-ում:

Աղյուսակ 3: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ ագետոնի սենսորների բնութագրերը:

Աշխատանքային ջերմաստիճան, °C	Արձագանք, R _a /R _g	Արձագանքման ժամանակ, վ	Վերականգնման ժամանակ, վ
150	32.3	35	150
200	1002.3	32	180
250	555.6	25	30
300	37.5	30	45

Ինչպես երևում է աղյուսակ 3-ից, չափվող աշխատանքային բոլոր ջերմաստիճաններում արձագանքման ժամանակները մոտ են մեկը մյուսին և ընկած են 25-35 վ տիրույթում: Իսկ վերականգնման ժամանակն ունի մեծագույն արժեք, որն ընդունում է այն նույն 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, որի ժամանակ էլ ագետոնի գոլորշու ազդեցությունը մեծագույնն էր:

Ագետոնի գոլորշու օքսիդացման պրոցեսը կարելի է ներկայացնել այսպես [73,116].



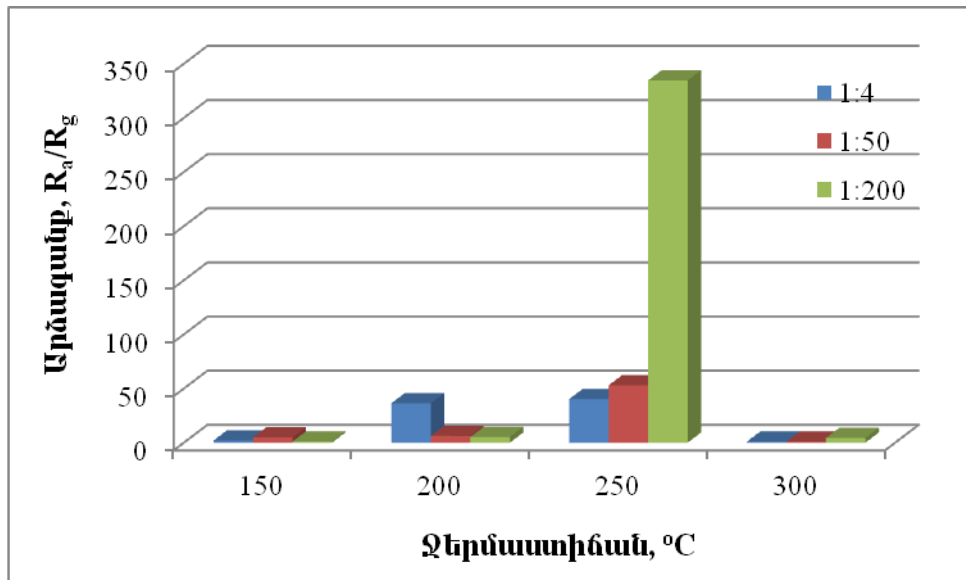
Որպեսզի տեղի ունենա այս քիմիական ռեակցան, անհրաժեշտ է ունենալ ակտիվացիայի էներգիա, որն իր հերթին տրամադրվում է նմուշի մակերևույթի տաքացման միջոցով:

3.1.2 Տոլուոլ

Ինչպես ագետոնը, այնպես էլ տոլուոլն ունի շատ մեծ կիրառություն տարբեր

տեսակի ներկերի, լաքերի, սոսինձների արտադրության մեջ: Այն օգտագործվում է նաև ավտոմեքենաների և ինքնաթիռների վառելանյութերում և հետևաբար արտանետումների տեսքով կարող է հայտնվել շրջակա միջավայրում: Տոլուոլի ոչ շատ մեծ կոնցենտրացիայի առկայությունը կարող է հանգեցնել աչքերի, կոկորդի և թոքերի գրգռման, ինչպես նաև կարող է առաջացնել հոգնածություն, թուլություն, գլխացավ, գլխապտույտ, սրտխառնոց, լսողության և հիշողության կորուստ: Տոլուոլի ավելի մեծ կոնցենտրացիաների առկայությունը առաջացնում է գիտակցության կորուստ և նույնիսկ կարող է հանգեցնել մահվան [117,118]:

Օդում տոլուոլի գոլորշու 1000 ppm կոնցենտրացիայի առկայության ժամանակ վերոհիշյալ նմուշները տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում իրենց դրսևորում են տարբեր ձևերով: Եթե հիդրոջերմային սինթեզի միջոցով պատրաստված նմուշները 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում գրեթե չեն արձագանքում տոլուոլի գոլորշու առկայությանը, ապա զոլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստված, 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքների էլեկտրական դիմադրությունը տոլուոլի ազդեցությամբ նվազում է մոտավորապես 5 անգամ: 200°C և ավելի բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ ավելի բարձր արձագանք դիտվում է արդեն հիդրոջերմային սինթեզի միջոցով պատրաստված նմուշների մոտ: Եթե 200°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքների՝ բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4 հարաբերությամբ նմուշները ամենալավ կերպով են արձագանքում տոլուոլի գոլորշու առկայությանը, ապա 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում ամենաբարձր զգայնությունը ցուցաբերում են 1:200 հարաբերակցությամբ սենսորները: Ի տարբերություն մյուսների՝ 1:200 հարաբերակցությամբ կառուցվածքները արձագանքում են տոլուոլի գոլորշու առկայությանը նաև ավելի բարձր՝ 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: 150-300°C աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթում տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ սենսորների արձագանքների համեմատական կախվածությունը բերված է նկար 10-ում [115]:



Նկար 10: Տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը:

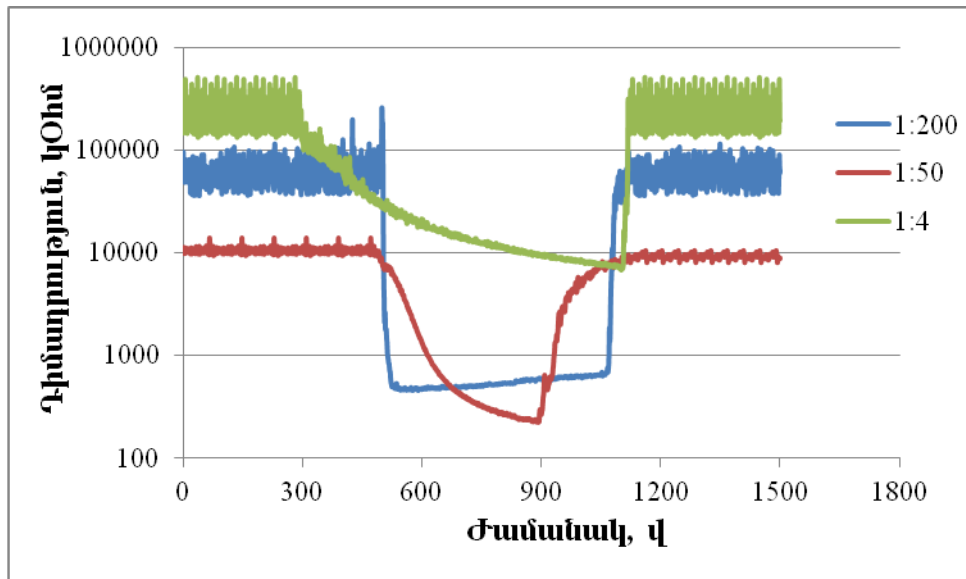
Ինչպես երևում է նկար 10-ում, բոլոր սենսորներն էլ ամենաբարձր զգայնությունը ցուցաբերում են 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ ամենաբարձր արձագանքը դիտվել է 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքներ մոտ ($R_a/R_g \approx 335$):

Աղյուսակ 4: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքների արձագանքը տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում:

Աշխատանքային ջերմաստիճան, °C	Արձագանք, R_a/R_g		
	1:4 հարաբերակցու- թյամբ նմուշներ	1:50 հարաբերակ- ցությամբ նմուշներ	1:200 հարաբերակ- ցությամբ նմուշներ
150	2	4.88	1
200	36.37	6.25	5.22
250	40.2	52.96	334.6
300	1	1	4.34

250°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում տոլուոլի գոլորշու ազդեցությամբ սենսորների էլեկտրական դիմադրության հարաբերական փոփոխության արժեքները բերված են աղյուսակ 4-ում:

Տոլուոլի գոլորշու ազդեցությամբ սենսորների էլեկտրական դիմադրության փոփոխության կախվածությունը ժամանակից 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում բերված է նկար 11-ում:



Նկար 11: Բաղադրիչների՝ համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայով տոլուոլի գոլորշու ազդեցությամբ էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Ինչպես երևում է նկար 11-ում, ամենակարճ արձագանքման և վերականգնման ժամանակները դիտվում են 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքների մոտ: Վերջիններիս մոտ արձագանքման և վերականգնման ժամանակները կազմում են համապատասխանաբար 15 և 13վ: 1:4 զանգվածային հարաբերակցությամբ նմուշների մոտ վերականգնման ժամանակը կրկին կազմում է 13վ, սակայն արձագանքման ժամանակը հասնում է նույնիսկ մի քանի րոպեի: Ամենաերկար արձագանքման և վերականգնման ժամանակները ցուցաբերում են զուգել տեխնոլոգիայով պատրաստված կառուցվածքները: Այդ նմուշների մոտ արձագանքման ժամանակը կազմում է 3.5 րոպե, իսկ վերականգնմանը՝ 1.5 րոպե:

Տոլուոլի գոլորշու օքսիդացման պրոցեսը կարելի է ներկայացնել այսպես [81].



Ինչպես երևում է բանաձևից, ամբողջովին CO_2 և H_2O անցման համար տողուլին անհրաժեշտ են ավելի մեծ քանակությամբ O^- իոններ: Սա հանդիսանում է պատճառ, թե ինչու սենսորների արձագանքը տողուլի գոլորշու նկատմամբ ավելի փոքր է, քան ացետոնի գոլորշիների նկատմամբ:

3.1.3 Ֆորմալդեհիդ

Ֆորմալդեհիդը համարվում է շրջակա միջավայրում ամենատարածված ալդեհիդներից մեկը: Այն անգույն և ուժեղ հոտով քիմիական նյութ է, որը լայն կիրառություն ունի շինարարության և կահույք պատրաստելու համար անհրաժեշտ մատերիալների (նրբատախտակ, միաշերտ նրբատախտակ) արտադրության ոլորտներում [119]: Այս նյութը օգտագործվում է նաև թղթի, տեքստիլի և տարբեր տեսակի ներկերի արտադրության մեջ: Ֆորմալդեհիդը շրջակա միջավայրում հայտնվում է ինչպես տարբեր մատերիալներից ջերմային կամ քիմիական կազմալուծման արդյունքում, այնպես էլ վառելանյութի այրման հետևանքով: Հայտնի է, որ ընդհանուր առմամբ տարբեր աղբյուրներից ֆորմալդեհիդի էմիսիան կարող է գերազանցել 2 ppm-ը [120]:

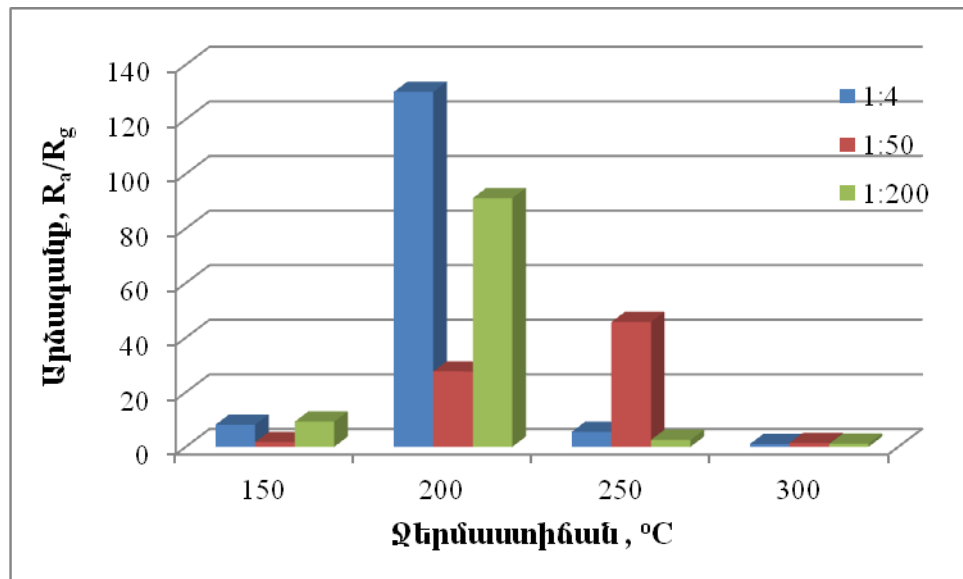
Օդում ֆորմալդեհիդի 0.1 ppm-ից բարձր կոնցենտրացիաների առկայությունը կարող է առաջացնել աչքերի, կոկորդի և լորձաթաղանթների գրգռում, իսկ այդ կոնցենտրացիաների պայմաններում շնչելը կարող է առաջացնել գլխացավ, առաջացնել կամ սրել ասթմայի ախտանիշները: Օդում 2 ppm կոնցենտրացիայի առկայության ժամանակ ֆորմալդեհիդը մարդու վրա սկսում է ազդել 15-30 րոպեների ընթացքում, իսկ 0.75 ppm կոնցենտրացիայի դեպքում՝ 8 ժամ անց [120]: Ֆորմալդեհիդի երկարաժամկետ ազդեցությունը մարդկանց մոտ կարող է առաջացնել քաղցկեղ և լեյկոզ [121]: Այսպիսով, շրջակա միջավայրում ֆորմալդեհիդի մոնիտորինգը պահանջում է ստաբիլ, շատ փոքր կոնցենտրացիաների առկայությանը արձագանքող և բարձր սելեկտիվությամբ սենսորների պատրաստման անհրաժեշտություն:

Ստորև ներկայացված է ֆորմալդեհիդի գոլորշու օքսիդացման պրոցեսը [88].



MWCNTs/ SnO_2 սենսորների արձագանքը ֆորմալդեհիդի գոլորշու նկատմամբ որոշելու համար չափումները կատարվել են 150-300°C աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթում՝ օդում թիրախային գազի 1000 ppm կոնցենտրացիայի

առկայության ժամանակ: Սենսորների արձագանքները տարբեր ջերմաստիճաններում կարելի է համեմատել նկար 12-ում պատկերված դիագրամի միջոցով:

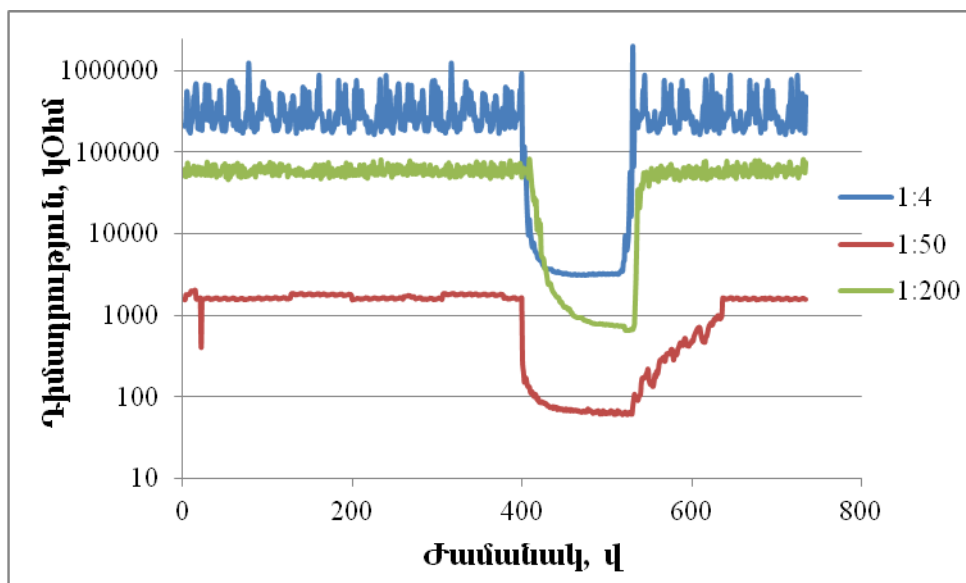


Նկար 12: Տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ ֆորմալդեհիդի գոլորշու նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը:

Ինչպես երևում է նկար 12-ից, սենսորների արձագանքները ֆորմալդեհիդի գոլորշու նկատմամբ ամենաբարձր արժեքները ընդունում են 200°C և 250°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում: 150°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում զգայուն են միայն հիդրոջերմային սինթեզի միջոցով պատրաստված նմուշները: Եթե MWCNTs/SnO₂ սենսորների բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4 զանգվածային հարաբերակցությամբ նմուշների դիմադրությունը թիրախային գազի ազդեցությամբ նվազում է մոտավորապես 8 անգամ, ապա 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ կառուցվածքներինը՝ 9 անգամ: 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում նույնպես ավելի բարձր արձագանք նկատվում է 1:4 և 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ նմուշներում: Ամենաբարձր արձագանքը ֆորմալդեհիդի գոլորշու նկատմամբ դիտվել է հենց 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում 1:4 զանգվածային հարաբերակցությամբ նմուշների մոտ ($R_a/R_g \approx 130$): Ի տարբերություն հիդրոջերմային սինթեզի միջոցով պատրաստված նմուշների, որոնք 250°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում շատ թույլ են արձագանքում ֆորմալդեհիդի գոլորշու առկայությանը՝ զոլ-գել տեխնոլոգիայով ստացված կառուցվածքները այդ նույն

աշխատանքային ջերմաստիճաններում ցուցաբերում են ամենաբարձր զգայնությունը ($R_a/R_g \approx 45$): Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացման ընթացքում 3 տիպի սենսորների արձագանքներն էլ ֆորմալդեհիդի գոլորշու նկատմամբ սկսում են նվազել և ընդունում են 1 արժեքը 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Ֆորմալդեհիդի գոլորշու ազդեցությամբ սենսորների էլեկտրական դիմադրության փոփոխության կախվածությունը ժամանակից 200°C և 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում բերված են համապատասխանաբար նկարներ 13-ում և 14-ում:

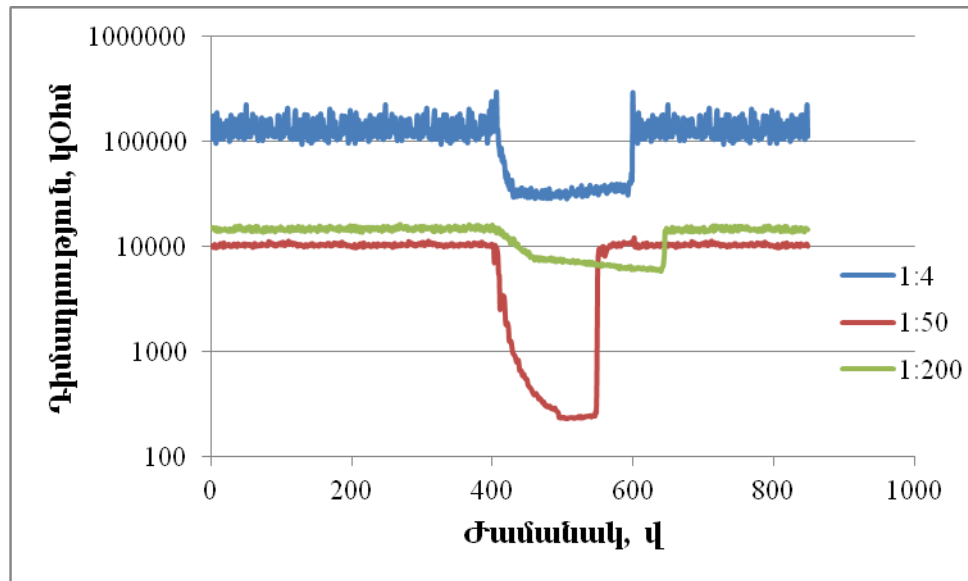


Նկար 13: Բաղադրիչների՝ համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայով ֆորմալդեհիդի գոլորշու ազդեցությամբ էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Ինչպես երևում է նկարներից, և՛ 200°C, և՛ 250°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում արձագանքման և վերականգնման ամենակարճ ժամանակները ցուցաբերում են 1:4 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքները: Եթե 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում այդ սենսորների արձագանքման և վերականգնման ժամանակները կազմում են համապատասխանաբար 13վ և 10վ, ապա 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում՝ համապատասխանաբար 19վ և 6վ: Չուլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստված նմուշները կարճ արձագանքման ժամանակ (12վ) ցուցաբերում են 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, իսկ կարճ վերականգնման

Ժամանակ (6վ)՝ 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Ինչ վերաբերում է 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ նմուշներին, ապա սրանք 200°C և 250°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում ֆորմալդեհիդի ազդեցությունը վերացնելուց հետո ձեռք են բերում նախկին դիմադրությունը համապատասխանաբար 8վ և 6վ հետո: Վերջիններիս արձագանքման ժամանակը նույն ջերմաստիճաններում հասնում է ռոպենների:



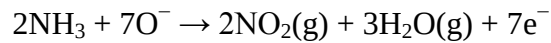
Նկար 14: Բաղադրիչների՝ համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայով ֆորմալդեհիդի գոլորշու ազդեցությամբ էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

3.1.4 Ամոնիակ

Ամոնիակը թունավոր գազ է, որն առկա է մթնոլորտում: Այն լայնորեն կիրառվում է նյութերի մշակման, ինչպես նաև պարարտանյութերի, տարբեր քիմիկատների, սինթետիկ մանրաթելերի, ներկերի, դեղերի, պլաստմասսաների, սառեցման համակարգերի արտադրության մեջ, և նրա համաշխարհային արտադրության քանակը գերազանցում է տարեկան 100 միլիոն տոննան [122]: Ամոնիակը վտանգավոր գազ է, ազդում է ինչպես շրջակա միջավայրի աղտոտվածության, այնպես էլ մարդկանց առողջության վրա, և երբ նրա կոնցենտրացիան օդում գերազանցում է 5000 ppm-ը, ապա վերջինիս երկարաժամկետ ազդեցությունը (8 ժամ և ավել) մարդկանց մոտ կարող է առաջացնել առողջական լուրջ

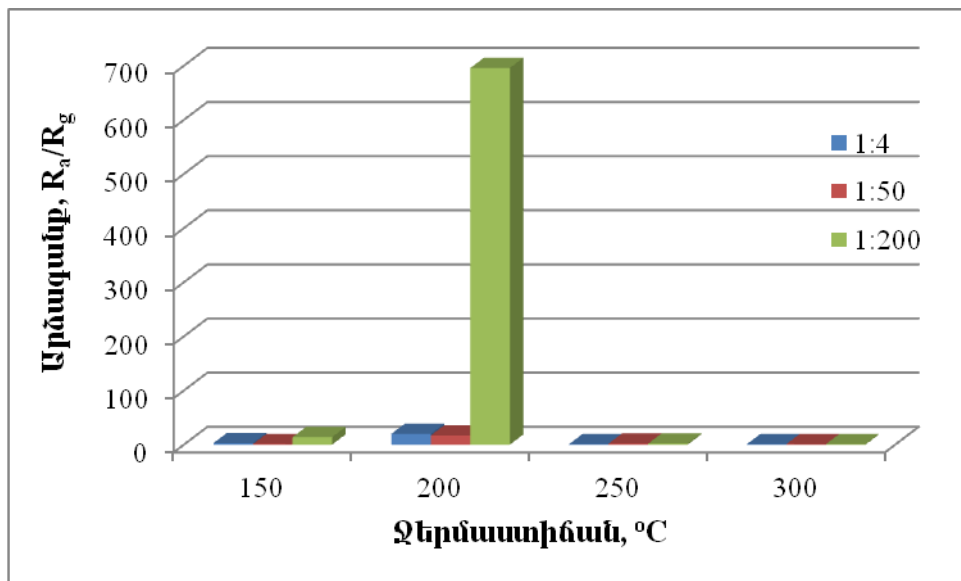
խնդիրներ և նույնիսկ հանգեցնել մահվան [123,124]: Ամոնիակի սենսորներն ունեն մեծ պահանջարկ թե՛ օդորակման համակարգերում արտահոսքի հայտնաբերման համար, թե՛ օդում ամոնիակի քանակը չափելու համար, թե՛ քիմիական նյութերի արտադրության մեջ և թե՛ բժշկության մեջ շնչառական անալիզի միջոցով հիվանդության ախտորոշման համար [125- 129]:

Ամոնիակի գոլորշու օքսիդացման պրոցեսը կարելի է ներկայացնել այսպես [95].



Ինչպես երևում է բանաձևից, ամբողջովին NO_2 և H_2O անցման համար ամոնիակին անհրաժեշտ են 7 O^- իոններ:

Ինչպես վերոհիշյալ գոլորշիների, այնպես էլ ամոնիակի՝ օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայով գոլորշու ազդեցությունը MWCNTs/SnO_2 կառուցվածքների վրա որոշելու համար չափումները կատարվել են 150-300°C աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթում: Չափումների արդյունքում որոշված գազային արձագանքների համեմատական պատկերը տրված է ստորև բերված դիագրամում:



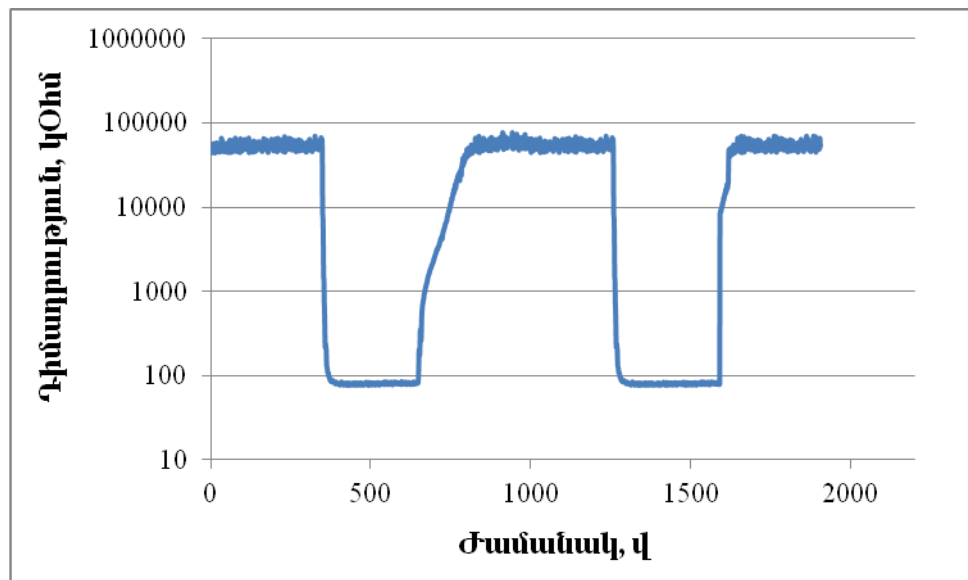
Նկար 15: Տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO_2 սենսորների՝ ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը:

Ինչպես տեսնում ենք, սենսորները ամենամեծ զգայնությունը ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ ցուցաբերում են 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Այդ

ջերմաստիճանում ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ զգալի արձագանք դրսևորում են բազմապատ ածխածնային խողովակների և անագի օքսիդի համապատասխանաբար 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ կառուցվածքները ($R_a/R_g \approx 695$):

Ի տարբերություն այս նմուշների՝ մյուս 2 տիպի սենսորների արձագանքը դիտարկվող թիրախային գազի նկատմամբ անհամեմատ փոքր է ($R_a/R_g \approx 18$): 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ սենսորները մյուսների նկատմամբ առավելությամբ են օժտված նաև ավելի ցածր 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Եթե զոլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստված նմուշները 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում գրեթե չեն արձագանքում ամոնիակի գոլորշու առկայությանը, իսկ 1:4 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքների մոտ $R_a/R_g \approx 3$, ապա 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ սենսորների դիմադրությունը գոլորշու առկայության պայմաններում նվազում է մոտավորապես 14 անգամ: Ավելի բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում սենսորները ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ ցուցաբերում են շատ չնչին արձագանք:

Նկար 16-ում պատկերված է օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայով ամոնիակի գոլորշու ցիկլիկ ազդեցության ժամանակ 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ սենսորի դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում:



Նկար 16: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայով ամոնիակի գոլորշու պարբերական ազդեցության ժամանակ էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Ինչպես երևում է նկարից, գոլորշու ազդեցությունը վերացնելուց հետո սենսորի դիմադրությունը վերականգնվում է, և ամեն ցիկլի ընթացքում արձագանքման (16վ) և վերականգնման (27վ) ժամանակները պարբերաբար կրկնվում են:

Աղյուսակ 5: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ ամոնիակի սենսորների բնութագրերը:

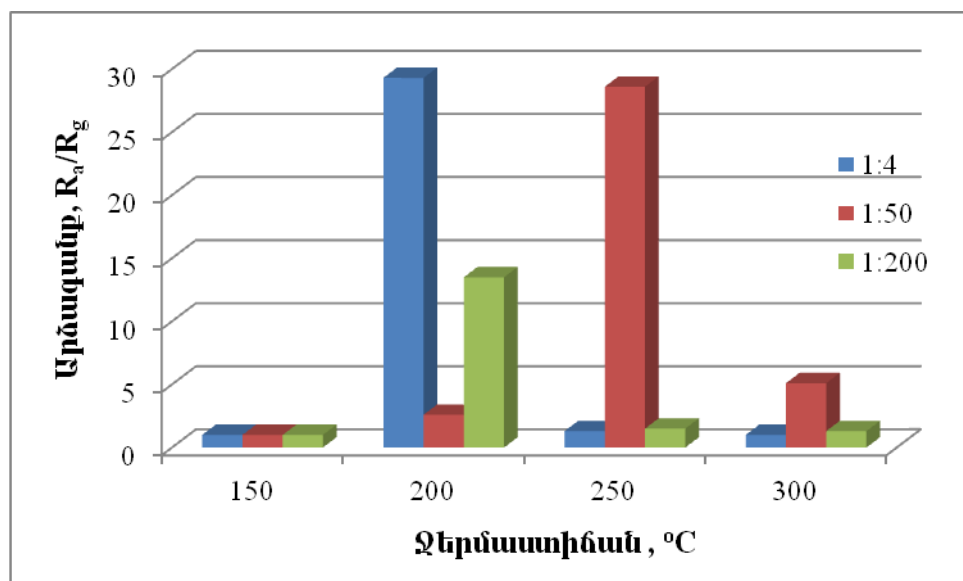
Աշխատանքային ջերմաստիճան, °C	Արձագանք, R_a/R_g	Արձագանքման ժամանակ, վ	Վերականգնման ժամանակ, վ
150	13.8	18	150
200	695.8	16	27
250	2	15	10
300	1.1	15	7

Ինչպես ցույց է տրված աղյուսակում, արձագանքի ժամանակները բոլոր աշխատանքային ջերմաստիճաններում ընկած են 15-18 վ տիրույթում: Ի տարբերություն սրան՝ վերականգնման ժամանակները նվազում են աշխատանքային ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ: Ուշադրություն պետք է դարձնել նաև 250°C և 300°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում ամոնիակի գոլորշու նկատմամբ 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ սենսորների չնչին արձագանքներին: Այս հանգամանքը ևս պատճառ է հանդիսանում վերականգնման ժամանակի կարճ լինելուն:

3.1.5 Դիմեթիլֆորմամիդ

Դիմեթիլֆորմամիդը անգույն և անհոտ օրգանական միացություն է, որը հիմնականում օգտագործվում է որպես ցածր գոլորշիացման արագությամբ լուծիչ: Որպես էթան նյութ՝ այն օգտագործվում է որպես հումք ներկերի, լուծիչների ակրիլային մանրաթելերի և պլաստմասսայի արտադրության մեջ: Չնայած դիմեթիլֆորմամիդը չի դասակարգվում որպես մարդու համար քաղցկեղածին, բայց այն համարվում է վտանգավոր միացություն, որն առաջացնում է ի ծնե արատներ: Այդ իսկ պատճառով արդյունաբերության որոշ ճյուղերում կանանց արգելված է աշխատել այս թունավոր միացության հետ: Բացի այդ, դիմեթիլֆորմամիդի երկարաժամկետ ազդեցությունը կարող է առաջացնել նաև լյարդի տարբեր հիվանդություններ [130]:

Դիմեթիլֆորմամիդի գոլորշու նկատմամբ 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ սենսորների արձագանքը որոշելու համար փորձնական չափումները կատարվել են նորից նույն 150-300°C աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթում: Ինչպես ցույց են տալիս չափման արդյունքները, օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայով դիմեթիլֆորմամիդի գոլորշու առկայության դեպքում սենսորների դիմադրությունը չի փոփոխվում 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացման ընթացքում դիմեթիլֆորմամիդի գոլորշու նկատմամբ զգայնություն սկսում են ցուցաբերել նախ հիդրոջերմային սինթեզի միջոցով պատրաստված նմուշները, ապա նոր զոլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստվածները: Տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում բաղադրիչների տարբեր հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների դիմեթիլֆորմամիդի գոլորշու նկատմամբ արձագանքների համեմատությունը տրված է նկար 17-ում բերված դիագրամում:



Նկար 17: Տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ դիմեթիլֆորմամիդի գոլորշու նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը:

Ինչպես երևում է դիագրամից, 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում ավելի լավ զգայնություն ցուցաբերում են հիդրոջերմային սինթեզով պատրաստված նմուշները, որոնցից համեմատաբար ավելի բարձր արձագանք դրսևորում են 1:4 զանգվածային հարաբերությամբ կառուցվածքները ($R_a/R_g \approx 29$): 250°C աշխատանքային

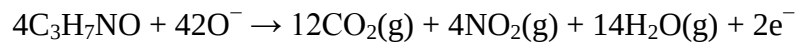
ջերմաստիճանում արդեն դիմեթիլֆորմամիդի գոլորշու նկատմամբ ավելի լավ զգայնություն սկսում են ցուցաբերել 1:50 զանգվածային հարաբերությամբ նմուշները ($R_a/R_g \approx 28$), իսկ 1:4 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ սենսորների զգայնությունը դառնում է չնչին: Իսկ 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում եթե հիդրոջերմային սինթեզով պատրաստված նմուշները չեն արձագանքում դիմեթիլֆորմամիդի գոլորշու առկայությանը, ապա զոլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստվածների դիմադրությունը գոլորշու ազդեցությամբ նվազում է մոտավորապես 5 անգամ: 200°C և 250°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում փորձնական չափումների արդյունքում ստացված 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքների՝ դիմեթիլֆորմամիդի գոլորշու նկատմամբ արձագանքների, ինչպես նաև արձագանքման և վերականգնման ժամանակների արժեքները բերված են աղյուսակ 6-ում:

Աղյուսակ 6: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ դիմեթիլֆորմամիդի սենսորների բնութագրերը 200°C և 250°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում:

Աշխատանքային ջերմաստիճան, °C	MWCNTs/SnO ₂ -ի բաղադրիչների համապատասխան հարաբերությամբ սենսորներ	Արձագանք R_a/R_g	Արձագանքման ժամանակ, վ	Վերականգնման ժամանակ, վ
200	1:4	29.3	50	50
	1:50	2.6	35	100
	1:200	13.5	11	40
250	1:4	1.2	18	25
	1:50	28.6	18	86
	1:200	1.5	9	10

Ինչպես տեսնում ենք, դիմեթիլֆորմամիդի գոլորշու նկատմամբ սենսորի առավելագույն զգայնությունը շատ փոքր է համեմատած վերը նշված մյուս գոլորշիների հետ: Սրա պատճառներից մեկը կարող է լինել այն, որ օքսիդացման ժամանակ ամբողջովին CO₂, NO₂ և H₂O անցման համար դիմեթիլֆորմամիդին անհրաժեշտ են

շատ մեծ քանակությամբ O^- իոններ: Դիմեթիլֆորմամիդի գոլորշու օքսիդացման պրոցեսը ներկայացված է ստորև [131]:



Ինչպես երևում է բանաձևից, որպեսզի տեղի ունենա օքսիդացման պրոցեսը, անհրաժեշտ են թթվածնի 42 O^- իոններ:

Ինչ վերաբերում է սենսորների արձագանքման և վերականգնման ժամանակներին, ապա վերջիններս, ինչպես երևում է աղյուսակից, 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում ընդունում են ավելի փոքր արժեքներ, քան 200°C-ում: Ամենակարճ արձագանքման և վերականգնման ժամանակները նկատվում են 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ կառուցվածքների մոտ: Եթե դիմեթիլֆորմամիդի գոլորշու նկատմամբ վերջիններիս արձագանքման ժամանակը կազմում է 9-11 վ, ապա գազի ազդեցությունը վերացնելուց հետո սենսորի դիմադրության վերականգնման ժամանակը կազմում է 10-40 վ: Ի տարբերություն այս նմուշների՝ 1:4 և 1:50 զանգվածային հարաբերությամբ կառուցվածքների մոտ արձագանքման և վերականգնման ժամանակները ընդունում են ավելի մեծ արժեքներ:

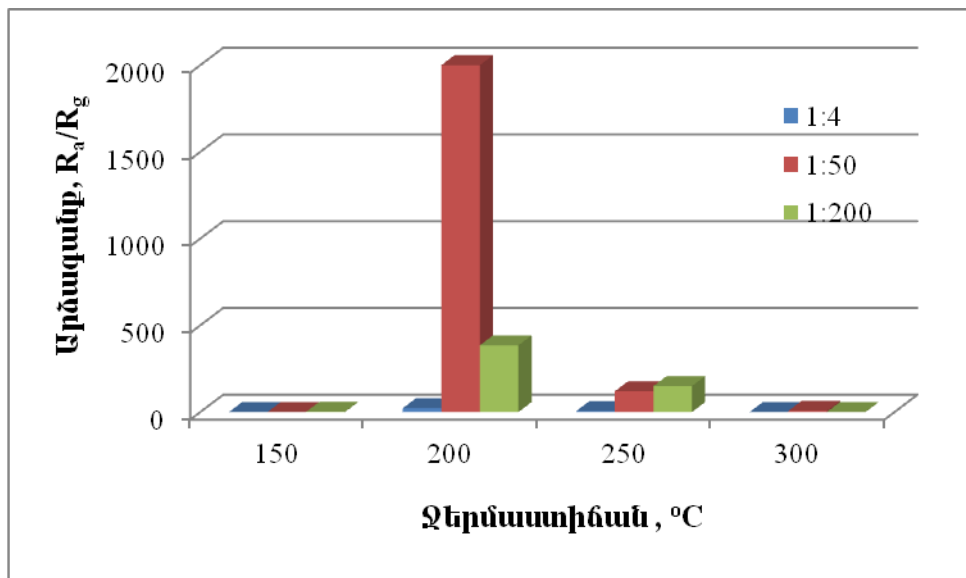
3.1.6 Էթանոլ

Էթանոլը դյուրավառ, անգույն, թեթև հոտով նյութ է, որն ունի շատ մեծ կիրառություն ինչպես բժշկության, այնպես էլ վառելիքի արտադրության մեջ: Մաքուր բենզինի փոխարեն էթանոլի կիրառությունը որպես վառելանյութ ի սկզբանե համարվում էր թե՛ առողջության, թե՛ շրջակա միջավայրի աղտոտվածության համար ավելի նպաստավոր: Իհարկե բերանի կամ էլ մաշկի կլանման միջոցով էթանոլի ներթափանցումը թունավոր է մարդու օրգանիզմի համար, սակայն շնչուղիներով ներթափանցումը հանդիսանում է անհանգստության հիմնական պատճառը, քանի որ ներշնչումը կարող է տեղի ունենալ ակամա և անգիտակցաբար: Էթանոլի առկայությունը օդում կարող է քթի, աչքերի, մաշկի գրգռվածության պատճառ հանդիսանալ և առաջացնել ընդարմացում, քնկոտություն, գլխապտույտ և սրտխառնոց: Էթանոլը կարող է լուրջ ազդեցություն ունենալ մարդու օրգանիզմի վրա միայն այն ժամանակ, երբ վերջինիս կոնցենտրացիան արյան մեջ հասնի որոշակի մակարդակի, իսկ դրա համար անհրաժեշտ է, որպեսզի մարդը շնչի էթանոլի գոլորշին 8 ժամ անընդհատ:

Էթանոլի գոլորշու օքսիդացման պրոցեսը ունի ստորև բերված տեսքը [73,116].



Էթանոլի գոլորշու նկատմամբ վերոհիշյալ սենսորների արձագանքը որոշելու համար չափումները կրկին կատարվել են 150-300°C աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթում: Ինչպես ցույց են տալիս չափումների արդյունքները, ամենալավ զգայնությունը էթանոլի գոլորշու նկատմամբ ցուցաբերում են բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքները 200°C և 250°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում: Ի տարբերություն վերջիններիս՝ 1:4 զանգվածային հարաբերակցությամբ նմուշների վրա էթանոլի գոլորշու ազդեցությունը գրեթե աննշան է: Սենսորների՝ օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայով էթանոլի գոլորշու նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը 150-300°C աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթում բերված է նկար 18-ում պատկերված դիագրամում:

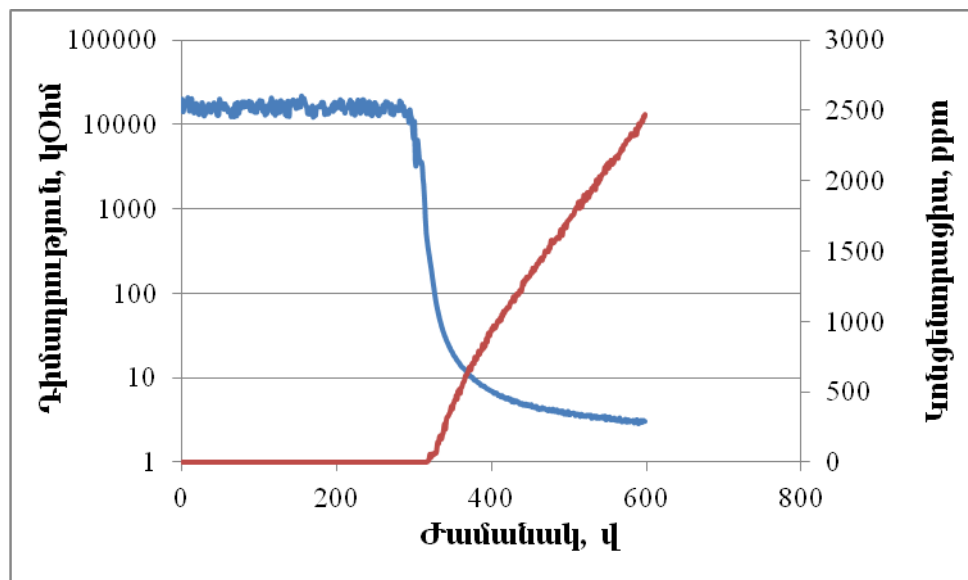


Նկար 18: Տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ էթանոլի գոլորշու նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը:

Ինչպես երևում է նկարից, 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում բոլոր սենսորներն էլ գրեթե չեն արձագանքում էթանոլի գոլորշու առկայությանը, իսկ 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սրանք ցուցաբերում են ամենաբարձր արձագանքը: Սակայն, եթե 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում 1:4 և 1:200

զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքների դիմադրությունները էթանոլի գոլորշու առկայությամբ նվազում են համապատասխանաբար 22 և 384 անգամ, ապա զոլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստված նմուշներինը՝ 2000 անգամ: Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացմանը զուգահեռ 3 տիպի սենսորների մոտ էլ նկատվում է էթանոլի գոլորշու նկատմամբ արձագանքի փոքրացում և 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում էթանոլի գոլորշու նկատմամբ շատ թույլ զգայնություն դիտվում է միայն 1:50 զանգվածային հարաբերությամբ կառուցվածքների մոտ ($R_a/R_g \approx 7$):

MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքների բաղադրիչների՝ համապատասխանաբար 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ նմուշների դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում՝ կախված օդում էթանոլի գոլորշու կոնցենտրացիայի փոփոխությունից, բերված է նկար 19-ում:

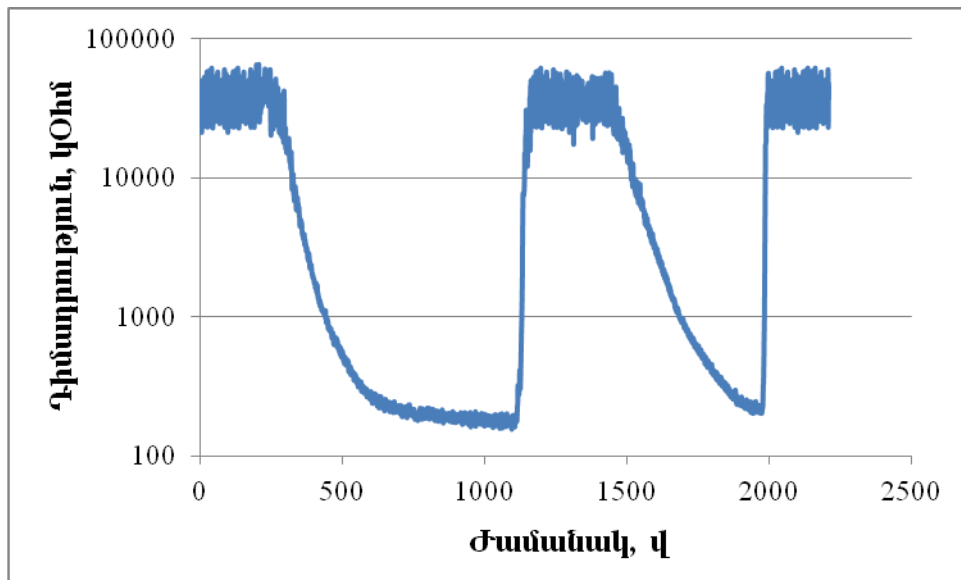


Նկար 19: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:50 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում՝ կախված օդում էթանոլի կոնցենտրացիայի փոփոխությունից, 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Ինչպես տեսնում ենք նկար 19-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:

Չափվել են նաև բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքների դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում՝ պայմանավորված օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայով էթանոլի գոլորշու պարբերաբար ազդեցությամբ: Չափման արդյունքում ստացված կորը պատկերված է նկար 20-ում:



Նկար 20: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայով էթանոլի գոլորշու պարբերական ազդեցության ժամանակ էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Ինչպես երևում է նկարից, էթանոլի գոլորշու ազդեցությունը վերացնելուց հետո 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքների դիմադրությունը շատ արագ վերադառնում է իր նախնական արժեքին: Այս սենսորների նման մյուս 2 տիպի նմուշները ևս 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում վերականգնման համար պահանջում են շատ կարճ ժամանակ (15-19վ): Ի տարբերություն սրան՝ 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սենսորների վերականգնումը տևում է շատ ավելի երկար (120-320վ): Ինչ վերաբերում է արձագանքման ժամանակներին, ապա սրանք ամենակարճն են 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքների մոտ՝ 21վ

և 13վ համապատասխանաբար 200°C և 250°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում: Ամենաերկար արձագանքման ժամանակն ունեն 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքները (250վ): Օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայով էթանոլի գոլորշու նկատմամբ սենսորների արձագանքների, ինչպես նաև արձագանքման և վերականգնման ժամանակների՝ փորձական չափումների արդյունքում ստացված արժեքները բերված են աղյուսակ 7-ում:

Աղյուսակ 7: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ էթանոլի սենսորների բնութագրերը 200°C և 250°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում:

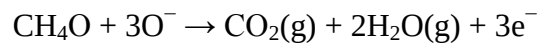
Աշխատանքային ջերմաստիճան, °C	MWCNTs/SnO ₂ -ի բաղադրիչների համապատասխան հարաբերությամբ սենսորներ	Արձագանք, R _a /R _g	Արձագանման ժամանակ, վ	Վերականգնման ժամանակ, վ
200	1:4	22	50	120
	1:50	2000	21	200
	1:200	384.6	95	320
250	1:4	6	40	15
	1:50	120	13	19
	1:200	150	250	18

3.1.7 Մեթանոլ

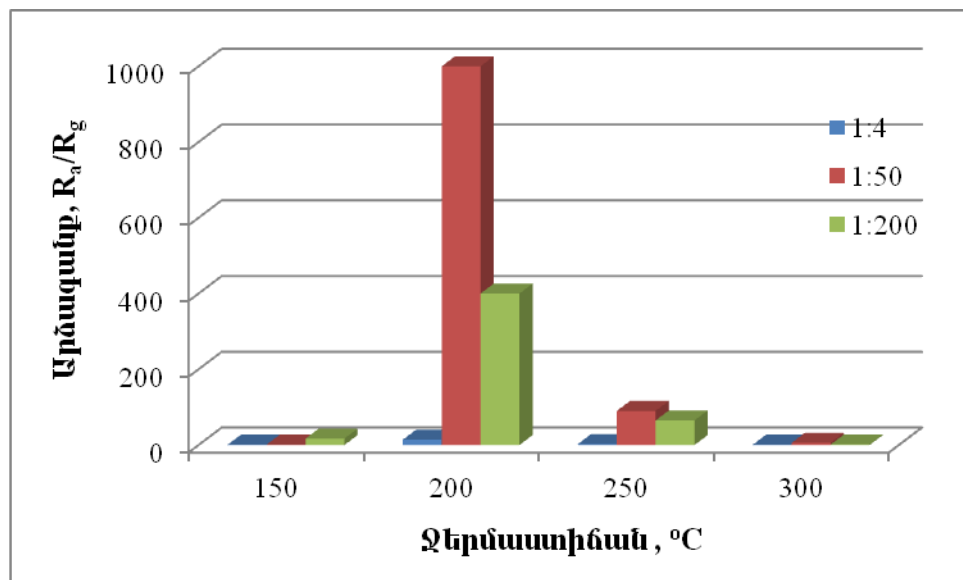
Մեթանոլը թեթև, անգույն, դյուրավառ սպիրտ է, որը հոտով գրեթե չի տարբերվում էթանոլից [132]: Սակայն ի տարբերություն էթանոլի, սա խիստ թունավոր է և իր զգալի ազդեցությունը կարող է թողնել մարդու առողջության վրա: Այն հիմնականում օգտագործվում է որպես հումք քիմիական նյութերի՝ անտիֆրիզի, մեքենաների առջևի ապակիների մաքրող հեղուկների և այլ տարբեր նյութերի արտադրության մեջ և որպես վառելիք՝ որոշ տրանսպորտային միջոցներում: Անկախ այն բանից, թե ինչպես մեթանոլը կներթափանցի մարդու օրգանիզմ (բերանի, շնչուղիների, թե մաշկի ադսորբցիայի միջոցով), այն կարող է ունենալ մահաբեր

ազդեցություն: Թունավորման նախնական ախտանիշները որպես կանոն ավելի նվազ վտանգավոր են, ուղեկցվում են գլխապտույտով և գլխացավով, առաջանում են սրտխառնոց և կենտրոնական նյարդային համակարգի դեպրեսիա [132]: Նախնական ախտանիշների ի հայտ գալուց և անցնելուց 10-30 ժամվա ընթացքում սկսվում է թունավորման երկրորդ փուլը, որն ուղեկցվում է ավելի լուրջ հետևանքներով՝ տեսողության կորուստ, ափիղոզ, գիտակցության կորուստ, կոմա և նույնիսկ մահ [133]:

Մեթանոլի գոլորշու օքսիդացման պրոցեսը ներկայացված է ստորև [134].



Օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայով մեթանոլի գոլորշու նկատմամբ բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքների արձագանքների համեմատական կախվածությունը բերված է նկար 21-ում:



Նկար 21: Տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ մեթանոլի գոլորշու նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը:

Ինչպես տեսնում ենք նկարից, 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում զգայնություն մեթանոլի գոլորշու նկատմամբ ցուցաբերում են միայն 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքները ($R_a/R_g \approx 17$): Բոլոր 3 տիպի սենսորներն էլ ամենաբարձր զգայնություն մեթանոլի գոլորշու նկատմամբ ցուցաբերում

են 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Սակայն այս աշխատանքային ջերմաստիճանում արդեն ամենաբարձր արձագանքը դիտվում է 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքների մոտ ($R_a/R_g \approx 1000$): Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացմանը զուգահեռ սենսորների արձագանքը մեթանոլի գոլորշու նկատմամբ սկսում է նվազել, և 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում արդեն մեթանոլի գոլորշու առկայությանը արձագանքում են միայն զոլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստված կառուցվածքները ($R_a/R_g \approx 6$): 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում և՛ հիդրոջերմային սինթեզով, և՛ զոլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստված սենսորների մեթանոլի գոլորշու (1000 ppm) նկատմամբ արձագանքների, ինչպես նաև արձագանքման և վերականգնման ժամանակների արժեքները բերված են աղյուսակ 8-ում:

Աղյուսակ 8: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ մեթանոլի սենսորների բնութագրերը 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

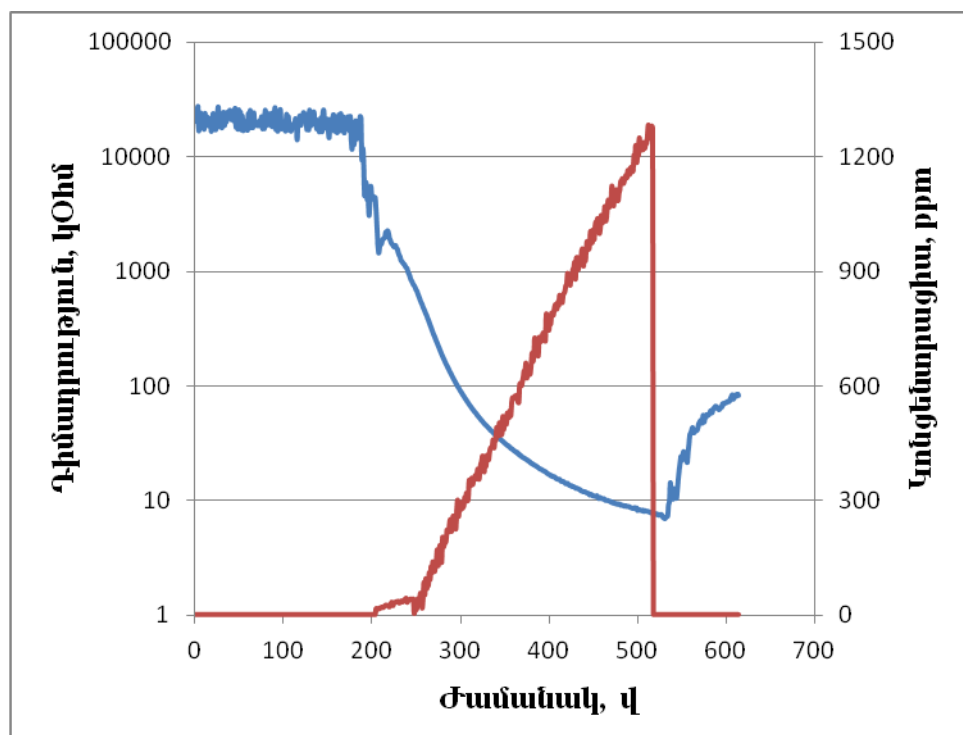
MWCNTs/SnO₂-ի բաղադրիչների համապատասխան հարաբերությամբ նմուշներ	Արձագանք, R_a/R_g	Արձագանքման ժամանակ, վ	Վերականգնման ժամանակ, վ
1:4	14	250	110
1:50	1000	60	100
1:200	400	250	110

Ինչպես տեսնում ենք աղյուսակից, սենսորները մեթանոլի գոլորշու նկատմամբ օժտված են արձագանքման և վերականգնման ժամանակների մեծ արժեքներով: Համեմատաբար փոքր արձագանքման ժամանակով են օժտված 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքները (1 րոպե): Ինչ վերաբերում է վերականգնման ժամանակներին, ապա վերջիններս բոլոր սենսորների մոտ ընկած են 100-110 վ տիրույթում անկախ այն բանից, թե սենսորների դիմադրությունը գոլորշու առկայությամբ փոփոխվում է 14 անգամ, 400 անգամ, թե 1000:

Զոլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստված կառուցվածքների դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում, պայմանավորված օդում մեթանոլի գոլորշու

կոնցենտրացիայի փոփոխությամբ, պատկերված է նկար 22-ում:

Ինչպես տեսնում ենք, օդում մեթանոլի գոլորշու ի հայտ գալուն պես 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ սենսորների դիմադրությունն սկսում է նվազել: Մեթանոլի գոլորշու կոնցենտրացիայի աճին զուգահեռ սենսորների դիմադրությունն ավելի արագ է նվազում: Օդում 300 ppm-ից ավելի բարձր կոնցենտրացիաների ժամանակ էլեկտրական դիմադրությունը շարունակում է նվազել, սակայն արդեն ավելի և ավելի դանդաղ՝ կոնցենտրացիայի աճին զուգահեռ: Մեթանոլի գոլորշու ազդեցությունը վերացնելուց հետո սենսորի դիմադրությունը դանդաղորեն սկսում է վերադառնալ իր նախնական արժեքին:



Նկար 22: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:50 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում՝ կախված օդում մեթանոլի կոնցենտրացիայի փոփոխությունից, 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

3.1.8 Բութանոլ

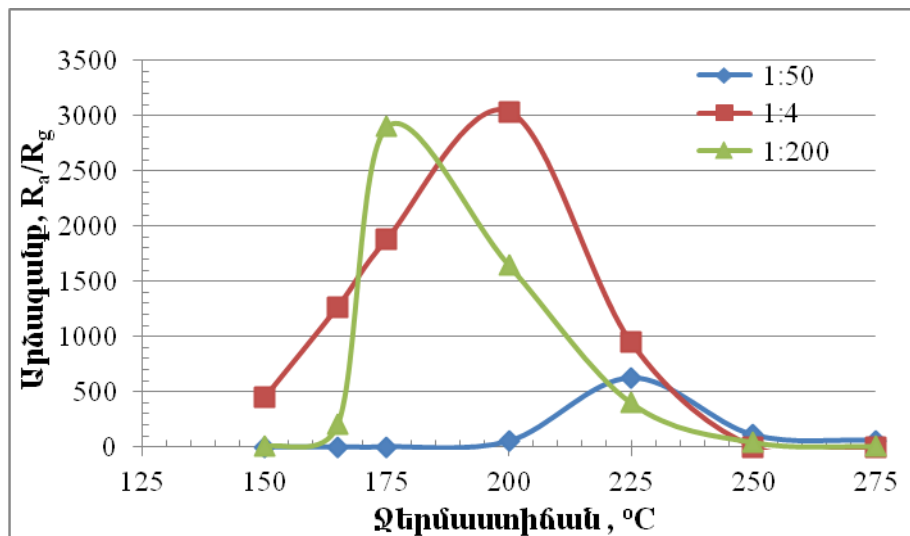
Հայտնի է, որ բութանոլը հանդիսանում է հումք մի շարք քիմիական նյութերի, այդ թվում նաև տարբեր եթերների արդյունաբերական արտադրության համար, որոնք օգտագործվում են կոսմետիկ նյութերում, ավտոմեքենաների խնամքի համար նախատեսված քսուքներում, տեքստիլ արդյունաբերության մեջ, ինչպես նաև ներկերի

և լաքերի պատրաստման համար: 200 ppm-ից բարձր կոնցենտրացիաններով բութանոլի ազդեցությունը կարող է առաջացնել ինչպես մարմնի մաշկի, այնպես էլ աչքերի գրգռում [135]: Առավել վտանգավոր է բութանոլի գոլորշու երկարաժամկետ ազդեցությունը, որն արդեն անդրադառնում է կենտրոնական նյարդային համակարգի վրա և կարող է նույնիսկ հանգեցնել մահվան: Հետևաբար շրջակա միջավայրում բութանոլի մոնիթորինգը պահանջում է ստաբիլ, բարձր սելեկտիվությամբ սենսորների պատրաստման անհրաժեշտություն, որոնք կկարողանան շատ արագ կերպով արձագանքել միջավայրում բութանոլի գոլորշու առկայությանը:

Ուսումնասիրվող բոլոր նանոբաղադրանյութային կառուցվածքների օդ/թիրախային գազ միջավայրում անցկացված գազային արձագանքի թեսթային չափումները ցույց են տվել, որ ամենամեծ արձագանքը բութանոլի գոլորշու նկատմամբ, ինչպես նաև արձագանքի և վերականգնման ամենակարճ ժամանակները դիտվել են հիդրոջերմային սինթեզի միջոցով պատրաստված այն նմուշների մոտ, որոնք ստացվել են MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքի բաղադրիչների՝ համապատասխանաբար 1:4 և 1:200 զանգվածային հարաբերությամբ: Բացի այդ, այս սենսորները, համեմատած այն նմուշների հետ, որոնք ստացվել են MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքի բաղադրիչների՝ համապատասխանաբար 1:50 զանգվածային հարաբերությամբ, բնութագրվում են ավելի ցածր աշխատանքային ջերմաստիճաններով (150-200 °C)[136]:

Նախ և առաջ դիտարկենք այն ջերմաստիճանային տիրույթը, որտեղ դիտվել է բութանոլի գոլորշու նկատմամբ ամենամեծ արձագանքը: Ինչպես երևում է նկար 23-ում, 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 1000 ppm 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 ($R_a/R_g \approx 600$) միևնույն գազի կոնցենտրացիայի առկայության ժամանակ դիտվում է ավելի

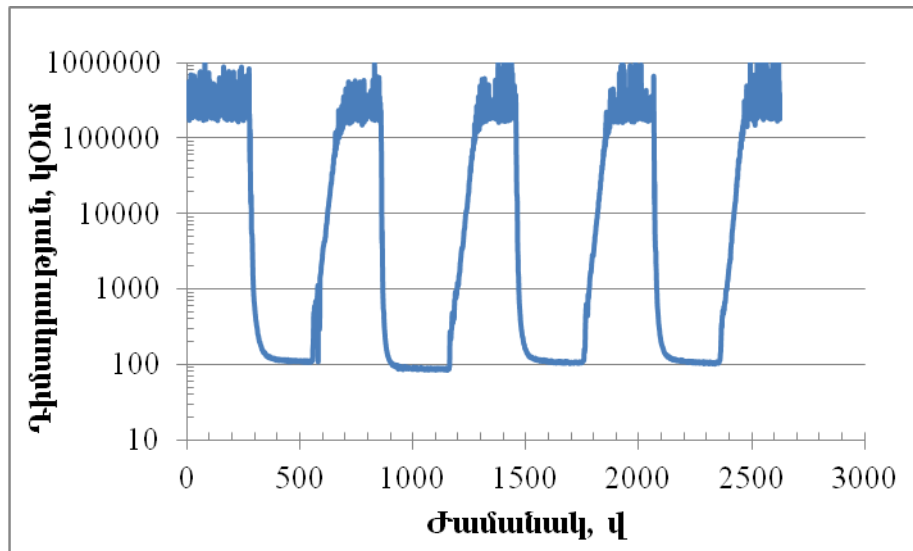
բարձր և ավելի նեղ՝ 210-230°C ջերմաստիճանային տիրույթում:



Նկար 23: MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4, 1:50 և 1:200 զանգվածային հարաբերությունների դեպքում բութանոլի գոլորշու նկատմամբ արձագանքի կախվածությունը աշխատանքային ջերմաստիճանից:

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: Այս սենսորների համար դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում օդում բութանոլի գոլորշու 1000 ppm կոնցենտրացիայի ցիկլիկ ազդեցության դեպքում ցույց է տրված նկար 24-ում:

Ինչպես երևում է նկար 24-ում, գազի արձագանքման և ազդեցությունը վերացնելուց հետո սենսորի դիմադրության վերականգնման ժամանակները պարբերաբար կրկնվում են գազի ազդեցության յուրաքանչյուր ցիկլում: Արձագանքման և վերականգնման ժամանակները որոշվում են արձագանքման և վերականգնման կորերի միջոցով՝ պայմանավորված դիմադրության մեծության համապատասխան դինամիկ փոփոխություններով:



Նկար 24: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ օդում 1000 ppm կոնցենտրացիայով բութանոլի գոլորշու պարբերական ազդեցության ժամանակ էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Նանոբաղադրանյութային կառուցվածքների բաղադրիչների 1:4 հարաբերությամբ նմուշների համար վերը նշված տեստային հաշվարկների, ինչպես նաև բութանոլի ազդեցության արդյունքները տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում ներկայացված են աղյուսակ 9-ում:

Աղյուսակ 9: Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4 զանգվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO₂ բութանոլի սենսորների բնութագրերը:

Աշխատանքային ջերմաստիճան, °C	Արձագանք, R_a/R_g	Արձագանքման ժամանակ, վ	Վերականգնման ժամանակ, վ
135	1	16	-
150	446,53	17	35
165	1269,3	12	40
200	3033,18	12	100
225	946,67	15	33
250	2,16	10	15
300	1	-	-

Ինչպես երևում է աղյուսակ 9-ից, չափվող աշխատանքային բոլոր ջերմաստիճաններում արձագանքման ժամանակները մոտ են մեկը մյուսին և ընկած են 10-17վ տիրույթում: Իսկ վերականգնման ժամանակն ունի մեծագույն արժեք, որն ընդունում է այն նույն 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, որի ժամանակ էլ բութանոլի գոլորշու ազդեցությունը մեծագույնն էր:

Բութանոլի գոլորշու օքսիդացման պրոցեսը կարելի է ներկայացնել այսպես [84]՝



Որպեսզի տեղի ունենա վերը գրված քիմիական ռեակցան, անհրաժեշտ է ունենալ ակտիվացիայի էներգա, որն էլ իր հերթին տրամադրվում է սենսորի մակերևույթի տաքացման միջոցով:

Հայտնի է, որ բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների մակերևույթին կարբոքսիլային խմբերի կցումը էֆեկտիվ է տարբեր նյութերի, այդ թվում նաև անագի օքսիդի նանոմասնիկների գրավման համար: Բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների մակերևույթների COOH խմբերը ուժեղ փոխազդում են սպիրտի գոլորշիների հետ COOH խմբերի և սպիրտի մոլեկուլների OH խմբերի միջև ձևավորվող ջրածնային կապերի միջոցով [137,138]: Զերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ ջրածնային կապերը խզվում են: Այս երևույթն էլ հանդիսանում է սենսորների վերականգնման ժամանակի մեծացման պատճառներից մեկը:

MWCNTs/SnO₂ նանոբաղադրանյութում մեծ քանակով ածխածնային նանոխողովակների առկայության դեպքում (բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4 հարաբերակցությամբ կառուցվածքներ) սենսորների՝ գոլորշիների նկատմամբ մեծ արձագանքը պայմանավորված է նանոուլետարներով, որոնք ապահովում են գազի դիֆուզիայի արագացում SnO₂-ի զգայուն շերտի ներսում: Այսպիսով, նանոուլետարները, 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 SnO₂ կիսահաղորդչային նյութի միջև տեղակայված p-n հետերոկառուցվածքի հաստությունը [73,139]: Այս փաստը, ընդհակառակը, նպաստում է հաղորդական էլեկտրոնների տեղափոխությանը: 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 նանոխողովակների ուղեւորները դիֆուզիայի համար դառնում են ոչ արդյունարար: Սա պայմանավորված է քիմսորբցված թթվածնի իոնների դեսորբցիայով: 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) նանոուղեւորները ունեն ավելի փոքր նշանակություն, քանի որ նանոխողովակների մեծամասնությունը ծածկված է SnO_2 նանոմասնիկներով: Սա խոչընդոտում է մետաղի օքսիդի հաստ շերտի միջով դեպի ածխածնային նանոխողովակների նանոուղեւորներ գազի մոլեկուլների ներթափանցմանը: Իսկ գազի նկատմամբ արձագանքը այս դեպքում հիմնականում պայմանավորված է մետաղօքսիդային նանոմասնիկների և մակերևութային ադսորբցիայի կենտրոնների քանակով: Ածխածնային նանոխողովակները միայն կանխում են SnO_2 ագլոմերատների (եռակալված հանքաքար) ձևավորմանը՝ շնորհիվ նանոխողովակների վրա ադսորբցված կարբոքսիլային խմբերի միջև առկա վանդակալիկ ուժերի [138]:

Ամենամեծ արձագանքին համապատասխանող ջերմաստիճանում թիրախային գազերի մոլեկուլների ռեակտիվությունը համեմատական է դեպի զգայուն շերտ դիֆուզիայի արագությանը: Հետևաբար հետազոտվող թիրախային գազը հնարավորություն է ունենում բավարար չափով ներթափանցել գազազգայուն շերտ և համապատասխան արագությամբ ազդեցություն ունենալ: Ադսորբցված թիրախային գազի քանակի և նրա օքսիդացման արագության միջև մրցակցությունն ապահովում է մաքսիմալ արձագանք և վերջինիս կտրուկ անկում: Աշխատանքային ջերմաստիճանի հետագա բարձրացման ժամանակ սենսորի մակերևույթից ադսորբցված թթվածնի իոնների դեսորբցիան մեծանում է: Հետևաբար, որքան բարձր է աշխատանքային ջերմաստիճանը, այնքան ավելի քիչ քանակությամբ թթվածնի իոններ են մնում

սենսորի մակերևույթին, որոնք կարող են քիմիական ռեակցիայի մեջ մտնել թիրախային գազի հետ: Այդ իսկ պատճառով աշխատանքային բարձր ջերմաստիճաններում թիրախային գազի նկատմամբ սենսորի արձագանքը փոքրանում է:

Բացի այդ ջերմաստիճանն ազդում է նաև կիսահաղորդչային սենսորի ֆիզիկական հատկությունների վրա: Օրինակ՝ բարձր ջերմաստիճաններում լիցքակիրների կոնցենտրացիան մեծանում է (ադսորբցված թթվածնի դեսորբցիայի հետևանքով հաղորդականության գոտու էլեկտրոնների կապազերծման արդյունքում), իսկ Դեբայի երկարությունը փոքրանում է: Սա էլ իր հերթին կարող է լինել բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում գազի նկատմամբ արձագանքի նվազման պատճառներից մեկը:

Չնայած որ մակերևույթին O^- իոնների մեծ քանակությամբ առկայությունը կարող է նպաստել մեծ քանակությամբ էլեկտրոնների գեներացիայի, այնուամենայնիվ թթվածնի իոնների ոչ ադեկվատ քանակի դեպքում փոքր չափերով մոլեկուլները, ինչպիսիք են օրինակ՝ մեթանոլի մոլեկուլները, ունեն ամբողջովին CO_2 և H_2O անցման մեծ հավանականություն: Եվ ընդհակառակը, այնպիսի մոլեկուլները, ինչպիսիք են, օրինակ՝ տոլուոլի մոլեկուլները, չափերով ավելի մեծ են, և տարածական սահմանափակումները խոչընդոտում են նրանց ադսորբցմանը MWCNTs/ SnO_2 -ի մակերևույթին: Բացի այդ, ամբողջովին CO_2 և H_2O անցման համար տոլուոլին անհրաժեշտ են ավելի մեծ քանակությամբ O^- իոններ: Այդ իսկ պատճառով տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ սենսորի արձագանքը ավելի փոքր է, քան բութանոլի և այլ ալկոհոլների գոլորշիների նկատմամբ վերջինիս արձագանքները:

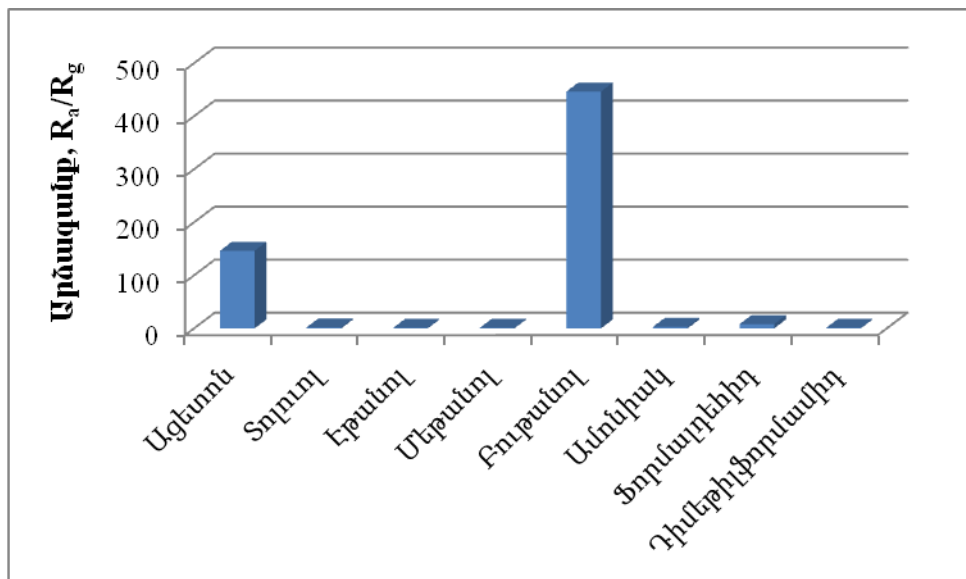
Այնուամենայնիվ, մեխանիզմը, որով կարելի է ստանալ վերոհիշյալ գոլորշիների նկատմամբ մեծ և սելեկտիվ արձագանք, ամբողջովին պարզ չէ: Դրա համար պետք է ուսումնասիրել հետազոտվող թիրախային գազերի մոլեկուլների կառուցվածքների և չափերի ազդեցությունները, նրանցում ածխածնի ատոմների քանակը, մոլեկուլների էլեկտրական դիպոլային մոմենտները և այլ գործոններ [84]:

3.1.9 MWCNTs/ SnO_2 կառուցվածքների ընտրողունակությունը

Սենսորների համար կարևոր բնութագրիչ է համարվում սելեկտիվությունը և շատ կարևոր է, որպեսզի սենսորը զգայունություն ցուցաբերի թիրախային գազի նկատմամբ

և անտարբեր լինի մյուս գազերի նկատմամբ: Եթե մինչև այս քննարկվում էին առանձին-առանձին 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:

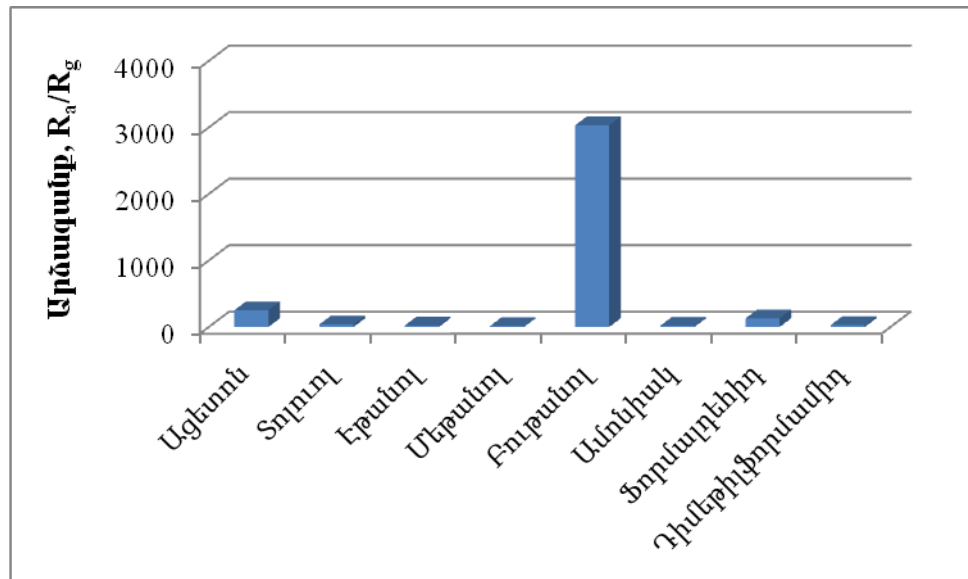
Նախ և առաջ անդրադառնանք հիդրոջերմային սինթեզի միջոցով պատրաստված կառուցվածքներին: 1:4 զանգվածային հարաբերակցությամբ սենսորները բարձր և սելեկտիվ զգայնություն ցուցաբերում են ացետոնի և բութանոլի գոլորշիների նկատմամբ [140]: Այս սենսորների՝ տարբեր գոլորշիների նկատմամբ 150°C, 200°C և 250°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում արձագանքների համեմատական կախվածության դիագրամները բերված են համապատասխանաբար նկարներ 25-ում, 26-ում և 27-ում:



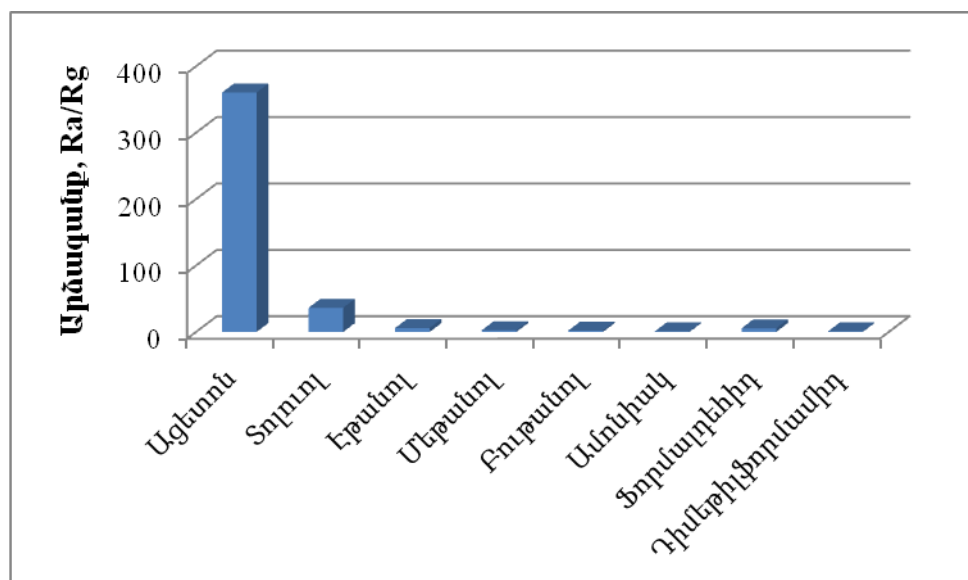
Նկար 25: 1:4 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ 1000 ppm կոնցենտրացիայով տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Ինչպես երևում է նկար 25-ից, 1:4 հարաբերակցությամբ սենսորները 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սելեկտիվ զգայնություն ցուցաբերում են ացետոնի և բութանոլի գոլորշիների նկատմամբ: Մինչև 200°C ջերմաստիճանի բարձրացման ընթացքում այդ գոլորշիների նկատմամբ արձագանքը մեծանում է: Սակայն, քանի որ 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում բութանոլի գոլորշու նկատմամբ

զգայնությունը փոփոխվում է 3 կարգով ($R_a/R_g \approx 3033$), իսկ ացետոնի գոլորշու նկատմամբ՝ 2 կարգով ($R_a/R_g \approx 250$), ապա կարելի համարել, որ սենսորները այս աշխատանքային ջերմաստիճանում ցուցաբերում են սելեկտիվ և բարձր արձագանք բութանոլի գոլորշու նկատմամբ:



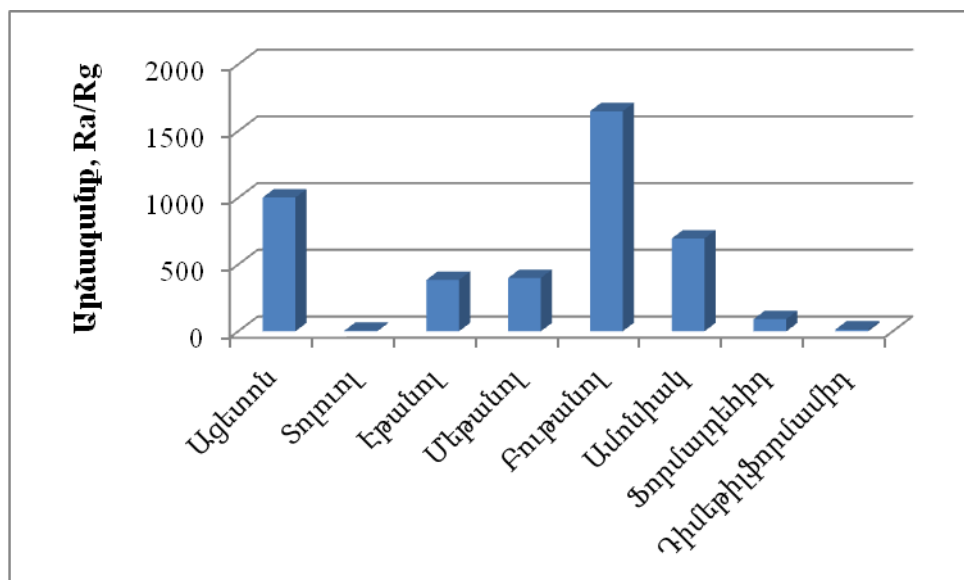
Նկար 26: 1:4 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ 1000 ppm կոնցենտրացիայով տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:



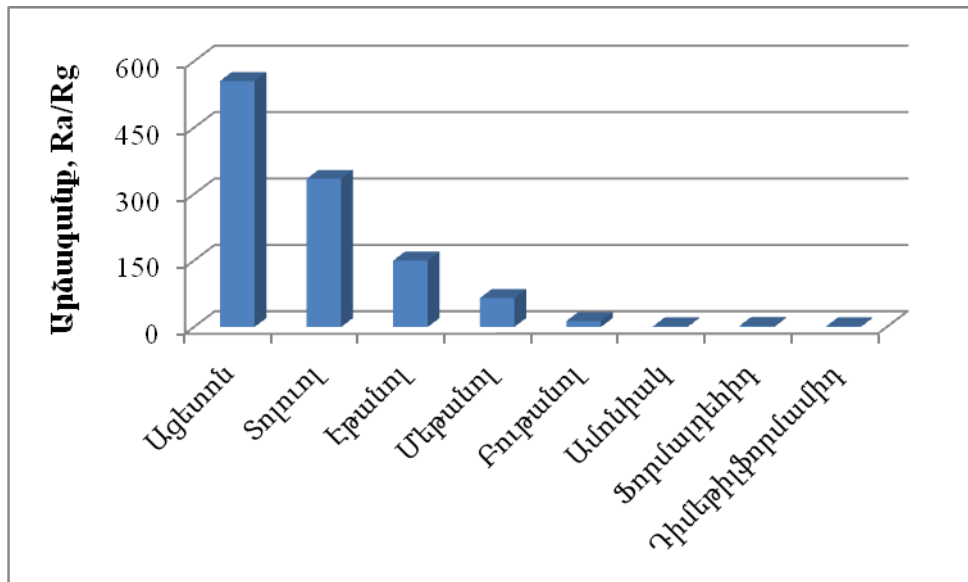
Նկար 27: 1:4 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ 1000 ppm կոնցենտրացիայով տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

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: 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում այս սենսորները ցուցաբերում են շատ թույլ արձագանք միայն ացետոնի գոլորշու նկատմամբ ($R_a/R_g \approx 2$):

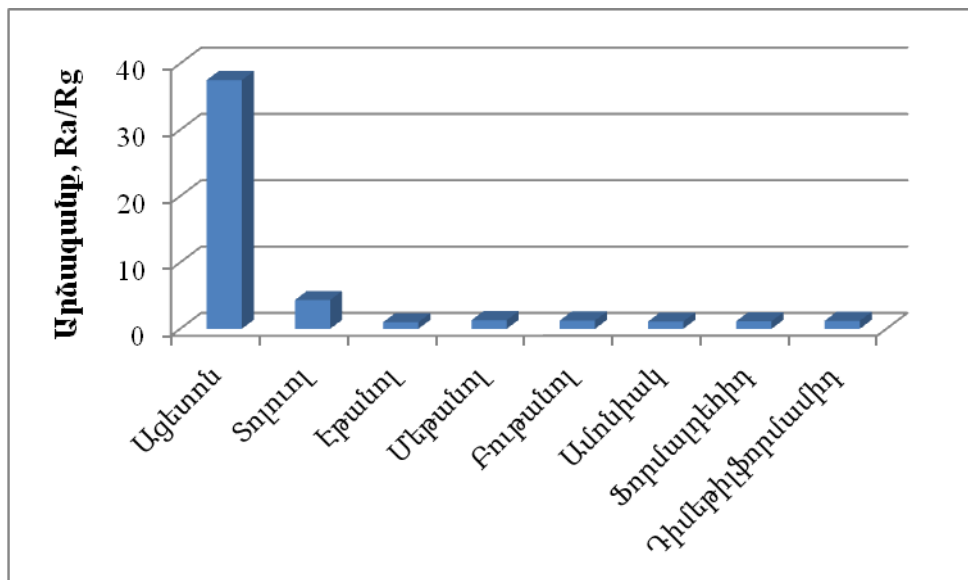
Ի տարբերություն վերը նշված սենսորների՝ հիդրոջերմային սինթեզի միջոցով պատրաստված մյուս տիպի սենսորները դրսևորում են ավելի վատ ընտրողունակություն: Չնայած այն հանգամանքին, որ 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ նմուշները չափվող բոլոր գոլորշիների նկատմամբ (բացառությամբ միայն տոլուոլի գոլորշու) ամենաբարձր արձագանքները ցուցաբերում են 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, այնուամենայնիվ սրանք սելեկտիվ զգայնություն ացետոնի, տոլուոլի և էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ ցուցաբերում են միայն ավելի բարձր՝ 250°C և 300°C, աշխատանքային ջերմաստիճաններում: 200°C, 250°C և 300°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում այս սենսորների՝ քննարկված գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական պատկերները բերված են համապատասխանաբար 28, 29 և 30 նկարներում:



Նկար 28: 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ 1000 ppm կոնցենտրացիայով տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:



Նկար 29: 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ 1000 քրո կոնցենտրացիայով տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:



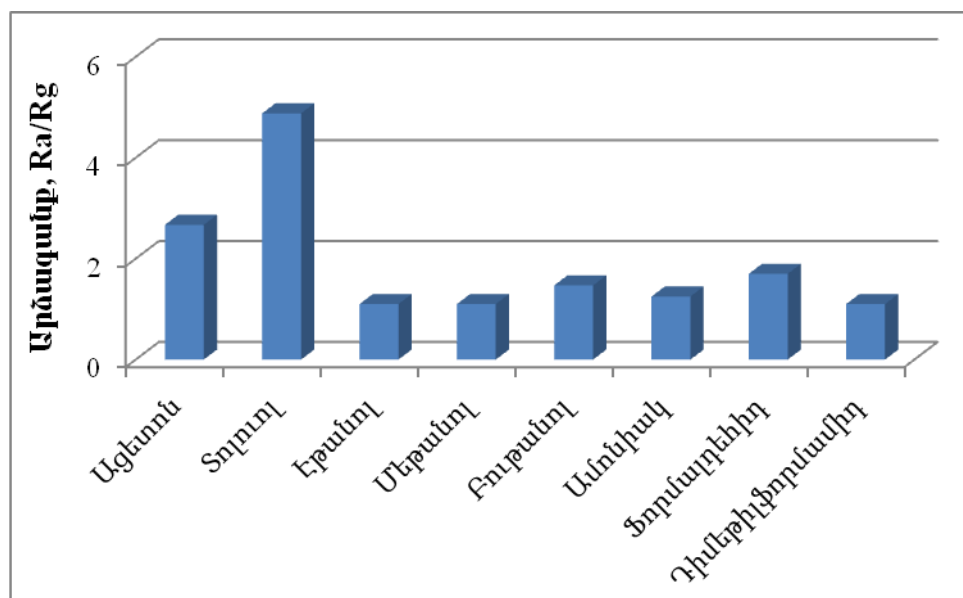
Նկար 30: 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ 1000 քրո կոնցենտրացիայով տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Ինչպես երևում է նկար 28-ից, ացետոնի և բութանոլի գոլորշիների ազդեցությամբ այս սենսորների դիմադրությունը փոփոխվում է նույնիսկ 3 կարգով: Սակայն, քանի որ 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքները զգալի արձագանք են ցուցաբերում նաև էթանոլի, մեթանոլի և ամոնիակի գոլորշիների նկատմամբ, ապա զգայնությունը այդ

ջերմաստիճանում կարելի է համարել ոչ սելեկտիվ:

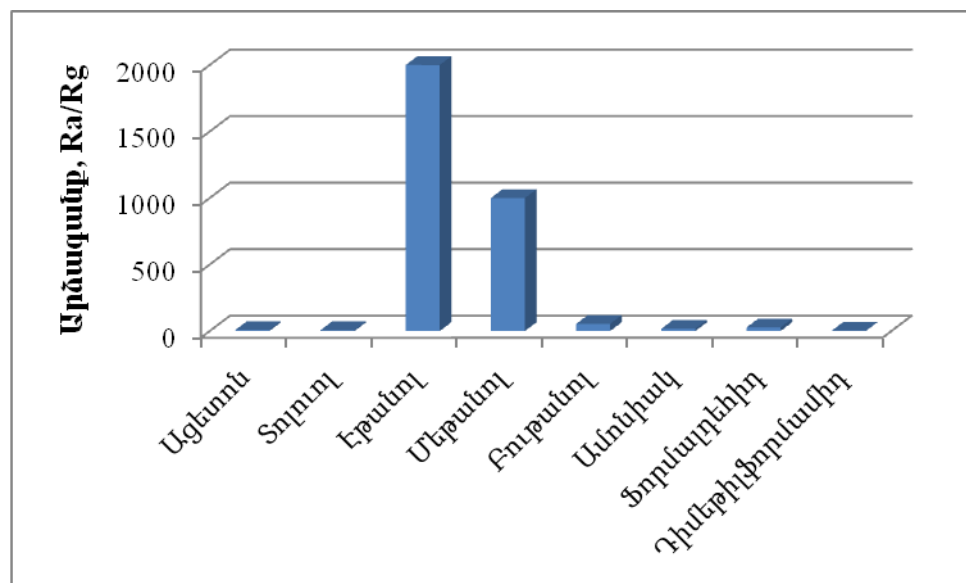
Ինչ վերաբերում է ավելի բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններին, ինչպես երևում է նկարներ 29-ից և 30-ից, եթե 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում վերջիններս սելեկտիվ և բարձր արձագանք են ցուցաբերում ացետոնի, տոլուոլի և էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ, ապա 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սրանք ոչ շատ բարձր, բայց սելեկտիվ զգայնություն ցուցաբերում են միայն ացետոնի գոլորշու նկատմամբ:

Ինչպես ցույց են տվել չափումները, ի տարբերություն հիդրոջերմային սինթեզով պատրաստված կառուցվածքների՝ զոլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստված նմուշների արձագանքը վերոհիշյալ գոլորշիների նկատմամբ համեմատաբար ավելի փոքր է: Չնայած այս հանգամանքին՝ 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ նմուշները ցուցաբերում են ամենալավ սելեկտիվությունը: Տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում վերջիններս ցուցաբերում են սելեկտիվ զգայնություն ացետոնի, տոլուոլի, բութանոլի, էթանոլի և մեթանոլի գոլորշիների նկատմամբ: Զոլ-գել տեխնոլոգիայով պատրաստված նմուշների՝ տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածության դիագրամները 150-300°C աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթի տարբեր ջերմաստիճաններում բերված են նկարներ 31-ում, 32-ում, 33-ում և 34-ում:



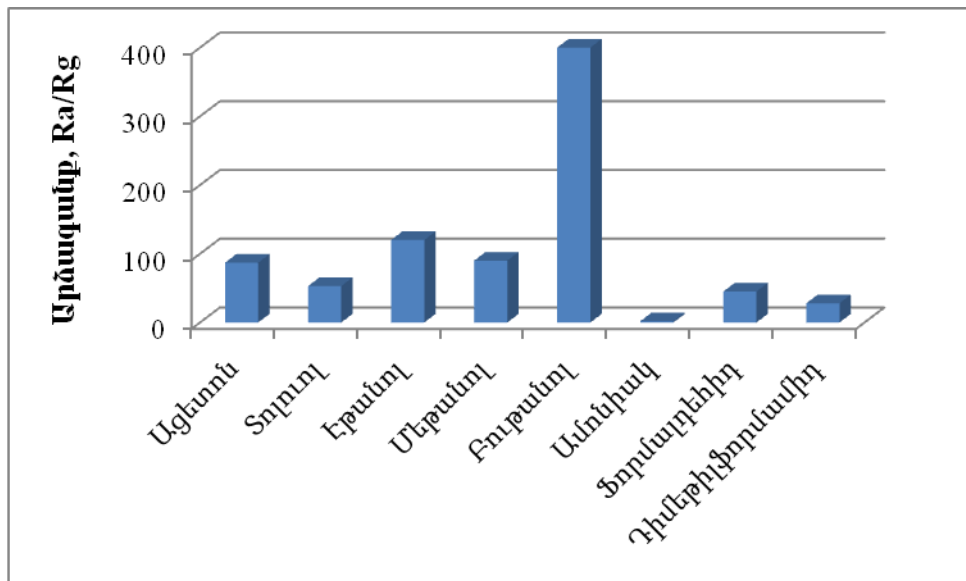
Նկար 31: 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ 1000 ppm կոնցենտրացիայով տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Ինչպես երևում է նկար 31-ից, 150°C աշխատանքային ջերմաստիճանում 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ 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 (նկար 32): Այս ջերմաստիճանում էթանոլի և մեթանոլի 1000 ppm կոնցենտրացիայով գոլորշիների առկայությամբ պայմանավորված սենսորների դիմադրությունը նվազում է համապատասխանաբար 2000 և 1000 անգամ:

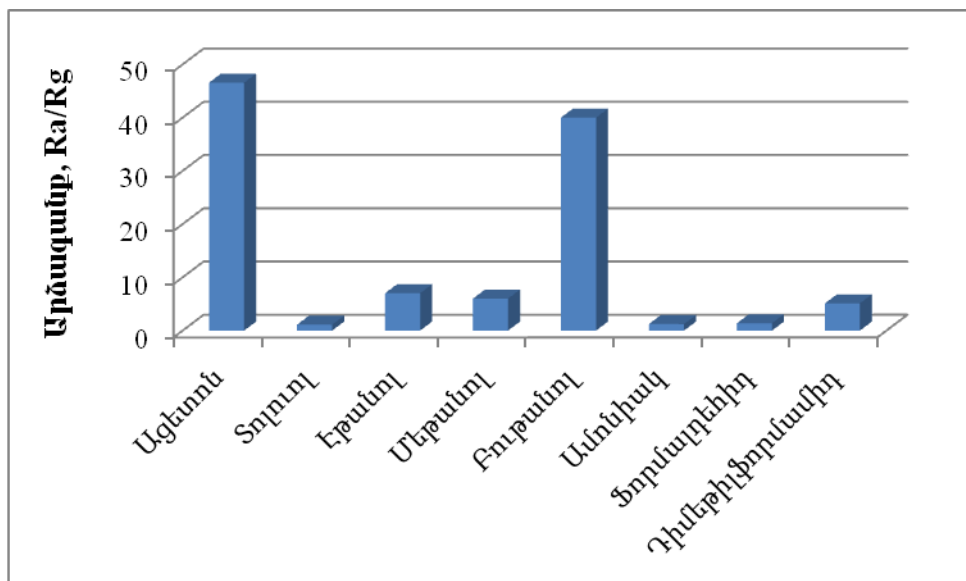


Նկար 32: 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ 1000 ppm կոնցենտրացիայով տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

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 ցույց է տալիս նկար 33-ի դիագրամը, 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սենսորները բարձր և սելեկտիվ զգայնություն են ցուցաբերում արդեն բութանոլի գոլորշու նկատմամբ ($R_a/R_g \approx 400$): 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում այս կառուցվածքները համեմատաբար ոչ բարձր, սակայն սելեկտիվ արձագանք են ցուցաբերում ացետոնի և բութանոլի գոլորշիների նկատմամբ (նկար 34):



Նկար 33: 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ 1000 ppm կոնցենտրացիայով տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:



Նկար 34: 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO₂ սենսորների՝ 1000 ppm կոնցենտրացիայով տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Այսպիսով, MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքների բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4 զանգվածային հարաբերակցությամբ նմուշները բարձր և միևնույն ժամանակ սելեկտիվ զգայնություն ցուցաբերում են ացետոնի և բութանոլի գոլորշիների նկատմամբ: Ի տարբերություն վերջիններիս՝ 1:200 զանգվածային հարաբերակցու-

թյամբ կառուցվածքները օժտված չեն լավ սելեկտիվությամբ՝ չնայած այն բանի, որ վերջիններս քննարկված գոլորշիների մեծամասնության նկատմամբ ցուցաբերում են ամենաբարձր արձագանքը: Սրանք համեմատաբար բարձր և սելեկտիվ զգայնություն ացետոնի, տոլուոլի և էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ ցուցաբերում են ավելի բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում: Եվ վերջապես սելեկտիվ զգայնություն մի շարք սպիրտային գոլորշիների մոտ տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում ցուցաբերում են 1:50 զանգվածային հարաբերակցությամբ կառուցվածքները: Զուգել տեխնոլոգիայով պատրաստված այս սենսորները աշխատանքային 150-300°C ջերմաստիճանային տիրույթի տարբեր ջերմաստիճաններում ցուցաբերում են ընտրողունակ զգայնություն տոլուոլի, էթանոլի, մեթանոլի, բութանոլի և ացետոնի գոլորշիների նկատմամբ: MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքների բաղադրիչների տարբեր զանգվածային հարաբերակցությամբ պատրաստված սենսորների տարբեր գոլորշիների նկատմամբ գազազգայուն հատկություններն ուսումնասիրելով՝ կարելի է եզրակացնել, որ նմուշներում բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների քանակի աճին զուգահեռ լավանում է սենսորների ընտրողունակությունը:

3.2 ZnO+1ատ.%La կառուցվածքների գազազգայուն հատկությունները

Ստորև ներկայացված են 80Նմ և 210Նմ հաստություններով ZnO+1ատ.%La կառուցվածքների գազազգայուն հատկությունները բենզինի գոլորշիների նկատմամբ: Այս կառուցվածքների ընտրողունակությունը նկարագրելու համար չափվել են նաև վերջիններիս արձագանքները տոլուոլի և դիքլորէթանի գոլորշիների նկատմամբ:

3.2.1 Բենզին

Ինչպես հայտնի է, բենզինը օգտագործվում է տարբեր ոլորտներում: Հիմնականում այն օգտագործվում է ավտոմեքենաներում՝ որպես վառելիք: Հետևաբար սելեկտիվ և բարձր զգայնությամբ բենզինի սենսորների անհրաժեշտությունը մեքենաներում հսկայական է: Սրանք պետք է շատ արագ կերպով արձագանքեն բենզինի արտահոսքին՝ ելնելով օդում բենզինի գոլորշու կոնցենտրացիայի քանակից [101,141]:

Բենզինը զգալի ազդեցություն կարող է թողնել նաև մարդու առողջության վրա: Մարդը կարող է ենթարկվել բենզինի ազդեցությանը՝ կուլ տալով այն, շնչելով նրա

գոլորշին, ինչպես նաև նրա և մաշկի կամ աչքերի հետ կոնտակտի միջոցով: Անվտանգության և առողջության պահպանման ազգային ինստիտուտը (NIOSH) բենզինը որակել է որպես քաղցկեղածին [142]:

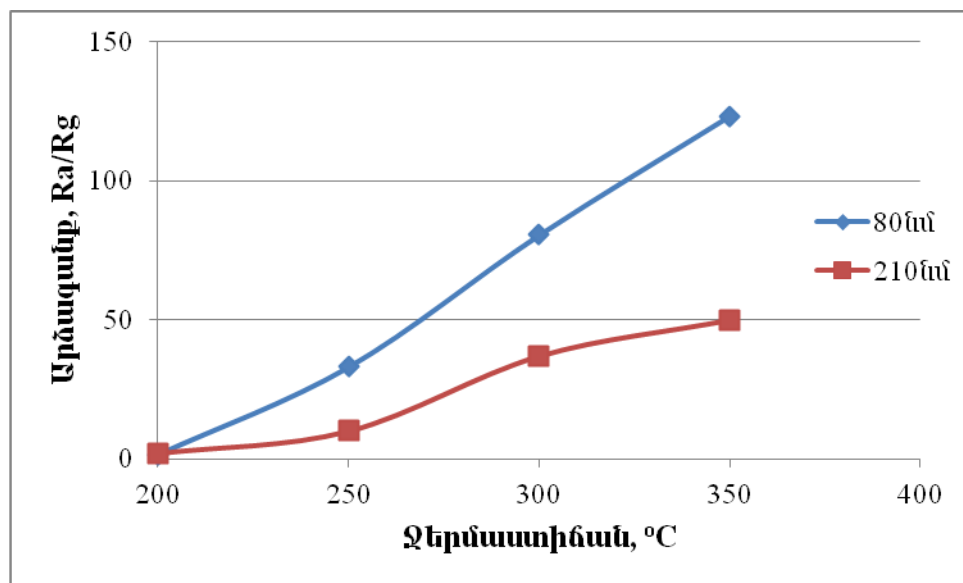
Ինչպես արդեն նշվել է նախորդ գլխում, ցինկի օքսիդի հիման վրա պատրաստված գազազգայուն թաղանթները ($\text{ZnO} + 1\text{ատ.}\%\text{La}$) ստացվել են նախապես պատրաստված կերամիկական թիրախից մագնետրոնային փոշեցրման միջոցով: Ստացված թաղանթների հաստությունները փոշեցրման 15 րոպե և 30 րոպե տևողության ընթացքում կազմել են համապատասխանաբար 80 և 210 նանոմետր:

$\text{ZnO} + 1\text{ատ.}\%\text{La}$ սենսորների զգայնությունը բենզինի՝ օդում 2000 ppm կոնցենտրացիայով գոլորշու նկատմամբ որոշելու համար չափումները կատարվել են 50-350°C աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթում, [143] աշխատանքում նկարագրված համակարգի միջոցով: 80 նանոմետր հաստությամբ թաղանթների զգայնության կախվածությունը բենզինի գոլորշու կոնցենտրացիայից որոշելու համար չափումներ կատարվել են ինչպես 1000 ppm, այնպես էլ 2000 ppm կոնցենտրացիաների առկայության պայմաններում: Ե՛վ 80նմ, և՛ 210նմ հաստությամբ կառուցվածքների սելեկտիվ հատկությունները պարզելու համար նույն աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթում չափվել են նաև տոլուոլի և դիքլորէթանի գոլորշիների նկատմամբ վերջիններիս արձագանքները [112]:

Նախ անրադառնանք օդում 2000 ppm կոնցենտրացիայով բենզինի գոլորշու նկատմամբ 80նմ և 210նմ հաստություններով կառուցվածքների արձագանքներին: Վերջիններիս փոփոխությունները, պայմանավորված աշխատանքային ջերմաստիճանի բարձրացմամբ, ցույց են տրված նկար 35-ում պատկերված կորերի միջոցով:

Ինչպես տեսնում ենք, 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սենսորները բենզինի գոլորշու նկատմամբ ցուցաբերում են շատ չնչին զգայնություն: Ինչպես ցույց են տվել չափման արդյունքները, այս ջերմաստիճանից ավելի ցածր աշխատանքային ջերմաստիճաններում և՛ 80նմ, և՛ 210նմ հաստություններով սենսորները չեն արձագանքում բենզինի գոլորշու առկայությանը: Աշխատանքային ջերմաստիճանի հետագա բարձրացմանը զուգահեռ կառուցվածքների արձագանքը բենզինի գոլորշու նկատմամբ սկսում է աճել: Սակայն, ինչպես տեսնում ենք նկար 35-ում, 80նմ

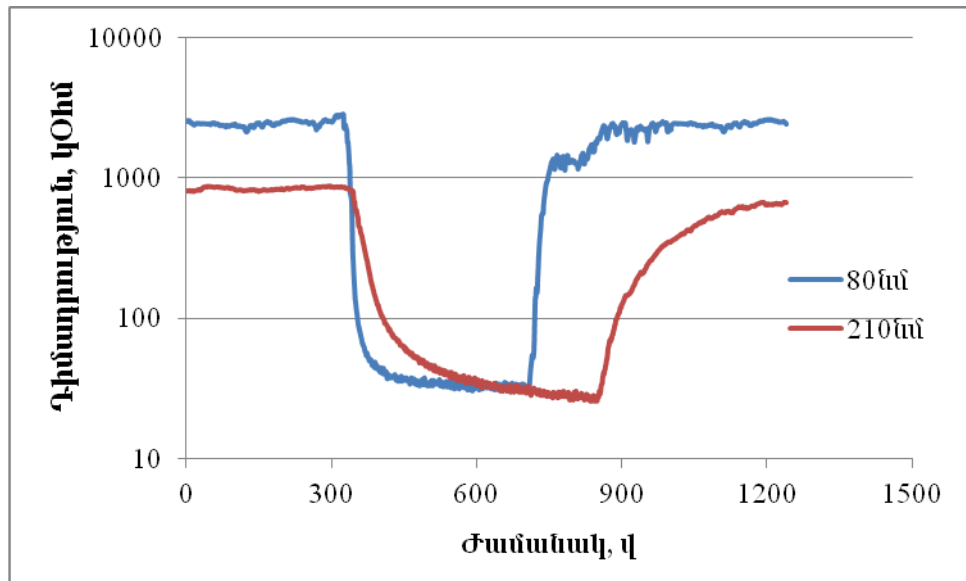
հաստությամբ սենսորների արձագանքը, բենզինի գոլորշու նկատմամբ ջերմաստիճանից կախված, աճում է շատ ավելի արագ, քան 210Նմ հաստությամբ կառուցվածքներինը: Ե՛վ հաստ, և՛ բարակ թաղանթները ամենամեծ արձագանքը բենզինի գոլորշու նկատմամբ ցուցաբերում են 350°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Սակայն, եթե այս աշխատանքային ջերմաստիճանում 210Նմ հաստությամբ սենսորների դիմադրությունը բենզինի գոլորշու առկայությամբ նվազում է մոտավորապես 50 անգամ, ապա 80Նմ հաստությամբ կառուցվածքների մոտ այն փոփոխվում է 2 կարգով ($R_a/R_g \approx 123$):



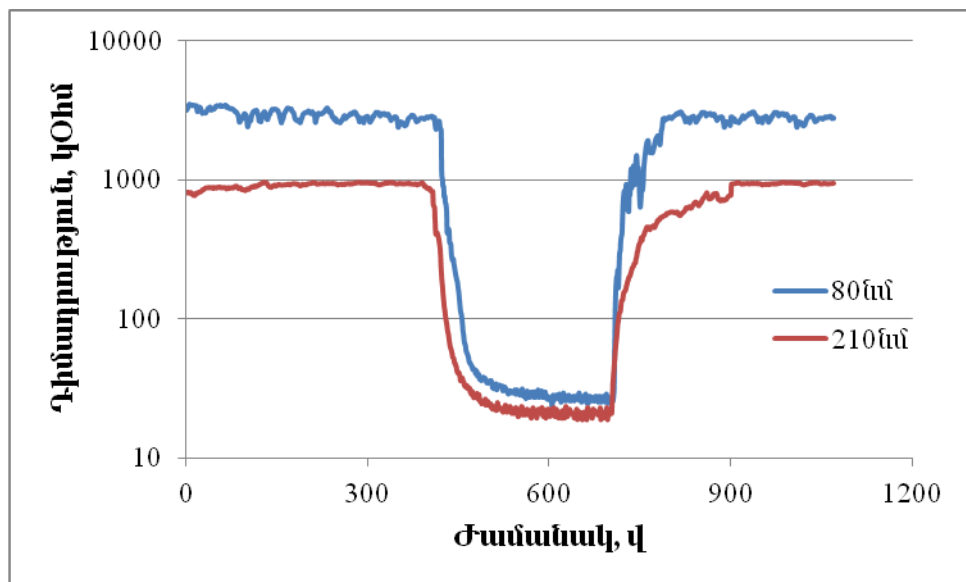
Նկար 35: 80Նմ և 210Նմ հաստություններով $ZnO + 1\text{ատ.}\%La$ սենսորների՝ բենզինի գոլորշու նկատմամբ արձագանքի կախվածությունը աշխատանքային ջերմաստիճանից:

Բենզինի գոլորշու ազդեցությամբ 80Նմ և 210Նմ հաստություններով կառուցվածքների դիմադրությունների փոփոխությունը ժամանակի ընթացում 300°C և 350°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում պատկերված են համապատասխանաբար նկարներ 36-ում և 37-ում: Ինչպես ցույց է տրված նկար 36-ում, 80Նմ հաստությամբ սենսորները, ի տարբերություն 210Նմ հաստությամբ կառուցվածքների, 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում ոչ միայն ցուցաբերում են ավելի լավ զգայնություն բենզինի գոլորշու նկատմամբ, այլ նաև օժտված են արձագանքման և վերականգնման ժամանակների ավելի կարճ տևողություններով: Ի տարբերություն վերը նշված դեպքի՝ պատկերը էապես փոխվում է 350°C

աշխատանքային ջերմաստիճանում: Ինչպես ցույց է տրված արդեն նկար 37-ում, և՛ հաստ, և՛ բարակ թաղանթներով սենսորներն օժտված են արձագանքման և վերականգնման ավելի կարճ ժամանակներով:



Նկար 36: 80նմ և 210 նմ հաստություններով ZnO + 1ատ.%La սենսորների՝ օդում 2000 ppm կոնցենտրացիայով բենզինի գոլորշու ազդեցությամբ էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:



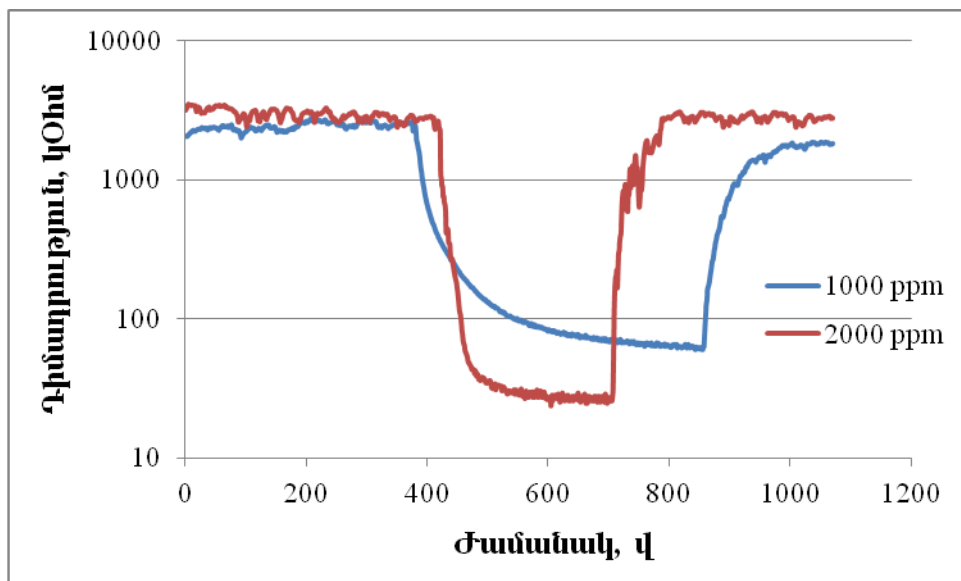
Նկար 37: 80նմ և 210 նմ հաստություններով ZnO + 1ատ.%La սենսորների՝ օդում 2000 ppm կոնցենտրացիայով բենզինի գոլորշու ազդեցությամբ էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում 350°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Այսպիսով, $\text{ZnO} + 1\text{ատ.}\%\text{La}$ կառուցվածքների 80Նմ հաստությամբ սենսորները չափվող բոլոր աշխատանքային ջերմաստիճաններում բենզինի գոլորշու նկատմամբ ցուցաբերում են ավելի բարձր զգայնություն, քան 210Նմ հաստությամբ նմուշները: Սակայն, ինչպես ցույց են տալիս 36 և 37 նկարները, և՛ բարակ, և՛ հաստ թաղանթներով սենսորները բենզինի գոլորշու ազդեցության ընթացքում ձեռք են բերում նույն կարգի դիմադրություն (ինչպես 300°C, այնպես էլ 350°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում): Եվ եթե հաշվի առնենք այն, որ 80Նմ հաստությամբ սենսորների դիմադրությունը բենզինի գոլորշու բացակայության ժամանակ շատ ավելի մեծ է, քան 210Նմ հաստությամբ սենսորներինը, ապա կարելի պնդել, որ հաստ և բարակ թաղանթներով սենսորների բենզինի գոլորշու նկատմամբ արձագանքների տարբերությունը պայմանավորված է միայն վերջիններիս՝ գոլորշու բացակայության ժամանակ ունեցած էլեկտրական դիմադրությունների տարբերությամբ: Հետևաբար ենթադրվում է, որ ցինկի օքսիդի հիման վրա պատրաստված այս գազային սենսորների աշխատանքը պայմանավորված է միայն սենսորների մակերևույթին տեղի ունեցող երևույթներով:

Այժմ տեսնենք, թե ինչպես են արձագանքում 80Նմ հաստությամբ սենսորները բենզինի գոլորշու ավելի փոքր կոնցենտրացիայի (1000 ppm) առկայության ժամանակ: 350°C աշխատանքային ջերմաստիճաններում 1000 ppm և 2000 ppm կոնցենտրացիաներով բենզինի գոլորշու ազդեցությամբ բարակ թաղանթների դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում բերված է ստորև պատկերված նկարում:

Ինչպես ցույց է տրված նկար 38-ում, սենսորների արձագանքը, ինչպես և սպասվում էր, փոքր կոնցենտրացիայով բենզինի գոլորշու նկատմամբ ավելի փոքր է: Բայց ի տարբերություն սրան՝ ավելի փոքր կոնցենտրացիայի առկայության ժամանակ մեծանում են 80Նմ հաստությամբ կառուցվածքների արձագանքման և վերականգնման ժամանակները: Սակայն, եթե վերականգնման ժամանակը աճում է ոչ զգալի կերպով, ապա արձագանքման ժամանակի փոփոխությունն անհամեմատ մեծ է: Տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում և՛ 80Նմ, և՛ 210Նմ հաստություններով սենսորների՝ բենզինի գոլորշու նկատմամբ արձագանքների չափումների, ինչպես նաև արձագանքման և վերականգնման ժամանակների հաշվարկների արդյունքները

բերված են աղյուսակներ 10-ում և 11-ում:



Նկար 38: 80նմ հաստությամբ ZnO + 1ատ.%La սենսորների՝ օդում տարբեր կոնցենտրացիաներով բենզինի գոլորշու ազդեցությամբ էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում 350°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Աղյուսակ 10: 80նմ հաստությամբ ZnO + 1ատ.%La բենզինի սենսորների բնութագրերը տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում գոլորշու 1000 ppm կոնցենտրացայի դեպքում:

Աշխատանքային ջերմաստիճան, °C	Արձագանք, R_a/R_g	Արձագանքման ժամանակ, վ	Վերականգնման ժամանակ, վ
200	1.4	305	370
250	6.22	250	350
300	21.7	60	200
350	42	50	105

Ինչպես երևում է աղյուսակից, աշխատանքային ջերմաստիճանի աճին զուգահեռ ոչ միայն մեծանում է սենսորների զգայնությունը բենզինի գոլորշու նկատմամբ, այլ նաև սկսում են նվազել արձագանքման և վերականգնման ժամանակները:

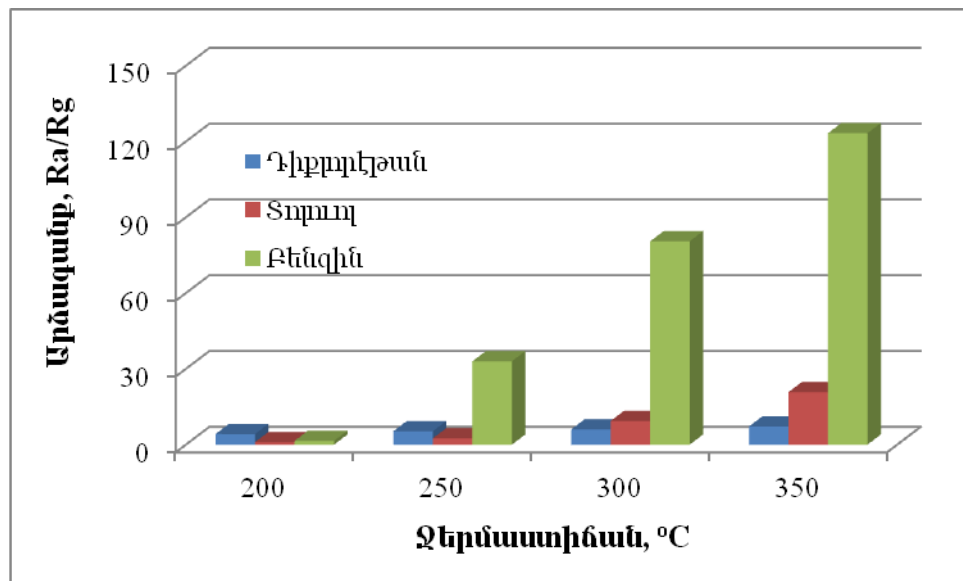
Աղյուսակ 11: 80Նմ և 210Նմ հաստություններով ZnO + 1ատ.%La բենզինի սենսորների բնութագրերը տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում գոլորշու 2000 ppm կոնցենտրացիայի դեպքում:

Աշխատանքային ջերմաստիճան, °C	ZnO + 1ատ.%La կառուցվածքների համապատասխան հաստությամբ նմուշներ	Արձագանք, R_a/R_g	Արձագանքման ժամանակ, վ	Վերականգնման ժամանակ, վ
200	80Նմ	1.5	85	220
	210Նմ	2	170	450
250	80Նմ	33	54	210
	210Նմ	10	150	400
300	80Նմ	80.5	24	90
	210Նմ	37	54	210
350	80Նմ	123.3	22	55
	210Նմ	50	41	125

Ինչպես ցույց է տրված աղյուսակ 11-ում, բենզինի գոլորշու նկատմամբ ամենալավ արձագանքը, ինչպես նաև արձագանքման և վերականգնման ամենակարճ ժամանակները, ցուցաբերում են 80Նմ հաստությամբ սենսորները: Եթե 350°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սրանց դիմադրությունը թիրախային գազի 1000 ppm կոնցենտրացիայի ազդեցությամբ նվազում է 50 վայրկյանում և ազդեցությունը վերացնելուց հետո վերադառնում իր նախնական արժեքին 105 վայրկյանում, ապա օդում 2000 ppm կոնցենտրացիայով բենզինի գոլորշու առկայության ժամանակ արձագանքման և վերականգնման ժամանակները կազմում են համապատասխանաբար 22վ և 55վ: Ինչ վերաբերում է 210Նմ հաստությամբ թաղանթներին, ապա չնայած սրանց դիմադրությունը գոլորշու ազդեցությամբ ավելի քիչ է փոփոխվում՝ այնուամենայնիվ վերջինիս փոփոխությունը տեղի է ունենում շատ ավելի դանդաղ, քան բարակ թաղանթներով կառուցվածքների մոտ:

Ինչպես հաստ, այնպես էլ բարակ թաղանթների ընտրողունակությունը նկարագրելու համար չափվել են նաև սենսորների արձագանքները տոլուոլի և

դիքլորէթանի գոլորշիների նկատմամբ 200-350°C աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթում: Տարբեր գոլորշիների նկատմամբ 80Նմ հաստությամբ նմուշների արձագանքների համեմատական կախվածությունը բերված է նկար 39-ում:

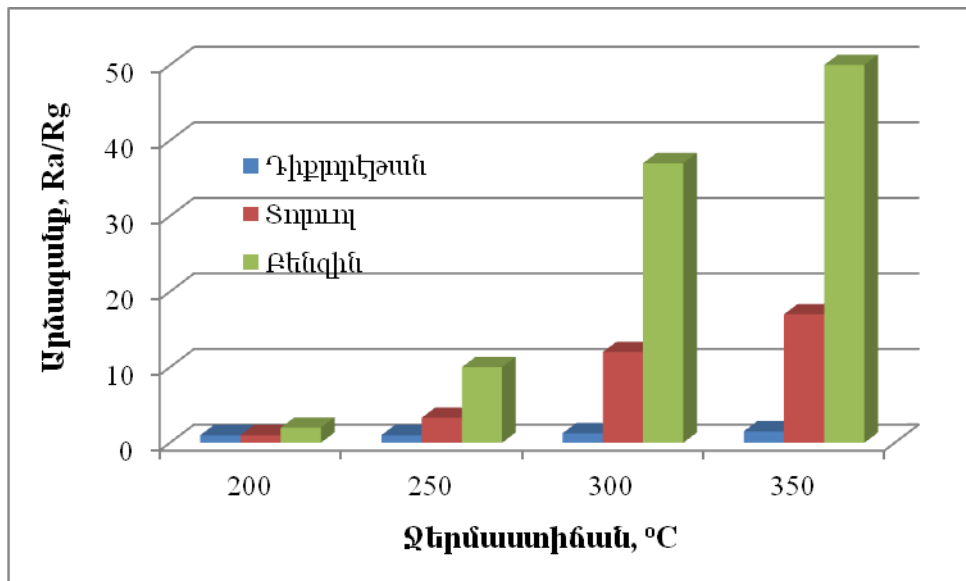


Նկար 39: Տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում 80Նմ հաստությամբ ZnO + 1ատ.%La սենսորների՝ օդում 2000 ppm կոնցենտրացիայով տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը:

Ինչպես երևում է նկար 39-ում, 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում 80Նմ հաստությամբ կառուցվածքները զգայնություն ցուցաբերում են միայն դիքլորէթանի գոլորշու նկատմամբ ($R_a/R_g \approx 4$): Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացմանը զուգահեռ սենսորների արձագանքը չափվող բոլոր գոլորշիների նկատմամբ սկսում է աճել: Սենսորների արձագանքը ոչ միայն բենզինի, այլ նաև տոլուոլի և դիքլորէթանի գոլորշիների նկատմամբ դառնում է մաքսիմալ 350°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Սակայն, քանի որ դիքլորէթանի և տոլուոլի գոլորշիների առկայությամբ այս աշխատանքային ջերմաստիճանում բարակ թաղանթների դիմադրությունը նվազում է համապատասխանաբար 7 և 20 անգամ (հիշեցնենք որ բենզինի գոլորշու առկայությամբ $R_a/R_g \approx 123$), ապա կարելի է ասել, որ բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում 80Նմ հաստությամբ ZnO+1ատ.%La սենսորները իրենցից ներկայացնում են բենզինի գոլորշու նկատմամբ բարձր և սելեկտիվ զգայնությամբ սենսորներ:

Նույն գոլորշիների նկատմամբ արդեն հաստ թաղանթների ցուցաբերած

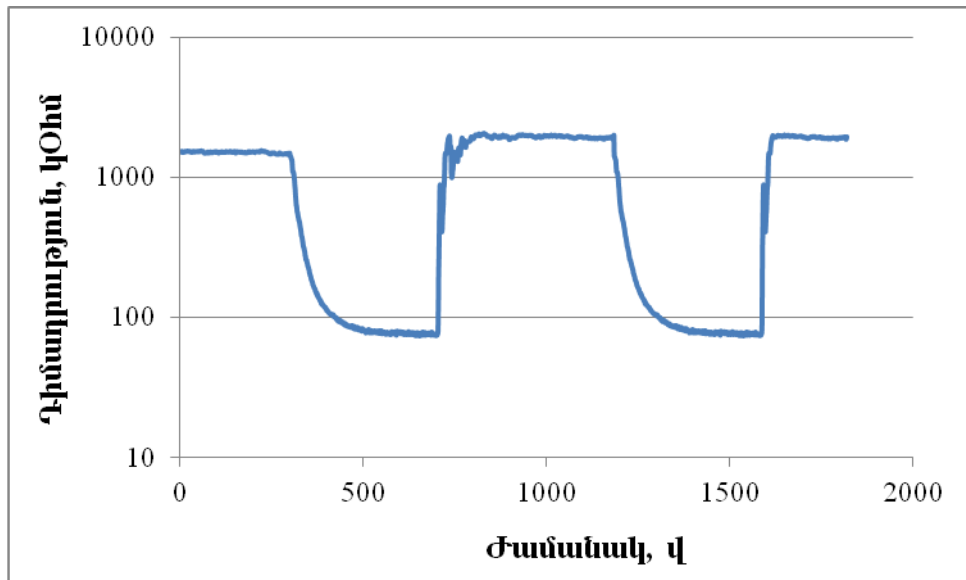
արձագանքների համեմատական կախվածությունը տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում բերված է նկար 40-ում պատկերված դիագրամում:



Նկար 40: Տարբեր աշխատանքային ջերմաստիճաններում 210Նմ հաստությամբ $ZnO + 1\text{ատ.}\%La$ սենսորների՝ օդում 2000 ppm կոնցենտրացիայով տարբեր գոլորշիների նկատմամբ արձագանքների համեմատական կախվածությունը:

Ինչպես տեսնում ենք, ի տարբերություն բարակ թաղանթներով սենսորների՝ 210Նմ հաստությամբ կառուցվածքները 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում գոլորշիներից և ոչ մեկի նկատմամբ զգայնություն գրեթե չեն ցուցաբերում: Բացի այդ, այս սենսորները ընդհանրապես չեն արձագանքում դիքլորէթանի գոլորշու առկայությանը հետազոտվող բոլոր աշխատանքային ջերմաստիճաններում: Ինչ վերաբերում է տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ ցուցաբերած արձագանքին, ապա ինչպես և բարակ թաղանթների դեպքում, այստեղ ևս ջերմաստիճանի աճին զուգահեռ վերջինս սկսում է աճել: Ամենաբարձր զգայնությունը տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ այս սենսորները ցուցաբերում են 350°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, երբ վերջիններիս դիմադրությունը գոլորշու առկայությամբ նվազում է 17 անգամ:

Այսպիսով, տոլուոլի գոլորշու նկատմամբ ևս ամենաբարձր զգայնությամբ օժտված են 80Նմ հաստությամբ կառուցվածքները 350°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Այս աշխատանքային ջերմաստիճանում բարակ թաղանթներով սենսորների դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում, պայմանավորված տոլուոլի գոլորշու պարբերաբար ազդեցությամբ, պատկերված է նկար 41-ում:



Նկար 41: 80նմ հաստությամբ ZnO + 1ատ.%La սենսորների՝ օդում 2000 ppm կոնցենտրացիայով տոլուոլի գոլորշու պարբերական ազդեցության ժամանակ էլեկտրական դիմադրության փոփոխությունը ժամանակի ընթացքում 350°C աշխատանքային ջերմաստիճանում:

Ինչպես ցույց է տրված նկար 41-ում, տոլուոլի գոլորշու ազդեցությամբ բարակ թաղանթներով սենսորների դիմադրությունը սկսում է նվազել, իսկ ազդեցությունը վերացնելուց հետո այն վերադառնում է իր նախնական արժեքին: Այս պրոցեսը տեղի է ունենում պարբերության յուրաքանչյուր փուլում: Բացի այդ, ինչպես երևում է նկարում, գոլորշու նկատմամբ սենսորների արձագանքման ժամանակը ավելի երկար է, քան վերականգնման ժամանակը: Այս կառուցվածքների արձագանքման և վերականգնման ժամանակները 350°C աշխատանքային ջերմաստիճանում կազմում են համապատասխանաբար 70վ և 20վ: Այս արժեքները լավագույնն են՝ համեմատած մյուս աշխատանքային ջերմաստիճաններում ինչպես հաստ, այնպես էլ բարակ ZnO+1ատ.%La սենսորների վրա կատարված չափումների արդյունքների հետ: Համեմատության համար նշենք, որ տոլուոլի՝ օդում 2000 ppm կոնցենտրացիայի առկայության ժամանակ բարակ կառուցվածքների արձագանքման և վերականգնման ժամանակները 300°C աշխատանքային ջերմաստիճանում կազմում են համապատասխանաբար 100վ և 36վ, իսկ հաստ թաղանթներով սենսորներինը 350°C աշխատանքային ջերմաստիճանում՝ համապատասխանաբար 80վ և 65վ:

Այսպիսով, ինչպես բենզինի, այնպես էլ տոլուոլի և դիքլորէթանի գոլորշիների նկատմամբ ավելի լավ զգայնությամբ օժտված են 80նմ հաստությամբ ZnO+1ատ.%La

կառուցվածքները: Սրանք, ի տարբերություն 210-նմ հաստությամբ սենսորների, օժտված են նաև արծազանքման և վերականգնման ավելի կարճ ժամանակներով: Ե՛վ հաստ, և՛ բարակ թաղանթներով կառուցվածքների գազազգայուն հատկությունները ավելի են ուժեղանում աշխատանքային ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ, և 350°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սենսորները ցուցաբերում են ուսումնասիրվող գոլորշիների նկատմամբ ամենաբարձր արծազանքները: Չնայած բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում $ZnO+1\text{ատ.}\%La$ սենսորների՝ բոլոր գոլորշիների նկատմամբ արծազանքների մեծացմանը՝ վերջիններիս կարելի է համարել բարձր և սելեկտիվ արծազանքով բենզինի գոլորշու սենսորներ, քանի որ բենզինի գոլորշու նկատմամբ սենսորների արծազանքները զգալի չափով ավելի մեծ են, իսկ արծազանքման և վերականգնման ժամանակները՝ ավելի փոքր մյուս գոլորշիների նկատմամբ սենսորների համապատասխան բնութագրիչներից:

Ինչ վերաբերում է այս կառուցվածքների գազազգայուն հատկություններին, ապա գազի նկատմամբ արծազանքը, ի տարբերություն ածխածնային նանոխողովակներով պատրաստված գազաին սենսորների, այս դեպքում պայմանավորված է միայն մետաղօքսիդային նանոմասնիկների և մակերևութային ադսորբցիայի կենտրոնների քանակով:

3.3 Համեմատություն

Փորձենք համեմատել վերջին տարիներին պատրաստված ագետոնի, տոլուոլի, բութանոլի, բենզինի, էթանոլի, ֆորմալդեհիդի և ամոնիակի գոլորշիների տարբեր գազային սենսորների բնութագրիչները այս աշխատանքում ներկայացված գազային սենսորների նույն բնութագրիչների հետ՝ պարզելու համար ներկայիս գազային սենսորների նկատմամբ վերջիններիս առավելությունն ու թերությունները: Այս աշխատանքում ներկայացված սենսորների՝ թիրախային գոլորշիների նկատմամբ ցուցաբերած լավագույն արդյունքները ներկայացված են աղյուսակ 12-ում, իսկ վերջին ժամանակներում տարբեր կիսահաղորդչային նյութերի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորների բնութագրերը՝ աղյուսակ 13-ում, որի շարունակությունը բերված է 103 և 104 էջերում:

Աղյուսակ 12: Այս աշխատանքում ներկայացված գազային սենսորների՝ թիրախային գոլորշիների նկատմամբ ցուցաբերած լավագույն արդյունքները:

Գազային սենսոր	Թիրախային գոլորշի	Աշխատանքային ջերմաստիճան °C	Արձագանք R_a/R_g	Կոնցենտրացիա ppm
MWCNTs/SnO ₂ (1:200)	ացետոն	200	1002	1000
	տոլուոլ	250	334	1000
	ամոնիակ	200	695	1000
	բութանոլ	200	1649	1000
MWCNTs/SnO ₂ (1:50)	էթանոլ	200	2000	1000
MWCNTs/SnO ₂ (1:4)	բութանոլ	200	3033	1000
	ֆորմալդեհիդ	200	130	1000
ZnO + 1ատ.%La (80նմ)	բենզին	350	123	2000

Աղյուսակ 13: Տարբեր նյութերի հիման վրա պատրաստված գազային սենսորների բնութագրերը:

Գազային սենսոր	Թիրախային գոլորշի	Աշխատանքային ջերմաստիճան °C	Արձագանք R_a/R_g	Կոնցենտրացիա ppm	Գրականություն
ZnO	ացետոն	500	290	50	[67]
	էթանոլ	500	108	50	[67]
ZnFe ₂ O ₄	ացետոն	200	150	1000	[68]
	էթանոլ	200	80	1000	[68]
Cu /WO ₃	ացետոն	300	6.5	20	[69]
Ni/SnO ₂	ացետոն	340	265.2	1000	[70]
WO ₃ nanotube	ացետոն	250	45	100	[71]
In ₂ O ₃	ացետոն	350	100	2000	[72]
	էթանոլ	350	35	1000	[72]
MWCNTs/SnO ₂	ացետոն	250	4000	300	[73]
	էթանոլ	250	7000	300	[73]
	տոլուոլ	200	1000	300	[73]
In /WO ₃	ացետոն	250	90	50	[74]
Fe ₂ O ₃	ացետոն	150	39	1000	[75]
	ֆորմալդեհիդ	150	42	1000	[75]
	բենզին	150	11	1000	[75]
CNTs/Fe ₂ O ₃	ացետոն	220	20	1000	[76]
ZnO/ SnO ₂	էթանոլ	400	128	400	[77]
ITO	տոլուոլ	220	35	1000	[78]
Cr/ITO	տոլուոլ	230	48	1000	[78]
MnO/ITO	տոլուոլ	180	80	1000	[78]
Pd/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	տոլուոլ	25	2.2	50	[79]
PANI	տոլուոլ	30	12.6	100	[80]

C-PANI	տողլուլ	30	8	100	[80]
Cu/ITO	տողլուլ	200	42	1000	[81]
ZnO	բութանոլ	320	25.4	100	[82]
	էթանոլ	320	24.3	100	[82]
Co/WO ₃	բութանոլ	200	232	1000	[83]
	ացետոն	200	122	1000	[83]
	տողլուլ	200	95	1000	[83]
	բենզին	200	37	1000	[83]
SnO ₂	բութանոլ	260	73	600	[84]
SnO ₂	բութանոլ	150	3300	400	[85]
Zn ₂ SnO ₄	տողլուլ	280	25	100	[86]
MWCNTs/SnO ₂	ֆորմալդեհիդ	250	5	50	[87]
	ացետոն	250	2	50	[87]
	մեթանոլ	250	2	50	[87]
Au/SnO ₂	ֆորմալդեհիդ	25	2.9	50	[88]
TiO ₂ UV	ֆորմալդեհիդ	25	40	5	[89]
SnO ₂	ֆորմալդեհիդ	330	60	100	[90]
CdO/In ₂ O ₃ -ի	ֆորմալդեհիդ	95	730	300	[91]
SnO ₂ nanowire	ֆորմալդեհիդ	270	2.45	10	[92]
Pd/SnO ₂	ամոնիակ	280	12	15	[93]
Pt/SnO ₂	ամոնիակ	160	25	200	[94]
NiV ₂ O ₆	ամոնիակ	120	92	100	[95]
β-Ga ₂ O ₃	ամոնիակ	30	350	50	[96]
PANI	ամոնիակ	25	39	50	[97]
CoWO ₄	ամոնիակ	120	50	1000	[98]
WO ₃ /Cr/Pt	ամոնիակ	225	110	75	[99]

Pt/SnO ₂	ամոնիակ	230	25	450	[100]
ZnO	բենզին	180	30	-	[101]
	ացետոն	360	31	-	[101]

Համեմատելով աղյուսակ 12-ում և աղյուսակ 13-ում բերված արդյունքները՝ տեսնում ենք, որ այս աշխատանքում ներկայացված սենսորներն ընդհանուր առմամբ ոչ միայն չեն զիջում ժամանակակից գազային սենսորներին, այլև որոշ դեպքերում նաև գերազանցում են վերջիններիս: Օրինակ՝ աղյուսակ 13-ում ներկայացված ացետոնի և էթանոլի գազային սենսորները հիմնականում աշխատում են շատ ավելի բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում, քան ռուֆենիումի կատալիզային շերտով պատված MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքները՝ մասնավորապես 1:200 զանգվածային հարաբերակցությամբ նմուշները: Հարկ է նշել նաև, որ MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքները ոչ միայն ացետոնի և էթանոլի, այլև այս աշխատանքում քննարկված բոլոր գոլորշիների (բացառությամբ տոլուոլի գոլորշու) նկատմամբ ամենաբարձր զգայնությունը ցուցաբերում են 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում: Ի տարբերություն ժամանակակից սենսորների՝ այս նանոկոմպոզիտային գազային սենսորների՝ թիրախային գազերի նկատմամբ արձագանքը ջերմաստիճանի հետագա բարձրացմանը զուգահեռ մոնոտոն չի մեծանում, այլ ընդհակառակը՝ սկսում է նվազել: Սա ևս հանդիսանում է այս սենսորների կարևոր առանձնահատկություններից մեկը:

Ի տարբերություն MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքների՝ ZnO+1ատ.%La բենզինի գազային սենսորների՝ թիրախային գոլորշիների նկատմամբ արձագանքը ջերմաստիճանի բարձրացմանը զուգահեռ մեծանում է: Սակայն 80նմ հաստությամբ այս կառուցվածքները բենզինի գոլորշու նկատմամբ ցուցաբերում են ավելի բարձր և սելեկտիվ զգայնություն, քան աղյուսակ 13-ում նշված ժամանակակից սենսորները:

Ինչ վերաբերում է սենյակային ջերմաստիճանում աշխատող գազային սենսորներին, ապա հարկ է նշել, որ չնայած այս կառուցվածքների այդ մեծ առավելությանը՝ սրանք օժտված են արձագանքման և վերականգնման շատ մեծ արժեքներով: Ի տարբերություն այս աշխատանքում ներկայացված ավելի բարձր աշխատանքային ջերմաստիճաններում աշխատող սենսորների, որոնց արձագանքման և վերականգնման ժամանակները տոլուոլի, ֆորմալդեհիդի և ամոնիակի գոլորշիների

Նկատմամբ վայրկյանների կարգի են՝ սենյակային ջերմաստիճաններում աշխատող ներկայիս գազային սենսորների արձագանքման և վերականգնման ժամանակները այս գոլորշիների նկատմամբ հասնում են մի քանի թուպեի, որն անընդունելի է գազային սենսորների աշխատանքի համար:

ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆ

Ստորև ներկայացված են ատենախոսության արդյունքներից բխող եզրակացություններն ու հետևությունները՝

- 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:
- Ռուֆենիումի կատալիզային շերտով պատված MWCNTs/SnO₂ 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:
- 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:
- MWCNTs/SnO₂ կառուցվածքներում բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների քանակության աճը հանգեցնում է սենսորների ընտրողունակության բարձրացմանը:

- Բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:50 զանազվածային հարաբերակցությամբ MWCNTs/SnO_2 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:
- MWCNTs/SnO_2 կառուցվածքներում ածխածնային նանոխողովակների քանակի էլ ավելի մեծացումը հանգեցնում է նրան, որ գազային սենսորները սկսում են շատ բարձր և սելեկտիվ զգայնություն ցուցաբերել միայն ացետոնի և բութանոլի գոլորշիների նկատմամբ: Եթե 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում բաղադրիչների համապատասխանաբար 1:4 զանազվածային հարաբերությամբ MWCNTs/SnO_2 կառուցվածքները զգայնություն են ցուցաբերում միայն բութանոլի գոլորշու նկատմամբ, ապա 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում սրանք արձագանքում են միայն ացետոնի առկայությանը:
- 80Նմ հաստությամբ $\text{ZnO}+1\text{ատ.}\%\text{La}$ 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:
- $\text{ZnO}+1\text{ատ.}\%\text{La}$ գազային սենսորների հաստությունը մեծացնելիս վերջիններիս զգայնությունը բենզինի, տոլուոլի և դիքլորէթանի գոլորշիների նկատմամբ ընկնում է:
- Այս աշխատանքում ներկայացված գազային սենսորների համեմատությունը վերջին տարիներին պատրաստված տարբեր կիսահաղորդչային գազային սենսորների հետ ցույց է տալիս, որ մեր կողմից պատրաստված սենսորները ացետոնի 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:

ԵՐԱԽՏԱԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆ

Խորին շնորհակալություն եմ հայտնում իմ գիտական ղեկավար, ակադեմիկոս Վլադիմիր Հարությունյանին՝ ատենախոսության կատարման ընթացքում անգնահատելի և բազմակողմանի օգնության համար:

Շնորհակալություն եմ հայտնում ԵՊՀ “Կիսահաղորդչային սարքերի և նանոտեխնոլոգիաների կենտրոնի” ողջ անձնակազմին բազմակողմանի օգնության համար:

Իմ առանձնակի շնորհակալությունն եմ հայտնում գիտաշխատողներ Զավեն Ադամյանին և Միքայել Ալեքսանյանին բազմակողմանի օգնության, համագործակցության և համատեղ աշխատանքի համար:

ՏՊԱԳՐՎԱԾ ԱՇԽԱՏԱՆՔՆԵՐԻ ՑՈՒՑԱԿ

- 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) 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.
- 5) З.Н. Адамян, А.Г. Саюнц, Э.А. Хачатрян, В.М. Арутюнян, Исследование нанокompозитных толсто пленочных сенсоров паров бутанола, Известия НАН РА, Физика, 2016, 51/2, 192-201.

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. D. Chen, S. Lei, Y. Chen, A single polyaniline nanofiber field effect transistor and its gas sensing mechanisms, *Sensors*, 2011, 11, 6509 – 6516.
2. A. Manzoli, C. Steffens, R.T. Paschoalin, A.A. Correa, W.F. Alves, F.L. Leite, P.S.P. Herrmann, Low-cost gas sensors produced by the graphite line-patterning technique applied to monitoring banana ripeness, *Sensors*, 2011, 11, 6425 – 6434.
3. Y.-C. Chang, H. Bai, S.-N. Li, C.-N. Kuo, Bromocresol green/mesoporous silica adsorbent for ammonia gas sensing via an optical sensing instrument, *Sensors*, 2011, 11, 4060 – 4072
4. N. Tamaekong, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, Flame-spray-made undoped zinc oxide films for gas sensing applications, *Sensors*, 2010, 10, 7863–7873.
5. V. M. Aroutiounian, A.Z. Adamyan, Z. N. Adamyan, Smoke sensor with overcoming of humidity cross sensitivity, *Sensors and Actuators B*, 2003, 93, 416-421.
6. M. E. Jenkin, K. C. Clemitshaw, Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer, *Developments in Environmental Sciences*, 2002, 1, 285-338.
7. F. Rock, N. Barsan, U. Weinmar, Electronic nose: Current status and future trends, *Chemical Reviews*, 2008, 93, 531-7.
8. K. Song, Q. Wang, Q. Liu, H. Zhang, Y. Cheng, A wireless electronic nose system using a Fe_2O_3 gas sensing array and least squares support vector regression, *Sensors*, 2011, 11, 485–505.
9. B. Bahraminejad, S. Basri, M. Isa, Z. Hambli, Real-time gas identification by analyzing the transient response of capillary-attached conductive gas sensor, *Sensors*, 2010, 10, 5359–5377.
10. K.-S. Kim, W.-H. Baek, J.-M. Kim, T.-S. Yoon, H.H. Lee, C.J. Kang, Y.-S. Kim, A nanopore structured high performance toluene gas sensor made by nanoimprinting method, *Sensors*, 2010, 10, 765–774.
11. S.M. Chou, L.G. Teoh, W.H. Lai, Y.H. Su, M.H. Hon, ZnO: Al thin film gas sensor for detection of ethanol vapor, *Sensors*, 2006, 6, 1420–1427.
12. V. M. Aroutiounian, Porous silicon gas sensors, *Semiconductor gas sensors*, 2013, 38, 408-430.
13. G.F. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions, Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring, *Sensors*, 2010, 10, 5469–5502.

14. R. Binions, Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring, *Semiconductor gas sensors*, 2013, 38, 433-466.
15. V. M. Aroutiounian, Metal oxide hydrogen, oxygen and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32, 1145-58.
16. V. M. Aroutiounian, A. Z. Adamyan, Z. N. Adamyan, A. H. Arakelyan, K. J. Touryan, J. A. Turner, Sol-gel derived thin-film semiconductor hydrogen gas sensor, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32, 4101-8.
17. Է. Մ. Ղազարյան, Ս. Գ. Պետրոսյան, կիսահաղորդչային նանոէլեկտրոնիկայի ֆիզիկական հիմունքները, ՌՀՀ հրատարակչություն, 2005, Երևան.
18. X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, A Survey on Gas Sensing Technology Sensors, 2012, 12, 9635-9665; doi:10.3390/s120709635
19. M.K. Sofian, M.E. Oussama, A.A. Imad, C.K. Marsha, Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection, *Sensors*, 2009, 9, 8158–8196.
20. A. Wisitsoraat, A. Tuantranont; E. Comini, G. Sberveglieri, W. Wlodarski, Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiOx doped TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, 2009, 517, 2775–2780.
21. B. М. Арутюнян, Газовые сенсоры на основе декорированных углеродных нанотрубок, *Известия НАН РА, Физика*, 2015, 50, 448-475.
22. Y. Battie, Coated and functionalised single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) as gas sensors, *Semiconductor gas sensors*, 2013, 38, 356-385.
23. V. M. Aroutiounian, Use of Metaloxide, Porous Silicon and Carbon Nanotube Gas Sensors for Safety and Security, in *Advanced Sensors for Safety and Security*, A. Vaseashta, S. Khudaverdyan, eds., NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, 2012, Chapter 9.
24. Г. Караян, Р. Асатрян, Моделирование экопроцессов и оптико-электронные исследование атмосферы, *Palmarium Academic Publ. Saarbrucken*, 2015, 101-104.
25. N. Barsan, M. Huebner, U. Weimar, Conduction mechanism in semiconducting metal oxide sensing films: impact on transduction, *Semiconductor gas sensors*, 2013, 38, 35-63.
26. V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Golovanov, Factors influencing the gas sensing characteristics of tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: understanding and possibilities of control, *Thin Solid Films*, 2001, 391 (1–2), 167–175.

- 27.V. Brinzari, G. Korotchenkov, S. Dmitriev, Teorotical study of semiconductor thin film gas sensitivity, *J. Electr. Technol.*, 2000, 33, 225–235.
- 28.G. Korotcenkov, Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches, *Sens. Actuators B: Chem.*, 2005, 107 (1), 209–232.
- 29.O. K. Varghese, C. A. Grimes, Metal Oxide Nanoarchitectures for Environmental Sensing, *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.*, 2004, 5, 505.
30. S. Capone, P. Siciliano, Gas sensors from nanostructured metal oxides, *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.*, 2004, 3, 769-804.
- 31.G. Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?, *Materials Science and Engineering B*, 2007, 139, 1–23.
- 32.A. Rothschild, A. Levakov, Y. Shapira, N. Ashkenasy, Y. Komem, Surface photovoltage spectroscopy study of reduced and oxidized nanocrystalline TiO₂ films, *Surf. Sci.*, 2003, 532–535, 456–460.
- 33.S. Sharma, M. Madou, A new approach to gas sensing with nanotechnology, *Philosophical transactions A*, 2012, Volume 370, 2448-2473.
- 34.N. Yamazoe, K. Shimano, Fundamentals of semiconductor gas sensors, *Semiconductor gas sensors*, 2013, 38, 3-34.
- 35.A. Z. Adamyan, Z. N. Adamyan, V. M. Aroutiounian, Study of sensitivity and response kinetics changes for SnO₂ thin-film hydrogen sensors, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, 34, 8438-8443.
- 36.S. P. Lee, Electrode materials and electrode-oxide interfaces in semiconductor gas sensors, *Semiconductor gas sensors*, 2013, 38, 64-114.
- 37.L. Madler, A. Roessler, S. F. Pratsinis, T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, and U. Weimar, Direct formation of highly porous gas-sensing films by in situ thermophoretic deposition of flame-made Pt/SnO₂ nanoparticles, *Sens. Actuators B*, 2006, 114, 283.
- 38.U.-S. Choi, G. Sakai, K. Shimano, and N. Yamazoe, Sensing properties of Au-loaded SnO₂-Co₃O₄ composites to CO and H₂, *Sens. Actuators B*, 2006, 107, 397.
- 39.O. Wurzing and G. Reinhardt, CO-sensing properties of doped SnO₂ sensors in H₂-rich gases, *Sens. Actuators B*, 2006, 103, 104.
- 40.J. Gong, Q. Chen, M. R. Lian, N. C. Liu, R. G. Stevenson, and F. Adami, Micromachined nanocrystalline SnO₂-H₂S sensor, silver doped, *Sens. Actuators B*, 2006, 114, 32.

41. M.S. Wagh, G.H. Jain, D.R. Patil, S.A. Patil, L.A. Patil, Surface customization of SnO₂ thick films using RuO₂ as a surfactant for the LPG response, *Sensors and Actuators B Chemical*, 2007, 122(2), 357-364.
42. V. A. Chaudhary, I. S. Mulla, K. Vijayamohanan, S. G. Hegde and D. Srinivas, Hydrocarbon Sensing Mechanism of Surface Ruthenated Tin Oxide: An In Situ IR, ESR, and Adsorption Kinetics Study, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 2565-2571.
43. V. E. Bochenkov, G. B. Sergeev, Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures, *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, 2010, 3, 31-52.
44. R. S. Niranjana, S. R. Sainkar, K. Vijayamohanan, I. S. Mulla, Ruthenium: tin oxide thin film as a highly selective hydrocarbon sensor, *Sensors and Actuators B*, 2002, 82, 82-88.
45. F. Mendoza, M.H. Dionne, M. Vladimir, E. Febus, B.R. Weiner, G. Morell, Room temperature gas sensor based on tin dioxide-carbon nanotubes composite films, *Sens. Actuators B*, 2014, 190, 227-233.
46. N. V. Hieu, L. T. B. Thuya, N. D. Chien, Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite, *Sens. Actuators B*, 2008, 129, 888-895.
47. P. Sudan, A. Züttel, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, P. Wenger, L. Schlapbach, Physisorption of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Carbon*, 2003, 41, 2377.
48. S. Majumdar, P. Nag, P. Sujatha Devi, Enhanced performance of CNT/SnO₂ thick film gas sensors towards Hydrogen, *Mater. Chem. Phys.*, 2014, 147, 79-85.
49. G. Korotcenkova, B.K. Choa, Review, Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey), *Sens. Actuators B*, 2011, 156, 527-538.
50. L. Zhao, M. Choi, H.-S. Kim, S.-H. Hong, The effect of multiwalled carbon nanotube doping on the CO gas sensitivity of SnO₂ -based nanomaterials, *Nanotechnology*, 2007, 18, 445501, 5pp.
51. J. Gong, J. Sun, Q. Chen, Micromachined sol-gel carbon nanotube/SnO₂ nanocomposite hydrogen sensor, *Sens. Actuators B Chem.*, 2008, 130, 829-835.
52. J. Kong, Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science*, 2000, 287 (5453), 622-625.

- 53.S. B. Naghadeh, S. Vahdatifar, Y. Mortazavi, A. A. Khodadadi, A. Abbasi, Functionalized MWCNTs effects on dramatic enhancement of MWCNTs/SnO₂ nanocomposite gas sensing properties at low temperatures, *Sensors and Actuators B*, 2016, 223, 252–260.
- 54.T.-Y. Yang, H.-M. Lin, B.-Y. Wei, C.-Y. Wu, C.-K. Lin, UV enhancement of the gas sensing properties of nano-TiO₂, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2003, 4, 48-54.
- 55.S. Mishra, C. Ghanshyam, N. Ram, R.P. Bajpai, R.K. Bedi, Detection mechanism of metal oxide gas sensor under UV radiation, *Sens. Actuators B*, 2004, 97, 387–390.
- 56.A. Helwig, G. Muller, M. Eickhoff, G. Sberveglieri, Dissociative gas sensing at metal oxide surfaces, *IEEE Sensors J.*, 2007, 7, 1675–1679.
- 57.Y. Gui, S. Li, J. Xu, C. Li, Study on TiO₂ -doped ZnO thick film gas sensors enhanced by UV light at room temperature, *Microelectron. J.*, 2008, 39, 1120–1125.
- 58.E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, G. Sberveglieri, Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide sensors, *Sens. Actuators B*, 2000, 65, 260–263.
- 59.A. Giberti, C. Malagù, V. Guidi, WO₃ sensing properties enhanced by UV illumination: An evidence of surface Effect, *Sens. Actuators B*, 2012, 165, 59–61.
60. J. Herran, O. Fernández-González, I. Castro-Hurtado, T. Romero, G. Ga Mandayo, E. Castano, Photoactivated solid-state gas sensor for carbon dioxide detection at room temperature, *Sens. Actuators B*, 2010, 149, 368–372.
- 61.E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, UV light activation of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperatures, *Sens. Actuators B*, 2001, 78, 73–77.
- 62.G. Korotcenkov, B.K. Cho, Engineering approaches for the improvement of conductometric gas sensor parameters Part 1. Improvement of sensor sensitivity and selectivity (short survey), *Sensors and Actuators B*, 2013, 188, 709– 728.
- 63.T. Kerdcharoen, C. Wongchoosuk, Carbon nanotube and metal oxide hybrid materials for gas sensing, *Semiconductor gas sensors*, 2013, 38, 386-407.
- 64.G. Korotcenkov, Gas response control through structural and chemical modifications of metal oxide films: State of the art and approaches, *Sens. Actuators B*, 2005, 107, 209–232.
- 65.C. Pijolat, J.P. Viricelle, G. Tournier, P. Montmeat, Application of membranes and filtering films for gas sensors improvements, *Thin Solid Films*, 2005, 490, 7–16.

66. M. Schweizer-Berberich, S. Strathmann, W. Gopel, R. Sharma, A. Peyre-Lavigne, Filters for tin dioxide CO gas sensors to pass the UL2034 standard, *Sens. Actuators B*, 2000, 66, 34–36.
67. D. Zappa, E. Comini and G. Sberveglieri, Thermally oxidized zinc oxide nanowires for use as chemical sensors, *Nanotechnology*, 2013, 24, 444008 (8pp), doi:10.1088/0957-4484/24/44/444008
68. X. Zhou, J. Liu, C. Wang, P. Sun, X. Hu, X. Li, K. Shimano, N. Yamazoe, G. Lu, Highly sensitive acetone gas sensor based on porous ZnFe_2O_4 nanospheres, *Sensors and Actuators B*, 2015, 206, 577–583.
69. X. Bai, H. Ji, P. Gao, Y. Zhang, X. Sun, Morphology, phase structure and acetone sensitive properties of copper-doped tungsten oxide sensors, *Sensors and Actuators B*, 2014, 193, 100–106.
70. J.P. Cheng, B.B. Wang, M.G. Zhao, F. Liu, X.B. Zhang, Nickel-doped tin oxide hollow nanofibers prepared by electrospinning for acetone sensing, *Sensors and Actuators B*, 2014, 190, 78–85.
71. X. Chi, C. Liu, L. Liu, Y. Li, Z. Wang, X. Bo, L. Liu, C. Su, Tungsten trioxide nanotubes with high sensitive and selective properties to acetone, *Sensors and Actuators B*, 2014, 194, 33–37.
72. K. Inyawilert, A. Wisitsora-at, A. Tuantranont, P. Singjai, S. Phanichphant, C. Liewhiran, Ultra-rapid VOCs sensors based on sparked- In_2O_3 sensing films, *Sensors and Actuators B*, 2014, 192, 745–754.
73. S. Ahmadnia-Feyzabad, A. A. Khodadadi, M. Vesali-Naseh, Y. Mortazavi, Highly sensitive and selective sensors to volatile organic compounds using MWCNTs/ SnO_2 , *Sensors and Actuators B*, 2012, 166–167, 150–155.
74. S.B. Upadhyay, R.K. Mishra, P.P. Sahay, Enhanced acetone response in co-precipitated WO_3 nanostructures upon indium doping, *Sensors and Actuators B*, 2015, 209, 368–376.
75. X. Gou, G. Wang, J. Park, H. Liu and J. Yang, Monodisperse hematite porous nanospheres: synthesis, characterization, and applications for gas sensors, *Nanotechnology*, 2008, 19, 125606 (7pp), doi:10.1088/0957-4484/19/12/125606.
76. Q. Tan, J. Fang, W. Liu, J. Xiong and W. Zhang, Acetone Sensing Properties of a Gas Sensor Composed of Carbon Nanotubes Doped With Iron Oxide Nanopowder, *Sensors*, 2015, 15, 28502–28512, doi:10.3390/s151128502.

77. T. Tharsika, A. S. M. A. Haseeb, Sheikh A. Akbar, Mohd Faizul Mohd Sabri and Wong Yew Hoong, Enhanced Ethanol Gas Sensing Properties of SnO₂-Core/ZnO-Shell Nanostructures, *Sensors*, 2014, 14, 14586-14600, doi:10.3390/s140814586.
78. V.S. Vaishnav, S.G. Patel, J.N. Panchal, Development of ITO thin film sensor for detection of benzene, *Sensors and Actuators B*, 2015, 206, 381–388.
79. K.-S. Kim, W.-H. Baek, J.-M. Kim, T.-S. Yoon, H. H. Lee, C. J. Kang and Y.-S. Kim, A Nanopore Structured High Performance Toluene Gas Sensor Made by Nanoimprinting Method, *Sensors*, 2010, 10, 765-774, doi:10.3390/s100100765.
80. M. Parmar, C. Balamurugan and D.-W. Lee, PANI and Graphene/PANI Nanocomposite Films — Comparative Toluene Gas Sensing Behavior, *Sensors*, 2013, 13, 16611-16624, doi:10.3390/s131216611.
81. V.S. Vaishnav, S.G. Patel, J.N. Panchal, Development of indium tin oxide thin film toluene sensor, *Sensors and Actuators B*, 2015, 210, 165–172.
82. J. Huang, Y. Wu, C. Gu, M. Zhai, K. Yu, M. Yang, J. Liu, Large-scale synthesis of flowerlike ZnO nanostructure by a simple chemical solution route and its gas-sensing property, *Sensors and Actuators B*, 2010, 146, 206–212.
83. X. Shen, G. Wang, D. Wexler, Large-scale synthesis and gas sensing application of vertically aligned and double-sided tungsten oxide nanorod arrays, *Sensors and Actuators B*, 2009, 143, 325–332.
84. H. Teterycz, P. Halek, K. Wiśniewski, G. Halek, T. Kozlecki and I. Polowczyk, Oxidation of Hydrocarbons on the Surface of Tin Dioxide Chemical Sensors, *Sensors*, 2011, 11, 4425-4437, doi:10.3390/s110404425.
85. H. Wang, Y. Qu, H. Chen, Z. Lin, K. Dai, Highly selective n-butanol gas sensor based on mesoporous SnO₂ prepared with hydrothermal treatment, *Sensors and Actuators B*, 2014, 201, 153–159.
86. L. Wang, T. Zhou, R. Zhang, Z. Lou, J. Deng, T. Zhang, Comparison of toluene sensing performances of zinc stannate with different morphology-based gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 2016, 227, 448–455.
87. J. Wang, L. Liu, S.-Y. Cong, J.-Q. Qi, B.-K. Xu, An enrichment method to detect low concentration formaldehyde, *Sensors and Actuators B*, 2008, 134, 1010–1015.
88. F.-C. Chung, R.-J. Wu, F.-C. Cheng, Fabrication of a Au@SnO₂ core-shell structure for gaseous formaldehyde sensing at room temperature, *Sensors and Actuators B*, 2014, 190, 1–7.

89. X. Li, X. Li, J. Wang, S. Lin, Highly sensitive and selective room-temperature formaldehyde sensors using hollow TiO₂ microspheres, *Sensors and Actuators B*, 2015, 219, 158–163.
90. K. Xu, D. Zeng, S. Tian, S. Zhang, C. Xie, Hierarchical porous SnO₂ micro-rods topologically transferred from tin oxalate for fast response sensors to trace formaldehyde, *Sensors and Actuators B*, 2014, 190, 585–592.
91. T. Chen, Q. J. Liu, Z. L. Zhou, Y. D. Wang, The fabrication and gas-sensing characteristics of the formaldehyde gas sensors with high sensitivity, *Sensors and Actuators B*, 2008, 131, 301–305.
92. I. Castro-Hurtado, J. Herrán, G. G. Mandayo, E. Castaño, SnO₂ -nanowires grown by catalytic oxidation of tin sputtered thin films for formaldehyde detection, *Thin Solid Films*, 2012, 520, 4792–4796.
93. R. Triantafyllopoulou, X. Illa, O. Casals, S. Chatzandroulis, C. Tsamis, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, Nanostructured oxides on porous silicon microhotplates for NH₃ sensing, *Microelectronic Engineering*, 2008, 85, 1116–1119.
94. Y.-D. Wang, X.-H. Wu, Q. Su, Y.-F. Li, Z.-L. Zhou, Ammonia-sensing characteristics of Pt doped SnO₂ materials, *Solid-State Electronics*, 2011, 45, 347–350.
95. C. Balamurugan, D.-W. Lee, A selective NH₃ gas sensor based on mesoporous p-type NiV₂O₆ semiconducting nanorods synthesized using solution method, *Sensors and Actuators B*, 2014, 192, 414–422.
96. R. Pandeewari, B.G. Jeyaprakash, High sensing response of β-Ga₂O₃ thin film towards ammonia vapours: Influencing factors at room temperature, *Sensors and Actuators B*, 2014, 195, 206–214.
97. C. V. Tuan, M. A. Tuan, N. V. Hieu, T. Trung, Electrochemical synthesis of polyaniline nanowires on Pt interdigitated microelectrode for room temperature NH₃ gas sensor application, *Curr. Appl. Phys.*, 2012, 12, 1011–1016.
98. Q. Diao, F. Yang, C. Yin, J. Li, S. Yang, X. Liang, G. Lu, Ammonia sensors based on stabilized zirconia and CoWO₄ sensing electrode, *Solid State Ionics*, 2012, 225, 328–331.
99. M. D'Arienzo, L. Armelao, C.M. Mari, S. Polizzi, R. Ruffo, R. Scotti, F. Morazzon, Macroporous WO₃ thin films active in NH₃ sensing: role of the hosted Cr isolated centers and Pt nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 5296–5304.
100. Md. Shahabuddin, A. Sharma, J. Kumar, M. Tomar, A. Umar, V. Gupta, Metal clusters activated SnO₂ thin film for low level detection of NH₃ gas, *Sensors and Actuators B*, 2014, 194, 410–418.

101. H. Fan, X. Jia, Selective detection of acetone and gasoline by temperature modulation in zinc oxide nanosheets sensors, *Solid-State Ionics*, 2011, 192, 688-692.
102. S. Shukla, S. Seal, L. Ludwig, C. Parish, Nanocrystalline indium oxide-doped tin oxide thin film as low temperature hydrogen sensor, *Sensors and Actuators B*, 2004, 97, 256-265.
103. А. З. Адамян, З. Н. Адамян, В. М. Арутюнян, Золь-Гель технологии получения чувствительных к водороду тонких пленок, *Международный научный журнал альтернативная энергия и экология АЭЭ*, 2006, 8, 40.
104. H. Hayashi and Y. Hakuta, Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water, *Materials*, 2010, 3, 3794-3817, doi:10.3390/ma3073794.
105. Մ. Ս. Ալեքսանյան, Գազային սենսորների համար հեռանկարային կիսահաղորդչային նյութերի ստացումը և ուսումնասիրումը, 2011.
106. P. J. Kelly and R. D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, 2000, 56, 159-172.
107. J. G. Han, Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma Diagnostics, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, 42, 043001-1-043001-16.
108. G. Brauer, B. Szyszka, M. Vergohl and R. Bandorf, Magnetron sputtering- Milestones of 30 years, *Vacuum*, 2010, 84, 1354-1359.
109. 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.
110. E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, L. Thien-Nga, Cs. Mikó, R. Gáal, L. Forró, CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 378, 9-17.
111. A. Magrez, J. W. Seo, R. Smajda, M. Mionić, L. Forró, Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth, *Materials*, 2010, 3, 4871-4891.
112. 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.

113. A.Z. Adamyan, Software-programmable setup for gas sensors parameters measurements, *Izvestiya NAN RA and GIUA, Tekhnicheskie nauki*, LIX, 2006, 1, 155-160.
114. X. Bai, H. Ji, P. Gao, Y. Zhang, X. Sun, Morphology, phase structure and acetone sensitive properties of copper-doped tungsten oxide sensors, *Sensors and Actuators B*, 2014, 193, 100-106.
115. 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
116. G. T. Ang, G. H. Toh, M. Z. Abubakar, A. Z. Abdullah, M. R. Othman, High sensitivity and fast response SnO₂ and La-SnO₂ catalytic pellet sensors in detecting volatile organic compounds, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2011, 89, 186–192.
117. L. Kopelovich, A. L. Perez, N. Jacobs, E. Mendelsohn, J. J. Keenan, Screening-level human health risk assessment of toluene and dibutyl phthalate in nail lacquers, *Food and Chemical Toxicology*, 2015, 81, 46-53.
118. M. Yücel, Michael T., M. Walterfang, D. I. Lubman, Toluene misuse and long-term harms: A systematic review of the neuropsychological and neuroimaging literature, *Neuroscience and Biobehavioral Reviews*, 2008, Volume 32 Issue 5, 910-926.
119. M. N. Indang, A. S. Abdulamir, A. A. Bakar, A. B. Salleh, Y. H. Lee, Y. N. Azah, A review: methods of determination of health-endangering formaldehyde in diet, *Research Journal of Pharmacology*, 2009, Vol. 3 No. 2, 31-47.
120. T. Salthammer, S. Mentese, R. Marutzky, Formaldehyde in the indoor environment, *Chemical Reviews*, 2010, Vol. 110 No. 4, 2536-2572.
121. International Agency for Research on Cancer, IARC classifies formaldehyde as carcinogenic to humans, Press release. June15, 2004, accessed: 2015 09-09, URL: <http://www.iarc.fr/en/mediacentre/pr/2004/pr153.html>.
122. X.L. Huang, N.T. Hu, R.G. Gao, Y. Yu, Y.Y. Wang, Z. Yang, E. Siu-Wai Kong, H. Wei, Y.F. Zhang, Reduced graphene oxide–polyaniline hybrid: preparation, characterization and its applications for ammonia gas sensing, *Journal of Material Chemistry*, 2012, 22, 22488–22495.
123. B. Timmer, W. Olthuis, A.V. Berg, Ammonia sensors and their applications a review, *Sens. Actuators B*, 2005, 107, 666–677.
124. C.F. Chyba, Countering the early faint sun, *Science*, 2010, 328, 1238.

125. W. Ament, J. R. Huizenga, E. T. Kort, Respiratory ammonia output and blood ammonia concentration during incremental exercise, *J. Sports Med.*, 1999, 20, 71.
126. Q. Ameer, S. B. Adeloju, Polypyrrole-based electronic noses for environmental and industrial analysis, *Sens. Actuators B*, 2005, 106, 541.
127. S. Ampuero, J. O. Bosset, The electronic nose applied to dairy products: a review, *Sens. Actuators B*, 2003, 94, 1.
128. M. E. Webber, T. M. Donald, M. B. Pushkarsky C. K. N Patel, Y. Zhao, N. Marcillac, F. M. Mitloehner, Agricultural ammonia sensor using diode lasers and photoacoustic spectroscopy, *Meas. Sci. Technol.*, 2005, 16, 1547.
129. N. Docquier, S. Candel, Combustion control and sensors: a review, *Energy Combust Sci.*, 2002, 28, 107.
130. C. Redlich, W. S. Beckett, J. Sparer, K. W. Barwick, C. A. Riely, H. Miller, S. L. Sigal, S. L. Shalat, M. R. Cullen, Liver disease associated with occupational exposure to the solvent dimethylformamide, *Annals of Internal Medicine*, 1988, 108 (5), 680–686, doi:10.7326/0003-4819-108-5-680.
131. E. Lausund, Anaerobic digestion: biodegradability and biogas production of model wastes, Norwegian University of Science and Technology, 2014.
132. J. Tchoumtchoua, O. R. Mouchili, S. B. Ateba, S. Zingue, M. Halabalaki, J. C. Mbanya, A.-L. Skaltsounis, D. Njamen, Safety assessment of the methanol extract of the stem bark of *Amphimas pterocarpoides* Harms: Acute and subchronic oral toxicity studies in Wistar rats, *Toxicology Reports*, 2014, Volume 1, 877-884.
133. N. Permpalung, W. Cheungpasitporn, D. Chongnarungsin, T.M. Hodgdon, Bilateral putaminal hemorrhages: serious complication of methanol intoxication, *N Am J Med Sci.*, 2013, 5 (10), 623-628, doi:10.4103/1947-2714.120804.PMC 3842708.PMID 24350079.
134. C.-F. Fong, C.-L. Dai, C.-C. Wu : Fabrication and Characterization of a Micro Methanol Sensor Using the CMOS-MEMS Technique : *Sensors*, 2015, 15, 27047-27059, doi:10.3390/s151027047.
135. B. Matjaz, T. Pezdir, H. Mozina, M. Možina, and M. Brvar, Butanol ingestion in an airport hangar, *Human & experimental toxicology*, 2006, 25, 195-197.
136. З.Н. Адамян, А.Г. Саюнц, Э.А. Хачатрян, В.М. Арутюнян, Исследование нанокompозитных толсто пленочных сенсоров паров бутанола, *Известия НАН РА, Физика*, 2016, 51/2, 192-201.

137. V.M. Aroutiounian, A.Z. Adamyan, E.A. Khachaturyan, Z.N. Adamyan, K. Hernadi, Z. Pallai, Z. Nemeth, L. Forro, A. Magrez, E. Horvath, Study of the surface-ruthenated SnO₂/MWCNTs nanocomposite thick-film gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 2013, 177, 308–315.
138. M. L. Y. Sin, G. C. T. Chow, G. M. K. Wong, W. J. Li, P. H. W. Leong and K. W. Wong, Ultralow-power alcohol vapor sensors using chemically functionalized multiwalled carbon nanotubes, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2007, vol. 6 no. 5, 571–577.
139. I. Hafaiedh, W. Elleuch, P. Clement, E. Liobet, A. Abdelghani, Multi-walled carbon nanotubes for volatile organic compound detection, *Sensors and Actuators B*, 2013, 182, 344– 350.
140. 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.
141. A.S. Poghosian, H.V. Abovian, V.M. Aroutiounian, Selective petrol vapour sensor based on an Fe₂O₃ thin film, *Sensors and Actuators B*, 1994, 18, 155-157, doi:10.1016/0925-4005(94)87075-6.
142. W. Yinhui, Z. Rong, Q. Yanhong, P. Jianfei, L. Mengren, L. Jianrong, W. Yusheng, H. Min, S. Shijin, The impact of fuel compositions on the particulate emissions of direct injection gasoline engine, *Fuel*, 2016, Volume 166 15, 543-552.
143. V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, E.A Khachaturyan, G.E. Shahnazaryan, M.S. Aleksanyan, L. Forro, A. Magrez, K. Hernadi, Z. Nemeth, Manufacturing and investigations of i-butane sensor made of SnO₂/multiwall-carbon-nanotube nanocomposite, *Sensors and Actuators B*, 2012, 173, 890-896, doi: 10.1016/j.snb.2012.04.039