

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ
ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ ՌԱՖԱՅԵԼ ՎԱՂԻՆԱԿԻ

ՆԱՆՈԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԳԱԶԱՅԻՆ ՍԵՆՍՈՐՆԵՐ

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

ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ - 2014

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ОГАНЕСЯН РАФАЕЛ ВАГИНАКОВИЧ

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников»

ЕРЕВАН - 2014

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Երևանի պետական համալսարանում (ԵՊՀ):

Գիտական ղեկավար՝

Ֆիզ. -մաթ. գիտ. թեկնածու

Վ.Մ. Առաքելյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսները՝

Ֆիզ. -մաթ. գիտ. դոկտոր

Հ.Ս. Կարայան

տեխ. գիտ. թեկնածու

Գ.Ե. Այվազյան

Առաջատար կազմակերպություն՝

Հայաստանի պետական

ճարտարագիտական

համալսարան

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2014թ. հունիսի 28 –ին, ժամը 14:00 –ին, Երևանի պետական համալսարանի 049 մասնագիտական խորհրդի նիստում (հասցեն՝ 0025, ք. Երևան, Ա. Մանուկյան փ., 1):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ԵՊՀ գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է 2014 թ. –ի մայիսի 27 –ին:

Մասնագիտական խորհրդի



Ֆիզ. -մաթ. գիտ. թեկնածու, դոցենտ

գիտական քարտուղար՝

Վ.Պ. Քալանթարյան

Тема диссертации утверждена в Ереванском государственном университете (ЕГУ)

Научный руководитель:

кандидат физ. – мат. наук

В.М. Аракелян

Официальные опоненты:

доктор физ. – мат. наук

Г.С. Караян

кандидат технических наук

Г.Е. Айвазян

Ведущая организация:

Государственный

инженерный

университет Армении

Защита диссертации состоится 28 июня 2014 г. в 14:00 часов на заседании специализированного совета 049 при Ереванском государственном университете (адрес: 0025, г. Ереван, ул. А. Манукяна, 1).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЕГУ

Автореферат разослан 27 мая 2014 г.

Ученый секретарь



кандидат физ. – мат. наук, доцент

специализированного совета:

В.П. Калантарян

Ձեռնայի արդիականությունը

Գազային կամ քիմիական սենսորները հսկայական հետաքրքրություն են ներկայացնում, ի հաշիվ իրենց լայնամասշտաբ կիրառությունների արդյունաբերության, շրջակա միջավայրի մոնիթորինգի, տիեզերական ուսումնասիրությունների, բիոբժշկության, դեղագործության, քիմիական և հանքարդյունաբերության ոլորտներում տեխնածին աղետներից զերծ պահելու և այլ բնագավառներում: Բարձր զգայությամբ և ընտրողունակությամբ գազային սենսորները անհրաժեշտ են արդյունաբերության ոլորտում լայնորեն կիրառվող պայթյունավտանգ և թունավոր գազերի հայտնաբերման համար: Մեծ է այսպիսի սարքերի պահանջարկը նաև շրջակա միջավայրի մոնիթորինգի համար, հատկապես գլոբալ տաքացման ահագնացող խնդրի առկայության պայմաններում: ՆԱՄՍ-ի հետազոտողները այսպիսի սենսորներն օգտագործում են տարբեր մոլորակներից եկող միացությունների ուսումնասիրության համար [1-17]:

Ընդհանուր առմամբ լավ և արդյունավետ գազազգայուն համակարգերի համար էական են համարվում մի քանի հիմնական բնութագրիչներ. բարձր զգայություն և ընտրողունակություն, արձագանքման և վերականգնման փոքր ժամանակ, գազերի ցածր կոնցենտրացիաներ հայտնաբերելու ունակություն, աշխատանքային ցածր ջերաստիճան և ջերմաստիճանային անկախություն, կայունություն երկարաժամկետ աշխատանքի ժամանակ: Հիմնականում գազազգայուն նյութերը պարունակում են գազազգայուն պոլիմերներ, կիսահաղորդչային մետաղօքսիդներ և այլ ծակոտկեն կառուցվածքներ, ինչպիսին է, օրինակ ծակոտկեն սիլիցիումը [18–20]:

Ներկայումս հիմնականում տարածված են այնպիսի մետաղօքսիդների հիման վրա ստեղծված գազային սենսորները, ինչպիսիք են SnO_2 , WO_3 , TiO_2 , ZnO , In_2O_3 և այլն [21-28]: Չնայած այդպիսի սենսորները արդեն իսկ լայնորեն կիրառվում են

այնուամենայնիվ, դեռևս ամբողջովին չեն բավարարում նրանց շահագործման պարամետրերի վրա դրվող պահանջներին:

Այսպիսի սենսորների հիմնական թերություններն են ոչ բավարարագագործությունը, աշխատանքային բարձր ջերմաստիճանները, ժամանակային անկայունությունը, թույլ ընտրողունակությունը:

Անհրաժեշտ են նոր նյութեր և կառուցվածքներ, որոնցում ընթացող պրոցեսները հիմնված կլինեն նոր ֆիզիկական սկզբունքների հիման վրա և որոնց կիրառումը հնարավորություն կտա սենսորների բնութագրերի էական բարելավում ապահովել:

Մասնավորապես, մեծ է այնպիսի նանոկառուցվածքների վրա հիմնված գազի սենսորների նկատմամբ հետաքրքրությունը, ինչպիսիքն են նանոխողովակները, նանոլարերն ու նանոմասնիկները: Այսպիսի նանոկառուցվածքների չափազանց մեծ մակերես – ծավալ հարաբերակցությունը և ծակոտկեն կառուցվածքը իդեալական են գազի մոլեկուլների ադսորբցիայի և պահպանման համար:

Այս տեսանկյունից ժամանակակից գիտության և ճարտարագիտության մեջ հատկապես հեռանկարային են համարվում 1991 թ. –ին հայտնագործված ածխածնային նանոխողովակները: Վերջիններս բնութագրվում են բարձր մեխանիկական ամրությամբ, ճկունությամբ, էլեկտրական պարամետրերի յուրօրինակ բնույթով և ժամանակային կայունությամբ:

Իրենց հայտնագործման օրվանից այս յուրահատկությունները հիմք են դարձել ածխածնային նանոխողովակների՝ որպես գազային սենսորների գազագայուն տարրի օգտագործման համար [29-42]:

Սակայն այս ասպարեզում դեռևս կան մեծաթիվ չլուծված խնդիրներ: Մասնավորապես, դեռևս խնդրահարույց են իդեալական մաքուր, համասեռ ածխածնային նանոխողովակների աճեցման և նրանց մակերևույթի կառավարման հնարավորությունները: Կախված ածխածնային նանոխողովակների ստացման մեթոդից և ընթացքից՝ նրանց հատկությունները, ինչպես նաև աշխատանքի ժամանակ վարքը կարող են էականորեն փոփոխվել, և հետևաբար նրանց վրա հիմնված

սենսորների բնութագրերը կարող են էականորեն տարբեր լինել: Խնդիր են նաև նրանց արձագանքման և վերականգնման ժամանակների մեծ արժեքները, ինչը նանոխողովակների վրա գազերի ադսորբցիայի և դեսորբցիայի յուրահատկությունների հետևանք է:

Աշխատանքի հիմնական նպատակները

Ածխածնային նանոխողովակների և մետաղօքսիդների զանազան կոմպոզիտային միացությունների հիման վրա պատրաստել գազազգայնության բարելավված պարամետրերով սենսորներ: Ուսումնասիրել դրանց վարքը տարբեր գազերի ազդեցություններին ենթարկելիս, ինչպես նաև հետազոտել տարբեր գործոնների ազդեցությունները սենսորների բնութագրերի վրա: Ներկայացնել գազազգայնության պարամետրերի փոփոխությունների առաջացումը բացատրող մեխանիզմներ: Կատարել ստացված պարամետրերի համեմատություն:

Աշխատանքում առաջադրվել և լուծվել են հետևյալ խնդիրները

1. Բազմապատ ածխածնային նանոխողովակներից և մետաղօքսիդային միացություններից պատրաստվել են այնպիսի նանոկոմպոզիտային բաղադրություններ, որոնք գազազգայնության լավարկված բնութագրեր են ցուցաբերել որոշակի գազերի նկատմամբ:
2. Մշակվել են տեխնոլոգիական ռեժիմներ ստացված կառուցվածքներից օպտիմալ բնութագրերով բարակ թաղանթային սենսորներ պատրաստելու համար:
3. Չափման ավտոմատացված համակարգերի օգնությամբ ուսումնասիրվել են պատրաստված սենսորների գազազգայնության պարամետրերը:
4. Ստացված փորձարարական արդյունքները համադրվել են գրականությունից հայտնի տեսական վերլուծությունների հետ, ինչպես նաև առաջարկվել են ստացված արդյունքների առաջացման մեխանիզմներ:

Ստացված արդյունքների գիտական նորություն

1. Մշակված տեխնոլոգիական եղանակների միջոցով հնարավոր է ստանալ կառավարելի պարամետրերով բարակթաղանթային գազազգայուն կառուցվածքներ:
2. Պատրաստված նանոկառուցվածքային սենսորները տարբեր գազերի նկատմամբ ցուցաբերում են համեմատաբար ավելի մեծ զգայնություն, աշխատանքային ցածր ջերմաստիճաններ և վերականգնման ժամանակներ, քան այսօր գոյություն ունեցող սենսորները:
3. Փոփոխելով օհմական կոնտակտների երկրաչափությունը հնարավոր է որոշակի գազերի նկատմամբ սենսորներին օժտել ընտրողունակությամբ:
4. Պատրաստված սենսորները պիտանի են շրջակա միջավայրում գազերի փոքր քանակությունների հայտնաբերման և դրանց կոնցենտրացիաների որոշման համար:
5. Կախված զգայնության չափման եղանակից, զգայնության արժեքները կարող են տարբեր լինել:

Աշխատանքում ներկայացված հետազոտությունների գործնական արժեքը:

1. Հետազոտությունները ցույց են տալիս, որ աշխատանքում ներկայացված նանոկոմպոզիտային գազային սենսորները, շնորհիվ ժամանակային կայունության, սպառվող ցածր հազորությունների, պատրաստման տեխնոլոգիաների պարզության և աշխատանքային մարմնի համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում սենսորի բավարար զգայնության կարող են գործնականորեն կիրառվել գազային սենսորների արտադրության ոլորտում:

2. Պատրաստված սենսորները դյուրակիր են և ունակ են ինտեգրվել միկրոսխեմաներին:
3. Սենսորների պատրաստման ընթացքը հեշտ կառավարելի է և թույլ է տալիս պատրաստել էժան, վերարտադրելի և ժամանակակից պահանջներին բավարարող գազային սենսորներ:

Պաշտպանությանը ներկայացվող հիմնական դրույթները

1. Մետաղօքսիդ / նանոխողովակ կոմպոզիտ նյութերի հիման վրա սենսորները ցուցաբերում են շատ անգամ ավելի բարձր զգայնություն, քան միայն մետաղօքսիդ կամ միայն նանոխողովակ կառուցվածքները:
2. Ածխածնային նանոխողովակներով սենսորները ցուցաբերում են ավելի մեծ արագագործություն, քան միայն մետաղօքսիդայինները շնորհիվ այն բանի, որ ածխածնային նանոխողովակները ծառայում են որպես հոսանքատարներ, որոնցում կարող է իրականացվել լիցքակիրների բալիստիկ տեղափոխություն:
3. Նանոխողովակ / մետաղօքսիդ կոմպոզիտ նյութերի հիման վրա ստեղծված սենսորների զգայնությունը պայմանավորված է և նանոխողովակների, և մետաղօքսիդների վրա ադսորբցիոն – դեսորբցիոն երևույթներով (այսինքն զգայնության մեջ երկուսն էլ ներդրում են տալիս):
4. Փոփոխելով զգայուն թաղանթի վրա ստեղծվող օհմական կոնտակտների երկրաչափությունը, կարելի է ապահովել սենսորի ընտրողունակությունը որոշակի գազի նկատմամբ:

Տպագրությունները

Ատենախոսության հիմնական արդյունքները տպագրվել են 5 գիտական աշխատանքներում: Աշխատանքների ցուցակը ներկայացված է ատենախոսության վերջում:

Աշխատանքի կառուցվածքը

Ատենախոսությունը բաղկացած է ներածությունից, 5 գլուխներից և 101 անուն պարունակող գրականության ցանկից: Աշխատանքում առկա են 44 նկար և 8 աղյուսակ: Աշխատանքի ընդհանուր ծավալը 120 էջ է:

Աշխատանքի բովանդակությունը

Ներածության մեջ ներկայացված են թեմայի արդիականությունը, աշխատանքի նպատակը, առաջադրված և լուծված խնդիրները: Ցույց է տրված ստացված արդյունքների գիտական նորույթը, գործնական արժեքը, ինչպես նաև բերված են պաշտպանությանը ներկայացվող հիմնական դրույթները:

Առաջին գլխում ուսումնասիրված են մաքուր և մոդիֆիկացված ածխածնային նանոխողովակների վրա պատրաստված գազի սենսորների բնութագրերը: Բերված են տարբեր հետազոտողների կողմից ստացված մաքուր միապատ, բազմապատ և համուղղված ածխածնային նանոխողովակների վրա հիմնված գազային սենսորների գազազգայնության պարամետրերը: Ամփոփված և ցույց են տրված այսպիսի սենսորների թերությունները: Ներկայացված են նաև տվյալներ մոդիֆիկացված ածխածնային նանոխողովակների վրա հիմնված (որպես այդ թերությունների հաղթահարման համար պատրաստված) սենսորների գազազգայնության պարամետրերը: Ցույց է տրված, որ ածխածնային նանոխողովակների մոդիֆիկացումը բերում է նրանց վրա հիմնված սենսորների պարամետրերի բարելավմանը:

Երկրորդ գլխում ներկայացված են նանոկոմպոզիտային փոշիների ստացման տեխնոլոգիաները, նկարագրված է դրանց հիման վրա բարակ թաղանթների ստացման տեխնոլոգիական քայլերի հաջորդականությունը, ինչպես նաև սենսորների պատրաստման ժամանակ օգտագործված փոշեցրման համակարգերը: Պատրաստվել և հետազոտվել են հետևյալ կառուցվածքներով բարակ թաղանթային ռեզիստիվ սենսորների բնութագրերը. WO_3SnO_2 (1:9), $In_2O_3-Ga_2O_3-SnO_2$ (70:20:10), $MWCNTs/SnO_2(1:66)$, $COOH - MWCNTs$, $Fe_2O_3/MWCNTs(25:1)$, $WO_3SnO_2(1:9)/MWCNTs/SnO_2(1:66)$:

2.1.1. մասում ներկայացված է WO_3SnO_2 (1:9) մետաղօքսիդային կառուցվածքի փոշու և դրա հիման վրա բարձրահաճախային մագնետրոնային փոշեցրման թիրախների ստացման տեխնոլոգիական քայլերի հաջորդականությունը [83]:

2.1.2. մասում ներկայացված է $In_2O_3-Ga_2O_3-SnO_2$ (70:20:10) եռակոմպոնենտ մետաղօքսիդային կառուցվածքի փոշու և դրա հիման վրա բարձրահաճախային մագնետրոնային փոշեցրման թիրախների ստացման տեխնոլոգիական քայլերի հաջորդականությունը

2.1.3. մասում ներկայացված է էլեկտրոնափնջային փոշեցրմամբ պատրաստված $MWCNTs/SnO_2(1:66)$ կառուցվածքով բարակթաղանթային ռեզիստիվ սենսորի զգայուն թաղանթի համար SnO_2 մետաղօքսիդի նանոմասնիկներով մոդիֆիկացված բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների փոշու ստացման և փոշեցրման համար թիրախների պատրաստման տեխնոլոգիական քայլերի հաջորդականությունը:

2.1.4. մասում ներկայացված է $COOH$ խմբերով ֆունկցիոնալացված և Fe_2O_3 մետաղօքսիդով մոդիֆիկացված բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների փոշու ստացման տեխնոլոգիական քայլերի հաջորդականությունն ու ստացված փոշուց թիրախների պատրաստումը էլեկտրոնափնջային փոշեցրման համար:

2.2. մասում ներկայացված են աշխատանքում օգտագործված բարակ թաղանթների ստացման եղանակները: Նկարագրված են գազագայուն նյութերի բարակ թաղանթների ստացման համար օգտագործված էլեկտրոնափնջային (էլեկտրոնային), և բարձրհաճախային մագնետրոնային, ինչպես նաև օհմական կոնտակտների և կատալիզային հատիկների փոշեցրման իոնապլազմային փոշեցրման եղանակները:

2.3. մասում ներկայացված է աշխատանքում օգտագործված սենտրոնների պատրաստման տեխնոլոգիական քայլերի հաջորդականությունը: Աշխատանքում ներկայացված են թաղանթների ստացման միայն օպտիմալ ռեժիմները, որոնք մշակվել են տարբեր ռեժիմներով պատրաստված սենտրոնների պարամետրերի նախնական չափումների միջոցով:

2.3.1. մասում ներկայացված է էլեկտրոնափնջային եղանակով SnO_2 –ով մոդիֆիկացված բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների վրա հիմնված սենտրոնների պատրաստման տեխնոլոգիան:

2.3.2. մասում ներկայացված է բարձրհաճախային մագնետրոնային փոշեցրման եղանակով կիսահաղորդչային WO_3SnO_2 (1:9) կառուցվածքի վրա հիմնված սենտրոնների պատրաստման տեխնոլոգիան:

2.3.3. մասում ներկայացված է էլեկտրոնափնջային և բարձրհաճախային մագնետրոնային փոշեցրման եղանակներով պատրաստված $\text{MWCNTs/SnO}_2(1:66)/\text{WO}_3\text{SnO}_2(1:9)$ բազմակոմպոնենտ կառուցվածքի վրա հիմնված սենտրոնների պատրաստման տեխնոլոգիան:

2.3.4. մասում ներկայացված է COOH խմբերով ֆունկցիոնալացված և Fe_2O_3 նանոմասնիկներով մոդիֆիկացված բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների վրա հիմնված սենտրոնների պատրաստման տեխնոլոգիան: Ներկայացված են Fe_2O_3

նանոմասնիկներով մոդիֆիկացված բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների գազազգայուն թաղանթների ՏԷՄ պատկերները:

2.3.5. մասում ներկայացված է էլեկտրոնափնջային եղանակով նանոկոմպոզիտային $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (70:20:10) կառուցվածքի վրա հիմնված սենսորների պատրաստման տեխնոլոգիան:

2.3.6. մասում ներկայացված է $\text{MWCNTs/Fe}_2\text{O}_3$ (1:25) կոմպոզիտային նյութի հիման վրա օհմական կոնտակտների տարբեր երկրաչափական կառուցվածքներով սենսորների (S_1 և S_2) էլեկտրոնափնջային եղանակով պատրաստման տեխնոլոգիան: Ներկայացված են սենսորների զգայուն թաղանթների ԱՌԻՄ պատկերները:

Երրորդ գլխում ներկայացված են պատրաստված սենսորների գազազգայնության բնութագրերի ուսումնասիրության համար օգտագործված չափման ավտոմատացված համակարգերը:

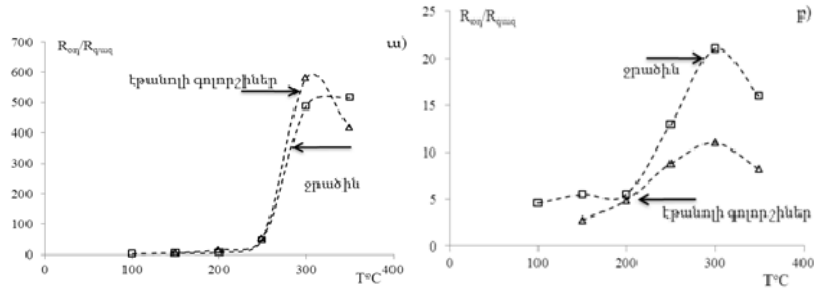
3.1. մասում ներկայացված է պատրաստված սենսորների բնութագրերի չափման ռեզիսիտիվ եղանակը: Մանրամասն ներկայացված են չափիչ սարքի կառուցվածքն ու աշխատանքի սկզբունքը:

3.2. մասում նկարագրված է սենսորների գազազգայնության բնութագրերի որոշման աղմկային եղանակը:

Չորրորդ գլխում ներկայացված են սենսորների գազազգայնության բնութագրերը մեկնաբանող մեխանիզմները: Բերված են տարբեր գազերի նկատմամբ զգայնությանների առաջացման քիմիական ռեակցիաների հաջորդականություններ: Ներկայացված են ռեզիսիտիվ սենսորների մակերևույթի վրա թթվածնի, իսկ այնուհետև ջրածնի և էթանոլի գոլորշիների ազդեցությամբ ընթացող քիմիական ռեակցիաները:

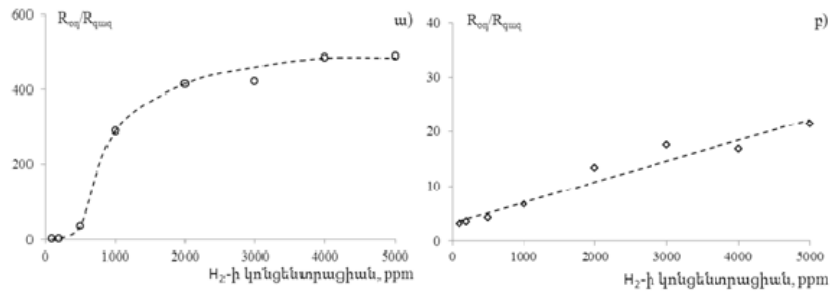
Հինգերորդ գլխում ներկայացված են պատրաստված սենսորների գազազգայնության բնութագրերը զանազան գազերի ազդեցություններին ենթարկելիս: Ներկայացված են զգայնության արժեքները, արձագանքման և վերականգնման ժամանակները: Բերված են գրաֆիկական ներկայացումներ: Կատարված է մեր կողմից պատրաստված սենսորների համեմատություն շուկայի առաջատաջ Figaro և Synkera Technologies ընկերությունների արտադրության համանման սենսորների հետ:

5.1. մասում ներկայացված են $\text{MWCNTs}\cdot\text{SnO}_2(1:66)$, $\text{WO}_3\cdot\text{SnO}_2(1:9)$ և $\text{MWCNTs}\cdot\text{SnO}_2(1:66)/\text{WO}_3\cdot\text{SnO}_2(1:9)$ կառուցվածքներով սենսորների գազազգայնության բնութագրերը [95, 96]:



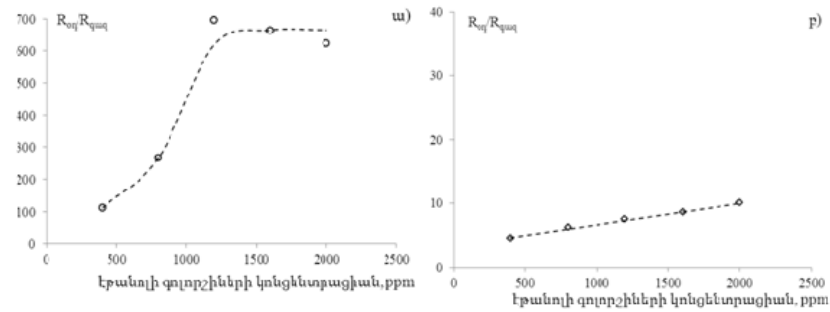
Նկար 31: ա) $\text{MWCNTs}\cdot\text{SnO}_2(1:66)$ և բ) $\text{WO}_3\cdot\text{SnO}_2(1:9)$ կառուցվածքներով սենսորների զգայնությունների ջերմաստիճանային կախվածությունները ջրածնի և էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ: Ազդող գազի կոնցենտրացիան 5000 ppm է:

Ինչպես երևում է նկարից երկու սենսորներն էլ շոշափելի զգայնություն են ցուցաբերել ջրածնի և էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ սկսած աշխատանքային մարմնի համապատասխանաբար 100°C և 150°C ջերմաստիճաններից: Եվ $\text{MWCNTs}\cdot\text{SnO}_2(1:66)$, և $\text{WO}_3\cdot\text{SnO}_2(1:9)$ կառուցվածքներով սենսորների առավելագույն զգայնությունը ջրածնի և էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ արձանագրվել է աշխատանքային մարմնի 300°C ջերմաստիճանում:



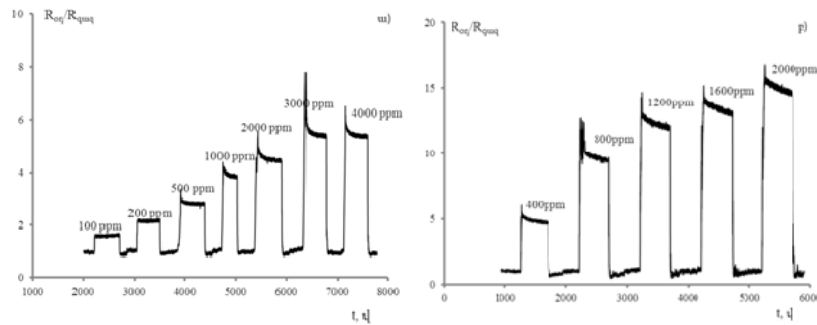
Նկար 32: ա) MWCNTs·SnO₂(1:66) և բ) WO₃·SnO₂(1:9) կառուցվածքներով սենսորների զգայունությունների կախվածությունը ջրածնի կոնցենտրացիայից: Աշխատանքային մարմնի ջերմաստիճանը 300°C է:

Ինչպես երևում է նկարից երկու կառուցվածքներն էլ ջրածնի նկատմամբ շոշափելի զգայություն են ցուցաբերում սկսած վերջինիս 100 ppm կոնցենտրացիայից: MWCNTs·SnO₂(1:66) կառուցվածքներով սենսորների զգայությունը ջրածնի նկատմամբ մոտ 20 անգամ ավել է, քան WO₃·SnO₂(1:9) կառուցվածքներով սենսորներինը: Արձագանքման ժամանակը ջրածնի ազդեցությանը ենթարկելիս եղել է 9 և 6 վայրկյան, իսկ վերականգնման ժամանակը՝ 11 և 20 վայրկյան համապատասխանաբար MWCNTs·SnO₂(1:66) և WO₃·SnO₂(1:9) կառուցվածքներով սենսորների համար:



Նկար 33: ա) MWCNTs·SnO₂(1:66) և բ) WO₃·SnO₂(1:9) կառուցվածքներով սենսորների զգայունությունների կախվածությունը էթանոլի գոլորշիների կոնցենտրացիայից: Աշխատանքային մարմնի ջերմաստիճանը 300°C է:

Ինչպես երևում է էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ վերոնշյալ կառուցվածքները շոշափելի զգայնություն են սկսում ցուցաբերել սկսած ազոդ գազի 400 ppm կոնցենտրացիայից: $\text{MWCNTs}\cdot\text{SnO}_2(1:66)$ կառուցվածքներով սենսորների զգայնությունը էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ մոտ 30 անգամ ավել է, քան $\text{WO}_3\cdot\text{SnO}_2(1:9)$ կառուցվածքներով սենսորներինը: Արձագանքման ժամանակները այս դեպքում եղել են 11 և 7 րոպե, իսկ վերականգնման ժամանակները՝ 8 և 15 վայրկյան համապատասխանաբար $\text{MWCNTs}\cdot\text{SnO}_2(1:66)$ և $\text{WO}_3\cdot\text{SnO}_2(1:9)$ կառուցվածքներով սենսորների համար:

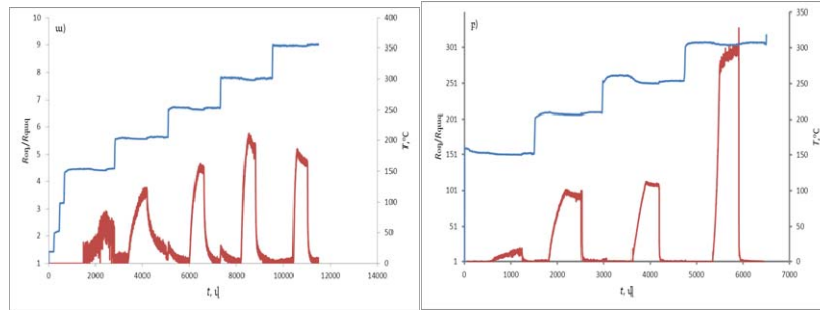


Նկար 35: $\text{MWCNTs}\cdot\text{SnO}_2(1:66)/\text{WO}_3\cdot\text{SnO}_2(1:9)$ կառուցվածքով սենսորների զգայնությունները ա) ջրածնի և բ) էթանոլի տարբեր կոնցենտրացիաների դեպքում: Աշխատանքային մարմնի ջերմաստիճանը 300°C է:

Նկատվել է կոմպոզիտային կառուցվածքով սենսորների արագագործության բարելավում. $\text{MWCNTs}\cdot\text{SnO}_2(1:66)/\text{WO}_3\cdot\text{SnO}_2(1:9)$ կառուցվածքով սենսորների արձագանքման և վերականգնման ժամանակները ջրածնի նկատմամբ եղել են համապատասխանաբար 4 և 6 վայրկյան, իսկ էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ արձագանքման ժամանակը եղել է 4 րոպե, իսկ վերականգնման ժամանակը՝ 5 վայրկյան:

5.2. մասում ներկայացված են կարբոքսիլ խմբերով ֆունկցիոնալացված բազմապատ ածխածնային նանոխողովակներից և Fe_2O_3 -ի նանոմասնիկներով դեկորացված

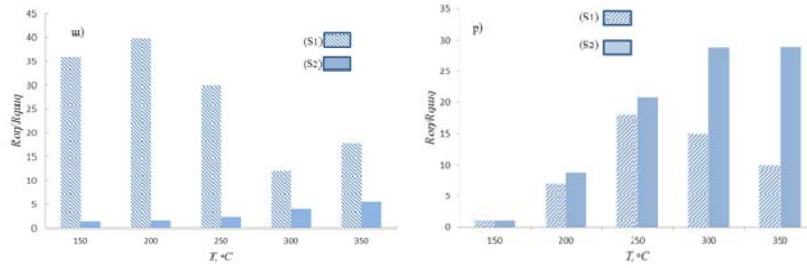
բազմապատ ածխածնային նանոխողովակներից բաղկացած սենսորների գազազգայնության բնութագրերը [97]:



Նկար 36: ա) COOH – MWCNTs և բ) α -Fe₂O₃:MWCNTs(25:1) կառուցվածքներով սենսորների զգայնությունների ջերմաստիճանային կախվածությունները էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ: ազդող գազի կոնցենտրացիան 5000 ppm է:

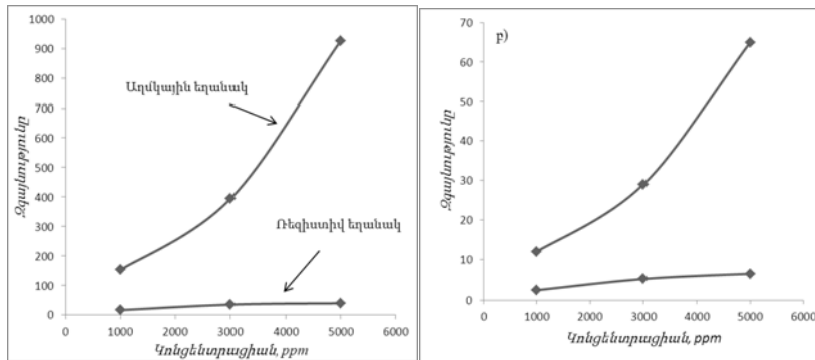
Ինչպես երևում է նկար 36 –ի ա) -ից COOH – MWCNTs կառուցվածքով սենսորը շոշափելի զգայնություն է ցուցաբերել էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ սկսած աշխատանքային մարմնի 150°C ջերմաստիճանից, իսկ առավելագույն զգայնություն գրանցվել է 300°C ջերմաստիճանում: Բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների դեկորացումը Fe₂O₃ նանոմասնիկներով բերում է սենսորների զգայնության էական ավելացման (տես նկար 36-ի բ)): Սենսորի դիմադրությունը աշխատանքային մարմնի 200°C ջերմաստիճանում 2 կարգով նվազում է 5000 ppm էթանոլի գոլորշիների ազդեցությանը ենթարկելիս:

5.3 մասում ներկայացված է MWCNTs/Fe₂O₃ (1:25) կոմպոզիտային նյութի հիման վրա պատրաստված սենսորների բնութագրերի վրա օհմական կոնտակտների երկրաչափության ազդեցությունը [98]:



Նկար 39: S₁ և S₂ սենսորների զգայնությունների համեմատական պատկերը ա) ջրածնի և բ) էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ: Ազոդ գազի կոնցենտրացիան 5000 ppm է:

5.4. մասում ներկայացված է In₂O₃-Ga₂O₃-SnO₂ (70:20:10) կառուցվածքով սենսորների զգայնության բնութագրերը չափված աղմկային և ռեզիստիվ եղանակներով [99]:



Նկար 44: Սենսորների ռեզիստիվ և աղմկային եղանակներով որոշված զգայնությունների կորերը ա) էթանոլի և բ) ացետոնի գոլորշիների տարբեր կոնցենտրացիաների նկատմամբ:

Սենսորները հարաբերականորեն ավելի բարձր զգայնություն են ցուցաբերում էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ և զգայնության գծային կախվածությունները (որոշված ռեզիստիվ եղանակով) թույլ են տալիս օգտագործել սենսորները էթանոլի և ացետոնի գոլորշիների կոնցենտրացիաների որոշման համար: Ցույց է տրվել նաև, որ

աղմկային եղանակով չափված սենսորի զգայնությունը ավելին է, քան ռեզիստիվ եղանակով որոշվածը:

Համեմատությունների բաժնում կատարվել են հետազոտություններ համեմատելու համար շուկայում առկա և մեր կողմից պատրաստված սենսորների բնութագրերը:

Ներկայացված են շուկայի առաջատար համարվող ամերիկյան FIGARO [100] և Synkera Technologies [101] ընկերությունների և մեր կողմից պատրաստված սենսորների գազազգայնության բնութագրերը: Համեմատությունից պարզ է դարձել, որ մեր կողմից պատրաստված սենսորները ունեն ավելի փոքր սպառվող հզորություններ և համեմատաբար ավելի արագագործ են: Զգայնությունները հիմնականում չեն զիջում, իսկ որոշ դեպքերում նաև գերազանցում են այլ (FIGARO և Synkera Technologies ընկերությունների) սենսորների զգայնությունները:

Եզրակացության մասում ամփոփված են աշխատանքում ստացված արդյունքների գլխավոր եզրահանգումներն ու արդյունքները:

1. Կատարվել է այժմ հայտնի նանոկոմպոզիտային նյութերի վրա հիմնված գազային սենսորների կառուցվածքների և գազազգայնության բնութագրերի ուսումնասիրություն, և պարզվել են առկա սենսորների հնարավորություններն ու թերությունները:
2. Գազային սենսորների բնութագրերի բարելավման նպատակով մշակվել և պատրաստվել են նանոկոմպոզիտային փոշիներ և դրանց վրա հիմնված բարակաթաղանթային գազային սենսորներ:
3. Սենսորների գազազգայնության բնութագրերի ուսումնասիրություն համար օգտագործվել են ավտոմատացված և մեծ ճշգրտությամբ աշխատող ռեզիստիվ և աղմկային չափման համակարգեր:
4. Կատարված ուսումնասիրությունների արդյունքում պարզ է դարձել, որ պատրաստված $\text{MWCNTs}\cdot\text{SnO}_2(1:66)$ նանոկոմպոզիտի, $\text{WO}_3\cdot\text{SnO}_2(1:9)$ կիսահաղորդչային միացության և $\text{MWCNTs}\cdot\text{SnO}_2(1:66)/\text{WO}_3\cdot\text{SnO}_2(1:9)$

եռակոմպոնենտ կառուցվածքի վրա հիմնված սենսորները բարձր զգայնություն և արագ արձագանք են ցուցաբերել ջրածնի և էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ: Բոլոր երեք սենսորները շոշափելի արձագանք են ցուցաբերել ջրածնի նկատմամբ սկսած 100 ppm, իսկ էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ սկսած 400 ppm կոնցենտրացիայից: Ընդ որում, MWCNTs·SnO₂(1:66) նանոկոմպոզիտի վրա հիմնված սենսորների արձագանքը ավելին է եղել, քան WO₃·SnO₂(1:9) կառուցվածքով սենսորներինը (20 անգամ ջրածնի և 30 անգամ էթանոլի գոլորշիների դեպքում): MWCNTs·SnO₂(1:66)/WO₃·SnO₂(1:9) կառուցվածքով սենսորները զգայնության գծային աճ են ցուցաբերել էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ, ինչը հնարավոր է դարձնում նաև նրանց միջոցով որոշել գազի կոնցենտրացիան միջավայրում: Մրանք նաև պատրաստվածներից ամենաարագազործ սենսորներն են եղել:

5. Էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ COOH խմբերով ֆունկցիոնալացված և Fe₂O₃-ի նանոմասնիկներով դեկորացված բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների վրա հիմնված սենսորների բնութագրերի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել որ COOH խմբերով ֆունկցիոնալացված բազմապատ ածխածնային նանոխողովակներով սենսորները ցածր արձագանք են ցուցաբերել էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ: Fe₂O₃-ի նանոմասնիկներով բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների դեկորացումը բերել է զգայնության կտրուկ աճի: Վերջիններս ազդող գազի կոնցենտրացիայից զգայնության գծային կախվածության շնորհիվ կարող են օգտագործվել նաև միջավայրում էթանոլի գոլորշիների կոնցենտրացիաների որոշման համար:
6. Գազազգայնության պարամետրերի վրա օհմական հպակների երկրաչափության ուսումնասիրության ժամանակ պարզ է դարձել, որ Fe₂O₃/MWCNTs(25:1) կառուցվածքի վրա հիմնված S₂ (սովորական հպակներով) սենսորների արձագանքը ջրածնի նկատմամբ արհամարհելի է

եղել, ինչը այն դարձնում է ընտրողունակ էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ: Պատրաստված երկու տիպի (սանրաձև և սովորական օհմական հպակներով) սենսորներն էլ կարող են օգտագործվել էթանոլի գոլորշիների փոքր կոնցենտրացիաների հայտնաբերման համար (սկսած նրանց 500 ppm կոնցենտրացիայից), իսկ S₁ (սարնաձև հպակներով) սենսորները կարող են օգտագործվել նաև ջրածնի փոքր քանակությունների հայտնաբերման համար (սկսած նրանց 50 ppm կոնցենտրացիայից): Այսպիսով, փոփոխելով օհմական կոնտակտների երկրաչափությունը հնարավոր է սենսորներն օժտել ընտրողականությամբ որոշակի գազերի նկատմամբ: Մասնավորապես S₁ սենսորները հիանալի են ջրածնի փոքր քանակությունների հայտնաբերման համար, իսկ S₂-ը՝ էթանոլի:

7. Աղմկային և ռեզիստիվ եղանակներով կատարված In₂O₃-Ga₂O₃-SnO₂ (70:20:10) մետաղօքսիդայի կառուցվածքով սենսորների բնութագրերի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ պատրաստված սենսորները հարաբերականորեն ավելի բարձր զգայնություն են ցուցաբերում էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ և զգայնության գծային կախվածությունները (որոշված ռեզիստիվ եղանակով) թույլ են տալիս օգտագործել սենսորները էթանոլի և ացետոնի գոլորշիների կոնցենտրացիաների որոշման համար: Ցույց է տրվել նաև, որ աղմկային եղանակով չափված սենսորների զգայնությունը ավելին է, քան ռեզիստիվ եղանակով որոշվածը:
8. Նկարագրված բոլոր դեպքերում սենսորների ամբողջական վերականգնման համար լրացուցիչ քայլեր չեն կատարվել և վերականգնումը եղել է ամբողջական:
9. Շուկայի առաջատար համարվող ընկերությունների սենսորների հետ համեմատությունները ցույց են տվել, որ մեր կողմից պատրաստված սենսորները կարող են մրցունակ լինել գազային սենսորների արտադրության բնագավառում:

Գրականություն

40. V.M.Aroutiounian, V.M.Arakelyan, E.A.Khachaturyan, G.E.Shahnazaryan, M.S.Aleksanyan, L.Forro, A.Magrez, K.Hernadi, Z.Nemeth. Sensors and Actuators B, 173, 890 (2012).

Ատենախոսության հիմնական արդյունքները տպագրված են հետևյալ աշխատանքներում

1. V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, M.S. Aleksanyan, R.V. Hovhannisyan, K. Hernadi, Z. Nemeth, and L. Forro.
ALCOHOL SENSOR MADE OF MWCNT DECORATED WITH Fe₂O₃ NANOPARTICLES
Proceeding of the ninth semiconductor micro – and nanoelectronics international conference, Yerevan, Armenia, may 24 – 26 (2013).
2. V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, M.S. Aleksanyan, R.V. Hovhannisyan, K. Hernadi, Z. Nemeth, L. Forro
GAS SENSORS MADE OF NANOCOMPOSITE MWCNT:SnO₂
Proceeding of the ninth semiconductor micro – and nanoelectronics international conference, Yerevan, Armenia, may 24 – 26 (2013).
3. **Վ.Մ. Արաքելյան, Մ.Ս. Ալեքսանյան, Ք.Վ. Օգանեսյան, Գ.Է. Մախնազարյան, Վ.Մ. Արուտյունյան, Կ. Էրնադի, Յ. Նեմեթ, Լ. Փորրո**
ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДВУОКИСЬЮ ОЛОВА.
Известия НАН Армении, Физика, т. 48, N4, с. 266 – 276 (2013)
4. R.V. Hovhannisyan
MWCNTs-Fe₂O₃ GAS SENSORS WITH DIFFERENT STRUCTURE OF OHMIC CONTACTS.
Armenian Journal of Physics, 2014, vol. 7, issue 1, pp. 28 – 37
5. **Ք.Վ. Օգանեսյան, Գ.Դ. Մոնդարյան, Մ.Ս. Ալեքսանյան, Վ.Մ. Արաքելյան, Բ.Օ.Տեմերճյան, Վ.Մ. Արուտյունյան, Փ.Վ. Գասարյան**
СТАТИЧЕСКИЕ И ШУМОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ.
Известия НАН Армении, Физика, т. 49, N4, с. 241 – 251 (2014)

Заключение

Газовые сенсоры широко используются для мониторинга окружающей среды, медицинской диагностики, обеспечения безопасности транспортных средств, в промышленности и т.п. В частности, все более необходимым становится создание эффективных систем контроля над процессами производства и применения водорода, так как истощение запасов ископаемых углеводородов в связи с быстрым ростом объемов их потребления, а также увеличивающаяся при этом степень загрязненности окружающей среды сделали еще более актуальным использование альтернативных источников энергии, в том числе и водородной энергетики. В химической и пищевой промышленности, фармакологии, на транспорте одной из актуальных задач остается также проверка наличия в воздухе паров этанола и быстрое и точное определение их концентрации.

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

Ниже приведены полученные в диссертационной работе основные результаты.

1. Были исследованы структуры и параметры газочувствительности известных нанокompозитных газовых сенсоров и проявлены их возможности и недостатки.
2. Для улучшения параметров газовых сенсоров были исследованы и получены нанокompозитные порошки и на их основе тонкослойные газовые сенсоры.
3. Для исследования параметров газочувствительности полученных сенсоров были использованы резистивный и шумовой автоматизированные измерительные системы.
4. В результате проведенных исследований было замечано, что изготовленные на основе $\text{MWCNTs} \cdot \text{SnO}_2(1:66)$, $\text{WO}_3 \cdot \text{SnO}_2(1:9)$ и $\text{MWCNTs} \cdot \text{SnO}_2(1:66)/\text{WO}_3 \cdot \text{SnO}_2(1:9)$ нанокompозитных веществ сенсоры проявили большую чувствительность и быструю реакцию к водороду и к парам этанола.

Все три сенсору проявили заметную чувствительность к водороду начиная с ее концентрации 100 ppm и к парам этанола с концентрации 400 ppm. При этом чувствительность сенсоров на основе нанокompозита MWCNTs-SnO₂(1:66) была больше, чем у сенсоров со структурой WO₃-SnO₂(1:9) (20 раз при воздействии водорода, и 30 раз при парах этанола). Сенсору на основе MWCNTs-SnO₂(1:66)/WO₃-SnO₂(1:9) нанокompозита проявили линейный рост к воздействию паров этанола, что позволяет использовать их не только для установления наличия паров этанола, но также и для определения их концентрации. Эти сенсору также обладали большим быстродействием.

- Исследование параметров газочувствительностей к парам этанола сенсоров на основе многослойных углеродных нанотрубок функционализированных COOH группами и декорированных наночастицами Fe₂O₃ показало, что сенсору на основе углеродных нанотрубок функционализированных COOH группами проявляют малый отклик к парам этанола, а декорирование нанотрубок наночастицами Fe₂O₃ приводит к быстрому улучшению чувствительности. Линейная зависимость чувствительности этих сенсоров от концентрации паров этанола позволяет использовать их не только для установления наличия паров этанола, но также и для определения концентрации.
- Исследование воздействия геометрии омических контактов на газочувствительные параметры сенсоров показало, что сенсору на основе нанокompозита Fe₂O₃/MWCNTs(25:1) и имеющие обычную структуру омических контактов имеют пренебрежимо малую чувствительность к водороду, что делает их селективными к парам этанола. Полученные сенсору с двумя типами омических контактов (гребенчатые и обычные) могут быть использованы для обнаружения малых концентраций этанола, так как сенсору с гребенчатыми омическими контактами также могут быть

использованы для обнаружения малых концентраций водорода (начиная с 50 ppm). Таким образом, меняя геометрию омических контактов можно сделать сенсоры селективными к некоторым газам.

7. Сравнительный анализ чувствительностей сенсоров к различным концентрациям этанола и ацетона показал, что сенсор на основе нанокompозита $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (70:20:10) обладает значительно большей чувствительностью к парам этанола. Исходя из свойства линейной зависимости чувствительности к парам этанола и ацетона (в случае резистивного метода), сенсор также можно использовать для определения концентраций упомянутых газов. Сравнение зарегистрированных газовых чувствительностей показало, что шумовой метод на порядок лучше, чем резистивный.
8. При всех исследуемых случаях для полного восстановления изготовленных сенсоров после прекращения воздействия газов никакие дополнительные действия не требуются.
9. Сравнительный анализ с лучшими на рынке сенсорами показал, что сделанные нами сенсоры могут быть конкурентоспособными в производстве газовых сенсоров.

Summary

Gas sensors are widely used for environmental monitoring, medical diagnostics, security vehicles, industry, etc. In particular, the more it becomes necessary for the establishment of effective control over the processes of production and use of hydrogen as the depletion of fossil hydrocarbons due to the rapid growth in their consumption, as well as increasing degree of contamination of the environment made even more relevant the usage of alternative energy sources, including hydrogen energy. In the chemical and food industry, pharmacology, transport one of the urgent tasks is also checking for the presence of ethanol vapors in the air and the rapid and accurate determination of their concentration.

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

Below are given the main results obtained in the dissertation.

1. We investigated the the structure and gas sensing performance of known nanocomposite gas sensors and manifested their capabilities and limitations.
2. To improve the performance of gas sensors we investigated and obtained nanocomposite powders and, based on thin-film gas sensors.
3. To investigate the gas sensing parameters of obtained sensors we used resistive and noise automated measuring systems.
4. From investigations made it was found, that gas sensors based on MWCNTs·SnO₂(1:66), WO₃·SnO₂(1:9) and MWCNTs·SnO₂(1:66)/WO₃·SnO₂(1:9) nanocomposite materials showed high sensitivity and fast response to hydrogen and ethanol vapors. All three sensors showed a significant response to hydrogen since its concentration of 100 ppm and to ethanol vapors since it's concentration of 400 ppm. The sensitivity of the sensors based on MWCNTs · SnO₂ (1:66) nanocomposite is greater than sensor based on WO₃ · SnO₂ (1:9) structure (20

times when exposed to hydrogen, and 30 times when exposed to ethanol vapors). Sensors based on MWCNTs · SnO₂ (1:66) / WO₃ · SnO₂ (1:9) nanocomposite showed linear increase while exposure of ethanol vapors, which allows them not only to establish the presence of ethanol vapors in the air, but also to determine their concentration. Also, the response and recovery time of these sensors was more, than in previous two cases.

5. The investigation of gas sensing properties to ethanol vapors of sensors based on multiwalled carbon nanotubes functionalized with COOH groups or decorated with Fe₂O₃ nanoparticles showed, that sensors based on COOH functionalized MWCNTs show low response to ethanol vapors, and decoration of nanotubes with Fe₂O₃ nanoparticles leads to sharp increase of gas sensing properties. Linear dependence of the sensitivity of these sensors to ethanol vapor concentrations allows their use not only for establishing the presence of ethanol vapors, but also for determining their concentration.
6. The investigation of impact of the geometry of ohmic contacts on gas sensing properties showed, that sensors based on Fe₂O₃/MWCNTs(25:1) nanocomposite and having a common structure of ohmic contacts have negligible response to hydrogen, which makes them selective to ethanol vapors. Obtained sensors with two types of ohmic contacts (interdigitated and common) may be used for detection of low concentrations of ethanol vapors, when sensors with interdigitated contacts maybe also used for detection of low concentration of hydrogen also (since 50 ppm). Thus, by changing the geometrical structure of ohmic contacts of the sensors it is possible to afford sensors with selectivity to a certain gas.
7. Comparative analysis of the sensitivity of the sensor to different concentrations of ethanol vapors and acetone showed that the sensor based on In₂O₃·Ga₂O₃·SnO₂ (70:20:10) nanocomposite possesses a far greater sensitivity to ethanol vapors.

Based on the properties of the linear dependence of the sensitivity to ethanol and acetone (in the case of the resistive method), the sensor also can be used to determine the concentrations of these gases. Comparison of registered gas sensitivities showed that noise method is much better than resistive.

8. In all cases for the full recovery of sensors after cessation of treatment no additional action is required.
9. Comparative analysis with the best sensors on the market showed that our sensors can be competitive in the gas sensors production.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the end.